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

Mise en garde

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

Influence des propriétés physico-chimiques et minéralogiques des résidus miniers dans leur stabilisation cimentaire

AUDREY DELPHINE JALCE

Département des génies civil, géologique et des mines

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

Génie minéral

Août 2026

© Audrey Delphine Jalce, 2026.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Cette thèse intitulée :

Influence des propriétés physico-chimiques et minéralogiques des résidus miniers dans leur stabilisation cimentaire

présentée par **Audrey Delphine JALCE**

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

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

Abdelkabir MAQSOUD, président
Isabelle DEMERS, membre et directrice de recherche
Benoît PLANTE, membre et codirecteur de recherche
Thomas PABST, membre et codirecteur de recherche
Tikou BELEM, membre interne
Olivier CUISINIER, membre externe

DÉDICACE

À ma famille, mes amis,

et à toutes les belles âmes croisées sur mon chemin.

REMERCIEMENTS

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

Je tiens d'abord à remercier ma directrice, Isabelle Demers, dont le soutien, la bienveillance et les nombreux conseils m'ont aidé à réaliser de nombreux projets à la fois sur les plans professionnels mais aussi personnels. Je tiens aussi à remercier, mes codirecteurs, Benoît Plante et Thomas Pabst, dont la contribution scientifique et pédagogique au projet a été immense. Je les remercie pour leurs pertinents conseils dans l'orientation du projet et la rédaction des articles. Mais aussi, je tiens à remercier Isabelle, Benoît et Thomas de m'avoir fait (re)découvrir un domaine qui me passionne, l'environnement minier, et de m'avoir fait confiance pendant toutes ces années.

Je ne saurais remercier également les membres de jury pour le temps consacré à l'évaluation attentive de mon travail et à leurs futurs retours constructifs : Abdelkabir Maqsoud, Tikou Belem et Olivier Cuisinier.

Je tiens à remercier l'Institut de recherche en mines et en environnement (IRME) de l'UQAT, le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie (CRSNG) du Canada (subvention Alliance), ainsi que les partenaires industriels, le Ministère des Ressources naturelles et des Forêts (MRNF), Agnico Eagle, IamGold et Glencore Raglan Mine, Amrize (anciennement Lafarge-Holcim), pour leur soutien financier et pour m'avoir permis de mener à bien ce projet.

Je me dois également de remercier les collaborateur.ices du projet qui m'ont tant appris sur les aspects théoriques et pratiques et leur bienveillance tout au long de nos échanges. Tout d'abord, un GRAND merci aux équipes techniques et administratives de l'Unité de recherche et de service en technologie minérale et de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, et tout particulièrement Sylvette, Alain, Joel, Jean-Christophe et Roch, pour leur aide inestimable aux travaux de laboratoire. Je tiens particulièrement à remercier Éric Brouard et Sophie Daronnat du Holcim Innovation Center (HIC), pour leur accueil chaleureux et leur bienveillance, ainsi que toute l'équipe du HIC sans qui le volet minéralogique n'aurait pas pu aboutir.

Enfin, je voudrais exprimer ma sincère reconnaissance à mon formidable entourage, ma famille, mes ami.es en France, au Brésil et bien sûr, tous ceux que je me suis fait ici et qui m'ont accompagnée, soutenue et vue grandir durant toutes ces années : Suyanne, Hiba, Eléonore, Dan, Alex, Ghani, Samuel, Xavier, Pénélope, Ikram, Amine, Amira, Morteza, Aaron, Léo et Benjamin.

RÉSUMÉ

La restauration des sites miniers constitue un enjeu environnemental majeur, en particulier pour les parcs à résidus susceptibles de générer du drainage minier acide (DMA). Les méthodes de restauration reposent généralement sur la mise en place de systèmes de recouvrement visant à limiter l'infiltration de l'eau et la diffusion de l'oxygène. Toutefois, ces ouvrages d'ingénierie nécessitent d'importants volumes de matériaux naturels présentant des propriétés hydrogéotechniques spécifiques. Lorsque ces matériaux ne sont pas disponibles à proximité des sites, leur extraction et leur transport peuvent engendrer des coûts économiques et environnementaux considérables. Dans une perspective d'économie circulaire, la valorisation des résidus miniers comme matériaux de recouvrement représente une alternative potentielle. Néanmoins, les résidus miniers ne possèdent pas toujours les propriétés mécaniques, hydrauliques et géochimiques souhaitées pour être utilisés directement et peuvent alors nécessiter d'un traitement préalable.

Cette thèse vise à évaluer le potentiel de la stabilisation/solidification de résidus miniers, qu'ils soient frais ou oxydés, à l'aide de liants hydrauliques à faible empreinte carbone afin de les valoriser comme matériaux de recouvrement pour les parcs à résidus miniers. Plus spécifiquement, les travaux portent sur la compréhension des mécanismes d'hydratation des liants en fonction des propriétés physico-chimiques des résidus, l'amélioration de leurs propriétés hydrogéotechniques, la réduction de la mobilité des contaminants ainsi que le contrôle de la réactivité des résidus miniers responsables de la génération de DMA.

Des résidus provenant de plusieurs sites miniers au Québec et présentant différents degrés d'oxydation et teneur en minéraux sulfures ont été caractérisés puis classés selon deux catégories, résidus oxydés non réactifs et résidus non oxydés réactifs. Ils ont ensuite été traités à l'aide d'un ciment à usage général au calcaire (GUL) et d'un ciment à base de laitier (20GUL/80GGBFS), incorporés à des teneurs de 5, 7 et 8 % massique. Les résidus cimentés ont été évalués au moyen d'essais de résistance à la compression uniaxiale (UCS), de conductivité hydraulique saturée, de consommation et de diffusion de l'oxygène, d'essais de lixiviation statiques et dynamiques, ainsi que d'analyses minéralogiques (analyses thermogravimétriques (ATG) et analyses au microscope

à balayage électronique (MEB)) et de modélisations géochimiques à l'aide du logiciel Visual MINTEQ.

Les résultats montrent que les propriétés initiales des résidus, notamment leur pH en pâte (caractéristique de leur état d'oxydation), leur minéralogie, la composition chimique des eaux interstitielles, la teneur en sulfures et la granulométrie, contrôlent fortement les mécanismes d'hydratation et les performances des matériaux cimentés. Pour les résidus oxydés, dont le pH pâte était neutre, les formulations avec 7% de 20GUL/80GGBFS ont permis d'atteindre des résistances UCS supérieures à 1 MPa et des conductivités hydrauliques saturées inférieures à 1×10^{-9} m/s après 28 jours de cure, répondant ainsi aux exigences généralement recherchées pour les matériaux de recouvrement. Pour les résidus présentant un état d'oxydation plus avancé (pH en pâte acide), les liants à base de GUL se sont montrés plus performants pour atteindre critères exigés. Les analyses minéralogiques ont révélé une hydratation limitée pour tous les échantillons étudiés, caractérisée principalement par la formation d'ettringite dans les résidus oxydés riches en sulfates traités au GUL et de gels C-S-H dans les formulations à base de laitier.

Pour les résidus réactifs, les critères hydrogéotechniques n'ont pas été atteints pour toutes les formulations. Pour les résidus à forte teneur en pyrrhotite, le ciment à base de laitier s'est révélé plus efficace que le GUL pour améliorer la résistance, atteignant une résistance UCS supérieure à 1 000 kPa après 28 jours avec 7 % de liant. Néanmoins aucun des deux liants n'a permis de réduire la conductivité hydraulique saturée inférieure à 1×10^{-9} m/s. En revanche, les mélanges de résidus riches réactifs en pyrite ont présenté une perte de résistance après 28 jours de cure. Cette dégradation progressive était liée à l'oxydation des sulfures. Les essais de consommation et de diffusion de l'oxygène ont mis en évidence que ces résidus s'oxydaient pendant l'hydratation, entraînant une acidification du milieu et la dissolution des hydrates de ciment. La réactivité des sulfures et le flux d'oxygène dépend principalement de la disponibilité en eau et en oxygène, le degré de saturation influençant à la fois la diffusion des gaz et les réactions d'oxydation, ainsi que de la chimie des eaux interstitielles. Pour les résidus miniers réactifs, les analyses minéralogiques ont également révélé une formation limitée d'hydrates et une matrice cimentaire très poreuse, ce qui pourrait expliquer les résultats des essais de résistance à la compression unixiale et de conductivité hydraulique saturée.

Pour tous les échantillons, les traitements cimentaires ont néanmoins permis de réduire significativement la mobilité de plusieurs contaminants, notamment le fer, le nickel, le plomb et le zinc. Les simulations géochimiques par Visual Minteq et les essais de lixiviation statiques (TCLP, SPLP, CTEU-9 et pH_{stat}) ont montré que les conditions neutres à légèrement alcalines favorisaient la stabilisation des métaux, alors que la mobilité de l'arsenic et la mobilité du cuivre augmentaient aux pH élevés.

Cette recherche démontre que la stabilisation/solidification des résidus miniers au moyen de liants hydrauliques bas carbone constitue une stratégie prometteuse pour produire des matériaux de recouvrement assurant simultanément une fonction de barrière hydraulique, de barrière à l'oxygène et de stabilisation géochimique des contaminants. Les résultats soulignent également que le choix du liant, son dosage et les conditions de cure doivent être adaptés aux caractéristiques minéralogiques et géochimiques propres à chaque résidu afin d'assurer la durabilité des matériaux cimentés et leur performance à long terme.

Mots-clés : résidus miniers, restauration minière, valorisation, drainage minier acide, stabilisation/solidification, liants bas carbone, ciment au laitier, matériaux de recouvrement, conductivité hydraulique, diffusion de l'oxygène, lixiviation.

ABSTRACT

Mine site reclamation represents a major environmental challenge, particularly for tailings storage facilities susceptible to acid mine drainage (AMD) generation. Conventional reclamation strategies generally rely on cover systems designed to limit water infiltration and oxygen ingress. However, these systems require large quantities of natural materials with specific hydrogeotechnical properties. When such materials are unavailable near mine sites, their extraction and transportation result in significant environmental and economic costs. Within a circular economy perspective, the reuse of mine tailings as cover materials offers a sustainable alternative. Nevertheless, reactive and weathered tailings generally exhibit inadequate mechanical, hydraulic, and geochemical properties and therefore require prior treatment.

The main objective of this research was to evaluate the potential of stabilizing/solidifying reactive mine tailings, including both fresh and weathered materials, using low-carbon hydraulic binders to produce reclamation cover materials for tailings storage facilities. More specifically, the study aimed to improve the understanding of binder hydration mechanisms as a function of tailings physicochemical properties, enhance the hydrogeotechnical performance of cemented tailings, reduce contaminant mobility, and limit sulfide reactivity responsible for acid mine drainage generation.

Mine tailings collected from several Quebec mine sites exhibiting various degrees of oxidation and sulfide reactivity were characterized and then classified into two categories: non-reactive oxidized tailings and reactive non-oxidized tailings. Then, they were treated using a General Use Limestone cement (GUL) and a slag-based cement (20GUL/80GGBFS), incorporated at concentrations of 5, 7, and 8% by mass. Cement-treated tailings were evaluated through uniaxial compressive strength (UCS), saturated hydraulic conductivity, oxygen consumption and oxygen diffusion tests, static and dynamic leaching tests, as well as mineralogical characterization (thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM)) and geochemical modeling using Visual MINTEQ software.

The results showed that the initial properties of the tailings – notably their paste pH (which characterizes their oxidation state), their mineralogy, the chemical composition of the interstitial water, the sulfide content, and the particle size distribution – strongly influence the hydration

mechanisms and the performance of the cemented materials. For oxidized tailings, which had a neutral paste pH, formulations containing 7% 20GUL/80GGBFS achieved UCS exceeding 1 MPa and saturated hydraulic conductivities below 1×10^{-9} m/s after 28 days of curing, thereby meeting the performance requirements for reclamation cover materials. For reactive tailings, the hydrogeotechnical criteria were not met in all cases. For tailings with a high pyrrhotite content, slag-based cement proved more effective than GUL in improving strength, achieving a UCS greater than 1 000 kPa after 28 days of curing with 7% binder. However, neither binder was able to reduce the saturated hydraulic conductivity to below 1×10^{-9} m/s. Mineralogical analyses revealed limited hydrate formation, consisting mainly of ettringite in sulfate-rich tailings treated with GUL and calcium silicate hydrate (C-S-H) gels in slag-based mixtures.

In contrast, mixtures of reactive tailings rich in pyrite exhibited a loss of strength after 28 days of curing. This gradual degradation was linked to the oxidation of sulfides. Oxygen consumption and diffusion tests revealed that these tailings oxidized during hydration, leading to acidification of the medium and the dissolution of cement hydrates. The reactivity of sulfides and the oxygen flux depend primarily on the availability of water and oxygen – with the degree of saturation influencing both gas diffusion and oxidation reactions – as well as on the chemistry of the interstitial water. For reactive mine tailings, mineralogical analyses also revealed limited hydrate formation and a highly porous matrix, which could explain the results of the uniaxial compressive strength and saturated hydraulic conductivity tests.

Nevertheless, for all formulations, cement treatments significantly reduced the mobility of several contaminants, notably iron, nickel, lead, and zinc. Geochemical simulations using Visual Minteq and static leaching tests (TCLP, SPLP, CTEU-9, and pHstat) showed that neutral to slightly alkaline conditions favoured metal stabilization, while the mobility of arsenic and copper increased at high pH levels.

This research demonstrates that the stabilization/solidification of mine tailings using low-carbon-footprint hydraulic binders is a promising strategy for producing cover materials that serve as both a hydraulic barrier and an oxygen barrier while ensuring the geochemical stabilization of contaminants. The results also highlight that the choice of binder, its dosage, and curing conditions

must be tailored to the specific mineralogical and geochemical characteristics of each mine tailing to ensure the durability of the cemented materials and their long-term performance.

Keywords: mine tailings, mine reclamation, acid mine drainage, stabilization/solidification, low-carbon binders, slag cement, cover systems, hydraulic conductivity, oxygen diffusion, leaching.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE III

REMERCIEMENTS IV

RÉSUMÉ VI

ABSTRACT IX

LISTE DES TABLEAUX XVIII

LISTE DES FIGURES XXI

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XXVI

LISTE DES ANNEXES XXXI

AVANT-PROPOS XXXII

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

1.1 Contexte de l'étude 1

1.2 Problématique générale 3

1.3 Objectifs et hypothèses de recherche 4

1.4 Originalité de recherche 5

1.5 Structure de la thèse 6

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE 8

2.1 Contexte de restauration des sites miniers au Québec 8

2.2 Généralité sur le drainage minier acide et la gestion des rejets miniers 9

2.3 Matériaux de recouvrement 12

2.3.1 Matériaux naturels 12

2.3.2 Matériaux alternatifs de recouvrement 13

2.4 Amendements cimentaires 17

2.4.1 Ciment Portland....17
2.4.2 Ciments composés....25
2.4.3 Autres ciments....29
2.5 Exemples de stabilisation chimique des résidus miniers par amendement cimentaire….....……...…….....30
2.6 Propriétés hydrogéotechniques des résidus cimentés....32
2.7 Paramètres influençant les réactions d'hydratation....34
2.7.1 Propriétés des résidus miniers....34
2.7.2 Propriétés des liants hydrauliques....35
2.7.3 Propriétés l'eau de mélange....36
2.7.4 Autres paramètres....38
2.8 Intégrité de la matrice cimentaire....39
2.9 Parc à résidus miniers abandonnés....40
2.9.1 Caractéristiques des résidus oxydés....40
2.9.2 Stabilité des oxy-hydroxydes de fer et ferrolyse....43
2.9.3 Propriétés physico-chimiques et minéralogiques et comportement géochimique des résidus oxydés....44
2.9.4 Parc à résidus oxydés....46
2.10 Conclusion et perspective de recherche....48
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE....50
3.1 Matériels....50
3.1.1 Sites miniers....50
3.1.2 Procédure d'échantillonnage....52

3.1.3 Liants et eau de mélange.....53

3.2 Méthodes.....54

3.2.1 Caractérisation chimique et minéralogique 54

3.2.2 Caractérisation physique et propriétés géotechniques.....54

3.2.3 Potentiel d'acidification et de neutralisation 55

3.2.4 Préparation et cure des pâtes de rejets cimentés.....56

3.2.5 Essai d'affaissement 57

3.2.6 Tests hydrogéotechniques, de consommation et de diffusion d'oxygène.....57

3.2.7 Analyses minéralogiques.....64

3.2.8 Évaluation de la lixiviation des résidus stabilisés/solidifiés.....67

CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS PRÉLIMINIARES : RÉSIDUS OXYDÉS.....75

4.1 Caractérisations physico-chimiques des liants hydrauliques.....75

4.2 Caractérisations physico-chimiques et minéralogiques des résidus oxydés.....75

4.3 Évaluation du potentiel de génération d'acidité 81

4.4 Effets du type et de la teneur en liant sur le développement de la résistance mécanique.....82

4.5 Effet de l'additif alcalin sur le développement de la résistance mécanique.....84

4.6 Effet de la distribution granulométrique sur le développement de la résistance mécanique.....86

4.7 Conductivité hydraulique saturée des résidus oxydés cimentés 87

4.8 Effets de l'ajout de liant sur la consommation et la diffusion d'oxygène des résidus oxydés cimentés 90

4.9 Effets de l'ajout de liant sur les propriétés minéralogiques des résidus oxydés cimentés…….....….....94

4.10 Évaluation du potentiel de lixiviation des résidus oxydés cimentés : essais statiques…….....…….....101

4.10.1 Résultats des essais TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure) …….....101

4.10.2 Résultats des essais SPLP, CTEU-9 et pHstat....106

4.10.3 Résultats des simulations par Visual MINTEQ....122

4.11 Évaluation du potentiel de lixiviation des résidus oxydés cimentés : essais dynamiques…….....….…….....124

4.11.1 Mécanismes de lixiviation (résidus oxydés)....138

4.12 Synthèse des travaux sur les résidus oxydés....145

CHAPITRE 5 RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS PRÉLIMINIARES : RÉSIDUS RÉACTIFS…….....149

5.1 Caractérisations physico-chimiques et minéralogiques....149

5.2 Évaluation du potentiel de génération d'acidité 154

5.3 Effets du type de liant et de la teneur en liant sur le développement de la résistance mécanique....155

5.4 Effets du liant sur la conductivité hydraulique saturée....156

5.5 Effet du liant sur la consommation d'oxygène 158

5.6 Effets du liant sur la diffusion de l'oxygène....161

5.7 Propriétés minéralogiques 165

5.7.1 Résultats de l'analyse thermogravimétrique.....165

5.7.2 Résultats de l'analyse MEB.....167

5.8 Évaluation du potentiel de lixiviation des résidus réactifs cimentés : essais statiques…….....171

5.8.1 Résultats des essais TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure) …….....172

5.8.2 Résultats des essais de lixiviation par précipitation synthétique (SPLP).....175

5.8.3 Résultats des essais de lixiviation CTEU-9.....176

5.8.4 Résultats des essais de lixiviation pH_{stat}.....178

5.8.5 Simulations par Visual MINTEQ.....181

5.8.6 Évaluation du potentiel de lixiviation des résidus réactifs : essais dynamiques…….....…….....182

5.9 Synthèse des travaux sur les résidus réactifs.....193

CHAPITRE 6 DISCUSSION.....197

6.1 Mécanismes d'hydratation et développement de la matrice cimentaire.....197

6.2 Influence de la réactivité des résidus sur le comportement à court et long terme de la matrice cimentaire.....200

6.3 Efficacité de la stabilisation cimentaire des contaminants.....202

6.4 Retour sur les hypothèses de recherche.....204

6.4.1 Influence des propriétés intrinsèques des résidus sur l'hydratation des liants…….....204

6.4.2 Performance des résidus cimentés comme matériaux de recouvrement.....206

6.4.3 Stabilisation des contaminants et choix des liants.....207

6.4.4 Réduction de la réactivité sulfureuse.....208

6.4.5 Applicabilité du traitement cimentaire et perspectives de valorisation 208
6.5 Limites de l'étude 209
CHAPITRE 7 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS.....213
RÉFÉRENCES.....216
ANNEXES.....236

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Méthodes de restauration traditionnelles 10

Tableau 2.2 Matériaux et application dans les méthodes de restauration 13

Tableau 2.3 Rôle des composants du ciment et du gypse 18

Tableau 2.4 Composition chimique et composition des phases minérales des ciments 19

Tableau 2.5 Possibles substitutions d'ions métalliques dans la structure cristalline de l'ettringite. 24

Tableau 2.6 Propriétés pouzzolaniques et hydrauliques des ajouts cimentaires 26

Tableau 2.7 Composition chimique moyenne et structure minéralogique des ajouts minéraux 27

Tableau 2.8 Principaux produits d'hydratation des ciments composés 29

Tableau 2.9 Principales différences de propriétés entre les résidus non-oxydés et oxydés 46

Tableau 3.1 Décomposition des hydrates de ciment en fonction de la température 66

Tableau 3.2 Procédures des essais de lixiviations 69

Tableau 4.1 Résultats des analyses FRX des liants GUL et 20GUL/80GGBFS, et de l'additif LKD 75

Tableau 4.2 Propriétés physiques des résidus miniers J1, J2, M1 et M1-D125 76

Tableau 4.3 Conductivités hydrauliques saturées (k_{sat}) prédites et mesurées et valeurs d'entrée d'air (AEV) des résidus miniers J1, J2 et M1 77

Tableau 4.4 Composition chimique des résidus miniers J1, J2 et M1 78

Tableau 4.5 Composition minéralogique des résidus après réconciliation chimique et minéralogique (en % massique) des résidus miniers J1, J2 et M1 80

Tableau 4.6 Composition chimique des eaux interstitielles des résidus miniers J1, J2 et M1 81

Tableau 4.7 Paramètres physico-chimiques des lixiviats récoltés après les essais TCLP 102

Tableau 4.8 Concentrations des principaux métaux dans les lixiviats obtenus après essais TCLP par rapport aux normes réglementaires 104

Tableau 4.9 Paramètres physico-chimiques des lixiviats après les essais SPLP et CTEU-9 pour les échantillons J1 107

Tableau 4.10 Paramètres physico-chimiques des lixiviats après les essais SPLP et CTEU-9 pour les échantillons J2..... 112

Tableau 4.11 Paramètres physico-chimiques des lixiviats après les essais SPLP et CTEU-9 pour les échantillons M1..... 117

Tableau 4.12 Valeurs des pentes des droites de régression (r_c) sur l'intervalle 2-7 et les mécanismes de lixiviation associés pour le cuivre, le fer, le calcium et les sulfates dans les deux échantillons J1 – 7% 20GUL/80GGBFS conformément à la norme EA NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004)..... 142

Tableau 4.13 Valeurs des pentes des droites de régression (r_c) sur l'intervalle 2-7 et les mécanismes de lixiviation associés pour le cuivre, le fer, le calcium et les sulfates dans les deux échantillons J2 – 8% GUL conformément à la norme EA NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004) 143

Tableau 4.14 Valeurs des pentes des droites de régression (r_c) sur l'intervalle 2-7 et les mécanismes de lixiviation associés pour l'arsenic, le cuivre, le fer, le plomb, le calcium et les sulfates dans les deux échantillons M1 – 7% GUL conformément à la norme EA NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004)..... 144

Tableau 4.15 Valeurs des pentes des droites de régression (r_c) sur l'intervalle 2-7 et les mécanismes de lixiviation associés pour l'arsenic, le cuivre, le fer, le plomb, le calcium et les sulfates dans les deux échantillons M1 – 7% 20GUL/80GGBFS conformément à la norme EA NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004)..... 145

Tableau 5.1 Propriétés physiques des résidus miniers R1 et L1 149

Tableau 5.2 Conductivités hydrauliques saturées (k_{sat}) prédites et mesurées et valeurs d'entrée d'air des résidus miniers R1 et L1 150

Tableau 5.3 Composition chimique des résidus miniers R1 et L1 151

Tableau 5.4 Composition minéralogique des résidus R1 et L1 après harmonisation chimique et minéralogique (% massique) 153

Tableau 5.5 Composition chimique des eaux interstitielles des résidus miniers R1 et L1 154

Tableau 5.6 Potentiel de génération d'acide des résidus miniers R1 et L1 155

Tableau 5.7 Paramètres physico-chimiques des lixiviats récoltés après les essais TCLP pour les échantillons R1 172

Tableau 5.8 Concentrations des principaux métaux dans les lixiviats obtenus après essais TCLP sur des échantillons R1 par rapport aux normes réglementaires 174

Tableau 5.9 Paramètres physico-chimiques des lixiviats après les essais SPLP pour les résidus R1 175

Tableau 5.10 Paramètres physico-chimiques des lixiviats après les essais CTEU-9 pour les résidus R1 177

Tableau 5.11 Résultats des essais UCS et mesures des pH en pâte des échantillons de résidus R1 oxydés et traités avec 7% GUL et 7% 20GUL/80GGBFS et curés à 28 jours 183

Tableau 5.12 Valeurs des pentes des droites de régression (r_c) sur l'intervalle 2-7 et les mécanismes de lixiviation associés pour le cuivre, le fer, le nickel, le plomb, le calcium et les sulfates dans les deux échantillons R1_oxy – 7% GUL conformément à la norme EA NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004) 192

Tableau 5.13 Valeurs des pentes des droites de régression (r_c) sur l'intervalle 2-7 et les mécanismes de lixiviation associés pour l'arsenic, le cuivre, le fer, le nickel, le plomb, le calcium et les sulfates dans les deux échantillons R1_oxy – 7% GUL conformément à la norme EA NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004) 193

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Schéma de la structure des C-S-H et des potentiels sites occupés par les métaux lourds après immobilisation 23

Figure 2.2 Diagramme ternaire CaO-Al2O3-SiO2 des matériaux cimentaires complémentaires..28

Figure 2.3 Diagramme pe-pH pour le système Fe-S-K-O-H à 25°C où pe = Eh(mV)/59,2 43

Figure 2.4 Étapes d'oxydation des résidus sulfureux 45

Figure 3.1 Emplacement et cartes des parcs à résidus miniers des sites Joutel (A), Manitou (B), Raglan (C) et LaRonde (D) 51

Figure 3.2 Procédures d'optimisation des formulations des pâtes de résidus cimentés 59

Figure 3.3 Procédures expérimentales des essais hydrogéotechniques (UCS, k_{sat}) et des essais CO et DO 62

Figure 3.4 Schéma du dispositif des essais de lixiviation statiques 70

Figure 4.1 Distribution granulométrique des résidus miniers J1, J2, M1 et M1-D125 77

Figure 4.2 Résultats des essais de résistance à la compression uniaxale (UCS) sur des échantillons de résidus cimentés (a) J1, (b) J2 et (c) M1 préparés avec du GUL et du 20GUL/80GGBFS 84

Figure 4.3 Effet de l'additif alcalin sur la résistance à la compression uniaxiale (UCS) de (a) J2 et (b) M1 préparés avec un liant GU/Laitier/LKD 86

Figure 4.4 Résistance à la compression uniaxiale (UCS) de M1 et M1-D125 préparés avec 5 % de GUL et de 20GUL/80GGBFS 87

Figure 4.5 Résultats des essais de conductivité hydraulique à saturation sur les échantillons de résidus cimentés sélectionnés 90

Figure 4.6 Évolution de la concentration en O_2 dans les réservoirs de la cellule à diffusion pour les résidus cimentés M1 durant les essais DO à (a) 3 jours, (b) 7 jours, (c) 14 jours, (d) 28 jours et (e) 56 jours de cure 93

Figure 4.7 Courbes TG et DTG des résidus cimentés J1 (a, b), J2 (c, d) et M1 (e, f, g, h) après 28 et 56 jours de cure 97

Figure 4.8 Observation MEB (a) et analyse EDS (b) des fragments des résidus cimentés J1 – 7% 20GUL/80GGBFS : du gel C-S-H a été formé 98

Figure 4.9 Observation MEB (a) et analyse EDS (b) des fragments des résidus cimentés J2 – 8%GUL montrant la présence d'ettringite et de portlandite 99

Figure 4.10 Observation MEB (a) et analyse EDS (b) des fragments de résidus cimentés M1 – 7% GUL montrant la formation d'ettringite, de portlandite et de C-S-H..... 100

Figure 4.11 Observation MEB (a) et analyse EDS (b) des fragments de résidus cimentés M1 – 7% 20GUL/80GGBFS montrant la formation de C-S-H 100

Figure 4.12 Concentrations des métaux (As, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) dans les lixiviats obtenus après les essais SPLP pour les échantillons J1 comparées aux normes réglementaires..... 108

Figure 4.13 Concentrations des métaux (As, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) dans les lixiviats obtenus après les essais CTEU-9 pour les échantillons J1 comparées aux normes réglementaires..... 109

Figure 4.14 Résultats des essais pH-stat pour (a) la capacité de neutralisation acide/base, (b) les concentrations en As, (c) les concentrations en Cu, (d) les concentrations en Fe, (e) les concentrations en Ni, (f) les concentrations en Pb, (g) les concentrations en Zn, (h) les concentrations en sulfates, en fonction du pH du lixiviat pour les échantillons J1 – 7% 20GUL/80GGBFS, comparativement aux normes réglementaires..... 111

Figure 4.15 Concentrations des métaux dans les lixiviats obtenus après essais SPLP pour les échantillons J2 comparées aux normes réglementaires..... 113

Figure 4.16 Concentrations des métaux dans les lixiviats obtenus après essais CTEU-9 pour les échantillons J2 comparées aux normes réglementaires..... 114

Figure 4.17 Résultats des essais pH_{stat} pour (a) la capacité de neutralisation acide/base, (b) les concentrations en As, (c) les concentrations en Cu, (d) les concentrations en Fe, (e) les concentrations en Ni, (f) les concentrations en Pb, (g) les concentrations en Zn, (h) les

concentrations en sulfates, en fonction du pH du lixiviat pour les échantillons J2 - 8%GUL, comparativement aux normes réglementaires 116

Figure 4.18 Concentrations des métaux (As, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) dans les lixiviats obtenus après essais SPLP pour les échantillons M1 comparées aux normes réglementaires..... 118

Figure 4.19 Concentrations des métaux (As, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) dans les lixiviats obtenus après essais CTEU-9 pour les échantillons M1 comparées aux normes réglementaires 119

Figure 4.20 Résultats des essais pH-stat pour (a) la capacité de neutralisation acide/base, (b) les concentrations en As, (c) les concentrations en Cu, (d) les concentrations en Fe, (e) les concentrations en Ni, (f) les concentrations en Pb, (g) les concentrations en Zn, (h) les concentrations en sulfates, en fonction du pH du lixiviat pour les échantillons de résidus cimentés M1, comparativement aux normes réglementaires 121

Figure 4.21 Variations de la masse libérée de Cu, Fe, Ca et des sulfates des échantillons cimentés J1 en fonction du pH et de la conductivité électrique (EC) au cours de chaque extraction par TLM 127

Figure 4.22 Quantités cumulées d'éléments libérées des échantillons cimentés J1 au cours des essais TLM : a) cuivre, b) fer, c) calcium et d) sulfates 128

Figure 4.23 Variations de la masse libérée de Cu, Fe, Ca et des sulfates des échantillons cimentés J2 en fonction du pH et de la conductivité électrique (EC) au cours de chaque extraction par TLM 131

Figure 4.24 Quantités cumulées de éléments libérées des échantillons cimentés J2 au cours des essais TLM a) cuivre, b) fer, c) calcium et d) sulfates 132

Figure 4.25 Variations de la masse libérée des métaux As, Cu, Fe, Pb et de Ca et des sulfates des échantillons M1 en fonction du pH et de la conductivité électrique (EC) au cours de chaque extraction par TLM 135

Figure 4.26 Quantités cumulées de éléments libérées des échantillons M1 au cours des essais TLM a) arsenic, b) cuivre, c) fer, d) plomb, e) calcium et f) sulfates 138

Figure 5.1 Distribution granulométrique des résidus miniers R1 et L1 149

Figure 5.2 Résultats des essais de résistance à la compression uniaxale (UCS) sur des échantillons de résidus cimentés R1 et L1 préparés avec du GUL et du 20GUL/80GGBFS. La ligne noire horizontale représente la résistance ciblée de 1000 kPa. 156

Figure 5.3 Résultats des essais de conductivité hydraulique saturée sur les échantillons de résidus cimentés R1 et L1 sélectionnés 158

Figure 5.4 Variation absolue de la teneur en O_2 (%) dans la cellule à oxygène pendant les essais CO à 3, 7, 14, 28 et 56 jours de cure pour (a) les échantillons cimentés R1 et (b) les échantillons cimentés L1 159

Figure 5.5 Estimation du flux d'O_2 déterminé selon la méthode d'Elberling *et al.,* (1994) pour les échantillons cimentés des résidus R1 et L1 160

Figure 5.6 Évolution de la concentration en O_2 dans les réservoirs de la cellule à diffusion pour les résidus cimentés R1 durant les essais DO à 3 jours (a), 7 jours (b), 14 jours (c), 28 jours (d) et 56 jours (e) de cure 163

Figure 5.7 Évolution de la concentration en O_2 dans les réservoirs de la cellule à diffusion pour les résidus cimentés L1 durant les essais DO à 3 jours, 7 jours, 14 jours, 28 jours et 56 jours de cure 165

Figure 5.8 Courbes TG et DTG des échantillons cimentés R1 166

Figure 5.9 Courbes TG et DTG des échantillons cimentés L1 167

Figure 5.10 Observation MEB et analyses EDS des sections polies de résidus cimentés R1 à 28 jours de cure montrant les minéraux sulfureux (en bleu) et la présence de vides (en jaune) 170

Figure 5.11 Observation MEB d'une section polie d'un échantillon L1 – 7% 20GUL/80GGBFS à 28 jours de cure montrant les minéraux sulfureux (en bleu) et la présence de vides (en jaune) 171

Figure 5.12 Concentrations des métaux (As, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) dans les lixiviats obtenus après essais SPLP pour les échantillons R1 comparées aux normes réglementaires 176

Figure 5.13 Concentrations des métaux (As, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) dans les lixiviats obtenus après essais SPLP pour les échantillons R1 comparées aux normes réglementaires 178

Figure 5.14 Résultats des essais pH_{stat} pour (a) la capacité de neutralisation acide/base, (b) les concentrations en As, (c) les concentrations en Cu, (d) les concentrations en Fe, (e) les concentrations en Ni, (f) les concentrations en Pb, (g) les concentrations en Zn, (h) les concentrations en sulfates, (i) les concentrations en Cr en fonction du pH du lixiviat pour les échantillons R1 - 7%GUL, comparativement aux normes réglementaires 181

Figure 5.15 Courbes TG et DTG des échantillons cimentés R1_oxy comparés au courbes TG et DTG des échantillons cimentés R1 à 28 jours de cure..... 184

Figure 5.16 Observation MEB d'une section polie d'un échantillon R1_oxy – 7% 20GUL/80GGBFS à 28 jours de cure montrant les minéraux sulfureux (en rouge) et les précipités d'oxyhydroxydes de fer (en jaune) 185

Figure 5.17 Variations de la masse libérée de Cu, Fe, Ni, Pb, Ca et des sulfates des échantillons cimentés R1_oxy en fonction du pH et de la conductivité électrique (EC) au cours de chaque extraction par TLM 189

Figure 5.18 Quantités cumulées de éléments libérées des échantillons cimentés R1_oxy au cours des essais TLM a) cuivre, b) fer, c) nickel, d) plomb, e) calcium et f) sulfates..... 191

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AAC	Ciments alcali-activés (en anglais *alkali-activated cement*)
AAS	Laitiers activé alcali (en anglais *alkali-activated slag*)
AEV	Valeur d'entrée d'air (en anglais *air entry value*)
AFm	Alumine - oxyde ferrique monohydraté
AFt	Alumine - oxyde ferrique trihydraté
ANC	Capacité de neutralisation acide
ATG	Analyses thermogravimétriques
BNC	Capacité de neutralisation basique
B_w	Teneur en liant
C-(A)-S-H	Calcium-(aluminate)-silicate-hydrate
C2S	Silicate de dicalcium
C3A	Aluminate de tricalcium
C3S	Silicate de tricalcium
CAC	Ciments d'aluminates de calcium
CE	Conductivité électrique
CEBC	Couverture à effets de barrière capillaire
CF	Facteur de concentration

CH	Hydroxyde de calcium (en anglais *calcium hydroxide*)
CIEBC	Couverture isolante à effets de barrière capillaire
CKD	Poussière de four de cimenterie (en anglais *cement kiln dust*)
CO	Consommation d'oxygène
CSA	Ciment de sulfo-aluminate
C-S-H	Hydrate de silicate de calcium (en anglais *calcium silicate hydrate*)
C_C	Coefficient de courbure
C_U	Coefficient d'uniformité
C_V	Coefficient de variation
C_w	Concentration massique en solides
D019	Directive 019
DMA	Drainage minier acide
DNC	Drainage neutre contaminé
DO	Diffusion d'oxygène
D_R	Densité relative
DRX	Diffraction par rayons X
DTG	Dérivée thermogravimétrique
E*i	Masse lixiviée

Eh	Potentiel redox
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure
FA	Fly ash
FRX	Spectrométrie de fluorescence des rayons X
GP	Géopolymères
GU	General used Portland cement
ICP-OES	Spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif
ksat	Conductivité hydraulique saturée
LC^3	Limestone calcined clay cement
LKD	La poussière de four à chaux (en anglais *lime kiln dust*)
LQE	Loi sur la qualité de l'environnement
MCS	Matériaux cimentaires supplémentaires
MDDELCC	Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques
MEB	Microscopie électronique à balayage
MELCCFP	Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parc
MRNF	Ministères des ressources naturelles et des forêts
NPGA	Non potentiellement générateur d'acide

PA	Potentiel d'acidification
PGA	Potentiellement générateur d'acide
pH	Potentiel hydrogène
PN	Potentiel de neutralisation
PNN	Potentiel net de neutralisation
QXRD	Diffraction des rayons X quantitative
r_c	Pente de la droite de régression des courbes de lixiviation cumulative dérivée (ε_n)
RPN	Ratio de potentiel de neutralisation
S/S	Stabilisation/Solidification
Sdrc	Écart-type de r_c
SPLP	Synthetic precipitation leaching procedure
TCLP	Toxicity characteristic leaching procedure
TG	Thermogravimétrique
TLM	Test de lixiviation en monolithe
U.S. EPA	U.S. Environmental Protection Agency
UCS	Résistance à la compression uniaxiale (en anglais *uniaxial compressive strength*)
XANES	Structure d'absorption des rayons X au seuil d'absorption

XAS	Spectroscopie d'absorption des rayons X
ε^*_n	Masse cumulée lixiviée
ε_n	Dérivée de la masse cumulée lixiviée

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A Revue de littérature complémentaire 236

ANNEXE B Le test t de Student 238

ANNEXE C Résultats complémentaires des essais de diffusion d'oxygène 240

ANNEXE D Résultats complémentaires des analyses thermogravimétriques 242

ANNEXE E Cofficient de variation (Cv) 243

ANNEXE F Résultats des simulations par Visual MINTEQ 252

ANNEXE G Résultats des tests t de Student 270

ANNEXE H Mécanismes de lixiviation 270

ANNEXE I Analyses minéralogiques complémentaires 292

ANNEXE J Évolution de la teneur en eau 295

ANNEXE K ARTICLE 1 Effects of cementitious amendments on the mechanical strength and hydraulic conductivity Of mine tailings for mine reclamation cover systems 297

AVANT-PROPOS

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

Je suis la contributrice principale et première autrice de l'ensemble de ces productions, pour lesquelles j'ai effectué le travail de recherche bibliographique, les choix méthodologiques, l'acquisition et l'interprétation des données, ainsi que la rédaction des articles. Ma directrice de recherche, Isabelle Demers, et mes codirecteurs de recherche, Benoît Plante et Thomas Pabst, sont coauteurs de toutes les publications soumises à des revues scientifiques avec comité de lecture, ainsi que des comptes-rendus de conférence, puisqu'ils ont participé à l'élaboration du projet et de la méthodologie, à l'interprétation des résultats et à la révision des travaux écrits.

Plus précisément, les articles de conférences ainsi que les affiches de conférences ont été révisés par des représentant.es de l'industrie collaborant avec nous sur ce projet. Thomas Genty, aviseur gestion et traitement de l'eau chez Mines Agnico Eagle Limitée , Sophie Turcotte, géologue chez Ministère des Ressources Naturelles et des Forêts, Marie-Pier Ethier, specialiste restauration et fermeture chez Mine Raglan, Marie-André Guindon, responsable des services techniques chez Lafarge et Eric Brouard, chef de projet minier chez Holcim Innovation Center. Eric Brouard est également coauteur de l'article traitant de l'efficacité des ciments bas carbone dans la stabilisation des résidus oxydés (**Article 1**).

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

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

[Article 1] Jalce, A., Demers, I., Plante, B., Pabts, T., Brouard, E. (2026). Effects of cementitious amendments the mechanical strength and hydraulic conductivity of mine tailings for reclamation cover systems. *Geotechnical and Geological Engineering* (accepté le 7 août 2026).

[Article 2] Jalce, A., Demers, I., Plante, B., Pabts, T. (2026). Effects of cementitious amendments on oxygen flux and reactivity of mine tailings used as cover systems (à soumettre).

[Article 3] Jalce, A., Demers, I., Plante, B., Pabts, T. (2026). Environmental assessment of oxidized tailings stabilized and solidified by low carbon cement amendments (à soumettre).

Compte-rendu de conférences avec comité de lecture

Jalce A., Demers I., Plante B., Pabst, T., Genty T., Brouard E., Ethier M.-P., Turcotte S., Guindon M.A. (2024). Enhancement of tailings properties by cement amendment for their valorization in cover systems to reclaim active or closed tailings storage facilities (TSF), *Proceedings of Tailings and Mine Waste*, Denver, United States of America, November 10–13.

Jalce A., Demers I., Plante B., Pabst, T ., Genty T., Brouard E., Ethier M.-P., Turcotte S. (2026). Geochemical Behaviour of Cemented Oxidized Mine Tailings and Effectiveness in Limiting Acid Mine Drainage, *Planning for closure*, Santiago, Chile, June 2-4.

Conférences et séminaires

Jalce A., Demers I., Plante B., Pabst, T., Genty T., Brouard E., Ethier M.-P., Turcotte S., Guindon M.A. (2025). Enhancement of tailings properties by cement amendment for their valorization in cover systems to reclaim active or closed tailings storage facilities (TSF). Affiche, *Symposium Mines et Environnement*, Rouyn-Noranda, Canada, 8–11 juin.

Jalce A., Demers I., Plante B. (2024). Étude de l'efficacité des amendements cimentaires dans la stabilisation des résidus miniers en vue de leur valorisation en tant que matériaux de recouvrement. Présentation orale, *Congrès Progrès en Développement Durable*, Chicoutimi, Canada, 16–18 octobre.

Jalce A., Demers I., Plante B., Pabst, T. (2023). Effets des propriétés physico-chimiques et minéralogiques des résidus miniers dans leur stabilisation cimentaire. Affiche et présentation en 3 minutes, *Congrès Québec Mines + Environnement*, Québec, Canada, 20–23 novembre.

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte de l'étude

L'industrie minière constitue un moteur majeur de l'économie canadienne et joue un rôle central dans la transition énergétique et numérique actuelle de notre société. Son intérêt économique et technologique est toutefois contrebalancé par une empreinte environnementale non négligeable, liée notamment aux émissions de gaz à effet de serre, à l'utilisation des ressources en eau et à la gestion des rejets miniers, en particulier des résidus miniers (Giljum *et al.,* 2025). Les résidus miniers, issus des concentrateurs après l'extraction des minéraux et métaux d'intérêt, sont des sous-produits à fine granulométrie (d_{80} < 80 µm) pouvant contenir une certaine proportion de minéraux sulfureux réactifs. Généralement entreposés en surface dans des parcs à résidus, sous forme de pulpe à une teneur en eau souvent supérieure à 55%, ces rejets peuvent être à l'origine de ruptures géotechniques aux conséquences environnementales et humaines majeures (Piciullo *et al.,* 2022), mais aussi d'émissions de particules toxiques par érosion éolienne (Entwistle *et al.,* 2019) et de drainage minier acide ou neutre contaminé (DMA et DNC) (Aubertin *et al.,* 2002 ; Nordstrom *et al.,* 2015). La gestion des rejets miniers représente ainsi un enjeu majeur pour les compagnies minières, qui doivent composer simultanément avec des contraintes techniques, opérationnelles, économiques et environnementales. En effet, l'exploitation des ressources minérales génère des volumes considérables de rejets (stériles et résidus confondus) qui doivent être stockés de manière à assurer leur stabilité physique et chimique. Or, ces ouvrages de stockage sont susceptibles de connaître des instabilités géotechniques et de générer divers problèmes environnementaux, tels que le DMA ou le DNC.

Le DMA (et le DNC) se développe lorsque les minéraux sulfureux s'oxydent au contact de l'eau et de l'oxygène en conditions atmosphériques (Bussière & Guittonny, 2021). La remise en état et la fermeture des sites miniers doivent donc être intégrées dès la phase de conception du projet, afin de définir une stratégie de gestion des rejets qui limitera les impacts environnementaux pendant l'exploitation et à long terme.

Plusieurs méthodes de restauration minière ont été développées au cours des dernières décennies (Bussière & Guittonny, 2021). Parmi celles-ci, la construction de recouvrements multicouches visant à

réduire le flux d'oxygène et l'infiltration de l'eau dans les parcs à résidus ou les haldes à stériles est largement documentée. Ces recouvrements fonctionnent comme barrière à l'oxygène et/ou barrière à l'eau. De plus amples détails sur les différentes approches de recouvrement sont disponibles dans la littérature (Aubertin *et al.,* 2002, 2016 ; Bussière *et al.,* 2005 ; Bussière & Guittonny, 2021). Toutefois, la mise en œuvre de tels recouvrements requiert généralement de grandes quantités de matériaux présentant des propriétés hydro-géotechniques bien définies. Lorsque ces matériaux ne sont pas disponibles à proximité des sites, leur extraction et leur transport entraînent des impacts environnementaux supplémentaires ainsi que des coûts additionnels.

Cette problématique est d'autant plus importante pour la restauration des sites miniers abandonnés. Souvent isolés, ces sites sont plus difficiles d'accès, et les résidus qui y sont entreposés peuvent s'y être oxydés au fil des années post-opération, entraînant une dégradation de la qualité de l'eau (pH acide, fortes teneurs en métaux et en sulfates). La contamination des eaux interstitielles, et en particulier les teneurs élevées en fer ferrique (Fe^{3+}), peut favoriser une oxydation indirecte des minéraux sulfureux au sein même du parc à résidus. Dans ce contexte, la restauration doit à la fois prévenir une nouvelle contamination, en limitant les apports d'eau et d'oxygène, et traiter la contamination héritée des phases antérieures d'exploitation (Bussière *et al.,* 2005).

Pour limiter l'extraction et le transport de matériaux de recouvrement, la valorisation in situ des résidus miniers apparaît comme une option particulièrement intéressante. Cependant, les résidus ne présentent pas toujours les caractéristiques hydro-géotechniques requises pour la construction de recouvrements. Ils peuvent alors être amendés afin d'améliorer leurs propriétés (Aubertin *et al.,* 2016). Dans le cas de résidus réactifs, des amendements cimentaires peuvent être utilisés pour réduire leur potentiel de contamination tout en augmentant la résistance mécanique et en diminuant la perméabilité du matériau. Cette approche est largement utilisée dans la gestion des rejets miniers, notamment pour les remblais en pâte, hydrauliques ou rocheux (Benzaazoua *et al.,* 2008). En revanche, son application à la construction de recouvrements constitués de résidus réactifs cimentés demeure peu documentée.

Par ailleurs, afin de limiter les impacts environnementaux, le recours à des amendements cimentaires à faible empreinte carbone s'avère nécessaire. Généralement élaborés à partir de sous-produits industriels, ces liants présentent une empreinte environnementale moindre que les ciments traditionnels, tels que le ciment Portland (General used Portland cement (GU)) (Thomas *et al.,* 2012 ; El Khessaimi *et al.,* 2022). La stabilisation de résidus miniers réactifs ou pré-oxydés à l'aide de

tels ciments a fait l'objet de nombreux travaux, mais leur performance à long terme reste encore à mieux évaluer.

Enfin, comme mentionné précédemment, la restauration des sites miniers abandonnés se heurte à diverses contraintes environnementales, notamment la contamination des eaux interstitielles et l'oxydation indirecte. La construction de recouvrements selon les méthodes traditionnelles permet de limiter les apports d'oxygène et/ou d'eau, mais n'interrompt pas nécessairement l'oxydation indirecte. Pour atténuer ce phénomène, il est possible d'ajouter des matériaux alcalins sur les rejets (ou de les mélanger aux rejets) avant la mise en place du recouvrement, afin de précipiter le fer ferrique et de réduire ainsi sa concentration dans les eaux interstitielles (Bussière *et al.,* 2005). Les amendements cimentaires, par leurs propriétés alcalines, pourraient jouer ce rôle. Le traitement des résidus par cimentation pourrait donc constituer une nouvelle approche pour la restauration des sites miniers et la construction de recouvrements, dont la faisabilité doit être étudiée.

Dans ce contexte, la présente thèse vise à explorer le potentiel du traitement et de la cimentation de résidus miniers réactifs pour la construction de recouvrements de restauration. Plus spécifiquement, elle a pour objectif (i) de caractériser le comportement hydro-géotechnique et géochimique de résidus réactifs cimentés à l'aide de liants bas carbone, (ii) d'évaluer l'efficacité de ces matériaux cimentés comme barrières de recouvrement, notamment en termes de limitation des flux d'eau, d'oxygène et de contaminants, et (iii) d'analyser la faisabilité et la durabilité de cette approche pour la restauration de sites miniers, incluant des sites abandonnés présentant déjà des conditions oxydées.

1.2 Problématique générale

La problématique générale de cette thèse réside dans le défi de concilier, d'une part, la nécessité de restaurer durablement les parcs à résidus miniers, en particulier ceux contenant des résidus réactifs et/ou oxydés, et, d'autre part, les contraintes environnementales, économiques et techniques actuelles de la gestion des rejets miniers. Les méthodes traditionnelles de recouvrement multicouches nécessitent souvent l'extraction et le transport de matériaux aux propriétés hydrogéotechniques spécifiques. Par ailleurs, les sites miniers abandonnés présentent des défis supplémentaires, notamment liés à l'oxydation indirecte des minéraux sulfureux par le fer ferrique et à la contamination des eaux interstitielles. Dans ce contexte, il existe un manque de méthodes combinant la valorisation in situ des résidus miniers et leur stabilisation à l'aide d'amendements

cimentaires bas carbone, afin de former une couverture agissant comme barrière à l'eau et à l'oxygène et limitant le relargage des contaminants. Cette approche innovante, encore peu explorée, vise à transformer les résidus miniers d'un passif environnemental en ressources exploitables, dans une logique d'économie circulaire adaptée au contexte minier canadien.

1.3 Objectifs et hypothèses de recherche

L'objectif général de ce projet de doctorat est d'évaluer le potentiel des amendements cimentaires bas carbone pour stabiliser des résidus miniers — oxydés et non oxydés réactifs — afin d'en réduire le potentiel de contamination pour les valoriser comme matériaux de recouvrement. Cet objectif requiert la sélection de liants hydrauliques appropriés et l'optimisation des ratios ciment/résidus, de manière à obtenir une matrice cimentaire présentant des propriétés hydro-géotechniques adaptées et assurant la stabilisation durable des métaux et métalloïdes.

Quatre objectifs spécifiques et leurs hypothèses de recherche sont formulés pour répondre à la problématique générale :

- **Objectif spécifique 1** – Comprendre les mécanismes d'hydratation et les paramètres influents selon le type de résidu. Identifier les paramètres intrinsèques contrôlant les processus d'hydratation du liant hydraulique à court terme (28 jours) pour des amendements cimentaires appliqués à des résidus oxydés et non oxydés.

Il est attendu que le pH en pâte, la granulométrie, la composition chimique de l'eau interstitielle (pH et teneur en ions métalliques) ainsi que la minéralogie des résidus exercent une influence majeure sur l'hydratation et la microstructure développée.

- **Objectif spécifique 2** – Évaluer la performance des matériaux cimentés comme barrières de recouvrement. Étudier, à court terme l'évolution des propriétés hydro-géotechniques (perméabilité, résistance mécanique) ainsi que le comportement géochimique des matrices cimentées à l'aide d'essais de lixiviation dynamiques à des conditions oxydantes simulées.

Il est attendu que les formulations optimisées à base de ciments bas carbone assurent une intégrité mécanique et une stabilité chimique suffisantes pour limiter durablement les transferts d'eau, d'oxygène et de contaminants, permettant leur application comme traitement sur des sites miniers actifs ou abandonnés.

- **Objectif spécifique 3** – Déterminer les liants hydrauliques les plus efficaces pour limiter la lixiviation des contaminants issus des résidus oxydés et non oxydés, en identifiant et quantifiant les phases minérales formées et en évaluant leur stabilité à court terme, à l'aide d'essais de lixiviation statique.

Il est attendu que les ciments à base de laitier sont plus performants pour stabiliser des résidus réactifs non oxydés (pH en pâte proche de la neutralité), tandis que les ciments de type GU — ou les ciments composés enrichis en chaux (CaO) — présentent une meilleure efficacité sur des résidus oxydés (pH acide).

- **Objectif spécifique 4** – Évaluer la capacité des liants hydrauliques à limiter la réactivité des résidus miniers réactifs et examiner la réduction de la réactivité des résidus miniers pendant et après traitement cimentaire.

Il est attendu que les ciments à base de laitier favorisent la stabilisation des résidus non oxydés réactifs en limitant l'oxydation future et en encapsulant les minéraux sulfureux.

1.4 Originalité de recherche

Au regard de cette problématique et des objectifs énoncés, le présent projet se distingue par l'utilisation d'amendements cimentaires pour le traitement de résidus miniers oxydés et/ou réactifs. Cette approche vise à stabiliser les contaminants, à limiter la réactivité des résidus en contexte de dépôt en surface et à explorer leur potentiel de valorisation comme matériaux de recouvrement — des thématiques encore peu abordées dans la littérature scientifique, laquelle se concentre principalement sur les remblais miniers en pâte cimentée (RMPC) ou sur des résidus non réactifs dans le cas de la valorisation en tant que matériaux de recouvrement.

L'originalité du projet repose sur : (i) l'exploration des défis spécifiques liés aux propriétés physico-chimiques des résidus oxydés (granulométrie fine, teneurs élevées en métaux et métalloïdes), qu'ils soient ou non générateurs de DMA, quant à leur stabilisation/solidification par amendements cimentaires ; (ii) l'étude de la réactivité propre aux résidus réactifs, pendant et après traitement cimentaire, dans des conditions d'exposition en surface ; (iii) la caractérisation de la stabilité géochimique avant et après traitement cimentaire, incluant principalement la quantification de la lixiviation des éléments As, Fe, Ni, Cu, Zn et Pb ; et (iv) l'utilisation de liants

hydrauliques à faible empreinte carbone afin de proposer des alternatives de traitement plus durables.

Ce projet adopte ainsi une approche transversale combinant des essais géotechniques et chimiques (notamment des tests de lixiviation) pour identifier les liants hydrauliques les plus performants et proposer une nouvelle méthode de gestion intégrée des résidus miniers. Bien que fondée sur le cas particulier de mines aurifères et de métaux de base au Québec, cette étude présente un intérêt plus large pour la gestion des résidus miniers sur des sites actifs, inactifs ou abandonnés.

1.5 Structure de la thèse

Cette thèse est structurée en six chapitres :

- Le Chapitre 1 présente le contexte général du projet, les objectifs et les hypothèses de recherche, ainsi que l'originalité scientifique des travaux réalisés.

- Le Chapitre 2 propose une revue critique de la littérature portant sur la valorisation des résidus miniers oxydés et/ou réactifs en tant que matériaux de recouvrement. Il aborde les connaissances actuelles relatives à leur comportement physico-chimique, leur réactivité et leur potentiel d'instabilité géochimique. Les stratégies de stabilisation et de traitement par liants hydrauliques sont présentées, avec une attention particulière à l'influence des propriétés des résidus et des conditions de traitement sur l'efficacité des procédés. Les défis opérationnels, techniques et environnementaux associés à ces approches sont discutés, afin de mettre en évidence les lacunes existantes et de situer les contributions originales du présent travail.

- Le Chapitre 3 décrit en détail le matériel et les méthodes employés dans cette étude de manière à assurer la reproductibilité des essais. Les sites miniers étudiés et la nature des échantillons collectés sont présentés. Les méthodes analytiques et les conditions expérimentales sont ensuite détaillées : préparation et caractérisation des liants hydrauliques et des résidus avant et après traitement cimentaire, essais hydrogéotechniques pour la détermination des propriétés mécaniques et hydrauliques des résidus cimentés, essais de consommation et de diffusion d'oxygène pour évaluer leur réactivité, et suivi de la qualité des lixiviats obtenus lors des essais de lixiviation (statiques et dynamiques).

- Le Chapitre 4 et le Chapitre 5 présentent les principaux résultats expérimentaux pour les résidus oxydés et les résidus réactifs respectivement. Ces chapitres portent sur l'efficacité des traitements cimentaires à améliorer les propriétés hydrogéotechniques des résidus miniers et à réduire leur réactivité. L'influence des propriétés initiales des résidus et des conditions opératoires sur la performance des liants est discutée, de même que la stabilité géochimique des matériaux traités après durcissement.

- Le Chapitre 6 propose une discussion approfondie des résultats. Il met en perspective les performances observées en laboratoire avec les enjeux opérationnels liés à une mise en œuvre à plus grande échelle, en considérant notamment la durabilité des matériaux de recouvrement et les limites expérimentales du travail réalisé. Les pistes d'optimisation et les recommandations pour le choix des liants hydrauliques y sont également discutées.

- Le Chapitre 7 conclut sur les travaux effectués, résume les principaux apports scientifiques et techniques du projet, et formule des recommandations pour de futures recherches portant sur le traitement et la valorisation des résidus miniers oxydés et/ou réactifs dans une optique de gestion intégrée et durable.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Contexte de restauration des sites miniers au Québec

L'industrie minière est régulièrement critiquée pour la production annuelle massive de rejets, principalement sous les formes de stériles et de résidus miniers (ou rejets miniers du concentrateur). Au Québec, chaque exploitation génère environ un million de tonnes de ces matériaux par an (stériles et résidus confondus). Ces rejets sont généralement entreposés en surface dans des haldes ou parcs à résidus pouvant atteindre plusieurs centaines d'hectares et modifiant profondément le paysage (MELCCFP, 2017).

Chacun de ces rejets présente des caractéristiques hydrogéotechniques, minéralogiques et chimiques propres, susceptibles d'évoluer avec le temps après dépôt. La caractérisation approfondie des rejets miniers, en particulier celle des résidus, est essentielle pour définir leur gestion optimale et limiter les impacts environnementaux. Les rejets contenant des minéraux sulfureux réactifs peuvent générer du drainage contaminé — drainage minier acide (DMA) ou neutre contaminé (DNC) — par oxydation atmosphérique au contact de l'eau et de l'oxygène. L'oxydation entraîne alors une acidification du milieu et la dissolution de métaux lourds, contaminant les sols, les eaux souterraines et de surface, la faune et la flore (Bussière & Guittonny, 2021). L'entreposage en surface des résidus peut donc amener à des problèmes environnementaux majeurs. C'est le cas des sites miniers abandonnés au Québec, qui compte à ce jour 296 sites abandonnés et dont la restauration est sous la responsabilité du gouvernement (MRNF, 2025).

La restauration de ces sites, obligatoire et devant être anticipée dès la phase de planification d'un projet, vise à remettre le site dans un état satisfaisant, à contrôler la génération et la propagation de substances susceptibles de porter atteinte au milieu environnement, et à éliminer toute forme d'entretien à long terme (Bussière & Guittonny, 2021). Bien que plusieurs méthodes de restauration préviennent actuellement la génération de DMA, le besoin de solutions plus durables et économiques se fait pressant face à l'épuisement des espaces de stockage et aux réglementations environnementales toujours plus strictes (Taha, 2017 ; Tardif-Drolet *et al.,* 2020).

2.2 Généralité sur le drainage minier acide et la gestion des rejets miniers

Lorsque le pouvoir neutralisant des résidus miniers est insuffisant — c'est-à-dire en présence d'une quantité limitée de minéraux neutralisants (carbonates, silicates) face à l'oxydation des minéraux sulfureux ou sulfosels exposés à l'eau et à l'oxygène, du DMA peut être généré, avec les conséquences environnementales et sanitaires majeures. Même à pH neutre, des teneurs excessives en métaux peuvent dépasser les normes environnementales, qualifiant le drainage de neutre contaminé (DNC) (Bussière *et al.,* 2005 ; Plante, 2010 ; Bussière & Guittonny, 2021).

La cinétique du DMA dépend de facteurs comme le pH, la teneur en sulfures, la granulométrie, l'infiltration d'eau, le flux d'oxygène et l'activité bactérienne catalysante. (SRK, 1991 ; Bussière & Guittonny, 2021). Les minéraux sulfureux les plus communs dans les rejets miniers sont la pyrite (FeS_2) et la pyrrhotite ($Fe_{(1-x)}S$, $0 < x < 0.2$). Leur réaction d'oxydation (Équation 2.1 et Équation. 2.2) peut être simplifiée comme suit (Bussière & Guittonny, 2021) :

$$FeS_2(s) + \frac{15}{4}O_2(aq) + \frac{7}{2}H_2O(l) \rightarrow Fe(OH)_3(s) + 2\,H_2SO_4(aq) \qquad (2.1)$$

$$Fe_{1-x}S(s) + \frac{3}{4}(3-x)O_2(aq) + \frac{1}{2}(5-3x)H_2O(l) \rightarrow (1-x)Fe(OH)_3(s) + H_2SO_4(aq) \qquad (2.2)$$

Les méthodes de restauration visent à limiter au moins un réactif clé (sulfures, eau, oxygène) pour prévenir le DMA/DNC. Elles incluent la désulfuration (séparation gravimétrique ou flottation pour valoriser les fractions non réactives en recouvrement), les techniques d'atténuation (passivation des sulfures, bactéricides, amendements alcalins) et les recouvrements multicouches (barrières à l'eau ou à l'oxygène). Les principales méthodes de restauration sont résumées dans le **Tableau 2.1** mais sont détaillées dans la littérature (Aubertin *et al.,* 2002 ; 2016 ; Bussière & Guittonny, 2021) :

Tableau 2.1 Méthodes de restauration traditionnelles

Méthodes	Principe	Avantages	Limites	Références
Désulfuration	Séparation des minéraux sulfureux des non-sulfureux par flottation ou gravimétrie.	Valorisation des résidus désulfurés en matériaux de recouvrement et des résidus sulfureux en remblais miniers ; Réduction du volumes des résidus entreposés en surface.	Applicable sur sites actifs ; efficacité du processus de désulfuration variable (minéralogie, granulométrie).	Bois *et al.,* 2005 ; Benzaazoua *et al.,* 2008 ; Demers *et al.,* 2009 ; 2010
Barrière à l'oxygène : Recouvrement en eau	Dépôt subaquatique ou ennoiement des résidus.	Diffusion d'oxygène est 10^4 fois plus faible dans l'eau que dans l'air.	Nécessite une épaisseur suffisante pour le recouvrement en eau ; Risque d'instabilité physique des barrages et des digues dans le cas des réservoirs artificiels ; Risque de remise en suspension des résidus.	Bussière *et al.,* 2005 ; Bussière & Guittonny, 2021
Barrière à l'oxygène : CEBC (couverture avec effets de barrières capillaires)	Multicouches (couches de protection, rétention et bris capillaire) ; Degré de saturation > 85% pour la couche de rétention.	Efficace en climats humides ; « store & release » en climat aride.	Sensible à la végétation (racine) ; Propriétés hydrogéotechniques des matériaux précises (granulométrie) ; Volume de matériaux important.	Mbonimpa *et al.,* 2003 ; Bussière & Guittonny, 2021

Tableau 2.1 Méthodes de restauration traditionnelles (suite)

Barrière à l'oxygène : Monocouche avec nappe phréatique surélevée	Rehaussement de la nappe phréatique ; Monocouche de matériaux grossiers/fins.	Réduit la diffusion d'oxygène ; Contrôle du bilan hydrique.	Contrôle de la nappe phréatique requis ; Épaisseur critique de la monocouche.	Bussière & Guittonny, 2021
Barrière à l'eau	Couche imperméable (argile, géomembrane) et couche drainante.	Limite l'infiltration (conductivité hydraulique saturée $<10^{-9}$ m/s)	Moins efficace en climats humides ; Risque fuites pour les géomembranes.	Bussière & Guittonny, 2021
Atténuation	Passivation sulfures ; Bactéricides ; Amendements alcalins.	Retarde l'oxydation.	Temporaire (non définitif).	Roy *et al.,* 2020 ; Aubertin *et al.,* 2015

2.3 Matériaux de recouvrement

Les méthodes de restauration impliquant la construction de recouvrement nécessitent des matériaux aux propriétés hydrogéotechniques spécifiques. Les matériaux sont choisis selon leur distribution granulométrique, leur fonction de perméabilité et de leur conductivité hydraulique saturée (k_{sat}), ainsi que de leur capacité de rétention en eau. Cette section présente les deux principaux types de matériaux généralement utilisés pour la restauration des aires d'accumulation : les matériaux naturels mais aussi les matériaux alternatifs.

2.3.1 Matériaux naturels

Les sols naturels sont souvent utilisés en tant que matériaux pour la construction des recouvrements. On distingue les sols cohérents tels que les argiles et les silts aux sols pulvérulents tels que le sable et le gravier. Le choix des matériaux dépend de ses caractéristiques physiques et hydrauliques, du climat et de sa proximité avec le site minier. Le **Tableau 2.2** résume les types de matériaux naturels utilisés selon les méthodes de restauration.

Tableau 2.2 Matériaux et application dans les méthodes de restauration (inspiré de Bussière & Guittonny, 2021)

Méthodes de restauration		**Configuration**	**k_{sat} souhaitée (m/s)**	**Matériaux naturels**
Barrière à l'oxygène	Store and release cover	Couche de rétention en eau et de relargage par évaporation	10^{-6} à 10^{-8}	Matériaux fins (sable silteux, silt)
		Couche de support/ à effets de barrière capillaire	10^{-1} à 10^{-3}	Sable grossier/Sable et gravier
	Couverture à effets de barrière capillaire	Couche drainante/ à effets de barrière capillaire	10^{-1} à 10^{-3}	Sable grossier/Sable et gravier
		Couche de rétention en eau	$< 10^{-5}$	Sols silteux et argileux (faible plasticité)
		Couche de support/ à effets de barrière capillaire	10^{-1} à 10^{-3}	Sable grossier/Sable et gravier
	Monocouche avec nappe phréatique surélevée	Monocouche drainante (barrière à l'évaporation) ou Monocouche de rétention en eau (barrière à l'oxygène)	10^{-1} à 10^{-3} $< 10^{-5}$	Sable grossier/Sable et gravier Sols silteux et argileux
Barrière à l'eau	Couverture à faible perméabilité	Couche drainante	$> 10^{-5}$	Sable grossier /Sable et gravier
		Couche de faible perméabilité	$< 10^{-9}$	Argile compactée

2.3.2 Matériaux alternatifs de recouvrement

En l'absence de ressources locales suffisantes, les entreprises minières doivent extraire des sols vierges (argiles compactées, tills glaciaires, sables drainants) et/ou les transporter sur de longues distances, pouvant ainsi générer des impacts environnementaux majeurs (déforestation, érosion des carrières, consommation énergétique pour le transport) ainsi que des coûts logistiques conséquents. De plus, au Québec, la législation provinciale impose depuis 2014 des droits annuels d'entreposage fixés à 1,50 $ CA par tonne de résidus déposés en surface (Tardif *et al.,* 2020), un montant cumulatif et rétroactif qui incite les minières à réduire drastiquement les volumes

entreposés, à minimiser les surfaces à restaurer et à privilégier la valorisation des matériaux disponibles sur site (Tardif-Drolet *et al.,* 2020 ; MELCC, 2015). La valorisation des résidus et stériles miniers permettrait ainsi de diminuer simultanément la taxation associée, les besoins en extraction externe et les émissions de gaz à effet de serre liées au transport, favorisant une gestion intégrée et circulaire des rejets (MDDELCC, 2015).

Au Québec, la valorisation des résidus miniers s'intègre obligatoirement aux plans de restauration sous un encadrement réglementaire strict. La Loi sur la qualité de l'environnement (LQE, art. 22 §8) définit juridiquement la valorisation comme « *toute opération visant, par le réemploi, le recyclage, le traitement biologique, l'épandage ou la régénération sans élimination, à produire des éléments, produits ou énergie utiles* », exigeant un certificat d'autorisation ministériel pour toute installation de traitement ou stockage (LQE, 2023 ; MDDELCC, 2015). Les *Lignes directrices relatives à la valorisation des résidus miniers* (MDDELCC, 2015) autorisent des usages spécifiques au secteur minier (infrastructures, remblais, restauration) sous condition de démontrer la non-nuisance environnementale par caractérisation physico-chimique complète et essais de lixiviation. La Directive 019 (D019) sur l'industrie minière impose les principes 3RVE (réduction, réemploi, recyclage, valorisation et élimination), une évaluation exhaustive des propriétés hydrogéotechniques, du potentiel de neutralisation (PN) et d'acidification (PA) et de la lixiviation des métaux, et encadre les traitements (désulfuration, amendements) via des lignes directrices dédiées (MELCC, 2021).

La valorisation des matériaux miniers et industriels apparaît alors comme une alternative durable et économique aux sols naturels extraits. Parmi eux, les stériles miniers non générateurs (idéaux pour les couches drainantes) et certains sous-produits industriels alcalins, tels que les lies de liqueur verte des papetières (en anglais *green liquor dregs* (GLD)) ou les cendres volantes peuvent être valorisés (Maurice *et al.,* 2009 ; Jia *et al.,* 2013).

Concernant les résidus miniers, quatre catégories principales se distinguent, parmi lesquelles on retrouve :

- Les résidus miniers :

Les résidus miniers possèdent une granulométrie fine variant de l'argile au sable (2 à 200 µm). Généralement, 70% à 97% des particules ont un diamètre inférieur à 80 µm (Bussière, 2007). Leur

faible conductivité hydraulique, généralement mesurée entre 10^{-6} et 10^{-7} m/s, et leur valeur d'entrée d'air comprise entre 10 et 50 kPa, en font des matériaux avec une bonne capacité de rétention en eau (Bussière, 2007). S'ils ne sont pas réactifs, les résidus sont particulièrement adaptés aux couches de rétention des CEBC ou aux monocouches saturées. Ils sont couramment utilisés pour la construction de digues de rétention, de routes minières et de remblais (Aubertin *et al.,* 2016).

- Les résidus désulfurés ou faiblement sulfureux (teneurs en soufre < 1,5% p/p) :

Ils sont obtenus par flottation ou séparation gravimétrique. La faible présence de sulfures améliore la performance de la couverture sur le court-terme, puisque l'oxygène résiduel dans la couverture sera consommé par les minéraux sulfureux présents (Romano *et al.,* 2003 ; Bussière *et al.,* 2007). Plusieurs études en laboratoire avec colonnes instrumentées ont démontré leur performance. Utilisés en tant que matériaux pour simuler des couvertures monocouches avec nappe phréatique surélevée, ils ont permis de réduire les flux d'oxygène à des valeurs inférieures à 5×10^{-3} mol/m²/an, ainsi que de diminuer de manière significative la lixiviation de métaux tels que le fer, le zinc et le cuivre. (Demers *et al.,* 2008 ; Demers *et al.,* 2009). Ils ont également été validés comme matériaux pour la construction d'une couche de rétention dans des CEBC, maintenant un degré de saturation supérieur à 85%, et limitant le flux d'oxygène atteignant les résidus hautement réactifs sous-jacents (S > 17% p/p) (Kalonji-Kambabi *et al.,* 2017 ; 2020a ; 2020b). Des essais en conditions arctiques ont confirmé leur stabilité après 8 cycles de gel/dégel dans des configurations CIEBC (couvertures isolantes à effets de barrière capillaire), avec des flux d'oxygène inférieurs aux seuils souhaités de 5,5 x 10^{-3} mol/m^2/jour. (Lessard *et al.,* 2018). À l'échelle industrielle, leur utilisation pour la construction d'une couverture monocouche lors de la restauration du parc à résidus de la mine Détour Lake (Ontario) a réduit les flux d'oxygène d'au moins 50%, malgré des variations de la nappe phréatique (Dobechuk *et al.,* 2013).

- Les résidus traités par amendements alcalins :

Les traitements alcalins consistent en l'incorporation de 5 à 10% p/p de neutralisants (calcaire broyé, GLD, matériaux alcalins de pH compris entre 12 et 13 et de faible conductivité hydraulique (compris entre 10^{-6} et 10^{-8} m/s) ou des boues de traitement de DMA par chaux) (Maurice *et al.,* 2009 ; Jia *et al.,* 2013 ; Mäkitalo *et al.,* 2014 ; Demers *et al.,* 2015a ; 2015b). Ces additifs

augmentent le potentiel de neutralisation, tamponnent le pH à des valeurs proches de la neutralité (7-8) et favorisent trois mécanismes : (i) la passivation des sulfures par précipitation de phases secondaires (oxy-hydroxydes de fer), (ii) la sorption et co-précipitation des métaux lourds (réduction de leur solubilité), et (iii) la diminution de l'activité bactérienne acidogène (Deschamps *et al.,* 2009 ; Elghali, 2018 ; Rodriguez *et al.,* 2018). Jia *et al.* (2013) ont montré que l'ajout de GLD combiné à des cendres volantes sur des résidus oxydés réduit la conductivité hydraulique et neutralise l'acidité, bien que la résistance à la compression reste faible. Demers *et al.* (2015a ; 2015b) ont validé des monocouches résidus-boues de traitement en laboratoire et à l'échelle intermédiaire, avec un haut degré de saturation limitant l'oxydation. La valorisation de ces matériaux permet une réduction quantifiée de 30 à 50% des volumes entreposés et de la taxation associée, élimine les besoins en extraction/transport (économies de 20-40% sur les coûts de restauration) et s'inscrit dans une logique de gestion zéro déchet (Aubertin *et al.,* 2015 ; Tardif-Drolet *et al.,* 2020). Cependant, leur efficacité est limitée dans la durée par l'épuisement des neutralisants (Rodriguez *et al.,* 2018).

- Résidus miniers traités par stabilisation/solidification cimentaire :

Comme les traitements alcalins, les traitements cimentaires par stabilisation/solidification (S/S) intègrent 5% à 10% de liant hydrauliques, tel que le ciment Portland, ou des ciments composés bas carbone. Ces derniers sont des ciments composés auxquels une portion de ciment Portland est substituée par des sous-produits industriels (ou ajouts minéraux) à caractère hydraulique et/ou pouzzolanique. Parmi ces sous-produits, on retrouve les cendres volantes (en anglais *fly ash* (FA)), le laitier granulé de haut-fourneau (ou scories, en anglais *ground granulated blast furnace slag* (GGBFS)), ainsi que la fumée de silice. Ces ajouts minéraux permettent de réduire l'impact environnemental lié à la production de clinker, tout en améliorant la performance du ciment grâce à leurs propriétés pouzzolaniques et hydrauliques (Thomas *et al.,* 2012). Ces liants combinent une stabilisation chimique par divers mécanismes (sorption, précipitation et complexion des contaminants dans la matrice de silicates hydratés de calcium C-S-H de pH alcalin (12-13) et une solidification mécanique (encapsulation macro et microstructurale dans la matrice cimentaire) (Deschamps *et al.,* 2006 ; Wang *et al.,* 2022). Les mécanismes d'immobilisation incluent : (i) le piégeage physique des grains réactifs lors de l'hydratation, (ii) la sorption et l'incorporation

chimique (complexion en surface, précipitation, co-précipitation) des contaminants (iii) la diminution drastique de la surface réactive eau-résidus. Elghali *et al.* (2019a) avaient démontré en cellules de terrain l'efficacité supérieure des amendements cimentaires par rapport aux amendements alcalins seuls pour stabiliser des résidus oxydés, avec une réduction de 90% des concentrations en métaux et métalloïdes grâce à ces processus combinés (piégeage physique et à la diminution de la surface réactive).

La présente thèse se concentre sur l'utilisation des amendements cimentaires bas carbone dans le cas de la restauration de sites miniers abandonnés et la stabilisation de résidus réactifs utilisés comme matériaux de recouvrement, des stratégies prometteuses mais peu explorées malgré leur efficacité démontrée en conditions contrôlées. Elle nécessite une validation à long terme, particulièrement pour les résidus oxydés complexes requérant des prétraitements chimiques et dont le comportement à long terme est difficile à prédire (Bussière & Guittonny, 2021 ; Elghali *et al.,* 2019a).

2.4 Amendements cimentaires

La présente section se focalisera sur les différents mécanismes d'hydratation et de stabilisation/solidification de différents amendements cimentaires.

2.4.1 Ciment Portland

a) Composition

Le ciment Portland ordinaire type I (GU) est un ciment largement utilisé dans le domaine minier, en particulier pour la fabrication du remblai miner en pâte cimentée (Benzaazoua *et al.*, 2002). Il est composé à environ 95% de clinker et environ 3% gypse, utilisé en tant que régulateur de prise. Les éléments chimiques composant le ciment Portland sont (la notation cimentière est mentionnée entre parenthèse) :

-Silice (SiO_2 (S))

-Chaux (CaO (C))

-Alumine (Al_2O_3 (A))

-Ferrite (Fe_2O_2 (F))

-Trioxyde de soufre (SO_3 (Š))

-Magnésie (MgO (M))

-Alkalis (dioxyde de sodium (Na_2O (N)), ou dioxyde de potassium (K_2O (K))

Le processus de fabrication du clinker mène à la formation de 4 phases minérales, composantes principales du ciment Portland auquel sera ajouté du gypse. Chaque composant joue un rôle au cours du processus d'hydratation, résumé au **Tableau 2.3** (Portland Cement Association, 2002).

Tableau 2.3 Rôle des composants du ciment et du gypse

Composé	**Formule chimique**	**Notation**	**Rôle du minéral pendant l'hydratation**
Silicate tricalcique (Alite)	$3CaO{\cdot}SiO_2$	**C_3S**	S'hydrate et durcit rapidement. Il est responsable de la prise initiale et de la résistance à court terme.
Silicate dicalcique (Belite)	$2CaO{\cdot}SiO_2$	**C_2S**	S'hydrate lentement et participe à la résistance à long-terme.
Aluminate tricalcique	$3CaO{\cdot}Al_2O_3$	**C_3A**	S'hydrate rapidement en libérant une grande quantité de chaleur (réaction exothermique). Les ciments avec de faibles proportions en C_3A sont particulièrement résistants aux sols et aux eaux contenant des sulfates.
Ferroaluminate Tétracalcique	$4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$	**C_4AF**	Il contribue à une diminution de la température de clinkérisation, à une hydratation rapide, sans réelle contribution à la résistance.
Gypse	$CaSO_4{\cdot}2H_2O$	**$C\check{S}H_2$**	Ajouté au ciment, il réagit avec le clinker pour contrôler la cinétique de réaction du C_3A

Il est possible de fabriquer différents ciments Portland, en faisant varier la proportion de leur

composition minérale. On dénombre 5 types de ciments Portland (ASTM C150/C150M, 2019) :

- General use hydraulic cement (GU) (Type I).
- Moderate sulfate-resistant hydraulic Cement (MS) ou Moderate heat of hydration hydraulic Cement (MH) (Type II)
- High early-strength hydraulic cement (HE) (Type III)
- Low heat of hydration hydraulic cement (LH) (Type IV)
- High sulfate-resistant hydraulic cement (HS) (Type V)

Le **Tableau 2.4** résume les différentes proportions des composants des différents ciments Portland:

Tableau 2.4 Composition chimique et composition des phases minérales des ciments (d'après Portland Cement Association)

Ciment	**Composition Moyenne des Oxydes (wt%)**						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Alkalis
Type I (GU)	20,5	5,4	2,6	63,9	2,1	1-4,5	0,2-1,3
Type II (MH & MS)	21,2	4,6	3,5	63,8	2,1	1-4,5	0,2-1,3
Type III (HE)	20,6	4,9	2,8	63,4	2,2	1-4,5	0,2-1,3
Type IV (LH)	22,2	4,6	5	62,5	1,9	1-4,5	0,2-1,3
Type V (HS)	21,9	3,9	4,2	63,8	2,2	1-4,5	0,2-1,3
	Composition Moyenne des Phases Minérales (wt%)						
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF			
Type I (GU)	54	18	10	8			
Type II (MH & MS)	55	19	6	11			
Type III (HE)	55	17	9	8			
Type IV (LH)	42	32	4	15			
Type V (HS)	54	22	4	13			

b) Hydratation

L'alite (C_3S), composante majeure du ciment Portland, régit les mécanismes d'hydratation. Dans le cas des remblais miniers en pâte cimentée, l'hydratation du ciment peut être divisée en deux étapes distinctes (Benzaazoua *et al.,* 2004a) :

- Étape 1 : Dissolution et début de l'hydratation des phases minérales. Cette étape est très rapide (1 - 2 min). L'alite C_3S se dissout en ions $H_2(SiO_4)^{2-}$, Ca^{2+} et OH^-. Le milieu devient fortement basique et la teneur en ions calcium augmente rapidement jusqu'à atteindre un point de saturation.
- Étape 2 : Hydratation des phases minérales et précipitation des phases secondaires hydratées à partir de la solution sursaturée en ions. Il se forme majoritairement du gel de silicate de calcium hydraté (noté C-S-H), de la portlandite (noté C-H (soit $Ca(OH)_2$)) et de l'ettringite (noté AFt).

Les principales réactions d'hydratation des phases minérales du GU peuvent être décrites par les équations chimiques suivantes (Portland Cement Association) :

$$2(CaO \cdot SiO_2) + 9H_2O \rightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 + 8H_2O + CaO \cdot H_2O \quad (2.3)$$

C_2S — C-S-H — C-H

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 3(CaO \cdot SO_3 \cdot 2H_2O) + 26H_2O \rightarrow 6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O \quad (2.4)$$

C_3A — $C\check{S}H_2$ — AFt

$$2(3CaO \cdot Al_2O_3) + 6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O + 4H_2O \rightarrow 3(4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 12H_2O) \quad (2.5)$$

C_3A — AFt — Monosulfates (AFm)

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + CaO \cdot H_2O + 12H_2O \rightarrow 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O \quad (2.6)$$

C_3A — C-H — Tetracalcium aluminate Hydraté

$$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + 6(CaO \cdot SO_3 \cdot 2H_2O) + 2(CaO \cdot H_2O) + 2H_2O \rightarrow 2(6CaO \cdot 0.5Al_2O_3 \cdot 0.5Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 16H_2O) \quad (2.7)$$

C_4AF — $C\check{S}H2$ — C-H

$$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + 2(CaO \cdot H_2O) + 10H_2O \rightarrow 6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 12H_2O \quad (2.8)$$

C_4AF *C-H* *Calcium aluminoferrite hydraté*

Les silicates de calcium (C_3S et C_2S) forment du silicate de calcium hydraté (C-S-H) de composition variable et de la portlandite (C-H) (Équation. 2.3 et Équation. 2.4). Différents C-S-H peuvent se former dépendamment du rapport Ca/Si. Leur réaction d'hydratation sont détaillées dans la littérature (Chen *et al.,* 2007 ; 2009). L'Équation. 2.5 et l'Équation. 2.6 commencent dès le contact eau - ciment. La cinétique d'hydratation est régulée par un apport de gypse. En réaction avec le gypse ($C\check{S}H_2$), il y a précipitation du $C_6A\check{S}_3H_{32}$ (trisulfoaluminate de calcium hydraté, connue sous le nom d'ettringite) (Équation. 2.4).

L'ettringite est une espèce minérale faisant partie du groupe d'Aluminate Ferrite trisubstitué (AFt). Ce minéral précipite à la surface des grains de C_3A et empêche ces derniers de s'hydrater trop rapidement. Le gypse est totalement consommé. Les aluminates restants (C_3A) vont réagir avec l'ettringite ($C_6A\check{S}_3H_{32}$ ou AFt) pour former du monosulfate d'aluminium (AFm), faisant partie du groupe des AluminoFerrite-monosubstitué (Équation 2.5). Ils réagissent aussi avec la portlandite (C-H), pour former du tetracalcium aluminate hydraté (C_4AH_{13}) (Équation 2.6). L'hydratation des C_4AF (Équation 2.7 et Équation 2.8) est assez similaire à celle des C_3A. En réaction avec le gypse, il se forme de l'ettringite, où l'aluminium est partiellement remplacé par le fer (Équation 2.5). En réaction avec la portlandite, il se forme du calcium aluminoferrite hydraté (C_6AFH_{12}) (Équation 2.8).

La présence de certaines espèces chimiques peut affecter la cinétique de réaction d'hydratation du C_3S et du C_3A. En effet, il a été observé que certains ions métalliques tels que Cu^{2+}, Pb^{2+} et Cr^{3+} peuvent accélérer l'hydratation des C_3S (par consommation des ions calcium et décomposition de C_3S), par opposition aux ions Zn^{2+} (Chen *et al.,* 2007). Les ions Zn^{2+} peuvent inhiber les réactions d'hydratation des grains C_3S et C_3A par précipitation en zincate de calcium ($CaZn_2(OH)_6\,2H_2O$) ou par la formation d'un film amorphe $Zn(OH)_2$ à leur surface. L'hydratation est alors retardée (Chen *et al.,* 2007, 2009 ; El Khessaimi *et al.,* 2022). Le cadmium et le plomb peuvent également précipiter en $Cd(OH)_2$ et $Pb(OH)_3$ respectivement à la surface des grains de ciment, résultant d'une inhibition des réactions d'hydratation mais aussi d'une diminution de la

résistance à la compression (El Khessaimi *et al.,* 2022).

c) Stabilisation

Les métaux lourds peuvent être immobilisés par incorporation dans les produits d'hydratation du ciment Portland, tels que le silicate de calcium hydraté C-S-H, l'ettringite (AFt) et le monosulfate (AFm) (Chen *et al.,* 2009 ; Guo e*t al.,* 2017 ; El Khessaimi *et al.,* 2022). Les C-S-H, ont la capacité d'immobiliser les ions métalliques dans leur structure cristalline via différents mécanismes chimiques et physiques. D'une microporosité élevée, le C-S-H offre une grande surface spécifique. Cela permet ainsi d'augmenter la capacité de liaison et donc d'immobilisation des métaux. La **Figure 2.1** présente les différents sites d'immobilisation autour de la structure des gels C-S-H. Les cations métalliques peuvent complexer à leur surface et être fixés par absorption (site 1, Figure 2.1) ou se retrouver piégés dans la structure inter-couches du C-S-H (site 2, Figure 2.1). Ils peuvent également se substituer au calcium Ca et à la silice Si, à la surface des feuillets de C-S-H (site 3, Figure 2.1).

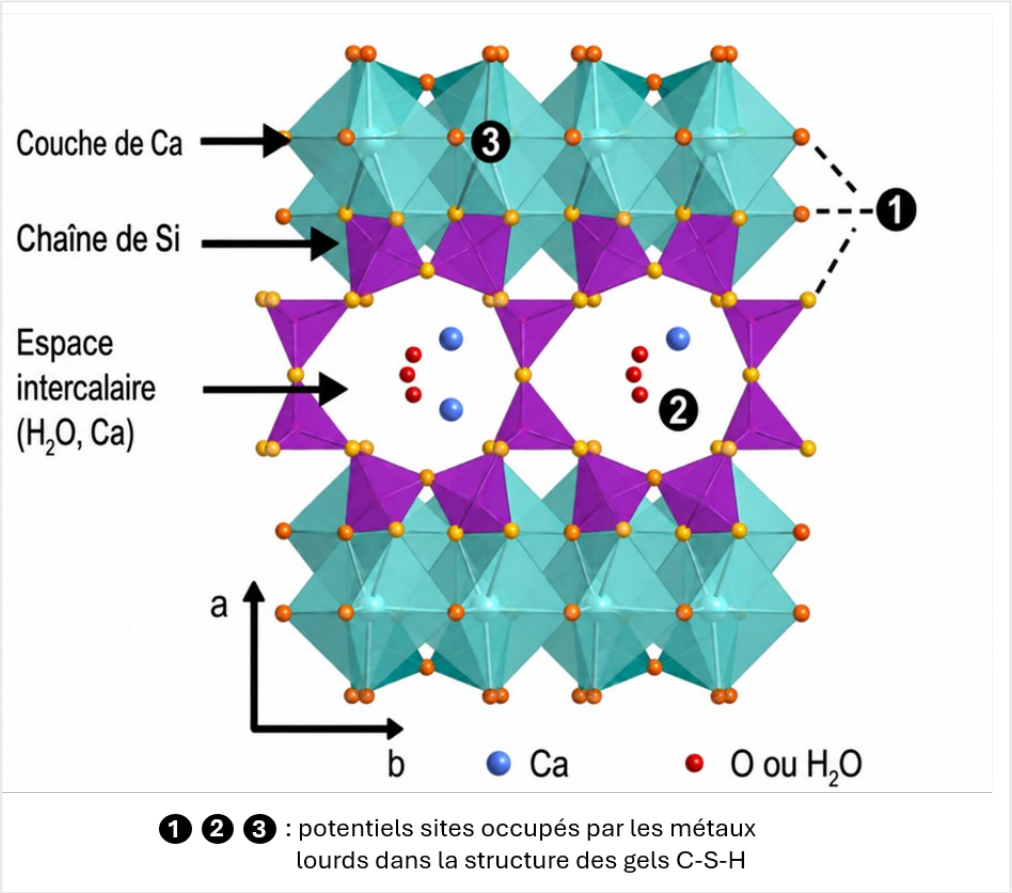


Figure 2.1 Schéma de la structure des C-S-H et des potentiels sites occupés par les métaux lourds après immobilisation (Vaspa *et al.,* 2014, adapté de Guo *et al.,* 2017)

De nombreux ions métalliques peuvent aussi se retrouver piégés par substitution dans l'ettringite. Sa structure composée d'ions $Ca^{2+,}$ Al^{3+}, SO_4^{2-} permet de nombreuses substitutions. Les cations divalents tels que Cd^{2+} et Pb^{2+} peuvent se substituer aux Ca^{2+}, les cations trivalents peuvent se substituer aux Al^{3+} et les oxyanions, aux ions SO_4^{2-} (El Khessaimi *et al.,* 2022). Les possibles substitutions d'ions métalliques dans la structure cristalline de l'ettringite sont présentées au **Tableau 2.5**. Cependant, il a été démontré que la substitution des oxyanions aux ions sulfates formait des ettringites substituées moins stables. La stabilisation des oxyanions est donc un processus réversible, en particulier lorsque l'ettringite substituée est exposée à un milieu de lixiviation à forte concentration en sulfates SO_4^{2-}, où les oxyanions peuvent être remplacés (Guo *et al.,* 2017).

Tableau 2.5 Possibles substitutions d'ions métalliques dans la structure cristalline de l'ettringite (d'après El Khessaimi et al., 2022)

Ettringite hydratée	Site Ca^{2+}	Site Al^{3+}	Site SO_4^{2-}
Ions de substitutions	Cd^{2+}, Co^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}	Cr^{3+}, Si^{3+}, Ni^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ti^{3+}, Mn^{3+}	$B(OH)_4^-$, CO_3^{2-}, OH^-, CrO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, SeO_4, VO_4^{3-}, BrO_3^-, NO_3^-, MoO_4^{2-}, ClO_3^-, SO_3^{2-}, IO_3^-

Les monosulfates d'aluminium (AFm) ont une structure lamellaire avec un groupe sulfate dans la couche intermédiaire, qui pourrait également être remplacé par des oxyanions. Les monosulfates substitués semblent garantir une meilleure stabilisation des oxyanions que les ettringites substituées (Guo *et al.,* 2017).

La matrice cimentaire est un milieu fortement alcalin. On retrouve la présence d'ions Ca^{2+} et OH^- dans la solution. Généralement, la phase aqueuse du mélange ciment-eau a souvent un pH alcalin de l'ordre de 12, variant en fonction de la composition du ciment. De plus, l'augmentation du pH favorise la précipitation des métaux dissous sous formes d'oxydes et hydroxydes métalliques, dont les oxy-hydroxydes de fer. Ces minéraux secondaires peuvent réagir avec d'autres espèces chimiques contenues dans la matrice, telles que les composants du ciment, pour une précipitation plus complète. On parle de co-précipitation. Ils peuvent aussi précipiter à la surface des minéraux sulfureux, entrainant ainsi leur passivation (micro-encapsulation). La formation d'un revêtement d'oxy-hydroxydes de fer permet donc de réduire la surface réactive des minéraux sulfureux. Ainsi, les interactions entre le dioxyde, l'eau et les minéraux sulfureux sont limitées (Pérez- López *et al.,* 2007). Guo *et al.,* (2017), ont étudié la stabilité des phases métalliques nouvellement formées. Généralement les métaux lourds précipitent sous formes d'hydroxydes, carbonates, sulfates et silicates. Dépendamment du métal, il se forme différentes phases métalliques co-existantes dans la matrice cimentaire. Les auteurs nomment ce phénomène « multi-phase immobilisation ». Ces diverses phases métalliques ont des capacités de stabilisation différentes, certaines pouvant rester stables en milieu acide. Leur stabilité est un facteur clé afin de

réduire la dissolution et la migration des contaminants. Les phases porteuses de métaux lourds ayant une plus forte résistance à l'acidité, ont de meilleure capacité d'immobilisation. Par conséquent, il est important de comprendre le processus de formation des phases les plus stables afin d'améliorer l'effet d'immobilisation des méthodes de stabilisation.

2.4.2 Ciments composés

Afin de réduire l'empreinte carbone du GU, de nombreux matériaux cimentaires supplémentaires (MCS) peuvent être utilisés pour en substituer une portion. Parmi ces MCS, sont généralement utilisés le laitier de haut-fourneau, la cendre volante ou la fumée de silice. Cependant, la disponibilité de ces sous-produits industriels peut varier, dépendamment des régions. En effet, les quantités de laitier (ou scories) et de cendres volantes disponibles dans le monde représentent 10% et 30% de la quantité de ciment produite, respectivement (Scrivener *et al.,* 2018). Ces quantités ne pourront pas répondre à la demande en MCS toujours plus importante. De plus, afin de réduire les émissions de CO_2, l'acier est de plus en plus recyclé et de nombreux pays adoptent une politique de fermeture des centrales électriques au charbon, mettant en doute la disponibilité du laitier et des cendres volantes dans le futur. De nouveaux MCS sont alors utilisés, tels que les argiles kaoliniques calcinées (en anglais *calcined clays* or *metakaolin*) ou du calcaire finement broyé, également appelé « fillers calcaire » (en anglais *limestone fillers*) (Scrivener *et al.,* 2018 ; Skibsted *et al.,* 2019). Le calcaire est disponible en grande quantité dans la couche terrestre. Cependant, le manque de propriétés cimentaires ou pouzzolaniques du calcaire finement broyé ne permet pas de substituer plus de 15% du ciment Portland par ce matériel alternatif (Panesar *et al.,* 2020).

Les MCS sont sélectionnés pour leurs propriétés hydrauliques et/ou pouzzolaniques. Les matériaux à réactivité pouzzolanique ont des propriétés hydrauliques latentes. Afin que débute l'hydratation de ces derniers, il est nécessaire d'avoir recours à une activation. Cette activation peut être chimique (ajout d'activateurs alcalins, sulfatiques), mécanique (augmentation de la finesse par broyage), thermique (augmentation de la température de cure) ou un mélange de ces activations. L'activation des MCS dépend des propriétés des matériaux (structure (amorphe, cristalline), composition chimique, composition minéralogie, finesse (surface spécifique)) (Peyronnard *et al.,*

2011a ; Thomas, 2013). Les MCS cités précédemment, ont montré d'excellente réactivité pouzzolanique avec le ciment Portland (**Tableau 2.6**). En effet, au cours de l'hydratation du GU, la portlandite formée ou la chaux présente, joue le rôle d'activateur chimique alcalin. Ainsi l'hydratation des MCS peut débuter.

Tableau 2.6 Propriétés pouzzolaniques et hydrauliques des ajouts cimentaires

Ajouts minéraux	Propriété pouzzolanique	Propriété hydraulique latente	Teneur en calcium
GGBFS	Faible	Élevée	Forte > 30%
Fly Ash class C	Moyenne	Moyen-Faible	
Fly Ash class F	Élevée	Nulle	
Metakaolin	Très élevée	Nulle	
Fumée de silice	Très élevée	Nulle	Faible < 1%

a) Composition

La composition chimique typique et la structure minéralogique des principaux ajouts cimentaires, sont détaillées dans le **Tableau 2.7** et la **Figure 2.2**.

Tableau 2.7 Composition chimique moyenne et structure minéralogique des ajouts minéraux (d'après Thomas, 2013)

Matériaux cimentaires	Composition chimique (wt%)					Structure physique
	CaO	SiO_2	Al_2O_2	MgO	Fe_2O_3	
GGBFS	35	36	10	14	0,5	Ca-Al-Si-Mg vitreux
Fly Ash class F	1,5	56	28	0,9	6,8	Al-Si vitreux, phase cristalline inerte
Fly Ash class C	30	32	18	5,2	5,2	Ca-Al-Si vitreux, Ca-Al vitreux, C_3S, C_2S, C, MgO cristalline et chaux
Fumée de silice	0,58	97	0,52	0,13	0,14	Silicate vitreux
Metakaolin	0,05	52	45	0	0,6	Al-Si (pas de forme cristalline)

La **Figure 2.2** présente les positions relatives du ciment Portland, des cendres volantes, du laitier, de la fumée de silice et du métakaolin dans le diagramme ternaire de phases CaO-Al_2O-SiO_2

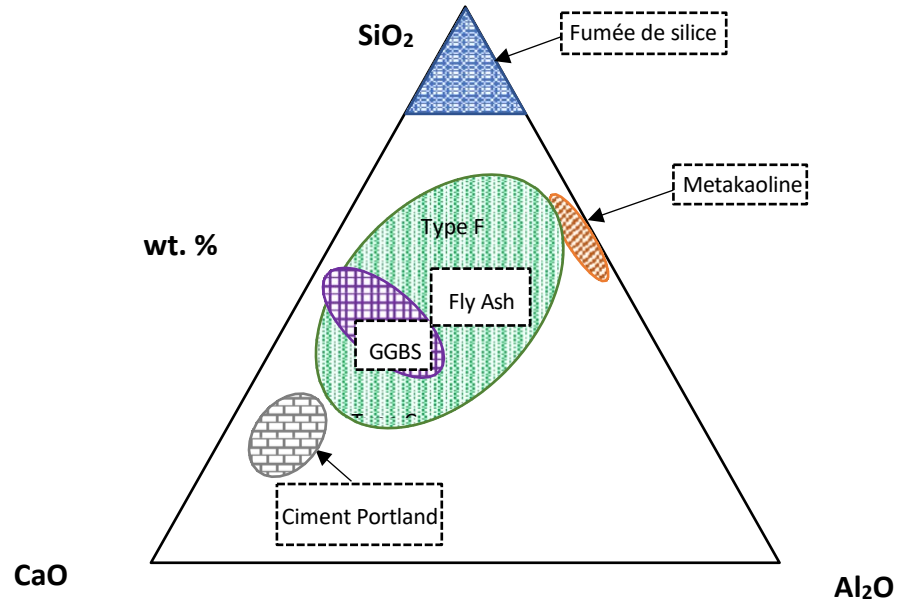


Figure 2.2 Diagramme ternaire CaO-Al_2O_3-SiO_2 des matériaux cimentaires complémentaires (adapté de Panesar *et al.,* 2020)

b) Hydratation

L'hydratation des ciments composés est différente selon la nature des matériaux. Les processus d'hydratation des MCS sont complexes. Ils dépendent de la composition minéralogique des ajouts minéraux et de leur réactivité (Scrivener *et al.,* 2015). Les MCS sont composés des mêmes éléments chimiques que le ciment Portland. Les principaux oxydes, étant la chaux CaO, SiO_2, AlO_3, MgO et Fe_2O_3, seul leur proportion et donc les minéraux les constituants sont différents (**Tableau 2.7**). De ce fait, les produits d'hydratation sont similaires. Les ciments au laitier forment principalement du gel de silicate de calcium hydraté (C-S-H) à stœchiométrie variable (rapport Ca/Si variable), de la portlandite (C-H), les monosulfoaluminates de calcium (AFm), l'ettringite ou trisulfoaluminate d'aluminium (AFt) et d'autres espèces telles que l'aluminate de calcium hydraté (C_4AH_{13}). Pour les MCS riches en alumine (par exemple les cendres volantes ou le métakaolin, une partie de l'aluminium est introduite dans la structure des C-S-H pour former du calcium alumino-silicate hydraté (noté C-A-S-H). La formation de portlandite, d'ettringite de monoaluminate de sulfate peut varier (Mejdi, 2019). Les produits d'hydratation des ciments composés sont résumés au **Tableau 2.8**.

Tableau 2.8 Principaux produits d'hydratation des ciments composés

Ciments	Produits d'hydratation
GU- GGBFS	C-S-H, C-H, AFt, AFm
GU - FA	C-A-S-H, C-H
GU - CC	C-A-S-H, C-H, AFt

c) Stabilisation

Les hydrates étant similaires à ceux formés par le ciment Portland, les mécanismes de stabilisation chimique et physique sont les mêmes. Les C-S-H et l'ettringite ont la capacité de piéger les ions métalliques dans leur structure cristalline. Les phases C-A-S-H ont une structure et une composition chimique très variables, qui peuvent être exprimées par le rapport Ca/(Si/Al). Elles ont un taux élevé d'absorption et la capacité d'immobiliser dans leur structure cristalline divers ions métalliques, tels que As, Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ni, Pb, Sr et Zn (Baldermann *et al.,* 2021 ; 2022).

2.4.3 Autres ciments

Les ciments alcali-activés (en anglais *alkali-activated cement* (AAC)) incluant les géopolymers (GP) et les laitiers activé alcali (en anglais *alkali-activated slag* (AAS)), résultent de la réaction d'aluminosilicates (matériau riche en Si-Al, tel que le metakaolin pour les GPs, ou riche en Ca-Si, tel que le laitier pour les AAS) avec une solution alcaline, offrant une durabilité élevée et une empreinte carbone réduite par rapport au ciment Portland (El Khessami *et al.,* 2022 ; Guo *et al.,* 2017). Ces systèmes forment des gels C-S-H et phases AFm immobilisant les contaminants, mais ne seront pas abordés dans la présente étude qui se concentre sur les liants hydrauliques bas carbone traditionnels à base de laitier.

Les ciments spéciaux, tels que les ciments d'aluminates de calcium (CAC) et sulfoaluminates de calcium (CSA), sont développés pour des applications spécifiques grâce à leur

composition minéralogique unique offrant une prise rapide, une résistance aux températures extrêmes et aux attaques chimiques (Kurdowski, 2014). Lors de leur hydratation, ils forment principalement de l'ettringite et du monosulfoaluminate de calcium hydraté ($C_4AŠH_{12}$), phases capables de piéger les ions métalliques par substitution cristalline (par exemple les ions Cr^{3+}, Fe^{3+} remplaçant les ions Al^{3+} ou les oxianions comme CrO_4^{2-} substituant SO_4^{2-}) (El Khessami *et al.,* 2019).

2.5 Exemples de stabilisation chimique des résidus miniers par amendement cimentaire

De nombreuses études ont rapporté des résultats prometteurs d'immobilisation par amendement cimentaire des métaux lourds contenus dans les résidus miniers. Yilmaz *et al.* (2010) ont étudié l'efficacité du ciment Portland pour la stabilisation de résidus miniers contaminés. Ces résidus miniers issus d'une exploitation aurifère, ont été enrichis en métaux par l'ajout de sels métalliques, les sels étant du nitrate de chrome, du nitrate de cadmium, du nitrate de plomb, du sulfate de cuivre et du sulfate de zinc. Deux ratios de ciment Portland, 10 wt% et 20 wt%, ont été utilisés pour réaliser les échantillons de résidus stabilisés. Après 28 jours de cure, les échantillons ont été broyés (entre 1-2 mm et > 2 mm) et soumis au test TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure). Les lixiviats analysés ont montré que pour 10 wt% de ciment, les concentrations en Cr, Cu, Pb et Zn étaient en dessous des critères de la réglementation de l'U.S. Environmental Protection Agency (EPA), à l'exception de la concentration en Cd, qui était au-dessus des limitations. Les concentrations étaient comprises entre 1,85 et 2 mg/L, la limite étant de 1 mg/L. Ainsi pour des résidus miniers contenants des concentrations élevées en cadmium, un ajout de ciment Portland supérieur à 10% permettrait de stabiliser efficacement ce métal. Les échantillons préparés avec 20 wt% de ciment respectaient les limites de concentrations en métaux.

Concernant les ciments composés, Benzaazoua *et al.* (2006) ont comparé l'efficacité d'un liant à base de ciment Portland (GU-HS 50/50) et d'un liant à base de laitier (GU-GGBFS 20/80) dans la stabilisation de résidus miniers hautement réactifs. Les résidus étaient composés à 23% de soufre et leur teneur en sulfure s'élevait à environ 40% (majoritairement de la pyrite). Les liants ont été ajoutés à des ratios de 2 wt%, 5 wt% et 7 wt%. Dans cette étude, la procédure de lixiviation par précipitation synthétique (SPLP) a été choisie pour tester la lixiviation des résidus stabilisés.

Pour cet essai, les échantillons ont été broyés et tamisés (2,36-9,5 mm). De manière générale, l'ajout de liant hydraulique a permis de réduire de manière significative la mobilité des métaux des résidus en ce qui concerne le zinc et le manganèse, passant de 0,99 ppm à des valeurs inférieures à 0,02 ppm pour le zinc, et à 0,75 ppm à des concentrations inférieures à 0,01 ppm pour le manganèse. Ces valeurs respectent la limite de rejet réglementée au Québec. Pour les deux liants utilisés (GU-HS 50/50 ou GU-GGBFS 20/80), l'ajout de seulement 2% de liant hydraulique a été suffisant pour minimiser la lixiviation de Zn et Mn.

Les ciments à base de cendres volantes, ont également présenté de très bonnes capacités à immobiliser les contaminants. Elghali *et al.* (2019a) ont étudié l'efficacité d'un ciment GU et d'un ciment à base de cendre volante (GU-FA 50/50) comme amendement cimentaire sur des résidus oxydés. Des cellules, de forme tronquée de pyramide inversé, de dimensions 4m de long, 4m de large et 0,3m de profondeur, ont été construites sur le parc à résidus miniers. Le pourcentage en ciment était de 5 wt% pour les deux liants. Les lixiviats récoltés pendant deux ans ont montré une augmentation du pH, initialement à 4,3, pour atteindre 8,8 avec le ciment à base de cendre volante et 10,3 avec le ciment GU. Les deux ciments ont montré une efficacité similaire en termes de stabilisation des résidus miniers oxydés. Les concentrations en métaux et métalloïdes (Co, Cu, Mn, Fe, Zn et Al) étaient inférieurs aux recommandations environnementales. Néanmoins, l'efficacité sur le long terme de ces deux amendements doit être évaluée.

Les ciments à base de metakaolin (en anglais *Lime Calcined Clay Cement* (LC^3)) pourraient montrer un bon potentiel pour la stabilisation des métaux lourds. En effet, la formation de gels C-A-S-H, d'ettringite et de portlandite, permettrait de stabiliser les ions métalliques selon les différents mécanismes détaillés précédemment. De plus, un affinement des pores de la microstructure a été observé lors de l'hydratation, ce qui améliorerait la capacité d'encapsulation physique (Scrivener *et al.*, 2018). L'étude menée par Reddy *et al.* (2019), a montré que le ciment LC^3 avait une meilleure efficacité d'immobilisation du zinc que le GU. Cependant, peu de travaux de recherches ont été menés, en particulier dans le cas des rejets miniers.

Parmi les ciments alcali-activés, le GGBFS activé au MgO a fait l'objet de plusieurs études. Jin *et al.* (2014) ont trouvé que le MgO était l'activateur le plus efficace en termes de développement de résistance mécanique et d'immobilisation des sols contaminés (immobilisation

de Pb et Zn). Sarkkinen *et al.* (2019) ont comparé l'efficacité de stabilisation du GGBSF activé au MgO et du GU. Les résultats de cette étude menée sur des résidus miniers hautement sulfureux (58% de sulfures de fer), ont montré que l'AAC était plus efficace concernant la stabilisation de As, Cr, Cu, Mo, Ni, Se, Cl et SO_4. Le dosage en liant était de 10 wt% pour les deux liants.

Enfin, Kiventera *et al.* (2019) a utilisé un ciment de type sulfoaluminate de calcium-belite pour stabiliser des résidus miniers riches en sulfates. Les résidus utilisés pour ces essais contenaient de nombreux contaminants (As, Cr, Cu, Ni, Mn, Zn, V, Sb, Pb, Ba, et des sulfates). L'étude a montré que la formation d'ettringite et de monosulfate a permis de les immobiliser par stabilisation chimique, mais aussi par encapsulation physique dans la matrice cimentaire formée. Cependant, une bonne immobilisation des sulfates a été obtenue avec des teneurs en liants supérieurs à 50 wt%. Des résultats d'études supplémentaires sur la stabilisation et la solidification des résidus miniers par divers amendements cimentaires sont résumés dans le **Tableau A.1** (**Annexe A**).

2.6 Propriétés hydrogéotechniques des résidus cimentés

Les résidus cimentés destinés aux recouvrements monocouches doivent satisfaire des critères stricts de performance, tels qu'une résistance mécanique élevée pour supporter les potentielles charges (passage de véhicules, constructions), une faible conductivité hydraulique saturée pour limiter l'infiltration d'eau vers les résidus réactifs sous-jacents, ainsi qu'une capacité de rétention d'eau élevée pour maintenir un degré de saturation supérieur à 85%. L'évaluation de la résistance aux attaques sulfatiques est également essentielle.

L'ajout d'amendement cimentaire améliore significativement les propriétés mécaniques des résidus miniers. Belem *et al.* (2000) ont rapporté des résistances à la compression uniaxiale de 2500 à 3500 kPa après 90 jours de cure pour des remblais à base de ciment au laitier (20GU/80GGBFS) pour des dosages en liant compris entre 4,5 et 6% sur résidus contenant 5% à 16% de soufre, contre moins de 1000 kPa avec du ciment GU seul ou du ciment à base de cendre volante. Ce gain résultait de la formation supplémentaire de gels de silicates de calcium hydratés par réaction pouzzolanique du laitier avec la portlandite.

La cimentation réduit la conductivité hydraulique saturée des résidus d'un facteur 10 à 100 selon le type de liant, la teneur et le temps de cure. Cette diminution progressive s'explique par

l'affinage des pores lors de l'hydratation et de la précipitation minérale. Godbout *et al.* (2007) ont démontré que les remblais à base de laitier atteignent les conductivités hydrauliques saturées les plus faibles grâce à une microporosité plus développée, corrélée positivement à la résistance à la compression uniaxiale. Des résultats similaires ont été observés par Ouellet (2006). L'hydratation augmente aussi la succion des résidus cimentés, améliorant leur capacité de rétention en eau sous conditions non saturées. Cette évolution est liée à la formation des phases hydratées et doit intégrer les effets de retrait chimique et de dessiccation endogène (Belem *et al.,* 2001, Simms *et al.* 2006).

Enfin, l'encapsulation physique constitue l'un des mécanismes fondamentaux de la stabilisation/solidification des résidus miniers. Les contaminants sont incorporés au sein d'une matrice cimentaire imperméable qui empêche leur contact avec l'eau et l'oxygène, limitant ainsi l'oxydation des minéraux sulfureux et la lixiviation des métaux lourds.

Parmi les propriétés citées, la perméabilité de cette matrice et sa résistance mécanique sont les deux paramètres critiques déterminant l'efficacité des traitements cimentaires, et par conséquent, l'efficacité de la couche de résidus cimentés à agir comme barrière à l'infiltration. La conception d'un recouvrement de faible perméabilité requiert une conductivité hydraulique saturée inférieure à 10^{-9} m/s, pour limiter efficacement l'infiltration de l'eau dans les résidus sous-jacents (Aubertin *et al.,* 2016). Afin de garantir l'intégrité de la matrice cimentaire et d'évaluer la capacité du recouvrement à supporter une charge, une résistance à la compression uniaxiale supérieure à 1 MPa a été retenue. Cette valeur, basée sur la capacité portante de conception des sols bien compactés (entre 300 et 700 kPa), inclut une marge de sécurité (ACI, 2013). Le facteur de sécurité de 1,4, appliqué dans le cadre de cette étude, permet de tenir compte des potentielles dégradations propres au contexte des résidus miniers entreposés en surface (variabilité minéralogique et chimique, exposition aux conditions atmosphériques, oxydation des sulfures…). Ces propriétés sont étroitement liées à la microstructure de la matrice, caractérisée par sa porosité totale et la distribution de la taille des pores, qui évolue avec le degré d'hydratation du liant. Plusieurs relations empiriques établissent des corrélations directes entre la résistance à la compression uniaxiale, la porosité et la conductivité hydraulique saturée, mais ne seront pas détaillées ici (Li & Aubertin, 2003 ; Fall *et al.,* 2009 ; Ouellet *et al.,* 2006).

2.7 Paramètres influençant les réactions d'hydratation

L'efficacité finale du traitement par amendement cimentaire dépend des processus d'hydratation, modulés par des paramètres intrinsèques (composants du mélange cimentaire – résidus miniers, eau de mélange, liant hydraulique) et extrinsèques (conditions de fabrication et environnementales).

2.7.1 Propriétés des résidus miniers

Pour les résidus miniers, on distingue :

- **La distribution granulométrique**

Les particules fines (< 20 μm) augmentent la surface spécifique, retenant davantage d'eau et nécessitant plus de liant pour une cimentation complète, ce qui peut réduire la résistance mécanique. Fall *et al.* (2005) ont montré que retirer les fines entre 30 et 55% massique améliore la résistance à la compression uniaxiale. Kesimal *et al.* (2003), avaient observé des tendances similaires pour des teneurs en fines comprises entre 20-30wt.%. Cependant, la séparation granulométrique par hydrocyclone n'est pas réaliste sur sites abandonnés.

- **Densité relative des grains solides D_r**

Une densité relative élevée des résidus augmente la consommation volumique de liant pour un pourcentage massique donné. En effet, le pourcentage volumique de liant est proportionnel à D_r (Belem & Benzaazoua, 2008). Il a été observé, que pour un même pourcentage massique en liant, l'augmentation de la densité des résidus donne généralement au remblai minier en pâte cimentée une meilleure résistance mécanique. Cette augmentation est due à une consommation en liant plus élevée (en volume) (Fall *et al.,* 2004 ; 2005). Une densité très élevée peut donc amener à des coûts en liant considérables (Belem & Benzaazoua, 2008).

- **Teneurs en sulfures et sulfates**

Les sulfures augmentent la densité relative et la résistance mécanique mais posent un risque géochimique si oxydés. À degré de saturation supérieur à 85%, la diffusion d'oxygène est limitée (Fall *et al.,* 2004). Les sulfates solubles (1000-12000 ppm) inhibent l'hydratation à court terme (≤

8000 ppm) mais provoquent des attaques expansives à long terme via ettringite (Benzaazoua *et al.,* 2004a). L'American Concrete Institute (2004) classe les expositions sulfatiques et recommande des ciments adaptés (par exemple, les ciments de type V, à base de laitier ou à base de cendres volantes pour des teneurs en sulfates comprises entre 1500 et 10000 mg/L).

- **Autres ions métalliques**

Les ions Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+} et Cr(VI) inhibent l'hydratation initiale par précipitation de phases (zincate de calcium, hydroxydes) en surface des grains de ciment. Les ions chlorure, peuvent réagir et dissoudre la portlandite, rendant la matrice plus sensible aux attaques des sulfates et en créant ainsi une structure plus poreuse (El Khessaimi *et al.,* 2022 ; Nehdi *et al.,* 2007).

2.7.2 Propriétés des liants hydrauliques

Pour le liant hydraulique, les paramètres sont :

- **Composition chimique**

Les ciments composés enrichis en SiO_2, Al_2O_3 et Fe_2O_3 (laitier, cendres volantes) développent une durabilité supérieure par réactions pouzzolaniques consommant la portlandite pour former des gels C-S-H additionnels, phase minérale responsable du gain de résistance (Peyronnard *et al.,* 2011b). Un effet favorable de cette consommation est une diminution de la disponibilité en portlandite pouvant réagir pour former de l'ettringite. Les ciments composés sont généralement plus résistants aux attaques sulfatiques (Tariq *et al.,* 2013 ; Sahi, 2016 ; Sarkkinen *et al.,* 2019). Il est possible de créer des combinaisons d'ajouts minéraux (et modifier les teneurs en CaO, SiO_2, Al_2O_3 et Fe_2O_3), afin d'améliorer les propriétés du liant. On peut également ajouter des activateurs de réaction pouzzolane, tels que la chaux (CaO), ou la poussière de four de cimenterie (en anglais cement kiln dust (CKD)) d'améliorer les performances du ciment (Tariq *et al.,* 2013, Peyronnard *et al.,* 2011a ; 2011b). Néanmoins, certaines études ont montré qu'il n'existe pas de liant idéal, garantissant la performance de la matrice cimentaire formée. En effet, un liant peut être efficace dans la stabilisation d'un résidu minier et inefficace pour un autre. Il est essentiel de faire des essais préliminaires, pour trouver la recette optimale selon les propriétés physico-chimiques des résidus miniers, les conditions de fabrication, l'environnement et le prix (Benzaazoua *et al.,* 2002 ; 2004a).

Enfin, le choix du liant, dépend également de sa disponibilité et de la quantité requise.

- **Granulométrie du liant**

La granulométrie du ciment joue également un rôle important dans le processus d'hydratation, en particulier dans la cinétique d'hydratation. Les ciments à granulométrie fine (diamètre de la particule médiane d_{av} =10 μm) ont une plus grande surface spécifique (surface spécifique de Blaine comprise entre 400 et 600 m^2/kg), conduisant à une dissolution plus complète et à la formation davantage de phases hydratées (Qi *et al.,* 2019). Une finesse élevée accélère l'hydratation initiale et le gain de résistance à court terme (Gong *et al.,* 2023).

- **Proportion de liant**

De nombreuses études ont montré que l'ajout de liant hydraulique était proportionnel au gain de résistance mécanique et à la diminution de la conductivité hydraulique saturée (Benzaazoua *et al.,* 2002 ; 2004a ; Fall *et al.,* 2009 ; Qi *et al.,* 2018). L'effet bénéfique de l'augmentation du pourcentage de liant, peut être attribué à la précipitation d'une quantité plus importante de produits d'hydratation, responsables du gain de résistance et favorisant un affinement des pores et une réduction de la porosité totale (Fall *et al.,* 2009). Cependant, plus le pourcentage de liant sera important, plus le coût de la restauration sera élevé. Il est nécessaire d'optimiser les recettes du mélange (résidus, liant et eau de mélange), afin de réduire la quantité de liant, tout en assurant des performances optimales de la matrice cimentaire.

2.7.3 Propriétés l'eau de mélange

Pour l'eau de mélange, les paramètres sont :

- **Rapport eau/liant**

Le rapport (massique ou volumique) eau-ciment (e/c) peut affecter l'hydratation du ciment et donc la microstructure de la matrice. Une trop faible quantité d'eau aura un effet négatif sur l'hydratation du ciment. Une hydratation complète nécessite un rapport e/c théorique d'environ 0,4 (Lin *et al.,* 2009). Le ratio (e/c) influe principalement sur la cinétique d'hydratation, et donc sur le développement des propriétés de la matrice (Fall *et al.,* 2009). Un rapport e/c faible accélère

l'hydratation mais n'aura pas d'effet sur le long terme alors qu'un rapport élevée/c conduit à un degré d'hydratation plus important pour un temps de cure plus long (Lin *et al.,* 2009). Cependant, l'ajout d'une trop grande quantité d'eau augmente la porosité capillaire de la matrice, ce qui peut nuire à l'acquisition de résistance mécanique (Qi *et al.,* 2019).

- **Composition chimique**

Les propriétés chimiques de l'eau de mélange (pH, Eh, concentrations en ions SO_4^{2-} et Ca^{+}) peuvent affecter le processus d'hydratation du liant négativement ou positivement. En effet, l'eau peut avoir le rôle de retardateur de prise si elle est riche en sulfates, comme les eaux du procédé minier. Elle peut aussi contribuer à l'augmentation ou la baisse de la résistance mécanique par la précipitation des sulfates (Benzaazoua *et al.,* 2002 ; 2004a). En effet, à long terme, ces sulfates peuvent réagir avec les produits d'hydratation et être la source de la précipitation de phases expansives telles que l'ettringite (attaque sulfatique) réduisant la résistance de la matrice (Benzaazoua *et al.,* 2004a ; Ouellet *et al.,* 2006). Comme il a été mentionné précédemment, l'influence de l'eau peut être limitée dépendamment du type de liant utilisé, certains ciments étant plus résistants aux sulfates dissouts dans l'eau que d'autres. Li *et al.* (2015) ont observé une diminution de résistance des remblais miniers en pâte cimentée dont le liant utilisé était le GU, proportionnelle à la concentration en sulfate ferreux (5000-25000 ppm). Cet effet négatif était dû à l'inhibition de l'hydratation du ciment lors de la réaction des ions sulfates avec le C_3A, formant de l'ettringite à la surface des grains de C_3A non hydratés. Cet effet négatif s'explique par l'inhibition de l'hydratation du ciment résultant de la réaction des ions sulfates avec le C_3A, conduisant à la formation d'ettringite à la surface des grains de C_3A non hydratés. Par ailleurs, l'incorporation des sulfates lors de la précipitation des C-S-H favorise la formation de phases de faible résistance. La précipitation de minéraux expansifs, en particulier l'ettringite, contribue également à la diminution de la résistance mécanique.

Outre les sulfates, les thiosels ou les ions chlorures présents dans l'eau interstitielle des résidus miniers peuvent affecter l'efficacité des traitements par solidification/stabilisation. Les thiosels, comme les thiosulfates ($S_2O_3^{2-}$) et les tetrathionates ($S_4O_6^{2-}$) sont des sels de soufre résultant de l'oxydation incomplète de minéraux sulfureux. En tant qu'espèces intermédiaires du soufre, ils sont

considérés comme métastables et présentent une forte dépendance vis-à-vis du pH et de la température (Vongporm, 2008 ; Miranda-Trevino, 2013 ; Schudel *et al.,* 2023). Ces thiosels peuvent s'oxyder, contribuant ainsi à la baisse du pH et, par conséquent, à l'acidification de la matrice cimentaire dans le cas d'un traitement (Yanful *et al.,* 2004).

Quant aux ions chlorures, leurs concentrations élevées dans l'eau interstitielle peuvent résulter de l'épandage de sels de déneigement sur les routes ou de l'ajout de sels aux eaux de traitement, ainsi que de leur accumulation lors du recyclage et du traitement des eaux de précédé, pratiques couramment utilisées dans les sites miniers au nord du Canada (Costis *et al.,* 2021). Les chlorures peuvent également provenir d'apports naturels associés à des eaux souterraines profondes très salines (Cochan *et al.,* 2019). Des études antérieures sur des remblais miniers en pâte cimentée ont montré que la présence de chlorures peut améliorer la résistance à un stade précoce, mais nuire aux performances mécaniques à long terme. En effet, les chlorures peuvent réagir avec le remblai en pâte pour former du chloraluminate de calcium hydraté ($Ca_4Al_2O_6Cl_2 \cdot 10H_2O$), une phase expansive susceptible de dégrader la structure du remblai (Xu *et al.,* 2022 ; Keskin *et al.,* 2025). Dans l'ensemble, les concentrations élevées de ces espèces dissoutes dans l'eau interstitielle laissent présager des réactions possibles pouvant influencer l'évolution de la matrice cimentée.

2.7.4 Autres paramètres

La température de cure constitue un paramètre clé. Une élévation de la température favorise l'activation thermique des matériaux cimentaires secondaires (MCS) à caractère pouzzolanique, ce qui intensifie les réactions pouzzolaniques entre la portlandite et les MCS et conduit à la formation de gel C-S-H secondaire. Cela se traduit par une augmentation de la résistance mécanique et une réduction de la porosité de la matrice cimentaire (Jeong *et al.,* 2010 ; Fall *et al.,* 2005). Toutefois, l'influence de la température dépend de plusieurs facteurs, notamment le type de liant, le rapport eau/ciment, la nature des résidus et la durée de cure (Fall *et al.,* 2010).

Le temps de cure joue également un rôle déterminant en contrôlant le degré d'hydratation du liant et la formation des phases cimentaires. Quelle que soit la formulation, la résistance mécanique tend à augmenter avec le temps. Néanmoins, à plus long terme, une diminution peut être observée en raison des phénomènes d'altération et d'éventuelles attaques sulfatiques (Kesimal *et al.,* 2005). La conductivité hydraulique saturée diminue généralement rapidement à court terme,

indépendamment du type de liant (Fall *et al.,* 2009), mais peut augmenter en présence de fissures ou de discontinuités. Par ailleurs, la consommation d'oxygène et la réactivité des résidus cimentés exposés en surface dépendent du degré de saturation de la matrice, susceptible d'évoluer dans le temps sous l'effet de l'évaporation et de la dessiccation. Ces variations peuvent entraîner une perte d'efficacité de la stabilisation.

D'autres paramètres influencent également l'hydratation, notamment la méthode de préparation. Un malaxage adéquat est essentiel pour obtenir un mélange homogène, car une distribution inégale des constituants peut nuire au développement de la résistance (Chen *et al.,* 2017). Ainsi, la vitesse, la durée et le mode de mélange ont un impact direct sur les propriétés finales de la matrice (Qi *et al.*, 2019). Enfin, des facteurs externes tels que les conditions de drainage, les conditions météorologiques (précipitations, cycles de gel-dégel) et les conditions climatiques lors de la cure et du transport peuvent également jouer un rôle, bien qu'ils ne soient pas considérés dans cette étude.

2.8 Intégrité de la matrice cimentaire

Lorsque les résidus cimentés sont utilisés comme matériaux de recouvrement, la matrice est exposée à des processus d'altération à la fois physiques et chimiques. Il est donc essentiel d'en assurer l'intégrité. Trois principaux types de discontinuités peuvent alors se développer : les fissurations de dessiccation survenant après le dépôt de la pâte, les discontinuités secondaires au sein de la matrice dues aux attaques sulfatiques ou à la consommation d'eau par le ciment, et les discontinuités aux interfaces entre couches cimentées et non cimentées. Deschamps *et al.* (2008) ont observé ces phénomènes lors d'essais de lixiviation sur colonnes de dépôts de pâte en surface avec des teneurs en ciment Portland variant de 0 à 2%. Ces discontinuités créent des voies préférentielles pour l'infiltration d'eau et la diffusion d'oxygène, favorisant l'oxydation des sulfures, la génération de drainage minier acide et la dégradation progressive des propriétés hydrogéotechniques de la matrice (augmentation de la conductivité hydraulique saturée et diminution de la résistance mécanique).

L'attaque sulfatique post-durcissement constitue un risque majeur pour les matrices exposées en surface. L'oxydation des minéraux sulfureux libère des ions sulfates qui réagissent sélectivement avec les phases hydratées de la matrice selon l'ordre suivant : la portlandite

(hydroxyde de calcium) se dissout en premier pour neutraliser l'acidité, suivie des gels de silicates de calcium hydratés (responsables du gain de résistance mécanique), puis des sulfoaluminates. Ces réactions conduisent à la précipitation d'hydroxydes de fer, de gypse secondaire et d'ettringite expansible lorsque des ions aluminates sont disponibles (issus du tri-calcium aluminate anhydre ou de la dissolution d'aluminosilicates). L'expansion crystalline du gypse et de l'ettringite provoque la fissuration de la matrice, augmentant sa perméabilité et créant un réseau de voies préférentielles pour l'eau et l'oxygène (Benzaazoua *et al.,* 1999).

2.9 Parc à résidus miniers abandonnés

Malgré des normes environnementales strictes sur la gestion des rejets et la fermeture des sites miniers, il reste encore à ce jour d'anciens parcs à résidus abandonnés, i.e. sans propriétaire, dont la remise en état et le suivi environnemental sont à la charge du gouvernement québécois. Pour certains sites, les résidus générateurs de DMA se sont oxydés durant les années post-opération, générant une contamination environnementale. Ces nouvelles conditions rendent alors leur restauration plus sensible au comportement environnemental des résidus miniers oxydés. Ce chapitre détaillera les principales caractéristiques et problématiques des parcs à résidus abandonnés, en mettant l'emphase sur le comportement environnemental des résidus oxydés.

2.9.1 Caractéristiques des résidus oxydés

a) Oxydation des minéraux sulfureux et formation de DMA (et DNC)

Les minéraux sulfureux peuvent s'oxyder de façon directe, i.e. au contact de l'eau et de l'oxygène. Cette réaction peut se produire à des pH près de la neutralité et libère du fer ferreux (Équation 2.9). Ce dernier peut être oxydé en fer ferrique (Équation 2.10), qui, à des pH relativement élevés, précipite sous forme d'hydroxyde. La réaction du fer ferrique en hydroxyde libère davantage d'acide dans l'eau (Équation 2.11). Lorsque le pH est suffisamment bas (pH<3), le fer ferrique ne précipite plus, mais reste en solution et devient l'oxydant principal des minéraux sulfureux (Équation. 2.12). On parle alors d'oxydation indirecte (Bussière & Guittonny, 2021). Les équations ci-dessous illustrent ce phénomène dans le cas de la pyrite :

$$FeS_2 + \frac{7}{2}O_2 + H_2O \longrightarrow Fe^{2+} + 2{SO_4}^{2-} + 2H^+ \quad (2.9)$$

$$Fe^{2+} + \frac{1}{4}O_2 + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + \frac{1}{2}H_2O \quad (2.10)$$

$$Fe^{3+} + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+ \quad (2.11)$$

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \longrightarrow 15Fe^{2+} + 2{SO_4}^{2-} + 16H^+ \quad (2.12)$$

L'oxydation des minéraux sulfureux en conditions atmosphériques et par le fer ferrique sont donc les principales sources de production d'acide. D'autres phénomènes importants contribuent à la production d'acide, tels que la présence de bactéries, qui peuvent jouer le rôle de catalyseur dans les mécanismes de génération d'acide (SRK, 1991 ; Bussière & Guittonny, 2021). Il est également possible que le Fe(III) s'hydrolyse ou précipite en oxyhydroxydes de fer ou en sulfates de fer, générant aussi de l'acidité (Dold, 2010).

La présence des minéraux acidivores dans les résidus, tels que les carbonates ou les silicates, permet de neutraliser l'acide produit par l'oxydation des minéraux sulfureux. Si le potentiel de génération d'acide des résidus est supérieur au potentiel de neutralisation, du DMA est alors généré, favorisant la mise en solution des métaux lourds. Cependant, il est possible que, malgré la neutralisation de l'acidité par les minéraux neutralisants, et un maintien du pH proche de la neutralité, le drainage soit contaminé par des concentrations élevées en métaux solubles à pH neutre (Bussière *et al.,* 2005 ; Plante, 2010). Les principaux éléments que l'on peut retrouver dans les effluents neutres contaminés sont l'As, Ni, Zn, Cd, Cr, Co, Hg, Mn, Mo, Sb, Se et SO_4^{2-} (Bussière *et al.,* 2005).

b) Précipitation des minéraux secondaires

Les réactions d'oxydation et de neutralisation génèrent des ions sulfates et des ions calcium, qui, à des concentrations suffisamment élevées, peuvent précipiter et former des minéraux secondaires tels que le gypse (Bussière *et al.,* 2005). Des concentrations élevées d'ions métalliques sont également libérées pendant la génération du DMA. Dépendamment des variations des conditions géochimiques du milieu (conditions de pH-Eh), ces éléments peuvent précipiter sous

des formes stables dans ces nouvelles conditions. Ces précipitations vont modifier la qualité de l'eau et les propriétés des résidus (baisse de la porosité par exemple). Les prochaines sous-sections mettront l'emphase sur les oxydes-hydroxydes de fer, minéraux secondaires caractéristiques des résidus oxydés, et de leur impact sur les propriétés et le comportement géochimique des résidus.

c) Formation des oxy-hydroxydes de fer

À la suite de l'oxydation des minéraux sulfureux, l'eau interstitielle en surface devient riche en ions ferreux et ferriques. Ces derniers, au contact de l'air et de l'eau s'oxydent, s'hydrolysent et précipitent en oxy-hydroxydes de fer. Dépendamment des conditions pH-Eh et de la disponibilité d'éléments chimiques tels que le potassium et le soufre, les ions Fe(II) et Fe(III) peuvent précipiter en ferrihydrite, schwertmannite, goethite ou jarosite (Dold, 2010). Les oxy-hydroxydes de fer ont la capacité d'immobiliser certains contaminants (e.g. As, Zn) par des mécanismes tels que la précipitation, co-précipitation, l'adsorption et la substitution (Cravotta III, 2008). Ils ont une capacité d'échange cationique élevée, favorisant la rétention de métaux (España, *et al.,* 2006 ; Elghali *et al.,* 2021).

d) Passivation des sulfures

Les oxy-hydroxydes de fer peuvent précipiter à la surface des minéraux sulfureux. Ce phénomène est appelé auto-passivation de la surface des minéraux (Huminicki, 2009). Plusieurs études (Nicholson *et al.,* 1990 ; Huminicki, 2009) ont montré qu'en conditions neutres à alcalines, la formation d'un revêtement, suffisamment épais, d'oxy-hydroxydes de fer à la surface des sulfures (e.g. pyrite), pouvait donc agir comme barrière à l'oxygène, inhibant ainsi la formation du DMA. Cependant, la passivation des sulfures n'est pas toujours complète, et le revêtement peut se craqueler (Hotton, 2015). Cela a été observé lors d'essais de caractérisation menés par Hotton (2015) sur divers résidus oxydés. Les analyses minéralogiques ont permis d'estimer des taux de recouvrement inférieurs à 50% pour les résidus. De plus, les travaux ont aussi mis en évidence le pouvoir des revêtements sur l'inhibition de la réactivité des sulfures. Des essais cinétiques ont été réalisés avec des résidus oxydés et des résidus oxydés traités au NH_2OH-HCl. Le traitement permettait de désintégrer les oxydes-hydroxydes de fer présents à la surface des minéraux sulfureux. Les résultats ont montré que le pH des lixiviats restait neutre (autour de 7,5) pour les

résidus non traités, mais diminuait pour les résidus traités (Hotton, 2015).

2.9.2 Stabilité des oxy-hydroxydes de fer et ferrolyse

La stabilité des oxy-hydroxydes de fer dans la littérature est bien connue. La **Figure 2.3** présente la stabilité de certains oxy-hydroxydes de fer selon les conditions Eh-pH.

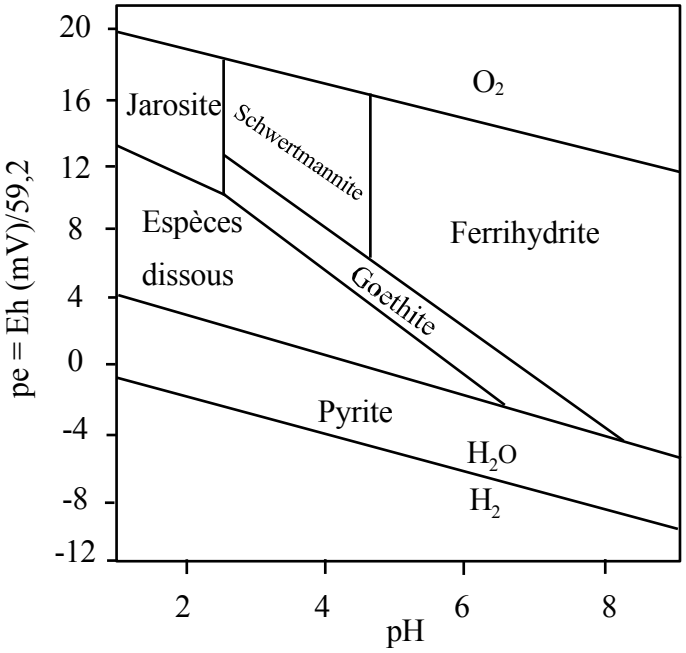


Figure 2.3 Diagramme pe-pH pour le système Fe-S-K-O-H à 25°C où pe = Eh(mV)/59,2 (d'après Dolt (2010))

La stabilité des oxy-hydroxydes de fer dépend aussi de certains phénomènes, tels que la ferrolyse (phénomène pouvant se produire dans des environnements soumis à une forte altération atmosphérique et à des conditions alternantes d'oxydation et de réduction) (Evangelou, (1995), cité par Hotton, (2015)). L'hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$ est principalement insoluble à des pH supérieurs à 3,5 mais sous des conditions réductrices, il se transforme en $Fe(OH)_2$ soluble jusqu'à un pH égal à 8. La dissolution du $Fe(OH)_2$, favorise l'enrichissement de l'eau interstitielle en Fe^{2+}. Les réactions d'oxydation du Fe^{2+} et d'hydrolyse peuvent alors générer une quantité importante d'acidité. Dépendamment des conditions du milieu, les oxy-hydroxydes peuvent se dissoudre et donc libérer les contaminants immobilisés.

2.9.3 Propriétés physico-chimiques et minéralogiques et comportement géochimique des résidus oxydés

Comme il a été mentionné précédemment, les réactions d'oxydation-neutralisation et la précipitation des minéraux secondaires modifient la qualité de l'eau interstitielle (réduction de certains éléments par précipitation et libération d'autres éléments) et les propriétés physico-chimiques et minéralogiques des résidus. Selon la cinétique de réaction d'oxydation des minéraux sulfureux et de neutralisation d'acide par les carbonates, les résidus oxydés voient leurs teneurs en sulfures et carbonates diminuer. De plus, la présence de sulfates et des minéraux secondaires (e.g. oxy-hydroxydes de fer), produits d'oxydation, est caractéristique des résidus oxydés. Cette modification minéralogique est perceptible à l'œil nu, où la couleur des résidus oxydés varie de marron/ocre à jaune (Elghali *et al.,* 2021). La couleur ocre est expliquée par la formation de minéraux secondaires, principalement les oxyhydroxydes de fer. L'oxydation des résidus peut avoir contaminé l'eau interstitielle. Le pH peut varier entre les valeurs proches de la neutralité ou atteindre des valeurs très basses (pH < 3). L'eau présente des teneurs importantes en sulfates et en métaux tels que le fer, le zinc, le cuivre, le nickel, ou l'arsenic, pouvant atteindre des concentrations de l'ordre du millier de ppm) (Aubertin *et al.,* 2002). La distribution granulométrique des résidus évolue (**Figure 2.4**). En effet, la taille des grains des carbonates et des minéraux sulfureux diminue au cours de l'oxydation. Néanmoins, la précipitation des minéraux secondaires à la surface des sulfures et des carbonates peut conduire à la formation d'un revêtement épais. De plus, les minéraux secondaires peuvent s'accumuler et s'agglomérer, réduisant la porosité et la conductivité hydraulique saturée (Elghali *et al.,* 2021).

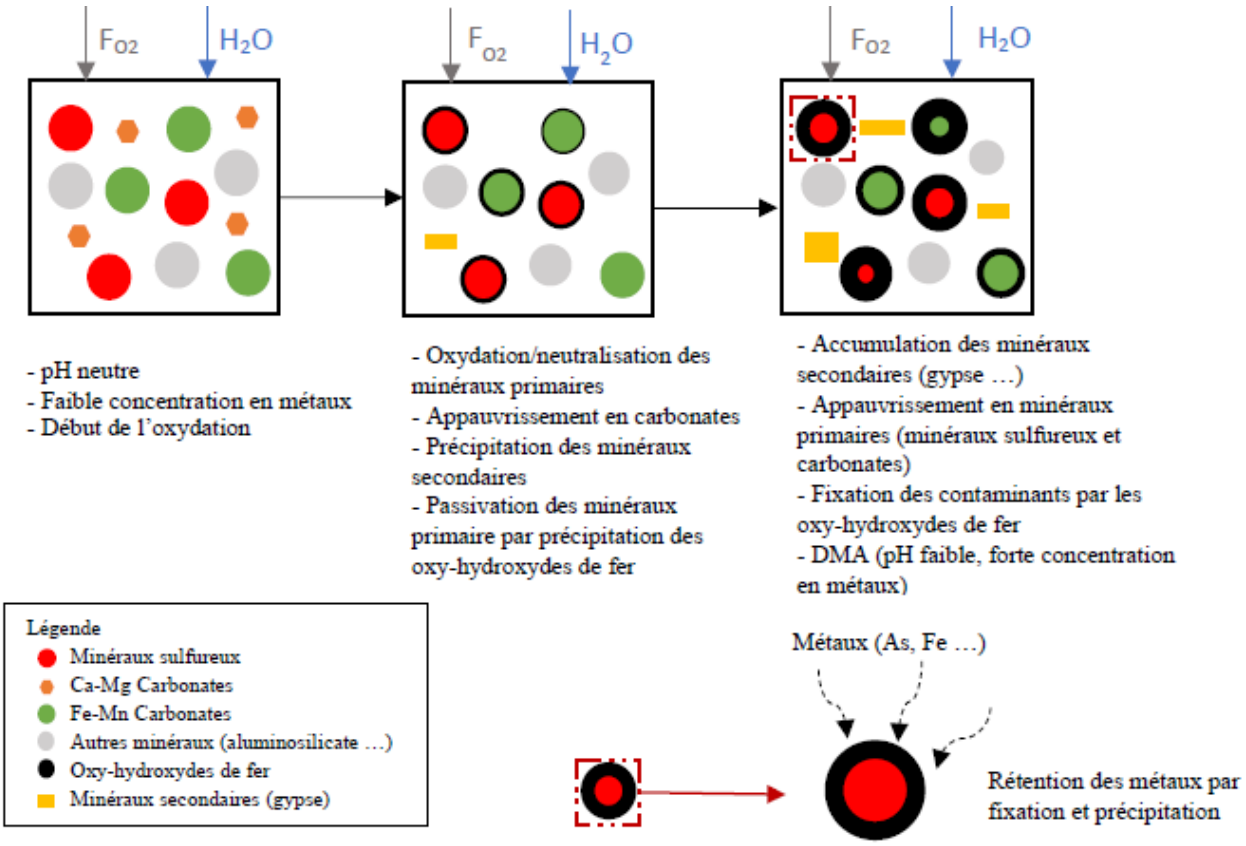


Figure 2.4 Étapes d'oxydation des résidus sulfureux (d'après Elghali *et al.,* 2021)

Les phases secondaires nouvellement formées contrôlent le comportement géochimique des résidus oxydés. En effet, la passivation des minéraux sulfureux par les oxyhydroxydes de fer réduit leur réactivité. Cependant, la stabilité de ces minéraux secondaires dépend des conditions rédox et leur dissolution peut libérer des contaminants (libération des sulfures, et mise en solution des métalloïdes immobilisés). D'après les essais cinétiques menés par Elghali *et al.* (2021), sur des résidus frais et des résidus oxydés, les lixiviats recueillis des résidus oxydés étaient plus chargés en ions métalliques. Le **Tableau 2.9** résume les principales différences de composition chimique et minéralogique et des propriétés physico-chimiques des résidus non-oxydés et oxydés.

Tableau 2.9 Principales différences de propriétés entre les résidus non-oxydés et oxydés

	Résidus non-oxydés	**Résidus oxydés**
Composition chimique et minéralogique		
S (sulfures)	+	-
S (sulfates)	-	+
Ions Métalliques	-	+
Carbonates	+	-
Minéraux secondaires (e.g. oxy-hydroxydes de fer)	-	+
Propriétés physico-chimiques		
pH	Basique - Neutre	Neutre - Acide
k_{sat}	+	-/+
G_s	+	-
Couleur	Gris	Marron-Ocre-Jaune

2.9.4 Parc à résidus oxydés

Dans un stade avancé d'oxydation, les minéraux secondaires peuvent s'accumuler en grande quantité et former un horizon induré, appelé également « hard pan ». Cette couche se trouve proche de la surface et forme une véritable délimitation entre une zone sus-jacente oxydée et une zone sous-jacente non-oxydée (Graupner *et al.,* 2007 ; Elghali *et al.,* 2019b ; 2019c). Les hardpans présentent également une faible porosité, et forment une couche dure quasi imperméable. Une

véritable discontinuité hydraulique se crée entre les zones oxydées et non-oxydées, modifiant le bilan hydrique et l'écoulement de l'eau sur le parc à résidus (Elghali *et al.,* 2019b). Les hardpans agissent donc comme barrière à la diffusion de l'oxygène et à l'infiltration de l'eau, limitant ainsi la génération d'acide dans la zone sous-jacente (Aubertin *et al.,* 2002 ; Kohfahl *et al.,* 2010). De plus, l'absorption des métaux dissouts par les minéraux précipités (oxy-hydroxydes de fer) permet de réduire leur migration en profondeur et la contamination des eaux souterraines (Graupner *et al.,* 2007). L'accumulation des minéraux secondaires permet d'encapsuler physiquement les résidus sulfureux (revêtement d'oxy-hydroxydes de fer), réduisant ainsi leur réactivité. Cela fut confirmé par des essais de consommation d'oxygène réalisés sur des hardpans in situ (Kohfahl *et al.,* 2010). Les flux d'oxygène mesurés étaient faibles malgré la teneur en sulfures (environ 3 wt%, dont 2,4 wt% de pyrite). Néanmoins, Kohfahl *et al*. (2010), affirment que ces couches indurées permettent de réduire la diffusion de l'oxygène à condition de présenter une saturation en eau élevée et une continuité latérale.

Cependant, dans les parcs à résidus, les hardpans présentent des discontinuités (Ahn *et al.,* 2011). De plus, il a été observé que sur un même site, l'épaisseur de la couche indurée variait de quelques centimètres à plusieurs dizaines de centimètres (Liu *et al.,* 2018 ; Elghali *et al.,* 2019c), mais peut atteindre plusieurs mètres (Graupner *et al.,* 2007). Ces différences peuvent s'expliquer par la topographie et les niveaux phréatiques variables. Ainsi, dans les parcs à résidus abandonnés, on peut observer d'importantes variabilités spatiales des propriétés chimiques et minéralogiques des résidus oxydés. Enfin, le pH des eaux interstitielles peut également montrer des variations. Les études menées par Elghali *et al.* (2019c), ont montré des différences du pH en pâte des résidus, avec des zones plus oxydées de pH acide (<3) et d'autres, moins oxydées, de pH proche de la neutralité (6-7).

Dans le cadre de la restauration des parcs à résidus oxydés, une alternative aux méthodes de restauration conventionnelles, serait de traiter par amendement cimentaire les résidus oxydés de la couche superficielle du parc, afin de constituer une couche cimentée pour limiter les flux d'oxygène et l'infiltration de l'eau au sein du parc. Dans ce cas, les variabilités spatiales des propriétés physico-chimiques et minéralogiques des résidus oxydés, ainsi que, les variabilités spatiales des conditions du milieu (pH, présence de hardpan) devront être pris en compte dans le

choix du liant hydraulique et de sa quantité. En effet, comme il a été vu dans le chapitre 2.7, la chimie de l'eau interstitielle (ions métalliques et sulfates) et les propriétés physico-chimiques des résidus exercent une influence sur les processus d'hydratation. Il sera alors nécessaire de choisir le liant ayant la capacité de stabiliser les différents types de résidus oxydés d'un même site, malgré ces variabilités.

Dans le cas de résidus oxydés avec une eau des pores à pH acide (pH < 3), le liant devra permettre d'augmenter suffisamment le pH du milieu afin de faire précipiter le fer ferrique dans les eaux interstitielles des rejets et, ainsi réduire l'oxydation indirecte. Si les résidus sont fortement contaminés ou générateurs de DNC, le pH devra être suffisamment augmenté afin de précipiter les métaux pouvant être solubles même à des pH proches de la neutralité. Par exemple, pour faire précipiter la quasi-totalité du zinc ou du nickel, le pH doit être rehaussé autour de 9,5, et 8,5, respectivement (Bussière *et al.,* 2005). Enfin, le pH de la matrice cimentaire devra être maintenu, pour ne pas favoriser la mise en solution des contaminants, et ainsi, garantir une stabilisation sur le long terme.

2.10 Conclusion et perspective de recherche

Les liants bas carbone, en particulier les mélanges à base de laitier tels que 20 % GU / 80 % GGBFS, présentent des avantages notables pour la stabilisation des résidus miniers. Ils permettent généralement d'atteindre de meilleures performances mécaniques, une conductivité hydraulique saturée plus faible ainsi qu'une meilleure résistance aux attaques sulfatiques que le ciment GU. Ces propriétés sont liées à leurs réactions pouzzolaniques et à la formation de gels de silicates de calcium hydratés (C-S-H) plus stables et mieux structurés (Sahi, 2016).

Cependant, l'efficacité de ces liants dépend fortement de la nature des résidus. Par exemple, pour des résidus très riches en sulfures, le ciment Portland résistant aux sulfates peut offrir de meilleures performances mécaniques et géochimiques, notamment en favorisant la formation de phases sulfatées hydratées plus stables (Benzaazoua *et al.,* 2002). Cela souligne qu'aucun liant n'est universel : le choix et la formulation doivent être adaptés aux caractéristiques physico-chimiques des résidus (granulométrie, teneur en sulfures et sulfates), ainsi qu'aux conditions de mise en œuvre et de cure (Benzaazoua *et al.,* 2004). Pour cela, un processus d'optimisation doit être mis en place pour déterminer le type de liant et la teneur adéquates selon le type de résidus,

tout en prenant en compte les contraintes économiques.

Par ailleurs, si de nombreux travaux ont été consacrés aux remblais miniers en pâte cimentée, les études portant sur l'utilisation de ces liants pour des résidus entreposés en surface restent limitées, et davantage dans un contexte de recouvrement. Il est donc nécessaire de valider leur efficacité dans ce contexte spécifique, marqué par une exposition accrue aux altérations physiques et chimiques. Enfin, une meilleure compréhension des mécanismes d'hydratation, en particulier dans le cas des résidus oxydés et réactifs, demeure essentielle pour optimiser les performances et assurer la durabilité des matériaux traités dans un contexte de recouvrement.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE

3.1 Matériels

3.1.1 Sites miniers

Quatre sites miniers ont été considérés dans cette étude : deux sites inactifs, Joutel et Manitou, et deux sites actifs Raglan et LaRonde. Le site de Joutel est une mine d'or fermée située dans le nord du Québec (Canada) (**Figure 3.1 et 3.1A**). La mine a été en activité de 1974 à 1994. L'or provient dans un gisement sulfuré composé principalement de pyrite et de pyrrhotite (Blowes *et al.,* 1998 ; Elghali *et al.,* 2019a), extrait par flottation globale des sulfures suivie d'une cyanuration (Blowes *et al.,* 1998 ; Elghali *et al.,* 2019a). Les rejets produits ont été déposés au sein d'un parc à résidus recouvrant sur une superficie de 120 ha. De nombreuses études ont évalué la (bio)géochimie des rejets de Joutel, mettant en évidence la variabilité spatiale des propriétés physiques, chimiques et minéralogiques des résidus au sein de l'air d'accumulation (Blowes *et al.,* 1998 ; Benzaazoua *et al.,* 2004c ; Elghali *et al.,* 2019a ; 2019b).

L'ancien site minier de la Mine Manitou, situé en Abitibi-Témiscamingue (Québec, Canada), est une ancienne mine d'or, d'argent, de cuivre et de zinc ainsi qu'une usine de traitement ayant été en exploitation entre 1942 et 1979 (**Figure 3.1 et 3.1B**). Environ 11 millions de tonnes de rejets ont été produites. En raison d'instabilités géotechniques de l'aire de stockage des résidus, les rejets se sont étendus sur une superficie d'environ 191 ha. Le site minier abandonné a produit un drainage minier acide depuis plusieurs décennies (Maqsoud *et al.,* 2016).

La mine Raglan est située à l'extrême limite du nord du Québec (Canada) (**Figure 3.1 et 3.1.C**). Les minerais sulfurés de nickel (Ni) proviennent de quatre sites miniers actifs (Mine 2, Kikialik, Qakimajurk, Katinniq) et les mélanges de minerai sont traités par flottation. En moyenne, 38 000 tonnes de Ni et 9 000 tonnes de Cu sont produites chaque année pour 1,3 Mt de rejets miniers. Les rejets sont filtrés jusqu'à atteindre une concentration massique en solides de 85 % avant leur empilement à sec (Benzaazoua *et al.,* 2017).

Le complexe minier LaRonde est une exploitation souterraine appartenant à Agnico Eagle Mines Ltd (AEM, Canada), située en Abitibi-Témiscamingue (Québec, Canada) (**Figure 3.1 et 3.1.D**). Le site est en activité depuis 1957 et produit des métaux précieux et des métaux de base.

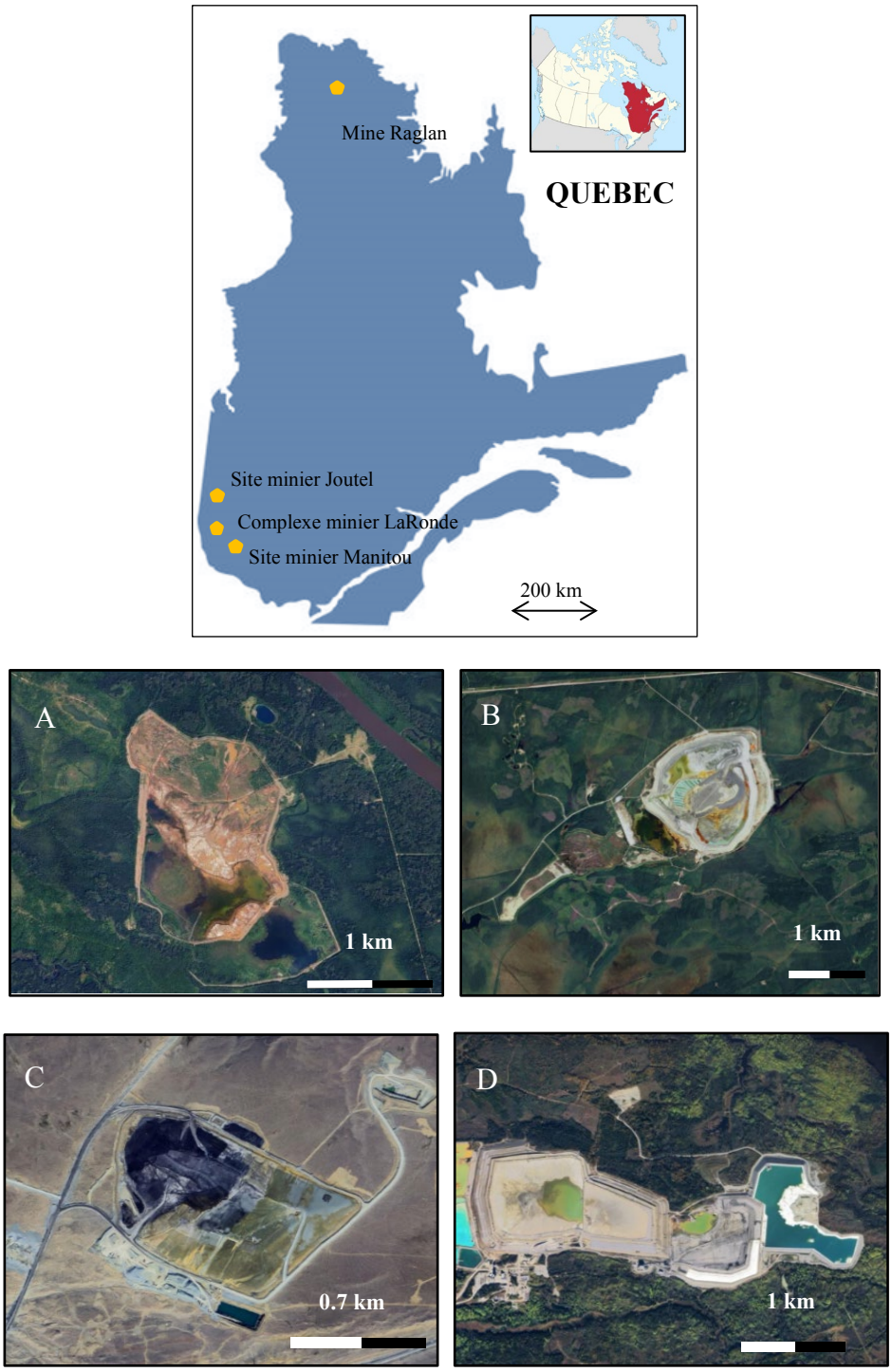


Figure 3.1 Emplacement et cartes des parcs à résidus miniers des sites Joutel (A), Manitou (B), Raglan (C) et LaRonde (D) (adapté de Google Earth, 2026)

Les concentrés de cuivre et de zinc sont produits par flottation, tandis que l'or et l'argent sont récupérés par cyanuration et extraction électrolytique. Le complexe minier de LaRonde génère environ 2,4 Mt de rejets acidogènes par an, qui sont déposés sur une aire de de stockage de résidus miniers de 165 ha (Kalonji-Kabambi *et al.,* 2020b). Depuis décembre 2022, les rejets miniers sont filtrés puis déposés sur l'aire de stockage.

3.1.2 Procédure d'échantillonnage

Les résidus miniers du site Joutel ont d'abord été prélevés dans la couche supérieure (0–50 cm de profondeur), après retrait des 2–5 premiers centimètres, à deux emplacements distincts du parc à résidus du site. Ces emplacements ont été sélectionnés sur la base d'études antérieures en raison de leurs états d'oxydation contrastés et de leurs teneurs différentes en minéraux sulfureux. Les rejets provenant du premier emplacement sont désignés comme des rejets du site Joutel à « forte teneur en sulfures » (J1), tandis que ceux du second emplacement sont désignés comme des rejets du site Joutel à « faible teneur en sulfures » (J2). Les résidus J1 et J2 étaient altérés et présentaient des signes évidents de précipitation de minéraux secondaires, caractérisés par une coloration ocre et la présence de hardpan, particulièrement marquée pour J2. Les rejets J2 montraient un état d'altération plus avancé. Pour chaque type de rejet, quinze seaux de 20 L ont été remplis de résidus et scellés avant d'être acheminés au laboratoire de l'Unité de recherche et de service en technologie minérale de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (URSTM-UQAT) à Rouyn-Noranda (Québec, Canada) pour analyses ultérieures.

Des résidus du site de Manitou (M1) ont également été prélevés en surface (0–30 cm de profondeur), après retrait des 2–5 premiers centimètres. Ces rejets présentaient des caractéristiques typiques d'oxydation. Vingt seaux de 20 L ont été remplis et scellés. L'ensemble des seaux scellés a été acheminé au laboratoire de l'URSTM-UQAT.

La surface des parcs à résidus non réhabilités est souvent exposée à de nombreux changements physiques et géochimiques dans les années suivant la fermeture. L'oxydation des sulfures, combinée à la précipitation et à l'agrégation de minéraux secondaires, peut entraîner la formation de croûtes superficielles dures et hétérogènes (hardpan). L'érosion éolienne et hydrique peut également favoriser le transport et l'appauvrissement en particules fines, ainsi que l'accumulation de grains de sable et de fragments rocheux à la surface du parc à résidus. Ainsi, les

rejets J1, J2 et M1 ont été séchés à l'étuve à 60 °C, désagrégés mécaniquement à l'aide d'une bétonnière utilisée comme tambour rotatif, puis tamisés afin d'éliminer les fractions grossières supérieures à 450 µm. Les matériaux ont ensuite été homogénéisés avant la réalisation des essais.

Les rejets miniers de Raglan (R1) et de LaRonde (L1) ont été prélevés à la sortie des installations de filtration des mines Raglan et LaRonde, avec une concentration massique en solides de 85 %. Un total de quinze seaux de 10 L et de 20 L a été rempli pour chaque type de rejet, respectivement. Les seaux ont ensuite été scellés et envoyés au laboratoire de l'URSTM-UQAT. Pour ces deux types de résidus, la quantité totale a été homogénéisée à l'aide d'une pelle, puis répartie uniformément et entreposée dans des seaux scellés afin de limiter au maximum le contact avec l'air.

3.1.3 Liants et eau de mélange

Le ciment Portland à usage général avec calcaire (GUL), contenant 12-13 % de calcaire ainsi qu'un mélange composé de 20 % massique de ciment GU et de 80 % massique de laitier de haut fourneau granulé broyé (GGBFS) (20GUL/80GGBFS) ont été utilisés comme principaux liants pour l'ensemble des échantillons. Un mélange 20GUL/80GGBFS combiné à de la poussière de four à chaux (LKD), utilisée comme additif alcalin (5 % massique), a également servi de liant pour les rejets M1 et J2. Le LKD, riche en chaux (CaO), est une source de calcium additionnel et se présente sous forme de calcite et de portlandite. Sous-produit de l'industrie de la chaux, le LKD est riche en oxyde de calcium (CaO) et en carbonate de calcium ($CaCO_3$). Il agit comme activateur des réactions pouzzolaniques. En effet, le LKD est constitué d'oxyde de calcium anhydre, qui peut se dissoudre dans l'eau pour former de l'hydroxyde de calcium. L'hydroxyde de calcium peut ensuite réagir avec les ions aluminium et silicate provenant des pouzzolanes pour former du silicate de calcium hydraté (C-S-H) et de l'aluminosilicate de calcium hydraté (C-A-S-H) (Ban *et al.,* 2022). De l'eau déionisée a été utilisée pour la préparation des échantillons de pâte de résidus cimentés.

3.2 Méthodes

3.2.1 Caractérisation chimique et minéralogique

La composition chimique des liants GUL, 20GUL/80GGBFS, LKD et des résidus a été obtenue par spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX) (S2 Ranger, Bruker AXS). La composition chimique des résidus a été complétée par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) après digestion totale utilisant $HNO_3/Br_2/HF/HCl$. Le soufre total (S_{Total}) et le carbone inorganique total ont été analysés à l'aide d'un four à induction (ELTRA CS-2000) avec une limite de détection de 0,09 % selon la méthode MA. 301–CA 1.0 (CEAEQ, 2013). Le soufre sulfate ($S_{Sulfate}$) a été quantifié par spéciation après digestion solide utilisant 40 % HCl selon la méthode PE3 AC-15 selon Sobek *et al.* (1998). Le pH de la pâte de résidus a été obtenu en mesurant le pH après avoir ajouté 5 mL d'eau déionisée à un échantillon de 10 g de résidus selon la méthode MA. 100–pH 1.1 (CEAEQ, 2014). L'eau de pore des résidus a été diluée avec de l'eau déionisée et collectée par pompage sous vide. La concentration en métaux, sulfates et thiosels dans l'eau des pores a été mesurée par chromatographie ionique (Methrom 940 Professional IC Vario) équipée d'une colonne de séparation Supp 5 (150 × 4,0 mm) (Methrom). La composition minéralogique des résidus a été semi-quantifiée à l'aide de la diffractométrie des rayons X (DRX) (Bruker AXS D8 Advance X-ray diffractometer) avec le logiciel DIFFRAC.EVA (version 5.2.0.3) pour l'identification et le logiciel Rietveld-TOPAS (version 4.2) pour la quantification. La précision absolue de cette méthode de quantification est de l'ordre de ±0,5-1 %. Les résultats peuvent être surestimés car les minéraux amorphes ne sont pas quantifiés par DRX (Zhao *et al.,* 2017 ; Christidis *et al.,* 2020). Une réconciliation chimique et minéralogique a été effectuée pour obtenir une minéralogie modale conformément aux résultats de composition chimique obtenus par ICP-AES, FRX et four à induction. La réconciliation des données minéralogiques et chimiques a permis une meilleure estimation de la minéralogie quantitative des échantillons (Bouzahzah, 2013 ; Mermillod-Blondin, 2016).

3.2.2 Caractérisation physique et propriétés géotechniques

La densité relative (D_R) des résidus, du ciment GUL, du mélange 20GUL/80GGBFS et de la LKD a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium Ultrapyc 1200e (Quantachrome

Instruments). La distribution granulométrique des rejets a été analysée à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical, Canada). La surface spécifique (SSA) des rejets a été déterminée au moyen d'un analyseur de surface Gemini 2375 (Micromeritics Instrument Corporation), en appliquant la méthode B.E.T.

La conductivité hydraulique saturée (k_{sat}) a été estimée à partir de la masse volumique relative et de la distribution granulométrique en utilisant le modèle développé par Mbonimpa *et al.* (2002), puis mesurée à l'aide d'un perméamètre à moule de compactage à paroi rigide conforme à la norme ASTM D5856-95 (2007). Les courbes de rétention en eau des rejets ont été obtenues à l'aide de cellules de pression Tempe conformément à la norme ASTM D6836-02 (2008), puis les courbes expérimentales ont été ajustées à l'aide du modèle de Van Genuchten (Van Genuchten, 1980). Les valeurs d'entrée d'air (AEV) ont été estimées à l'aide de la méthode graphique (Fredlund et Xing, 1994). Chaque essai a été réalisé en double, et les résultats seront présentés aux valeurs moyennes.

3.2.3 Potentiel d'acidification et de neutralisation

Le potentiel de génération d'acide a été déterminé à l'aide d'un bilan acido-basique standard (acid base accounting). Le potentiel d'acidification (PA) a été calculé selon la relation : $PA = 31{,}25 \times \%S_{Sulfures}$ (MEND, 1989). Le potentiel de neutralisation (PN) a été calculé à partir de la teneur totale en carbone ($PN = 83{,}3 \times \%C_{Carbonates}$), en supposant que tout le carbone est présent sous forme de carbonates et que tous les carbonates réagissent comme la calcite (Plante, 2010). Les valeurs de PA et PN pour chaque échantillon ont été exprimées en équivalent calcite ($CaCO_3(eq)$), en kilogrammes par tonne. Le potentiel net de neutralisation (PNN), défini comme la différence entre le PN et le PA de l'échantillon ($PNN = PN - PA$), ainsi que le ratio de potentiel de neutralisation (RPN), défini comme le rapport entre PN et PA ($RPN = PN / PA$), ont permis de déterminer si le matériau est potentiellement générateur d'acide (PGA) ou non potentiellement générateur d'acide (NPGA). Le matériau est considéré comme NPGA si $RPN > 2$ ou $PNN > 20$ kg $CaCO_3$/t ; il est considéré comme PGA si $RPN < 1$ ou $PNN < -20$ kg $CaCO_3$/t ; et son caractère générateur d'acide est jugé incertain lorsque les résultats se situent entre ces seuils (Plante, 2010 ; Bussière & Guitonny, 2021).

3.2.4 Préparation et cure des pâtes de rejets cimentés

Les formulations des pâtes de rejets cimentés ont été préparées en tenant compte de la masse volumique spécifique des rejets et des liants. Le calcul de la quantité requise de chaque composant a été effectué selon l'Équation 3.1 et l'Équation 3.2 suivantes (Belem *et al.,* 2008) :

$$B_w = 100 \times \frac{m_{liant}}{m_{résidus\ secs}} \tag{3.1}$$

$$C_w = 100 \times \frac{m_{liant} + m_{résidus\ secs}}{m_{laint} + m_{résidus\ secs} + m_{eau}} \tag{3.2}$$

où B_w est la teneur en liant (%), C_w la concentration massique en solides (%), et m_{liant} , $m_{résidus\ secs}$, m_{eau} représentent respectivement les masses sèches du liant et des rejets et la masse de l'eau (g).Les pâtes de résidus cimentés ont d'abord été préparées avec 5 et 7 % massique de GUL, ainsi que 5 et 7 % massique de 20GUL/80GGBFS. Une teneur initiale en solides de 75 % a été ciblée pour chaque mélange, puis ajustée afin d'obtenir la maniabilité souhaitée. Les teneurs massiques en liant et la concentration en solides initiale ont été choisis en s'inspirant des recettes de remblai en pâte cimentée (Benzaazoua *et al.,* 2002). Toutes les pâtes ont été préparées en laboratoire selon les étapes suivantes :

La moitié de l'eau déionisée a été mélangée avec le liant dans un bol mélangeur Hobart de 4,8 L à à l'aide d'une spatule pour favoriser la dissolution du liant. Les résidus et l'eau restante ont été ajoutés progressivement, le mélange se poursuivant à la vitesse 1 (60 tr/min) du Hobart pendant une durée maximale de 5 minutes afin d'obtenir une pâte homogène. La pâte a ensuite été mélangée à des vitesses plus élevées : grade 2 (124 tr/min) pendant 2 minutes maximum et grade 3 (255 tr/min) pendant 30 secondes.

Immédiatement après préparation, la consistance des pâtes cimentées a été mesurée à l'aide d'un mini cône. L'essai d'affaissement a également permis de déterminer la quantité d'eau optimale pour chaque mélange de pâte, l'objectif étant d'obtenir un affaissement compris entre 17,8 et 20,2 cm (7 à 8 pouces). De l'eau a été ajoutée jusqu'à l'obtention de la consistance souhaitée, et la teneur en matières solides a été calculée.

Les pâtes de résidus cimentés ont été coulées par couches successives dans des moules cylindriques

en plastique de taille différente selon le type d'essais. Après chaque coulée, la pâte contenue dans les cylindres a été soumise à 25 impacts à l'aide d'un bourroir en acier de 9,53 mm (3/8 po) de diamètre afin d'éliminer les bulles d'air emprisonnées. Les moules cylindriques étaient perforés pour permettre le drainage, et une couche de géotextile a été placée au fond pour empêcher la perte de particules fines après le coulage. Les échantillons cylindriques égouttés ont été étiquetés et conservés en laboratoire dans des conditions contrôlées (50 % d'humidité relative et 22 °C) et laissés durcir pendant 3, 7, 14, 28 et 56 jours avant les essais. Les conditions environnementales sont restées constantes pendant toute la durée du durcissement afin de garantir la comparabilité des essais et de minimiser l'influence des facteurs externes.

3.2.5 Essai d'affaissement

L'affaissement des pâtes de résidus cimentés a été évalué avec un mini cône (hauteur 152,4 mm ; diamètre supérieur 50,8 mm ; diamètre inférieur 101,6 mm) selon la norme ASTM C143 (2015). Les pâtes ont été coulées en trois couches dans le mini cône, chaque couche de pâte étant soumise à 25 impacts à l'aide d'un bourroir en acier de 9,53 mm (3/8 po) de diamètre. Pour convertir les mesures du mini cône en valeurs standard, des relations linéaires ont été établies et un facteur de conversion déterminé (Ouattara, 2017). Les mesures d'affaissement dépendent de la granulométrie, de la densité et de la minéralogie des matériaux. Dans cette étude, un facteur de conversion de 2,28 a été utilisé et une plage d'affaissement de 7 à 8 pouces (affaissement compris entre 17,8 et 20,2 cm) a été choisie comme limite supérieure, permettant une consolidation adéquate tout en évitant des conditions défavorables au développement de la résistance. Les essais d'affaissement ont été effectués en double pour chaque mélange préparé.

3.2.6 Tests hydrogéotechniques, de consommation et de diffusion d'oxygène

Les tests suivants ont été réalisés de manière séquentielle afin de déterminer les formulations optimales pour le traitement par S/S des résidus, chaque échantillon cimenté devant respecter les critères de conception visés :

i. Essais de résistance à la compression uniaxiale (UCS) : un objectif UCS > 1000 kPa après 28 jours de cure a été fixé, basé sur les critères de conception des sols bien compactés et capables de supporter une charge (300 à 700 kPa) (ACI, 2013). Un facteur

de sécurité de 1,4 a été appliqué;

ii. Essais de conductivité hydraulique saturée (k_{sat}) : un objectif de $k_{sat} < 10^{-9}$ m/s a été défini pour limiter la percolation de l'eau à travers la couverture et considérer la couverture CM comme une barrière hydraulique (Aubertin et *al.,* 2016);

iii. Essais de consommation d'oxygène (CO) et iv. essais de diffusion d'oxygène (DO) : les essais CO et DO ont été réalisés pour évaluer l'influence de l'ajout de liant sur la réactivité et les propriétés de diffusion des gaz des échantillons cimentés. Un flux d'oxygène $F_{O_2} < 1$ mol O_2/m²/an a été défini comme seuil en dessous duquel les échantillons cimentés sont considérés comme non réactifs. Ce critère est non exhaustif.

La **Figure 3.2** présente la procédure appliquée pour l'optimisation des formulations de pâtes cimentées et la **Figure 3.3** résume les procédures expérimentales pour chaque test, incluant les dimensions des moules, les conditions de coulage, le nombre de réplicas, la durée de cure et les conditions de cure.

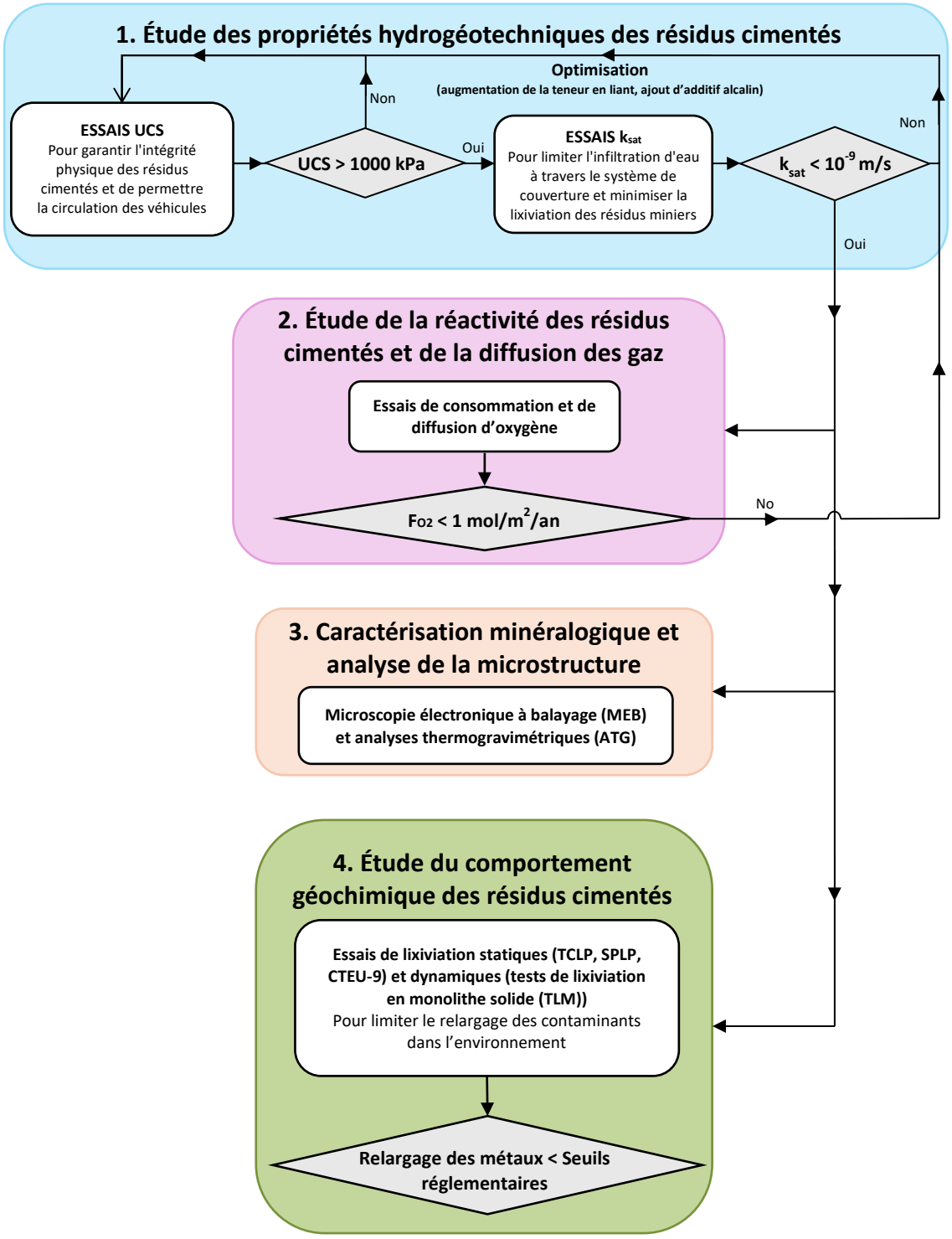


Figure 3.2 Procédures d'optimisation des formulations des pâtes de résidus cimentés

3.2.6.1 Essais de résistance à la compression uniaxiale (UCS)

Les essais UCS ont été réalisés selon la norme ASTM C39 (2023) à l'aide d'une presse électromécanique asservie d'une capacité nominale de 50 kN. Les essais ont été réalisés à une vitesse de déplacement de 1 mm/min. Pour cet essai, les pâtes de résidus cimentés ont été coulées dans des moules cylindriques en plastique de 2 × 4 pouces (diamètre × hauteur = 50,8 × 101,6 mm) en une seule couche et curés pendant 3, 7, 14, 28 et 56 jours de cure (**Figure 3.3**).

Après les temps de cure respectifs, les échantillons ont été démoulés et les faces supérieures et inférieures des cylindres ont été rectifiées. La contrainte maximale avant rupture a été mesurée. Tous les essais ont été réalisés en triplicata et les valeurs de résistance présentées correspondent aux moyennes. Après les essais UCS, les échantillons ont été pesés puis séchés à 95°C afin d'évaluer leur teneur en eau après cure. Les échantillons séchés ont été conservés pour des essais complémentaires (microscopie électronique à balayage et analyses thermogravimétriques).

3.2.6.2 Essais de conductivité hydraulique saturée (k_{sat})

Après les essais UCS, les formulations ayant atteint ou dépassé l'UCS cible de 1000 kPa ont été sélectionnées pour les tests de conductivité hydraulique saturée. Pour cet essai, de nouvelles pâtes cimentées des mêmes formulations ont été préparées et coulées dans des moules cylindriques drainés de 4 × 8 (diamètre × hauteur = 101,6 × 203,2 mm) en trois couches (**Figure 3.3**). Chaque couche soumise à 25 impacts à l'aide d'un bourroir en acier de 9,53 mm (3/8 po) de diamètre pour expulser les bulles d'air. Tous les mélanges ont été préparés en double. Les échantillons ont été entreposés dans une chambre de cure à température et humidité contrôlées (22°C et humidité relative > 50 %) pour une cure de 28 et 56 jours. Le k_{sat} a été évaluée à l'aide d'un perméamètre à moule à paroi flexible (ASTM-D5084-16a, 2021). Un $k_{sat} < 10^{-9}$ m/s après 28 jours de cure a été ciblé afin de limiter la percolation de l'eau à travers la couverture et la considérer comme une barrière hydraulique (Aubertin *et al.,* 2016).

3.2.6.3 Essais de consommation (CO) et de diffusion d'oxygène (DO)

L'essai de consommation d'oxygène (CO) a été utilisé pour déterminer et comparer les vitesses d'oxydation des sulfures dans les résidus non-cimentés et les résidus cimentés. Pour cet essai, de

nouvelles pâtes cimentées des mêmes formulations ont été préparées et coulées dans des moules cylindriques drainés de 5,9 × 1 (diamètre × hauteur = 150,1 × 25,4 mm) en une seule souche (**Figure 3.3**). Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une cellule de consommation d'oxygène (CO) (**Figure 3.3**). À chaque durée de cure, le moule a été fermé pour former une chambre à oxygène. La cellule CO était scellée afin de mesurer la concentration en oxygène à l'aide d'un capteur (sonde à immersion type PSt7, PreSens Precision Sensing GmbH, résolution : 0,01 % O_2 à 1 % O_2 et 0,05 % O_2 à 20,9 % O_2) pendant 300 à 400 minutes. Des essais ont également été réalisés sur des échantillons sans liant. Les résidus ont été déposés avec une porosité n = 0,5 afin de simuler les conditions de surface d'un parc à résidus. Un degré de saturation d'environ 50 % a été utilisé pour favoriser les conditions d'oxydation.

Les essais de diffusion d'oxygène (DO) ont été utilisés pour évaluer la diffusion de l'oxygène à travers des couches de résidus non traités et de résidus cimentés, ainsi que pour évaluer l'efficacité de ces matériaux à limiter le flux d'oxygène. Comparés aux essais CO, qui permettent de déterminer le flux d'oxygène à la surface des matériaux testés, les essais DO permettent d'estimer le flux d'oxygène à la fois à la surface et à la base des couches de résidus cimentés. Ces essais ont également permis de déterminer les vitesses d'oxydation des sulfures dans la pâte de résidus cimentés. Pour cet essai, de nouvelles pâtes cimentées des mêmes formulations ont été préparées et coulées dans des moules cylindriques drainés de 4 × 2 (diamètre × hauteur = 101,6 × 50,8 mm) en une seule souche (**Figure 3.3**) Les mesures ont été réalisées à l'aide d'une cellule de diffusion (**Figure 3.3**). Pour chaque temps de cure, l'ensemble de la cellule a d'abord été purgé avec de l'azote humidifié jusqu'à ce que la concentration en oxygène de la cellule se stabilise à zéro (il ne reste alors pratiquement aucun oxygène piégé dans l'échantillon). Le réservoir source a ensuite été brièvement ouvert afin d'atteindre les conditions atmosphériques (concentration en oxygène C_0 d'environ 20,9 %, soit 276,7 mg/L). L'oxygène présent dans le réservoir source a ensuite migré par diffusion vers le réservoir récepteur (initialement dépourvu de O_2) en raison du gradient de concentration. L'évolution temporelle de la concentration en oxygène dans les deux réservoirs a été mesurée à l'aide de capteurs d'oxygène PreSens fixés aux plaques des réservoirs, chacun étant relié à un analyseur d'oxygène (calibré avant chaque utilisation).

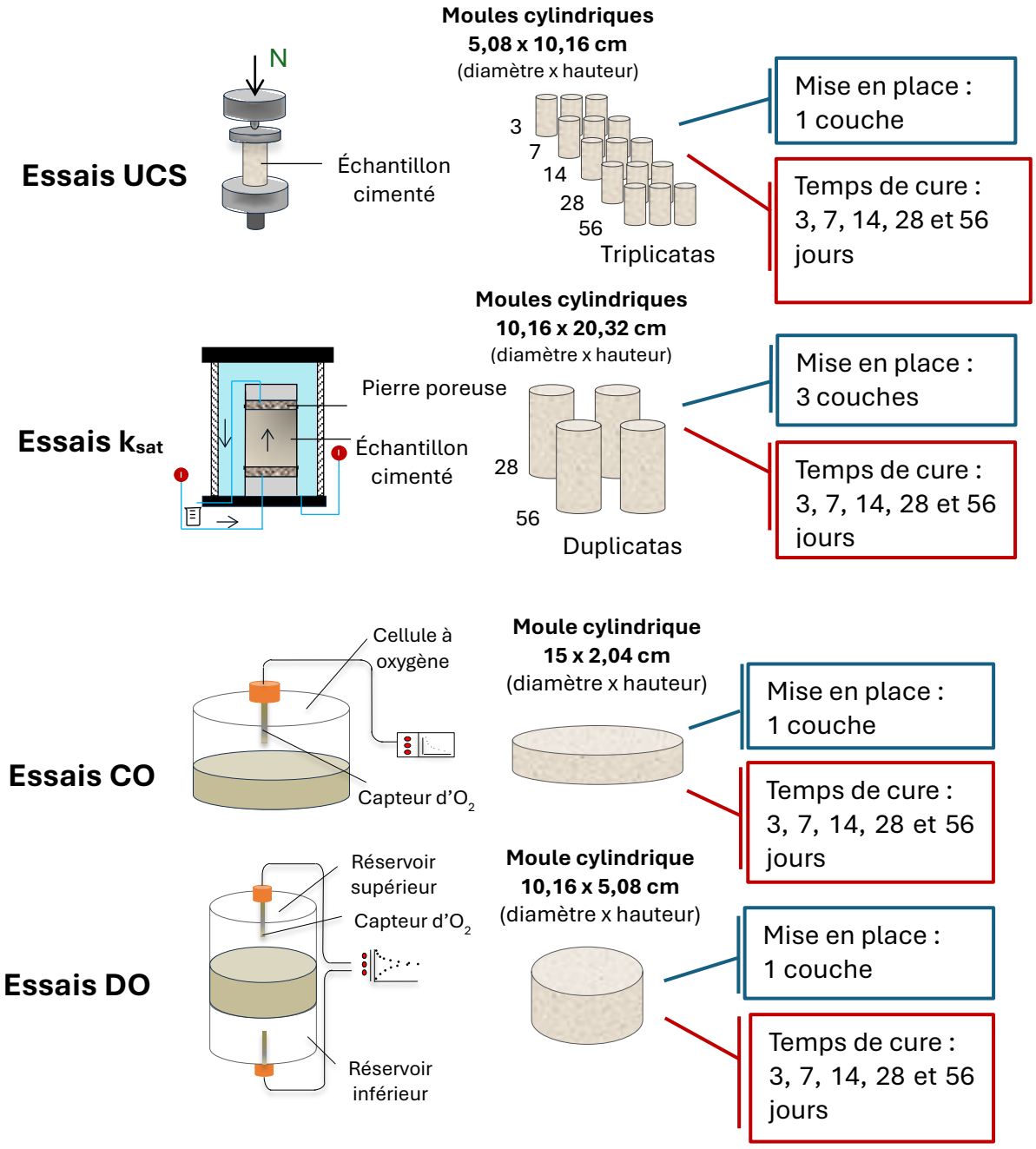


Figure 3.3 Procédures expérimentales des essais hydrogéotechniques (UCS, k_{sat}) et des essais CO et DO. Les dimensions des moules, les conditions de mise en place, le nombre de répétitions ainsi que le temps de cure sont présentées.

3.2.6.4 Estimation du flux d'oxygène

Pour les essais CO de courte durée, on suppose que la diminution progressive de la concentration en oxygène est principalement induite par la réactivité des sulfures, laquelle peut être exprimée en termes de flux d'oxygène consommé. Les première et deuxième lois de Fick ont été utilisées pour évaluer le flux d'oxygène entrant à la surface de l'échantillon dans la chambre scellée. Pour des résidus sulfurés exposés à l'air (C_0 = concentration atmosphérique) et en régime permanent ($t \rightarrow \infty$), le profil de concentration en oxygène suit les conditions aux limites et initiales suivantes : $C(z = 0, t > 0) = C_0$, $C(z = \infty, t > 0) = C\infty = 0$, et $C(z > 0, t = 0) = 0$ (Elberling *et al.,* 1994). La résolution de la deuxième loi de Fick, incluant un terme cinétique de réaction du premier ordre pour le flux d'oxygène F_L en régime permanent, donne l'Équation 3.3 (Elberling *et al.,* 1994 ; Elberling & Nicholson, 1996) :

$$F_L = C_0 \sqrt{K_r D_e} \tag{3.3}$$

où K_r est le coefficient de vitesse de réaction du premier ordre (correspondant au taux d'oxydation de la pyrrhotite ou de la pyrite), D_e est le coefficient de diffusion effectif, et C_0 est la concentration initiale (atmosphérique) en oxygène.

En supposant que le flux d'oxygène au temps t est représenté par l'Équation 3.4, l'équation de continuité donne (Elberling *et al.,* 1994) :

$$V \frac{dC}{dt} = -AC\sqrt{K_r D_e} \tag{3.4}$$

où A est la surface du cylindre et V est le volume de l'espace de tête.

Pour la condition initiale ($C = C_0$ à $t = 0$), l'intégration de l'Équation 3.5 conduit à :

$$ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -t\sqrt{K_r D_e}\frac{A}{V} \tag{3.5}$$

La pente de la droite obtenue en traçant $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps t permet de déterminer la valeur de $(K_r D_e)^{1/2}$ par régression linéaire lorsque A/V est connu (voir Équation 3.5**)**. Comme les

conditions de régime permanent sont supposées maintenues durant les essais de courte durée, le terme $(K_r D_e)^{1/2}$ peut être substitué dans l'Équation 3.3 afin d'évaluer le flux d'oxygène à la surface d'un dépôt épais, lequel est ensuite relié à la consommation d'oxygène par les minéraux sulfurés. Le test CO standard s'applique pour une faible variation de la concentration en oxygène (2 à 3 % O_2) dans l'espace de tête sur une période de mesure de trois à cinq heures. La variation de la concentration en oxygène dans les pores durant l'essai est suffisamment faible pour supposer qu'un régime (pseudo) permanent est maintenu. Des détails supplémentaires sur la méthode d'interprétation du test CO standard sont fournis dans Elberling *et al.* (1994), Elberling & Nicholson (1996), Mbonimpa *et al.* (2002, 2003, 2011) et Ouellet *et al.* (2006).

3.2.7 Analyses minéralogiques

3.2.7.1 Analyses thermogravimétriques

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour déterminer la stabilité thermique des échantillons cimentés et identifier (de manière qualitative) le type d'hydrates de ciment ou de composés volatils présents dans les échantillons en suivant les variations de masse lors du chauffage (Monteagudo *et al.,* 2014). Les analyses ont été réalisées dans deux centres de recherche distincts, avec des instruments et méthodes différentes :

- Centre Technologique des Résidus Industriels : Les analyses ont été effectuées sur des échantillons cimentés R1 à l'aide d'un ATG STA 449 F5 Jupiter (NETZSCH). Les essais ont été réalisés sur une plage de températures allant de 25 à 1000 °C, avec un taux de chauffage de 10 °C/min sous atmosphère d'azote (N_2).
- Holcim Innovation Center (HIC) : Les analyses ont été effectuées sur des échantillons J1, J2, M1 et L1 non traités et cimentés à l'aide d'un ATG-DSC 3+ (Mettler Toledo). Les essais ont été réalisés selon une méthode développée au HIC, couvrant une plage de températures de 30 à 600 °C, avec un taux de chauffage de 2,5 °C/min sous atmosphère d'azote (N_2). Dans cette plage, la TGA permet d'obtenir des informations sur la décomposition des minéraux cimentaires tels que la portlandite, l'ettringite et les hydrates de silicate de calcium (C-S-H).

Pour les résidus cimentés, les ATG ont été réalisés sur des échantillons sélectionnés selon les

résultats des essais de résistance à la compression unixiale. Tous les échantillons ont été séchés, réduits en poudre (<150 µm) et homogénéisés. Les courbes TG ont permis de calculer les dérivées thermogravimétriques (DTG) normalisées par rapport à la masse initiale. Les courbes finales TG et DTG des rejets cimentés ont été obtenues en soustrayant le signal des rejets non traités (sauf pour les résidus R1) selon l'Équation 3.6 et l'Équation 3.7:

$$TG_{final} = TG_{résidus\ cimentés} - TG_{résidus} \tag{3.6}$$

$$DTG_{final} = DTG_{résidus\ cimentés} - DTG_{résidus} \tag{3.7}$$

avec $TG_{résidus\ cimentés}$ (%), $DTG_{résidus\ cimentés}$(%/s), et $TG_{résidus}$ (%), $DTG_{résidus}$ (%/s), courbes obtenues à partir des analyses ATG réalisées sur les résidus cimentés et non-traités, respectivement.

Cette soustraction permet d'isoler les structures liées à l'hydratation du ciment et d'éliminer le "bruit" (signal) des rejets.

La perte de masse observée peut être atribuée à l'évaporation de l'eau libre, à la perte d'eau non évaporable des composés hydratés ou à la décomposition des carbonates en fonction de la température. L'eau libre est définie comme l'eau qui s'évapore à la température d'ébullition (105 °C). L'eau non évaporable correspond à l'eau retenue dans l'échantillon entre 105 °C et 600 °C. En particulier, la perte de masse entre le point d'ébullition (105 °C) et 580 °C correspond au comportement de décomposition des hydrates de ciment, chaque hydrate se décomposant dans des plages de température spécifiques (**Tableau 3.1**). À des températures plus élevées (700–1000 °C), il est possible de quantifier la teneur en composants volatils tels que les carbonates ou la matière organique (Wang e*t al.,* 2024).

Le **Tableau 3.1** présente les plages de température correspondant à l'eau non évaporable ainsi que les phases d'hydrates de ciment associées pour les deux méthodes d'ATG utilisées.

Tableau 3.1 Décomposition des hydrates de ciment en fonction de la température

Hydrates	Méthode CTRI : 20 à 1000 °C	Méthode HIC : 30 à 600 °C
	Plages de température	
Eau libre (H_2O)	50 – 105 °C	50 – 105 °C
C-S-H/Ettringite ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$)	105 – 150°C	130 – 190 °C
Strätlingite ($Ca_2Al_2SiO_7 \cdot 8H_2O$)	150 – 200 °C	220 – 270 °C
Calcium hydrocarboaluminate ($C_3A.CaCO_3 \cdot 11H_2O$)	165 – 200 °C	185 – 235 °C
Monosulfoaluminate	175 – 225 °C	250 – 300 °C
Brucite ($Mg(OH)_2$)	375 – 425 °C	400 – 450 °C
Portlandite ($Ca(OH)_2$)	475 – 525 °C	500 – 580 °C

3.2.7.2 Observations en microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) a été utilisée pour caractériser la composition chimique et identifier les phases minérales et cimentaires. Des sections polies ont été préparées à partir d'échantillons secs post-UCS. Les fragments ont été incorporés dans une résine époxy à viscosité contrôlée (Struers) pour obtenir une section de 30 mm de diamètre. Des fragments de rejets cimentés de 28 jours ont été utilisés pour des observations tridimensionnelles. Les analyses ont été réalisées au Holcim Innovation Center avec un SEM Philips Quanta 400M (FEG-SEM) équipé d'un spectromètre EDS Bruker Quantax XFlash 5030. Les images électroniques ont été acquises en mode électrons rétrodiffusés (BSE) à 15 kV. L'analyse minéralogique et la cartographie chimique ont été effectuées avec le logiciel Bruker Esprit 1.9.

3.2.8 Évaluation de la lixiviation des résidus stabilisés/solidifiés

3.2.8.1 Essais de lixiviation statiques

Afin d'évaluer la mobilité potentielle des contaminants provenant des résidus stabilisés/solidifiés (S/S) et d'apprécier l'efficacité du procédé de traitement cimentaire, quatre essais statiques de lixiviation ont été réalisés (TCLP, SPLP, CTEU-9 et pH_{stat}). Les essais statiques de lixiviation permettent d'obtenir des données sur la libération des contaminants dans des conditions extrêmes, car l'intégrité physique du matériau S/S est altérée. Tous les essais de lixiviation ont été réalisés en duplicata pour chaque échantillon testé (à l'exception des essais pH_{stat}) et sur des échantillons S/S finement broyés afin d'assurer l'homogénéité et la reproductibilité.

- **Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) :**

L'essai TCLP a été utilisée pour évaluer la mobilité potentielle des contaminants dans les solides (USEPA, 1992). L'essai TCLP a été réalisé conformément à la méthode 1311 (USEPA, 1992). Avant de procéder aux essais de lixiviation, un pré-test a été effectué afin de sélectionner le milieu de lixiviation approprié en fonction du matériau testé. La procédure consistait à mélanger et agiter pendant 5 minutes un échantillon humide avec 96,5 mL d'eau déionisée, puis à ajouter 3,5 mL de HCl (1 N) tout en agitant lentement. Le mélange a été ensuite chauffé à 50 °C et maintenu sous agitation continue. Après refroidissement, le pH a été mesuré à l'aide d'une électrode Orion couplée à un multimètre (VWR Symphony) (précision relative ± 0,01 pH). Si le pH mesuré est inférieur à 5,0, le milieu de lixiviation n°1 (pH 4,93 ± 0,05), préparé avec du NaOH dissous dans de l'eau déionisée et mélangé avec de l'acide acétique glacial, est utilisé pour l'essai TCLP. Si le pH est supérieur à 5,0, le milieu de lixiviation n°2 (pH 2,88 ± 0,05), préparé avec de l'acide acétique glacial et de l'eau déionisée, est sélectionné. Les essais TCLP ont ensuite été réalisés en utilisant la solution de lixiviation sélectionnée avec un rapport liquide/solide (L/S) de 20 :1. Pour chaque formulation testée, 20 g de matière solide (échantillons broyés et agglomérés) et 400 ml de solution de lixiviation ont été introduits dans un récipient de 1 litre. Les échantillons ont été agités pendant 18 h dans un agitateur rotatif fonctionnant à 30 ± 2 tr/min à température ambiante (20 ± 2 °C).

- **Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP) :**

L'essai SPLP a été utilisée pour déterminer les concentrations de polluants inorganiques susceptibles d'être lixiviés dans des conditions simulant des pluies acides (USEPA, 1994). L'essai SPLP a été réalisé conformément à la méthode 1312 (USEPA, 1994). Une solution de lixiviation a été préparé à pH 4,2 ± 0,05 à l'aide d'acide nitrique, d'acide sulfurique et d'eau déionisée. L'essai a été réalisé avec un rapport liquide/solide (L/S) de 20 :1. Pour chaque essai, 20 g de matière solide et 400 ml de solution de lixiviation ont été introduits dans un récipient de 1 litre. Les échantillons ont été agités pendant 18 h dans un agitateur rotatif fonctionnant à 30 ± 2 tr/min à température ambiante (20 ± 2 °C).

- CTEU-9 :

L'essai **CTEU-9** a été utilisé pour déterminer les concentrations de polluants inorganiques susceptibles d'être lixiviés lorsque le matériau est en contact avec de l'eau à pH neutre (CEAEQ, 2012). Selon la procédure recommandée par Environnement Canada (CEAEQ, 2012), le milieu de lixiviation a été préparé pour atteindre un pH de 7 ± 0,5 à l'aide d'hydroxyde de sodium et d'eau déionisée. L'essai a été réalisé avec un rapport liquide/solide (L/S) de 4:1. Pour chaque essai, 40 g de matière solide et 160 ml de solution de lixiviation ont été introduits dans un récipient de 250 ml. Les échantillons ont été agités pendant 7 jours dans un agitateur rotatif fonctionnant à 30 ± 2 tr/min à température ambiante (20 ± 2 °C).

- Dépendance au pH (pH_{stat}) :

L'essai de lixiviation dépendant au pH (pH_{stat}) a été réalisé afin d'évaluer la capacité de neutralisation acide (CNA) et la mobilité potentielle des contaminants à partir d'échantillons solides, ainsi que l'efficacité du procédé S/S pour les résidus cimentés. L'essai a été réalisé conformément à la méthode 1313 (USEPA, 2012). Neuf solutions de lixiviation ont été préparées afin d'obtenir des pH de lixiviat compris entre 2 et 13, à l'aide d'acide dilué (HNO_3) ou de base (NaOH) et d'eau déionisée. Les échantillons — résidus mélangés aux solutions de lixiviation — ont été préparés avec un rapport liquide/solide (L/S) de 10 :1. Pour chaque essai, 40 g de matière solide et 400 ml de solution de lixiviation ont été introduits dans un récipient de 500 ml, puis placés

dans des agitateurs rotatifs fonctionnant à 30 ± 2 tr/min pendant 72 ± 2 heures à température ambiante (20 ± 2 °C).

Les solutions de lixiviation et les conditions expérimentales sont résumées dans le **Tableau 3.2** et le dispositif des essais est présenté dans la figure **Figure 3.4**.

Tableau 3.2 Procédures des essais de lixiviations

Tests	Solutions de lixiviation	Conditions
TCLP	Solution 1 : solution d'acide acétique ajustée à pH 4.93 ± 0.05 avec une solution d'hydroxide Solution 2 : solution d'acide acétique ajustée à pH 2.88 ± 0.05	Granulométrie : < 9,5 mm Rapport liquide/solide : 20 Durée d'agitation : 18 h Séchage requis : non Essai préalable requis : oui
SPLP	Solution d'acide nitrique et d'acide sulfurique à pH de 4,2 ± 0,05	Granulométrie : < 9,5 mm Rapport liquide/solide : 20 Durée d'agitation : 18 h Séchage requis : non Essai préalable requis : non
CTEU-9	Eau à pH neutre (7 ± 0.5)	Granulométrie : < 150 µm Rapport liquide/solide : 4 Durée d'agitation : 18 h Séchage requis : non Essai préalable requis : non
pH_{stat}	Neuf solutions de lixiviation : Solutions acides (HNO_3) ou basiques (NaOH) de pH compris entre 2 et 13	Granulométrie : < 2 mm Rapport liquide/solide : 10 Durée d'agitation : 48 h Séchage requis : non Essai préalable requis : non

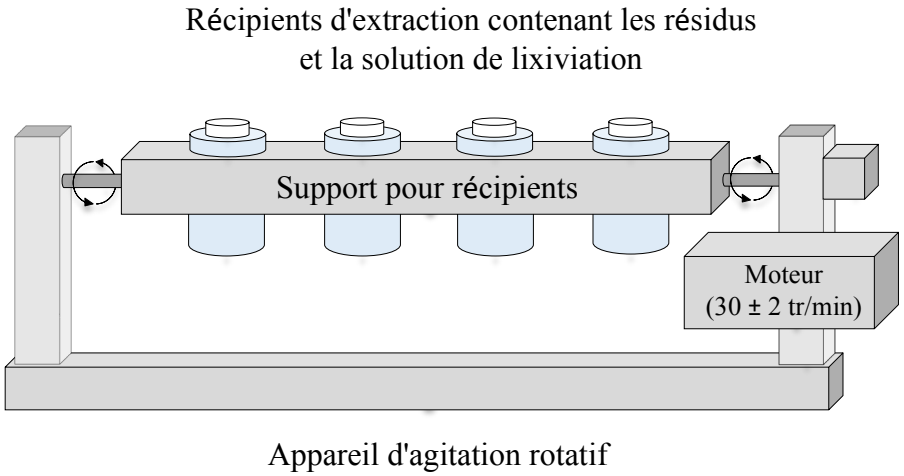


Figure 3.4 Schéma du dispositif des essais de lixiviation statiques

Les données de lixiviation issues des essais SPLP et CTEU-9 ont ensuite été utilisées comme données d'entrée pour des calculs d'équilibre thermodynamique réalisés à l'aide du logiciel Visual MINTEQ 4.0 (Gustafsson, 2000 ; 2021). Dans cette étude, la base de données par défaut, héritée de MINTEQ2, a été utilisée. Les paramètres expérimentaux, incluant le pH et les concentrations totales, ont été utilisés comme variables d'entrées et intégrés au modèle. Les calculs reposent sur une base de données thermodynamiques intégrée, permettant de déterminer la distribution des espèces chimiques en solution en fonction des constantes d'équilibre. Cette approche a permis d'interpréter les résultats expérimentaux de lixiviation en (i) déterminant la spéciation chimique des métaux (formes libres, complexes aqueux, espèces hydrolysées ou carbonatées), (ii) évaluant les indices de saturation (SI) vis-à-vis de différentes phases minérales potentielles, et (iii) identifiant les mécanismes géochimiques contrôlant leur mobilité, tels que la précipitation de phases secondaires (hydroxydes, carbonates, sulfates). Les indices de saturation ont été utilisés pour estimer la tendance à la dissolution ou à la précipitation des phases solides (SI > 0 : sursaturation ; SI < 0 : sous-saturation).

3.2.8.2 Essais de lixiviation dynamiques

Afin d'évaluer la stabilisation des contaminants au sein de la matrice des résidus cimentés et d'estimer leur durabilité à long terme, un test de lixiviation sur monolithe (TLM), conforme à la

norme néerlandaise EA NEN 7375:2004, a été réalisé. Cette méthode est reconnue pour fournir des données représentatives du relargage chimique et pour simuler le comportement environnemental à long terme des matériaux solidifiés/stabilisés. Elle est particulièrement adaptée aux matériaux monolithiques à faible perméabilité, pour lesquels la lixiviation est contrôlée par la diffusion du fluide circulant autour de l'échantillon.

Le test a été appliqué afin d'évaluer le relargage des contaminants (As, Fe, Cu, Ni, Pb et Zn) et ainsi déterminer leur degré de stabilisation dans la matrice cimentaire. Les échantillons, initialement moulés sous forme de cylindres (diamètre × hauteur, 50,8 mm × 101,6 mm) et durcis pendant 28 jours, ont été retaillés à une hauteur d'environ 5 cm après retrait des extrémités. Les essais ont été réalisés en duplicata, pour un total de 12 échantillons. Les formulations ayant atteint ou dépassé l'UCS cible de 1 MPa à 28 jours de cure ont été sélectionné pour cet essai. L'essai a également été réalisé sur certains échantillons dont les formulations n'avaient pas atteint l'UCS cible au bout de 28 jours de cure afin de comparer les comportements à la lixiviation. Chaque monolithe a été immergé dans de l'eau déionisée au sein de flacons fermés en HDPE (2 L), avec un renouvellement séquentiel complet des lixiviats. Les échantillons ont été placés sur des supports à 2 cm du fond afin d'assurer une exposition homogène, puis immergés sous une lame d'eau de 2 cm. Le rapport liquide/solide (L/S) a été maintenu constant à 10 $cm^3 \cdot cm^{-2}$ de surface exposée, et une agitation continue a été assurée.

Des prélèvements de lixiviat ont été effectués à des intervalles croissants (6 h, 1, 2,25, 4, 9, 16, 36 et 64 jours), avec remplacement complet de la solution après chaque étape. Les échantillons de 15 mL ont été filtrés (0,45 µm) puis analysés. Le pH et la conductivité électrique ont été mesurés, et les concentrations en éléments déterminées par chromatographie ionique et ICP-AES. Les monolithes ont également été pesés à chaque étape afin de suivre les variations de masse. L'ensemble des données a permis de calculer les flux de relargage incrémentaux et cumulés pour chaque élément.

Le calcul du transfert de masse des contaminants et des autres composants associés à partir des échantillons de résidus cimentés a été effectué à l'aide de l'Équation 3.8, conformément à la norme EA NEN 7375:2004 :

$$E_i^* = \frac{C_i \times V}{A} \tag{3.8}$$

où E_i^* (g/m²) représente la masse calculée du composé relargué pendant la période de lixiviation *i*, C_i (g/L) correspond à la concentration du composé durant la période *i*, V (L) représente le volume de lixiviat associé, et A correspond à la surface exposée de l'échantillon (m²).

L'Équation 3.9 a été utilisée pour calculer la lixiviation cumulée de chaque composé analysé à chaque incrément :

$$\varepsilon_n^* = \sum_{i=1}^{n} E_i^*, \text{ pour i } = 1 \text{ à N (où i } = \text{ n)} \tag{3.9}$$

La lixiviation cumulée mesurée d'un composé pour la période n, couvrant les fractions i = 1 à n, exprimée en g/m² de surface de l'échantillon, est notée ε_n^*. Ici, N représente le nombre total de renouvellements de lixiviant, fixé à 8.

En outre, la lixiviation cumulée dérivée est calculée selon l'Équation 3.10 :

$$\varepsilon_n = \frac{E_i^* \times \sqrt{t}}{\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}}}, \text{pour i } = 1 \text{ à N (où i } = \text{ n)} \tag{3.10}$$

où $\varepsilon_n$représente la lixiviation cumulée calculée pour un composé pour la période *n*, t_i est le temps de renouvellement de la fraction *i* (en jours), et t_{i-1}celui de la fraction précédente. La lixiviation cumulée dérivée ε_n permet d'évaluer uniquement la lixiviation cumulée jusqu'à la période *i* incluse, sur la base des données mesurées durant cette période.

L'utilisation des valeurs de lixiviation dérivées permet d'évaluer si la lixiviation est contrôlée par diffusion (EA NEN 7375, 2004). Cette évaluation a été réalisée en calculant les pentes des droites de régression (r_c) à partir de graphiques log-log de la lixiviation cumulée dérivée en fonction du temps pour différents incréments, ainsi que leur écart-type correspondant (Sdrc) et le facteur de concentration (CF). La description de ces paramètres et des incréments spécifiques est détaillée dans la norme EA NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004).

3.2.8.3 Critères d'évaluation de la qualité des lixiviats

Afin d'évaluer la qualité des lixiviats issus des essais statiques de lixiviation, le pH, le potentiel rédox (ORP) et la conductivité électrique (CE) des lixiviats ont été mesurés à l'aide d'une sonde Orion GD9156BNWP et d'une sonde Hanna HI6293005, couplées respectivement à un multimètre (VWR Symphony SB90M5) et à un conductimètre (VWR Traceable). Les concentrations en métaux et en sulfates ont été déterminées sur des échantillons de lixiviats filtrés (0,45 µm) et acidifiés (2 % HNO_3) par ICP-AES et par chromatographie ionique, respectivement.

Les résultats des essais TCLP, SPLP et CTEU-9 concernant les concentrations en métaux (mg/L) ont été comparés aux seuils limites de :

1. la directive 019 (D019), directive provinciale du Québec (MDDELCC, 2025),
2. les lignes directrices provinciales du Québec pour la gestion des matières résiduelles et des sols contaminés traités par stabilisation et solidification (QPG),
3. les critères de qualité de l'eau de surface de la province de Québec (SWQC) pour une dureté de l'eau de 91,6 mg/L $CaCO_3$ (correspondant à la dureté des eaux de surface en Abitibi-Témiscamingue).

Les résultats des essais pH_{stat} ont été comparés aux seuils de la D019 et du QPG. Les concentrations en métaux (mg/L) obtenues lors des essais CTEU-9 et TCLP doivent être inférieures aux critères de mobilité des lignes directrices provinciales du Québec, tandis que celles des essais SPLP doivent être dix fois inférieures à ces mêmes critères de mobilité (St-Laurent *et al.,* 2011).

3.2.8.4 Analyses statistiques

En raison du faible nombre de réplicas (2), le coefficient de variation C_V (%) a été calculé afin d'assurer la qualité des échantillons répliqués pour les essais statiques de lixiviation (TCLP, SPLP et CTEU-9). Le C_V a été calculé selon l'Équation 3.11 :

$$C_v = \frac{écart - type}{moyenne} \times 100 \qquad (3.11)$$

Des valeurs de C_V (%) inférieures à 15 % indiquent une bonne reproductibilité des résultats.

Pour les essais TLM, le test t de Student a été utilisé. L'objectif des analyses statistiques est

de vérifier l'hypothèse selon laquelle les deux ensembles de données proviennent de la même population. Une description détaillée des méthodes de calcul est fournie à l'**Annexe B**.

CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS PRÉLIMINIARES : RÉSIDUS OXYDÉS

4.1 Caractérisations physico-chimiques des liants hydrauliques

La densité relative (D_R) des liants GUL et 20GUL/80GGBFS, et de l'additif LKD était respectivement 3,12, 2,91 et 2,70. Le ciment GUL était principalement composé d'oxyde de calcium (CaO) (55 %), tandis que la teneur en CaO du liant 20GUL/80GGBFS était plus faible, environ 36 % (**Tableau 4.1**). En revanche, le ciment à base de laitier contenait des proportions plus élevées de SiO_2 (27 %), Al_2O_3 (9 %) et MgO (6,2 %) que le ciment GUL (15,4 %, 4,5 % et 2,2 %, respectivement).

Tableau 4.1 Résultats des analyses FRX des liants GUL et 20GUL/80GGBFS, et de l'additif LKD

Oxides (wt%)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	MnO	SO_3	LOI
GUL	15,4	4,5	2,6	2,2	52,0	0,4	1,2	0,04	4,5	17,2
20GUL/80GGBFS	26,8	9,1	0,9	6,2	36,5	0,5	0,9	0,3	2,3	16,5
LKD	4,5	2,5	0,7	1,1	55,2	< 0,001	1,1	< 0,001	3,7	31,1

4.2 Caractérisations physico-chimiques et minéralogiques des résidus oxydés

La densité relative (D_r) de J1, J2 et M1 était respectivement de 3,18, 2,88 et 2,72. (**Tableau 4.2**). Les distributions granulométriques ont montré que 45 % et 56 % des résidus J1 et J2, respectivement, avaient un diamètre inférieur à 20 µm (particules fines) (**Figure 4.1**). 90 % des particules de J1 et J2 avaient un diamètre inférieur à 120 µm et 100 µm, respectivement. M1 présentait une distribution granulométrique plus grossière que les autres résidus. Les valeurs D_{50} et D_{90}, correspondant respectivement à 50 % et 90 % de particules passantes sur la courbe cumulative de distribution granulométrique, étaient de 51 µm et 382 µm. P_{20}, qui correspond à la proportion de particules fines (< 20 µm), était de 34 %. Les résidus M1 ont également été tamisés pour éliminer les particules supérieures à 125 µm, afin d'évaluer l'effet de la distribution granulométrique sur l'hydratation du liant. Les résidus M1 tamisés (particules <125 µm) seront

désignés M1-D125 dans le présent document. Comparativement à M1, la distribution granulométrique de M1-D125 a montré que 50 % des particules avaient un diamètre inférieur à 20 µm et 90 % inférieur à 110 µm (**Figure 4.1**). La distribution granulométrique de M1-D125 se situait donc dans la même gamme que celles de J1 et J2. J1 et J2 présentaient des surfaces spécifiques (SSA) respectivement trois et huit fois plus élevées que M1 (**Tableau 4.2**). M1-D125 présentait également une surface spécifique plus élevée que M1 (8,6 m²/g et 5,1 m²/g, respectivement).

La conductivité hydraulique saturée (k_{sat}) de J1, J2 et M1 était respectivement de $3{,}0 \times 10^{-8}$ m/s, $5{,}8 \times 10^{-9}$ m/s et $2{,}5 \times 10^{-7}$ m/s (**Tableau 4.3**). Les valeurs de k_{sat} prédites se situaient dans un ordre de grandeur similaire aux valeurs mesurées. Les valeurs d'entrée d'air (en anglais *air entry value* (AEV)) étaient de 63 kPa et 70 kPa pour J1 et J2 et de 17,5 kPa pour M1.

Tableau 4.2 Propriétés physiques des résidus miniers J1, J2, M1 et M1-D125

Paramètres	**D_{50}**	**D_{90}**	**C_U**	**C_C**	**U**	**Surface spécifique**	**D_R**	**P_{20}**
Unités	(µm)	(µm)	(-)	(-)	(-)	(m^2/g)	(-)	%
J1	21,9	71,2	11,3	1,2	3,1	13,8	3,18	45
J2	14,7	69,1	11,5	0,9	4,6	41,0	2,88	56
M1	50,8	382	23,1	0,5	7,4	5,1	2,72	34
M1-D125	20,2	99,8	7,6	1,1	5,2	8,6	2,84	50

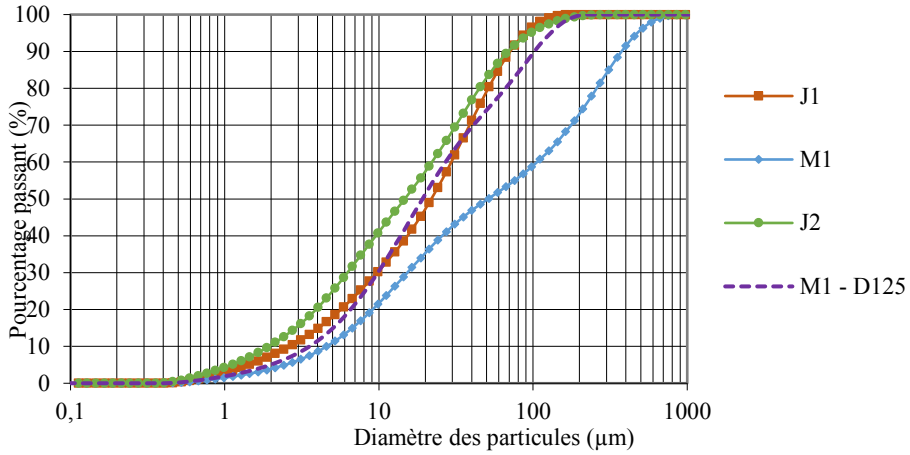


Figure 4.1 Distribution granulométrique des résidus miniers J1, J2, M1 et M1-D125

Tableau 4.3 Conductivités hydrauliques saturées (k_{sat}) prédites et mesurées et valeurs d'entrée d'air (AEV) des résidus miniers J1, J2 et M1

Résidus	Porosité	k_{sat} prédite (m/s)	k_{sat} mesurée (m/s)	AEV (kPa)
J1	0,42	$1,7 \times 10^{-7}$	$3,0\times 10^{-8}$	63
J2	0,42	$9,5 \times 10^{-8}$	$4,5\times 10^{-9}$	70
M1	0,42	$5,6 \times 10^{-7}$	2.5×10^{-7}	17,5

Les résidus J1 contenaient des concentrations élevées en fer et en soufre (20,0 % Fe et 5,3 % S; **Tableau 4.4**). Le soufre total comprenait 3,8 % de soufre sous forme de sulfures et 1,5 % sous forme de sulfates. Les analyses DRX ont identifié 7,5 % de pyrite (FeS_2) (**Tableau 4.5**), représentant environ 3,3 % du fer total et 3,8 % du soufre total. Les sulfates étaient principalement présents sous forme de gypse (5,5 %) et de bassanite (1,0 %), représentant ensemble environ 28 % du soufre total. Le fer était également associé à la sidérite (17 %) et à la goethite (8,2 %), correspondant respectivement à 8,2 % et 5,2 % du fer total. Les résidus J1 présentaient un pH en pâte quasi neutre de 6,5.

Les résidus J2 présentaient un état d'altération plus avancé, reflété par un pH en pâte acide (2,4) et une forte abondance de sulfates. Bien que la teneur totale en soufre soit légèrement plus

faible (4,5 %), celui-ci était majoritairement présent sous forme de sulfates (4,2 %, soit 93 % du soufre total), tandis que le soufre sous forme de sulfures ne représentait que 0,3 % (**Tableau 4.4**). Le gypse était le principal minéral sulfaté (19,5 %), tandis que la pyrrhotite constituait la principale phase sulfurée (0,8 %) (**Tableau 4.5**). Les oxyhydroxydes ferriques secondaires étaient abondants, en particulier la goethite (33,2 %), ce qui représentait 20,8 % du fer total mesuré par ICP-OES. La présence de ces minéraux secondaires dans les résidus J1 et J2 peut demeurer préoccupante même après un traitement de stabilisation/solidification (S/S), car leur dissolution lors d'un contact avec l'eau pourrait entraîner la libération de contaminants supplémentaires.

Les concentrations élémentaires en Fe, As, Co, Cu, Ni et Mo étaient similaires dans J1 et J2 (**Tableau 4.4**). En revanche, la concentration en Pb était plus élevée dans J1 (140 mg/kg) que dans J2 (20 mg/kg), tandis que la concentration en Zn était plus élevée dans J2 (710 mg/kg) que dans J1 (420 mg/kg).

Les résidus M1 étaient fortement altérés. La teneur en soufre était inférieure à 0,5 %, dont 0,45 % sous forme de sulfates, et la teneur en fer inférieure à 3,5 % (**Tableau 4.4**). L'analyse minéralogique a montré que M1 était principalement composé de quartz et de muscovite (44 % et 16 %, respectivement). Les teneurs en sulfures (pyrite), carbonates (calcite et dolomite) et minéraux secondaires (gypse et goethite) étaient respectivement de 0,1 %, 0,5 % et 1,6 % (**Tableau 4.5**). M1 peut donc être considéré comme un résidu à faible teneur en sulfures. Les teneurs en Cu et Zn dans M1 (320 mg/kg de Cu et 420 mg/kg de Zn) étaient plus élevées que dans J1 et J2 (**Tableau 4.4**).

Tableau 4.4 Composition chimique des résidus miniers J1, J2 et M1

Paramètres	Unités	J1	J2	M1
pH en pâte	(-)	6,5	2,4	2,8
S_{Total}	% p/p	5,3	4,5	0,47
$S_{Sulfates}$	% p/p	1,5	4,2	0,45
$S_{Sulfures}$	% p/p	3,8	0,3	0,02
C	% p/p	3,3	0,18	0,02

Tableau 4.4 Composition chimique des résidus miniers J1, J2 et M1 (suite)

Fe	% p/p	20,0	23,0	3,2
Al	mg/kg	31000	34000	44000
As	mg/kg	300	300	160
Ba	mg/kg	73	89	240
Be	mg/kg	0,4	0,4	0,4
Ca	mg/kg	33000	45000	3400
Co	mg/kg	9,8	11	2
Cu	mg/kg	18	28	320
K	mg/kg	3500	4800	15000
Mg	mg/kg	13000	660	10000
Mn	mg/kg	9900	2400	150
Mo	mg/kg	2,6	1,0	10
Na	mg/kg	14000	11000	4200
Ni	mg/kg	25	25	5,8
Ti	mg/kg	380	240	480
Pb	mg/kg	140	20	69
Zn	mg/kg	56	710	420

Tableau 4.5 Composition minéralogique des résidus après réconciliation chimique et minéralogique (en % massique) des résidus miniers J1, J2 et M1

Minéraux	J1	J2	M1
Quartz	19,8	11	44
Muscovite	3,4	4,5	16
Albite	11,5	13,3	3,6
Pyrite	7,15	ND*	0,1
Pyrrhotite	ND*	0,8	ND*
Calcite	ND*	1,5	0,2
Dolomite	1,9	1,0	0,3
Sidérite	17	1,5	0,2
Ankérite	6,9	ND*	1,5
Chamosite	1,3	ND*	10
Clinochlore	3	0,3	6
Gypse	5,6	19,5	1,5
Bassanite	1	2	ND*
Goethite	8,2	33,2	0,1
Autres	13,2	11,4	16,5

*ND: Non détecté

Les eaux interstitielles de J1 présentaient une forte concentration en sulfates (SO_4^{2-}), d'environ 10 300 mg/L (**Tableau 4.6**). J2 et M1 montraient des concentrations encore plus élevées SO_4^{2-}, d'environ 12 000 mg/L et 24 000 mg/L dans leurs eaux interstitielles, respectivement. Ces

concentrations sont attribuées à la génération de drainage minier acide, les résidus ayant été exposés aux conditions atmosphériques pendant plusieurs décennies.

J2 et M1 présentaient les concentrations en fer les plus élevées (40 mg/L et 125 mg/L, respectivement), ce qui peut s'expliquer par les conditions acides des résidus. M1 montraient également des concentrations élevées en Cu (64 mg/L) et en Zn (84 mg/L).

Tableau 4.6 Composition chimique des eaux interstitielles des résidus miniers J1, J2 et M1

Résidus		J1	J2	M1
Composition chimique de l'eau interstitielles (analyses ICP-OES) (mg/L)	As	<LD*	0,04	0,13
	Cu	< LD*	0,4	67
	Fe	< LD*	40	125
	Ni	0	0,7	0
	Pb	< LD*	0,09	0,23
	Zn	< LD*	2	84
	Ca	366	3149	9050
	S	3001	3608	8195
Ions (mg/L)	SO_4^{2-}	10265	11871	23946
	$S_2O_3^{2-}$	<1	<1	<1
	$S_4O_6^{2-}$	<1	<1	<1

LD* : Limite de détection

4.3 Évaluation du potentiel de génération d'acidité

Les résidus J1 présentaient un PNN (potentiel net de neutralisation) de 151,0 kg $CaCO_3$(eq)/t et un RPN (ratio de potentiel de neutralisation) de 2,3, ce qui indiquerait généralement un potentiel non générateur d'acidité. Toutefois, les analyses minéralogiques ont montré que les carbonates présents dans J1 n'étaient pas sous forme de calcite, mais principalement sous forme de

sidérite et d'ankérite. Ces carbonates contenant du Fe et du Mn peuvent subir une hydrolyse en conditions aérobies et générer de l'acidité dans une proportion molaire approximativement équivalente à leur capacité théorique de neutralisation (Skousen *et al.,* 1997 ; Jambor *et al.,* 2002 ; Plante *et al.,* 2015). Par conséquent, le potentiel de neutralisation basé sur les carbonates pourrait surestimer la capacité de neutralisation réelle de J1.

Pour J2, le PNN (5,8 kg $CaCO_3$(eq)/t) et le RPN (1,6) indiquaient un potentiel de génération d'acidité incertain. Pour M1, le PNN était très faible (1,0 kg $CaCO_3$(eq)/t), suggérant également un potentiel de génération d'acidité incertain, tandis que la valeur du RPN (2,7) classerait plutôt ce matériel comme non générateur d'acidité. Cette divergence souligne la nécessité de faire preuve de prudence lors de l'interprétation des seuls critères issus des essais statiques.

4.4 Effets du type et de la teneur en liant sur le développement de la résistance mécanique

Pour les résidus J1, le liant 20GUL/80GGBFS s'est révélé plus efficace que le GUL pour atteindre une résistance élevée (**Figure 4.2.a**). Avec 5 % p/p de 20GUL/80GGBFS, les résistances à la compression simple (UCS) étaient inférieures à 1000 kPa, tandis qu'avec 7 %, l'UCS a fortement augmenté pour atteindre 1800 kPa après 14 jours de cure (**Figure 4.2.a**). Pour les échantillons traités avec 7 % de 20GUL/80GGBFS, une perte de résistance a été observée après 28 et 56 jours de cure, mais l'UCS est restée supérieure à 1000 kPa. Le pH en pâte était de 10,5 après 7 jours de cure, mais est descendu en dessous de 8,5 après 56 jours, ce qui pourrait indiquer une dissolution des hydrates de ciment (par exemple les phases C-S-H, responsable de la résistance).

Pour J2 (**Figure 4.2.b**), qui présentait un état d'altération plus avancé (avec pH en pâte de 2,44) que J1, ni le liant GUL, ni le liant 20GUL/80GGBFS n'ont permis d'atteindre une résistance UCS de 1000 kPa. Après 56 jours de cure, les UCS obtenues avec les deux liants étaient similaires et d'environ 850 kPa. De nouveaux échantillons ont été préparés en ajoutant 1 % p/p de liant afin d'atteindre 8 % p/p pour les deux types de liants. Après 28 jours de cure, une résistance UCS de 1000 kPa a été atteinte pour les échantillons préparés avec 8 % de GUL, mais aucune augmentation de résistance n'a été observée avec 8 % de 20GUL/80GGBFS. Le ciment GUL a donné les meilleurs résultats, probablement en raison de l'augmentation rapide du pH induite par ce ciment,

favorisant la précipitation d'hydrates. En revanche, pour une même teneur en liant, le ciment à base de laitier a semblé inefficace pour augmenter le pH de la matrice à des valeurs suffisamment élevées pour une hydratation et une précipitation optimale. Les pH en pâte mesurés dans les échantillons préparés avec 7 % et 8 % de 20GUL/80GGBFS après 3, 7, 14, 28 et 56 jours de cure variaient entre 7,2 et 7,6, tandis que pour les échantillons préparés avec du GUL, une augmentation du pH de 8,5 à 10,7 a été observée au début de l'hydratation, suivie d'une diminution à environ 9,0 après 56 jours de cure.

Pour M1, le liant GUL a été le plus efficace (**Figure 4.2.c**). Les échantillons préparés avec 5 % et 7 % de GUL ont montré des UCS supérieures à 1500 kPa et 3000 kPa, respectivement, après 14 jours. Une légère diminution de la résistance avec le temps de cure a été observée, mais l'UCS est restée supérieure à 1000 kPa dans les deux cas. Les échantillons préparés avec 7 % de 20GUL/80GGBFS ont également atteint l'objectif de 1000 kPa. Toutefois, le GUL s'est avéré plus efficace pour augmenter rapidement le pH de la matrice cimentaire (pH initial de la pâte de 2,44), ce qui pourrait favoriser la formation et la stabilité des hydrates responsables du gain de résistance. De plus, la granulométrie plus grossière de M1 a pu favoriser des valeurs élevées d'UCS comparativement aux autres résidus cimentés J1 et J2.

La plupart des points de données présentent de faibles barres d'erreur standard, à l'exception de quelques cas pour J1 et J2 (J1–7 % 20GUL/80GGBFS à 14 et 56 jours de cure, et J2–8 % GUL à 28 jours de cure). Pour ces cas, il est essentiel de préciser que certains échantillons répliqués avaient développé de légères fissures lors du démoulage, ce qui pourrait expliquer les résistances mesurées plus faibles. Ces valeurs de résistance ponctuellement basses expliqueraient les écarts apparents dans un ensemble de données par ailleurs cohérent.

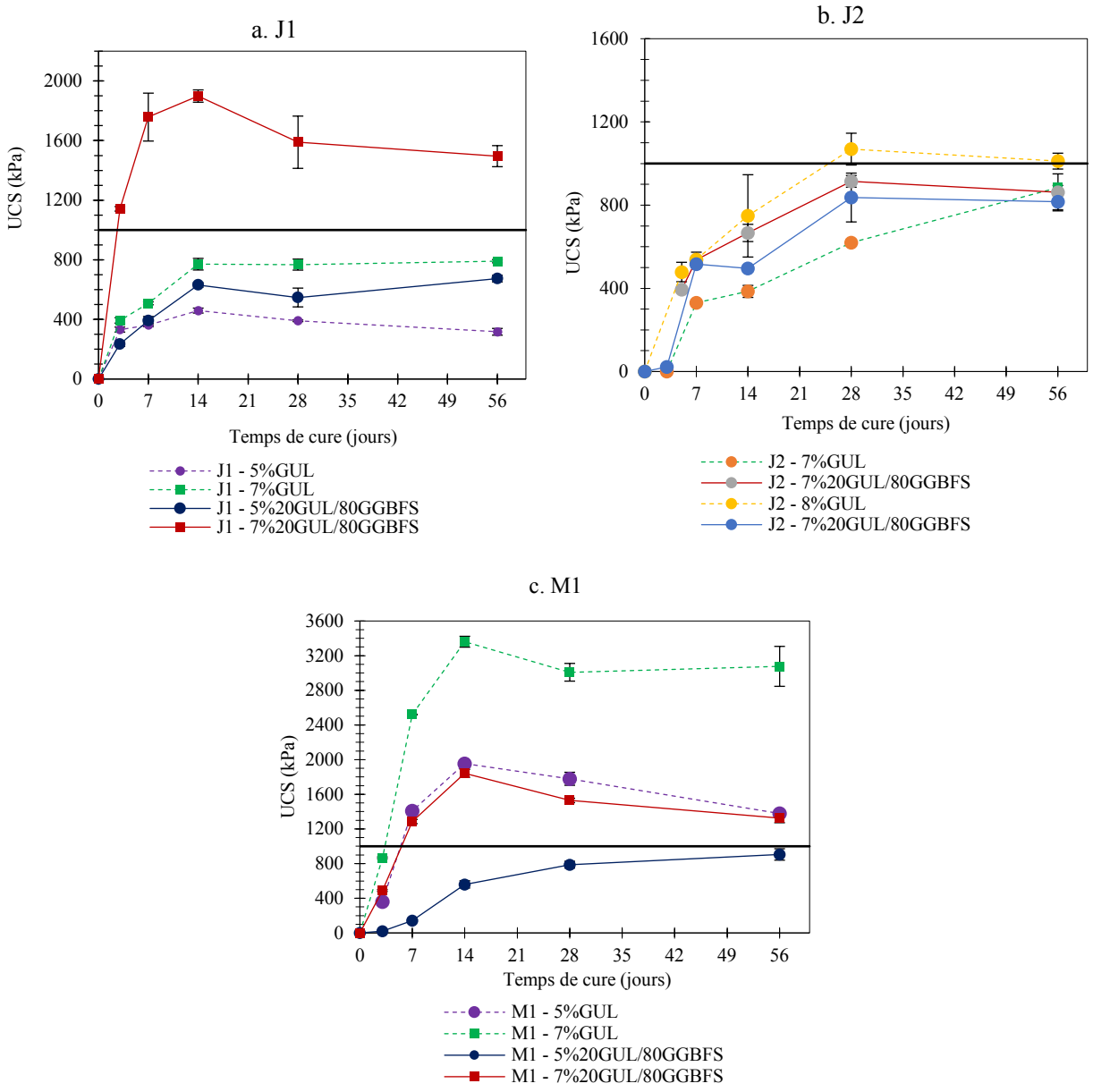


Figure 4.2 Résultats des essais de résistance à la compression uniaxale (UCS) sur des échantillons de résidus cimentés (a) J1, (b) J2 et (c) M1 préparés avec du GUL et du 20GUL/80GGBFS. La ligne noire horizontale représente la résistance ciblée de 1000 kPa.

4.5 Effet de l'additif alcalin sur le développement de la résistance mécanique

Les échantillons traités au GUL ont présenté les valeurs d'UCS les plus élevées, mais une utilisation à grande échelle de ce liant pour la réhabilitation des parcs à résidus miniers pourrait

engendrer des coûts environnementaux importants en raison des émissions associées à la production de GUL (Adrion, 2026). Des échantillons supplémentaires de résidus cimentés J2 et M1 ont été préparés en utilisant 7 % de 20GUL/80GGBFS et 5 % de 20GUL/80GGBFS, respectivement, auxquels 5 % massique de poussières de four à chaux (LKD) ont été ajoutés comme additif alcalin à la préparation du liant 20GUL/80GGBFS. Le nouveau liant, composé de 19 % de GUL, 76 % de GGBFS et 5 % de LKD sera appelé 20GUL/80GGBFS+LKD dans la suite du document. L'ajout du matériel alcalin visait dans un premier temps à augmenter le pH de la pâte pendant l'hydratation afin de maintenir un milieu suffisamment alcalin propice à la stabilité des hydrates. Le LKD agit également comme activateur pour activer le liant 20GUL/80GGBFS et favoriser la formation davantage d'hydrate. Cette approche avait pour objectif d'améliorer le développement de la résistance tout en maintenant un système de liant à faible empreinte carbone en valorisant des sous-produits industriels.

La nouvelle formulation J2 – 7% 20GUL/80GGBFS+LKD s'est avéré insuffisante pour augmenter le pH de la matrice à des valeurs suffisamment élevées (pH d'environ 7 pour tous les échantillons cimentés) afin d'améliorer le développement de la résistance (**Figure 4.3.a**). Une perte de résistance a également été observée après 14 jours de cure, avec une diminution d'environ la moitié de la résistance acquise (de 672 kPa à 14 jours à 358 kPa après 56 jours de cure). Malgré l'ajout de LKD au liant à base de laitier, le pH en pâte de la matrice cimentaire est resté neutre, entre 7,2 et 7,3 pour tous les échantillons cimentés, soit légèrement inférieur à celui des échantillons traités au liant 20GUL/80GGBFS sans additif (pH de pâte entre 7,2 et 7,6).

Pour les résidus M1, l'ajout de LKD (5 % p/p) au liant 20GUL/80GGBFS a conduit à des résistances mécaniques plus élevées à court terme (**Figure 4.3.b**). Par exemple, après 14 jours, l'UCS atteignait 930 kPa avec 5% 20GUL/80GGBFS+LKD, soit une augmentation de la résistance de 66 % (l'UCS était de 560 kPa à 14 jours de cure pour les échantillons M1 – 5% 20GUL/80GGBFS). Une résistance UCS de 1000 kPa a été atteinte après 28 jours. Toutefois, après 56 jours de cure, la résistance a diminué de 1000 à 950 kPa, restant ainsi en dessous de la valeur cible de 1000 kPa. Le pH en pâte de la matrice cimentaire est resté stable durant le temps de cure, passant de 10,1 après 7 jours à 9,6 après 56 jours. Les UCS des échantillons préparés avec 5 % de 20GUL/80GGBFS, avec ou sans ajout de LKD, étaient similaires après 56 jours de cure, autour de

950 kPa. L'ajout de ce matériel alcalin semblerait donc avoir eu qu'un effet limité à court terme, en accélérant l'augmentation du pH vers des valeurs suffisamment alcalines (et donc un gain de résistance plus rapide), sans toutefois permettre d'atteindre durablement l'UCS cible.

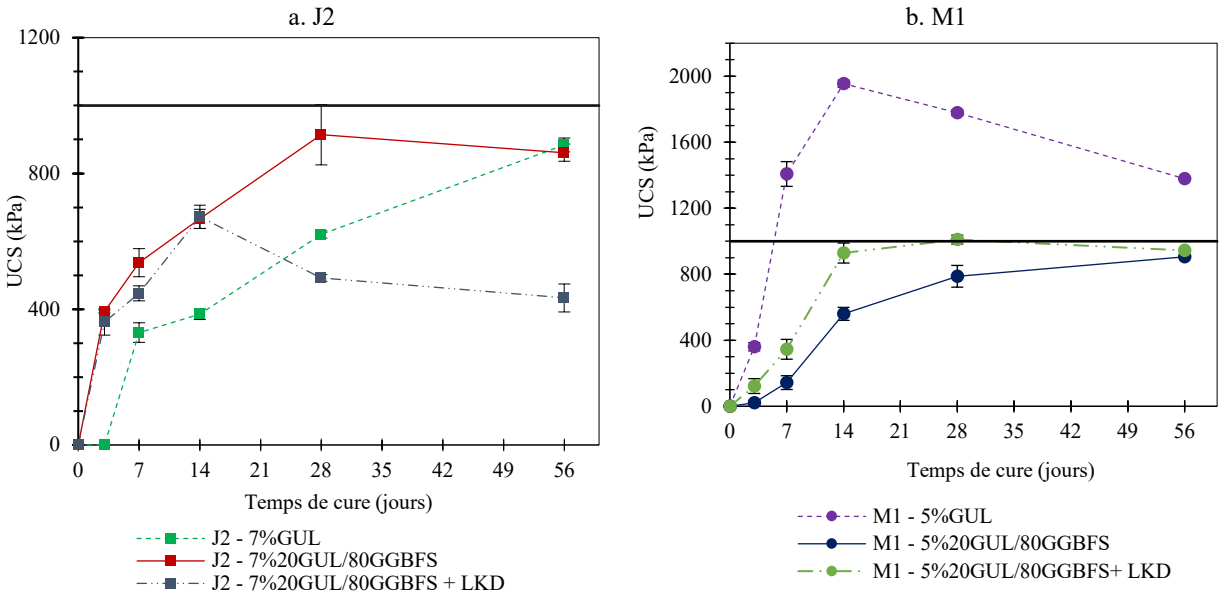


Figure 4.3 Effet de l'additif alcalin sur la résistance à la compression uniaxiale (UCS) de (a) J2 et (b) M1 préparés avec un liant GU/Laitier/LKD. Les résultats avec (a) 7 % et (b) 5 % de GUL sont présentés à titre de comparaison.

4.6 Effet de la distribution granulométrique sur le développement de la résistance mécanique

De nouveaux échantillons cimentés ont été préparés avec les résidus M1-D125 et 5 % massique de GUL. Les UCS obtenues pour M1-D125 étaient environ deux fois inférieures à celles des échantillons préparés avec M1 et 5 % de GUL (**Figure 4.4**). Par exemple, l'UCS de M1-D125 était de 915 kPa, tandis que celui de M1 atteignait 1954 kPa après 14 jours de cure. La distribution granulométrique a donc fortement influencé le gain de résistance. Cet effet peut être attribué à l'élimination des particules les plus grossières (D > 125 µm), entraînant une proportion plus élevée de particules fines dans M1-D125. Une proportion accrue de particules fines peut affecter la porosité de la pâte et la distribution de la taille des pores, sa capacité de drainage de l'eau et, par

conséquent, le développement de la résistance ainsi que la quantité d'eau requise pour une consistance donnée (Fall *et al.,* 2004 ; 2005).

La demande en eau de la pâte a également augmenté avec la teneur en fines des résidus utilisés. Pour les échantillons cimentés M1-D125, la densité de pulpe nécessaire pour atteindre l'affaissement cible (7–8 pouces) était plus faible (70 %) que celle des échantillons cimentés M1 (76 %), ce qui pourrait expliquer les UCS plus faibles obtenues. L'UCS des échantillons M1-D125 préparés avec 5 % de GUL a augmenté plus rapidement que celle des échantillons M1 avec 5 % de 20GUL/80GGBFS au cours des 14 premiers jours, mais a diminué en dessous de 765 kPa après 28 jours de cure, se rapprochant des valeurs obtenues avec le 20GUL/80GGBFS. Ainsi, la distribution granulométrique des résidus semblerait avoir un effet plus important sur l'UCS que le type de liant.

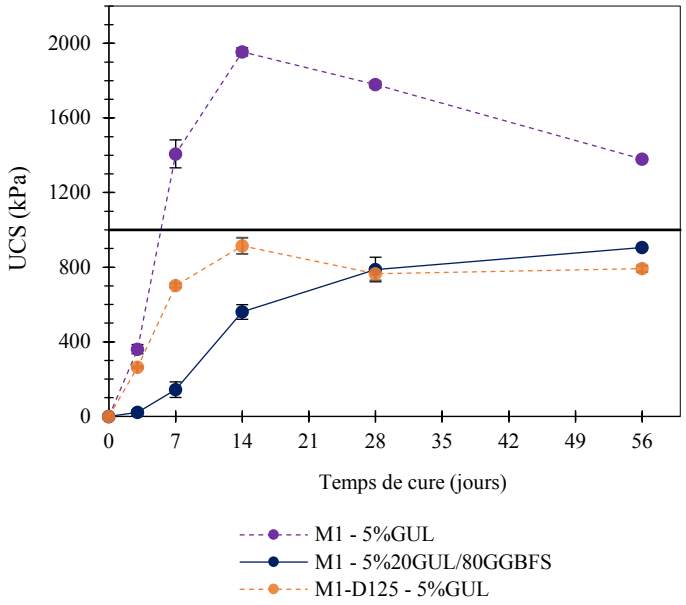


Figure 4.4 Résistance à la compression uniaxiale (UCS) de M1 et M1-D125 préparés avec 5 % de GUL et de 20GUL/80GGBFS. Les résultats pour M1 avec 5 % de GUL sont présentés à titre de comparaison.

4.7 Conductivité hydraulique saturée des résidus oxydés cimentés

Les essais de conductivité hydraulique saturée (k_{sat}) ont été réalisés avec les échantillons excédant la résistance cible de 1 MPa, soit les formulations :

- J1 – 7%GUL/80GGBFS;

- J2 – 8%GUL;

- M1 – 5% GUL;

- M1 – 7% GUL;

- M1 – 7% 20GUL/GGBFS;

- M1 – 5% 20GUL/GGBFS + LKD

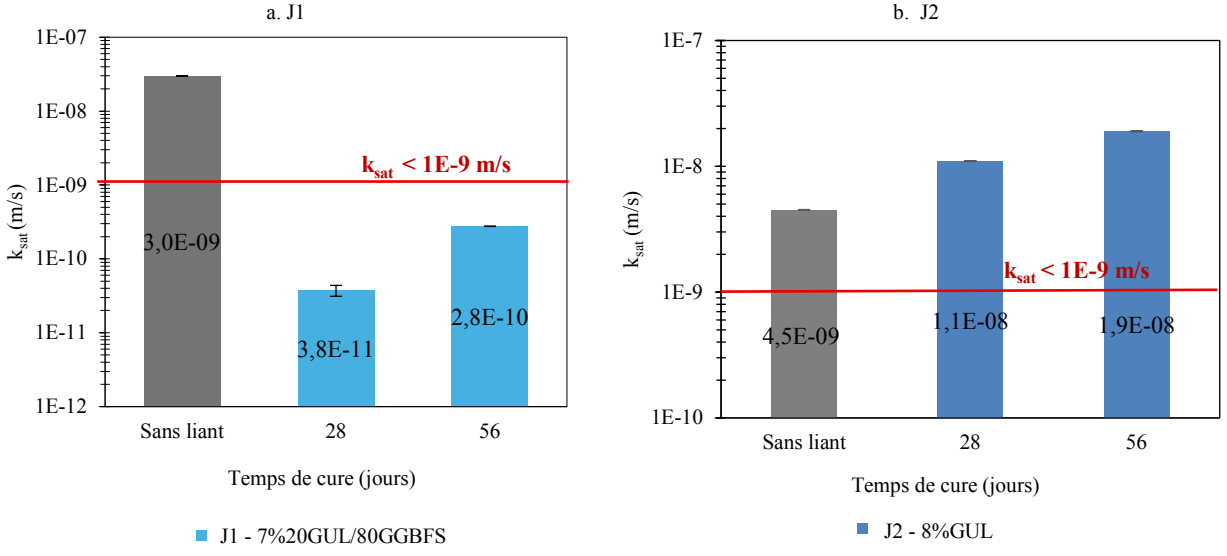
Pour chaque formulation, de nouveaux échantillons ont donc été préparés et curés à 28 et 56 jours dans des moules de dimension 4 x 8 po.

De manière générale, les résultats ont montré une réduction significative de la conductivité hydraulique saturée (k_{sat}) lorsque le liant est ajouté aux résidus (sauf pour les résidus J2; voir **Figure 4.5**). Pour J1 (**Figure 4.5.a**), l'ajout de 7 % de 20GUL/80GGBFS a réduit la conductivité hydraulique de deux ordres de grandeur après 28 jours de cure, passant de $3{,}0 \times 10^{-9}$ m/s à $3{,}8 \times 10^{-11}$ m/s. À 56 jours de cure, le k_{sat} a augmenté mais est resté inférieur à la valeur cible de 1×10^{-9} m/s ($2{,}8 \times 10^{-10}$ m/s). Cette augmentation peut être corrélée à la légère diminution de la résistance à la compression uniaxiale (UCS) observée à 56 jours de cure (**Figure 4.2.a**).

Pour J2 (**Figure 4.5b**), l'ajout de liant (8 % de GUL) a eu un effet négatif sur le k_{sat}, avec une augmentation d'un demi-ordre de grandeur à 28 et 56 jours. Cela pourrait s'expliquer par les conditions de mise en œuvre et de cure de la pâte cimentée. Il a été observé que les échantillons cimentés se désagrégeaient facilement, nécessitant des précautions lors de la manipulation, car ils étaient plus sujets à la fissuration. De plus, la formation de microfissures (favorable à une porosité interconnectée) pourrait expliquer les valeurs élevées des k_{sat}. Une augmentation des k_{sat} a été observée pour toutes les formulations après 56 jours.

Pour M1, seuls les résultats pour les formulations M1 – 5% GUL, M1 – 7% GUL et M1 – 7%20GUL/80GGBFS sont présentés (**Figure 4.5.c**). Les échantillons M1 – 5% 20GUL/80GGBFS + LKD se sont fracturés lors du démoulage. Même si les essais ont été réalisés, les résultats ont été considérés comme inexploitables. Pour les autres formulations testées, une diminution des k_{sat}, comprise entre 2,5 et 3 ordres de grandeur a été observée selon le type et le dosage de liant. À 28

jours de cure, la valeur cible de k_{sat} de 1×10^{-9} m/s a été atteinte pour toutes les formulations. Pour un dosage en liant équivalent, 7 % de GUL s'est révélé plus efficace pour réduire le k_{sat} que 7 % de 20GUL/80GGBFS ($3,6 \times 10^{-10}$ m/s contre $6,1 \times 10^{-10}$ m/s, respectivement). La valeur de k_{sat} la plus élevée a été observée pour la formulation à 5 % GUL ($9,8 \times 10^{-10}$ m/s). À 56 jours de cure, le k_{sat} a augmenté pour toutes les formulations, avec des valeurs dépassant la cible. Pour les mélanges à 5 % et 7 % de GUL, les k_{sat} ont augmenté de près d'un ordre de grandeur, passant de $9,8\times 10^{-10}$ m/s à $1,1 \times 10^{-8}$ m/s pour 5 % de GUL, et de $3,6 \times 10^{-10}$ m/s à $4,7\times 10^{-9}$ m/s pour 7 % de GUL. De plus, une fissure a été observée dans l'échantillon préparé avec 5 % de GUL, créant un chemin préférentiel pour l'écoulement de l'eau et expliquant probablement la valeur plus élevée du k_{sat}. Pour la formulation à 7 % de 20GUL/80GGBFS, k_{sat} a augmenté d'environ un demi-ordre de grandeur, passant de $6,1 \times 10^{-10}$ m/s à $2,6 \times 10^{-9}$ m/s, ce qui correspondait à la meilleure performance globale. Ces résultats suggèrent que les ciments à base de laitier seraient plus efficaces pour maintenir de faibles valeurs de k_{sat} à long terme.



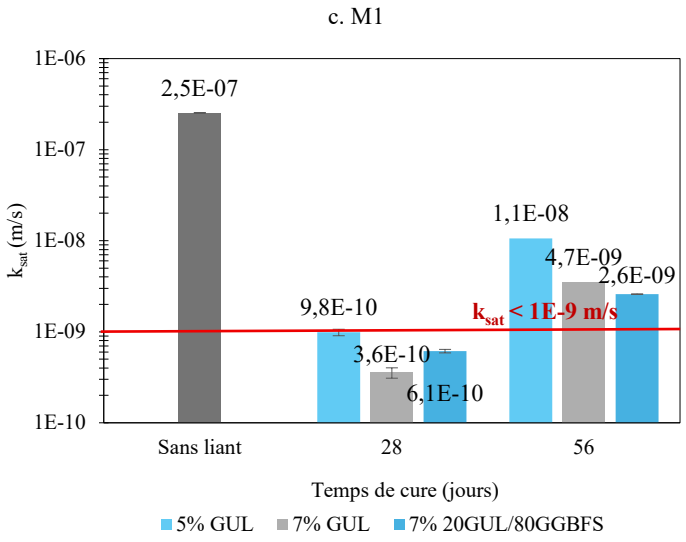


Figure 4.5 Résultats des essais de conductivité hydraulique à saturation sur les échantillons de résidus cimentés sélectionnés. La ligne rouge représente la valeur cible de $k_{sat} < 1 \times 10^{-9}$ m/s. Les barres d'erreur sont faibles, indiquant une bonne reproductibilité des mesures.

4.8 Effets de l'ajout de liant sur la consommation et la diffusion d'oxygène des résidus oxydés cimentés

Des essais de consommation et de diffusion d'oxygène ont été réalisés sur l'ensemble des formulations de résidus cimentés J1, J2 et M1 testés précédemment. De nouveaux échantillons ont donc été préparés et curés dans les moules adaptés à ces essais. Pour les essais de consommation d'oxygène, aucune consommation d'O_2 par les résidus traités et non traités n'a été observé pendant les 56 jours de cure (les teneurs en O_2 dans la cellule à oxygène restaient constantes tout au long des essais autour de 21%). Pour les essais de diffusion, seuls les résultats des essais de diffusion d'oxygène des échantillons M1 cimentés sont présentés dans cette section, ainsi que le degré de saturation correspondant (**Figure 4.6**). Les résultats des essais de diffusion d'oxygène des formulations J1 – 7% 20GUL/80GGBFS, J2 – 8% GUL et J2 – 8%20GUL/80GGBFS sont présentés en **Annexe C** (**Figure C.1** et **Figure C.2**).

Pour les résidus cimentés M1, après 3 jours de cure (**Figure 4.6.a**), la diffusion de l'oxygène au sein de la cellule (entre le réservoir supérieur (teneur initiale en O_2 de 21 %) et le réservoir inférieur (teneur initiale en O_2 proche de 0 %)) semblait fortement dépendre du type de liant et de

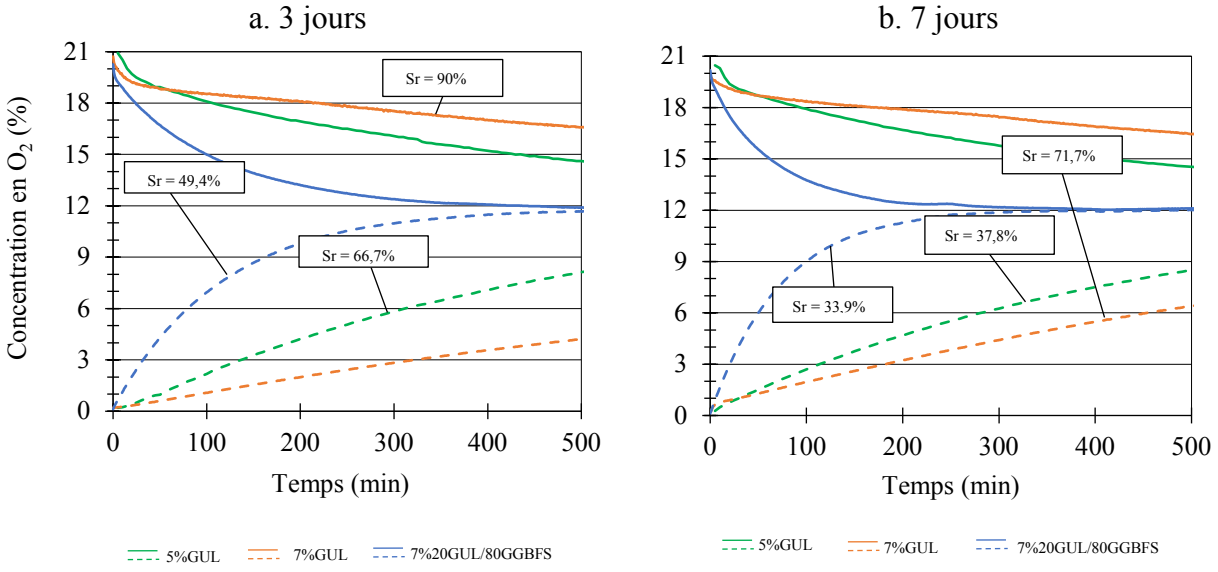
la teneur utilisés. L'état d'équilibre, correspondant à l'absence de gradient de concentration en O_2 entre les deux réservoirs, n'a pas été atteint pour les échantillons M1 traités au GUL, après 500 minutes d'essai. L'ajout de 7% de GUL a permis de limiter davantage la diffusion d'O_2 que 5% de GUL. En effet, à la fin de l'essai, la concentration en O_2 dans les réservoirs supérieur et inférieur était de 16,6 % et 4,2 % respectivement pour M1 – 7% GUL, contre 14,6 % et 8,1 % respectivement pour M1 – 5% GUL. Pour l'échantillon M1 – 7% 20GUL/80GGBFS, l'état d'équilibre a été atteint au bout de 480 min d'essai ($O_2 \approx 12$ %). À 7 jours de cure (**Figure 4.6.b**), des résultats similaires aux essais réalisés à 3 jours de cure sont observables pour les trois échantillons. Les échantillons traités au GUL n'ont pas atteint l'état d'équilibre et les concentrations finales d'O_2 au sein des réservoirs supérieurs et inférieurs sont équivalentes à celles mesurées précédemment pour les deux formulations 5% GUL et 7% GUL. Quant à l'échantillon M1 – 7% 20GUL/80GGBFS, l'état d'équilibre a été atteint au bout de 280 min (contre 480 min précédemment), l'oxygène s'est donc diffusé plus rapidement. À 14 jours de cure (**Figure 4.6.c**), la diffusion de l'oxygène a été plus rapide dans l'ensemble des échantillons. Même si l'état d'équilibre n'était toujours pas atteint pour les échantillons traités au GUL, les concentrations en O_2 finales dans les réservoirs inférieurs et supérieurs sont proches de la concentration d'équilibre de 12%. Pour l'échantillon M1 – 7% 20GUL/80GGBFS, l'état d'équilibre a été atteint au bout de 120 min. À 28 jours cure (**Figure 4.6.d**), l'état d'équilibre a été atteint pour les échantillons M1 – 5% GUL et M1 – 7% 20/80GGBFS à environ 490 min et 110 min, respectivement. Il n'a été pas atteint pour l'échantillon traité avec 7% de GUL. Enfin à 56 jours de cure (**Figure 4.6.e**), l'état d'équilibre a été atteint pour les trois échantillons, au bout de 500 min, 110 et 90 min pour les échantillons M1 – 7% GUL, M1 – 5% GUL et M1 – 7% 20GUL/80GGBFS, respectivement.

Ces résultats concordent avec l'évolution du degré de saturation. Au bout de 3 jours, le degré de saturation était de 90%, 67% et 45% pour les échantillons M1 – 7%GUL, M1 – 5% GUL et M1 – 7% 20GUL/80GGBFS, respectivement. Un degré de saturation élevé a donc permis de limiter la diffusion d'oxygène, comme observé pour les échantillons traités au GUL. Ces derniers sembleraient également développer une meilleure capacité de rétention en eau lors de l'hydratation que les échantillons traités au 20GUL/80GGBFS. Pendant le durcissement, les degrés de saturation ont diminué progressivement, favorisant ainsi une diffusion plus rapide de l'oxygène. À 28 jours

de cure, ils étaient d'environ 22%, 11% et 5% pour les échantillons M1 – 7%GUL, M1 – 5% GUL et M1 – 7% 20GUL/80GGBFS respectivement.

Dans l'ensemble, le type et le dosage du liant ont influencé le transport de l'oxygène principalement au début de la phase de durcissement (3 à 28 jours). Le liant GUL s'est révélé plus efficace que le 20GUL/80GGBFS pour limiter la diffusion de l'oxygène. Néanmoins, après 56 jours de cure, les différences entre les formulations sont devenues négligeables, et le transport de l'oxygène semblait principalement contrôlé par le faible degré de saturation.

Des résultats similaires ont été observés pour les échantillons J1 – 7 % 20GUL/80GGBFS, J2 – 8 % GUL et J2 – 8 % 20GUL/80GGBFS (**Annexe C**). Au cours du temps de cure, l'état d'équilibre a été atteint de plus en plus rapidement, autour d'une concentration d'équilibre en O_2 d'environ 12 %. Cette évolution peut également s'expliquer par la diminution du degré de saturation des échantillons au cours du temps, attribuable au drainage et à la consommation d'eau lors de l'hydratation des liants. Ce phénomène, observé pour l'ensemble des formulations, favorise la diffusion de l'oxygène au sein des échantillons. Comme pour les échantillons cimentés M1, aucune consommation d'O_2 n'a été observée au cours des essais. De plus, pour les échantillons cimentés J2, aucun des deux liants testés (GUL et 20GUL/80GGBFS) n'a semblé plus efficace que l'autre pour limiter la diffusion de l'oxygène à court terme.



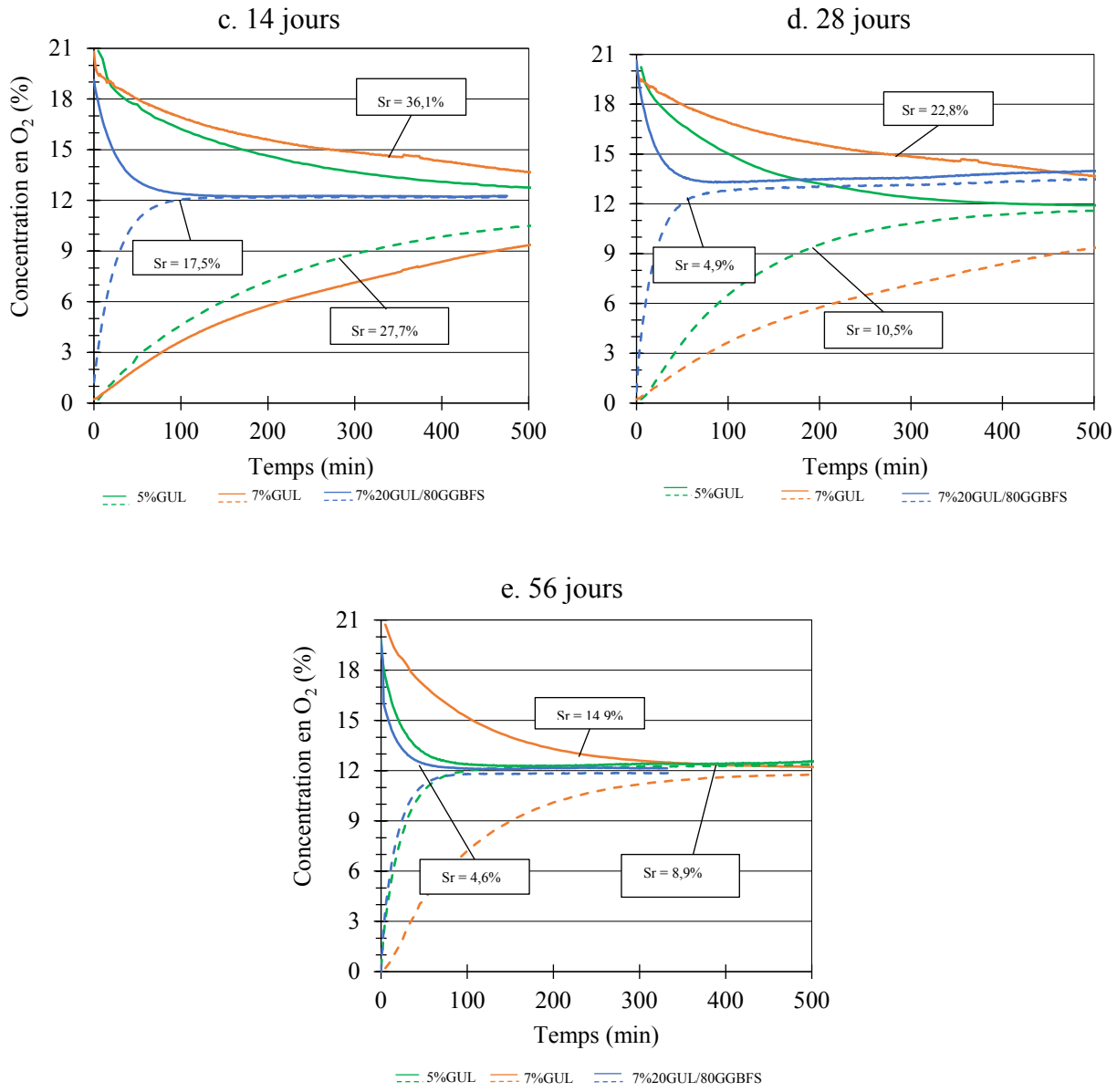


Figure 4.6 Évolution de la concentration en O_2 dans les réservoirs de la cellule à diffusion pour les résidus cimentés M1 durant les essais DO à (a) 3 jours, (b) 7 jours, (c) 14 jours, (d) 28 jours et (e) 56 jours de cure

4.9 Effets de l'ajout de liant sur les propriétés minéralogiques des résidus oxydés cimentés

a) Analyses thermogravimétriques (ATG)

Tous les échantillons analysés ont présenté de faibles pertes de masse (< 0,5 %) entre 105 °C et 600 °C (eau non évaporable), à l'exception de l'échantillon J1 – 7 % 20GUL/80GGBFS à 56 jours de cure. Pour les échantillons J1 traités, la perte de masse liée à l'eau non évaporable a atteint 2,6 % à 56 jours, soit six fois plus qu'à 28 jours (0,6 %), suggérant la formation d'hydrates supplémentaires entre 28 et 56 jours (**Figure 4.7.a**). Cela pourrait s'expliquer par les propriétés hydrauliques latentes des ciments à base de laitier pouvant continuer à s'hydrater au-delà de 28 jours (Thomas, 2013).

Trois pics principaux sont apparus dans les courbes DTG des échantillons J1 préparés avec 7 % de 20GUL/80GGBFS à 28 et 56 jours (**Figure 4.7.b**). Le premier pic autour de 150 °C, suivi d'un second vers 185 °C, correspond à l'ettringite et aux phases C-S-H. Ce second pic est observé uniquement à 56 jours. Un troisième pic vers 300 °C peut être associé au monosulfoaluminate, formé par la réaction de l'ettringite primaire avec le C_3A (Kosmatka *et al.,* 2002).

Pour les résidus J2, la perte de masse liée à l'eau non évaporable était nettement plus élevée dans les échantillons avec 8 % de GUL à 28 jours (0,44 % contre 0,28 % pour 8 % de 20GUL/80GGBFS). Cette perte est restée quasiment constante entre 28 et 56 jours pour les échantillons traités au GUL (0,44 % et 0,43 %, respectivement), tandis qu'elle a diminué pour ceux traités au ciment au laitier (0,29 % à 28 jours de cuire et 0,10 % à 56 jours de cure) (**Figure 4.7.c**). Deux pics principaux sont observés dans les courbes DTG pour les deux formulations (**Figure 4.7.d**). Le premier, autour de 190 °C, est associé aux phases C-S-H et à l'ettringite. Pour le GUL, l'intensité de ce pic a augmenté avec le temps de cure, indiquant une formation progressive d'hydrates, malgré une légère diminution de la résistance à la compression uniaxiale. Pour la formulation au laitier, l'intensité de ce pic était 3 à 4 fois plus faible que celle du GUL et a diminué légèrement avec le temps, suggérant une dissolution des hydrates, ce qui pourrait expliquer la baisse de résistance observée pour ces échantillons (**Figure 4.2.b**). Le second pic, autour de 280 °C, est attribué au monosulfoaluminate. Aucun pic n'a été observé entre 500 °C et 580 °C (portlandite), bien que le GUL en forme habituellement à pH > 12. Le pH acide des résidus (pH en

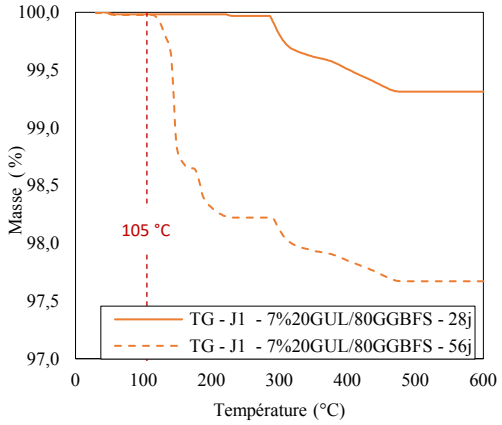
pâte = 2,4) a probablement favorisé la dissolution de la portlandite ou limiter sa formation, et ainsi a contribué à maintenir le pH de la matrice autour de 10,5.

Pour M1, la perte de masse liée à l'eau non évaporable était plus élevée pour les échantillons traités avec 7 % de GUL qu'avec 5 % de GUL à 28 et 56 jours, indiquant une formation plus importante d'hydrates pour un dosage en liant plus important (et des résistances plus élevées atteintes) (**Figure 4.7.e**). Pour les échantillons traités avec 7 % de 20GUL/80GGBFS, la perte de masse était initialement plus élevée que pour ceux traités avec 7 % de GUL à 28 jours (**Figure 4.7.g**). Néanmoins, la perte de masse liée à l'eau non évaporable a diminué fortement à 56 jours (de 0,96 % à 0,22 %), suggérant une diminution de la quantité d'hydrates à 56 jours, ce qui pourrait également expliquer la diminution de la résistance observée (**Figure 4.2.c**). Trois pics principaux sont apparus dans les courbes DTG des échantillons M1 (**Figure 4.7.f et Figure 4.7.h**). Les deux premiers, entre 140 et 170 °C, correspondent aux phases C-S-H et à l'ettringite. Leur intensité était plus élevée avec 5 % de GUL et 7 % de 20GUL/80GGBFS à 28 jours qu'avec 7 % de GUL. Pour la formulation avec 5 % de GUL, l'intensité a augmenté avec le temps, indiquant une formation continue d'hydrates. En revanche, elle a diminué pour les deux autres formulations. Le troisième pic, entre 280 et 300 °C, est attribué au monosulfoaluminate.

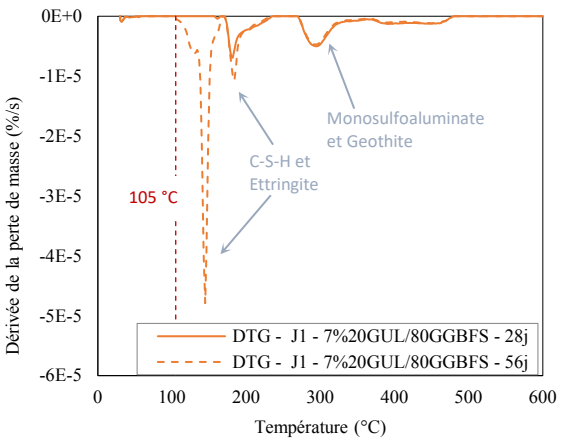
Les analyses ATG ont aussi été réalisées sur les résidus M1 traités avec 5% 20GUL/80GGBFS + LKD. Les résultats (courbes TG et DTG) ne présentant pas de différence significative avec les autres échantillons cimentés M1, n'ont pas été présentés dans cette section mais sont disponibles en **Annexe D**.

Les résultats d'ATG ne permettent pas de distinguer clairement entre les phases C-S-H et l'ettringite, car elles présentent des comportements thermiques similaires et des pics dans la même plage de température (130–190 °C). Ces phases, ainsi que la portlandite, contribuent à la résistance mécanique des matériaux cimentés (Benzaazoua *et al.,* 2002 ; 2004a). Les faibles intensités des pics observées suggèreraient que les phases sont soit peu formées, soit partiellement consommées lors de l'hydratation. Des analyses complémentaires par MEB ont permis de mieux comprendre les mécanismes d'hydratation dans chaque échantillon (section suivante).

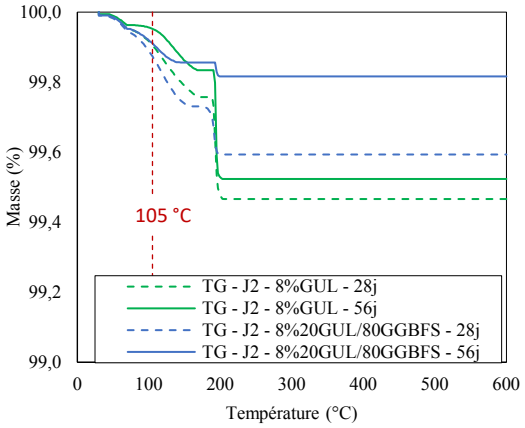
a. Coubes TG - J1



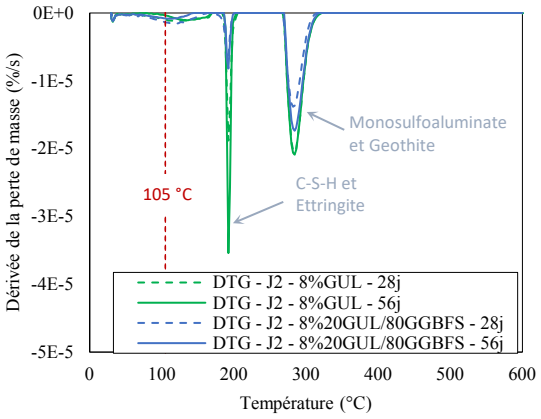
b. Courbes DTG – J1



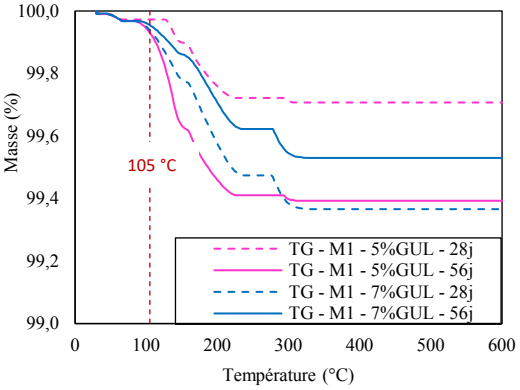
c. Courbes TG - J2



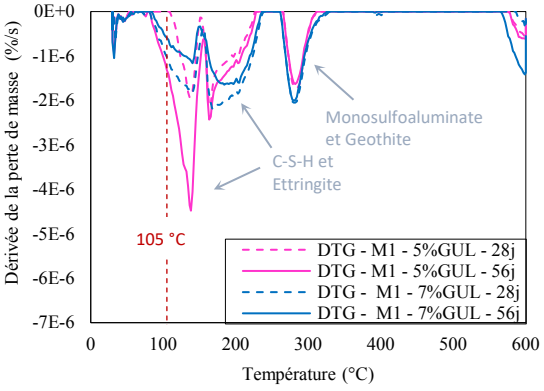
d. Courbes DTG - J2



e. Courbes TG - M1



f. Courbes DTG - M1



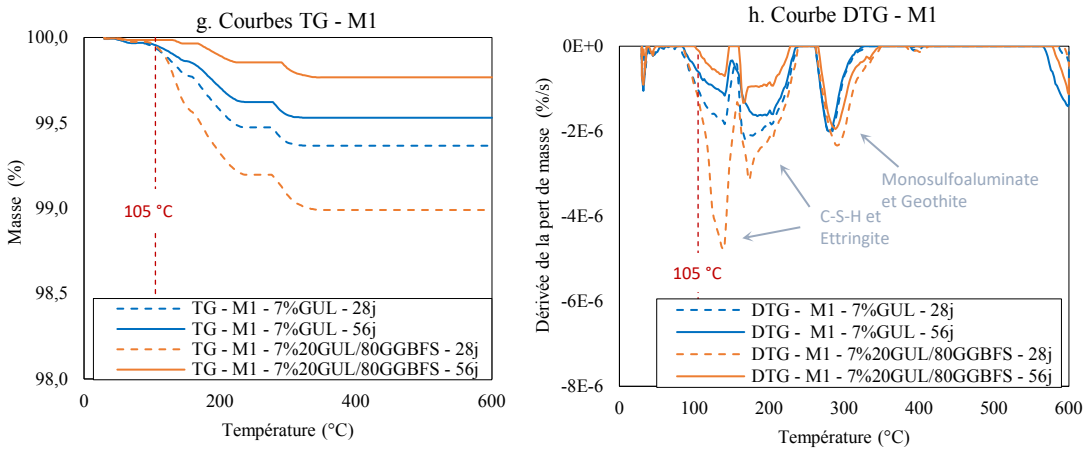


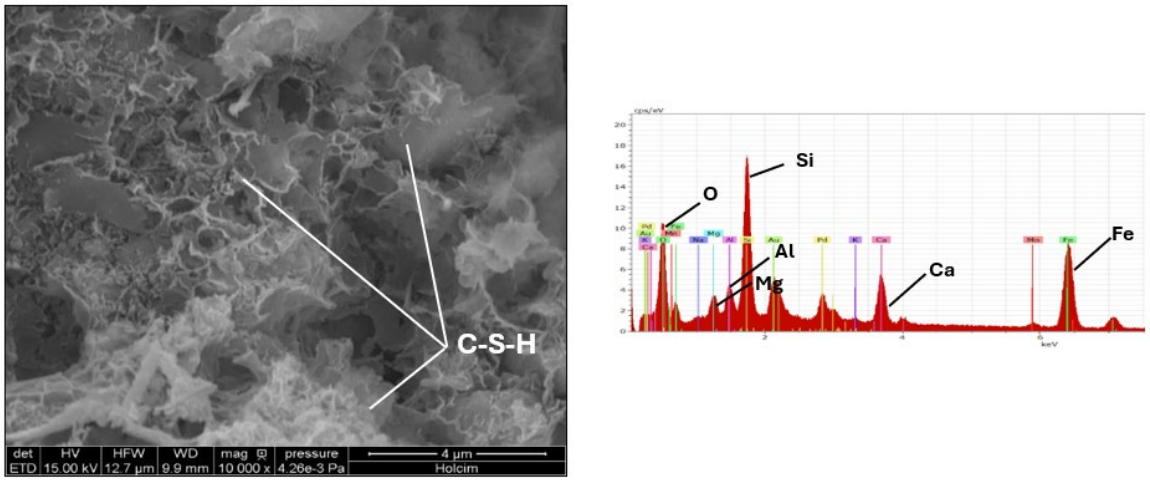
Figure 4.7 Courbes TG et DTG des résidus cimentés J1 (a, b), J2 (c, d) et M1 (e, f, g, h) après 28 et 56 jours de cure. Les courbes TG et DTG ont été obtenues en soustrayant les signaux ATG des échantillons non traités de ceux des échantillons cimentés.

b) Résultats des analyses au microscope à balayage électronique (MEB)

L'analyse au MEB permet une imagerie tridimensionnelle, offrant la possibilité de visualiser la microstructure du matériau et d'identifier les hydrates de ciment. Les microstructures de sections cimentées polies après 28 jours de cure ont été observées au MEB à un grossissement de 100×. En raison de la faible quantité de produits d'hydratation formés dans tous les échantillons cimentés, comme indiqué par l'ATG, seules des observations qualitatives ont été réalisées. Les observations sur sections polies n'ont pas permis d'identifier les produits d'hydratation ; seules les observations sur fragments ont permis de mettre en évidence les hydrates de ciment et sont présentées dans cette section.

Pour l'échantillon J1–7 % 20GUL/80GGBFS, la réaction d'hydratation du ciment à base de laitier a formé une structure cimentaire présentant un réseau floconneux, principalement constitué de gel C-S-H (**Figure 4.8.a**). Ce réseau permet de lier les particules de gangue entre elles, expliquant ainsi le gain de résistance observé (**Figure 4.8.a**). L'analyse EDS a révélé des pics dominants de Ca et de Si, principaux constituants du C-S-H (**Figure 4.8.b**). Un pic de Fe a également été détecté, probablement associé à des minéraux secondaires (oxyhydroxydes de fer) ou à des carbonates, minéraux abondants dans J1 (17 % massique de sidérite et 8,2 % de goethite

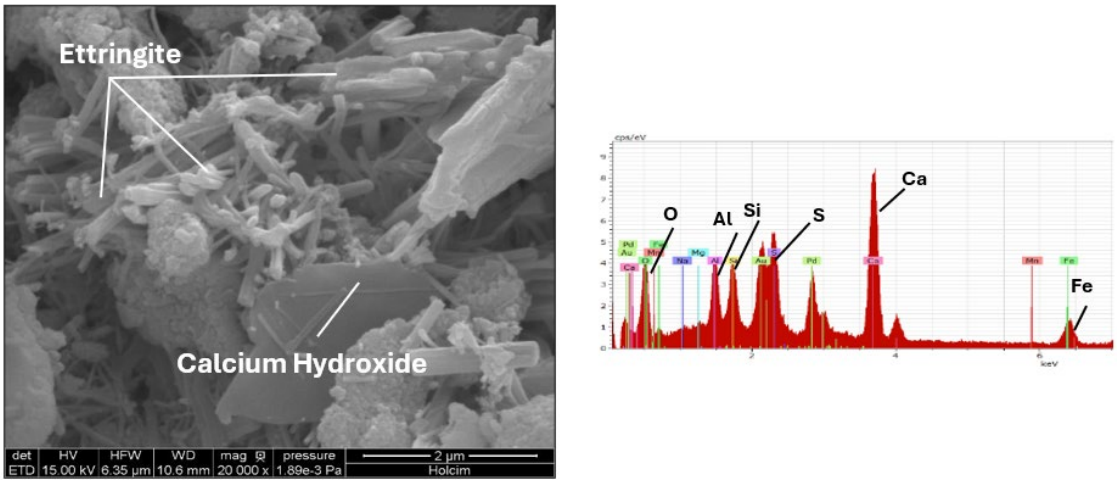
; **Tableau 4.4**). Ce phénomène pourrait s'expliquer par la diffusion du faisceau d'électrons dans le matériau, qui peut atteindre un diamètre d'environ 6 µm lors de l'impact à la surface.



a. Observation MEB b. Analyse EDS

Figure 4.8 Observation MEB (a) et analyse EDS (b) des fragments des résidus cimentés J1 – 7% 20GUL/80GGBFS : du gel C-S-H a été formé

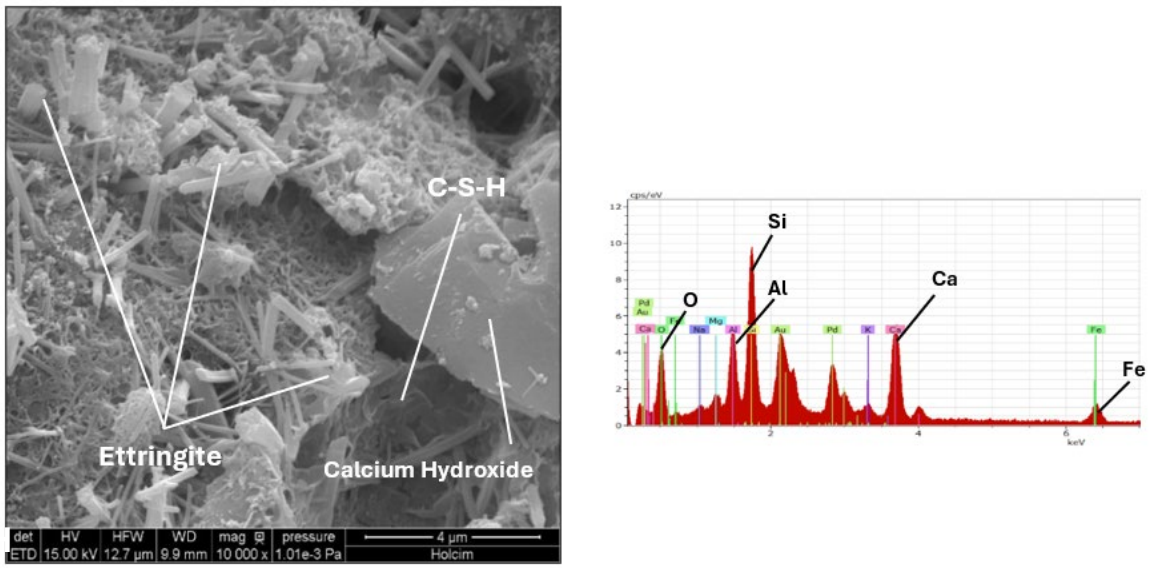
Les analyses au MEB des résidus cimentés J2 – 8% GUL ont révélé la présence d'aiguilles d'ettringite ainsi que de fines plaques hexagonales de portlandite (hydroxyde de calcium (CH)) (**Figure 4.9.a**). Les principaux éléments détectés par EDS étaient Ca, O et S, caractéristiques de l'ettringite (**Figure 4.9.b**). Pour les résidus cimentés J2 – 8% 20GUL/80GGBFS, aucun hydrate n'a pu être observé sur les fragments cimentés analysés. Des analyses MEB plus approfondies ou réalisées sur un plus grand nombre de zones pourraient permettre de mettre en évidence la présence d'hydrates. Néanmoins, ces observations suggèrent qu'une faible quantité d'hydrates s'est formée dans cette formulation, ce qui pourrait être également corrélé aux faibles résistances mécaniques obtenues pour cette formulation.



a. Observation MEB b. Analyse EDS

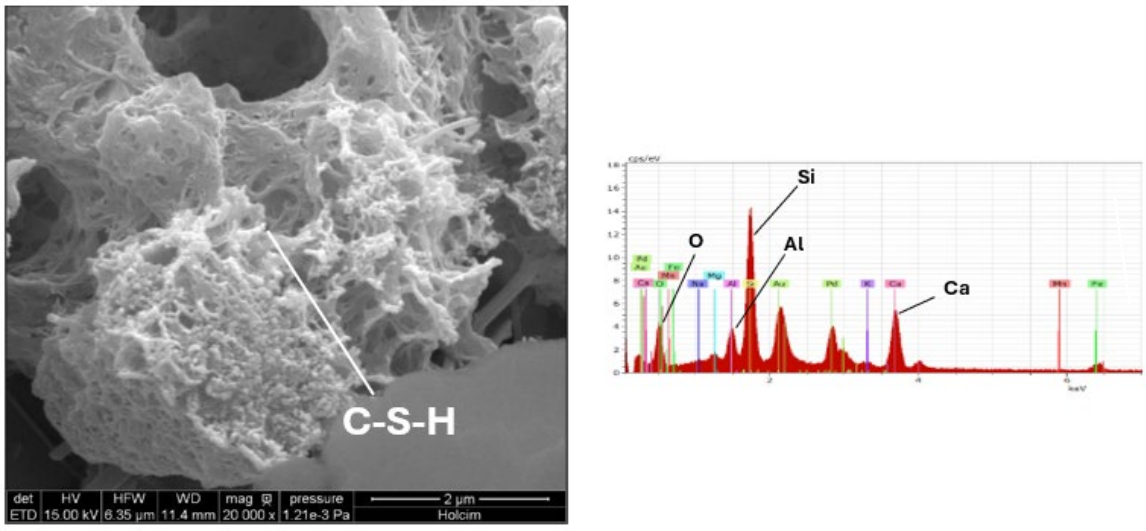
Figure 4.9 Observation MEB (a) et analyse EDS (b) des fragments des résidus cimentés J2 – 8%GUL montrant la présence d'ettringite et de portlandite

Les images MEB des fragments de M1 préparés avec 7 % de GUL (**Figure 4.10.a** et **Figure 4.10.b**) ont révélé la formation des aiguilles d'ettringite. L'hydratation du GUL a également conduit à la formation de C-S-H. Les principaux pics identifiés par EDS étaient Al, Si et Ca, correspondant à la formation de C-S-H (**Figure 4.10.b**). Pour les échantillons préparés avec 7 % de 20GUL/80GGBFS, l'hydratation du ciment a formé une structure cimentaire avec un réseau floconneux de C-S-H, et des pics majeurs de Si, Ca et Al ont été identifiés (**Figure 4.11.a** et **Figure 4.11.b**). Aucune observation au MEB n'a été réalisée pour les échantillons M1 – 5% GUL et M1 – 5% 20GUL/80GGBFS+LKD.



a. Observation MEB scan b. Analyse EDS

Figure 4.10 Observation MEB (a) et analyse EDS (b) des fragments de résidus cimentés M1 – 7% GUL montrant la formation d'ettringite, de portlandite et de C-S-H



a. Observation MEB b. Analyse EDS

Figure 4.11 Observation MEB (a) et analyse EDS (b) des fragments de résidus cimentés M1 – 7% 20GUL/80GGBFS montrant la formation de C-S-H

4.10 Évaluation du potentiel de lixiviation des résidus oxydés cimentés : essais statiques

Les coefficients de variation (Cv, %) pour l'ensemble des paramètres analysés dans le cadre des différents essais de lixiviation (TCLP, SPLP, CTEU-9) ont montré que plus de 80 % des écarts entre les duplicatas étaient inférieurs à 15 %, ce qui témoigne d'une bonne reproductibilité des résultats (voir **Annexe E** (**Tableau E.1**, **Tableau E.2**, et **Tableau E.3**). Dans les sections suivantes, les paramètres physico-chimiques (pH, Eh et CE) et les concentrations en métaux sont présentés sous forme de moyenne des valeurs mesurées pour les essais TCLP, SPLP et CTEU-9.

4.10.1 Résultats des essais TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure)

Les résultats des paramètres physico-chimiques des lixiviats ainsi que les concentrations des principaux métaux après les essais TCLP sont présentés respectivement dans le **Tableau 4.7** et le **Tableau 4.8**.

Tableau 4.7 Paramètres physico-chimiques des lixiviats récoltés après les essais TCLP

Échantillons	pH	Eh (mV)	CE (mS)
J1	5,4	175	7,6
J1 - 7%20GUL/80GGBFS	7,1	224	8,8
J2	4,7	292	6,6
J2 - 8%GUL	8,7	NA	NA
J2 - 8%20GUL/80GGBFS	5,1	NA	NA
M1	4,8	230	4,935
M1 - 5%GUL	6,4	NA	NA
M1 - 7%GUL	7,9	NA	NA
M1 - 7%20GUL/80GGBFS	6,7	182	6,85

Pour l'ensemble des échantillons, l'ajout de liant a entraîné une augmentation du pH final des lixiviats (**Tableau 4.7**). Pour J1, le pH était de 5,1 pour les résidus non traités, tandis que la formulation J1 – 7% 20GUL/80GGBFS a produit des lixiviats proches de la neutralité (pH = 7,1). Dans le cas de J2, les échantillons non cimentés et cimentés présentaient des comportements distincts : J2–8 % GUL a généré un lixiviat légèrement basique (pH = 8,7), tandis que J2–8 % 20GUL/80GGBFS reste acide (pH = 5,1), proche de celui du matériau non traité (pH = 4,7). Ce résultat semble cohérent avec la faible quantité d'hydrates formés et la faible résistance mécanique développée par les échantillons J2–8 % 20GUL/80GGBFS après 28 jours de cure. Les valeurs de pH variaient de 4,8 pour les échantillons M1 non cimentés à des valeurs comprises entre 6,5 et 8,0 pour les échantillons M1 cimentés. La formulation M1–7 % GUL présentait le lixiviat avec le pH le plus élevé (pH = 7,9). Lors des essais de lixiviation, le pH de la solution de contact constitue le

paramètre le plus déterminant pour le contrôle de la mobilité des éléments. Une solution de lixiviation à pH initial faible favorise généralement la mobilisation des éléments vers les lixiviats (Tsiridis *et al.,* 2006). Enfin, pour tous les lixiviats analysés, le potentiel redox (Eh) était positif (175–292 mV), indiquant des conditions modérément oxydantes.

Selon les concentrations en As, B, Ba, Cd, Cr, Se, Pb et U (Se et U non présentés dans le **Tableau 4.8**) dans les lixiviats finaux des essais TCLP, les résidus J1, J2 et M1, qu'ils soient non traités ou stabilisés, ont pu être classés comme « non dangereux ». Pour J1, l'ajout de ciment a réduit la solubilité du Fe principalement grâce à l'augmentation du pH (7,1 pour les échantillons traités contre 5,4 pour les échantillons non traités). Cependant, les échantillons J1, traités ou non, dépassaient les limites réglementaires QPG pour l'As et le Pb (0,025 mg/L et 0,01 mg/L, respectivement). De plus, la concentration en Zn dans le lixiviat final de J1 stabilisé dépassait également la limite SWQC. Pour J2, l'ajout de liant a réduit légèrement la solubilité du Cu et du Pb. Toutefois, les concentrations en Pb dans les lixiviats des échantillons J2 stabilisés (8 % GUL et 8 % 20GUL/80GGBFS) dépassent les limites QPG. La concentration en Cu dépassait également la limite SWQC pour J2 – 8 % GUL. Pour M1, l'ajout de ciment a contribué à réduire la solubilité du Cu, du Fe et du Zn, soit par stabilisation, soit par maintien d'un pH plus élevé. Cependant, par rapport aux normes QPG, les concentrations en As et Pb dans les échantillons cimentés à 5 % et 7 % GUL dépassaient les limites réglementaires. Les concentrations en Cd, Cr et Zn dans la majorité des échantillons cimentés dépassaient également les limites SWQC. Le protocole TCLP ne reflète pas fidèlement les conditions environnementales réelles. Par conséquent, la comparaison des concentrations mesurées avec les limites SWQC et QPG doit être considérée uniquement comme un indicateur du potentiel de relargage des contaminants.

Tableau 4.8 Concentrations des principaux métaux dans les lixiviats obtenus après essais TCLP par rapport aux normes réglementaires

Standard	pH des lixiviats	As	B	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	SO_4^{2-}
TCLP[1] (mg/L)		**5**	**500**	**100**	**0.5**	**5**				**5**		
QPG[2] (mg/L)		**0,025**	**5**	**1**	**0,005**	**0,05**	**1**			**0,01**		
SWQC[3] (mg/L)		**0,34**		**0,6**	**0,0011**	**0,016**	**0,0073**		**0,26**	**0,034**	**0,067**	
M1 (mg/L)	4,8	**0,04**	0,01	0,02	**0,003**	<LD*	**0,160**	0,44	0,02	0,08	**0,57**	430
M1 - 5% GUL (mg/L)	6,4	**0,04**	0,02	0,21	<LD*	0,006	**0,016**	0,34	0,05	**0,05**	**0,36**	634
M1 - 7% GUL (mg/L)	7,9	**0,06**	0,06	0,11	0,001	0,008	**0,026**	0,01	0,02	0,01	0,01	668
M1 - 7%20GUL/80GGBFS (mg/L)	6,7	0,01	0,05	0,21	<LD*	0,004	**0,009**	0,09	<LD*	<LD*	0,02	412
J1 (mg/L)	5,4	**0,04**	0,02	0,01	**0,002**	<LD*	<LD*	2,38	0,04	0,02	0,02	1761
J1 - 7% 20GUL/80GGBFS (mg/L)	7,1	**0,03**	0,09	0,19	<LD*	0,001	0,005	0,03	0,01	**0,07**	**0,05**	2162
J2 (mg/L)	4,7	0,01	0,01	0,01	0,001	<LD*	**0,011**	<LD*	0,03	**0,08**	<LD*	2179
J2 - 8%GUL (mg/L)	8,7	0,02	0,00	0,07	<LD*	0,007	**0,012**	0,06	0,02	0,02	0,03	1426
J2 - 8%20GUL/80GGBFS (mg/L)	5,1	**0,03**	0,00	0,23	<LD*	0,005	0,003	0,03	0,01	0,03	0,01	1731

Tableau 4.8 Concentrations des principaux métaux dans les lixiviats obtenus après essais TCLP par rapport aux normes réglementaires (suite)

*LD : Limite de détection

[1] Limites issues de la procédure TCLP
[2] Lignes directrices provinciales du Québec pour la gestion des matières résiduelles et des sols contaminés traités par stabilisation et solidification
[3] Qualité des eaux de surface (SWQC) (valeur moyenne mensuelle)

Pour les sections suivantes, les résultats des essais SPLP, CTEU-9 et pH_{stat} sont regroupés dans une section unique pour chaque type de résidus afin de comparer la chimie des lixiviats et la solubilité des métaux en fonction du protocole de lixiviation.

4.10.2 Résultats des essais SPLP, CTEU-9 et pHstat

a) Échantillons Joutel 1 (J1)

Les résultats des paramètres physico-chimiques des lixiviats ainsi que les concentrations des principaux métaux après les essais SPLP, CTEU-9 et pH_{stat} sont présentés respectivement dans le **Tableau 4.9** et les **Figure 4.11**, **Figure 4.12** et **Figure 4.13**. Les valeurs de pH et les potentiels redox (Eh) mesurés dans les lixiviats des échantillons J1 non traités étaient proches de la neutralité, avec des valeurs de Eh comprises entre 100 et 150 mV pour les essais SPLP et CTEU-9, indiquant des conditions faiblement réductrices. En revanche, les lixiviats des échantillons J1 – 7 % 20GUL/80GGBFS étaient alcalins (pH ≈ 10,5), respectant les limites de l'USEPA (EPA SW-846) avec des valeurs de Eh proches de 2 mV (mesurées uniquement pour l'essai CTEU-9). Les concentrations en SO_4^{2-} étaient élevées dans tous les lixiviats, variant de 1407 à 2127 mg/L pour les essais SPLP et CTEU-9. Il est important de noter que, dans le test SPLP, la présence de sulfates dans la solution de lixiviation (un mélange d'acides sulfurique et nitrique) peut réduire la solubilité des minéraux contenant des sulfates par effet d'ion commun (Shieh, 2001). Les éléments associés aux composés sulfatés dans la matrice des résidus peuvent ainsi présenter une dissociation limitée au contact d'un milieu acide contenant des ions sulfate, ce qui peut conduire à une sous-estimation des concentrations en sulfates dans le lixiviat (Shieh, 2001 ; Jouini *et al.,* 2019).

Tableau 4.9 Paramètres physico-chimiques des lixiviats après les essais SPLP et CTEU-9 pour les échantillons J1

Tests	Paramètres	J1	J1 7%20GUL/80GGBFS
SPLP	pH	7,3	10,45
	Eh (mV)	107,3	NA
	EC (mS)	2,4	NA
	SO_4^{2-} (mg/L)	1604	1882
CTEU-9	pH	7,4	10,4
	Eh (mV)	156,1	2,3
	EC (mS)	81,5	30,6
	SO_4^{2-} (mg/L)	2127	1407

Pour les essais SPLP, l'ajout de liant n'a pas semblé réduire significativement la libération des métaux (**Figure 4.12**). Néanmoins, les concentrations de la majorité des éléments sont restés conformes aux limites D019 et SWQC. Une exception concernait le cuivre dans les échantillons J1–7 % 20GUL/80GGBFS, dont les concentrations dépassaient légèrement la limite SWQC de 0,0073 mg/L. De plus, les concentrations en As et Pb dépassaient les seuils de la directive provinciale du (QPG) (critère 1/10). La lixiviation de As et Cu peut être attribuée à une solubilité accrue de ces éléments en conditions alcalines (pH > 10), comme observé pour les échantillons J1–7 % 20GUL/80GGBFS lors des essais pH_{stat} (**Figure 4.14.b et Figure 4.14.c**). Le pH des lixiviats des résidus cimentés était de 10,5, favorable à la lixiviation des deux métaux.

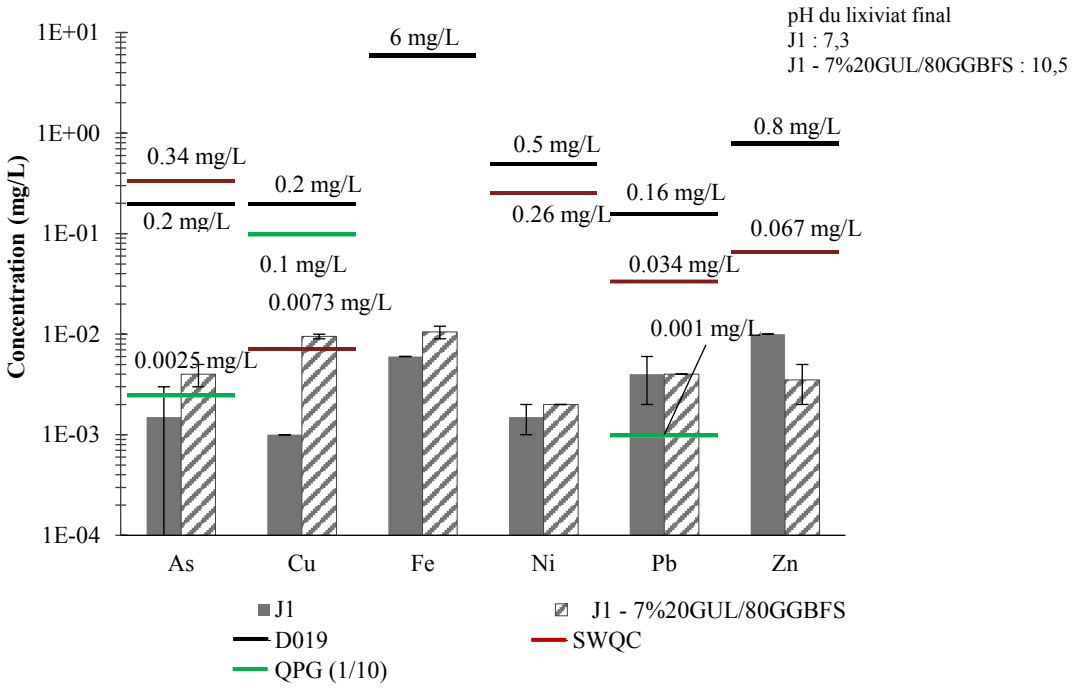


Figure 4.12 Concentrations des métaux (As, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) dans les lixiviats obtenus après les essais SPLP pour les échantillons J1 comparées aux normes réglementaires

Pour les essais CTEU-9, des tendances similaires à celles observées précédemment ont été observées (**Figure 4.13**). L'ajout de liant n'a pas amélioré le comportement de lixiviation de ces résidus ; au contraire, une augmentation de la lixiviation du Cu a été observée, avec des concentrations dépassant les limites de la D019 et de la SWQC, ainsi que les concentrations en As, qui excédaient le seuil QPG de 0,025 mg/L. Cette augmentation peut être attribuée aux conditions alcalines induites par l'ajout de liant, qui a augmenté le pH à 10,4 contre 7,4 pour les résidus non traités. À pH neutre (pH ≈ 7), la solubilité de As était la plus faible et a augmenté en conditions alcalines (**Figure 4.14.b**). Néanmoins, à l'exception de l'As et du Cu, tous les autres métaux respectent les limites réglementaires dans les conditions non traitées et traitées.

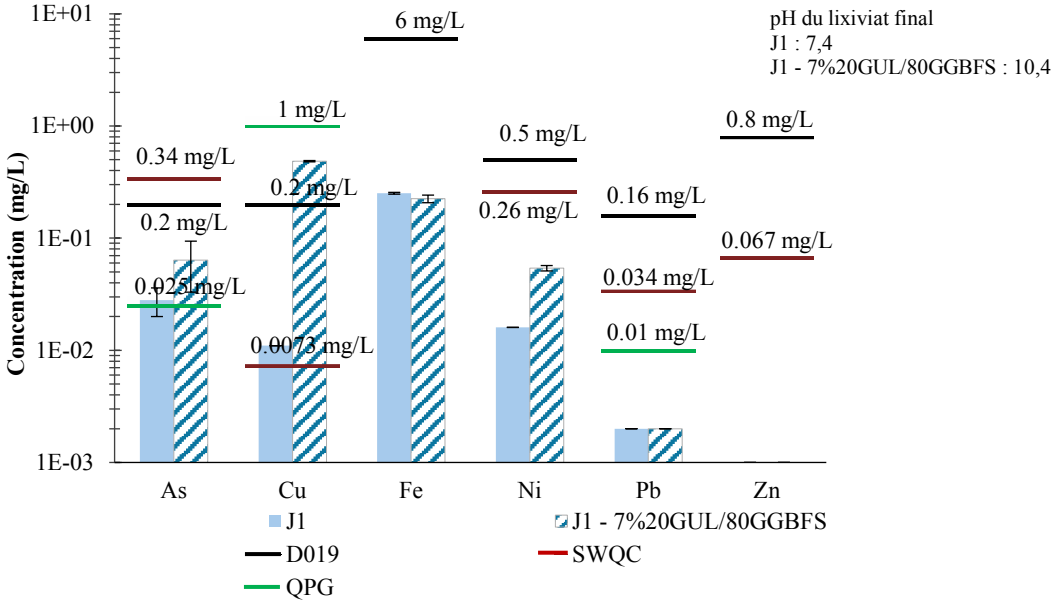
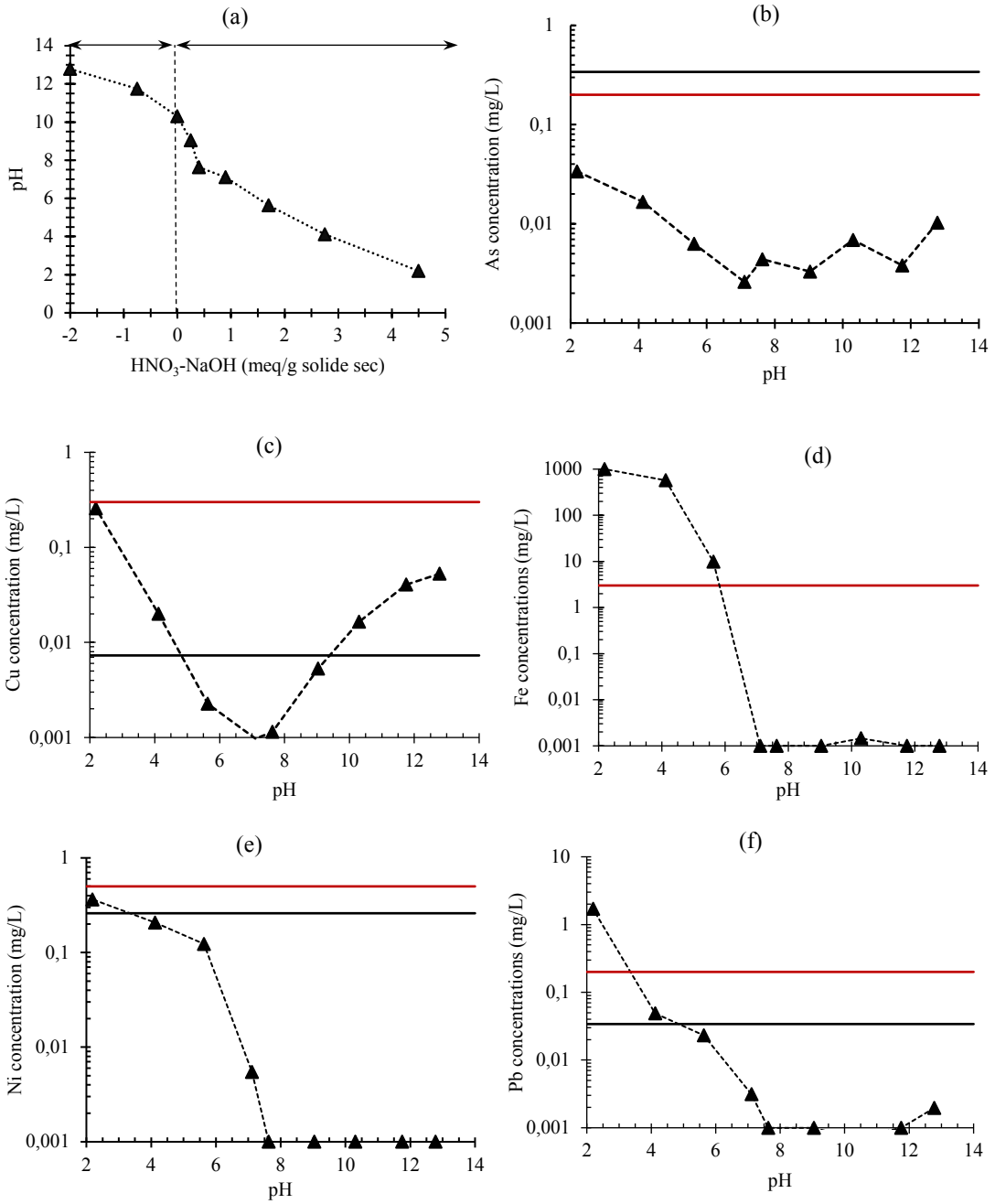


Figure 4.13 Concentrations des métaux (As, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) dans les lixiviats obtenus après les essais CTEU-9 pour les échantillons J1 comparées aux normes réglementaires

Les courbes pH_{stat} (**Figure 4.14**) ont montré la capacité de neutralisation acide/basique (ANC/BNC) en fonction de l'acide ajouté (HNO_3 > 0 meq/g de solide sec) ou de la base (NaOH < 0 meq/g de solide sec), ainsi que la distribution liquide–solide des concentrations en As, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, Ca et SO_4^{2-} en fonction du pH du lixiviat.

Pour ces essais, la lixiviation de l'As, du Fe, du Ni, du Pb et du Zn a diminué avec l'augmentation du pH. Une diminution marquée des concentrations en Fe, Ni et Zn est observée entre pH = 6 et pH = 7, conduisant à des concentrations inférieures aux limites D019 et SWQC. Notamment, à pH > 7, les concentrations en Fe, Ni et Zn étaient inférieures à 0,001 mg/L. Pour Pb (**Figure 4.14.f**), une diminution plus progressive est observée avec l'augmentation du pH. À pH > 6, les concentrations sont inférieures aux limites D019 et SWQC (0,2 et 0,034 mg/L, respectivement). En revanche, Cu a présenté des concentrations minimales en conditions neutres (pH 7–8), qui ont augmenté fortement lorsque le pH diminuait en dessous de 7 et dépassait 9, traduisant un comportement amphotère (en forme de V) avec une forte solubilité aux pH extrêmes (**Figure 4.14.c)**. Les concentrations en Cu restaient inférieures à la limite D019 sur l'ensemble de la plage de pH (2-13), mais ne respectaient le critère SWQC que pour des pH compris entre 5 et 9.

Ce comportement expliquerait probablement la libération plus élevée de Cu observée dans les échantillons traités, dont le pH est d'environ 10,5 pour les essais SPLP et CTEU-9. Des concentrations élevées en sulfates (>1000 mg/L) sont observées sur toute la plage de pH (**Figure 4.14.h**).



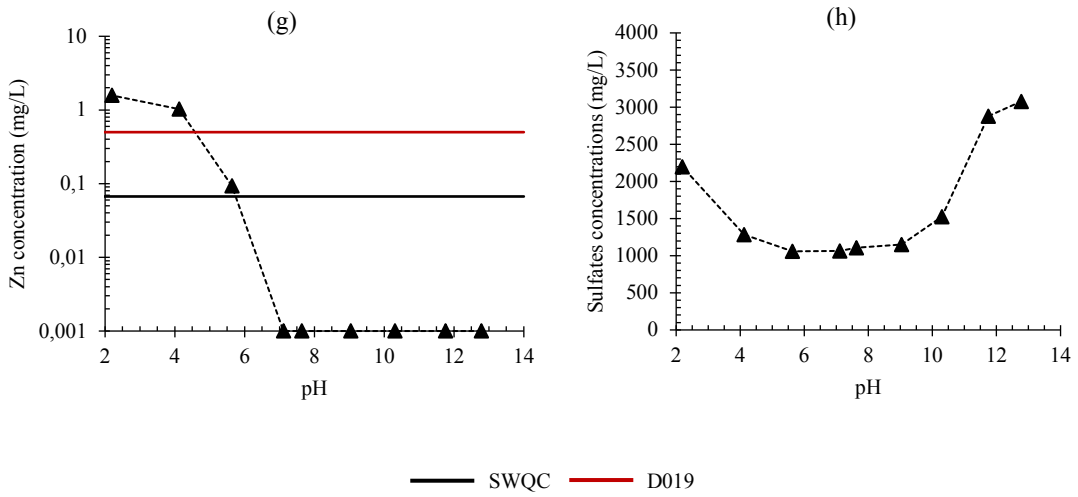


Figure 4.14 Résultats des essais pH-stat pour (a) la capacité de neutralisation acide/base, (b) les concentrations en As, (c) les concentrations en Cu, (d) les concentrations en Fe, (e) les concentrations en Ni, (f) les concentrations en Pb, (g) les concentrations en Zn, (h) les concentrations en sulfates, en fonction du pH du lixiviat pour les échantillons J1 – 7% 20GUL/80GGBFS, comparativement aux normes réglementaires

b) Échantillons Joutel 2 (J2)

Les résultats des paramètres physico-chimiques des lixiviats ainsi que les concentrations des principaux métaux après les essais SPLP, CTEU-9 et pH_{stat} sont présentés dans le **Tableau 4.10** et les **Figure 4.15**, **Figure 4.16** et **Figure 4.17**. Pour les essais pH_{stat}, les tests ont été réalisés uniquement avec les échantillons J2 – 8% GUL. Les valeurs de pH et de potentiel redox (Eh) mesurées dans les lixiviats des échantillons J2 non traités étaient fortement acides (pH ≈ 3), avec des valeurs de Eh comprises entre 450 et 500 mV pour les essais SPLP et CTEU-9, indiquant des conditions modérément oxydantes (**Tableau 4.10**). En revanche, les lixiviats des échantillons J2 – 8% GUL étaient alcalins (pH ≈ 10,5), respectant les limites de l'USEPA (EPA SW-846), avec des valeurs de Eh proches de 2 mV, mesurées uniquement pour l'essai CTEU-9. Pour les échantillons J2 – 8 % 20GUL/80GGBFS, le pH des lixiviats est resté proche de la neutralité pour les essais SPLP et CTEU-9, indiquant la capacité limitée du liant à base de laitier à augmenter suffisamment le pH des résidus J2 acides. Des valeurs de Eh d'environ 150 mV ont été mesurées pour les essais CTEU-9, correspondant à des conditions faiblement réductrices. Les concentrations en sulfates

(SO_4^{2-}) étaient élevées dans les lixiviats de tous les échantillons, variant d'environ 1350 à 2000 mg/L pour les essais SPLP et CTEU-9.

Tableau 4.10 Paramètres physico-chimiques des lixiviats après les essais SPLP et CTEU-9 pour les échantillons J2

Tests	Paramètres	J2	J2 - 8%GUL	J2 - 8%20GUL/80GGBFS
SPLP	pH	3,0	10,4	7,6
	Eh (mV)	488,1	NA	NA
	CE (mS)	2,6	NA	NA
	SO_4^{2-} (mg/L)	1558	1411	1332
CTEU-9	pH	2,5	10,3	7,7
	Eh (mV)	457,8	2,4	148,1
	CE (mS)	3,6	2,5	2,4
	SO_4^{2-} (mg/L)	1908	1435	1436

Pour les essais SPLP, l'ajout de GUL a permis de réduire la mobilité du Fe, du Pb et du Zn, mais a entrainé une légère augmentation de la lixiviation de l'As, probablement due à une plus grande solubilité de l'As en conditions alcalines induites par l'ajout de GUL (**Figure 4.15**). Les concentrations en As dépassaient également les seuils QPG (1/10). La dissolution du Cu n'est pas affectée par l'ajout de GUL et reste supérieure aux limites SWQC. En revanche, l'ajout de ciment à base de laitier n'a pas amélioré le comportement de lixiviation. Au contraire les concentrations en Cu ont augmenté par rapport à celles des résidus non traités, dépassant les limites D019, QPG (1/10) et SWQC. Les concentrations en Pb ont également augmenté, dépassant les seuils QPG (1/10), ainsi que celles en Zn, dépassant les limites réglementaires. Globalement, le ciment GUL apparaît plus efficace que le ciment à base de laitier pour la stabilisation des métaux dans les résidus J2.

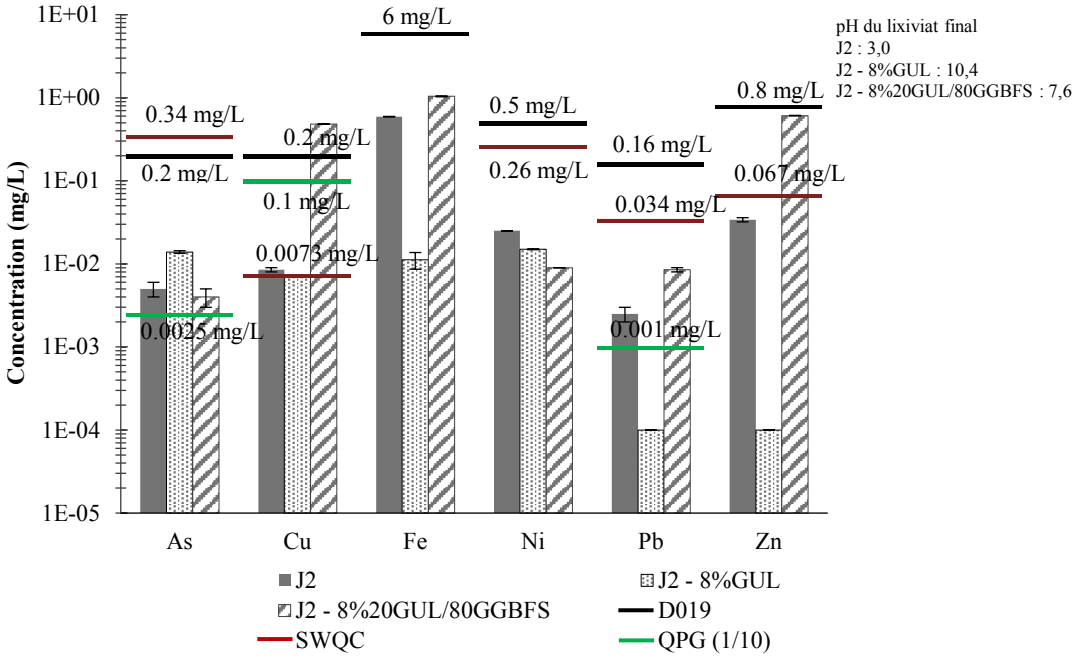


Figure 4.15 Concentrations des métaux dans les lixiviats obtenus après essais SPLP pour les échantillons J2 comparées aux normes réglementaires

Pour les essais CTEU-9 (**Figure 4.16)**, l'ajout de liant a réduit significativement la lixiviation du Fe et du Zn à des niveaux conformes aux normes, alors que les échantillons non traités dépassaient ces limites. En revanche, les concentrations en As et Pb ont augmenté, dépassant les seuils réglementaires pour les échantillons traités au GUL et au 20GUL/80GGBFS. Les concentrations en Cu ont légèrement diminué avec l'ajout de GUL mais restent supérieures aux limites SWQC, et celles en Ni ont diminué avec ce traitement. À l'inverse, les concentrations en Cu et Ni ont augmenté pour les échantillons traités au ciment à base de laitier, dépassant les limites D019 et SWQC.

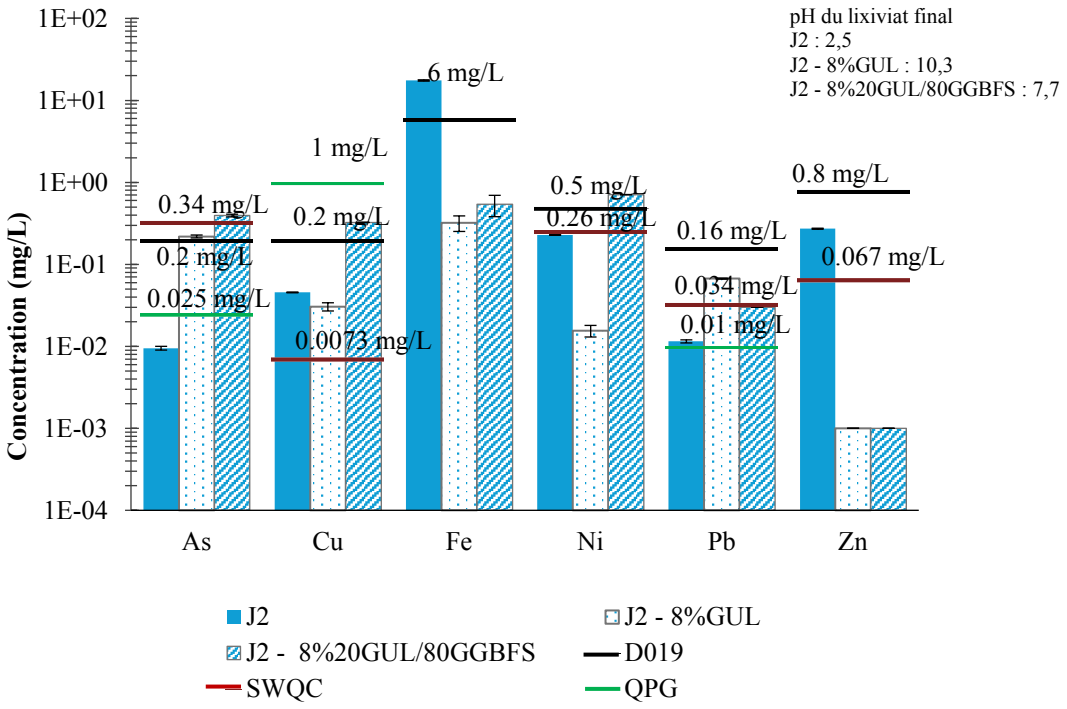
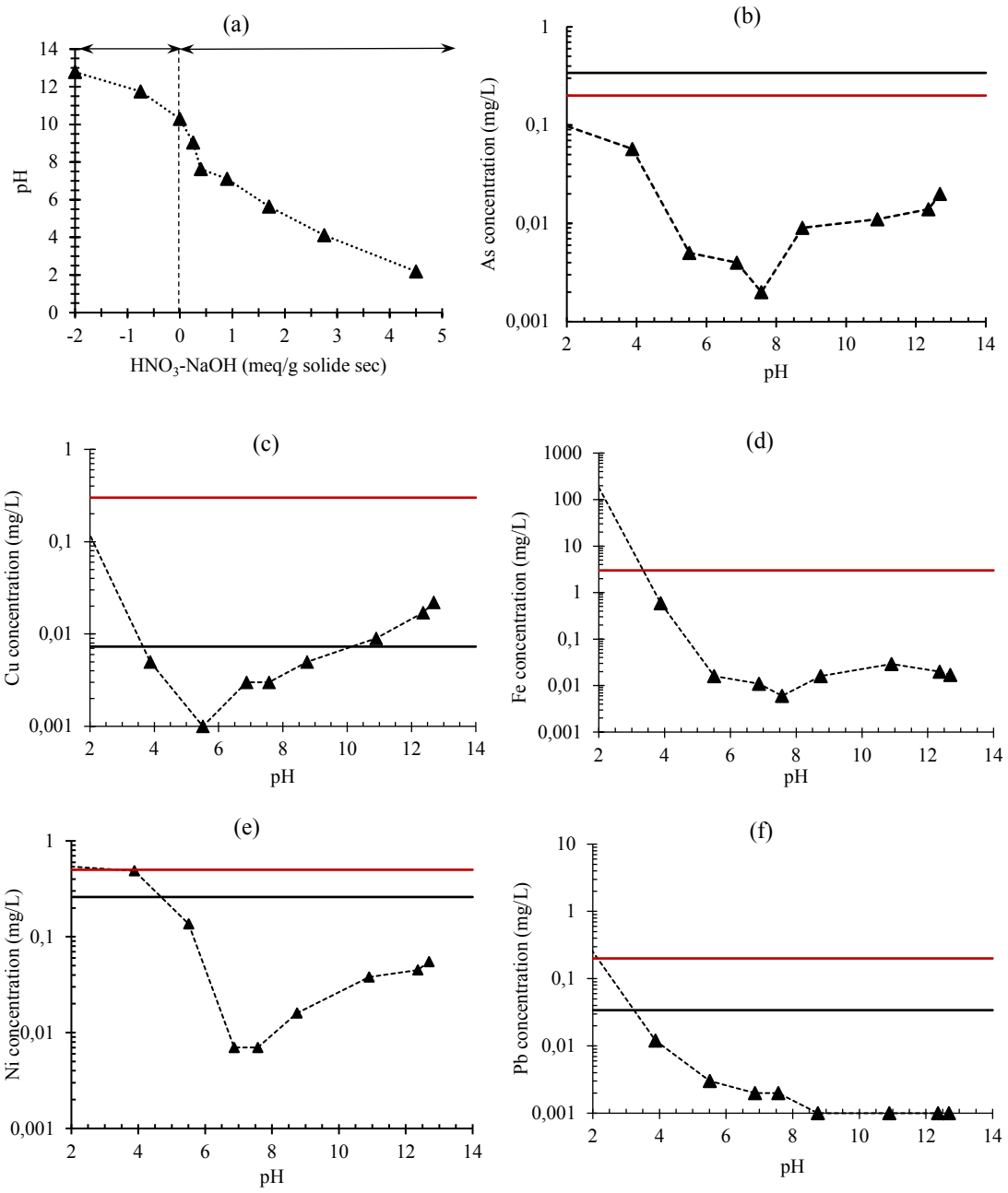


Figure 4.16 Concentrations des métaux dans les lixiviats obtenus après essais CTEU-9 pour les échantillons J2 comparées aux normes réglementaires

Pour les échantillons J2–8 % GUL lors des essais pH_{stat}, la lixiviation de Fe, Pb et Zn ont diminué avec l'augmentation du pH (**Figure 4.17**). À pH < 3–4, les concentrations en Fe, Ni, Pb et Zn dépassaient les limites de la D019 et SWQC. À pH > 6, les concentrations en Fe restaient relativement constantes autour de 0,01 mg/L (entre 0,006 et 0,03 mg/L). À pH > 8, les concentrations en Pb et Zn sont devenues inférieures aux limites de détection.

La lixiviation de As, Cu et Ni ont augmenté fortement en conditions acides (pH < 7) et en conditions alcalines (pH > 9), traduisant un comportement amphotère, caractérisé par une forte solubilité aux pH extrêmes. Toutefois, les concentrations en As et Ni sont restées inférieures aux seuils réglementaires. Les concentrations en Cu sont restées inférieures à la limite D019 sur toute la gamme de pH, et respectaient le critère SWQC uniquement entre pH 4 et 10. Les concentrations en sulfates (SO_4^{2-}) étaient élevées (>1000 mg/L) sur l'ensemble de la gamme de pH, avec les valeurs les plus faibles pour des valeurs de pH entre 2 et 9, suivies d'une augmentation marquée en conditions fortement alcalines (pH > 10), atteignant environ 6000 mg/L.


(a)
pH
HNO3-NaOH (meq/g solide sec)
(b)
As concentration (mg/L)
pH
(c)
Cu concentration (mg/L)
pH
(d)
Fe concentration (mg/L)
pH
(e)
Ni concentration (mg/L)
pH
(f)
Pb concentration (mg/L)
pH

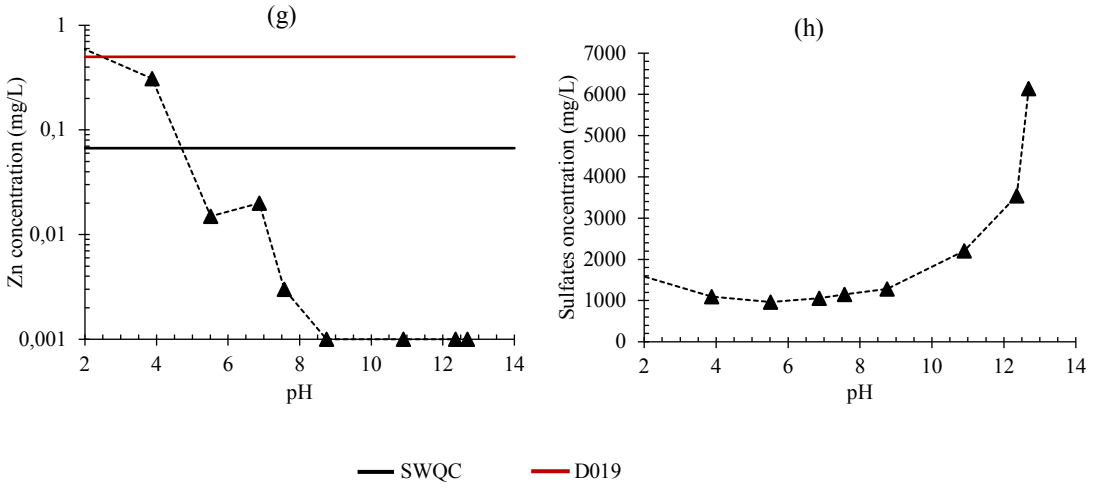


Figure 4.17 Résultats des essais pH_{stat} pour (a) la capacité de neutralisation acide/base, (b) les concentrations en As, (c) les concentrations en Cu, (d) les concentrations en Fe, (e) les concentrations en Ni, (f) les concentrations en Pb, (g) les concentrations en Zn, (h) les concentrations en sulfates, en fonction du pH du lixiviat pour les échantillons J2 - 8%GUL, comparativement aux normes réglementaires

c) Échantillons Manitou (M1)

Les résultats des paramètres physico-chimiques des lixiviats ainsi que les concentrations des principaux métaux après les essais SPLP, CTEU-9 et pH_{stat} sont présentés dans le **Tableau 4.11** et les **Figure 4.18**, **Figure 4.19** et **Figure 4.20**.

Les valeurs de pH des lixiviats issus des résidus M1 non traités étaient très acides pour les essais SPLP et CTEU-9 (**Tableau 4.11**). En revanche, les lixiviats provenant de l'ensemble des échantillons de résidus cimentés présentaient des pH alcalins (10–12) et respectaient les limites de l'USEPA (EPA SW-846). Par conséquent, les spécimens stabilisés avec les deux types de liants (GUL et à base de laitier) n'ont pas été considérés comme corrosifs. Les potentiels rédox (Eh) étaient d'environ 400 mV dans les lixiviats des échantillons non traités pour les essais SPLP et CTEU-9, indiquant des conditions modérément oxydantes, et inférieurs à 50 mV pour les spécimens stabilisés, indiquant des conditions modérément réductrices.

Tableau 4.11 Paramètres physico-chimiques des lixiviats après les essais SPLP et CTEU-9 pour les échantillons M1

Tests	Paramètres	M1	M1 - 5%GUL	M1 - 7%GUL	M1 - 7%20GUL/80GGBFS
SPLP	pH	3,4	10,2	11,2	11,9
	Eh (mV)	398,1	NA	NA	43,9
	CE (mS)	0,90	NA	NA	0,8
	SO_4^{2-} (mg/L)	412,0	593	841	355
CTEU-9	pH	2,9	10,2	10,7	10,1
	Eh (mV)	401,4	83,4	8,1	3,4
	CE (mS)	2,7	2,3	2,5	2,3
	SO_4^{2-} (mg/L)	1718	1415	1467	1470

Pour les essais SPLP (**Figure 4.18)**, les résultats ont montré que l'ajout de ciment a réduit significativement la solubilité du Fe, du Pb et du Zn, avec des concentrations respectant les limites réglementaires pour tous les échantillons stabilisés (à l'exception du Pb dans l'échantillon M1-7 % GUL). Les concentrations en Cu ont diminué après traitement mais dépassaient la norme SWQC pour tous les échantillons ; elles respectaient toutefois les critères D019 et QPG (1/10) uniquement pour les résidus stabilisés. Les concentrations en As dans les lixiviats des résidus cimentés dépassaient le seuil QPG (1/10) de 0,025 mg/L, bien que les échantillons non traités présentaient généralement les valeurs les plus faibles. Cette tendance est probablement liée à une plus forte solubilité de l'arsenic en conditions alcalines dans les échantillons traités.

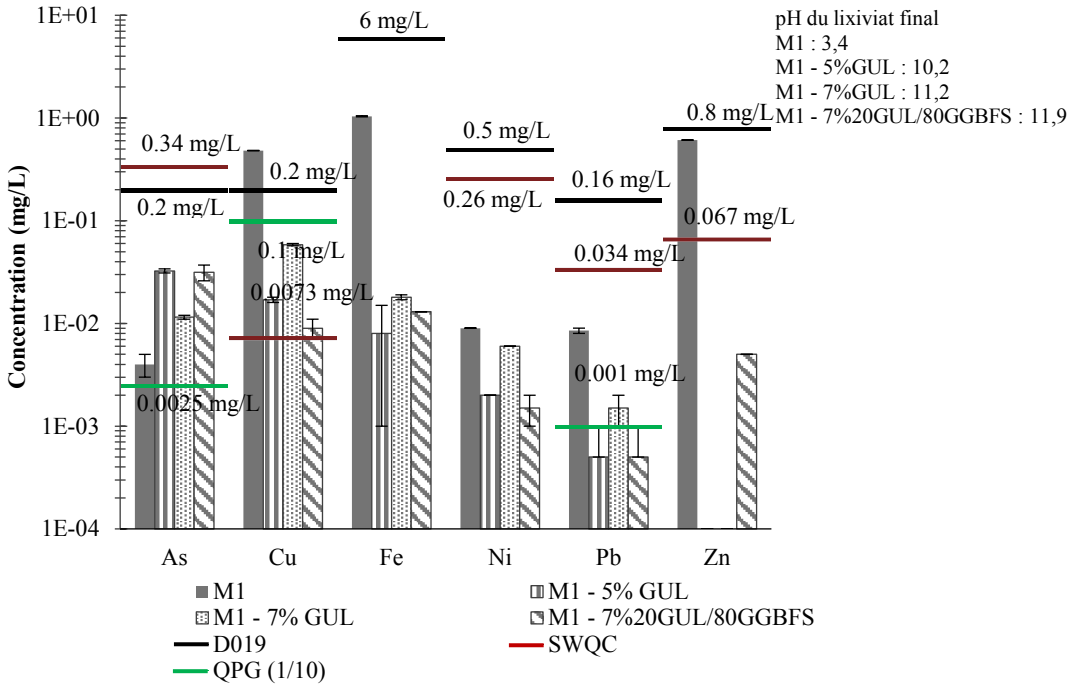


Figure 4.18 Concentrations des métaux (As, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) dans les lixiviats obtenus après essais SPLP pour les échantillons M1 comparées aux normes réglementaires

Des tendances similaires ont été observées pour les résultats des essais CTEU-9 (**Figure 4.19**). L'ajout de liant (GUL ou 20GUL/80GGBFS) a réduit significativement la lixiviation du Cu, Fe, Ni, Pb et Zn dans les résidus stabilisés, avec des concentrations généralement inférieures aux seuils D019, SWQC et QPG (sauf pour Cu dans toutes les formulations). En particulier, les concentrations en Pb et Zn étaient inférieures aux limites de détection (0,001 mg/L et 0,02 mg/L respectivement) dans les résidus cimentés. Pour les essais SPLP et TCLP, le type de liant et son dosage ne semblent pas avoir eu d'effet significatif sur le comportement de lixiviation des métaux. Globalement, la libération des métaux à partir de l'échantillon M1 – 5% GUL était inférieure à celle des échantillons traités avec 7 % de GUL. Pour l'essai CTEU-9, les concentrations moyennes en As, Cu et Fe dans les lixiviats finaux du mélange M1 – 7 % 20GUL/80GGBFS étaient respectivement 18, 3 et 6 fois plus élevées que celles du mélange M1-7 % GUL, tandis que les concentrations moyennes en Ni, Pb et Zn étaient similaires pour les deux formulations.

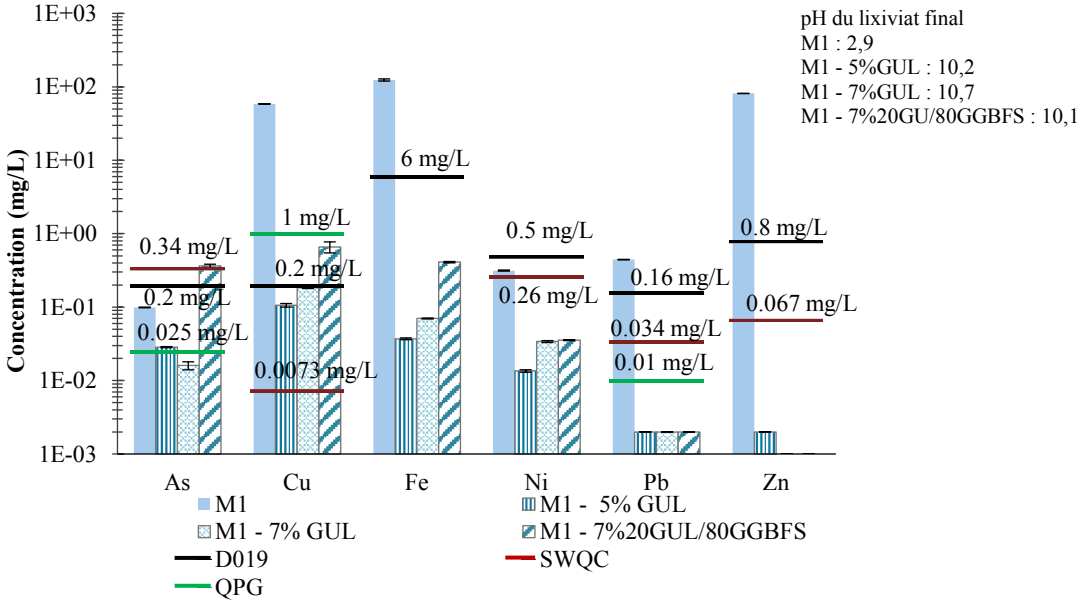


Figure 4.19 Concentrations des métaux (As, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) dans les lixiviats obtenus après essais CTEU-9 pour les échantillons M1 comparées aux normes réglementaires

Pour les essais pH_{stat} (**Figure 4.20**), le mélange M1 – 7 % GUL présentait la plus forte ANC, suivi du mélange contenant 7 % de 20GUL/80GGBFS. Les résidus cimentés avec 5 % GUL avaient la plus faible ANC, bien que les courbes ANC/BNC soient relativement similaires (**Figure 4.20.a**). Le GUL semblait plus résistant à l'agression acide que le ciment à base de laitier. Ce résultat est cohérent avec les résultats de résistance à la compression simple (UCS), qui montraient une résistance mécanique plus élevée (3008 kPa) associée à une capacité tampon pour les mélanges contenant 7 % GUL (**Tableau 4.4.c**).

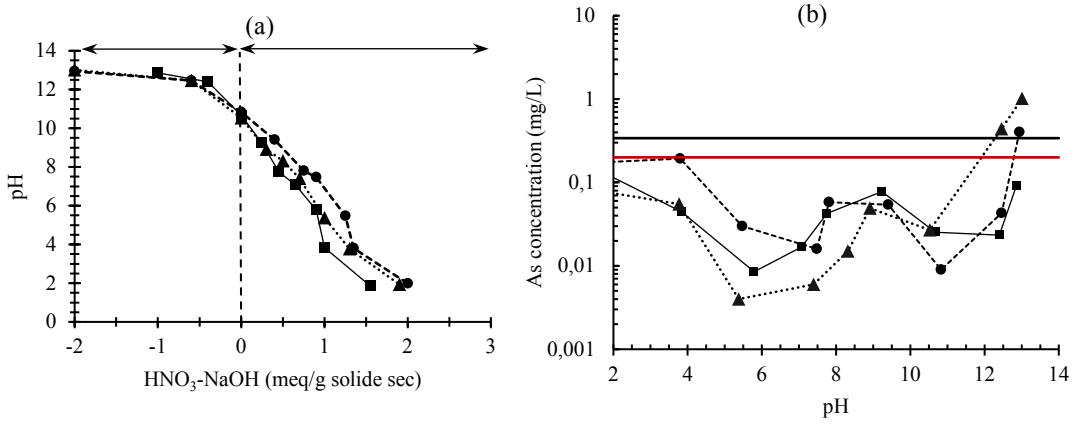
La lixiviation de As, Cu, Ni, Pb et Zn diminuait lorsque le pH augmentait de 2 à 7, puis augmentait à nouveau pour des pH > 11. La plupart des éléments présentaient une dissolution minimale dans la plage de pH 7–9. L'arsenic était faiblement lixivié pour tous les résidus cimentés M1, avec des concentrations restant inférieures aux limites D019 (0,2 mg/L) et SWQC (0,34 mg/L) pour 2 < pH < 11. Cependant, à pH > 12, les concentrations en As dans les échantillons M1 – 7% GUL et M1 – 7 % 20GUL/80GGBFS dépassaient ces seuils.

Les concentrations en Cu restaient inférieures à la limite D019 (0,2 mg/L) mais dépassaient la limite SWQC (0,0073 mg/L) sur l'ensemble de la plage de pH. Le Fe dépassait les limites D019 et SWQC pour des pH inférieurs à 4, le Ni pour des pH inférieurs à 6, et le Zn pour des pH inférieurs

à 4–6. À pH < 4, les concentrations en Pb dans les échantillons M1 – 5 % GUL et M1 – 7 % GUL dépassaient la limite D019 pour les éléments dangereux (5 mg/L). Entre pH 5 et 12, les concentrations en Pb restaient inférieures aux seuils réglementaires, mais augmentaient au-delà de la limite de rejet D019 (0,2 mg/L) pour pH > 12. Les concentrations en SO_4^{2-} variaient entre 750 et 1350 mg/L pour toutes les formulations sur l'ensemble de la plage de pH.

Ces résultats indiquent que la plupart des métaux sont fortement solubles en conditions acides, mais présentent une dissolution limitée à pH neutre à modérément alcalin (7–10). En revanche, l'As et le Pb montrent une solubilité accrue en conditions fortement alcalines (pH > 11–12). Ce comportement est en accord avec les résultats des essais SPLP et CTEU-9, où l'ajout de liant permettait de maintenir des conditions de pH suffisamment alcalines, généralement entre 10 et 12, ce qui contribue à expliquer les tendances de lixiviation observées.

En particulier, les concentrations en As dépassaient la limite QPG (1/10) dans les essais SPLP pour toutes les formulations testées (**Figure 4.18**), ainsi que les limites SWQC, QPG et D019 dans l'essai CTEU-9 pour les échantillons M1-5 % GUL et M1–7 % 20GUL/80GGBFS. Pour le Pb, aucun relargage significatif n'a été observé dans les essais SPLP et CTEU-9 malgré l'ajout de liant. Finalement, le pH final des lixiviats pour toutes les formulations testées n'était pas suffisamment élevé, limitant ainsi la libération du Pb.



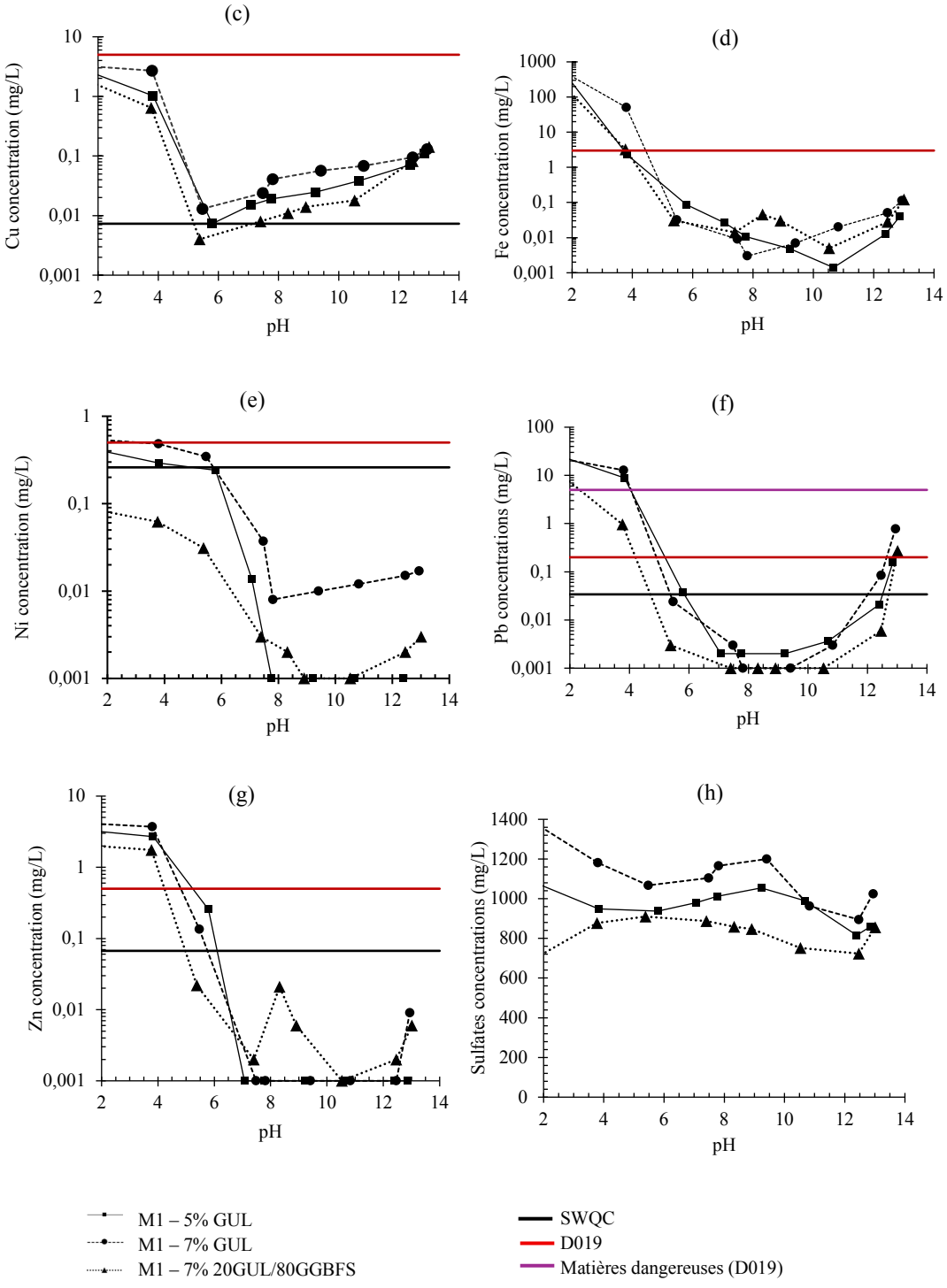


Figure 4.20 Résultats des essais pH-stat pour (a) la capacité de neutralisation acide/base, (b) les concentrations en As, (c) les concentrations en Cu, (d) les concentrations en Fe, (e) les

concentrations en Ni, (f) les concentrations en Pb, (g) les concentrations en Zn, (h) les concentrations en sulfates, en fonction du pH du lixiviat pour les échantillons de résidus cimentés M1, comparativement aux normes réglementaires

4.10.3 Résultats des simulations par Visual MINTEQ

Les données de lixiviation obtenues à partir des essais SPLP et CTEU-9 ont été utilisées comme données d'entrée pour des calculs d'équilibre thermodynamique réalisés avec le logiciel Visual MINTEQ (VMinteq), afin de mieux comprendre la mobilité des métaux (Gustafsson, 2000 ; Gustafsson, 2021). La liste détaillée des phases minérales prédites est fournie en **Annexe F**.

Pour les échantillons J1, l'ajout de 7 % de 20GUL/80GGBFS a augmenté le pH des lixiviats jusqu'à des valeurs alcalines (~10,5) dans les tests SPLP et CTEU-9 ; cependant, aucune diminution des concentrations métalliques n'a été observée. Les lixiviats J1 non traités présentaient un pH proche de la neutralité, pour lequel VMinteq a prédit la précipitation de phases de Cu et de Fe (par exemple cuprite, ferrite cuivrique, hydroxyde de fer(III), ferrihydrite, goethite, hématite, lépidocrocite, maghémite, magnétite), ainsi que des oxyhydroxydes d'Al, Mn et Mg (par exemple diaspore, hercynite, gibbsite) et des phases sulfatées comme le gypse. Pour les échantillons J1 traités, des phases supplémentaires telles que la brochantite, l'hydroxyde de cuivre, la langite, l'hydroxyde de plomb(II) et l'ettringite ont été prédites, tandis que l'hydroxyde de fer(III) n'était plus suggéré. Aucune phase de précipitation n'a été prédite pour Zn. Le Fe, Zn et Pb sont restés relativement stables entre conditions neutres et alcalines, malgré la formation prédite de phases minérales secondaires. Les résultats pH_{stat} ont également montré que les concentrations de Fe, Ni, Pb et Zn restaient presque constantes (≈ 0,001 mg/L) pour pH ≥ 7, suggérant que leur mobilité est efficacement contrôlée dans ces conditions. Cela pourrait expliquer l'impact limité de l'ajout de liant sur ces éléments. En revanche, Cu et As ont montré une solubilité accrue à pH élevé (pH > 7), indiquant que les conditions alcalines peuvent favoriser leur mobilité. La modélisation VMinteq a montré que le Cu est principalement présent sous forme de $Cu(OH)_3^-$ et $Cu(OH)_2$ à pH > 10, tandis que la spéciation de l'As sous forme AsO_4^{3-} augmente avec le pH. Ces résultats montrent que, bien que la précipitation de minéraux secondaires se produise, elle ne contrôle pas systématiquement la mobilité de tous les métaux, en particulier pour les éléments ayant un comportement oxyanionique en milieu alcalin.

Pour les échantillons J2, l'ajout de 8 % de GUL a augmenté le pH des lixiviats de conditions acides à des valeurs alcalines (~10) pour les tests SPLP et CTEU-9, tandis que 8 % de 20GUL/80GGBFS n'a augmenté le pH que jusqu'à des valeurs proches de la neutralité (~7). Pour les deux liants, les simulations VMinteq ont prédit la précipitation de nombreuses phases, incluant des phases contenant du Cu (brochantite, hydroxyde de cuivre, ferrite cuivrique, langite, ténorite), des phases contenant du Fe (hydroxyde de fer(III), ferrihydrite, goethite, hématite, lépidocrocite, maghémite, magnétite, magnésioferrite) et des sulfates (anhydrite, gypse). Pour les échantillons traités au GUL, le pH alcalin a favorisé la précipitation de $Pb(OH)_2$ et $Ni(OH)_2$, ce qui pourrait expliquer les plus faibles concentrations de Pb observées dans le test SPLP et celles de Ni dans le test CTEU-9. La formation d'ettringite a également été prédite. En revanche, les échantillons traités au 20GUL/80GGBFS sont restés à pH proche de la neutralité, favorisant la précipitation de la K-jarosite et de l'hercynite. Globalement, le GUL semblerait plus efficace que le ciment à base de laitier pour stabiliser les métaux dans des résidus acides. L'ajout de GUL a réduit la libération de Fe, Zn et Pb, tandis que le 20GUL/80GGBFS a eu un impact limité sur la plupart des éléments. Cependant, une augmentation de la lixiviation de l'As, du Cu et du Ni a été observée dans certains cas, dépassant les seuils réglementaires, même si la précipitation de ces métaux sous des formes plus stables a été prédite par les simulations VMinteq. Selon la spéciation des métaux, le cuivre serait principalement présent sous forme $Cu(OH)_3^-$ et $Cu(OH)_2$, l'arsenic sous forme AsO_4^{3-} et le nickel sous forme $Ni(OH)_3^-$, la proportion de ces espèces augmentant avec le pH. Pour les échantillons traités au laitier, l'As serait principalement présent sous forme $HAsO_4^{2-}$, le Cu sous forme Cu^{2+} et $CuOH^+$, et le Ni sous forme Ni^{2+}.

Pour les échantillons M1, l'ajout de liants (GUL ou 20GUL/80GGBFS) a entraîné une augmentation du pH des lixiviats, passant de valeurs acides (~3,4 pour le test SPLP et ~3 pour le test CTEU-9) à des conditions fortement alcalines (environ 10–12 et 10–11 pour les essais SPLP et CTEU-9, respectivement). Cette augmentation du pH a conduit à une diminution des concentrations de Cu, Fe, Pb, Ni et Zn (Zhang e*t al.,* 2022). Les simulations VMinteq ont indiqué que cette diminution était principalement contrôlée par la sursaturation de ces éléments, entraînant la précipitation de phases minérales secondaires, notamment des oxyhydroxydes de Cu et de Fe (par exemple hydroxyde de cuivre(II), ferrihydrite, goethite, hématite, lépidocrocite, magnétite),

des oxyhydroxydes d'Al, Mn et Mg (par exemple diaspore, gibbsite) et des minéraux sulfatés (par exemple ettringite, gypse). Ces phases peuvent incorporer les métaux par précipitation, co-précipitation et adsorption, ce qui peut notamment expliquer la faible solubilité du Cu et du Fe observée (Sidenko *et al.,* 2005 ; Das *et al.,* 2023). Pour Ni et Pb, seuls l'hydroxyde de nickel(II) ($Ni(OH)_2$) et l'hydroxyde de plomb(II) ($Pb(OH)_2$) ont été prédits, tandis qu'aucune phase de précipitation n'a été identifiée pour Zn. En revanche, la solubilité de l'As a augmenté en conditions alcalines, mettant en évidence le comportement différent des espèces oxyanioniques (Mamindy-Pajany *et al.,* 2009).

Enfin, il est important de noter que VMinteq ne simule pas les phases cimentaires, qui peuvent jouer un rôle significatif dans la stabilisation des métaux via des mécanismes tels que l'adsorption, la co-précipitation et l'encapsulation physique. L'influence du ciment n'a donc pas été prise en compte. VMinteq simule principalement les variations de pH et de potentiel redox (Eh) lors des essais de lixiviation. Par conséquent, ces résultats doivent être interprétés avec prudence, compte tenu de cette limitation.

4.11 Évaluation du potentiel de lixiviation des résidus oxydés cimentés : essais dynamiques

Les essais TLM ont permis d'évaluer le comportement géochimique des résidus cimentés sous forme monolithique afin de déterminer les potentielles contaminations des eaux souterraines et de surface. La lixiviation des métaux As, Cu, Fe, Ni, Pb et Zn ainsi que la lixiviation du calcium et des sulfates ont été évalués lors des essais TLM. Pour cet essai, les formulations de résidus cimentés suivantes ont été testées. Elles ont été sélectionnées afin de comparer l'effet du type de liant sur l'efficacité de la stabilisation cimentaire des résidus :

(a) M1 – 7%GUL
(b) M1 – 7%20GUL/80GGBFS
(c) J1 – 7%20GUL/80GGBFS
(d) J2 – 8%GUL
(e) J2 – 8%20GUL/80GGBFS

Les essais TLM ont été conduits en duplicata pour chacune des formulations.

Les échantillons de formulation J2 – 8%20GUL/80GGBFS se sont désagrégés après 1h, entraînant l'arrêt prématuré de l'essai de lixiviation pour ces échantillons. Les autres formulations testées ont conservé leur intégrité pendant la durée de l'essai, soit 64 jours. Le test t de Student, effectué en comparant les résultats des concentrations en métaux des réplicas, n'a pas permis de conclure que les deux échantillons (duplicata) provenaient de la même population. Une différence statistiquement significative des concentrations de certains éléments a été détectée. Les résultats des essais TLM seront donc analysés et présentés individuellement. Concernant les résultats des tests statistiques, ces derniers sont présentés en **Annexe G** (**Tableau G.1**, **Tableau G.2** et **Tableau G.3** et **Tableau G.4**).

d) Échantillons Joutel 1 (J1)

La **Figure 4.21** présente la libération du cuivre, du fer, du calcium et des sulfates, ainsi que l'évolution du pH et de la CE pour les deux échantillons testés sur l'ensemble du processus de lixiviation à différents intervalles. Bien que le pH mesuré puisse ne pas correspondre exactement au pH de l'eau interstitielle en raison des gradients de concentration, il sert néanmoins de représentation approximative du pH de la solution interstitielle (Bull, 2019). Les concentrations des autres ions métalliques (As, Pb, Ni and Zn) libérés étaient négligeables et ne sont pas prises en compte dans cette analyse.

La variation pH tout au long de l'essai est comparable pour les deux échantillons (entre 9,7 et 11,1 pour J1 – 7%20GUL/80GGBFS – 1, et entre 9,6 et 10,8 pour J1 – 7%20GUL/80GGBFS – 2). Le pH a augmenté jusqu'au 5^{e} cycle puis diminué au 6^{e} et 8^{e} cycle pour J1 – 7%20GUL/80GGBFS – 1. Il n'a cessé d'augmenter jusqu'au 7^{e} cycle puis diminué au 8^{e} cycle pour J1 – 7%20GUL/80GGBFS – 2. Il est important de noter que le pH de l'eau déminéralisée utilisée pour le processus de lixiviation était de 5,8. L'augmentation du pH des lixiviats des essais TLM peut s'expliquer par la dissolution continue des phases cimentaires et la génération continue d'OH^- pendant le processus d'hydratation du ciment (Hamberg *et al.,* 2018; Su *et al.,* 2019). La conductivité électrique a suivi la même tendance pour les deux échantillons et était comprise entre 400 µS/cm et 1200 µS/cm. La masse de cuivre libérée a varié entre 0,1 et 0,3 mg/m^2 pour les deux échantillons sauf pour la 7^{e} extraction de l'échantillon J1 – 7%20GUL/80GGBFS – 1, où la masse libérée a été 10 fois supérieure et a atteint 3 mg/m^2. Pour les deux échantillons, la libération du Fe

a varié à chaque extraction et n'était pas corrélée aux variations du pH ou de la conductivité électrique. Les valeurs étaient comprises entre 0,1 mg/m^2 et 7,3 mg/m^2 pour J1 – 7%20GUL/80GGBFS – 1, et entre 0,25 mg/m^2 et 4,3 mg/m^2 pour J1 – 7%20GUL/80GGBFS – 2. La libération de calcium et sulfates n'ont cessé d'augmenter, indiquant une dissolution continue des phases cimentaires

La **Figure 4.22** présente la masse libérée cumulative du cuivre, du fer, du calcium et des sulfates en fonction du temps d'extraction. Pour le cuivre et le fer, des écarts sont observables entre les duplicatas des échantillons J1 – 7%20GUL/80GGBFS – 1 et J1 – 7%20GUL/80GGBFS – 2 (**Figure 4.22.a** et **Figure 4.22.b)**. La libération cumulative de ces éléments a été plus importante pour l'échantillon J1 – 7%20GUL/80GGBFS – 1, atteignant au bout de 64 jours 14,5 mg/m^2 pour Fe et 4,1 mg/m^2 pour Cu contre 10 mg/m^2 pour Fe et 1,4 mg/m^2 pour Cu pour l'échantillon J1 – 7%20GUL/80GGBFS – 2. Néanmoins, les tendances de libération du cuivre et du fer observées pour les deux échantillons suggèrent qu'un plateau a été atteint. Pour le calcium et les sulfates, les taux de libération pour les deux échantillons étaient comparables entre eux (**Figure 4.22.b**). Les libérations cumulatives de calcium et sulfates des échantillons n'ont pas atteint de plateau, suggérant que la libération de calcium et de sulfates pourrait persister au-delà de la période de 64 jours.

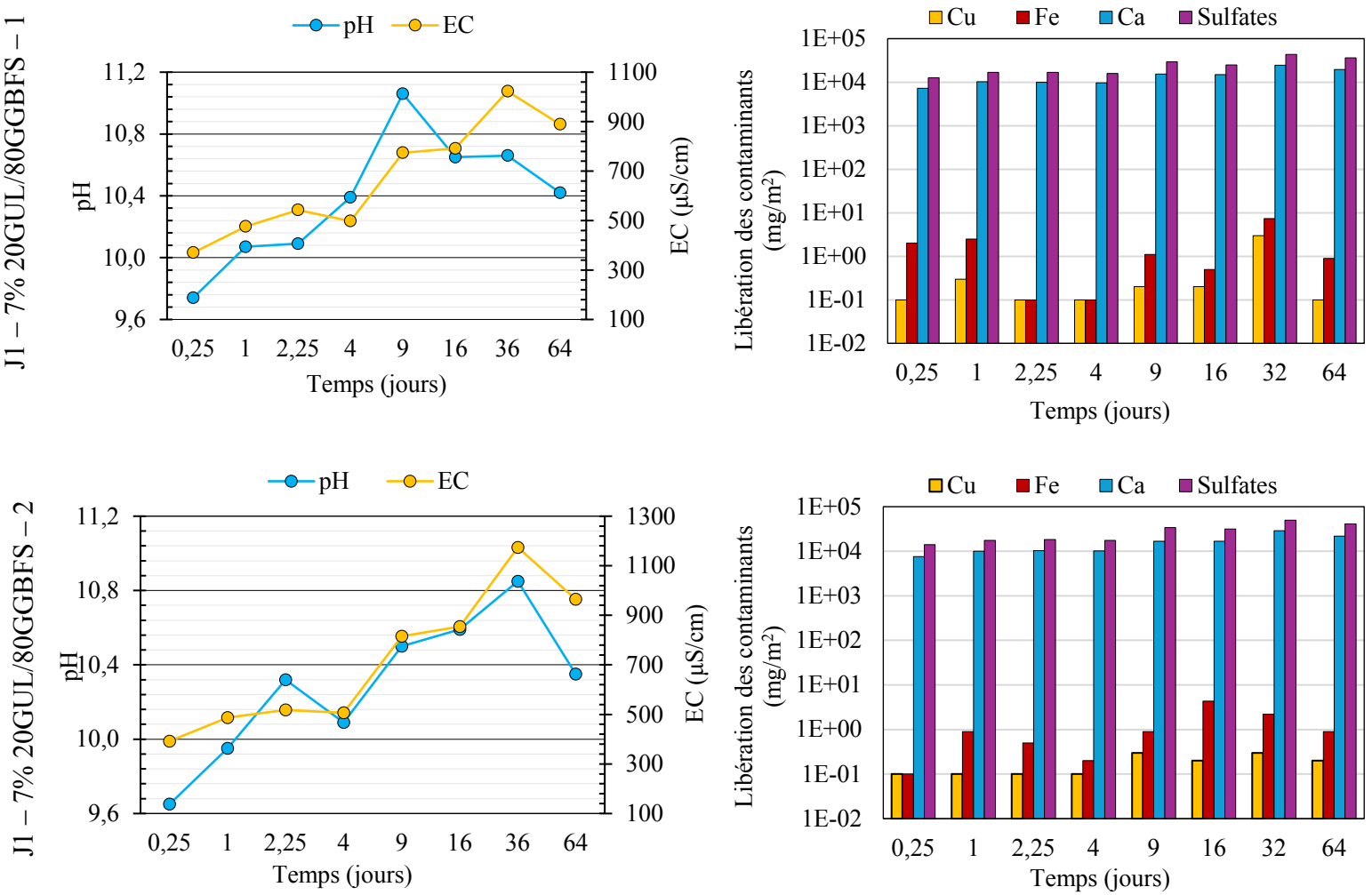


Figure 4.21 Variations de la masse libérée de Cu, Fe, Ca et des sulfates des échantillons cimentés J1 en fonction du pH et de la conductivité électrique (EC) au cours de chaque extraction par TLM

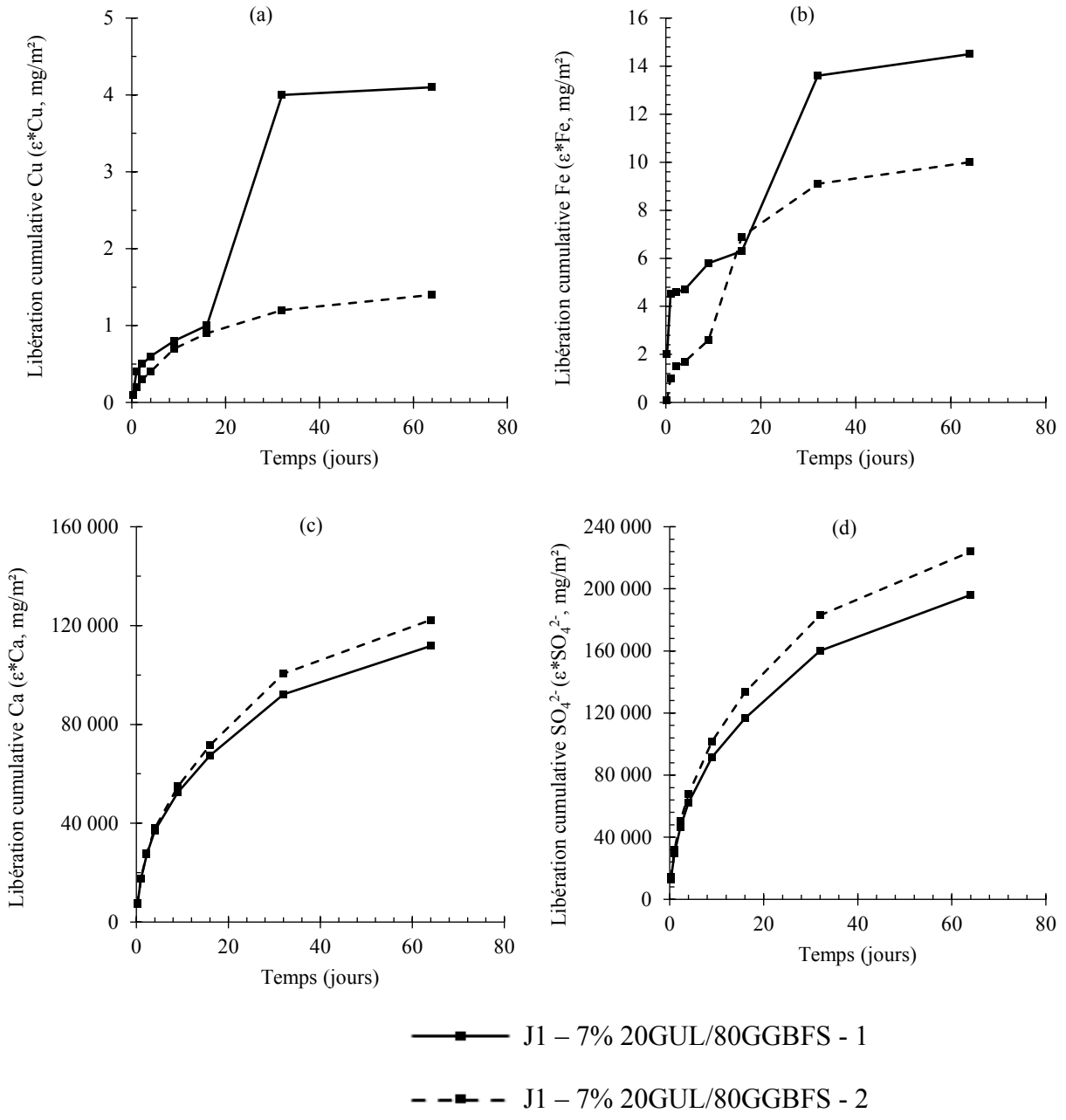


Figure 4.22 Quantités cumulées d'éléments libérées des échantillons cimentés J1 au cours des essais TLM : a) cuivre, b) fer, c) calcium et d) sulfates

e) Échantillons Joutel 2 (J2)

Seuls les échantillons J2 – 8%GUL – 1 et J2 – 8%GUL – 2, ont conservé leur intégrité durant la durée totale de l'essai (64 jours), les échantillons J2 – 8%20GUL/80GGBFS – 1 et J2 – 8%20GUL/80GGBFS – 2, s'étant désintégrés pendant le 1er cycle (1h).

La **Figure 4.23** présente la libération de cuivre, de fer, de calcium et de sulfates, ainsi que l'évolution du pH et de la CE pour les deux échantillons testés sur l'ensemble du processus de lixiviation à différents intervalles. Les concentrations des autres ions métalliques (As, Pb, Ni and Zn) libérés étaient négligeables et ne sont pas prises en compte dans cette analyse.

La variation du pH tout au long de l'essai était comparable pour les deux échantillons pendant les 6 premiers cycles (entre 10,4 et 10,9 pour J2 – 8%GUL – 1, et entre 10,1 et 10,6 pour J2 – 8%GUL – 2). Le pH est resté stable au 7^{e} et 8^{e} cycle pour l'échantillon J2 – 8%GUL – 1 (pH ≈ 10.9-11) alors que celui de l'échantillon J2 – 8%GUL – 2 a diminué pour atteindre 9,1 au 8^{e} cycle. La conductivité électrique a suivi la même tendance pour les deux échantillons et était comprise entre 550 µS/cm et 1700 µS/cm. La masse de cuivre libérée était constante et similaire à chaque extraction pour les deux échantillons (entre 0,1 et 0,3 mg/m^2). Par contraste, on observe que la masse de fer libérée a varié considérablement à chaque extraction indépendamment de chaque échantillon (aucune tendance n'a été observé). Tout au long de l'essai, la masse libérée a été plus élevée pour l'échantillon J2 – 8%GUL – 2 (comprise entre 2,1 et 3,7 mg/m^2) que pour l'échantillon J2 – 8%GUL – 1 (comprise entre 0.1 et 1.6 mg/m^2, sauf à la 7^{e} extraction où la masse libérée a atteint 4.9 mg/m^2). La libération de calcium et sulfates n'ont cessé d'augmenter, indiquant une dissolution continue des phases cimentaires.

La **Figure 4.24** présente la libération cumulative du cuivre, du fer, du calcium et de sulfates en fonction du temps d'extraction. Pour le fer, des écarts de la masse libérée cumulative sont observables entre les duplicatas des échantillons J2 – 8%GUL – 1 et J2 – 8%GUL – 2 (**Figure 4.24.a**). La libération cumulative de cet élément a été plus importante pour l'échantillon J2 – 8%GUL – 2, atteignant après 64 jours 14.0 mg/m^2, contre 8.9 mg/m^2 pour J2 – 8%GUL - 1. De plus, les tendances de libération n'ont pas atteint de plateau, ce qui suggère que la libération du fer pourrait persister au-delà de la période de 64 jours. Pour le cuivre (**Figure 4.24.b**), les courbes de

libération cumulative de cet élément pour les deux échantillons étaient similaires, et suggèrent qu'un plateau a été atteint après une période de 64 jours.

Pour le calcium et les sulfates, les taux de libération pour les deux échantillons étaient comparables entre eux (**Figure 4.24.c** et **Figure 4.24.d**). Les libérations cumulatives de calcium et sulfates des échantillons n'ont pas atteint de plateau, ce qui suggère que la libération de calcium et de sulfates pourrait persister au-delà de la période de 64 jours.

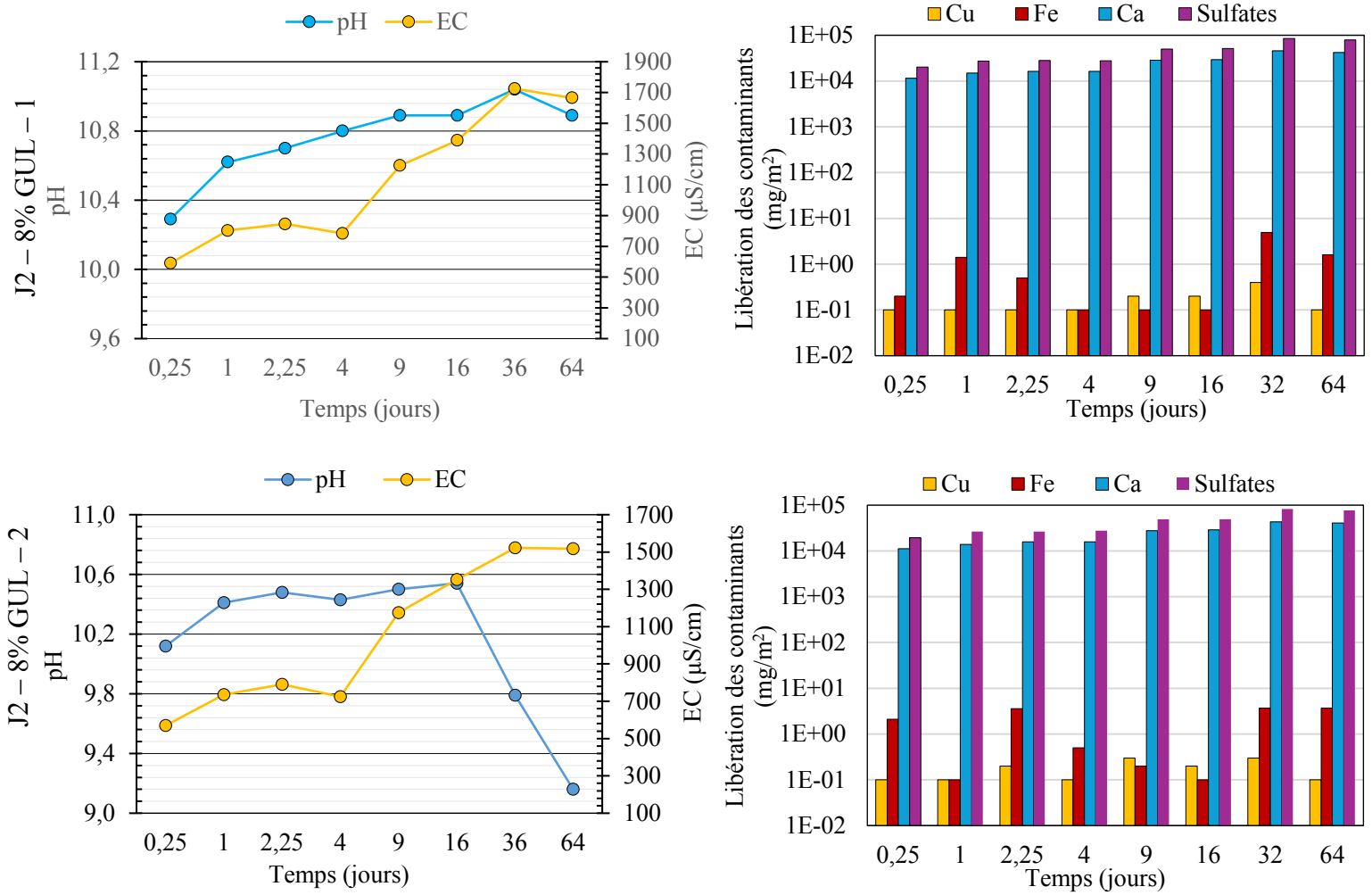


Figure 4.23 Variations de la masse libérée de Cu, Fe, Ca et des sulfates des échantillons cimentés J2 en fonction du pH et de la conductivité électrique (EC) au cours de chaque extraction par TLM

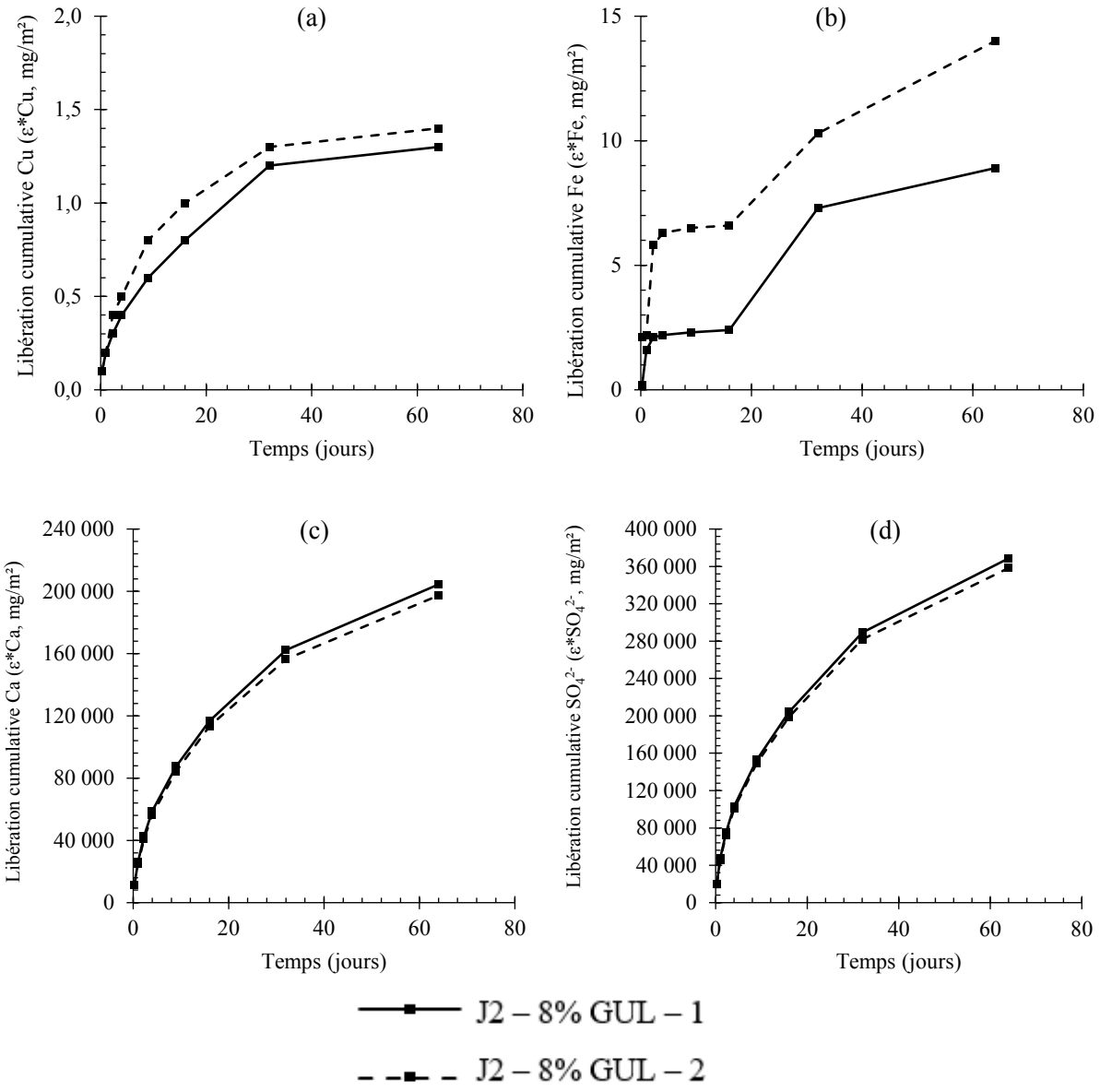
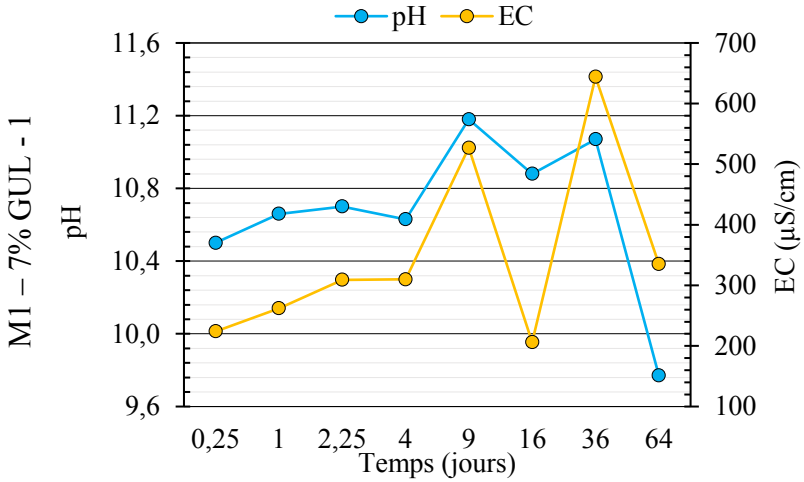


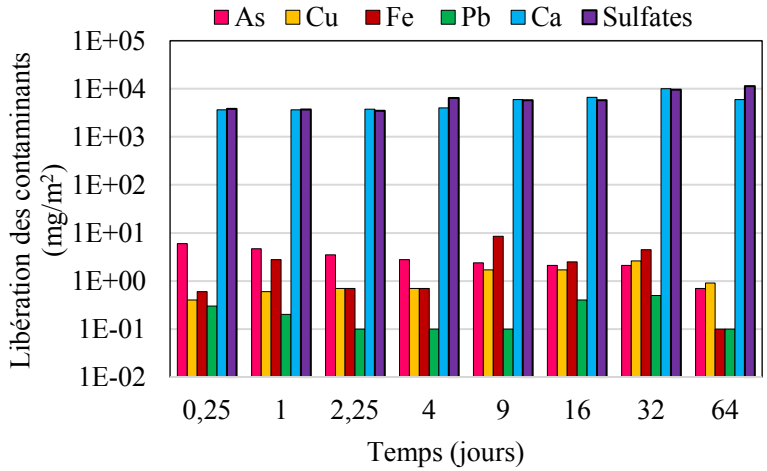
Figure 4.24 Quantités cumulées de éléments libérées des échantillons cimentés J2 au cours des essais TLM a) cuivre, b) fer, c) calcium et d) sulfates

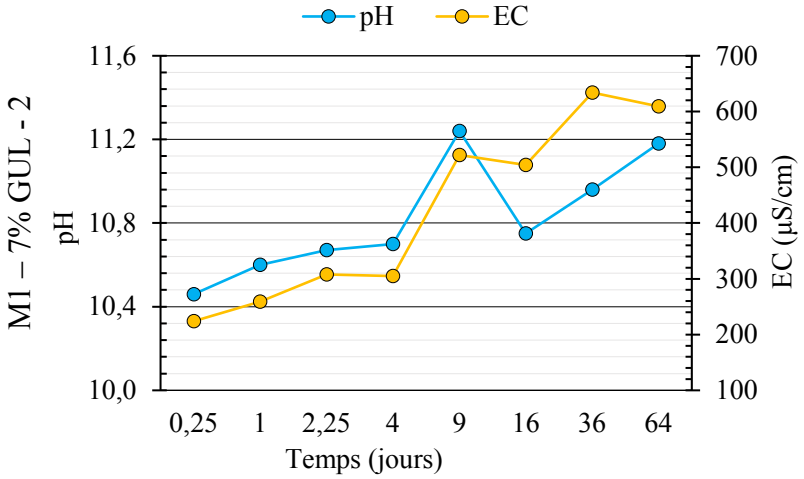
f) Échantillons M1 (M1)

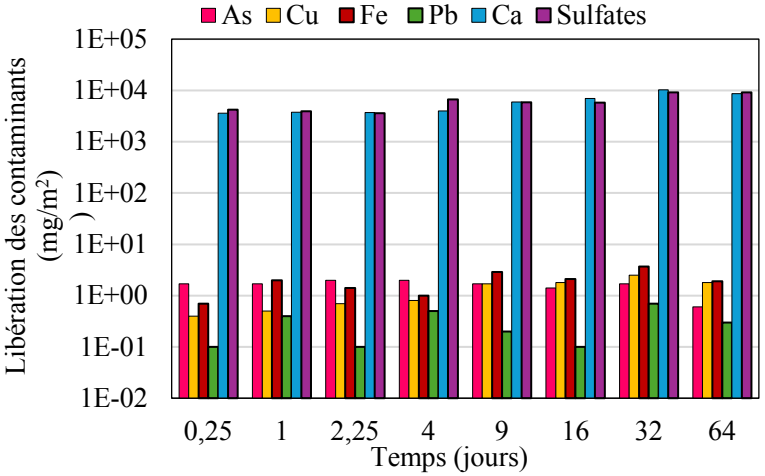
La **Figure 4.25** présente la libération d'As, Cu, Fe, Pb, de calcium et de sulfates, ainsi que l'évolution du pH et de la CE pour les quatre échantillons cimentés M1 ayant subi l'ensemble du processus de lixiviation à différents intervalles.

Pour les résidus M1, traités avec du GUL, le pH est compris entre 10,4 et 11,2 sur l'ensemble de la durée du l'essai (sauf pour l'échantillon M1 – 7% GUL – 1, où une baisse du pH de 11,1 à 9,8 a été observé à l'extraction à 64 jours). La conductivité électrique est comprise entre 200 et 700 μS/cm sur l'ensemble de la durée de l'essai. Pour les résidus M1, traités au ciment à base de laitier, le pH variait entre 9,8 et 10,8 pour l'échantillon M1 – 7% 20GUL/80GGBFS – 1, et entre 9,6 et 11,3 pour l'échantillon M1 – 7% 20GUL/80GGBFS – 2. Les plus grandes différences observées se sont produites au bout de quatre jours, passant de 10,3 à 11,1 et de 10,5 à 11,3 pour M1 – 7% 20GUL/80GGBFS – 1 et M1 – 7% 20GUL/80GGBFS – 2, respectivement. On a également observé une baisse du pH au bout de 64 jours passant de 10,9 à 9,6 pour M1 – 7% 20GUL/80GGBFS – 2. Néanmoins, aucune tendance spécifique n'a été observée pour les valeurs de pH, qui sont restées relativement stables (entre 10 et 11). Pour tous les échantillons, la libération de Cu, Fe et Pb ont varié à chaque extraction et n'étaient pas corrélées aux variations du pH ou de la conductivité électrique (CE). En revanche, la libération d'As semblait diminuer à chaque extraction. Ces résultats doivent être interprétés avec prudence, compte tenu des légères divergences observées dans les mesures du pH et les concentrations en métaux. Les concentrations des autres ions métalliques (Ni and Zn) libérés étaient négligeables et ne sont pas prises en compte dans cette analyse.


pH
EC
M1 – 7% GUL - 1
pH
EC (µS/cm)
11,6
11,2
10,8
10,4
10,0
9,6
700
600
500
400
300
200
100
0,25
1
2,25
4
9
16
36
64
Temps (jours)


As
Cu
Fe
Pb
Ca
Sulfates
Libération des contaminants (mg/m²)
1E+05
1E+04
1E+03
1E+02
1E+01
1E+00
1E-01
1E-02
0,25
1
2,25
4
9
16
32
64
Temps (jours)


pH
EC
M1 – 7% GUL - 2
pH
EC (µS/cm)
11,6
11,2
10,8
10,4
10,0
700
600
500
400
300
200
100
0,25
1
2,25
4
9
16
36
64
Temps (jours)


As
Cu
Fe
Pb
Ca
Sulfates
Libération des contaminants (mg/m²)
1E+05
1E+04
1E+03
1E+02
1E+01
1E+00
1E-01
1E-02
0,25
1
2,25
4
9
16
32
64
Temps (jours)

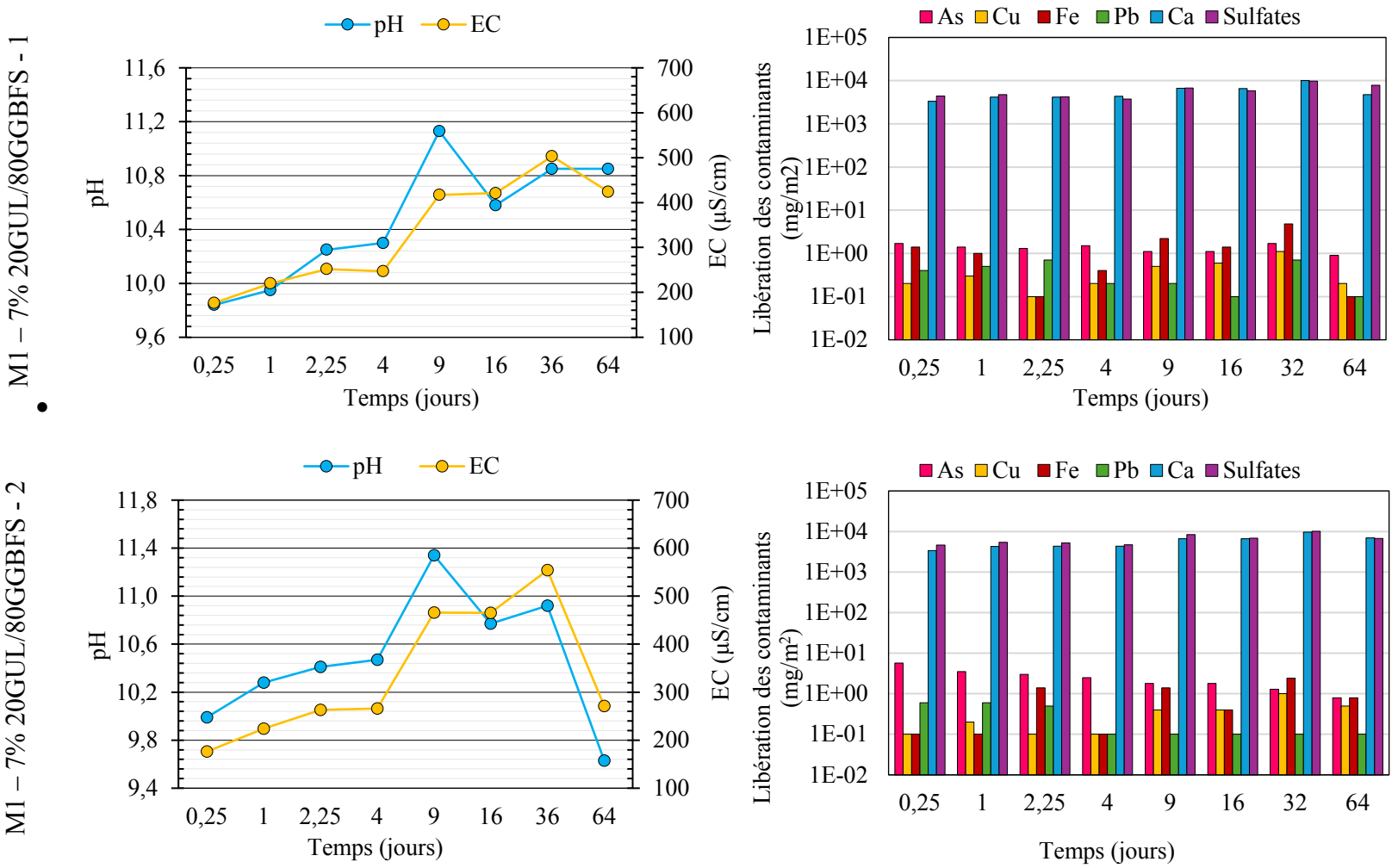
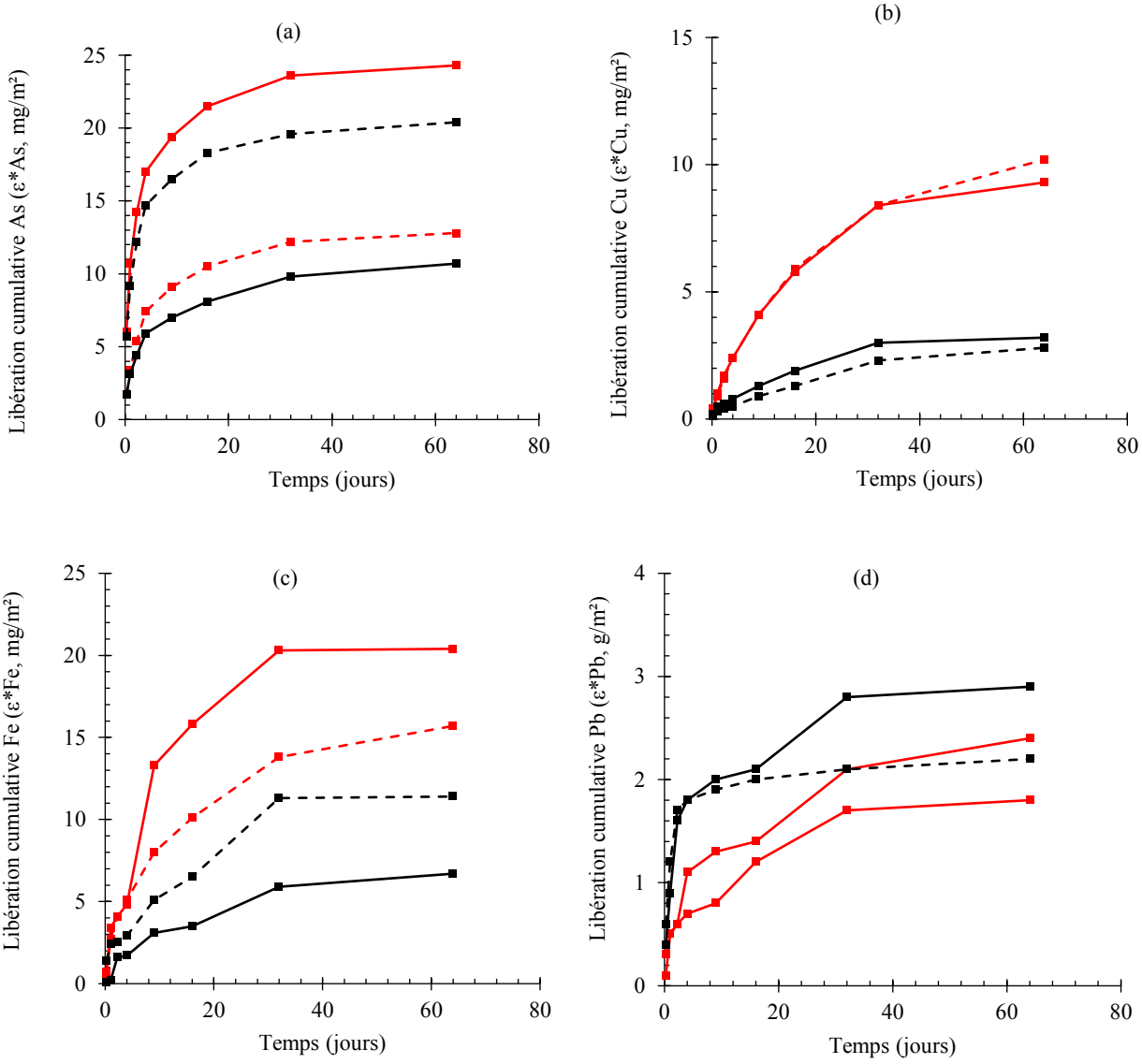


Figure 4.25 Variations de la masse libérée des métaux As, Cu, Fe, Pb et de Ca et des sulfates des échantillons M1 en fonction du pH et de la conductivité électrique (EC) au cours de chaque extraction par TLM

La **Figure 4.26** présente la libération cumulative de l'arsenic, du cuivre, du fer, du plomb, du calcium et des sulfates en fonction du temps d'extraction. Pour l'arsenic, d'importants écarts sont observables entre les duplicatas des échantillons traités au GUL ou au 20GUL/80GGBFS (**Figure 4.26.a**). Au bout de 64 jours, la masse cumulative libérée d'As pour M1 - 7% GUL - 1 était de 24,3 mg/m^2 contre 12,8 mg/m^2 pour M1 - 7% GUL – 2, soit le double. De même pour l'échantillon M1 - 7% 20GUL/80GGBFS - 1, où la masse cumulative était de 20,4 mg/m^2, contre 10,7 mg/m^2 pour M1 - 7% 20GUL/80GGBFS - 2, au bout de 64 jours. Cependant, les tendances de libération d'arsenic observées pour les quatre échantillons suggèrent qu'un plateau a été atteint, ce qui indique que la libération d'arsenic ne devrait plus se poursuivre au-delà de la période de lixiviation de 64 jours. Pour le cuivre, la libération cumulative de cet élément a été plus importante pour les échantillons traités au GUL que pour ceux traités au 20GUL/80GGBFS (**Figure 4.26.b**). Au bout de 64 jours, la masse est d'environ 10 mg/m^2 pour M1 - 7% GUL – 1 et M1 - 7% GUL – 2 contre 3 mg/m^2 pour M1 - 7% 20GUL/80GGBFS – 2. Les tendances de libération du cuivre observées pour les quatre échantillons suggèrent également qu'un plateau a été atteint. On observe la même tendance pour le fer, où le liant à base de laitier a semblé être plus efficace pour limiter la lixiviation de cet élément (**Figure 4.26.c**). Des écarts sont également observables entre les duplicatas des échantillons traités au GUL et au 20GUL/80GGBFS. Néanmoins, les tendances de libération du fer observées pour les quatre échantillons suggèrent qu'un plateau a été atteint. Pour le plomb, le ciment GUL a semblé plus efficace pour limiter le relargage de cet élément que le liant 20GUL/80GGBFS (**Figure 4.26.d**). Un plateau semble également atteint pour les quatre échantillons. Pour le calcium et les sulfates, les taux de libération pour les quatre échantillons étaient comparables entre eux (**Figure 4.26.e** et **Figure 4.26.f**). Les libérations cumulatives de calcium et sulfates des échantillons n'ont pas atteint de plateau, ce qui suggère que la libération de calcium et de sulfates pourrait persister au-delà de la période de 64 jours.


(a)
Libération cumulative As (ε*As, mg/m²)
Temps (jours)
(b)
Libération cumulative Cu (ε*Cu, mg/m²)
Temps (jours)
(c)
Libération cumulative Fe (ε*Fe, mg/m²)
Temps (jours)
(d)
Libération cumulative Pb (ε*Pb, g/m²)
Temps (jours)

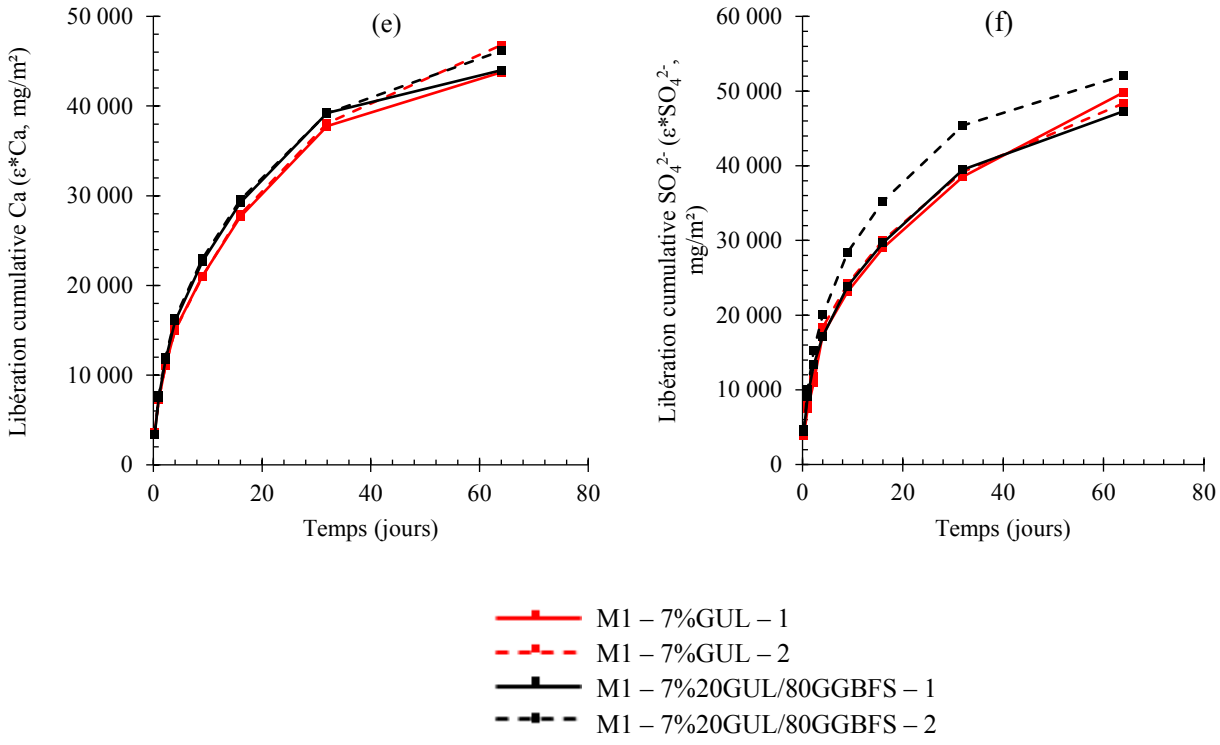


Figure 4.26 Quantités cumulées de éléments libérées des échantillons M1 au cours des essais TLM a) arsenic, b) cuivre, c) fer, d) plomb, e) calcium et f) sulfates

4.11.1 Mécanismes de lixiviation (résidus oxydés)

Conformément à la norme NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004), plusieurs calculs ont été réalisés afin de déterminer les mécanismes de lixiviation des différents éléments chimiques présents dans les échantillons de résidus cimentés. Pour cela, les courbes de lixiviation cumulative (ε_n) présentées précédemment ont été utilisées pour évaluer ces mécanismes. Selon la norme NEN 7375, les pentes de régression (r_c) ont été calculées à partir de ces courbes. Les valeurs de r_c inférieures à 0,35 indiquent un mécanisme de lessivage de surface ou de déplétion. Le lessivage de surface correspond à la libération rapide d'éléments présents à la surface des résidus cimentés, tandis que la déplétion traduit l'épuisement progressif d'un composant du matériau solide sous l'effet du fluide de lixiviation. Une valeur de r_c comprise entre 0,35 et 0,65 suggère que la libération est principalement contrôlée par diffusion, en raison des gradients de concentration entre le matériau solide et la solution de lixiviation. Enfin, les valeurs de r_c supérieures à 0,65 indiquent un mécanisme dominé par la dissolution. Les fractions de lixiviat recueillies au cours des périodes 1

à 8 ont été regroupées en incréments suffisamment longs afin de permettre l'identification du mécanisme de lixiviation dominant. Les mécanismes de lixiviation ont ensuite été évalués à partir de plusieurs incréments de temps (1–4, 2–5, 3–6, 4–7, 5–8 et 2–7), conformément à la norme NEN 7375, afin d'identifier le mécanisme dominant pour chaque composant étudié. Des informations complémentaires concernant l'interprétation de ces calculs sont présentées dans la norme NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004).

L'incrément correspondant aux incréments 2 à 7 (les premier et dernier incréments étant exclus) est considéré comme l'« incrément total » représentatif de l'ensemble de l'essai de lixiviation, puisqu'il élimine l'influence du lessivage de surface initial et des phénomènes de déplétion observés en fin d'essai. Les résultats des valeurs de r_c calculées pour cet incrément ainsi que les mécanismes de lixiviation associés sont présentés au **Tableau 4.12**, **Tableau 4.13**, **Tableau 4.14** et **Tableau 4.15**, pour chaque formulation étudiée. Les résultats détaillés, incluant les valeurs de r_c, du facteur CF (concentration moyenne de la période incrémentale/limite de détection) et de l'écart-type de r_c (Sdrc) pour chaque incrément analysé, sont présentés à l'**Annexe H**.

Pour les échantillons J1 – 7 % 20GUL/80GGBFS (**Tableau 4.12**), le relargage du cuivre semble être contrôlé par deux mécanismes distincts : un mécanisme de dissolution pour un réplica (r_c = 0,72) et un mécanisme de diffusion pour l'autre (r_c = 0,50). Ces deux mécanismes étaient prédominants pour les autres incréments, mais variables également entre les réplicas (**Annexe H**, **Tableau H.1**). Pour le fer, le mécanisme dominant sur l'intervalle 2–7 était la dissolution. Bien que certains incréments aient suggéré une combinaison de mécanismes de dissolution et de déplétion, les comportements observés étaient globalement équivalents entre les réplicas. Le calcium et les sulfates ont présenté des valeurs de r_c comprises entre 0,39 et 0,45, indiquant que leur relargage était principalement gouverné par la diffusion, et cela, quel que soit l'intervalle et réplica considéré.

Pour les échantillons J2 – 8 % GUL (**Tableau 4.13**), le cuivre, le calcium et les sulfates ont présenté des valeurs de r_c de l'ordre de 0,4 à 0,5, suggérant un mécanisme de relargage dominé par la diffusion, indépendamment du réplica, mais aussi de l'intervalle étudié. Pour le fer, une variabilité a été observée entre les réplicas sur l'intervalle 2-7 : le premier indiquait un mécanisme de lessivage de surface (r_c = 0,20), tandis que le second présentait un comportement de diffusion

(r_c = 0,40). En étudiant les autres incréments, ces derniers suggéraient une combinaison de dissolution et de déplétion, avec des tendances comparables entre réplicas (**Annexe H**, **Tableau H.2**).

Pour les échantillons M1 – 7 % GUL (**Tableau 4.14**), l'arsenic présentait des valeurs de r_c très faibles ou négatives sur l'intervalle 2-7, indiquant un relargage principalement associé au lessivage de surface, tandis que certains incréments suggéraient un contrôle par déplétion. Les résultats étaient similaires entre les réplicas selon les incréments étudiés (**Annexe H**, **Tableau H.3**). Le cuivre et le fer présentaient des valeurs compatibles avec un mécanisme de diffusion, lequel restait prédominant pour les autres incréments. Le plomb a montré un comportement variable entre les réplicas, avec une diffusion pour le premier (r_c = 0,48) et un lessivage de surface pour le second (r_c = 0,20). Certains incréments suggéraient également une combinaison de dissolution et de déplétion. Le calcium était systématiquement contrôlé par diffusion, et ce quel que soit l'incrément étudié. Les sulfates présentaient un comportement intermédiaire, dominé par la diffusion, bien qu'un réplica se situait à la limite entre diffusion et lessivage de surface.

Pour les échantillons M1 – 7 % 20GUL/80GGBFS (**Tableau 4.15**), l'arsenic et le plomb présentaient des valeurs de r_c faibles ou négatives, suggérant un relargage dominé par le lessivage de surface, tandis que certains incréments indiquaient un contrôle par déplétion pour ces deux éléments (**Annexe H**, **Tableau H.4**). Les résultats sont restés globalement similaires entre réplicas. À l'inverse, le cuivre et le fer présentaient des valeurs élevées de r_c (0,66 à 0,85), indiquant un relargage principalement contrôlé par la dissolution des phases porteuses de ces éléments, bien que l'analyse de certains incréments ait suggéré également une contribution de la dissolution comme mécanisme dominant. Le calcium présentait un comportement de diffusion pour les deux réplicas, cohérent avec les autres incréments. Les sulfates ont montré un comportement intermédiaire, avec une diffusion pour un réplica et un lessivage de surface pour l'autre, mais dominé globalement par des mécanismes de diffusion et de déplétion pour les autres incréments.

Dans l'ensemble, l'interprétation des mécanismes de relargage doit être considérée avec prudence, en raison de la variabilité observée entre réplicas et entre incréments. Néanmoins, on peut observer que la diffusion constituait le principal mécanisme de relargage pour le calcium, les sulfates sur la majorité des incréments de l'ensemble des échantillons. Ce phénomène pourrait

expliquer la libération continue de ces deux éléments tout au long des essais TLM. Les mécanismes de diffusion ont également été observé pour une grande partie du cuivre et du fer sur l'ensemble des échantillons étudiés sur l'incrément 2-7, mais d'autres mécanismes tels que la dissolution et la déplétion ont été observés sur les autres incréments, ce qui pourrait expliquer les plateaux atteints pour ces deux éléments à la fin des essais. Le lessivage de surface concernait surtout l'arsenic et le plomb (pour les échantillons cimentés M1), observé sur les incréments 2-7. Néanmoins, des mécanismes de déplétion ont été observés pour l'arsenic sur les autres incréments. Il a également été observé une combinaison de déplétion et de dissolution pour le plomb sur les autres incréments. Cela pourrait aussi expliquer les plateaux atteints à la fin des essais TLM pour ces deux éléments.

Enfin, ces résultats suggèrent que la stabilisation cimentaire tend globalement à limiter le relargage par des mécanismes de diffusion lents, tandis que certains contaminants initialement présents en surface des monolithes peuvent être rapidement mobilisés lors des premières étapes de lixiviation.

Tableau 4.12 Valeurs des pentes des droites de régression (r_c) sur l'intervalle 2-7 et les mécanismes de lixiviation associés pour le cuivre, le fer, le calcium et les sulfates dans les deux échantillons J1 – 7% 20GUL/80GGBFS conformément à la norme EA NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004)

Eléments	Formulations	J1 – 7% 20GUL/80GGBFS - 1	J1 – 7% 20GUL/80GGBFS - 2
Cu	r_c	0,72	0,50
	Mécanismes	**Dissolution**	**Diffusion**
Fe	r_c	0,64	0,65
	Mécanismes	Diffusion	Diffusion
Ca	r_c	0,39	0,44
	Mécanismes	Diffusion	Diffusion
Sulfates	r_c	0,42	0,45
	Mécanismes	Diffusion	Diffusion

*En gras : mécanismes de lixiviation différents entre les réplicas

Tableau 4.13 Valeurs des pentes des droites de régression (r_c) sur l'intervalle 2-7 et les mécanismes de lixiviation associés pour le cuivre, le fer, le calcium et les sulfates dans les deux échantillons J2 – 8% GUL conformément à la norme EA NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004)

Éléments	Formulations	J2 – 8% GUL - 1	J2 – 8% GUL - 2
Cu	r_c	0,5	0,4
	Mécanismes	Diffusion	Diffusion
Fe	r_c	0,2	0,4
	Mécanismes	**Lessivage de surface**	**Diffusion**
Ca	r_c	0,5	0,5
	Mécanismes	Diffusion	Diffusion
Sulfates	r_c	0,5	0,5
	Mécanismes	Diffusion	Diffusion

*En gras : mécanismes de lixiviation différents entre les réplicas

Tableau 4.14 Valeurs des pentes des droites de régression (r_c) sur l'intervalle 2-7 et les mécanismes de lixiviation associés pour l'arsenic, le cuivre, le fer, le plomb, le calcium et les sulfates dans les deux échantillons M1 – 7% GUL conformément à la norme EA NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004)

Éléments	Formulations	M1 – 7% GUL - 1	M1 – 7% GUL - 2
As	r_c	-0,10	0,08
	Mécanismes	Lessivage de surface	Lessivage de surface
Cu	r_c	0,59	0,62
	Mécanismes	Diffusion	Diffusion
Fe	r_c	0,50	0,36
	Mécanismes	Diffusion	Diffusion
Pb	r_c	0,48	0,20
	Mécanismes	**Diffusion**	**Lessivage de surface**
Ca	r_c	0,43	0,43
	Mécanismes	Diffusion	Diffusion
Sulfates	r_c	0,35	0,33
	Mécanismes	**Diffusion**	**Lessivage de surface**

*En gras : mécanismes de lixiviation différents entre les réplicas

Tableau 4.15 Valeurs des pentes des droites de régression (r_c) sur l'intervalle 2-7 et les mécanismes de lixiviation associés pour l'arsenic, le cuivre, le fer, le plomb, le calcium et les sulfates dans les deux échantillons M1 – 7% 20GUL/80GGBFS conformément à la norme EA NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004)

Éléments	Formulations	M1 - 7% 20GUL/80GGBFS - 1	M1 - 7% 20GUL/80GGBFS - 2
As	r_c	0,14	-0,15
	Mécanismes	Lessivage de surface	Lessivage de surface
Cu	r_c	0,66	0,70
	Mécanismes	Dissolution	Dissolution
Fe	r_c	0,85	0,78
	Mécanismes	Dissolution	Dissolution
Pb	r_c	-0,03	-0,44
	Mécanismes	Lessivage de surface	Lessivage de surface
Ca	r_c	0,39	0,37
	Mécanismes	Diffusion	Diffusion
Sulfates	r_c	0,40	0,33
	Mécanismes	**Diffusion**	**Lessivage de surface**

***En gras : mécanismes de lixiviation différents entre les réplicas**

4.12 Synthèse des travaux sur les résidus oxydés

Les résultats obtenus ont mis en évidence le rôle déterminant des propriétés intrinsèques des résidus, notamment le pH en pâte et la granulométrie, dans le développement des propriétés mécaniques et les performances environnementales des résidus cimentés. De manière générale, l'ajout de liant modifie significativement les conditions géochimiques du milieu en augmentant le pH, favorisant à la fois les réactions d'hydratation, le développement de la résistance et la mobilité des contaminants.

Concernant les propriétés mécaniques, le développement de la résistance dépend fortement du degré d'altération des résidus. Pour les résidus modérément oxydés (J1), le liant à base de laitier

(20GUL/80GGBFS) s'est révélé plus performant à court terme, permettant d'atteindre des résistances élevées lorsque la teneur en liant est suffisante, soit 7%. Toutefois, une diminution de la résistance à long terme a été observée, probablement liée à une baisse du pH et à une dissolution partielle des hydrates formés.

À l'inverse, pour les résidus fortement oxydés (J2), caractérisés par un pH très acide, le ciment GUL s'est avéré plus efficace. Sa capacité à augmenter plus rapidement le pH semble favoriser la formation des hydrates cimentaires, notamment l'ettringite, ce qui a permis d'atteindre la résistance cible de 1 MPa à court terme avec des teneurs en liant élevées (7% et 8%). Le liant à base de laitier, en revanche, s'est montré peu efficace. Dans des conditions acides et en raison de ses propriétés pouzzolaniques, le liant à base de laitier ne semble pas très efficace pour augmenter suffisamment le pH du milieu et ainsi activer les réactions d'hydratation.

Pour les résidus M1, le GUL a également donné les meilleures performances mécaniques, pouvant s'expliquer par à une augmentation rapide du pH et des conditions favorables à la formation et à la stabilité des hydrates. La granulométrie plus grossière et étalée des résidus a également joué un rôle majeur. En effet, les essais UCS réalisés avec des échantillons où la fraction fine (< 20 µm) a été augmentée, ont présenté des résistances plus faibles. Cela peut s'expliquer en raison de la modification de la porosité et d'une augmentation de la demande en eau par les particules fines lors de la préparation des pâtes cimentaires.

L'ajout d'un additif alcalin (LKD) a montré des effets limités. Si une amélioration du développement de la résistance à court terme a été observée dans certains cas, notamment pour M1, cet effet ne semble pas durable. L'ajout alcalin a permis d'augmenter le pH du milieu dans les premiers jours, favorisant la précipitation d'hydrates. Pour les résidus fortement acides J2, l'ajout de LKD n'a pas permis d'augmenter suffisamment le pH pour activer les réactions d'hydratation, limitant ainsi son efficacité.

Du point de vue hydraulique, l'ajout de liant a généralement permis de réduire significativement la conductivité hydraulique des résidus, en particulier pour J1 et M1. La diminution de la conductivité hydraulique saturée était également corrélée à l'augmentation de la résistance mécanique. Pour les résidus J2, une augmentation du k_{sat} a été observée, probablement liée à la formation de microfissures et à une faible cohésion des particules des échantillons. À long

terme, une tendance à l'augmentation de la conductivité hydraulique a été observée pour l'ensemble des formulations, suggérant une évolution de la structure interne, possiblement liée à la microfissuration ou à la dégradation des hydrates. Les liants à base de laitier semblent néanmoins plus efficaces pour maintenir de faibles conductivités hydrauliques à long terme.

Les analyses minéralogiques ont confirmé la formation de phases cimentaires typiques telles que les gels C-S-H, l'ettringite et les monosulfoaluminates. Le liant GUL semble être plus favorable à la précipitation d'ettringite, alors que le liant 20GUL/80GGBFS semble plus propice à la formation de gel C-S-H. Toutefois, les quantités formées restent relativement faibles, en particulier dans les résidus fortement oxydés. Les résultats suggèrent également des phénomènes de dissolution partielle des hydrates dans certaines conditions, notamment lorsque le pH diminue au cours du temps. Ainsi, la formation, la stabilité et la persistance des hydrates apparaissent directement contrôlées par les conditions géochimiques du milieu, en particulier le pH.

Du point de vue environnemental, l'ajout de liant a globalement conduit à une augmentation du pH des lixiviats et à une réduction de la mobilité de certains métaux, notamment le fer, le plomb et le zinc. Toutefois, cette stabilisation n'est pas systématique. Les éléments tels que l'arsenic et le cuivre présentent une solubilité accrue en conditions alcalines, conduisant dans certains cas à des dépassements des seuils réglementaires. Les essais pH_{stat} ont montré que la solubilité de la majorité des métaux est minimale dans une plage de pH comprise entre 7 et 9. Des comportements amphotères sont observés pour l'arsenic et le cuivre, caractérisés par une augmentation de la solubilité aux pH extrêmes (généralement $pH < 5$ et $pH > 11$).

Les simulations réalisées avec Visual MINTEQ confirment que la stabilisation des métaux est en grande partie contrôlée par la précipitation de phases secondaires, telles que des oxyhydroxydes métalliques et des minéraux sulfatés. Toutefois, ces mécanismes ne permettent pas d'expliquer entièrement la mobilité de certains éléments, notamment ceux présentant un comportement oxyanionique. De plus, l'absence de prise en compte des phases cimentaires dans les simulations constitue une limite importante, car ces phases peuvent contribuer significativement à la stabilisation des contaminants par adsorption, co-précipitation et encapsulation, malgré leur faible proportion.

Enfin, les essais de lixiviation dynamiques ont montré que les matériaux cimentés présentent globalement une bonne stabilité physique, à l'exception des échantillons J2 – 8%20GUL/80GGBFS. La lixiviation des métaux (As, Cu, Fe et Pb) tend à atteindre un plateau au cours du temps, suggérant une stabilisation progressive. En revanche, la libération continue du calcium et des sulfates indique une dissolution persistante des phases cimentaires, ce qui pourrait influencer le comportement à long terme des matériaux.

Enfin, l'interprétation des mécanismes de lixiviation a mis en évidence une prédominance de la diffusion pour le calcium et le sulfates. Pour les autres éléments (As, Cu, Fe et Pb), les mécanismes sont une combinaison de diffusion, de dissolution et de déplétion. On observe également du lessivage en surface pour l'arsenic et le plomb. Toutefois, cette interprétation présente certaines limites, en particulier, la variabilité entre les réplicas, ne permettant pas de conclure quant aux mécanismes de lixiviation pour ces éléments.

En conclusion, ces premiers résultats ont mis en évidence que la performance des résidus cimentés résulte d'un équilibre complexe entre propriétés mécaniques et comportement géochimique. Le ciment GUL apparaît comme le liant le plus efficace pour les résidus fortement acides, en raison de sa capacité à augmenter rapidement le pH du milieu et à favoriser la formation d'ettringite sur le court terme, hydrate responsable du gain de résistance. Les liants à base de laitier présentent un potentiel intéressant en termes d'empreinte environnementale, mais nécessitent des conditions d'activation adaptées pour être pleinement efficaces, en particulier dans le traitement des résidus acides, où l'ajout d'additifs alcalins peut être nécessaire pour augmenter le pH du milieu. Enfin, la stabilisation des contaminants reste dépendante de leur spéciation chimique, en particulier pour les éléments oxyanioniques, ce qui souligne la nécessité d'une approche intégrée combinant caractérisation mécanique et géochimique pour l'évaluation des performances à long terme.

CHAPITRE 5 RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS PRÉLIMINIARES : RÉSIDUS RÉACTIFS

5.1 Caractérisations physico-chimiques et minéralogiques

La densité relative (D_R) des résidus R1 et L1 était respectivement de 3,06 et 3,05 (**Tableau 5.1**). La distribution granulométrique a montré que 46 % et 49 % des particules de R1 et L1 avaient un diamètre inférieur à 20 µm. Par ailleurs, 90 % des particules de R1 et L1 avaient un diamètre inférieur à 120 µm et 100 µm, respectivement (**Figure 5.1**). La conductivité hydraulique saturée mesurée était de $7,5 \times 10^{-8}$ m/s pour R1 et de $4,5 \times 10^{-8}$ m/s pour L1 (**Tableau 5.2**). Les valeurs prédites de conductivité hydraulique saturée se situaient dans un ordre de grandeur des valeurs mesurées.

Tableau 5.1 Propriétés physiques des résidus miniers R1 et L1

Parametres	D_{50}	D_{90}	C_U	C_C	U	Surface spécifique	D_R	P_{20}
Unités	(µm)	(µm)	(-)	(-)	(-)	(m^2/g)	(-)	%
R1	24,3	117	13,01	1,16	4,71	3,19	3,05	46
L1	21,5	92	8,0	1,03	4,11	2,30	3,06	49

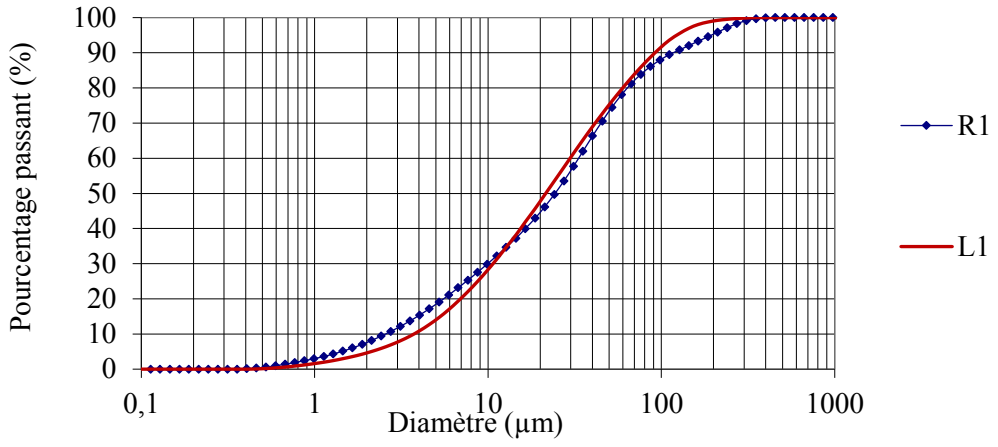


Figure 5.1 Distribution granulométrique des résidus miniers R1 et L1

Tableau 5.2 Conductivités hydrauliques saturées (k_{sat}) prédites et mesurées et valeurs d'entrée d'air des résidus miniers R1 et L1

Résidus	Porosité	k_{sat} prédite (m/s)	k_{sat} mesurée (m/s)	AEV (kPa)
R1	0,42	$1,8 \times 10^{-7}$	$7,5 \times 10^{-8}$	57
L1	0,42	$3,1 \times 10^{-7}$	$4,5 \times 10^{-8}$	34

R1 contenait des quantités élevées de Fe et de S (19,0 % de Fe et 8,4 % de S) ainsi qu'une faible teneur en carbone inorganique (0,1 % de C) (**Tableau 5.3**). Le soufre total était principalement présent sous forme de sulfures (8,2 %). L'analyse par DRX a révélé la présence de 18,5 % de pyrrhotite ($Fe_{1-x}S$) dans les résidus, ainsi que des traces de pyrite (0,4 %), de chalcopyrite (0,6 %) et de pentlandite (0,9 %) (**Tableau 5.4**). En plus des sulfures, ces résidus étaient principalement composés de minéraux de gangue non sulfurés (par exemple : lizardite, antigorite, chamosite, actinolite, talc, magnétite) (**Tableau 5.4**). R1 présentait un pH de pâte neutre de 7,3 ainsi que des concentrations élevées de sulfates (SO_4^{2-}) (11708 mg/L), de thiosulfates ($S_2O_3^{2-}$) (9105 mg/L), de tétrathionate ($S_4O_6^{2-}$) (9204 mg/L) et de chlorures (Cl^-) (3130 mg/L) dans l'eau interstitielle (**Tableau 5.5**).

L1 présentait une teneur totale en soufre de 8,9 %, principalement sous forme de sulfures (8,6 % massique), et 0,4 % de carbone inorganique (**Tableau 4.18**). L'analyse par DRX a indiqué que les sulfures étaient principalement présents sous forme de pyrite (14,1 %), avec de faibles quantités de chalcopyrite et de sphalérite. En plus des sulfures, les résidus contenaient des minéraux de gangue non sulfurés, notamment le quartz, la muscovite, l'albite et le clinochlore (**Tableau 4.19**). Ils présentaient un pH neutre d'environ 6,9 et une forte concentration de SO_4^{2-} (23528 mg/L) dans l'eau interstitielle (**Tableau 4.20**).

Les concentrations en Fe, Cu et Ni étaient plus élevées dans R1 (19000 mg/kg, 2000 mg/kg et 3000 mg/kg, respectivement) que dans L1 (10000 mg/kg, 230 mg/kg et 16 mg/kg, respectivement) (**Tableau 4.18**). En revanche, les concentrations en Pb et Zn étaient plus élevées dans L1 (150 mg/kg et 990 mg/kg, respectivement) que dans R1 (11 mg/kg et 72 mg/kg, respectivement).

Tableau 5.3 Composition chimique des résidus miniers R1 et L1

Paramètres	Unités	R1	L1
pH en pâte	(-)	7,3	6,9
S_{Total}	%	8,4	8,9
$S_{Sulfate}$	%	0,2	0,3
$S_{Sulfures}$	%	8,2	8,6
C	%	0,1	0,4
Fe	%	19	10
Al	mg/kg	18000	59000
As	mg/kg	1,6	46
Ba	mg/kg	23	83
Be	mg/kg	0,1	0,7
Ca	mg/kg	15000	13000
Co	mg/kg	59	15
Cu	mg/kg	2000	230
K	mg/kg	710	21000
Mg	mg/kg	150000	8300
Mn	mg/kg	1100	800

Tableau 5.3 Composition chimique des résidus miniers R1 et L1 (suite)

Mo	mg/kg	0,9	2,4
Na	mg/kg	2000	3900
Ni	mg/kg	3000	16
Ti	mg/kg	1400	3000
Pb	mg/kg	11	150
Zn	mg/kg	72	990

Tableau 5.4 Composition minéralogique des résidus R1 et L1 après harmonisation chimique et minéralogique (% massique)

Minéraux	R1	L1
Quartz	ND*	33,8
Muscovite	ND*	28,0
Lizardite	41,5	ND*
Antigorite	5,6	ND*
Albite	ND*	4,7
Pyrite	0,4	14,1
Pyrrhotite	18,5	ND*
Chalcopyrite	0,6	0,7
Sphalérite	0,02	0,1
Pentlandite	0,9	ND*
Calcite	0,9	ND*
Dolomite	ND*	2,8
Actinolite	12,0	ND*
Magnetite	2,8	ND*
Chamosite	10,0	3,0
Clinochlore	ND*	7,0
Gypse	ND*	2,7
Talc	3,0	ND*
Autres	9,4	3,2

*ND: Non détecté

Tableau 5.5 Composition chimique des eaux interstitielles des résidus miniers R1 et L1

Résidus		R1	L1
Composition chimique de l'eau interstitielles (analyses ICP-AES) (mg/L)	As	<LD*	<LD*
	Cu	0,16	<LD*
	Fe	<LD*	<LD*
	Ni	15	<LD*
	Pb	<LD*	<LD*
	Zn	<LD*	0,218
	Ca	3030	7400
	S	17589	8157
Anions (mg/L)	SO_4^{2-}	11708	23528
	$S_2O_3^{2-}$	9105	<1
	SCN^-	<1	<1
	$S_4O_6^{2-}$	9204	<1
	Cl^-	3130	83

*LD : Limite de détection

5.2 Évaluation du potentiel de génération d'acidité

Les valeurs de PNN et RPN pour R1 et L1 étaient respectivement de −248,1 kg $CaCO_3$(eq)/t et 0,03, et de −239,7 kg $CaCO_3$(eq)/t et 0,11, indiquant que les deux résidus étaient potentiellement générateurs d'acide (**Tableau 5.6**).

Tableau 5.6 Potentiel de génération d'acide des résidus miniers R1 et L1

Résidus	PN kg $CaCO_3$/t	PA kg $CaCO_3$/t	PNN kg $CaCO_3$/t	RPN (-)
R1	8,9	257,0	-248,1	0,03
L1	30,1	269,7	-239,7	0,11

5.3 Effets du type de liant et de la teneur en liant sur le développement de la résistance mécanique

Pour R1, la résistance UCS a augmenté avec le temps de cure pour les deux types de liants et les dosages testés. Les échantillons préparés avec 5 % et 7 % massique de 20GUL/80GGBFS ont atteint respectivement 1100 kPa et 1600 kPa après 28 jours de cure, tandis que ceux préparés avec le ciment GUL n'ont pas atteint la résistance cible de 1 MPa à 28 jours (950 kPa pour R1 – 7 % GUL et 700 kPa pour R1 – 5 % GUL) (**Figure 5.2.a**). Une légère diminution de la résistance a été observée pour les formulations à base de laitier après 56 jours de cure, mais les valeurs sont restées supérieures à l'objectif (1000 kPa et 1400 kPa pour les échantillons à 5 % et 7 % de 20GUL/80SGGBFS, respectivement). Pour les échantillons traités au GUL, la résistance à 56 jours est restée relativement stable, atteignant 970 kPa et 700 kPa pour les dosages de 7 % et 5 %, respectivement. Le liant 20GUL/80GGBFS s'est donc avéré plus efficace que le GUL pour atteindre des résistances mécaniques plus élevées après 28 jours de cure (résistances 1,6 à 1,7 fois supérieures pour les échantillons préparés avec 5 % et 7 % de 20GUL/80GGBFS que ceux préparés avec 5 % et 7 % de GUL). Malgré une légère diminution de la résistance pour les échantillons à base de laitier après 56 jours, leurs résistances sont restées environ 1,5 fois plus élevées que celles des échantillons traités au GUL (**Figure 5.2.a**).

Pour L1, la résistance UCS a augmenté durant les 14 premiers jours de cure pour les deux types de liants et dosages, atteignant des valeurs maximales de 900 kPa et 1100 kPa pour les échantillons préparés avec 5 % et 7 % de 20GUL/80GGBFS, respectivement (**Figure 5.2.b**). Les

échantillons traités au GUL n'ont pas dépassé 715 kPa. Le liant à base de laitier a donc permis d'atteindre des résistances plus élevées que le GUL. À partir de 14 jours de cure, une perte de résistance a été observée pour toutes les formulations, et aucun échantillon n'a atteint la résistance cible après 56 jours. Pour les échantillons préparés avec 7 % de 20GUL/80GGBFS, l'UCS a baissé, passant de 1100 kPa à 850 kPa entre 14 et 28 jours cure, puis à 700 kPa à 56 jours, soit une diminution de 36 %. Le pH en pâte a été mesuré pour chaque échantillon L1 préparé avec 7 % de GUL et 7% de 20GUL/80GGBFS à 3, 7, 14, 28 et 56 jours de cure. Pour les deux formulations, une augmentation du pH a été observée au début de l'hydratation du ciment. Après 3 jours de cure, le pH était d'environ 11,0 pour les échantillons au GUL et 10,1 pour ceux au 20GUL/80GGBFS, puis il a diminué en dessous de 9,5 et 8,5 respectivement, après 56 jours de cure.

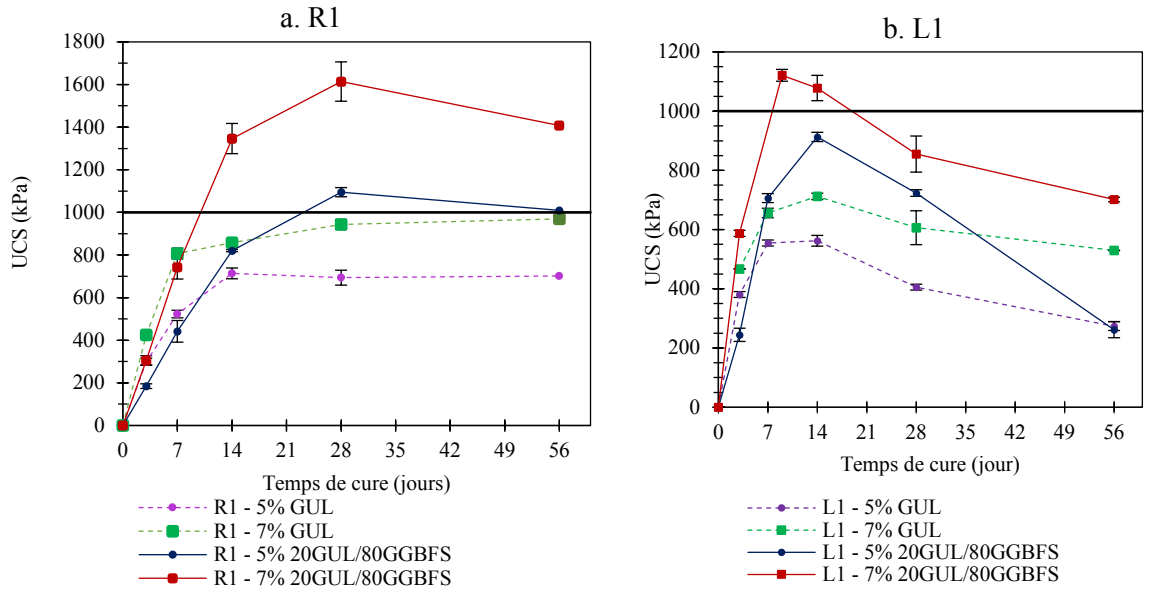


Figure 5.2 Résultats des essais de résistance à la compression uniaxale (UCS) sur des échantillons de résidus cimentés R1 et L1 préparés avec du GUL et du 20GUL/80GGBFS. La ligne noire horizontale représente la résistance ciblée de 1000 kPa.

5.4 Effets du liant sur la conductivité hydraulique saturée

Des essais de conductivité hydraulique saturée ont été réalisés sur des échantillons R1 traités avec 7 % de GUL ainsi que 7 % de 20GUL/80GGBFS afin de comparer l'influence du type de liant

sur la conductivité hydraulique. Des essais complémentaires ont également été menés sur L1 traités avec 7 % de 20GUL/80GGBFS afin d'évaluer l'effet de l'ajout de ciment à base de laitier sur les propriétés hydrauliques, bien que les valeurs de résistance UCS à 28 et 56 jours de cure étaient inférieures à 1000 kPa.

Pour les résidus R1, l'ajout de liant (GUL ou 20GUL/80GGBFS) a permis de réduire la conductivité hydraulique d'environ un ordre et demi de grandeur après 28 jours de cure, bien que les valeurs demeurent supérieures à l'objectif de 1×10^{-9} m/s (**Figure 5.3.a**). Les échantillons traités au GUL présentaient une conductivité hydraulique légèrement plus faible ($k_{sat} = 2{,}5 \times 10^{-9}$ m/s) que ceux traités au 20GUL/80SGGBFS ($k_{sat} = 3{,}3 \times 10^{-9}$ m/s), malgré des valeurs d'UCS plus élevées pour les échantillons à base de laitier. À 56 jours, la conductivité hydraulique a augmenté d'environ un ordre de grandeur pour les deux formulations, atteignant 2×10^{-8} m/s pour R1 avec 7 % de GUL et 3×10^{-8} m/s pour R1 avec 7 % de 20GUL/80GGBFS.

Pour les résidus L1 (**Figure 5.3.b**), l'ajout de 7 % de 20GUL/80Slag a réduit la conductivité hydraulique d'environ un demi-ordre de grandeur, passant de $4{,}5 \times 10^{-8}$ m/s à $1{,}7 \times 10^{-8}$ m/s après 28 jours de cure. À 56 jours, la conductivité hydraulique a augmenté pour atteindre 2×10^{-8} m/s.

Bien qu'une légère diminution de k_{sat} ait été observée à 28 jours et 56 jours de cure après l'ajout de ciment par rapport aux résidus non traités, les valeurs de conductivité hydraulique sont restées supérieures à l'objectif ciblé. Aucun des échantillons, quel que soit le type de liant et le dosage, n'a atteint simultanément les critères cibles en termes de résistance mécanique (UCS > 1000 kPa) et de conductivité hydraulique ($k_{sat} < 1 \times 10^{-9}$ m/s).

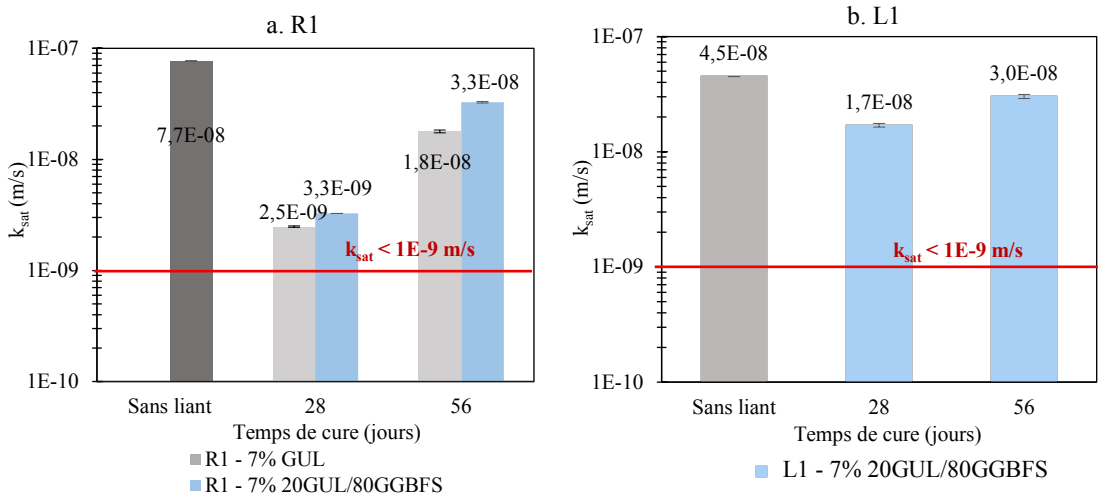


Figure 5.3 Résultats des essais de conductivité hydraulique saturée sur les échantillons de résidus cimentés R1 et L1 sélectionnés. La ligne rouge représente la valeur cible de $k_{sat} < 1 \times 10^{-9}$ m/s. Les barres d'erreur sont faibles, indiquant une bonne reproductibilité des mesures

5.5 Effet du liant sur la consommation d'oxygène

La variation absolue de la teneur en O_2 (%) dans la cellule à oxygène (hauteur de 7,5 cm) durant les essais CO (400 min), mesurée à 3, 7, 14, 28 et 56 jours de cure, est présentée à la **Figure 4.30**, ainsi que le degré de saturation (S_r) correspondant.

Pour R1 (**Figure 5.4.a**), la consommation d'O_2 a diminué avec le temps de cure, passant de 1 à 1,8 % à 3 jours à moins de 0,2 % à 28 jours pour toutes les formulations. Toutefois, une légère augmentation de la consommation d'O_2 a été observée à 56 jours pour les échantillons contenant du 20GUL/80GGBFS (d'environ 0,1 % à ~0,5 %). Cette baisse de la consommation est cohérente avec la diminution du degré de saturation au cours du temps (Mbonimpa *et al.,* 2011). En effet, à 3 jours de cure les valeurs du degré de saturation étaient d'environ 30 % pour les mélanges contenant 7 % de liant et d'environ 20 % pour ceux à 5 %, indépendamment du type de liant. À 28 jours de cure, le degré de saturation des échantillons était inférieur à 10%. À ce degré de saturation (Sr < 10%), la quantité d'eau n'est pas suffisante pour favoriser les conditions d'oxydation (Mbonimpa *et al.,* 2011). Pour ces essais, ni le type de liant, ni le dosage n'a semblé exercer une influence marquée sur la réactivité des résidus.

Pour L1 avec 7 % de 20GUL/80GGBFS (**Figure 5.4.b**), une tendance similaire a été observée,

la consommation d'O_2 diminuant parallèlement au degré de saturation des échantillons. La consommation maximale d'O_2 (~3 %) a été mesurée à 3 jours, correspondant à un degré de saturation d'environ 49,5 %, soit environ trois fois plus élevée que celle observée pour les résidus non cimentés. Après 28 jours, la consommation d'O_2 a diminué à environ 0,5 %, correspondant à un faible degré de saturation (~2 %).

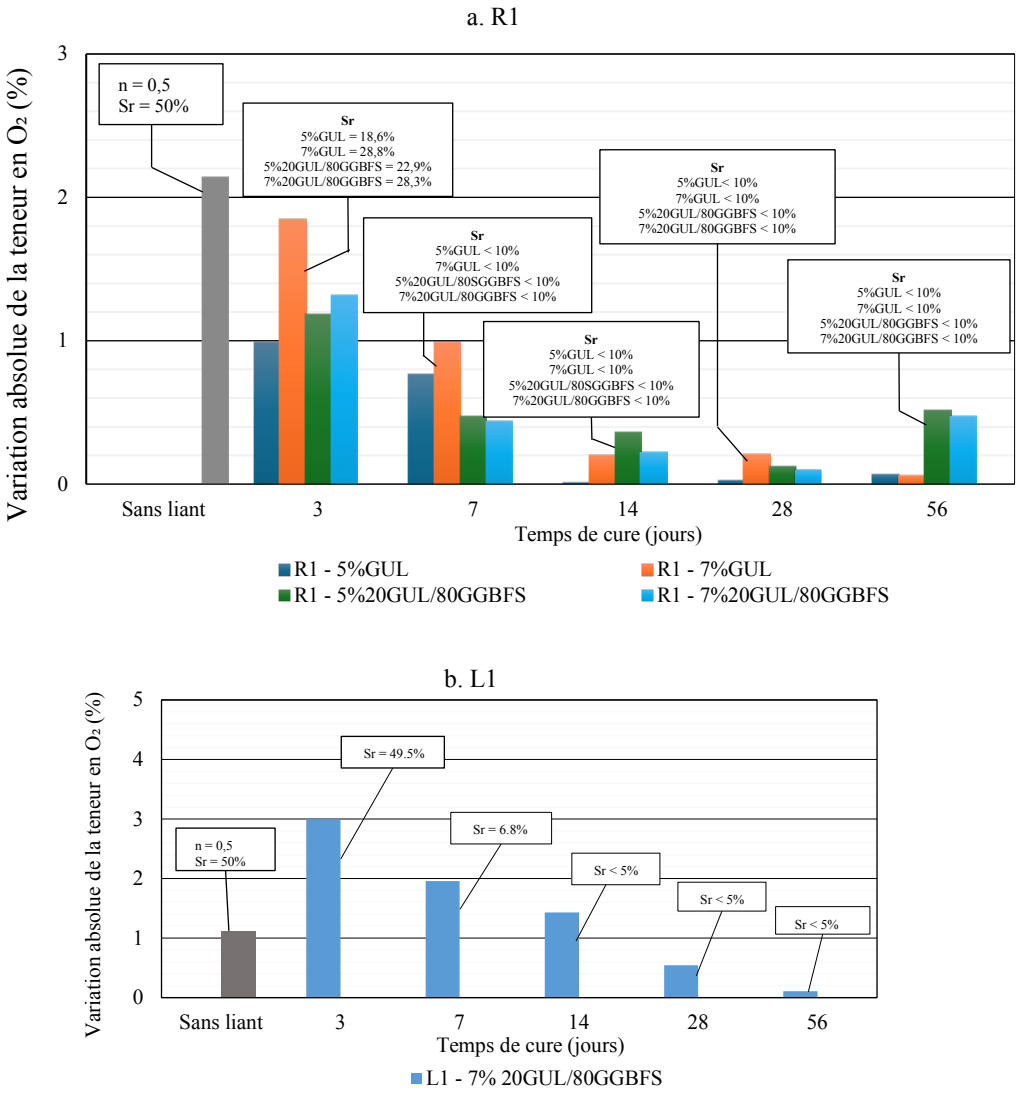


Figure 5.4 Variation absolue de la teneur en O_2 (%) dans la cellule à oxygène pendant les essais CO à 3, 7, 14, 28 et 56 jours de cure pour (a) les échantillons cimentés R1 et (b) les échantillons cimentés L1

A partir des résultats des essais de consommation présentés précédemment, l'évolution des flux d'oxygène à la surface des échantillons en fonction du temps de cure ont été calculés et sont présentés à la **Figure 5.5.** Pour les résidus cimentés R1, les flux d'oxygène ont atteint des valeurs comprises entre environ 50 et 180 mol $O_2 \cdot m^{-2} \cdot an^{-1}$ après 3 jours de cure. Ces flux ont diminué avec le temps de cure, atteignant des valeurs inférieures à 1 mol $O_2 \cdot m^{-2} \cdot an^{-1}$ à 56 jours pour les échantillons préparés avec du GUL, et comprises entre 3 et 25 mol $O_2 \cdot m^{-2} \cdot an^{-1}$ pour ceux préparés avec 20GUL/80GGBFS. Des tendances similaires ont été rapportées par Godbout *et al.* (2012) pour des remblais en pâte cimentée contenant 8 % de pyrrhotite et 5 % massique de GU.

Pour les résidus cimentés L1, le flux d'oxygène le plus élevé (environ 290 mol $O_2 \cdot m^{-2} \cdot an^{-1}$) a été observé à 3 jours de cure. Le flux d'oxygène a diminué fortement après 7 jours de cure, passant en dessous de 25 mol $O_2 \cdot m^{-2} \cdot an^{-1}$, puis a continué de décroître pour atteindre une valeur inférieure à 0,6 mol $O_2 \cdot m^{-2} \cdot an^{-1}$ après 56 jours.

La diminution des flux pendant le temps de cure est à corréler avec la diminution du degré de saturation. De plus, on peut remarquer qu'à 28 jours de cure, aucune formulation ne respecte le critère de flux ciblé à 1 mol $O_2/m^2/an$ comme barrière à oxygène.

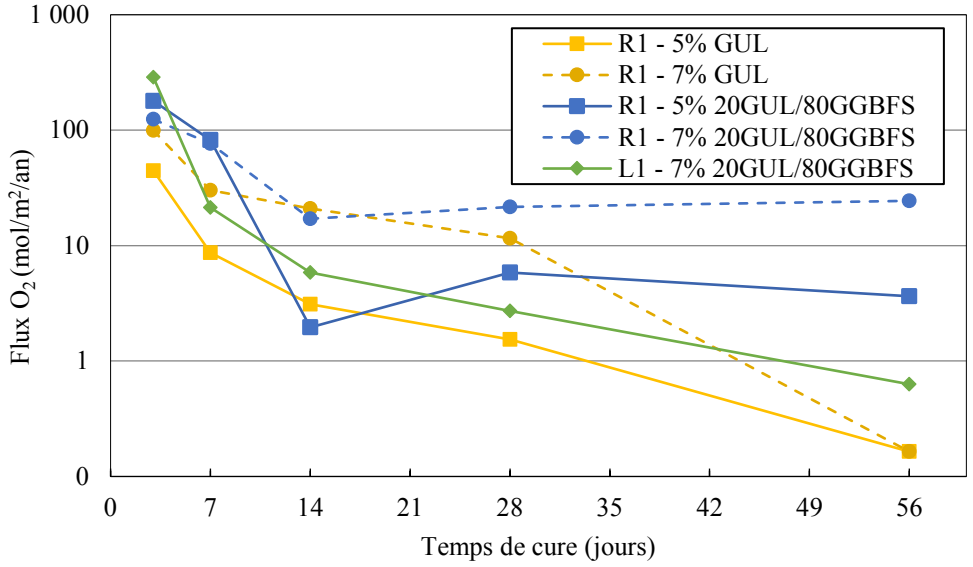


Figure 5.5 Estimation du flux d'O_2 déterminé selon la méthode d'Elberling *et al.,* (1994) pour les échantillons cimentés des résidus R1 et L1

5.6 Effets du liant sur la diffusion de l'oxygène

Pour les échantillons cimentés de R1, l'évolution de la diffusion de l'oxygène lors des essais DO est présentée à la **Figure 5.6**, ainsi que le degré de saturation correspondant. À 3 jours de cure (**Figure 5.6.a**), la diffusion de l'oxygène dépendait fortement du type de liant et du dosage. L'état d'équilibre (c'est-à-dire l'absence de gradient de concentration en O_2 entre les réservoirs) a été atteint après 105 min pour R1 – 5 % GUL ($O_2 \approx 8$ %) et après 270 min pour R1 – 7 % GUL ($O_2 \approx 9$ %). Pour ces deux formulations au GUL, des teneurs en O_2 de 8 % et 9 % indiquaient une consommation significative d'oxygène durant la diffusion. Pour R1–5 % 20GUL/80GGBFS, l'équilibre a été atteint après 208 min ($O_2 \approx 12$ %), tandis qu'aucun état d'équilibre n'a été atteint durant les 400 min d'essai pour R1 – 7 % 20GUL/80GGBFS, ce qui indiquait une diffusion très lente de l'oxygène à travers l'échantillon. À 7 jours (**Figure 5.6.b**), la diffusion de l'oxygène était plus rapide pour la plupart des formulations, avec un équilibre atteint entre 190 et 200 min et des teneurs en O_2 de 10,3 à 11,5 %. À 14 jours (**Figure 5.6.c**), la diffusion est devenue nettement plus rapide, l'équilibre étant atteint en 100 min pour des teneurs en O_2 de 11,5 à 11,9 %. À 28 et 56 jours (**Figure 5.6.d et Figure 5.6.e**), une diffusion rapide a été observée pour tous les mélanges, avec des conditions d'équilibre atteintes en environ 75 min à ~12 % d'O_2.

La consommation d'oxygène durant les essais DO a été principalement observée aux premiers temps de cure. À 3 jours, toutes les formulations ont montré une consommation d'O_2 pendant la diffusion, à l'exception de R1–7 % 20GUL/80GGBFS. Les teneurs en O_2 à l'équilibre étaient inférieures à la valeur théorique du système (~12 %), et une diminution continue de la concentration en O_2 a été observée au cours du temps. À 7 jours, une faible consommation d'O_2 ($\Delta O_2 \leq 0{,}3$ %) restait détectable après l'atteinte de l'équilibre pour tous les échantillons (sauf pour R1 – 7 % 20GUL/80GGBFS). À 14 jours, seule la formulation R1 – 5 % GUL présentait une légère consommation résiduelle après l'équilibre. Aucune consommation mesurable d'O_2 n'a été observée à 28 et 56 jours, les concentrations en O_2 restant constantes une fois l'équilibre atteint.

Ces résultats étaient cohérents avec l'évolution du degré de saturation. À 3 jours, celui-ci variait entre ~60 et 66 %, selon le type d'échantillon, limitant la diffusion de l'oxygène tout en favorisant l'oxydation des sulfures. Avec le temps de cure, il a diminué à ~25–35 % à 7 jours puis à ~20–25 % à 14 jours, ce qui a favorisé une diffusion plus rapide de l'oxygène tout en réduisant

progressivement sa consommation. À 28 et 56 jours, le degré de saturation est devenu inférieur à 10 % pour toutes les formulations, permettant une diffusion rapide de l'oxygène mais limitant l'oxydation des sulfures en raison d'un manque d'humidité. Ce comportement concordait également avec les résultats des essais de consommation d'oxygène (CO) (**Figure 5.5.a**), qui ont montré une diminution progressive de la consommation d'O_2 avec le temps de cure. Des valeurs élevées de S_r (~60–65 %) peuvent donc être associées à une réactivité plus importante, tandis que des valeurs faibles (<10 %) limitent la consommation d'oxygène malgré une diffusion accrue.

Globalement, le type et le dosage du liant ont influencé le transport de l'oxygène principalement aux premiers temps de cure (3–7 jours). Les mélanges contenant 5 % de liant présentaient une diffusion plus rapide et une consommation d'O_2 plus élevée que ceux à 7 %. Le liant 20GUL/80GGBFS s'est avéré être plus efficace que le GUL pour limiter la diffusion de l'oxygène et réduire la réactivité aux jeunes âges. Toutefois, après 14 jours de cure, les différences entre formulations sont devenues négligeables, et le transport de l'oxygène semblait être principalement contrôlé par les faibles degrés de saturation.

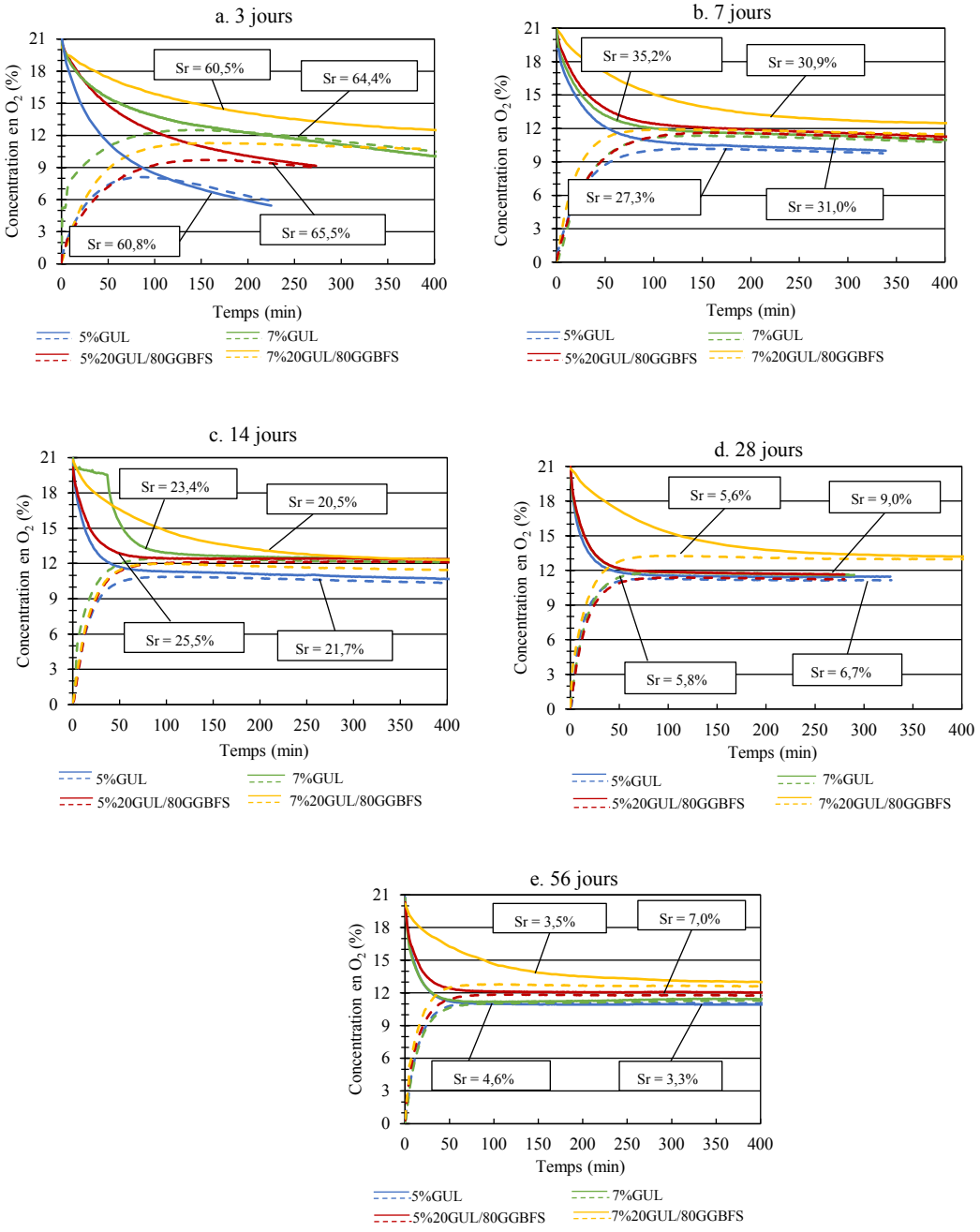


Figure 5.6 Évolution de la concentration en O_2 dans les réservoirs de la cellule à diffusion pour les résidus cimentés R1 durant les essais DO à 3 jours (a), 7 jours (b), 14 jours (c), 28 jours (d) et 56 jours (e) de cure

Pour les échantillons cimentés de L1, l'évolution de la diffusion de l'oxygène lors des essais DO est présentée à la **Figure 5.7**, ainsi que le degré de saturation correspondant (S_r). À 3 jours de

cure, on observe une diffusion de l'oxygène. L'état d'équilibre est atteint après environ 5 h d'essai, pour une teneur en O_2 d'environ 7,5 %, indiquant une consommation importante d'oxygène durant la diffusion. Une diminution continue de la concentration en O_2 a été observée même après la convergence des courbes source/réservoir, la consommation se poursuivant jusqu'à 16 h et conduisant à une teneur finale d'environ 2 % dans les deux réservoirs. À 7 et 14 jours, la diffusion de l'oxygène s'est accélérée avec le temps de cure, l'équilibre étant atteint après environ 4 h et 3 h d'essai pour des teneurs en O_2 d'environ 9,5 % et 11 %, respectivement. La consommation d'oxygène demeurait significative, comme l'indiquait la diminution continue de la concentration en O_2 après l'équilibre, avec des teneurs finales d'environ 5 % et 6 % après 16 h. À 28 jours, la diffusion de l'oxygène était plus rapide, tandis que la consommation d'oxygène est devenue limitée. Après l'équilibre, une légère diminution progressive de la concentration en O_2 au cours du temps est observée. À 56 jours, une diffusion rapide est observée, avec un état d'équilibre atteint en environ 75 min pour une teneur d'environ 12 % d'O_2, sans consommation d'O_2 mesurable par la suite.

Ces tendances étaient cohérentes avec l'évolution du degré de saturation. À 3 jours, S_r était élevé (~69 %), ce qui favorisait l'oxydation des sulfures tout en limitant la diffusion de l'oxygène. Avec le temps de cure, S_r a diminué à environ 42 % à 7 jours puis à ~21 % à 14 jours, ce qui a favorisé une diffusion plus rapide tout en maintenant des conditions propices à la consommation d'oxygène. À 28 et 56 jours, S_r a chuté à environ 8 % et 5 %, respectivement, permettant une diffusion rapide de l'oxygène mais limitant l'oxydation des sulfures en raison d'un manque d'humidité.

Ce comportement était également cohérent avec les résultats des essais de consommation d'oxygène, qui ont montré une diminution de la consommation d'O_2 avec le temps de cure (**Figure 5.5.b**). Des valeurs élevées de S_r (70 % >Sr > 50 %) ont pu favoriser les réactions d'oxydation, tandis que des valeurs faibles (<10 %) ont limité la consommation d'oxygène malgré une diffusion accrue. Globalement, la diminution progressive de S_r a contrôlé à la fois la diffusion et la consommation d'oxygène, conduisant à une atteinte plus rapide de l'équilibre et à une réactivité réduite au cours du temps.

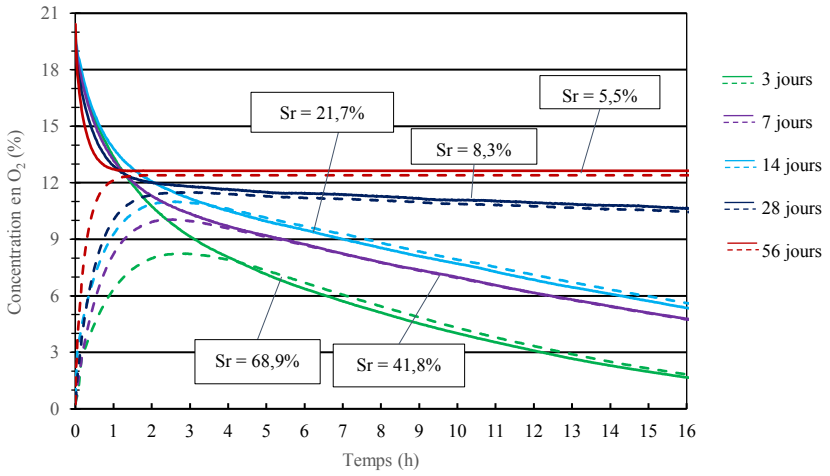


Figure 5.7 Évolution de la concentration en O_2 dans les réservoirs de la cellule à diffusion pour les résidus cimentés L1 durant les essais DO à 3 jours, 7 jours, 14 jours, 28 jours et 56 jours de cure

5.7 Propriétés minéralogiques

5.7.1 Résultats de l'analyse thermogravimétrique

Les échantillons cimentés de R1, préparés avec les formulations GUL et 20GUL/80GGBFS et curés pendant 28 et 56 jours, ont présenté des pertes de masse attribuées à l'eau non évaporable d'environ 1,5 % à 28 jours et 3 % à 56 jours, indiquant la formation progressive de nouveaux hydrates de ciment avec le temps de cure (**Figure 5.8.a**). Trois pics principaux ont été identifiés sur les courbes DTG des échantillons R1 à 28 jours (**Figure 5.8.b**). Le premier pic, observé autour de 120 °C, correspond à la décomposition de l'ettringite et du C–S–H (Zhang *et al.,* 2022). Ces composés n'ont pas pu être clairement distingués dans les données ATG en raison du chevauchement partiel de leurs pics (Qoku *et al.,* 2017 ; Zhang *et al.,* 2022). À 28 jours, ce pic présentait la plus forte intensité pour l'échantillon contenant 7 % GUL ($1{,}0 \times 10^{-1}$ %/min), suivi des échantillons préparés avec 7 % 20GUL/80GGBFS ($6{,}5 \times 10^{-2}$ %/min et $1{,}0 \times 10^{-1}$ %/min). Deux autres pics mineurs, situés vers 255 °C et 510 °C, peuvent être attribués respectivement à la décomposition de la monosulfoaluminate et de la portlandite.

Après 56 jours de cure, les courbes DTG étaient similaires à celles observées à 28 jours, mais avec des intensités de pics plus élevées, en particulier pour le premier pic associé à la décomposition de

l'ettringite et du C–S–H, indiquant une formation supplémentaire d'hydrates, en accord avec les observations thermogravimétriques. L'intensité maximale atteint environ 1,3 × 10^{-1} %/min pour les échantillons traités au GUL et 1,0 × 10^{-1} %/min pour ceux traités au 20GUL/80GGBFS.

Les résultats ATG indiquent que les hydrates de ciment étaient présents en quantités très limitées pour les deux liants. Bien qu'une augmentation progressive des hydrates soit observée avec le temps de cure, leur faible abondance suggère une contribution limitée à la résistance, ce qui n'est pas cohérent avec le comportement mécanique observé, indiquant que la résistance est gouvernée par d'autres facteurs.

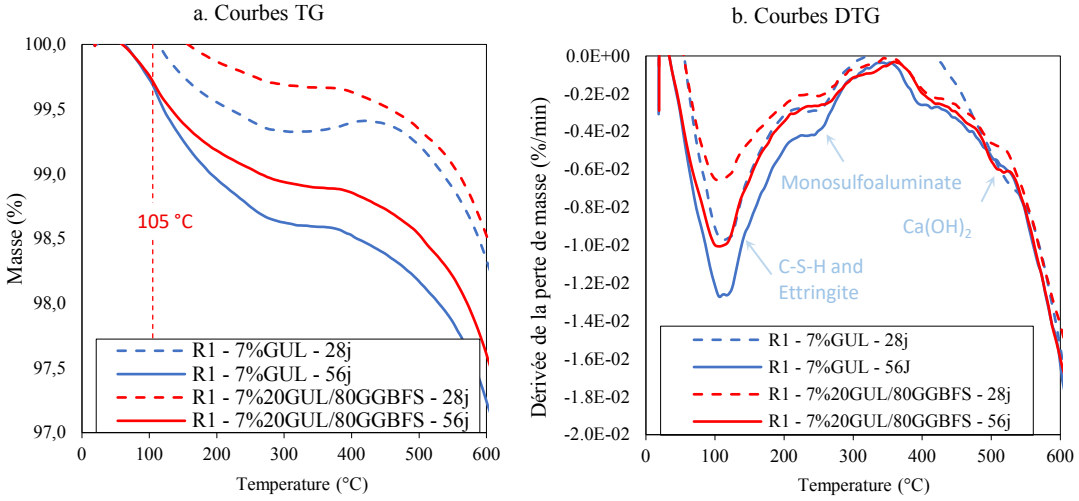


Figure 5.8 Courbes TG et DTG des échantillons cimentés R1

Pour les résidus cimentés L1, la perte de masse liée à l'eau non évaporable était plus élevée à 28 jours (0,4 %) qu'à 14 jours (0,3 %), puis a diminué à 56 jours (0,25 %), ce qui pourrait correspondre à une dissolution partielle des hydrates de ciment (**Figure 5.9.a**). La perte de masse globale était nettement plus faible que celle observée pour les résidus R1. Cette différence s'expliquerait par l'ajustement appliqué aux signaux TGA de L1, où le signal du matériau non traité a été soustrait de celui des échantillons cimentés afin d'isoler la perte de masse associée exclusivement aux produits d'hydratation du ciment. Deux pics principaux ont été observés sur les courbes DTG à tous les âges de cure. Le premier pic, autour de 130 °C, a été attribué à la décomposition de l'ettringite et du C–S–H (**Figure 5.9.b**). Son intensité a atteint un maximum à

28 jours (1 × 10^{-6} min^{-1}), indiquant une hydratation accrue du ciment et une production plus importante de ces phases à ce stade. La plus faible intensité observée à 14 jours (9 × 10^{-7} %/s) suggère une hydratation incomplète, tandis que la diminution à 7 × 10^{-7} %/s à 56 jours pourrait refléter soit une transformation des phases, soit une dissolution partielle de l'ettringite et du C–S–H. Le second pic, observé entre 175 °C et 200 °C et associé à la monosulfoaluminate, semble suivre une tendance similaire, avec une intensité maximale à 28 jours (2,3 × 10^{-6} %/s). Cette évolution est cohérente avec l'hydratation progressive des phases aluminates et leur transformation au cours du temps de cure.

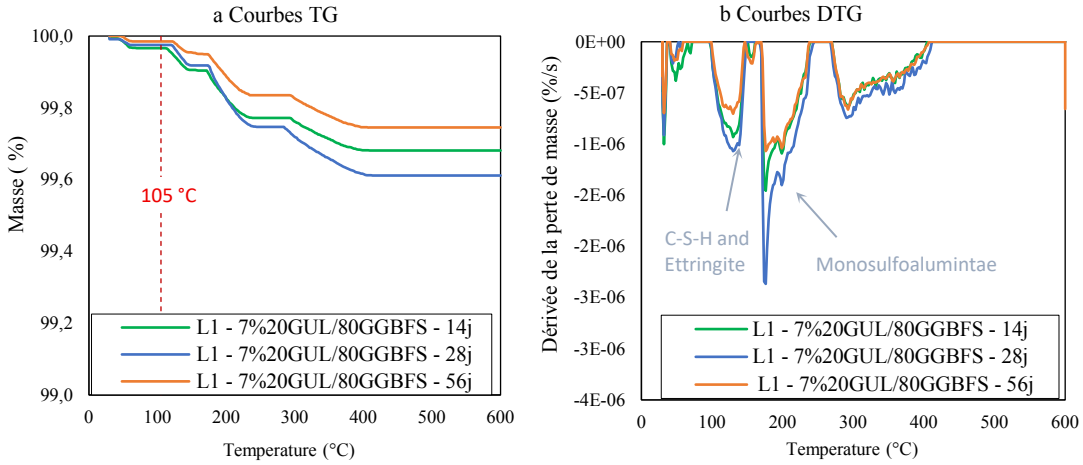


Figure 5.9 Courbes TG et DTG des échantillons cimentés L1: les courbes TG et DTG ont été obtenues en soustrayant les signaux TGA des échantillons non traités de ceux des échantillons cimentés.

5.7.2 Résultats de l'analyse MEB

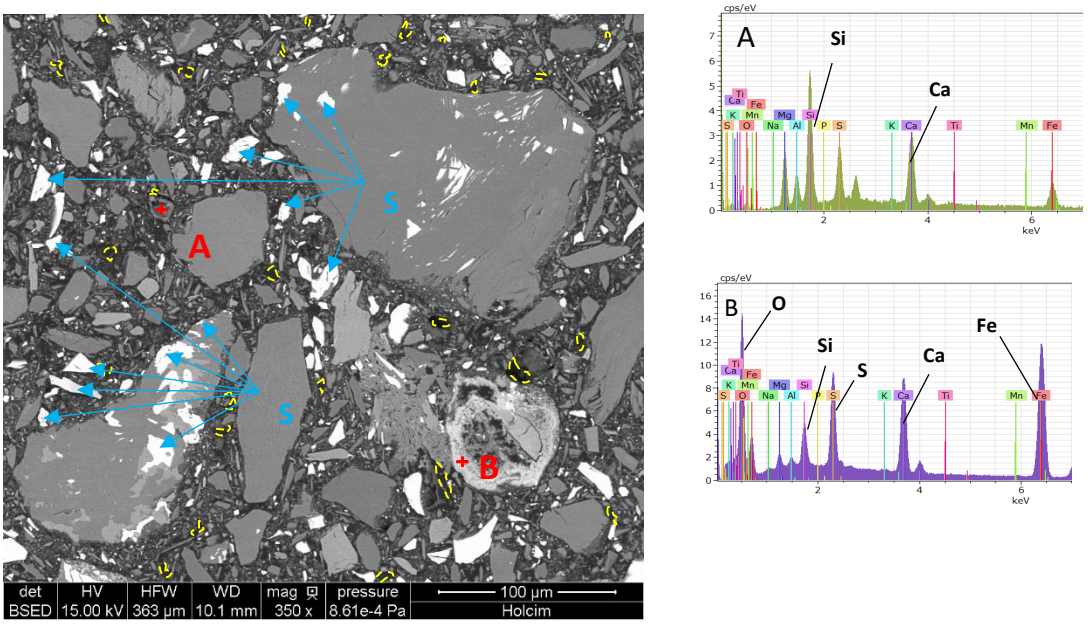
Les analyses au microscope électronique à balayage (MEB) ont fourni des informations qualitatives sur la composition minéralogique des résidus cimentés. Les échantillons de résidus R1 cimentés (**Figure 5.10**) ont présenté une texture hétérogène, indépendante de la formulation. Les minéraux sulfurés étaient abondants et principalement composés de pyrrhotite, apparaissant sous forme de grains isolés ou inclus dans les minéraux de gangue. Les échantillons ont montré une porosité importante, ce qui peut expliquer le comportement hydrogéotechnique observé ainsi que les caractéristiques de diffusion de l'oxygène des échantillons cimentés. Aucun produit

d'hydratation du ciment clairement identifiable n'a été observé. Toutefois, certaines morphologies suggèrent la possible formation d'oxyhydroxydes de fer et d'ettringite.

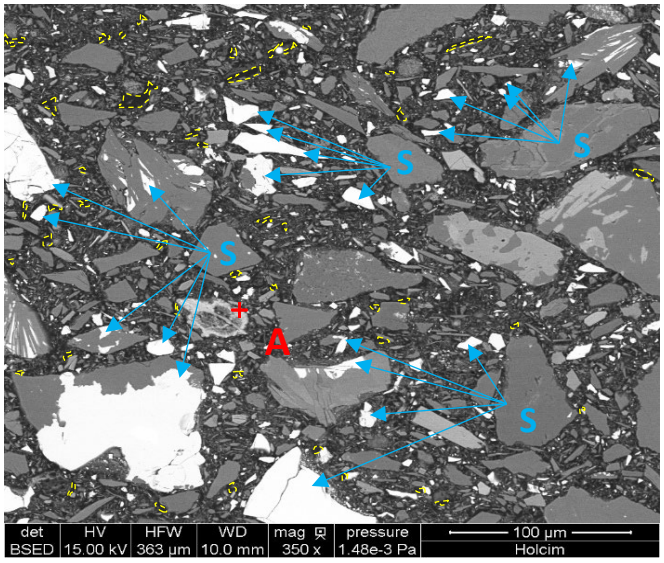
Les échantillons de résidus L1 cimentés (**Figure 5.11**) présentent une texture hétérogène avec une forte proportion de minéraux sulfurés, principalement de la pyrite. La matrice cimentaire est apparue fortement poreuse, et les grains sulfurés étaient largement libérés. Ce degré élevé de libération pourrait expliquer la consommation relativement importante d'oxygène observée malgré l'ajout de liant.

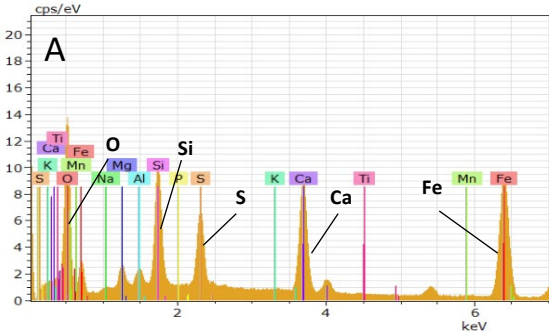
Néanmoins, à partir de ces observations MEB, une première analyse quantitative de la porosité a été réalisée. Pour cela, les images scans ont été segmentées afin de créer des images binaires qui ont ensuite été analysées à l'aide du plug-in « Measurement » du logiciel de traitement d'image Fiji/ImageJ afin de quantifier la surface poreuse. Les résultats de cette analyse sont présentés en **Annexe I**.

a. R1 – 5% 20GUL/80GGBFS

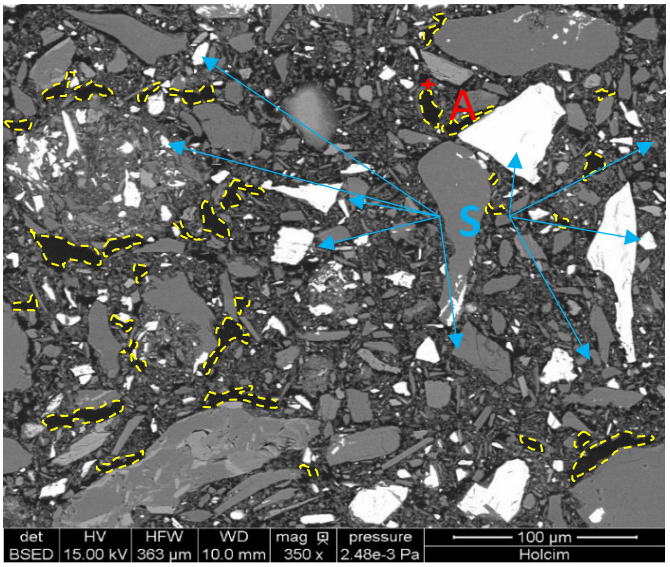


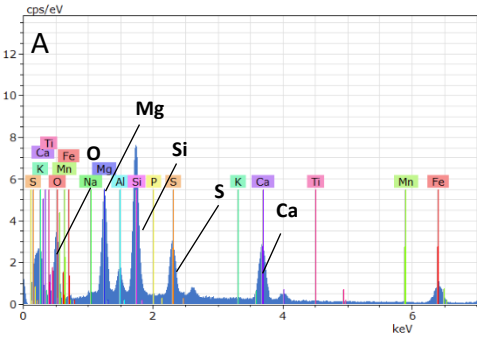
b. R1 – 7% 20GUL/80GGBFS



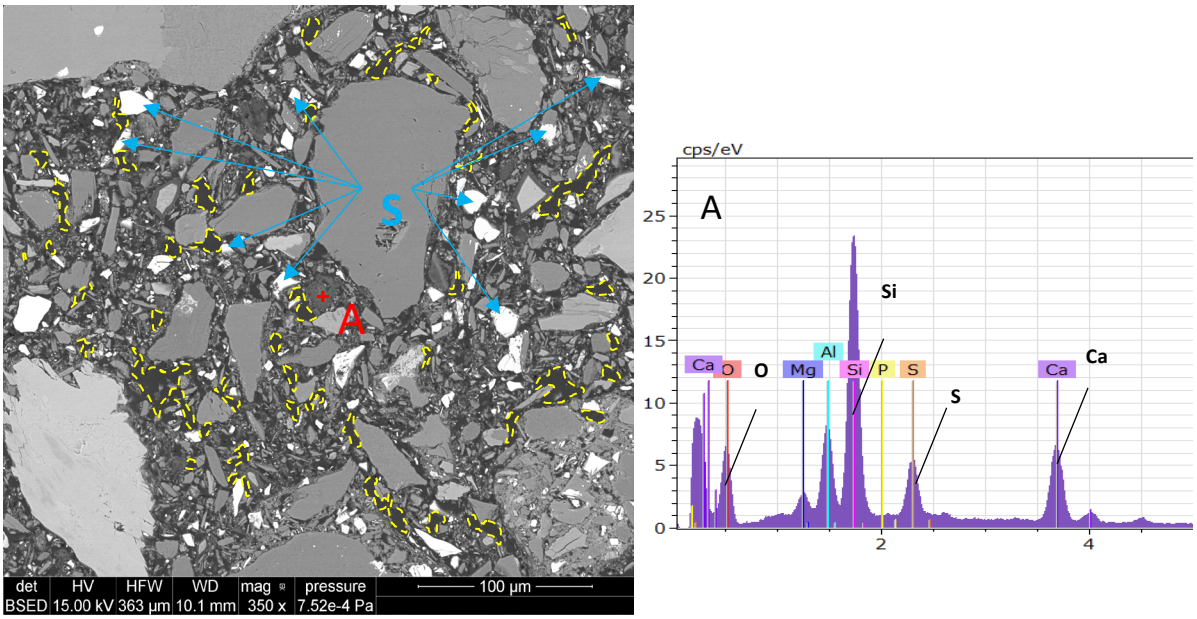


c. R1 – 5% GUL



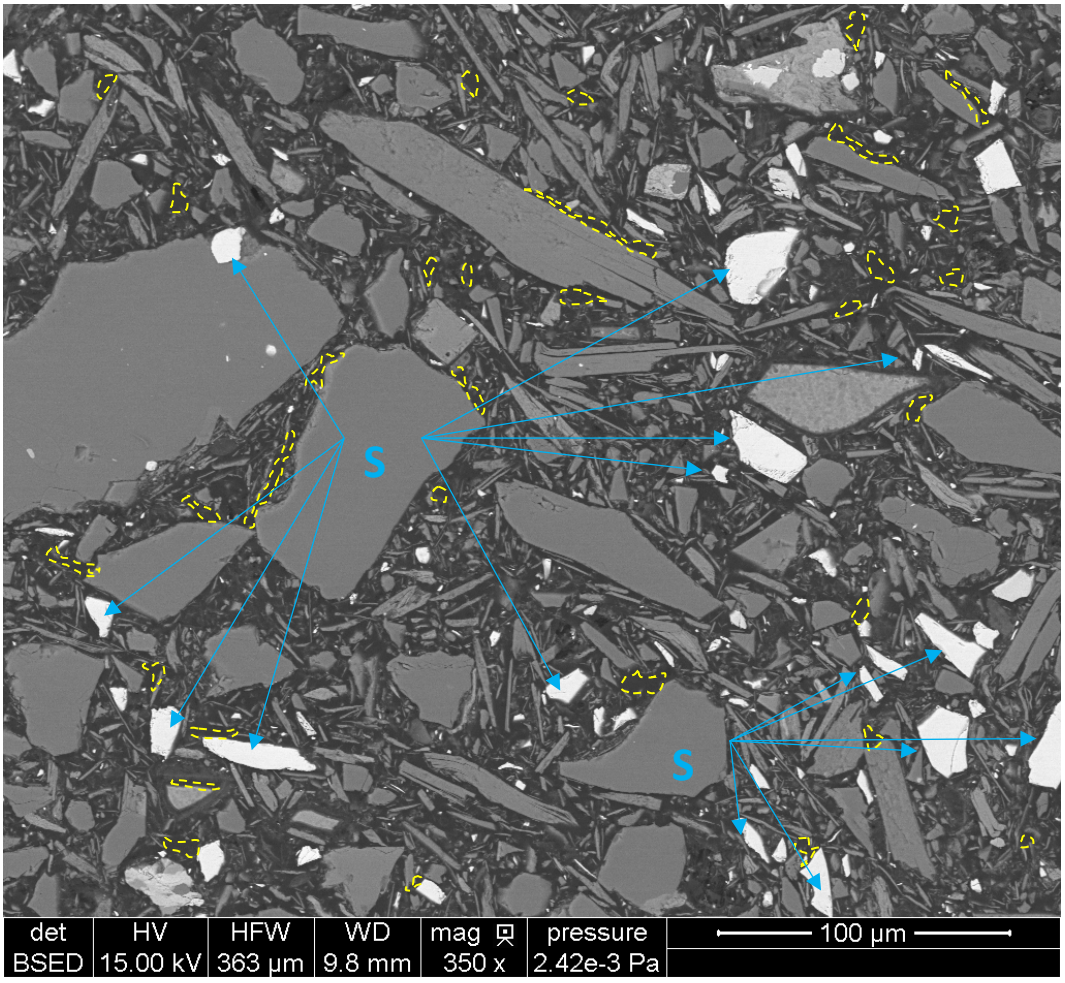


d. R1 – 7% GUL



(): vides S: minéraux sulfureux

Figure 5.10 Observation MEB et analyses EDS des sections polies de résidus cimentés R1 à 28 jours de cure montrant les minéraux sulfureux (en bleu) et la présence de vides (en jaune)



: vides S: minéraux sulfureux

Figure 5.11 Observation MEB d'une section polie d'un échantillon L1 – 7% 20GUL/80GGBFS à 28 jours de cure montrant les minéraux sulfureux (en bleu) et la présence de vides (en jaune)

5.8 Évaluation du potentiel de lixiviation des résidus réactifs cimentés : essais statiques

Pour les essais de lixiviation statiques seule les formulations suivantes ont été testés :

- R1 – 5% 20GUL/80GGBFS

- R1 – 7% 20GUL/80GGBFS

- R1 – 7%GUL

Ces formulations ont été choisies car elles respectaient le critère de résistance (UCS > 1 MPa à 28 jours de cure).

Le coefficient de variation (Cv, %) pour l'ensemble des paramètres analysés dans le cadre des différents essais de lixiviation (TCLP, SPLP, CTEU-9) a montré que plus de 80 % des écarts entre les duplicatas étaient inférieurs à 15 %, ce qui témoigne d'une bonne reproductibilité des résultats (voir **Annexe E** (**Tableau E.4** à **Tableau E.6**)). Dans les sections suivantes, les paramètres physico-chimiques (pH, Eh et CE) et les concentrations en métaux sont présentés sous forme de moyenne des valeurs mesurées pour les essais TCLP, SPLP et CTEU-9.

5.8.1 Résultats des essais TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure)

Les résultats des paramètres physico-chimiques des lixiviats ainsi que les concentrations des principaux métaux après les essais TCLP sont présentés respectivement dans le **Tableau 5.7** et le **Tableau 5.8**.

Pour tous les échantillons, l'ajout de liant a légèrement augmenté le pH final des lixiviats. Les valeurs de pH variaient entre 5,6 et 7,1 pour les échantillons R1 cimentés, tandis que les résidus R1 non traités présentaient un pH de 5,0. Le potentiel redox (Eh) était d'environ 200 mV dans tous les lixiviats, indiquant des conditions faiblement oxydantes.

Tableau 5.7 Paramètres physico-chimiques des lixiviats récoltés après les essais TCLP pour les échantillons R1

Paramètres	pH	Eh (mV)	EC (mS)
R1	5,0	208	5,2
R1 - 5%20GUL/80GGBFS	5,6	193	6,8
R1 - 7%20GUL/80GGBFS	6,1	218	7,1
R1 - 7%GUL	7,1	NA	NA

Sur la base des concentrations en As, B, Ba, Cd, Cr, Se, Pb et U dans les lixiviats des essais TCLP finaux (Se et U non présentés dans le **Tableau 5.8**), les résidus R1, traités ou non, peuvent être classés comme « non dangereux ». L'ajout de liant a permis de réduire efficacement les concentrations de Fe et de Ni. Pour le fer, la solubilité a fortement diminué, passant de 7,35 mg/L dans les résidus R1 non traités à moins de 0,25 mg/L dans les échantillons cimentés, soit une réduction de 96 %. Pour le Ni, des réductions de 70 à 75 % ont été observées avec les liants à base de laitier et supérieures à 90 % avec le GUL ; cependant, les concentrations en Ni restent supérieures à la limite SWQC de 0,26 mg/L. Le GUL apparaît donc plus efficace que les liants à base de laitier pour la stabilisation du Ni. En revanche, l'ajout de ciment n'a pas permis de réduire la solubilité du Cu dans les mélanges cimentés, les concentrations restant supérieures à la limite réglementaire SWQC de 0,0073 mg/L.

Il convient de noter que le protocole TCLP ne représente pas pleinement les conditions environnementales réelles. Ainsi, les comparaisons avec les seuils SWQC et QPG doivent être interprétées avec prudence et considérées uniquement comme des indicateurs du potentiel de relargage. Néanmoins, les échantillons R1 cimentés peuvent être classés comme « lixiviables » pour les éléments dépassant les seuils SWQC après les essais TCLP (notamment Cu et Ni) (MDDELCC, 2025).

Des concentrations plus élevées en sulfate (SO_4^{2-}), thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) et tétrathionate ($S_4O_6^{2-}$) ont été mesurées dans les échantillons cimentés par rapport aux résidus non traités, probablement en raison de l'oxydation des sulfures dans les systèmes cimentés. En effet, la consommation d'oxygène observée précédemment (**Figure 5.4.a**) est associée à l'oxydation des sulfures, entraînant la libération de sulfate dans les lixiviats.

Tableau 5.8 Concentrations des principaux métaux dans les lixiviats obtenus après essais TCLP sur des échantillons R1 par rapport aux normes réglementaires

Standard	As	B	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-}$
TCLP[1] (mg/L)	5	500	100	0.5	5				5				
QPG[2] (mg/L)	0,025	5	1	0,005	0,05	1			0,01				
SWQC[3] (mg/L)	0,34		0,6	0,0011	0,016	0,0073		0,26	0,034	0,067			
R1	0,05	0,23	0,08	**0,006**	**0,057**	**0,525**	7,34	**11,30**	**0,04**	**0,08**	159	<LD*	<LD*
R1 - 5% 20GUL/80GGBFS	<LD*	0,17	0,35	0,001	0,004	**0,766**	0,22	**3,35**	0,01	0,06	677	15,60	6,50
R1 - 7% 20GUL/80GGBFS	0,03	0,26	0,44	<LD*	0,002	**0,155**	0,00	**2,64**	**0,02**	0,01	640	18,48	<LD*
R1 - 7% GUL	0,01	0,22	0,06	<LD*	0,002	**0,773**	0,13	**0,84**	0,01	0,02	1072	85,50	19,50

*LD : Limite de détection
[1] Limites issues de la procédure TCLP
[2] Lignes directrices provinciales du Québec pour la gestion des matières résiduelles et des sols contaminés traités par stabilisation et solidification
[3] Qualité des eaux de surface (SWQC) (valeur moyenne mensuelle)

5.8.2 Résultats des essais de lixiviation par précipitation synthétique (SPLP)

Les paramètres physico-chimiques des lixiviats et les concentrations des principaux métaux après les essais SPLP sont présentés dans le **Tableau 5.9** et la **Figure 5.12**. Les valeurs de pH des lixiviats des résidus R1, traités ou non, étaient alcalines, tandis que les valeurs de Eh variaient entre −100 et 100 mV, indiquant des conditions faiblement réductrices. Les concentrations en sulfate (SO_4^{2-}) étaient plus élevées dans les lixiviats des échantillons traités au laitier.

Tableau 5.9 Paramètres physico-chimiques des lixiviats après les essais SPLP pour les résidus R1

Paramètres	pH	Eh (mV)	EC (mS)	SO_4^{2-} (mg/L)
R1	8,4	69,6	0,5	133
R1 - 5%20GUL/80GGBFS	9,7	62,8	1,4	630
R1 - 7%20GUL/80GGBFS	10,6	-10,0	1,3	599
R1 - 7%GUL	11,0	NA	NA	59,5

L'ajout de liants (GUL ou 20GUL/80GGBFS) a permis de réduire les concentrations en Fe (sauf pour R1 – 7 % GUL), ainsi qu'en Ni et Zn. Pour l'As et le Pb, une légère diminution a été observée ; toutefois, les concentrations en As et Pb ne respectaient pas les exigences du seuil QPG (1/10) dans les lixiviats de R1 – 7 % 20GUL/80GGBFS pour As, et de tous les échantillons pour Pb. En revanche, les concentrations en Cu n'ont pas été réduites par le traitement cimentaire. Les concentrations en Cu dans les lixiviats de R1 – 5 % 20GUL/80GGBFS et R1 – 7 % GUL dépassaient la limite réglementaire SWQC de 0,073 mg/L.

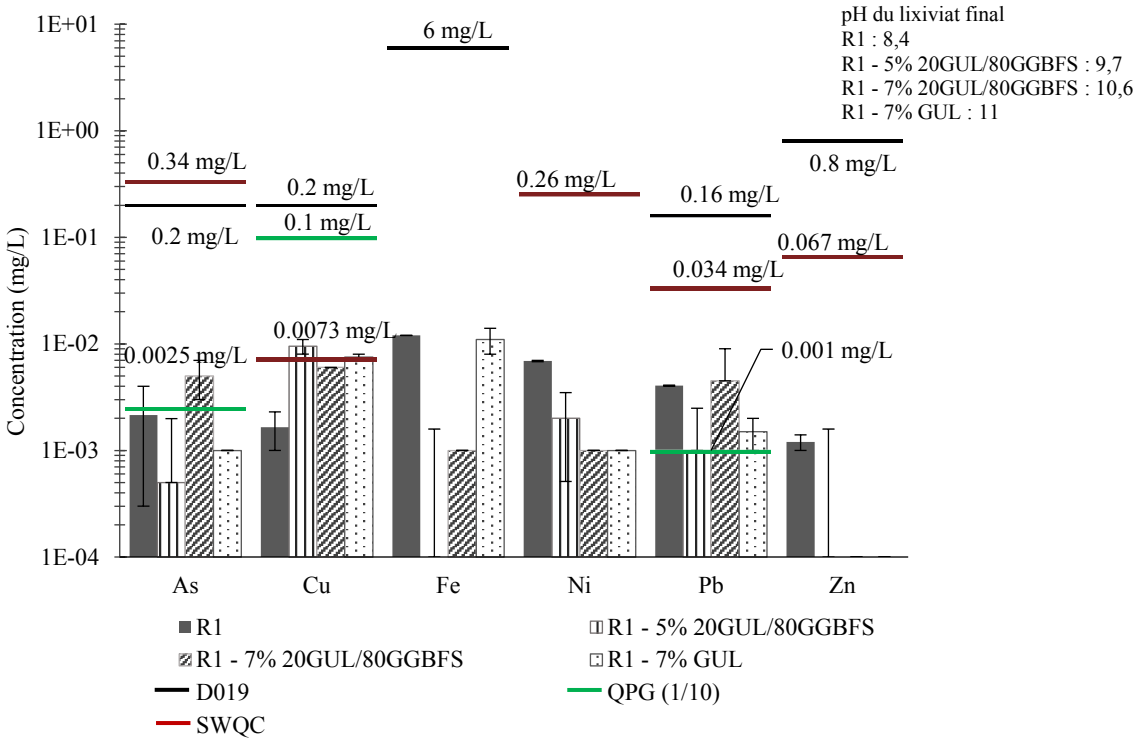


Figure 5.12 Concentrations des métaux (As, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) dans les lixiviats obtenus après essais SPLP pour les échantillons R1 comparées aux normes réglementaires

5.8.3 Résultats des essais de lixiviation CTEU-9

Les paramètres physico-chimiques des lixiviats et les concentrations des principaux métaux après les essais CTEU-9 sont présentés dans le **Tableau 5.10** et la **Figure 5.13**. Comme pour les essais SPLP, les pH des lixiviats des résidus traités et non traités étaient alcalins, tandis que les valeurs de Eh variaient entre 0 et 5 mV, indiquant des conditions faiblement réductrices. Les concentrations en sulfates étaient plus faibles dans les lixiviats des résidus R1 non traités (<900 mg/L) que dans ceux des mélanges cimentés (~1500 mg/L), ce qui peut s'expliquer par la consommation d'oxygène observée pendant le temps de cure.

Tableau 5.10 Paramètres physico-chimiques des lixiviats après les essais CTEU-9 pour les résidus R1

Paramètres	pH	Eh (mV)	EC (mS)	SO_4^{2-} (mg/L)
R1	8,0	2,0	123,5	869
R1 - 5%20GUL/80GGBFS	10,6	4,0	-48	1374
R1 - 7%20GUL/80GGBFS	10,9	3,1	2,4	1465
R1 - 7%GUL	9,5	3,0	111,0	1516

Pour les essais CTEU-9 (**Figure 5.13**), l'ajout de liants (GUL ou 20GUL/80GGBFS) a réduit significativement la lixiviation du Ni, mais a eu peu d'effet sur les autres métaux, voire a entraîné une augmentation de leur lixiviation dans certains cas. Néanmoins, la plupart des concentrations sont restées inférieures aux seuils D019, SWQC et QPG, à l'exception du Cu, qui a dépassé les critères SWQC dans tous les mélanges cimentés. Les concentrations de Pb et Zn étaient quant à elles inférieures aux limites de détection (0,001 mg/L et 0,02 mg/L, respectivement).

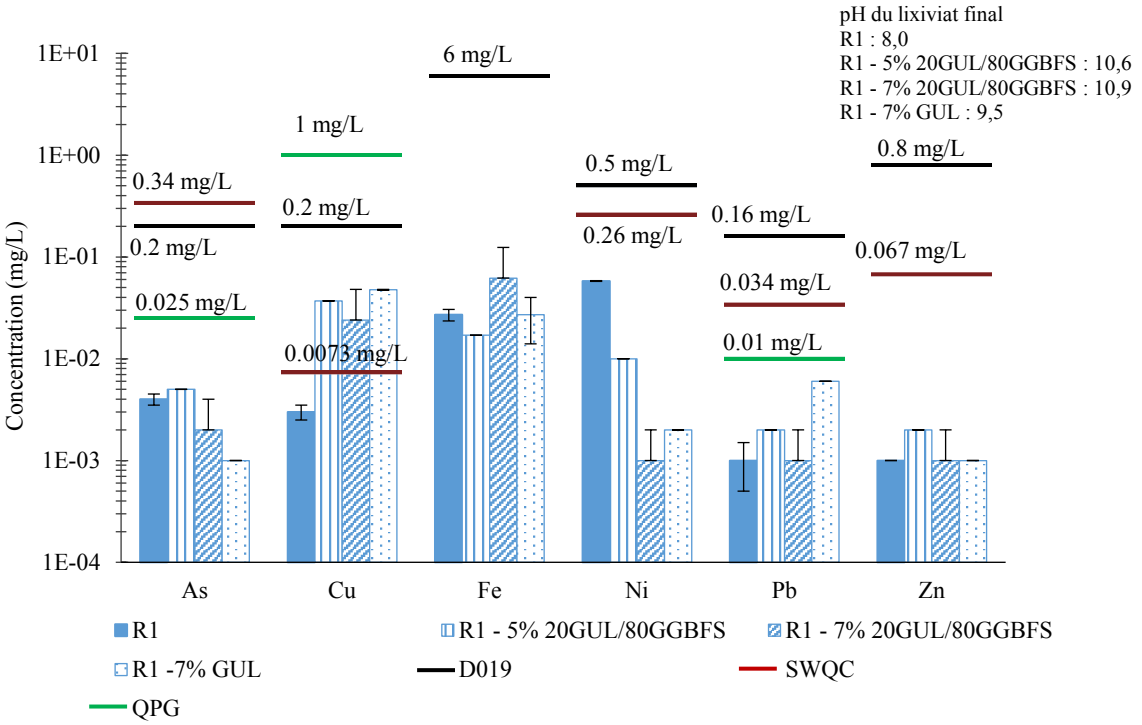


Figure 5.13 Concentrations des métaux (As, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) dans les lixiviats obtenus après essais SPLP pour les échantillons R1 comparées aux normes réglementaires

5.8.4 Résultats des essais de lixiviation pH_{stat}

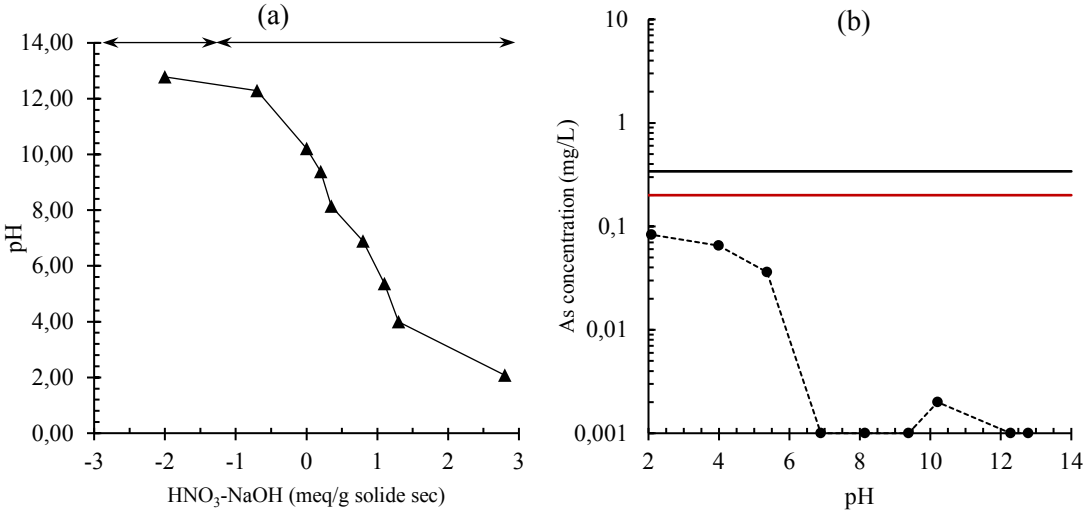
L'essai pH_{stat} a été réalisé uniquement avec les échantillons R1 – 7% GUL curés à 28 jours. Par manque de matériel solide, il n'a pas été possible de réaliser cet essai avec les échantillons cimentés R1 – 5% 20GUL/80GGBFS ou R1 – 7% 20GUL/80GGBFS. Les résultats sont présentés à la **Figure 5.14**.

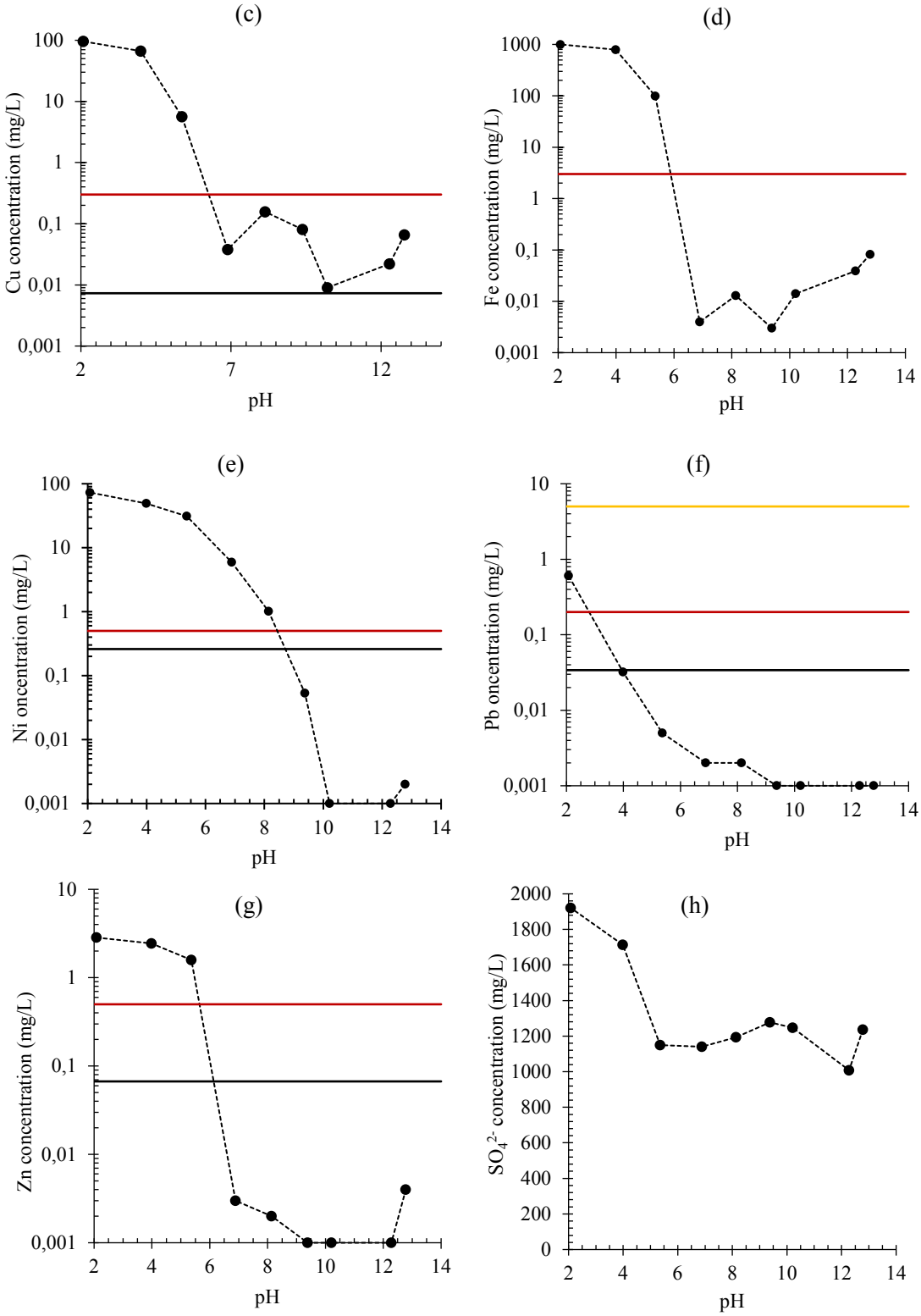
Les courbes pH_{stat} ont montré que la lixiviation des métaux As, Ni, Pb et Zn diminuait lorsque le pH augmentait., pour atteindre des concentrations entre 0,001 mg/L et 0,01 mg/L. Pour Cu et Fe, la lixiviation a légèrement augmenté à pH > 10. L'arsenic était faiblement lixivié, avec des concentrations restant inférieures aux limites D019 (0,2 mg/L) et SWQC (0,34 mg/L) pour 2 < pH < 13. À pH > 6, les concentrations en Cu sont restées inférieures à la limite D019 (0,2 mg/L) mais dépassaient la limite SWQC (0,0073 mg/L). Fe, Ni, Pb et Zn respectaient les limites D019 et SQWC à pH > 6 pour Fe et Zn, à pH > 8 pour Ni et à pH > 4 pour Pb. Les concentrations en SO_4^{2-}

ont diminué lorsque le pH augmentait passant d'environ 2000 mg/L, à pH =2, à environ 1000 mg/L, à pH =13.

Les résultats de lixiviation du chrome sont également présentés dans la **Figure 5.14.** Cr a présenté des concentrations minimales en conditions neutres (pH 7–8), qui ont augmenté fortement lorsque le pH diminuait en dessous de 7 et dépassait 9, traduisant un comportement amphotère (en forme de V) avec une forte solubilité aux pH extrêmes (**Figure 5.14.i)**. Les concentrations en Cr respectaient le critère SWQC pour un pH entre 5 et 9. Pour des pH très acides (pH < 3), les concentrations dépassaient les critères de la Directive 019 utilisés pour classer les matières comme dangereuses.

Ces résultats indiquent que la plupart des métaux sont fortement solubles en conditions acides, mais présentent une dissolution limitée à pH neutre et alcalin (7–13). Ce comportement est en accord avec les résultats des essais SPLP et CTEU-9, où l'ajout de liant a permis de maintenir des conditions de pH suffisamment alcalines (autour de 11 pour R1 – 7%GUL), de limiter la lixiviation des principaux métaux et de respecter les limites de lixiviation (sauf pour Cu dépassant la limite SWQC).




(c)
Cu concentration (mg/L)
100
10
1
0,1
0,01
0,001
2
7
12
pH
(d)
Fe concentration (mg/L)
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
2
4
6
8
10
12
14
pH
(e)
Ni oncentration (mg/L)
100
10
1
0,1
0,01
0,001
2
4
6
8
10
12
14
pH
(f)
Pb oncentration (mg/L)
10
1
0,1
0,01
0,001
2
4
6
8
10
12
14
pH
(g)
Zn concentration (mg/L)
10
1
0,1
0,01
0,001
2
4
6
8
10
12
14
pH
(h)
SO_4^{2-} concentration (mg/L)
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
2
4
6
8
10
12
14
pH

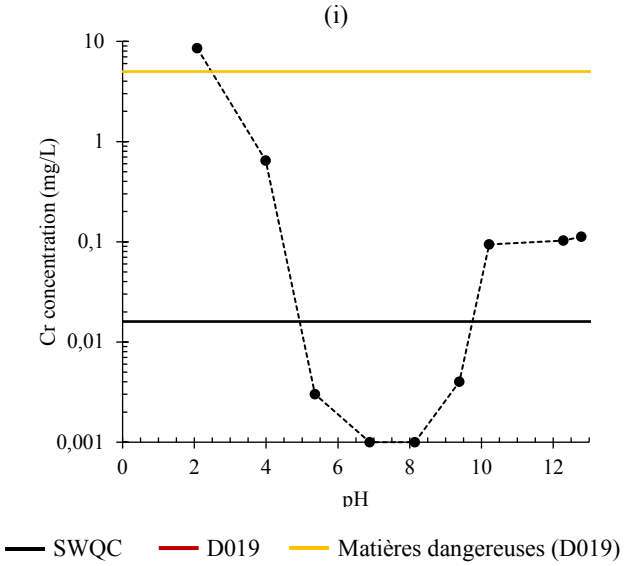


Figure 5.14 Résultats des essais pH_{stat} pour (a) la capacité de neutralisation acide/base, (b) les concentrations en As, (c) les concentrations en Cu, (d) les concentrations en Fe, (e) les concentrations en Ni, (f) les concentrations en Pb, (g) les concentrations en Zn, (h) les concentrations en sulfates, (i) les concentrations en Cr en fonction du pH du lixiviat pour les échantillons R1 - 7%GUL, comparativement aux normes réglementaires

5.8.5 Simulations par Visual MINTEQ

Les simulations VMinteq ont indiqué que la diminution du relargage des éléments métalliques présentés précédemment était principalement contrôlée par la sursaturation de ces éléments, entraînant la précipitation de phases minérales secondaires, notamment des oxyhydroxydes de Cu et de Fe (par exemple oxyde de cuivre, ferrihydrite, goethite, hématite, lépidocrocite, magnétite), des oxyhydroxydes d'Al, Mn et Mg (par exemple diaspore, gibbsite) et des minéraux sulfatés (par exemple ettringite). Ces phases peuvent incorporer les métaux par précipitation, co-précipitation et adsorption, ce qui peut notamment expliquer la faible solubilité du Cu et du Fe observée (Sidenko *et al.,* 2005 ; Das *et al.,* 2023). Pour Ni et Pb, seuls l'hydroxyde de nickel(II) ($Ni(OH)_2$) et l'hydroxyde de plomb(II) ($Pb(OH)_2$) ont été prédits, tandis qu'aucune phase de précipitation n'a été identifiée pour Zn. Pour les formulations à base de 20GUL/80GGBFS, la précipitation de d'hydroxyde de chlorure de fer ($Fe(OH)_27Cl_3$)a été prédite par VMinteq. L'ensemble des phases sont présentés en **Annexe H**.

5.8.6 Évaluation du potentiel de lixiviation des résidus réactifs : essais dynamiques

a) Caractérisation hydrogéotechnique et minéralogique de résidus oxydés cimentés R1

Des nouveaux échantillons de résidus cimentés R1 ont été préparés pour les analyses TLM. Cependant, il a été observé que les résidus R1 s'étaient oxydés malgré leur stockage dans des chaudières fermés hermétiquement. En effet, de petites « pépites rouges » étaient observables au sein du matériel, formées à la suite de l'oxydation des minéraux sulfureux (pyrrhotite) et de la précipitation de minéraux secondaires (oxydes ou hydroxydes de fer). Ces résidus R1 sont désignés comme « légèrement oxydés » (R1_oxy). La caractérisation physico-chimique des résidus R1_oxy n'a pas été réalisée. Néanmoins, le pH en pâte des résidus R1_oxy a été a été mesuré. Les résidus présentaient un pH en pâte acide de 5,5 (contre 7,3 pour les résidus R1 frais).

Enfin de nouveaux essais UCS suivis d'analyses minéralogiques (ATG et MEB) ont été conduits sur des échantillons R1_oxy traités avec 7% GUL et 7% 20GUL/80 GGBFS et curés à 28 jours. Ces nouvelles analyses ont permis de déterminer si l'oxydation des résidus R1 exerçaient une influence sur le développement de la résistance après traitement cimentaire et la formation des phases minérales.

Les résultats des essais UCS sont présentés dans le **Tableau 5.11**, ainsi que les valeurs de pH en pâte mesurés. Les résultats des essais UCS sont la moyenne des valeurs obtenues pour 3 échantillons (triplicatas). Les courbes TG et DTG des analyses thermogravimétriques sont présentées à la **Figure 4.12** et les observations MEB à la **Figure 5.13**.

Les résultats des essais UCS ont montré une baisse significative de la résistance à la compression uniaxiale pour les résidus R1_oxy traités avec 7% de 20GUL/80GGBFS. La résistance était d'environ 500 kPa à 28 jours (**Tableau 5.11**), contre une résistance d'environ 1600 kPa pour des résidus frais R1 traités et curés dans les mêmes conditions, soit une résistance trois fois plus élevée. Pour les résidus oxydés R1 traités avec 7% GUL, une baisse de la résistance est également observée (850 kPa pour les résidus R1_oxy contre 950 kPa pour les résidus R1 (**Figure 5.2.a**). Le pH en pâte des résidus cimentés était relativement alcalin pour les résidus traités avec du

GUL (environ 9,5) et plus proche de la neutralité pour les résidus R1_oxy – 7% 20GUL/80GGBFS, ce qui pourrait expliquer la différence de résistance observée entre les deux formulations. Le ciment à base de laitier semble être plus sensible aux effets de l'oxydation (et donc des variations de pH) que le liant GUL. Ce dernier permettrait d'augmenter le pH du milieu suffisamment élevé, favorisant la précipitation et la stabilisation des phases cimentaires (C-S-H, ettringite ou portlandite) responsables du gain de résistance.

Tableau 5.11 Résultats des essais UCS et mesures des pH en pâte des échantillons de résidus R1 oxydés et traités avec 7% GUL et 7% 20GUL/80GGBFS et curés à 28 jours

Formulations	UCS	pH en pâte
	(kPa)	(-)
R1_oxy - 7% GUL	850 ± 39	9,7
R1_oxy - 7% 20GUL/80GGBFS	478 ± 66	7,9

Les échantillons R1_oxy cimentés et curés à 28 jours ont présenté des pertes de masse attribuées à l'eau non évaporable entre 2% et 3%. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles observés pour les échantillons R1 frais cimentés (pertes de masse évaluées entre 1,5% et 2%) (**Figure 5.8.a)**.

Comme observé pour les échantillons des résidus R1 cimentés, trois pics principaux ont été identifiés sur les courbes DTG des échantillons R1_oxy cimentés (**Figure 5.8.b**). Le premier pic, observé autour de 120 °C, correspond à la décomposition de l'ettringite et du C–S–H, sans possibilité de les distinguer. Pour les deux formulations, R1_oxy - 7% GUL et R1_oxy - 7% 20GUL/80GGBFS, ce premier pic présentait la même intensité, environ $1,0 \times 10^{-1}$ %/min. Un second pic, situé vers 255 °C, a été identifié et est attribué à la décomposition du monosulfoaluminate. L'intensité du pic correspondant au monosulfoaluminate était plus importante pour l'échantillon R1_oxy - 7% GUL ($1,0 \times 10^{-1}$ %/min) que l'échantillon R1_oxy - 7% 20GUL/80GGBFS ($0,5 \times 10^{-1}$ %/min). Enfin un troisième pic mineur situé vers 500 °C est attribué à la décomposition de la portlandite. Les intensités des pics associées au C-S-H/ettringite et à la portlandite étaient similaires

à celles observées pour les échantillons R1 frais cimentés (**Figure 5.8.b)**. Seule l'intensité des pics associés à la décomposition du monosulfoaluminate était bien supérieure pour les résidus R1_oxy cimentés que les résidus R1 cimentés. Cela suggèrerait que la perte de masse supérieure observée pour les formulations de résidus R1_oxy est attribuée à la formation de monosulfoaluminate.

Néanmoins, les résultats ATG indiquent que les hydrates de ciment sont présents en quantités très limitées pour toutes les formulations. De plus, les courbes TG et DTG des résidus R1 frais et oxydés n'ont pas été soustraites aux courbes des échantillons cimentés, ce qui limite l'interprétation des résultats quant à la quantité des hydrates formés.

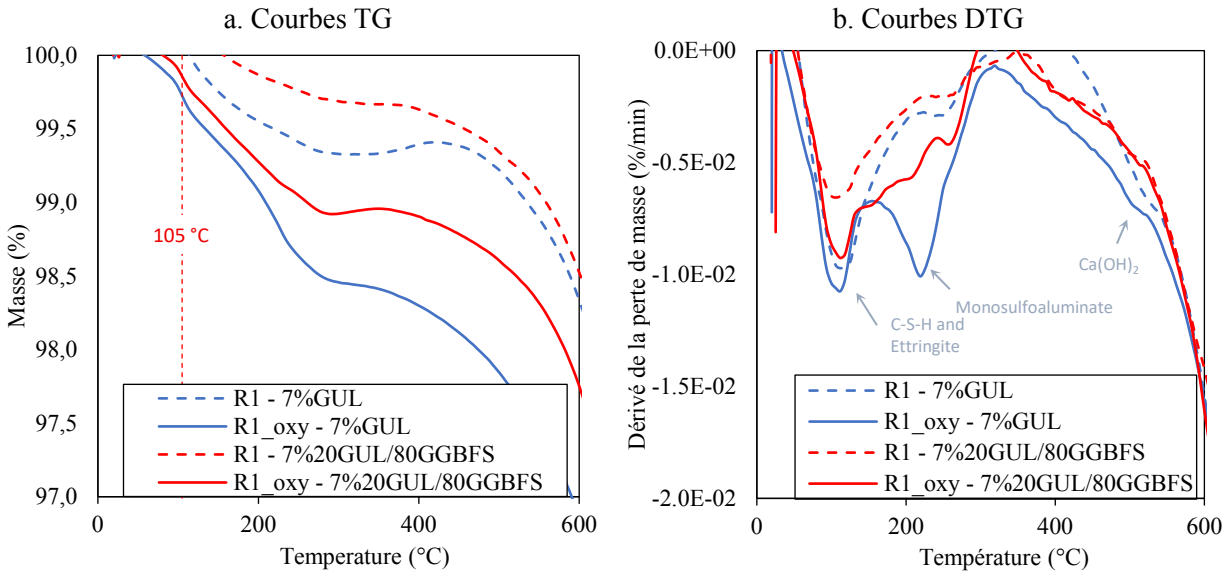


Figure 5.15 Courbes TG et DTG des échantillons cimentés R1_oxy comparés au courbes TG et DTG des échantillons cimentés R1 à 28 jours de cure

La **Figure 5.16** montre les observations aux MEB d'une section polie d'un échantillon R1_oxy – 7% 20GUL/80GGBFS à 28 jours de cure. Comme pour les observations au MEB des résidus cimentés R1, les observations des échantillons cimentés R1_oxy, ont montré la présence abondante de minéraux sulfureux, principalement de la pyrrhotite. Néanmoins, des auréoles d'oxy-hydroxydes de fer, d'épaisseurs variables, sont observables à la surface des minéraux sulfureux, ce qui confirme le caractère oxydé des résidus. On observe également des agglomérats de minéraux (minéraux sulfureux, oxy-hydroxydes de fer ainsi que des minéraux de gangue). Les échantillons cimentés R1_oxy ont également montré une porosité importante, ce qui pourrait expliquer les

faibles résistances mécaniques atteintes malgré l'ajout de ciment. Aucun produit d'hydratation du ciment clairement identifiable n'a été observé.

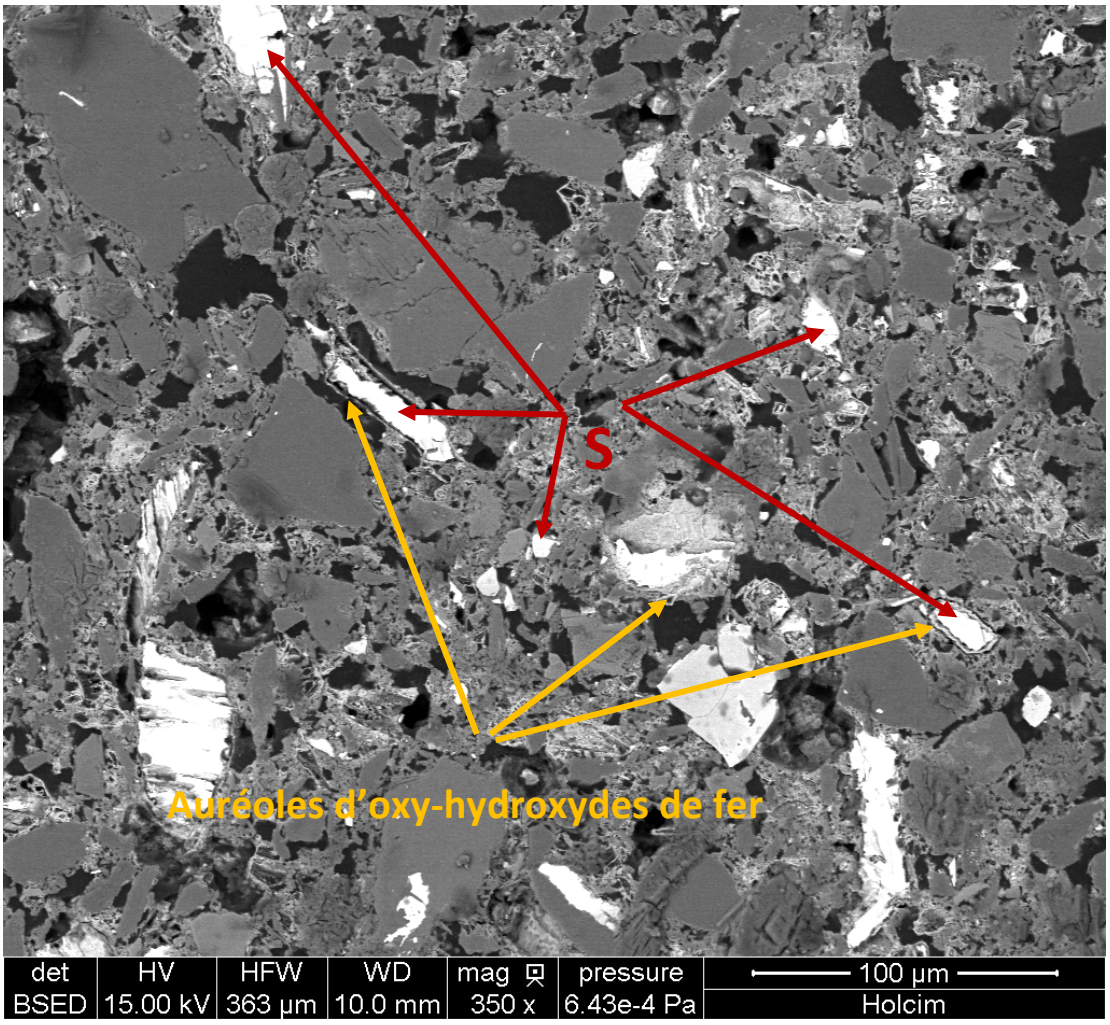


Figure 5.16 Observation MEB d'une section polie d'un échantillon R1_oxy – 7% 20GUL/80GGBFS à 28 jours de cure montrant les minéraux sulfureux (en rouge) et les précipités d'oxyhydroxydes de fer (en jaune)

b) Résultats des essais TLM

Les résultats des analyses statistiques du test t Student sont présentés en **Annexe G** (**Tableau G.5** et **Tableau G.6**). La **Figure 5.17** présente la libération du cuivre, du fer, du nickel, du plomb, du calcium et des sulfates, ainsi que l'évolution du pH et de la CE pour les quatre

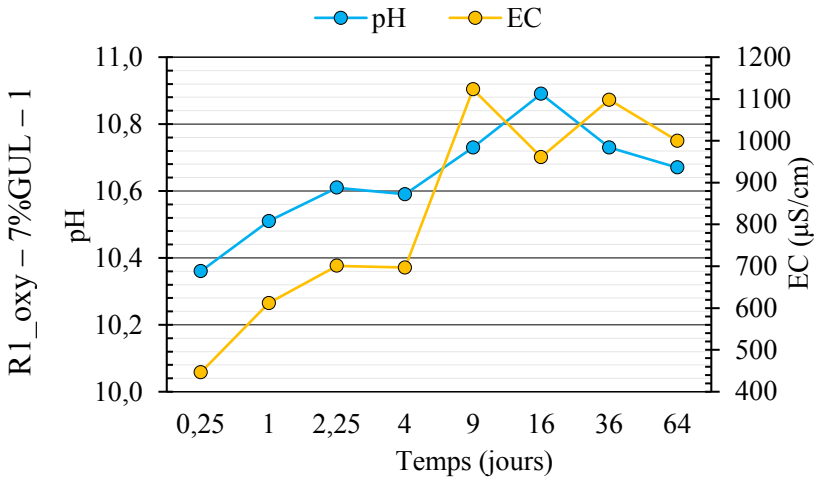
échantillons testés sur l'ensemble du processus de lixiviation à différents incréments. Les concentrations des autres ions métalliques (As et Zn) libérés étaient négligeables et ne sont pas prises en compte dans cette analyse.

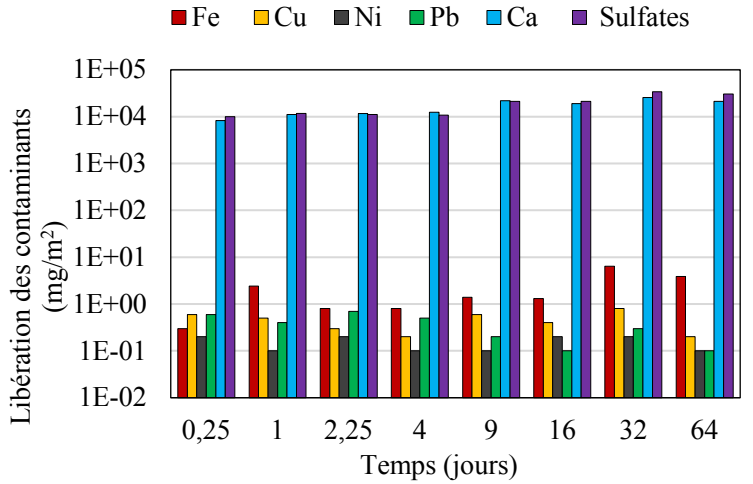
Pour les deux échantillons R1_oxy – 7% GUL - 1 et R1_oxy – 7% GUL - 2, la variation du pH tout au long des essais était comparable pour les deux échantillons (entre 10 et 11). Le pH des lixiviats collectés n'a cessé d'augmenter jusqu'à 6^{e} cycle et 7^{e} cycle pour les deux échantillons respectivement, puis a légèrement diminué aux derniers cycles. La conductivité électrique a suivi la même tendance que le pH pour les deux échantillons et était comprise entre 400 µS/cm et 1300 µS/cm. Pour les deux échantillons R1_oxy – 7% 20GUL/80GGBFS - 1 et R1_oxy – 7% 20GUL/80GGBFS – 2, le pH des lixiviats collectés n'a cessé d'augmenter sur l'ensemble de la durée des essais passant de 9,4 (1er cycle) à 11 (8^{e} cycle) pour R1_oxy – 7% 20GUL/80GGBFS – 1, et de 10 (1er cycle) et 11 (7^{e} cycle) pour R1_oxy – 7% 20GUL/80GGBFS – 2. Pour ce dernier, le pH a diminué au 8^{e} cycle, passant de 11 à 8,8. La conductivité électrique a suivi la même tendance que le pH pour les deux échantillons et était comprise entre 400 µS/cm et 1200 µS/cm.

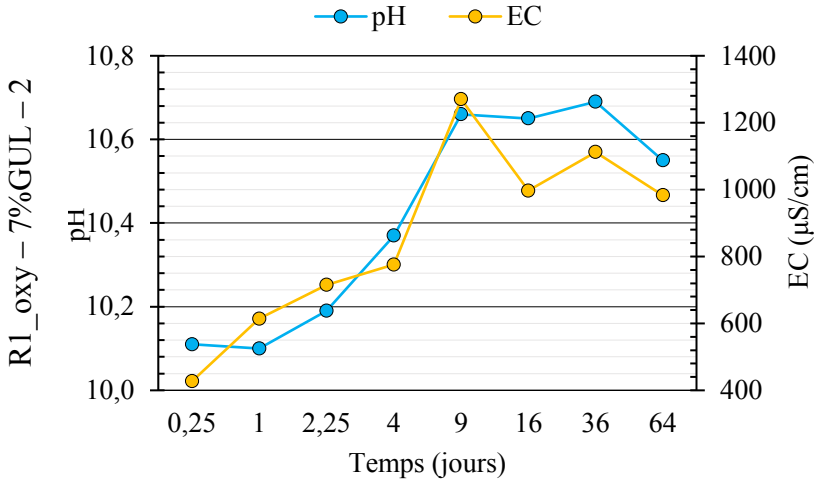
Les masses de fer libérées étaient plus importante pour les échantillons traités au GUL (variant de 0,1 à 6,9 mg/m^2) que ceux traités au 20GUL/80GGBFS (variant de 0,1 à 4,4 mg/m^2). Au contraire, les masses de cuivre étaient plus importante pour les échantillons traités au 20GUL/80GGBFS que ceux traités au GUL. La différence était observable aux trois premiers cycles d'extraction où les masses variaient de 3 mg/m^2 à 9 mg/m^2 pour les échantillons traités au liant à base de laitier, contre 1 mg/m^2 et 3 mg/m^2 pour les échantillons traités au GUL. À partir du quatrième cycle, les masses libérées sont inférieurs à 1 mg/m^2 pour les quatre échantillons. Pour Ni et Pb, les masses libérées sont similaires à chaque cycle d'extraction pour les quatre échantillons. Les masses de Ni variaient entre 0,1 et 0,2 mg/m^2 sur l'ensemble de l'essai. Pour Pb, on remarque une baisse des masses libérées au cours des essais passant de 0,6-0,7 mg/m^2 lors des premiers cycles d'extraction à 0,1-0,3 mg/m^2 aux derniers cycles des essais, pour les quatre échantillons. Enfin, les libérations de calcium et sulfates n'ont cessé d'augmenter, indiquant une dissolution continue des phases cimentaires

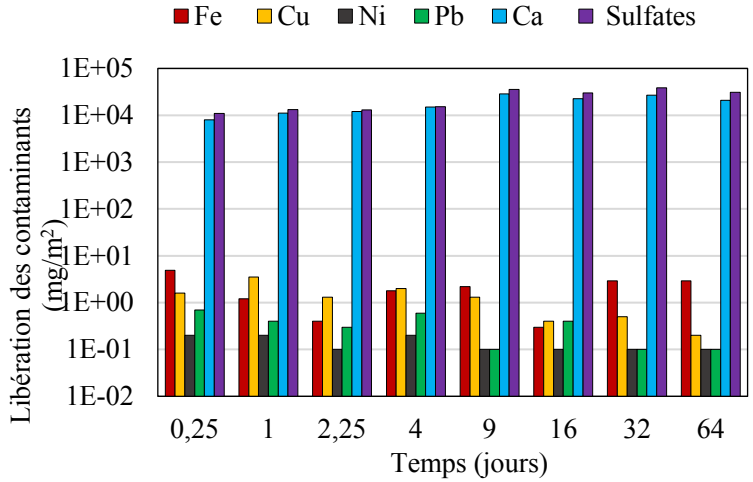
Les libérations cumulatives des éléments étudiés en fonction du temps d'extraction sont présentées à la **Figure 5.18**. Pour le fer, un écart important des masses cumulatives était observable

entre les formulations 7% GUL et 7% 20GUL/80GGBFS (**Figure 5.18.a)**. Au bout de 64 jours, la masse cumulative libérée de fer était d'environ 17 mg/m^2 pour les échantillons traités au GUL, contre 9,5 mg/m^2 pour ceux traités avec du 20GUL/80GGBFS. De plus, pour ces derniers, un plateau semble avoir été atteint, ce qui indiquerait que la libération du fer ne devrait plus se poursuivre au-delà de 64 jours, contrairement aux échantillons traités au GUL. Pour le cuivre d'importants écarts étaient observables entre les duplicatas et les formulations des échantillons traités au GUL ou au 20GUL/80GGBFS (**Figure 5.18.b**). Au bout de 64 jours, la masse cumulative libérée de cuivre pour R1_oxy - 7% GUL - 1 était de 3,6 mg/m^2 contre 10,8 mg/m^2 pour R1_oxy - 7% GUL – 2. De même pour l'échantillon R1_oxy - 7% 20GUL/80GGBFS - 1, où la masse cumulative était de 20.0 mg/m^2, contre 14,2 mg/m^2 pour R1_oxy - 7% 20GUL/80GGBFS - 2, au bout de 64 jours. Le liant GUL semblerait plus efficace dans la stabilisation du cuivre. Néanmoins, les tendances de libération du cuivre observées pour les quatre échantillons suggèrent qu'un plateau a été atteint, ce qui indique que la libération du cuivre ne devrait plus se poursuivre au-delà de la période de lixiviation de 64 jours. Pour le nickel et le plomb, les tendances de libération cumulative sont similaires entre les quatre échantillons. Un plateau semble également avoir été atteint pour les quatre échantillons (autour de 1,2 mg/m^2 pour Ni et 2,9 mg/m^2 pour Pb). Aucun des deux liants n'apparaît être plus efficace dans la stabilisation du fer ou du plomb. Pour le calcium et les sulfates, les taux de libération pour les quatre échantillons étaient comparables entre eux (**Figure 5.18.e** et **Figure 5.18.f**). Les libérations cumulatives de calcium et sulfates des échantillons n'ont pas atteint de plateau, ce qui suggère que la libération de calcium et de sulfates pourrait persister au-delà de la période de 64 jours.


pH
EC
R1_oxy – 7%GUL – 1
pH
EC (µS/cm)
11,0
10,8
10,6
10,4
10,2
10,0
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
0,25
1
2,25
4
9
16
36
64
Temps (jours)


Fe
Cu
Ni
Pb
Ca
Sulfates
Libération des contaminants (mg/m²)
1E+05
1E+04
1E+03
1E+02
1E+01
1E+00
1E-01
1E-02
0,25
1
2,25
4
9
16
32
64
Temps (jours)


pH
EC
R1_oxy – 7%GUL – 2
pH
EC (µS/cm)
10,8
10,6
10,4
10,2
10,0
1400
1200
1000
800
600
400
0,25
1
2,25
4
9
16
36
64
Temps (jours)


Fe
Cu
Ni
Pb
Ca
Sulfates
Libération des contaminants (mg/m²)
1E+05
1E+04
1E+03
1E+02
1E+01
1E+00
1E-01
1E-02
0,25
1
2,25
4
9
16
32
64
Temps (jours)

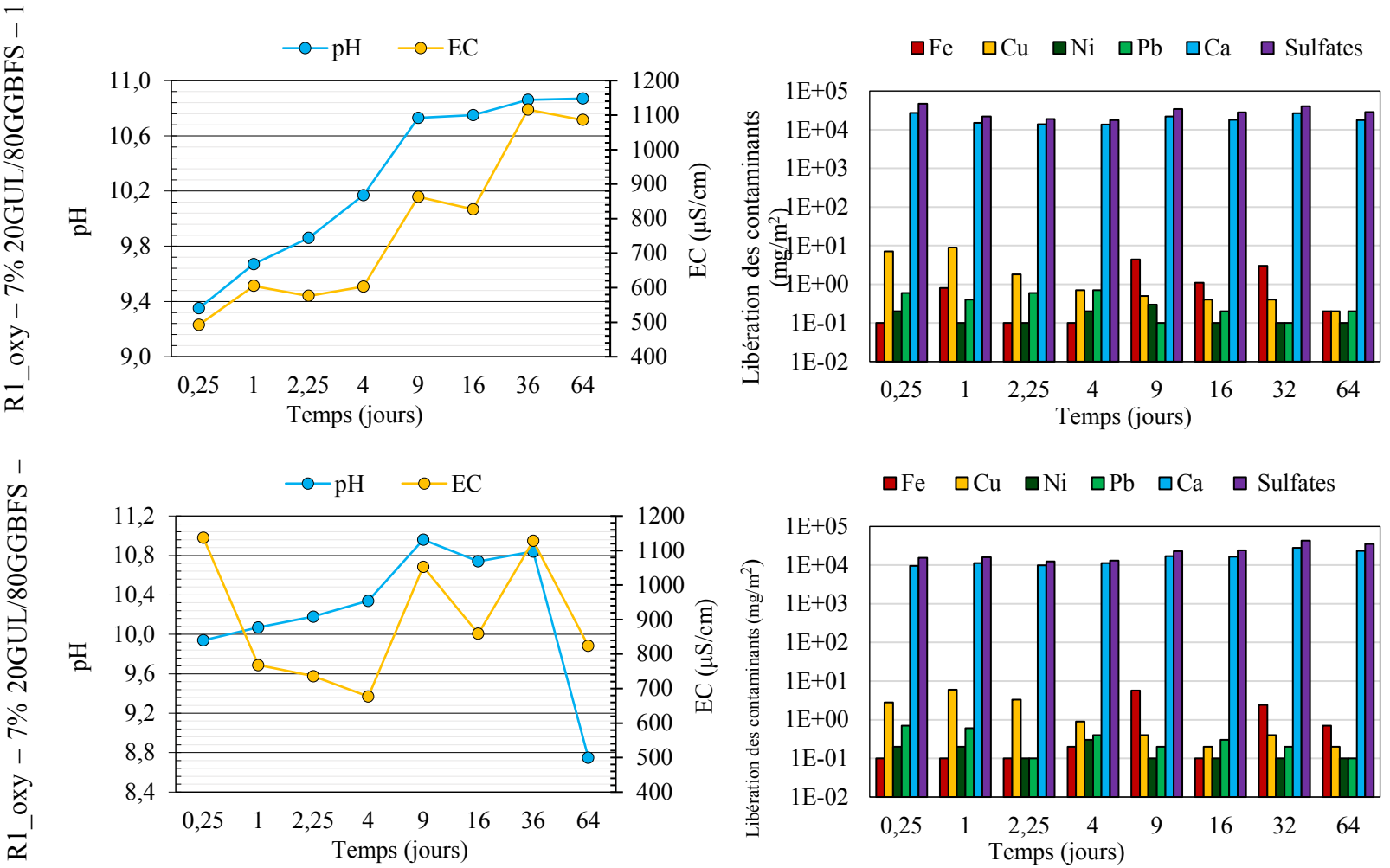
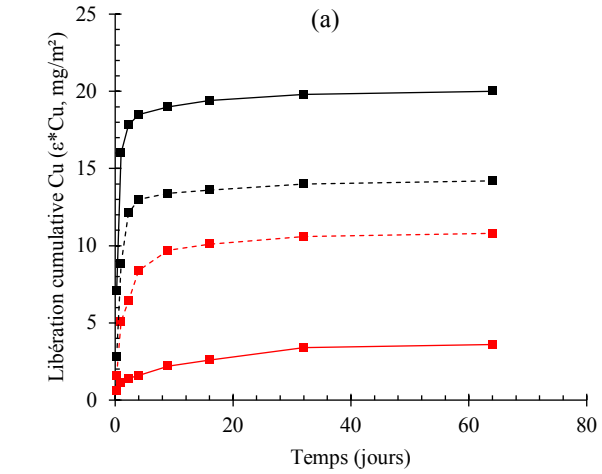
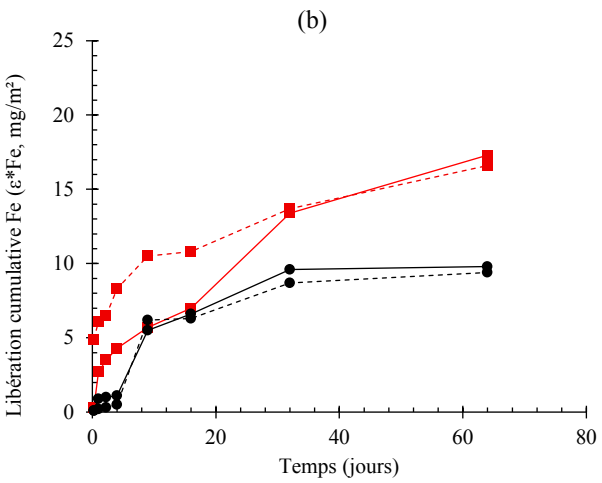
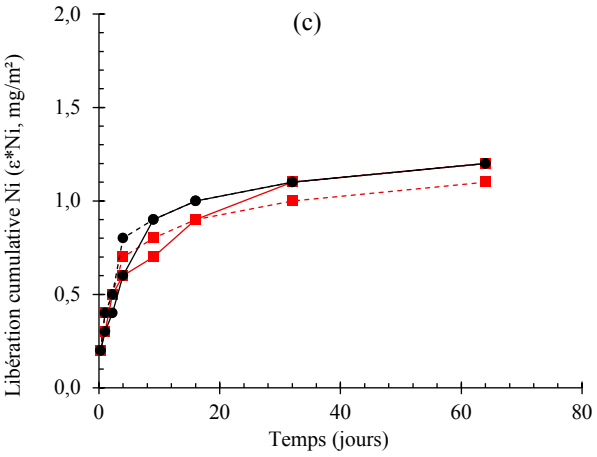
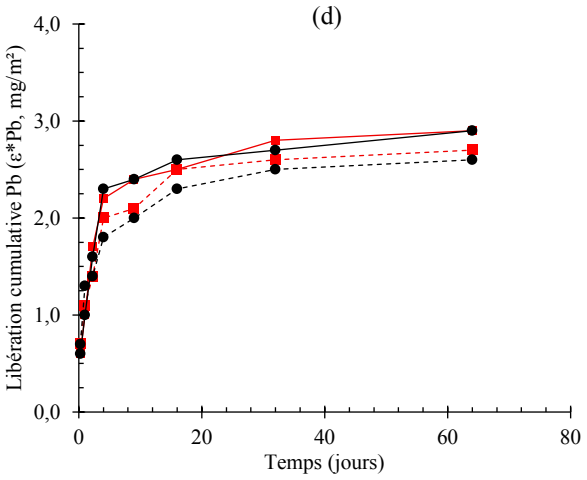


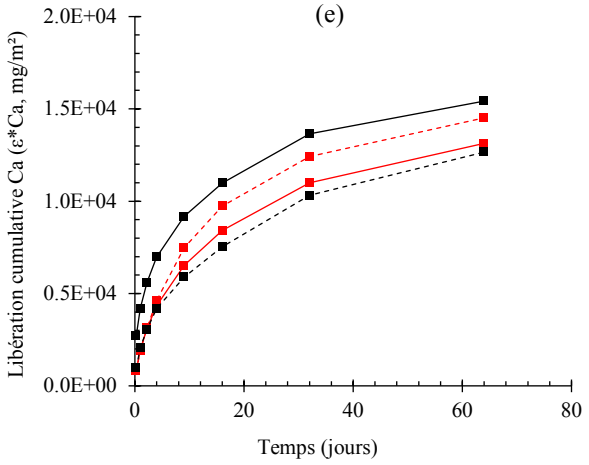
Figure 5.17 Variations de la masse libérée de Cu, Fe, Ni, Pb, Ca et des sulfates des échantillons cimentés R1_oxy en fonction du pH et de la conductivité électrique (EC) au cours de chaque extraction par TLM

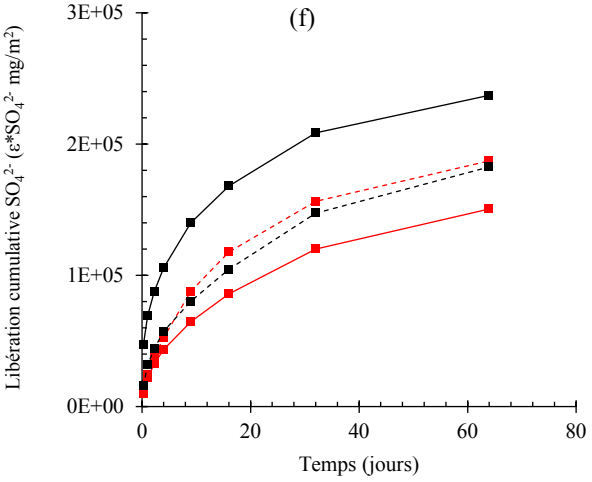

(a)
Libération cumulative Cu (ε*Cu, mg/m²)
Temps (jours)


(b)
Libération cumulative Fe (ε*Fe, mg/m²)
Temps (jours)


(c)
Libération cumulative Ni (ε*Ni, mg/m²)
Temps (jours)


(d)
Libération cumulative Pb (ε*Pb, mg/m²)
Temps (jours)


(e)
Libération cumulative Ca (ε*Ca, mg/m²)
Temps (jours)


(f)
Libération cumulative SO4 2- (ε*SO4 2- mg/m²)
Temps (jours)

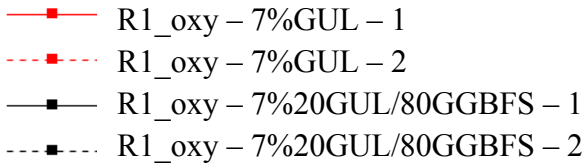


Figure 5.18 Quantités cumulées de éléments libérées des échantillons cimentés R1_oxy au cours des essais TLM a) cuivre, b) fer, c) nickel, d) plomb, e) calcium et f) sulfates

c) Mécanismes de lixiviation

Les résultats des valeurs de r_c calculées pour l'incrément 2-7 ainsi que les mécanismes de lixiviation associés sont présentés au **Tableau 5.12** et **Tableau 5.13**, pour chaque formulation étudiée. Les résultats détaillés, incluant les valeurs de r_c, du facteur CF (concentration moyenne de la période incrémentale/limite de détection) et de l'écart-type de r_c (Sdrc) pour chaque intervalle analysé, sont présentés à l'**Annexe H** (**Tableau H.5** et **Tableau H.6)**.

Pour les échantillons R1_oxy – 7% GUL (**Tableau 5.12**), le cuivre, le nickel et le plomb présentaient des valeurs de r_c faibles ou négatives, suggérant un relargage dominé par le lessivage en surface sur l'incrément 2-7. Pour ces éléments, les autres incréments indiquaient un contrôle majoritairement par déplétion (**Annexe I**, **Tableau I.5**). Les résultats restent globalement similaires entre réplicas. Le relargage du fer semble être contrôlé par deux mécanismes distincts : un mécanisme de lessivage pour un réplicat ($r_c = 0,29$) et un mécanisme de diffusion pour l'autre ($r_c = 0,41$). Néanmoins, les mécanismes de diffusion et de déplétion demeuraient prédominants pour les autres incréments, bien qu'ils variaient également entre les réplicas. Le calcium et les sulfates présentaient des comportements de diffusion sur l'incrément 2-7, mais globalement dominé par une combinaison de mécanismes de diffusion et de déplétion pour les autres incréments. Les résultats sont restés globalement similaires entre réplicas

Pour les échantillons R1_oxy – 7%20GUL/80GGBFS (**Tableau 5.13**), des résultats similaires aux échantillons R1_oxy traités étaient observables, en particulier pour cuivre, le plomb et le nickel. En effet, sur l'incrément 2-7, le mécanisme dominant pour ces éléments était le lessivage en surface, alors que sur les autres incréments, le mécanisme dominant était la déplétion. À l'inverse le fer présentait un mécanisme de lixiviation dominé par la dissolution sur l'incrément 2-7, et une combinaison des mécanismes de déplétion et de diffusion sur les autres incréments. Le

calcium et les sulfates présentaient des comportements de lessivage en surface sur l'incrément 2-7, mais globalement dominés par une combinaison de mécanismes de diffusion et de déplétion pour les autres incréments.

Dans l'ensemble, on peut observer que le lessivage en surface constitue le principal mécanisme de relargage pour le cuivre, le fer, le nickel, le plomb, le calcium et les sulfates sur l'incrément 2-7 (sauf pour le calcium, les sulfates pour les échantillons R1_oxy – 7%GUL, dominés par la diffusion et le fer pour les échantillons R1_oxy – 7% 20GUL/80GGBFS dominé par la dissolution), Néanmoins, les mécanismes de diffusion et déplétion ont été observés majoritairement sur les autres incréments, ce qui pourrait expliquer les plateaux atteints pour ces éléments à la fin des essais.

Tableau 5.12 Valeurs des pentes des droites de régression (r_c) sur l'intervalle 2-7 et les mécanismes de lixiviation associés pour le cuivre, le fer, le nickel, le plomb, le calcium et les sulfates dans les deux échantillons R1_oxy – 7% GUL conformément à la norme EA NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004)

Éléments	Formulation	R1 - 7%GUL - 1	R1 - 7%GUL - 2
Cu	r_c	0,32	-0,44
	Mécanismes	Lessivage en surface	Lessivage en surface
Fe	r_c	0,41	0,29
	Mécanismes	**Diffusion**	**Lessivage en surface**
Ni	r_c	0,28	-0,05
	Mécanismes	Lessivage en surface	Lessivage en surface
Pb	r_c	-0,20	-0,21
	Mécanismes	Lessivage en surface	Lessivage en surface
Ca	r_c	0,40	0,42
	Mécanismes	Diffusion	Diffusion
Sulfates	r_c	0,38	0,38
	Mécanismes	Diffusion	Diffusion

*En gras : mécanismes de lixiviation différents entre les réplicas

Tableau 5.13 Valeurs des pentes des droites de régression (r_c) sur l'intervalle 2-7 et les mécanismes de lixiviation associés pour l'arsenic, le cuivre, le fer, le nickel, le plomb, le calcium et les sulfates dans les deux échantillons R1_oxy – 7% GUL conformément à la norme EA NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004)

Éléments	Formulation	R1 – 7% 20GUL/80GGBFS - 1	R1 – 7% 20GUL/80GGBFS - 2
Cu	r_c	-0,72	-0,8
	Mécanismes	Lessivage en surface	Lessivage en surface
Fe	r_c	0,87	1,0
	Mécanismes	Dissolution	Dissolution
Ni	r_c	0,16	-0,1
	Mécanismes	Lessivage en surface	Lessivage en surface
Pb	r_c	-0,38	0,00
	Mécanismes	Lessivage en surface	Lessivage en surface
Ca	r_c	0,31	0,30
	Mécanismes	Lessivage en surface	Lessivage en surface
Sulfates	r_c	0,18	0,35
	Mécanismes	**Lessivage en surface**	**Diffusion**

*En gras : mécanismes de lixiviation différents entre les réplicas

5.9 Synthèse des travaux sur les résidus réactifs

Les résultats obtenus pour les résidus réactifs R1 et L1 montrent que l'ajout de liants cimentaires a modifié à la fois les propriétés mécaniques, hydrauliques, géochimiques et minéralogiques des matériaux, bien que l'efficacité du traitement varie selon le type de résidus, le type de liant et le temps de cure. Globalement, les formulations à base de 20GUL/80GGBFS ont permis d'obtenir de meilleures résistances mécaniques que celles préparées avec le ciment GUL, particulièrement pour les résidus R1. Pour ces derniers, les formulations contenant 5 % et 7 % de 20GUL/80GGBFS ont atteint des résistances UCS supérieures à l'objectif de 1 MPa après 28 jours

de cure, contrairement aux formulations au GUL. Les résistances des mélanges à base de laitier étaient supérieures à celles des formulations au GUL après 56 jours, malgré une légère diminution observée avec le temps de cure. En revanche, les résidus L1 ont présenté une perte progressive de résistance après 14 jours de cure, indépendamment du type de liant, et aucune formulation n'a maintenu une résistance supérieure à 1 MPa après 56 jours. Cette diminution est cohérente avec l'évolution du pH en pâte, qui diminue progressivement avec le temps, suggérant une instabilité des produits d'hydratation dans les résidus fortement réactifs.

Les essais de conductivité hydraulique montrent que l'ajout de liants a permis une réduction modérée de la conductivité hydraulique des résidus R1 et L1, mais aucune formulation n'a permis d'atteindre simultanément les critères de résistance mécanique et de conductivité hydraulique ciblés. Pour R1, la conductivité hydraulique a diminué d'environ un ordre et demi de grandeur après 28 jours de cure, mais a augmenté de nouveau à 56 jours pour les deux types de liants. Pour L1, la diminution de ksat est demeurée limitée, ce qui indique que les matrices cimentaires sont restées relativement poreuses. Ces observations sont cohérentes avec les analyses MEB, qui montrent une porosité importante ainsi qu'une faible densification de la matrice cimentaire.

Les essais de consommation et de diffusion d'oxygène indiquent que le comportement des résidus cimentés est fortement contrôlé par le degré de saturation. Aux jeunes âges de cure, les valeurs élevées de saturation limitent la diffusion de l'oxygène mais favorisent la consommation d'O_2 par oxydation des sulfures. Avec le temps de cure, la diminution progressive du degré de saturation entraîne une diffusion plus rapide de l'oxygène tout en réduisant sa consommation. Les formulations à base de 20GUL/80GGBFS ont montré une meilleure capacité à limiter la diffusion de l'oxygène aux premiers temps de cure, particulièrement pour les formulations à 7 %, mais cet effet devient négligeable après 14 jours. Les résidus L1 présentent une consommation d'oxygène plus importante que les résidus R1, ce qui est cohérent avec la forte proportion de sulfures libérés observée au MEB. Malgré une diffusion accrue de l'oxygène à long terme, les faibles degrés de saturation (<10 %) limitent l'oxydation des sulfures à 28 et 56 jours de cure.

Les résultats des analyses thermogravimétriques montrent la présence de faibles quantités de produits d'hydratation dans toutes les formulations. Les principaux pics observés correspondent à la décomposition du C–S–H, de l'ettringite, du monosulfoaluminate et de la portlandite. Pour les

résidus R1, une augmentation progressive des pertes de masse et de l'intensité des pics DTG avec le temps de cure indique une poursuite de l'hydratation du ciment. Toutefois, les quantités d'hydrates demeurent faibles, ce qui suggère que la résistance mécanique n'est pas uniquement contrôlée par la formation des produits d'hydratation. Pour les résidus L1, les analyses ATG indiquent une augmentation des hydrates jusqu'à 28 jours suivie d'une diminution à 56 jours, pouvant refléter une dissolution partielle ou une transformation des phases cimentaires. Les observations MEB confirment également la forte porosité des matrices cimentaires et l'absence de produits d'hydratation clairement identifiables, ce qui explique en partie les faibles performances hydrogéotechniques observées.

Les essais de lixiviation statiques réalisés sur les formulations R1 ayant atteint le critère de résistance mécanique montrent que l'ajout de liants a globalement permis de réduire la lixiviation du Fe et du Ni, particulièrement avec le GUL pour le Ni. Toutefois, les concentrations en Cu demeurent élevées dans la majorité des essais TCLP, SPLP et CTEU-9 et dépassent fréquemment les critères SWQC. Les concentrations en sulfates, thiosulfates et tétrathionates sont plus élevées dans les résidus cimentés que dans les résidus non traités, ce qui suggère une oxydation continue des sulfures dans les matrices cimentaires. Les simulations réalisées avec Visual MINTEQ indiquent que la diminution de la solubilité de plusieurs métaux est principalement liée à la précipitation de phases secondaires telles que les oxyhydroxydes de Fe et Cu, les hydroxydes métalliques et certains minéraux sulfatés comme l'ettringite. Les essais pHstat montrent également que la plupart des métaux présentent une forte solubilité en conditions acides mais une faible mobilité à pH neutre et alcalin, confirmant l'importance du maintien de conditions alcalines pour limiter la lixiviation.

Cependant, la forte réactivité des résidus miniers, en particulier les résidus R1, a entrainé leur oxydation même si ces derniers étaient stockés dans des conditions limitant leur contact avec l'eau et l'oxygène. Les essais réalisés sur les résidus oxydés R1_oxy montrent que cette oxydation préalable des résidus exerce une influence négative importante sur les performances du traitement cimentaire. Les résistances UCS obtenues après traitement sont nettement inférieures à celles mesurées pour les résidus frais, particulièrement pour les formulations à base de 20GUL/80GGBFS. Cette diminution semble liée à la baisse du pH induite par l'oxydation des

sulfures (passant de 8 à 5,4), qui affecte davantage les liants à base de laitier que le ciment GUL. Les observations MEB mettent en évidence la présence d'oxyhydroxydes de fer autour des grains sulfurés ainsi qu'une porosité importante, confirmant le caractère oxydé des résidus et la dégradation de la matrice cimentaire. Les essais dynamiques TLM montrent par ailleurs une libération continue du calcium et des sulfates, suggérant une dissolution progressive des phases cimentaires au cours du temps. Le GUL semble plus efficace pour limiter la libération du cuivre, tandis que le liant à base de laitier favorise une meilleure stabilisation du fer. Toutefois, les deux formulations présentent des comportements relativement similaires pour le Ni et le Pb.

Dans l'ensemble, les résultats montrent que le traitement cimentaire améliore partiellement les propriétés mécaniques et environnementales des résidus réactifs, mais que son efficacité demeure fortement limitée par la forte réactivité des sulfures, la porosité élevée des matrices cimentaires et la diminution du degré de saturation avec le temps de cure. Les formulations à base de 20GUL/80GGBFS favorisent généralement le développement des résistances mécaniques et limitent mieux la diffusion de l'oxygène aux jeunes âges, tandis que le ciment GUL semble offrir une meilleure stabilité chimique et une meilleure tolérance aux conditions oxydantes.

CHAPITRE 6 DISCUSSION

Ce chapitre fournit des détails sur les mécanismes de stabilisation des différents résidus miniers étudiés, en identifiant les paramètres exerçant une influence sur l'hydratation et le développement de la matrice cimentaire afin de discuter de l'efficacité et l'applicabilité des traitements cimentaires testés. Les limites opérationnelles, économiques et environnementales de chaque traitement sera également abordé. Ce chapitre décrit également dans quelles mesures les travaux réalisés dans le cadre de ce projet ont permis de répondre aux objectifs spécifiques et hypothèses formulés dans le Chapitre 1. Les limites des travaux de recherche, les incertitudes y étant associées et les recommandations sont finalement présentées.

6.1 Mécanismes d'hydratation et développement de la matrice cimentaire

La résistance mécanique, la conductivité hydraulique saturée des échantillons cimentés, ainsi que les performances environnementales (mobilité des contaminants) observées se sont montrées étroitement liées aux mécanismes d'hydratation des différents liants étudiés. Dans le cas des résidus oxydés, les analyses minéralogiques et microstructurales ont mis en évidence différents types d'hydrates formés selon le type de liant utilisé. Le ciment GUL a favorisé la formation d'ettringite (AFt), tandis que les liants à base laitier ont principalement conduit à la formation de gels C-S-H.

Trois mécanismes chimiques principaux successifs pourraient expliquer la prévalence d'AFt dans les échantillons traités au GUL (Benzaazoua *et al.,* 2004a) :

(1) la présence de calcium et d'aluminates réactifs issus du ciment GUL, ainsi que les concentrations élevées de sulfate (SO_4^{2-}) provenant de l'eau interstitielle des résidus miniers, favorables à la précipitation de l'AFt;

(2) la solubilité plus rapide des ions aluminium que des ions silicium, entraînant un taux de croissance plus rapide de l'AFt;

(3) une consommation importante et rapide d'ions Ca^{2+} et $Al(OH)_4^-$ favorisant la nucléation précoce de l'ettringite, mais réduisant la quantité de Ca disponible pour favoriser la formation du gel C–S–H.

La précipitation précoce de l'ettringite pourrait expliquer les gains de résistance mécanique atteint à court terme observés en particulier pour l'échantillon M1 – 7% GUL à 14 jours et l'échantillon J2 – 8 % GUL à 28 jours (voir Chapitre 4). L'AFt a un comportement expansif, permettant de remplir les vides internes en reliant les particules fines, augmentant ainsi la densité et la résistance à la compression (Wu *et al*., 2024). Cependant, la stabilité de l'AFt dépend du pH et de la concentration en sulfates de l'eau interstitielle. Les sulfates peuvent provenir de l'eau interstitielle initiale ou de minéraux sulfatés (par exemple, le gypse dont les teneurs étaient d'environ 6% pour J1 et 19% pour J2). Un environnement alcalin permet de stabiliser l'ettringite tout en favorisant la fixation des sulfates (Divet, 2001). Au contraire, dans un environnement neutre ou acide, l'ettringite est moins stable entrainant la libération de sulfates (Divet, 2001).

Les variations de pH reflètent l'équilibre thermodynamique entre la solution interstitielle, les produits d'hydratation et leur stabilité. Dès les premières étapes d'hydratation, le GUL se dissout et le pH du milieu augmente (pH ≈ 12-13). Les ions ainsi produits se combinent pour donner des hydrates de ciment (portlandite, gypse, ettringite, gel C-S-H) lorsque la solution devient sursaturée. Les concentrations en Ca^{2+}, OH^- et SO_4^{2-} sont ainsi régulées jusqu'à l'équilibre. Dans ces conditions alcalines, la portlandite tamponne la solution interstitielle à des valeurs de pH supérieures à 12,5, tandis que l'ettringite et le gypse régulent les concentrations en sulfate et en calcium à l'équilibre. Cependant, dans des conditions acides, une partie du calcium libéré lors de l'hydratation neutralise l'acidité des résidus miniers, réduisant ainsi les activités de Ca^{2+} et d'OH^-. En dessous d'un pH d'environ 12, la portlandite se dissout, ce qui supprime l'effet tampon sur le pH. La perte d'alcalinité provoque alors une déstabilisation de l'ettringite et une décalcification partielle et progressive du C-S-H (stable au-dessus d'un pH d'environ 11) (Bediako *et al.,* 2015). Ces phénomènes pourraient expliquer la baisse de résistance mécanique observée pour les échantillons M1 et J2 traités au GUL. En effet, l'ajout de ciment avait augmenté rapidement (dès les 3 premiers jours d'hydratation) le pH du milieu, neutralisant ainsi l'acidité et favorisant la précipitation d'ettringite et de portlandite. Cependant, une baisse du pH a ensuite été observée après 14 jours de cure, se stabilisant autour d'une valeur de pH ≈ 10-11, condition non optimale à la stabilité des hydrates de ciment formés.

Par contraste, les ciments à base de laitier ont favorisé la formation de gel C-S-H à stoechiométrie variable (rapport Ca/Si variable), principale phase responsable de la liaison des particules de résidus miniers (Chen *et al.,* 2007 ; Chen *et al.,* 2009). Des études antérieures ont montré que la morphologie plus dense du C-S-H se traduisait par une résistance à long terme accrue et une perméabilité réduite (Belem *et al.,* 2001 ; Ouellet *et al.,* 2007 ; Sahi 2016). Ainsi, la résistance mécanique des échantillons traités au liant 20GUL/80GGBFS est régie par une formation du gel C-S-H plus lente (due au propriétés pouzzolaniques du liant) mais plus stable, se traduisant par un processus de développement de la résistance plus progressif comme observé pour les échantillons M1 – 7%20GUL/80GGGBFS.

Cependant, une activation efficace des laitiers nécessite des valeurs de pH élevées et stables, généralement supérieures à 10–11. Le mélange J1 traité avec 20GUL/80GGBFS a atteint des valeurs de résistance à la compression uniaxiale (UCS) supérieures à 1 000 kPa et des valeurs de k_{sat} inférieures à 1E-9 m/s tant à 28 qu'à 56 jours de durcissement. Les valeurs du pH en pâte mesurées à différents temps de durcissement étaient d'environ 10, ce qui correspond au seuil minimal requis pour maintenir une matrice d'hydrates cimentaires stable, mais pourrait s'avérer sous-optimal pour une activation durable du laitier (Benzaazoua *et al.,* 1999 ; 2002). Cette limitation de pH pourrait expliquer la baisse de performance observée à 56 jours corrélée à l'augmentation de la conductivité hydraulique saturée.

Enfin, le mélange J2 traité avec 20GUL/80GGBFS présentait des valeurs de pH en pâte ne dépassant pas 7-8, ce qui était trop faible pour favoriser le développement de gel C-S-H, expliquant les faibles valeurs de résistance mécaniques mesurées après 28 et 56 jours de durcissement (résistances autour de 850 kPa). Cependant, malgré une résistance mécanique proche de 850 kPa, ces échantillons se sont révélés fragiles. L'utilisation du liant 20GUL/80GGBFS pour le traitement des résidus préoxydés acides semble inefficace pour maintenir un pH suffisamment élevé et garantir la stabilité de la portlandite, compromettant ainsi la formation de C-S-H, par réaction pouzzolanique du laitier avec la portlandite (Benzaazoua *et al.,* 1999 ; 2002). Un prétraitement pourrait permettre d'atteindre un environnement suffisamment neutre ou alcalin et ainsi favoriser la dissolution des matériaux pouzzolaniques, la formation et la durabilité d'une quantité suffisante de C-S-H.

6.2 Influence de la réactivité des résidus sur le comportement à court et long terme de la matrice cimentaire

Les résultats ont montré que la réactivité intrinsèque des résidus réactifs constituait l'un des principaux facteurs limitant le développement et la durabilité des matrices cimentaires. Les essais de consommation d'oxygène réalisés sur les résidus cimentés R1 et L1 ont indiqué que l'oxydation des sulfures s'était produite durant la cure des matériaux cimentés. Cette oxydation a entraîné la production d'acidité, la libération de sulfates et l'accumulation de fer ferrique dans la solution interstitielle, modifiant progressivement les conditions géochimiques nécessaires à la formation et à la stabilité des hydrates. Une diminution du pH du milieu entraîne la dissolution progressive de la portlandite et la décalcification des gels C-S-H, provoquant une diminution de la résistance mécanique et une augmentation de la conductivité hydraulique.

Par ailleurs, la libération continue de sulfates peut favoriser la précipitation d'ettringite secondaire, susceptible de générer des phénomènes d'expansion interne et de microfissuration, compromettant la structure de la matrice (Benzaazaou *et al.,* 2002, 2004a). Cependant, ce phénomène n'a pas été observé ici, et les analyses microscopiques au MEB ont révélé des matrices relativement poreuses pour les échantillons cimentés R1 et L1, et très peu d'hydrates ont été formés.

Pour les résidus R1, les analyses thermogravimétriques ont par ailleurs mis en évidence une augmentation de la masse (en pourcentage) liée à l'eau non évaporable entre 28 et 56 jours de cure, suggérant la poursuite des réactions d'hydratation et la formation de nouveaux minéraux secondaires. Toutefois, cette augmentation ne s'est pas traduite par un gain de résistance mécanique, ce qui indique que la nature et la stabilité des hydrates formés sont plus importantes que leur quantité totale.

Les observations au MEB ont également révélé une matrice cimentaire relativement poreuse et la présence de grains sulfurés partiellement exposés. Les produits d'hydratation formés n'ont pas permis d'encapsuler les sulfures. Ainsi, malgré l'ajout de liants, les mécanismes de passivation des sulfures demeuraient limités.

Les analyses minéralogiques associées aux résultats des essais CO et DO ont aussi mis en évidence que la diminution des flux d'oxygène observée au cours du temps était principalement

liée à l'évolution du degré de saturation plutôt qu'au développement d'une matrice cimentaire. Après 3 jours de durcissement, les échantillons présentaient les degrés de saturation les plus élevés, compris entre 20 % et 50 % pour les essais CO et entre 60 % et 70 % pour les essais DO, favorisant ainsi la coexistence d'eau et d'oxygène et créant des conditions favorables à l'oxydation des sulfures (Demers *et al.,* 2009 ; Mbonimpa, *et al.,* 2011). En revanche, après 28 et 56 jours de durcissement, les degrés de saturation de l'ensemble des échantillons étaient inférieurs à 10 %, limitant la disponibilité en eau nécessaire aux réactions d'oxydation et entraînant une réduction des flux d'oxygène mesurés (Aubertin *et al.,* 1998 ; Bussière *et al.,* 2007 ; Mbonimpa *et al.,* 2011).

La diminution rapide du degré de saturation observée pour toutes les formulations pourrait s'expliquer par deux facteurs : (i) les conditions de durcissement en laboratoire, qui impliquaient l'utilisation de moules non scellés et drainés, favorisaient l'écoulement et l'évaporation de l'eau et (ii) la géométrie du moule. En effet, la faible épaisseur de la couche de résidus cimentés (2,54 cm) par rapport au diamètre du moule (15 cm) dans les essais CO a limité la rétention d'eau au sein de la couche. De plus, la plus grande surface exposée à l'air libre pendant l'hydratation a probablement favorisé l'évaporation, contribuant ainsi réduire davantage le degré de saturation. La diminution du degré de saturation des échantillons des essais DO a été plus progressive que celle mesurée lors des essais CO. Cette différence peut être attribuée aux dimensions plus limitées des échantillons pour ces essais (5,08 cm × 10,16 cm, diamètre × hauteur), réduisant ainsi le drainage et l'évaporation au sein des échantillons. Enfin, pour les essais UCS, CO et DO, les teneurs en eau des différents échantillons ont été mesurées aux différents temps de cure (3, 7, 14, 28 et 56 jours). Pour une même formulation, les résultats ont montré que les teneurs en eau diminuent au cours du temps de cure, passant d'environ 33 % lors de la mise en place à environ 2 % après 56 jours de cure pour l'ensemble des échantillons. Néanmoins, une baisse plus rapide était observable pour les essais CO que pour les essais DO et, enfin, que pour les essais UCS. De plus, de la dessiccation était davantage observable pour les échantillons des essais CO et DO que pour ceux des essais UCS, ce qui expliquerait en partie les différences de teneurs en eau observées. L'évolution des teneurs en eau selon les différentes formulations lors des différents essais est présentée en **Annexe J**.

Par ailleurs, l'oxydation des sulfures s'accompagne de la libération de sulfates, de fer ferrique et ferreux et d'autres espèces dissoutes susceptibles d'interagir avec les produits d'hydratation (Nehdi et al., 2007 ; El Khessaimi *et al.,* 2022 ; Keskin *et al.,* 2025). Outre la précipitation d'ettringite secondaire, la présence d'ions chlorure (Cl^-) dans l'eau interstitielle des résidus R1 ont aussi pu contribuer à accélérer la cinétique de réaction d'oxydation et améliorer la résistance en début de cure, mais inversement, affecter les performances mécaniques à long terme par la formation de calcium chloroaluminate hydraté ($Ca_4Al_2O_6Cl_2 \cdot 10H_2O$), une phase expansive qui peut dégrader la matrice cimentaire (Xu *et al.,* 2022 ; Keskin *et al.,* 2025). Dans l'ensemble, les concentrations élevées de ces espèces dans l'eau interstitielle sont une indication que ces réactions ont pu se produire. Cependant, au cours de cette étude, ni les analyses minéralogiques, ni les modélisations thermodynamiques réalisées via Visual Minteq après les essais de lixiviation, n'ont mis en évidence la précipitation de potentielles phases expansives.

Les résultats obtenus montrent que la réactivité intrinsèque des résidus hautement sulfureux constitue un facteur déterminant dans le développement et la durabilité des matrices cimentaires. Bien que l'ajout de liants ait permis d'améliorer les propriétés mécaniques à court terme, les mécanismes d'oxydation des sulfures ont progressivement altéré les conditions géochimiques nécessaires à la stabilité des hydrates cimentaires. Leur efficacité en tant que barrière à l'oxygène et à l'eau est demeurée limitée. L'augmentation du dosage en liant, l'utilisation de ciment à prise rapide ou l'ajout d'additifs alcalins, pourraient permettre un développement plus rapide de la matrice cimentaire et ainsi maintenir un degré de saturation plus élevé et limiter les réactions d'oxydation lors de l'hydratation.

6.3 Efficacité de la stabilisation cimentaire des contaminants

Au-delà de l'amélioration des propriétés hydrogéotechniques, les traitements cimentaires ont également contribué à la stabilisation des contaminants présents dans les résidus miniers. Les essais de lixiviation statiques ont montré que l'ajout de liants a généralement entraîné une augmentation significative du pH des lixiviats, réduisant la mobilité de plusieurs métaux, notamment le fer, le plomb, le zinc et le nickel. Cette réduction de la mobilité s'explique principalement par des mécanismes de précipitation sous forme d'hydroxydes métalliques, d'oxyhydroxydes de fer et d'aluminium, ainsi que par la formation de phases sulfatées secondaires

telles que le gypse et l'ettringite, stabilisant les métaux par mécanismes de coprécipitation et d'adsorption. Les oxyhydroxydes ferriques, tels que la ferrihydrite et la goethite, constituent notamment des sites d'adsorption importants pour plusieurs éléments traces (España e*t al.,*2006 ; Cravotta III, 2008 ; Elghali *et al.,* 2021). Par ailleurs, la base de données (MINTEQ2), utilisée lors des simulations d'équilibre thermodynamique, ne prend pas en compte l'ensemble des phases cimentaires formées (par exemple, les phases cimentaires C-S-H et monosulfoaluminate sont absentes par défaut de la base de données). Or, ces phases sont susceptibles de contribuer à la rétention des contaminants par encapsulation physique, adsorption de surface et incorporation structurale (Chen *et al.,* 2009 ; Guo e*t al.,* 2017 ; El Khessaimi *et al.,* 2022). Des bases de données thermodynamiques spécifiques telles que Cemdata18 ou Thermoddem développée par le BRGM, peuvent être utilisées pour palier à cette limite. Ces bases intègrent explicitement les propriétés thermodynamiques des phases cimentaires (C-S-H, ettringite, monosulfoaluminate) et peuvent être utilisées via Visual MINTEQ ou d'autres logiciels tels que PHREEQC.

Néanmoins, l'efficacité de la stabilisation cimentaire dépend des caractéristiques géochimiques initiales des résidus, en particulier de leur acidité et de leur teneur en sulfates, mais aussi de la capacité de neutralisation des liants. Même si l'ajout de liant permet d'augmenter le pH du milieu, favorisant ainsi la stabilisation des contaminants, une mobilité accrue de certains métalloïdes et métaux amphotères a été observée, notamment l'arsenic et le cuivre, avec des minima de solubilité proches de la neutralité (pH = 7-8) et une remobilisation à des pH supérieurs à 10–12.

Les essais de lixiviation statiques ont montré que les oxyanions, tels que l'arsénate (AsO_4^{3-}), présentaient une mobilité accrue au-delà d'un pH de 8, ce qui s'expliquerait par leur désorption des (oxy)hydroxydes de fer (Raven *et al.,* 1998 ; Ghosh *et al.,* 2004 ; Mamindy-Pajany *et al.,* 2009). En effet, à un pH inférieur à 8, les oxydes de fer (par exemple, la ferrihydrite et la goethite) présentent des surfaces chargées positivement, ce qui favorise l'adsorption de l'arsénate. Dans des conditions alcalines (pH > 8), les surfaces des oxydes de fer deviennent chargées négativement, ce qui rend l'adsorption de l'AsO_4^{3-} moins favorable. De plus, la compétition avec les ions hydroxyde (OH^-) et carbonate (CO_3^{2-}) dans les solutions interstitielles du ciment entraîne une désorption

d'AsO_4^{3-} et favorise ainsi la libération d'arsenic (Raven *et al.,* 1998 ; Singh *et al.,* 2006 ; Quan *et al.,* 2022). Ainsi, l'arsenic est fortement influencé par les mécanismes d'adsorption surfacique des oxydes métalliques (Al-Abed *et al.,* 2006 ; 2007 ; 2008).

Le cuivre se présente principalement sous forme de cation métallique Cu^{2+}, pour de faibles valeurs de pH (généralement inférieures à pH 6), et en l'absence de ligands anioniques. Pour des valeurs de pH entre 7 et 12, la concentration en Cu^{2+} libre diminue et des complexes hydroxyles de cuivre solubles et insolubles se forment, notamment le $Cu(OH)^+$, $Cu(OH)_2$ et le $Cu(OH)_3^-$ (Cuppett *et al.,* 2006). Ces espèces ont d'ailleurs été prédites par modélisation avec Visual Minteq. Parmi celles-ci, le $Cu(OH)_3^-$ peut rester partiellement soluble dans les matrices de résidus à granulométrie fine, limitant ainsi une précipitation complète même dans des conditions fortement alcalines. Bien que le $Cu(OH)_2$ soit une phase insoluble, il ne constituait pas la forme dominante du cuivre en solution. Sa précipitation est régie par plusieurs facteurs, notamment la concentration totale en cuivre, la présence d'anions et de cations concurrents, la température et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique (Jensen, 2003). Le cuivre semble donc avoir été présent davantage sous la forme de complexes d'hydroxyde solubles, ce qui expliquerait les valeurs de concentrations mesurées dans les lixiviats récoltés.

Ces observations mettent en évidence les limites des traitements cimentaires conventionnels pour la stabilisation simultanée de l'ensemble des contaminants présents dans les résidus miniers. Enfin, les essais de lixiviation ont été réalisés sur des matériaux broyés, et la faible conductivité hydraulique obtenue pour plusieurs formulations, combinée à l'encapsulation physique des particules au sein de la matrice cimentaire, limite l'extrapolabilité de ces résultats aux estimations des flux de contaminants en conditions de terrain.

6.4 Retour sur les hypothèses de recherche

6.4.1 Influence des propriétés intrinsèques des résidus sur l'hydratation des liants

Le premier objectif spécifique visait à identifier les paramètres intrinsèques contrôlant les mécanismes d'hydratation des liants hydrauliques dans les résidus oxydés et non oxydés. Les résultats obtenus confirment l'hypothèse formulée selon laquelle le pH, la composition chimique

de l'eau interstitielle, la minéralogie et la granulométrie des résidus exercent un contrôle majeur sur l'évolution de la matrice cimentaire.

Pour les résidus oxydés J1, J2 et M1, le pH constituait le facteur dominant. Les résidus modérément oxydés, présentant un pH voisin de la neutralité, ont permis le développement de gels C-S-H lorsque des liants riches en laitier étaient utilisés. À l'inverse, les résidus fortement oxydés et acides ont limité l'activation du laitier. Dans ces conditions, les formulations à base de ciment GUL ont présenté les meilleures performances grâce à leur capacité à augmenter rapidement l'alcalinité du système et à favoriser la précipitation des hydrates cimentaires. Les analyses minéralogiques ont montré que la nature des hydrates formés dépend directement de cette évolution du pH, les systèmes au GUL favorisant principalement l'ettringite alors que les systèmes au laitier ont produit davantage de gels C-S-H lorsque les conditions d'activation sont suffisantes.

Pour les résidus réactifs, le comportement observé était différent. Les pH initiaux proches de la neutralité ne semblent pas avoir eu un impact sur l'hydratation des liants. Néanmoins les concentrations élevées en sulfates dans l'eau interstitielle des résidus semblent avoir une influence sur le développement de la matrice cimentaire et les formulations à base de laitier étaient plus performantes. Toutefois, l'oxydation progressive des minéraux sulfureux, présents dans les résidus a entraîné une diminution du pH qui a déstabilisé progressivement les hydrates formés. Cette acidification secondaire apparaît alors comme le principal mécanisme responsable de la perte de résistance observée à 56 jours (aucun attaque sulfatique n'a été observée). Les analyses thermogravimétriques et microscopiques ont montré que les quantités d'hydrates produites demeurent relativement faibles et que les matrices cimentaires restaient fortement poreuses, limitant leur capacité à encapsuler efficacement les grains sulfureux. De plus, les essais de résistance réalisés à partir d'échantillons de résidus R1 oxydés présentant un pH plus acide de 5,5, ont montré que le liant GUL, était plus performant que le liant 20GUL/80GGBFS dans la stabilisation des résidus R1. L'état d'oxydation des résidus est donc le paramètre ayant le plus d'influence dans le choix du liant et le développement de la matrice cimentaire.

L'influence de la distribution granulométrique, en particulier de la proportion de particules fines, sur le développement de la résistance mécanique a pu être mise en évidence en comparant J1 et J2, et M1 et M1-125. Une augmentation de la proportion de particules fines (pour M1-125) a

entraîné une augmentation de la quantité d'eau de mélange nécessaire pour atteindre l'affaissement souhaité. Une proportion plus importante de particules fines au sein des résidus augmente également la surface des particules à enrober par le ciment, la porosité finale et la rétention d'eau, entraînant une hydratation incomplète, une pression interstitielle plus élevée et limitant le développement de la résistance aux premiers stades de cure (Fall *et al.,* 2004 ; 2005). Néanmoins, les échantillons ont atteint les résistances souhaitées à plus long terme. Comme observé pour les échantillons cimentés J2, cela a conduit à une formation très limitée d'hydrates, à des échantillons fragiles présentant une faible résistance UCS, ainsi qu'à des valeurs élevées de k_{sat} en raison de microfissures et d'une porosité fine interconnectée.

Le premier objectif spécifique est donc atteint. Les travaux ont permis d'identifier les principaux paramètres contrôlant les réactions d'hydratation et de démontrer que leur influence variait fortement selon le degré d'oxydation des résidus.

6.4.2 Performance des résidus cimentés comme matériaux de recouvrement

Le deuxième objectif consistait à évaluer la capacité des matériaux cimentés à agir comme barrières à l'eau et à l'oxygène. Les résultats ont montré que les résidus oxydés et réactifs présentaient des comportements très différents face à cet objectif.

Pour les résidus oxydés, plusieurs formulations ont permis d'atteindre les critères généralement visés pour les matériaux de recouvrement cimentés, c'est-à-dire une résistance à la compression uniaxiale supérieure à 1 MPa et une conductivité hydraulique inférieure à 10^{-9} m/s à 28 jours. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le liant 20GUL/80GGBFS pour les résidus J1 et avec le ciment GUL pour les résidus fortement oxydés M1. Ces résultats démontrent qu'une valorisation comme matériau de recouvrement est théoriquement envisageable pour ces résidus. Toutefois, les essais ont également révélé une diminution progressive de la résistance mécanique et une augmentation de la conductivité hydraulique avec le temps de cure. Cette évolution suggère que la stabilité à long terme demeure fortement dépendante du maintien de conditions géochimiques favorables à la stabilité des hydrates.

Pour les résidus réactifs, aucune formulation n'a permis d'atteindre simultanément les critères de résistance mécanique, de conductivité hydraulique et de limitation des flux d'oxygène,

bien que certaines formulations aient permis d'atteindre la résistance mécanique cible à 28 jours. Les matrices obtenues étaient relativement poreuses et les réactions d'oxydation des minéraux sulfureux persistent malgré le traitement. Les observations au MEB ont confirmé la présence persistante de minéraux sulfureux libres dans les matrices cimentaires, indiquant que le traitement ne permettait pas de contrôler durablement les réactions d'oxydation.

Le deuxième objectif spécifique est donc uniquement atteint pour les résidus oxydés J1 et M1. Aucune formulation parmi celles testées n'a permis d'améliorer suffisamment les propriétés hydro-géotechniques des résidus réactifs R1 et L1 et des résidus oxydés J2 afin de les considérer adéquates comme matériau de recouvrement

6.4.3 Stabilisation des contaminants et choix des liants

Le troisième objectif consistait à identifier les liants les plus efficaces pour stabiliser les contaminants. Les résultats obtenus confirment que le comportement des métaux est principalement contrôlé par l'augmentation du pH après l'ajout des liants. L'augmentation de l'alcalinité favorise généralement la précipitation des hydroxydes métalliques, des oxy-hydroxydes de fer et de diverses phases sulfatées permettant de réduire la mobilité du Fe, du Pb, du Zn et du Ni.

Pour les résidus oxydés, les résultats des essais de lixiviation statiques montrent clairement que le ciment GUL est généralement plus efficace lorsque les résidus présentent une forte acidité. Sa capacité de neutralisation favorise la stabilisation de plusieurs contaminants et améliore simultanément les performances mécaniques. À l'inverse, les formulations riches en laitier se sont montrées plus efficaces dans les résidus modérément oxydés où le pH demeure suffisamment élevé pour permettre leur activation.

Pour les résidus réactifs, les formulations à base de laitier ont généralement permis d'obtenir les meilleures résistances mécaniques tandis que le GUL présentait une meilleure stabilité chimique et une meilleure tolérance aux conditions oxydantes. Aucun des deux liants ne s'est toutefois révélé capable de contrôler efficacement l'ensemble des contaminants.

Pour les deux types de résidus, l'arsenic et le cuivre demeurent les éléments les plus problématiques. Leur mobilité augmente fréquemment sous conditions fortement alcalines en raison de leur comportement amphotère ou oxyanionique. Les simulations thermodynamiques

suggèrent que la précipitation de phases secondaires contribue à leur immobilisation partielle, mais les mécanismes de stabilisation demeurent insuffisants pour garantir le respect systématique des critères environnementaux. Enfin, pour les essais dynamiques TLM, les deux liants ont montré une performance similaire dans la stabilisation des contaminants.

L'hypothèse selon laquelle les liants à base de laitier sont plus performants pour les résidus non oxydés tandis que les liants GUL sont mieux adaptés aux résidus oxydés est partiellement confirmée.

6.4.4 Réduction de la réactivité sulfureuse

Le quatrième objectif visait à évaluer la capacité des liants à limiter la réactivité des résidus réactifs. Les résultats ont montré l'ajout de liant n'a pas réussi contrôler la réactivité des résidus. Les concentrations élevées en sulfates, thiosulfates et tétrathionates observées dans les lixiviats ainsi que la diminution progressive du pH témoignent de la poursuite des réactions d'oxydation. Les analyses microscopiques ont également montré que les produits d'hydratation formés sont insuffisants pour assurer une encapsulation efficace des sulfures.

L'hypothèse selon laquelle les liants à base de laitier permettraient de limiter durablement l'oxydation des sulfures n'est que partiellement validée. L'ajout de liant semble ralentir certains processus (par neutralisation de l'acidité produite) mais ne permet pas de supprimer la réactivité intrinsèque des résidus.

6.4.5 Applicabilité du traitement cimentaire et perspectives de valorisation

Les résultats de cette recherche montrent que le potentiel de valorisation des résidus cimentés dépend fortement du type de résidus traités. Pour les résidus oxydés, les résultats obtenus sont globalement encourageants. Certaines formulations ont atteint les critères mécaniques, hydrauliques et environnementaux recherchés, ce qui suggère qu'une utilisation comme matériau de recouvrement cimenté pourrait être envisagée, particulièrement pour les résidus oxydés J1. Des validations à long terme demeurent néanmoins nécessaires afin de confirmer la durabilité des hydrates et la stabilité géochimique du système.

Pour les résidus réactifs, les résultats indiquent que le traitement cimentaire étudié n'est probablement pas suffisant pour permettre une utilisation comme couverture monocouche cimentée. La réactivité des minéraux sulfureux non contrôlée, la porosité élevée des matrices et l'incapacité à atteindre simultanément les critères hydrogéotechniques limitent cette application.

Plusieurs pistes d'amélioration peuvent toutefois être envisagées. Une augmentation du dosage en liant pourrait favoriser la formation d'une matrice plus dense et améliorer l'encapsulation des sulfures. L'utilisation d'activateurs alcalins ou de formulations cimentaires à prise rapide pourrait également accélérer le développement des hydrates et limiter les réactions d'oxydation durant les premiers stades de cure.

Dans le cas des résidus réactifs, une autre approche consisterait à intégrer les résidus réactifs cimentés dans une structure de recouvrement multicouche, telle que les couvertures avec effets de barrière capillaire. Dans une telle configuration, la couche de résidus cimentés aurait la fonction de la couche de rétention d’eau. Entreposée entre deux couches de matériaux plus grossiers pour créer les brins capillaires et ainsi maintenir un degré de saturation élevé en son sein, la couche cimentée pourrait limiter la diffusion de l'oxygène au sein du parc à résidus. Cette approche permettrait toujours de valoriser une partie des résidus réactifs comme matériau de construction au sein du système de recouvrement.

Ainsi, les résultats de cette recherche démontrent que la valorisation des résidus oxydés par traitement cimentaire apparaît techniquement réalisable dans certaines conditions, alors que pour les résidus réactifs, une intégration dans des systèmes de recouvrement multicouches semblerait plus réaliste qu'une utilisation comme couche cimentée unique.

6.5 Limites de l’étude

Bien que cette recherche ait permis d'améliorer la compréhension des mécanismes contrôlant le comportement des résidus miniers cimentés, certaines limites doivent être considérées lors de l'interprétation des résultats et de leur transposition à l'échelle du terrain. La première limite concerne la durée relativement courte des essais expérimentaux. L’ensemble des essais a été réalisée sur des périodes de cure allant jusqu'à 56 jours, or les matériaux de recouvrement sur site minier sont destinés à un usage pendant plusieurs décennies. Les mécanismes de dissolution des hydrates, d'oxydation des sulfures et de relargage des contaminants pourraient évoluer

significativement à plus long terme. Des essais de vieillissement accéléré et des suivis sur des périodes plus longues seraient nécessaires afin de confirmer la durabilité des performances observées.

Plusieurs limites concernent la phase de préparation et de cure des pâtes cimentaires. L'influence de la teneur en liant sur le développement des propriétés hydrogéotechniques a été évalué en pourcentage massique. Or, une évaluation de la teneur en liant en pourcentage massique peut amener à un surdosage ou sous-dosage, en fonction de la variabilité de la densité relative du résidu étudié (par exemple, cas des résidus oxydés J1 et J2). En effet, une augmentation de la densité des résidus amène à une consommation en liant plus élevée (en volume) (Fall *et al.,* 2004 ; 2005). Afin d'éviter un surdosage (si D_R augmente) ou un sous-dosage (si D_R diminue), il aurait été nécessaire de conserver le pourcentage volumique de liant constant, tout en ajustant le pourcentage massique de liant (Belem *et al.,* 2009).

Les mesures d'affaissement des différents mélanges de pâtes cimentaires ont été réalisées au mini cône d'Abraham, et un facteur de conversion de 2,28 a été utilisé, quel que soit le type de résidus. Or, ces mesures (et le facteur de conversion) dépendent de la granulométrie, mais également de la densité, et par conséquent, de la minéralogie des matériaux. Les résidus étudiés (réactifs et oxydés) présentaient des densités et granulométrie différentes. Un facteur de conversion aurait dû être évalué pour chaque type de résidus afin de limiter les erreurs. Le rapport (massique ou volumique) eau-ciment (e/c) peut affecter l'hydratation du ciment et donc la microstructure de la matrice. Généralement un rapport e/c élevé conduit à un degré d'hydratation plus important pour un temps de cure plus long (Lin *et al.,* 2009). Cependant, l'ajout d'une trop grande quantité d'eau augmente la porosité capillaire de la matrice, ce qui peut nuire à l'acquisition de résistance mécanique (Qi *et al.,* 2019). Une trop faible quantité d'eau aura un effet négatif sur l'hydratation du ciment et peut favoriser la dessication. Dans cette étude, le ratio e/c a été calculé pour chaque mélange en fonction de la maniabilité de la pâte (essai d'affaissement), critère fixé pour la mise en place. Des essais faisant varier la teneur en eau des mélanges permettraient d'optimiser le ratio e/c pour chaque formulation.

Enfin, les échantillons ont été conservés dans des conditions relativement constantes de température et d'humidité, qui ne reproduisent pas les variations environnementales rencontrées

sur les sites miniers. Sur le terrain, les cycles saisonniers, les cycles de gel-dégel, les épisodes de sécheresse, les événements de précipitations intenses et les fluctuations du degré de saturation, peuvent modifier la microstructure des matériaux cimentés et influencer leur comportement hydrogéotechnique et géochimique. Des essais sous conditions environnementales variables permettraient d'évaluer plus adéquatement les performances en conditions réelles. De plus, les essais ont été réalisés sur des résidus homogénéisés en laboratoire, alors qu'en conditions réelles les parcs à résidus présentent souvent une forte hétérogénéité verticale et latérale du degré d'oxydation, de la granulométrie, de la teneur en eau et de la minéralogie. Cette variabilité pourrait influencer significativement les performances du traitement cimentaire à l'échelle du terrain mais aussi augmenter les défis liés à sa mise en place afin d'assurer l'homogénéité du mélange (résidus et liant) à la bonne teneur en eau. Des essais pilotes à l'échelle du terrain seraient nécessaires afin de valider la faisabilité opérationnelle de cette approche, d'optimiser les procédures de mélange et de vérifier la reproductibilité des performances observées en laboratoire.

Une autre limite importante concerne l'évaluation de la réactivité sulfureuse. Les essais de consommation et de diffusion de l'oxygène ont montré que le degré de saturation a joué un rôle déterminant dans le contrôle de l'oxydation malgré l'ajout de ciment. Toutefois, les échantillons ont été soumis à un assèchement progressif durant la cure, ce qui a contribué à réduire naturellement les taux d'oxydation observés. Il demeure donc difficile de distinguer la part attribuable à l'effet du traitement cimentaire de celle résultant de la diminution de la disponibilité en eau. Des essais de mouillage-séchage ou de réhumidification seraient nécessaires afin de déterminer si les réactions d'oxydation pourraient être réactivées après une période de cure.

De plus, les analyses thermogravimétriques et minéralogiques réalisées au MEB ont permis d'identifier les principales phases cimentaires présentes dans les matériaux traités, mais elles n'ont pas permis de quantifier avec précision l'ensemble des mécanismes de stabilisation des contaminants. En particulier, la contribution des phénomènes d'adsorption, de coprécipitation et d'incorporation des métaux dans les hydrates cimentaires demeure difficile à évaluer. L'utilisation de techniques complémentaires telles que la diffraction des rayons X quantitative (QXRD), la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS), la microsonde électronique et la microtomographie aux rayons X permettrait de mieux caractériser et quantifier les phases

cimentaires, la spéciation des éléments, les mécanismes de stabilisation, et l'évolution de la microstructure (Wogelius & Vaughan, 2012 ; Komárek *et al*., 2013 ; Lorenzi *et al.,* 2019 ; Gencel *et al.,* 2023 ; Makul, 2025).

Concernant les essais de lixiviations statiques (TCLP, SPLP et CTEU-9), la présence d'O_2 dans l'espace vide de la bouteille peut augmenter le potentiel redox, favoriser l'oxydation des sulfures et renforcer la mobilisation des métaux. Ces conditions diffèrent généralement des conditions anoxiques observées dans les environnements naturels. De plus, la mise en place de systèmes de couverture conçus pour limiter la diffusion et l'infiltration d'oxygène peut favoriser l'apparition de conditions anoxiques au sein des résidus sous-jacents (Romano *et al.,* 2003 ; Lindsay *et al.,* 2015). Une validation par des essais in situ est nécessaire. Enfin, les simulations géochimiques réalisées avec Visual MINTEQ comportent également certaines limites. Les bases de données thermodynamiques disponibles ne prennent pas adéquatement en compte plusieurs phases cimentaires complexes telles que les gels C-S-H ou certaines phases AFm et AFt. Les résultats obtenus doivent donc être interprétés comme une approximation des mécanismes de précipitation et de dissolution pouvant se produire dans les systèmes étudiés.

Enfin, la durabilité d'une couche de résidus cimentés dans un contexte face aux changements climatiques n'a pas été évaluée dans cette étude. Les projections climatiques au Québec prévoient une augmentation de la fréquence et de l'intensité des événements extrêmes, notamment des épisodes de sécheresse, des précipitations abondantes ainsi que des cycles de gel-dégel plus marqués. Ces conditions pourraient avoir des conséquences lors de l'hydratation, mais aussi, accélérer la fissuration et la dégradation de la couche de résidus cimentés et, par conséquent, limiter son efficacité. De plus, dans un contexte de restauration minière, les résidus cimentés sont généralement intégrés à un système de recouvrement multicouche. Une couche de protection permettrait de limiter les variations hydriques, thermiques et l'érosion. La performance d'un dispositif multicouche doit également être évaluée.

CHAPITRE 7 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

L'objectif principal de ce projet était d'évaluer l'efficacité de liants hydrauliques à faible empreinte carbone dans la stabilisation des résidus miniers oxydés et non oxydés réactifs afin de réduire leur potentiel de contamination et de favoriser leur valorisation comme matériaux de recouvrement. Quatre axes de recherche ont été explorés : (i) l'influence des propriétés intrinsèques des résidus miniers pendant l'hydratation des liants et le développement de la matrice cimentaire, (ii) le contrôle de la réactivité des résidus miniers réactifs et (iii) la diminution de la mobilité des contaminants (notamment, As, Cu, Fe, Ni, Pb et Zn) après traitement cimentaire et (iv) le contrôle de la réactivité des résidus miniers réactifs.

Les résultats obtenus démontrent que les propriétés intrinsèques des résidus, notamment, dans l'ordre, leur degré d'oxydation et pH en pâte, leur granulométrie, leur composition minéralogique et chimique minéralogie, exercent une influence majeure sur les mécanismes d'hydratation des liants, les performances hydrogéotechniques des matériaux cimentés qui en résultent et l'efficacité de la stabilisation des contaminants. Les travaux réalisés ont mis en évidence des différences significatives entre les résidus oxydés et les résidus non oxydés réactifs. Pour les résidus oxydés, le liant 20GUL/80GGBFS, s'est révélé particulièrement performant pour les résidus J1, dont le pH en pâte était proche de la neutralité, tandis que le ciment GUL a montré une meilleure efficacité dans les résidus oxydés à pH en pâte acide et présentant un état d'oxydation plus avancé. Le liant GUL semble avoir une meilleure capacité de neutralisation en condition acide que le ciment à base de laitier. L'ajout de 7 % ou 8 % massique de liant a généralement permis d'atteindre les critères visés pour les matériaux de recouvrement cimentés, notamment en une résistance mécanique supérieure à 1000 kPa et une conductivité hydraulique saturée inférieure à 1×10^{-9} m/s. Les analyses minéralogiques et microstructurales ont montré que les performances observées résultent directement des mécanismes d'hydratation développés au sein des matrices cimentaires. Le liant GUL a principalement favorisé la formation d'ettringite à court terme, et ainsi de meilleures résistances dans les premières phases d'hydratation. Le liant à base de laitier a favorisé la formation de gels C-S-H plus denses et généralement plus stables dans les environnements riches en sulfates. Les résultats ont également démontré le rôle déterminant du pH interstitiel dans le contrôle des réactions d'hydratation et de la stabilité des hydrates

cimentaires. Le maintien d'un environnement suffisamment alcalin apparaît essentiel pour assurer la durabilité des performances mécaniques et environnementales des matériaux cimentés.

Pour les résidus réactifs non oxydés, les résultats mettent en évidence les limites du traitement cimentaire conventionnel. Malgré une amélioration initiale des propriétés mécaniques après ajout de ciment, la poursuite de l'oxydation des sulfures entraîne une acidification progressive du milieu, une déstabilisation des hydrates cimentaires et une diminution des performances hydrogéotechniques à long terme. Ainsi, la composition minéralogique et la réactivité des minéraux sulfureux (cinétique de réaction) sont les paramètres ayant une plus grande influence sur le développement de la matrice cimentaire. Les observations microstructurales indiquent que les produits d'hydratation formés ne permettent pas une encapsulation complète des minéraux sulfureux.

Néanmoins, les traitements cimentaires ont permis de réduire la mobilité de plusieurs métaux cationiques, notamment le fer, le plomb, le zinc et le nickel, principalement par des mécanismes de précipitation, d'adsorption et d'encapsulation. Les essais de lixiviation statiques (TCLP, SPLP, CTEU-9) ont montré que l'ajout de liant a permis de diminuer les concentrations en métaux lixiviés sous les seuils réglementaires de la Directive 019 définis pour les effluents. Néanmoins, les critères environnementaux définis pour des eaux de surface ou des matériaux solidifiés n'ont pas toujours été respectés. Enfin, la stabilisation de certains éléments amphotères ou oxyanioniques, tels que l'arsenic et le cuivre, demeure problématique en conditions alcalines. Malgré des résultats de performances hydrogéotechniques différents, aucune formulation n'a montré une meilleure efficacité en termes de performances environnementales.

Dans l'ensemble, les résultats démontrent que le traitement cimentaire des résidus oxydés constitue une avenue prometteuse pour leur valorisation en tant que matériaux de construction dans un contexte de restauration minière. En revanche, pour les résidus réactifs, la stabilisation cimentaire ne peut être envisagée comme une solution autonome.

Au-delà des résultats obtenus, cette recherche met en évidence la nécessité d'adopter une approche intégrée tenant compte simultanément des interactions entre les propriétés intrinsèques des résidus, les mécanismes d'hydratation, les processus d'oxydation et les exigences hydrogéotechniques des couvertures de restauration sur sites miniers. Ces travaux contribuent à

l'avancement des connaissances sur la valorisation des résidus miniers par traitement cimentaire et offrent de nouvelles perspectives pour le développement de solutions de gestion des résidus miniers plus durables, adaptées aux enjeux environnementaux et aux objectifs de transition vers une économie circulaire dans le secteur minier.

Enfin, en raison des différentes limites actuelles des traitements cimentaires étudiés dans le cadre de ce projet, une liste non-exhaustive de recommandations peut être formulée pour de futurs travaux de recherche. Ainsi, il est suggéré de :

- Optimiser les formulations et le dosage en liant, en y ajoutant des activateurs alcalins afin de favoriser le développement d'une matrice plus dense et améliorer l'encapsulation des sulfures;
- Étudier l'influence de la concentration massique en solides initiale de la pâte sur le développement des propriétés hydro-géotechniques;
- Expérimenter des liants émergents à faible empreinte carbone, ainsi que des liants à prise rapide;
- Expérimenter des liants enrichis en fer afin d'améliorer simultanément la stabilisation de l'arsenic et le maintien d'un pH favorable à la stabilité des hydrates;
- Dans le cas des résidus oxydés acides, réaliser un pré-traitement afin de neutraliser l'acidité;
- Utiliser des techniques de caractérisation minéralogique à plus haute résolution, telles que le micro-XANES, afin d'obtenir une cartographie chimique des éléments stabilisés, identifier les phases minérales (hydrates de ciments et précipités), et ainsi contribuer à comprendre davantage les mécanismes de stabilisation;
- Expérimenter des conditions de cure différentes en termes de température (conditions nordiques) et de configuration (couverture multicouches, variation de la profondeur de la nappe phréatique);
- Étudier la stabilité à long terme des résidus cimentés dans d'autres conditions environnementales, incluant des cycles de mouillage-séchage, de gel-dégel.

RÉFÉRENCES

Adrion, A (2026). Analyse du cycle de vie de la stabilisation cimentaire des résidus miniers employée comme méthode de restauration des sites miniers [Mémoire de maîtrise, École de technologie supérieure de Montréal]

Al-Abed, S.R., Jegadeesan, G., Purandare, J., Allen, D., 2006. Arsenic release from iron-rich mineral processing waste: influence of pH and redox potential. *Chemosphere* 66, 775–782. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.030

Al-Abed, S.R., Jegadeesan, G., Purandare, J., Allen, D., 2007. Arsenic release from iron-rich mineral processing waste: effect of pH and aging. *Journal of Hazardous Materials* 144, 601–607. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.067

Al-Abed, S.R., Jegadeesan, G., Purandare, J., Allen, D., 2008. Mechanisms controlling arsenic release from industrial wastes. *Journal of Environmental Engineering* 134, 406–415. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2008)134:5(406)

Ahn, J.S., Song, H., Yim, G.-J., Ji, S.W., Kim, J.-G. (2011). An engineered cover system for mine tailings using a hardpan layer: a solidification/stabilization method for layer and field performance evaluation. J. Hazard. Mater. 197, 153–160.

American Concrete Institute. (2004). ACI manual of concrete practice. Part 3. Farmington Hills, MI.

American Concrete Institute Committee 229. (2013). *Report on Controlled Low-Strength Materials*; ACI Committee: Farmington Hills, MI.

ASTM, D. (2007). Standard test method for measurement of hydraulic conductivity of porous material using a rigid-wall, compaction-mold permeameter. *D5856.*

ASTM, D. (2008). Standard test methods for determination of the soil water characteristic curve for desorption using a hanging column, pressure extractor, chilled mirror hygrometer, and/or centrifuge. *D6836*.

ASTM. (2015). ASTM C143/C143M-12 Standard Test Method for Slump of Hydraulic-Cement Concrete. *Annual Book of ASTM Standards*, 1–4. https://doi.org/10.1520/C0143_C0143M-12

ASTM. (2016). ASTM D5084-16a Standard Test Methods for Measurement of Hydraulic Conductivity of Saturated Porous Materials Using a Flexible Wall Permeameter. *Annual Book of ASTM Standards*.

ASTM. (2021). ASTM C39/C39M-21 Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens. *Annual Book of ASTM Standards*, *04.02*, 1–8. https://doi.org/10.1520/C0039_C0039M-21

ASTM, A. *C150/C150M, ASTM, Standard Specification for Portland Cement C150/C150M, 2019*.

Aubertin, M., J.- F. Ricard, and R. P. Chapuis. (1998). A predictive model for the water retention curve: Application to tailings from hard-rock mines. *Canadian Geotechnical Journal* 35, no. 1: 55–69.

Aubertin, M., Bussière, B., & Bernier, L. (2002). *Environnement et gestion des résidus miniers* (Presses Internationales de Polytechnique, Polytechnique Montréal).

Aubertin, M., Bussière, B., Pabst, T., James, M., & Mbonimpa, M. (2016). Review of the reclamation techniques for acid-generating mine wastes upon closure of disposal sites. In *Geo-chicago 2016* (pp. 343-358).

Baldermann A., Preissegger V., Simìc S., Letofsky-Papst I., Florian Mittermayr F., Dietzel M. (2021). Uptake of aqueous heavy metal ions (Co2+, Cu2+ and Zn2+) by calcium-aluminium-silicate-hydrate gels. Cement and Concrete Research, 147, 106521

Baldermann A., Preissegger V., Dietzel M. (2022). Solubility of C-A-S-H phases with high degree of heavy metal ion substitution. Construction and Building Materials, 327, 126926

Ban, C. C., Ee, T. L., Ramli, M., Akil, H. B. M., & Mo, K. H. (2022). Properties and microstructure of lime kiln dust activated slag-fly ash mortar. *Construction and Building Materials*, *347*, 128518.

Bediako, M., Kevern, J. T., & Amankwah, E. O. (2015). Effect of curing environment on the strength properties of cement and cement extenders. *Materials Sciences and Applications*, *6*(1), 33-39.

Belem T., Benzaazoua M., Bussière B. (2000). Mechanical behaviour of cemented paste backfill. Montréal 2000 : 53e Conférence de la société canadienne de géotechnique, Vol.1

Belem, T., Bussière, B., Benzaazoua, M. (2001). The effect of microstructural evolution on the physical properties of paste backfill. Proceedings of the Tailings and Mine Waste ’01, Fort Collins, Colorado, Balkema, Rotterdam, pp. 365-374.

Belem, T., & Benzaazoua, M. (2008). Design and application of underground mine paste backfill technology. *Geotechnical and Geological Engineering*, *26*, 147-174.

Benzaazoua M., Jacques Ouellet J., Servant S., Newman P., Verburg R. (1999). Cementitious backfill with high sulfur content. Physical, chemical, and mineralogical characterization. Cement and Concrete Research 29 (1999) 719–725

Benzaazoua, M., T. Belem, B. Bussière. (2002). Chemical factors that influence the performance of mine sulphidic paste baclifill. Cement and Concrete Research, 2002. 32(7): p. 1133-1144.

Benzaazoua M., Fall, M. and Belem, T. (2004a) A contribution to understanding the hardening process of cemented pastefill, Minerals Engineering, 2008. Vol. 17-2, pp. 141–152.

Benzaazoua M., Marion, P., Picquet, I., & Bussière, B. (2004b). The use of pastefill as a solidification and stabilization process for the control of acid mine drainage. *Minerals engineering*, *17*(2), 233-243.

Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A. M., & Archambault, M. (2004c). Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environmental geology*, *46*(8), 1086-1101.

Benzaazoua M., Fiset J.-F., Bussière B., Villeneuve M., Plante B. (2006). Sludge recycling within cemented paste backfill: Study of the mechanical and leachability properties. Minerals Engineering 19 (2006) 420–432

Benzaazoua, M., Bussière, B., Demers, I., Aubertin, M., Fried, É., and Blier, A. (2008). Integrated Mine Tailings Management by Combining Environmental Desulphurization and Cemented Paste Backfill: Application to Mine Doyon,Quebec, Canada. Miner. Eng. 21, 330–340. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.11.012

Benzaazoua, M., H. Bouzahzah, Y. Taha, Kormos, L., Kabombo, D., Lessard, F., Bussière, B., Demers, I., M. Kongolo, M. (2017). Integrated environmental management of pyrrhotite tailings at Raglan Mine: Part 1 challenges of desulphurization process and reactivity prediction. *Journal of Cleaner Production* 162, Supplement C: 86–95.

Blowes, D. W., Jambor, J. L., Hanton-Fong, C. J., Lortie, L., & Gould, W. D. (1998). Geochemical, mineralogical and microbiological characterization of a sulphide-bearing carbonate-rich gold-mine tailings impoundment, Joutel, Québec. *Applied Geochemistry*, *13*(6), 687-705.

Bois, D., Poirier, P., Benzaazoua, M., Bussière, B. et Konkolo, M. (2005). A feasability study on the use of désulphurized tailings to control acid drainage. CIM Bulletin, 98 : 78

Bouzahzah, Hassan (2013). Modification et amélioration des tests statiques et cinétiques pour une prédiction fiable du drainage minier acide. (Thèse de doctorat). Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue. Depositum. https://depositum.uqat.ca/id/eprint/578

Bull, A. J. (2019). Temperature dependence of the reactivity of cemented paste backfill [University of Ottawa]. In *Faculty of Engineering, University of Ottawa*. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.06.005

Bussière, B., Aubertin, M., Zagury, G. J., Potvin, R., & Benzaazoua, M. (2005). Principaux défis et pistes de solution pour la restauration des aires d'entreposage de rejets miniers abandonnées. Paper presented at the Symposium 2005 sur l'environnement et les mines.

Bussière, B. 2007. Colloquium 2004: Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposal approaches. *Canadian Geotechnical Journal* 44, no. 9: 1019–1052.

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., & Guittonny, M. (Eds.). (2021). Hard rock mine reclamation: from prediction to management of acid mine drainage. CRC press.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC (CEAEQ), 2012. Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques, MA. 100 - Lix.com. 1.1. http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA100Lixcom11.pdf

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. Détermination du carbone et du soufre : méthode par combustion et dosage par spectrophotométrie infrarouge, MA. 310 – CS 1.0, Rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2013, 8 p.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. Détermination du pH : méthode électrométrique, MA. 100 – pH 1.1, Rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2014, 11 p.

Chen, Q. S., Zhang, Q. L., Fourie, A., Chen, X., & Qi, C. C. (2017). Experimental investigation on the strength characteristics of cement paste backfill in a similar stope model and its mechanism. Construction and Building Materials, 154, 34-43.

Chen, Q.Y., Hills, C.D., Tyrer, M. (2007). Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals. Journal of Hazardous Materials 147, 817–825.

Chen Q.Y., Tyrer M., Hills C.D., Yang X.M., Carey P. (2009). Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. Waste Management 29 (2009) 390–403.

Cochand, M., Molson, J., & Lemieux, J. M. (2019). Groundwater hydrogeochemistry in permafrost regions. *Permafrost and Periglacial Processes*, *30*(2), 90-103.

Costis, S., Coudert, L., Mueller, K., Neculita, C.M., Blais, J.F., 2021. Behaviour of flotation tailings from a rare earth element deposit at high salinity. J. Environ. Manag. 300 (113773) https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113773.

espatta III, C. A. (2008). Dissolved metals and associated constituents in abandoned coal-mine discharges, Pennsylvania, USA. Part 2: Geochemical controls on constituent concentrations. *Applied Geochemistry*, *23*(2), 203-226.

Christidis, G., Paipoutlidi, K., Marantos, I., & Perdikatsis, V. (2020). Determination of amorphous matter in industrial minerals with X-ray diffraction using Rietveld refinement. Bulletin of the Geological Society of Greece. https://doi.org/10.12681/bgsg.20940

Cuppett, J. D., Duncan, S. E., & Dietrich, A. M. (2006). Evaluation of copper speciation and water quality factors that affect aqueous copper tasting response. *Chemical senses*, *31*(7), 689-697.

Das, G. K., & Li, J. (2023). Iron removal as goethite from synthetic laterite leach solutions. *ACS omega*, *8*(13), 11931-11940.

Deschamps T.**,** Benzaazoua M.**,** Bussière B.**,** Belem **B.,** Mbonimpa M., (2006). Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *VertigO - la revue électronique en sciences de l'environnement*. Vol 7 no2, septembre 2006.

Deschamps T., Benzaazoua M., Bussière B., Aubertin M., Belem T. (2008). Microstructural and geochemical evolution of paste tailings in surface disposal conditions. Minerals Engineering 21 (2008) 341–353

Deschamps T., Benzaazoua M., Bussière B., Aubertin M., Bouzahah H., Martin V. (2009). Les effets d'amendements alcalins sur des résidus miniers sulfureux entreposés en surface: Cas des dépôts en pâte. Déchets Sciences et Techniques 54-2: 31-40.

Demers I., Bussière B., Benzaazoua M., Mbonimpa M., Blie A. (2008). Column test investigation on the performance of mono layer covers made of desulphurized tailings to prevent acid mine drainage. Minerals Engineering 21, 317-329.

Demers, I. Bussière B., Mbonimpa M., Benzaazoua M. (2009). Oxygen diffusion and consumption in low-sulphide tailings covers. Can. Geotech. J. 46: 454–469

Demers, I., Bussière, B., Benzaazoua, M., Mbonimpa, M., & Blier, A. (2010). Preliminary optimization of a single-layer cover made of desulfurized tailings: application to the Doyon Mine tailings impoundment. *Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Annual Transactions*, *326*, 21-33.

Demers I., Benzaazoua M., Mbonimpa M., Bouda M., Bois D., Gagnon M. (2015a). Valorisation of Acid Mine Drainage Treatment Sludge as Remediation Component to Control Acid Generation from Mine Wastes, Part 1: Material Characterization and Laboratory Kinetic Testing. Miner Eng 76:109–116

Demers I., Bouda M., Mbonimpa M., Benzaazoua M., Bois D., Gagnon M. (2015b). Valorization of Acid Mine Drainage Treatment Sludge as Remediation Component to Control Acid Generation from Mine Wastes, Part 2: Field Experimentation. Miner Eng 76:117–125 8.

Divet, L. (2001). *Les reactions sulfatiques internes au beton* (Doctoral dissertation, Conservatoire National des Arts et Metiers).

Dobechuk, B., Nichol C., Wilson, G.W., Aubertin, M. (2013). Evaluation of a single-layer desulphurized tailings cover. Canadian Geotechnical Journal, 50 : 777-792

Dold, B. (2010). Basic concepts in environmental geochemistry of sulfidic mine-waste management. *Waste management*, *24*, 173-198

El Khessaimi, Y.; Taha, Y.; Elghali, A.; Mabroum, S.; Hakkou, R.; Benzaazoua, M. (2022). Chapter 2 - Green and low-carbon cement for stabiliza-tion/solidification. In Tsang, D.C.W and Wnag, L. (ed.). Low Carbon Stabilization and Solidification of Hazardous Wastes; Elsevier, 2022; pp. 15–30

Elghali, A. (2018). *Effet de la libération minérale et des oxy-hydroxydes de fer sur le comportement géochimique des rejets miniers sulfureux*. Ecole Polytechnique, Montreal (Canada).

Elghali A., Benzaazoua M., Bussière B., Genty T. (2019a). In Situ Effectiveness of Alkaline and Cementitious Amendments to Stabilize Oxidized Acid-Generating Tailings. Minerals 2019, 9, 314; doi:10.3390/min9050314

Elghali, A., Benzaazoua, M., Bussière, B., Kennedy, C,Parwani, R., Graham, S (2019b). The role of hardpan formation on the reactivity of sulfidic mine tailings: A case study at Joutel mine (Québec). Sci. Total Environ. 2019a, 654, 118–128.

Elghali, A., Benzaazoua, M., Bussière, B., & Genty, T. (2019c). 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., Bouzahzah H.., Abdelmoula M., Dynes J., Jamieson H. (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

EA NEN 7375. (2004). *Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials. Determination of leaching of inorganic components with the diffusion test. The tank test.*

Entwistle, J. A., Hursthouse, A. S., Marinho Reis, P. A., & Stewart, A. G. (2019). Metalliferous mine dust: Human health impacts and the potential determinants of disease in mining communities. Current Pollution Reports, 5, 67-83. https://doi.org/10.1007/s40726-019-00108-5

Elberling, B., Nicholson, R.V., Reardon, E.J. and Tibble, P. (1994) Evaluation of sulphide oxidation rates: laboratory study comparing oxygen fluxes and rates of oxidation product release, Canadian Geotechnical Journal, Vol. 31,pp. 375–383.

Elberling, B. and Nicholson, R.V. (1996) Field determination of sulfide oxidation rates in mine tailings, Water Resources Research, Vol. 32, pp. 1773–1784.

España, J.S., Pamo, E.L., Pastor, E.S., Andrés, J.R., Rubí, J.A.M. (2006). The removal of dissolved metals by hydroxysulphate precipitates during oxidation and neutralization of acid mine waters, Iberian Pyrite Belt. Aquat. Geochem. 12 (3), 269–298.

Fall, M., Benzaazoua, M., & Ouellet, S. (2004). Effect of tailings properties on paste backfill performance. In Proceedings of the 8th International Symposia on Mining with Backfill, Beijing, China (pp. 193-202).

Fall M., Benzaazoua M., S. Ouellet S. (2005). Experimental characterization of the influence of tailings fineness and density on the quality of cemented paste backfill. Minerals Engineering 18 (2005) 41–44.

Fall, M., Adrien, D., Célestin, J. C., Pokharel, M., & Touré, M. (2009). Saturated hydraulic conductivity of cemented paste backfill. Minerals Engineering, 22(15), 1307-1317.

Fall, M., Adrien, D., Célestin, J. C., Pokharel, M., & Touré, M. (2010). A contribution to understanding the effects of curing temperature on the mechanical properties of mine cemented tailings backfill, Engineering Geology, Volume 114, Issues 3–4, 2010, Pages 397-413.

Fredlund, D. G., & Xing, A. (1994). Equations for the soil-water characteristic curve. *Canadian geotechnical journal*, *31*(4), 521-532

Gencel, O., Nodehi, M., Bozkurt, A., Sarı, A., & Ozbakkaloglu, T. (2023). The use of computerized tomography (CT) and image processing for evaluation of the properties of foam concrete produced with different content of foaming agent and aggregate. *Construction and Building Materials*, *399*(July 2022). https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132433

Ghosh, A., Mukiibi, M., & Ela, W. (2004). TCLP underestimates leaching of arsenic from solid residuals under landfill conditions. *Environmental science & technology*, *38*(17), 4677-4682. https://doi.org/10.1021/es034951w

Giljum, S., Maus, V., Sonter, L., Luckeneder, S., Werner, T., Lutter, S., . . . Bebbington, A. (2025). Metal mining is a global driver of environmental change. Nature Reviews Earth & Environment, 6(7), 441-455. https://doi.org/10.1038/s43017-025-00683-w

Godbout, J., Bussière, B., Aubertin, M. et Belem, T. (2007). Evolution of cemented paste backfill saturated hydraulic conductivity at early curing tirne. Proceedings of 60th Canadian Geotechnical Conference and the 8th Joint CGS/IAH-CNC Groundwater Conference, 21-24 October 2007, Ottawa, pp. 2230-2236.

Godbout, J. (2012). Réactivité des remblais miniers cimentés contenant de la pyrrhotite et étude de paramètres d'influence d'importance telles la passivation des surfaces et les propriétés hydrogéologiques (Doctoral dissertation, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue).

Gong, J., Mao, Z., Cao, Z., Huang, X., & Deng, M. (2023). Effect of Different Fineness of Cement on the Autogenous Shrinkage of Mass Concrete under Variable Temperature Conditions. *Materials*, *16*(6), 2367.

Graupner, T., Kassahun, A., Rammlmair, D., Meima, J.A., Kock, D., Furche, M., Fiege, A., Schippers, A., Melcher, F. (2007). Formation of sequences of cemented layers and hardpans within sulfide-bearing mine tailings (mine district Freiberg, Germany). Appl. Geochem. 22, 2486–2508.

Guo B., Liu B., Yang J., Zhang S. (2017). The mechanisms of heavy metal immobilization by cementitious material treatments and thermal treatments: a review. J. Environ. Manag., 193 (2017), pp. 410-422, 10.1016/j.jenvman.2017.02.026

Gustafsson, J.P. (2000). Visual MINTEQ, version 3.1. SLU, Sweden.

Gustafsson, J.P. (2021). Visual MINTEQ – A freeware chemical equilibrium model. Available from: https://vminteq.com

Hamberg, R., Maurice, C., & Alakangas, L. (2018). The formation of unsaturated zones within cemented paste backfill mixtures—effects on the release of copper, nickel, and zinc. *Environmental Science and Pollution Research*, *25*(21), 20809–20822. https://doi.org/10.1007/s11356-018-2222-9

Hotton, G. (2015). Rôle des oxy-hydroxydes de fer dans la génération du Drainage Minier Acide : investigations sur différents rejets et stériles miniers. Rapport de stage

Huminicki, D.M.C., Rimstidt, J.D. (2009). Iron oxyhydroxide coating of pyrite for acid mine drainage control. Applied Geochemistry, Vol.24(9), pp. 1626-1634.

Jambor, J. L., J. E. Dutrizac, L. A. Groat, and M. Raudsepp. 2002. Static tests of neutralization potentials of silicate and aluminosilicate minerals. *Environmental Geology* 43, no. 1–2: 1–17.

Jensen, J. (2003) Aquatic Chemistry. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ.

Jeong D., Lee H. (2010). The effect of Pozzolanic reaction under different curing temperatures in strength development of RPC. The International Conference on Sustainable Building Asia

Jia Y., David Stenman D., Maikitalo M, Maurice C., Ohlander B. (2013). Use of Amended Tailings as Mine Waste Cover. Waste Biomass Valor 4:709–718

Jin F., Al-Tabbaa T. (2014). Evaluation of novel reactive MgO activated slag binder for the immobilisation of lead and zinc. Chemosphere 117 (2014) 285–294

Jouini, M., Rakotonimaro, T. V., Neculita, C. M., Genty, T., & Benzaazoua, M. (2019). Prediction of the environmental behavior of residues from the passive treatment of acid mine drainage. *Applied Geochemistry*, *110*, 104421.

Kalonji Kabambi A., Bussière B., and Demers I. (2017). Hydrogeological behaviour of covers with capillary barrier effects made of mining materials. Geotechnical and Geological Engineering, **35**(3): 1199–1220.

Kalonji-Kabambi A., Bussière B., Demers I. (2020a) Hydrogeochemical Behavior of Reclaimed Highly Reactive Tailings, Part 1: Characterization of Reclamation Materials. *Minerals, 10*: 596.

Kalonji-Kabambi, A., Bussière, B., & Demers, I. (2020b). Hydrogeochemical behavior of reclaimed highly reactive tailings, part 2: Laboratory and field results of covers made with mine waste materials. *Minerals*, *10*(7), 589

Kalonji Kabambi, A., Bussière, B., Demers, I. (2020). Hydrogeochemical behavior of reclaimed highly reactive tailings, Part 2: Laboratory and field results of covers made with mine waste materials. *Minerals*, 2020, 10, 589, doi: 10.3390/min10070589.

Kesimal, A., Ercikdi, B., and Yilmaz, E. (2003). The effect of desliming by sediment-ation on paste backfill performance. Minerals Engineering, 16 (10), 1009-1011.

Kesimal, A., Yilmaz, E., Ercikdi, B., Alp, I., & Deveci, H. (2005). Effect of properties of tailings and binder on the short-and long-term strength and stability of cemented paste backfill. Materials Letters, 59(28), 3703-3709.

Keskin, T., Yilmaz, E., Sari, M., & Kasap, T. (2025). Monitoring of strength and microstructure evolution characteristics of cemented paste backfill incorporating potable and non-potable water using real-time sensors. *Developments in the Built Environment*, 100759.

Kiventerä J., Piekkari K., Isteri V., Ohenoja K., Tanskanen P., Illikainen M. (2019). Solidification/stabilization of gold mine tailings using calcium sulfoaluminate-belite cement. Journal of Cleaner Production 239 (2019) 118008

Kohfahl, C., Graupner, T., Fetzer, C., & Pekdeger, A. (2010). The impact of cemented layers and hardpans on oxygen diffusivity in mining waste heaps A field study of the Halsbrücke lead–zinc mine tailings (Germany). Science of the total environment, 408(23), 5932-5939.

Kosmatka, S. H., Panarese, W. C., & Kerkhoff, B. (2002). *Design and control of concrete mixtures* (Vol. 5420, pp. 60077-1083). Skokie, IL: Portland cement association.

Kurdowski, W. (2014). Special cements. *Cement and Concrete Chemistry*. Springer, pp. 603-659.

Lessard, F., Bussière, B., Côté, J., Benzaazoua, M., Boulanger-Martel, V., & Marcoux, L. (2018). Integrated environmental management of pyrrhotite tailings at Raglan Mine: Part 2 desulphurized tailings as cover material. *Journal of cleaner production*, *186*, 883-893.

Li, L., & Aubertin, M. (2003). A general relationship between porosity and uniaxial strength of engineering materials. Canadian Journal of Civil Engineering, 30(4), 644-658.

Lin, F., & Meyer, C. (2009). Hydration kinetics modeling of Portland cement considering the effects of curing temperature and applied pressure. Cement and Concrete Research, 39(4), 255-265

Lindsay, M. B., Moncur, M. C., Bain, J. G., Jambor, J. L., Ptacek, C. J., & Blowes, D. W. (2015). Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Applied geochemistry*, *57*, 157-177.

Liu, Y., Wu, S., Nguyen, T.A.H., Southam, G., Chan, T.-S., Lu, Y.-R., Huang, L., (2018). Microstructural characteristics of naturally formed hardpan capping sulfidic copper-lead-zinc tailings. Environ. Pollut. 242, 1500–1509.

Lorenzoni, R., Paciornik, S., & Silva, F. A. (2019). Characterization by microcomputed tomography of class G oil well cement paste exposed to elevated temperatures. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *175*(September 2018), 896–904. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.01.022

Mäkitalo, M., Maurice, C., Jia, Y., & Öhlander, B. (2014). Characterization of green liquor dregs, potentially useful for prevention of the formation of acid rock drainage. *Minerals*, *4*(2), 330-344.

Makul, N. (2025). *Dictionary of Concrete Technology*. Singapore: Springer Nature Singapore.

Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., & Roméo, M. (2009). Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *Comptes Rendus. Chimie*, *12*(8), 876-881.

Maqsoud, A., Neculita, C. M., Bussière, B., Benzaazoua, M., & 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.

Maurice, C., Villain, L., & Hargelius, K. (2009). Green liquor dregs for the remediation of abandoned mine tailings: opportunities and limitations. In *Securing the Future & ICARD: 23/06/2009-26/06/2009*. Curran Associates, Inc.

Mbonimpa, M., Aubertin, M., Chapuis, R. P., & Bussière, B. (2002). Practical pedotransfer functions for estimating the saturated hydraulic conductivity. *Geotechnical & Geological Engineering*, *20*(3), 235-259.

Mbonimpa, M., Aubertin, M., Aachib, M., & Bussière, B. (2003). Diffusion and consumption of oxygen in unsaturated cover materials. Canadian Geotechnical Journal, 40(5), 916-932.

Mbonimpa M., Aubertin, M., Bussiere, B. (2011). Oxygen consumption test to evaluate the diffusive flux into reactive tailings: interpretation and numerical assessment. *Canadian Geotechnical Journal*, 48(6): 878–890.

Mejdi M. (2019). Compréhension des mécanismes d'hydratation des ciments composés incorporant de la poudre de verre ou des cendres de boues d'épuration calcinées. Paris, 2019.

MELCCFP. (2025). *Directive 019 sur l'industrie minière – février 2025*. Gouvernement du Québec

MEND. (1989). *MEND report 1.16.1a: Investigation of predictive techniques for acid mine drainage*, ed. Lawrence, R.W., Poling, G.P. and Marchant, P.B. Published by Canmet, Ottawa, ON, Canada.

Mermillod-Blondin R, Benzaazoua M, H. B, Leroux D. (2016). Development and calibration of a reconciliated mineralogy method based on multitechnique analyses: application to acid mine drainage prediction XXVIII International Mineral Processing Congress (IMPC). Québec City.

Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MDDELCC), 2014, Lignes directrices relatives à la valorisation des résidus miniers, Québec, numéros ISBN 978-2-550-72712-5 ,17p.

Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs. (2017). *Règlement sur les matières dangereuses (Q-2, r. 32)*. Éditeur officiel du Québec.

Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques. (2021). *Lignes directrices sur la gestion des matières résiduelles et des sols contaminés traités par stabilisation et solidification*. Gouvernement du Québec.

Ministère des Ressources naturelles et des Forêts. (2025). *Plan de travail 2025–2026 : Restauration des sites miniers abandonnés*. Gouvernement du Québec. https://cdn-contenu.quebec.ca/cdn-contenu/ressources-naturelles/mines/Documents/restauration/PL_travail_2025-2026.pdf (page consultée le 11 mai 2026)

Miranda-Trevino, J. C. (2013). *The importance of thiosalt speciation in the management of tailing pond*, Thèse de doctorat. Memorial University of Newfoundland.

Monteagudo, S.M., Moragues, A., Gálvez, J.C., Casati, M.J., & Reyes, E. (2014). The degree of hydration assessment of blended cement pastes by differential thermal and thermogravimetric analysis. Morphological evolution of the solid phases. *Thermochimica Acta, 592*, 37-51

Nehdi, M., & Tariq, A. (2007). Stabilization of sulphidic mine tailings for prevention of metal release and acid drainage using cementitious materials: a review. *Journal of Environmental Engineering and Science*, *6*(4), 423-436.

Nguyen, T. A., Liu, Y., Wu, S., & Huang, L. (2022). Unravelling in-situ hardpan properties and functions in capping sulfidic Cu-Pb-Zn tailings and forming a duplex soil system cover. *Journal of Hazardous Materials*, *425*, 127943.

Nicholson, R. V., Gillham, R. W.,Reardon, E. J. (1990), Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution.II. Rate control by oxide coatings, Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 54, p.395.

Nordstrom, D. K., Blowes, D. W., & Ptacek, C. J. (2015). Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. Applied Geochemistry, 57, 3-16. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.008

Ouattara, Drissa (2017). Étude expérimentale des propriétés rhéologiques et mécaniques des remblais miniers en pâte cimentés incorporant des superplastifiants. (Thèse de doctorat). Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue. Depositum. *https://depositum.uqat.ca/id/eprint/712*

Ouellet, S., 2006. Mineralogical characterization, microstructural evolution and environmental behaviour of mine cemented paste backfill (in French). Ph.D. Thesis. Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, 311p.

Ouellet, S., Bussière, B., Mbonirnpa, M., Benzaazoua, M. et Aubertin, M. (2006). Reactivity and rnineralogical evolution of an underground mine sulphidic cemented paste backfill. Minerais Engineering 19(5), pp. 407-419.

Ouellet, S., Bussière, B., Aubertin, M., & Benzaazoua, M. (2007). Microstructural evolution of cemented paste backfill: Mercury intrusion porosimetry test results. Cement and Concrete Research, 37(12), 1654-1665.

Panesar D.K., Zhang R. (2020). Performance comparison of cement replacing materials in concrete: Limestone fillers and supplementary cementing materials – A review. Construction and Building Materials 251 (2020) 118866

Pérez-López, R., Cama, J., Nieto, J.M., Ayora, C. (2007). The iron-coating role on the oxidation kinetics of a pyritic sludge doped with fly ash. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71, 1921-1934.

Peyronnard O., Benzaazoua M. (2011a). Alternative by-product based binders for cemented mine backfill: Recipes optimisation using Taguchi method. Minerals Engineering 29 (2012) 28–38

Peyronnard, O., Benzaazoua, M. (2011b). Estimation of the cementitious properties of various industrial by-products for applications requiring low mechanical strength. Resources Conservation and Recycling 56, 22–23.

Piciullo, L., Storrøsten, E. B., Liu, Z., Nadim, F., & Lacasse, S. (2022). A new look at the statistics of tailings dam failures. Engineering Geology, 303, 106657. https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2022.106657

Plante, B. (2010). Évaluation des principaux facteurs d'influence sur la prédiction du drainage neutre contaminé. (Thèse de doctorat). Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue. https://depositum.uqat.ca/id/eprint/31

Plante B., Bussière B., Bouzahzah H., Demers I. et Babacar Kandji E.H. (2015). Revue de littérature en vue de la mise à jour du guide de caractérisation des résidus miniers et du minerai – PU-2013-05-806. Rapport soumis au MDDELCC et disponible sur le site web de BAPE

Portland Cement Association. Kosmatka S.H., Kerkhoff B., W.C. Panarese. (2002). Design and control of concrete mixtures, Portland Cement Association.

Qi C., Fourie A. (2019). Cemented paste backfill for mineral tailings management: Review and future perspectives. Minerals Engineering 144 (2019) 106025

Qoku, E., Bier, T. A., & Westphal, T. (2017). Phase assemblage in ettringite-forming cement pastes: A X-ray diffraction and thermal analysis characterization. *Journal of Building Engineering*, *12*, 37-50.

Quan, H., Yu, H. J., Yang, X., Lv, D. P., Zhu, X., & Li, Y. C. (2022). Long-term stabilization/solidification of arsenic-contaminated sludge by a blast furnace slag-based cementitious material: functions of CaO and NaCl. *Acs Omega*, *7*(36), 32631-32639.

Raven, K. P., Jain, A., & Loeppert, R. H. (1998). Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environmental science & technology*, *32*(3), 344-349.

Reddy, V.A.; Solanki, C.H.; Kumar, S.; Reddy, K.R.; Du, Y.J. (2019). New ternary blend limestone calcined clay cement for solidification/stabilization of zinc contaminated soil. Chemosphere 2019, 235, 308–315.

Rodríguez, L., Gómez, R., Sánchez, V., Villaseñor, J., & Alonso-Azcárate, J. (2018). Performance of waste-based amendments to reduce metal release from mine tailings: One-year leaching behaviour. *J Environ Manage, 209*, 1-8.

Romano, C.G., Mayer, K.U., Jones, D.R., Ellerbroek, D.A., & Blowes, D.W. (2003). Effectiveness of various cover scenarios on the rate of sulfide oxidation of mine tailings. Journal of Hydrology, 271, 171-187

Sahi, A. (2016). Validation expérimentale d'un modèle de sélection optimale des liants dans la fabrication des remblais miniers cimentés [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/2146/

Sarkkinen M., Kujala K., Gehor S. (2019). Efficiency of MgO activated GGBFS and OPC in the stabilization of highly sulfidic mine tailings. Journal of Sustainable Mining 18 (2019) 115–126

Schudel, G., Plante, B., Bussiere, B., Boulanger-Martel, V., & McBeth, J. M. (2023). Sulfide oxidation during the simulated weathering of pyrrhotite-rich tailings: Impacts of freeze-thaw cycles and chloride salinity. *Cold Regions Science and Technology*, *209*, 103802.

Scrivener K.L., Lothenbach B., De Belie N., Gruyaert E., Skibsted J., Snellings R., Vollpracht A. (2015). TC 238-SCM: hydration and microstructure of concrete with SCMs,Mater. Struct. 48 (2015) 835–862.

Scrivener, K.; Martirena, F.; Bishnoi, S.; Maity, S. (2018). Calcined clay limestone cements (LC3). Cem. Concr. Res. 2018, 114, 49–56.

Shieh, C. S. (2001). Criteria of selecting toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) and synthetic precipitation leaching procedure (SPLP) tests to characterize special wastes. *Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management, University of Florida, Report*, 01-2.

Singh, T. S., & Pant, K. K. (2006). Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials. *Journal of hazardous materials*, *131*(1-3), 29-36.

Skibsted J., Snellings R. (2019). Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends. Cement and Concrete Res., 124 (2019), Article 105799, 10.1016/j.cemconres.2019.105799

Sidenko, N. V., & Sherriff, B. L. (2005). The attenuation of Ni, Zn and Cu, by secondary Fe phases of different crystallinity from surface and ground water of two sulfide mine tailings in Manitoba, Canada. *Applied Geochemistry*, *20*(6), 1180-1194.

Skousen, J., J. Renton, H. Brown, et al. 1997. Neutralization potential of overburden samples containing siderite. *Journal of Environmental Quality* 26, no. 3: 673–681.

Sobek, A. A. (1978). Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils. Industrial Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency.

SRK (1991). "Draft Acid Rock Drainage Technical Guide", 1989, BCAMD Task Force. Vol. I et II, Centre de Recherches Minérales, Québec

St-Laurent, S., Burelle, S., Ouellette, H., Bonneau, L., & Larue, M. (2012). *Lignes directrices sur la gestion des matières résiduelles et des sols contaminés traités par stabilisation et solidification*. Développement durable, environnement et parcs Québec.

Su, Z., Chen, Q., Zhang, Q., & Zhang, D. (2019). Recycling lead–zinc tailings for cemented paste backfill and stabilisation of excessive metal. *Minerals*, *9*(11). https://doi.org/10.3390/min9110710

Taha, Yassine (2017). Valorisation des rejets miniers dans la fabrication de briques cuites : Évaluations techniques et environnementale. (Thèse de doctorat). Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue.

Tardif-Drolet, M., Li, L., Pabst, T., Zagury, G. J., Mermillod-Blondin, R. & Genty, T. (2020). Revue de la réglementation sur la valorisation des résidus miniers hors site au Québec. *Environmental Reviews*, *28*(1), 32-44.

Tariq A., Yanful E.-K.. (2013). A review of binders used in cemented paste tailings for underground and surface disposai practices. Journal of Environmental. Management 131 (2013) 138-149

Thomas M., Barcelo L., Blair B., Cail K., Delagrave A., Kazanis Ken., (2012). Lowering the carbon footprint of concrete by reducing the clinker content of cement. Concrete Materials 2012.Transportation research record. 2012, Num 2290, pp 99-104, 6 p.

Thomas M. (2013). Supplementary cementing materials in concrete, CRC press, 2013.

US Environmental Protection Agency (USEPA), 1992. Method 1311: toxicity characteristic leaching procedure, SW-846: Test methods for evaluating solid waste - Physical/Chemical Methods. Washington, D.C. https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1311.pdf (last access July 18, 2019).

US Environmental Protection Agency (USEPA), 1994. Method 1312, synthetic precipitation leaching procedure, SW-846: Test Methods for Evaluating Solid Wastes – Physical/Chemical Methods, Washington, D.C. https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1312.pdf

US Environmental Protection Agency (USEPA), 2012. Method 1313: Liquid-solid partitioning as a function of extract pH using a parallel batch extraction procedure. https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1313.pdf (last access July 09, 2019).

Van Genuchten, M.T. (1980) A Closed Form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils. Soil Science Society of America Journal, 44, 892-898.

Vespa M., Dähn R., Wieland E. (2014). Competition behaviour of metal uptake in cementitious systems: An XRD and EXAFS investigation of Nd- and Zn-loaded 11 Å tobermorite. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, Volumes 70–71, 2014, Pages 32-38

Vongporm, Y. (2008). *Thiosalt behaviour in aqueous media*, Thèse de doctorat. Memorial University of Newfoundland.

Wu, C., Li, J., Lu, Y., & Zhu, D. (2024). The influence of industrial solid waste in conjunction with lepidolite tailings on the mechanical properties and microstructure of cemented backfill materials. *Construction and Building Materials*, *419*, 135422.

Xu, G., Fan, K., Wang, K., & Ning, J. (2022). Paste backfill corrosion mechanisms in chloride and sulfate environments. *Minerals*, *12*(5), 551. https://doi.org/10.3390/min12050551

Yanful, E. K., Samad, M., & Mian, H. (2004). Shallow water cover technology for reactive sulphide tailings management. *Geotechnical News*, *22*(3), 42-51.

Yilmaz O., Unlu K., Cokca E. (2003). Solidification/stabilization of hazardous wastes containing metals and organic contaminants. J. Environ. Eng, 129, 366-376.

Wang, C., Chazallon, C., Braymand, S., & Hornych, P. (2024). Thermogravimetric analysis (TGA) for characterization of self-cementation of recycled concrete aggregates in pavement. *Thermochimica Acta*, *733*, 179680.

Wang X., Wang L., Qi Y., Chen J. (2022). Chapter 15 - Sustainable stabilization/solidification of mine wastes. in Tsang, D.C.W and Wnag, L. (ed.) Low Carbon Stabilization and Solidification of Hazardous Wastes. Elsevier, 2022. pp. 227-242.

Zhang, F., Li, Y., Zhang, J., Gui, X., Zhu, X., & Zhao, C. (2022). Effects of slag-based cementitious material on the mechanical behavior and heavy metal immobilization of mine tailings based cemented paste backfill. *Heliyon*, *8*(9).

Zhao, P., Liu, X., De La Torre, A. G., Lu, L., & Sobolev, K. (2017). Assessment of the quantitative accuracy of Rietveld/XRD analysis of crystalline and amorphous phases in fly ash. Analytical Methods, 9, 2415–2425. https://doi.org/10.1039/c7ay00337d

ANNEXE A REVUE DE LITTÉRATURE COMPLÉMENTAIRE

Tableau A.1 Résumé d'études sur la stabilisation et solidification des résidus miniers par différents liants hydrauliques

Références	Contaminants	Liants hydrauliques	Résultats
Benzaazoua *et al.,* 2006	Résidus miniers très réactifs (23 S%) (environ 40% de sulfure, essentiellement sous forme de pyrite)	GU-HS (50/50) GU-GGBFS (20/80)	Les ciments GU/HS et GU/GGBFS ont pu minimiser efficacement la lixiviation de Zn et de Mn pour des pourcentages de liant de 2%. Les teneurs en Zn et Mn ont diminué considérablement, passant de 0,991 mg/L à des valeurs inférieures à 0,05 mg/L et de 0,75 mg/L à des valeurs inférieures à la détection limite, respectivement. Ces concentrations sont inférieures à la limite de rejet réglementée au Québec.
Choi *et al.,* 2008	Résidus miniers de 3 mines abandonnées et contaminées à l'arsenic	GU	L'ajout de 7,5 % de ciment était optimal pour réduire la mobilité de l'arsenic. Les mécanismes de stabilisation de l'arsenic par le ciment GU ont été l'immobilisation de l'As par précipitation de $Ca_3(AsO_4)^2$, ainsi que la sorption de l'As par les hydrates de ciment.
Coussy *et al.,* 2012	Résidus synthétiques simulés par de la poudre de silice, à laquelle sera ajoutée de l'eau contaminée en As(III) et As (IV).	GU GU-Fly ah	D'après les résultats des différents essais de lixiviation sur des échantillons de remblais miniers, le ciment GU était plus efficace pour stabiliser l'As que le ciment GU-Fly ash. Cela s'explique par la plus faible teneur en chaux des cendres volantes et donc par une plus faible quantité de minéraux porteurs d'As (arséniate de calcium) formés au cours des processus d'hydratation.
Vandyck *et al.,* 2023	Sol contaminé par des métaux lourds (Fe, Ni, Cu, Cd et Hg) provenant d'une ancienne zone d'exploitation minière.	LKD	Différentes proportions de LKD (5, 10, 15 et 20wt%) ont été utilisés comme amendement cimentaire dans le traitement des résidus miniers. 10 wt% de LKD a été reconnu comme suffisant pour stabiliser les sols contaminés et pour respecter les limites de concentrations de métaux lourds stipulées par la FAO/OMS. Une plus grande proportion de LKD (20 wt%) permettait de réduire davantage la mobilité des contaminants.

Tableau A.1 Résumé d'études sur la stabilisation et solidification des résidus miniers par différents liants hydrauliques (suite)

Benzaazoua *et al.,* 2004b	Concentré de sulfure de minerai d'or broyé (60 wt% de sulfure, dont environ 30% de pyrite et 30% d'arsénopyrite)	GU GU-GGBFS Chaux	Les liants GU et GU/GGBFS, ont montré la même efficacité en termes de stabilisation de l'As pour des teneurs en liant de 5wt% et 10wt%. Une plus grande proportion de ciment Portland (20wt%) a permis de réduire davantage la lixiviabilité de l'arsenic, ce qui n'était pas observable avec le ciment à base de GGBFS. Cela s'explique par la teneur plus importante en portlandite du ciment GU, qui a un effet direct sur l'immobilisation de l'arsenic. En effet, la dissolution de la portlandite, produisant des ions Ca^{+}, est couplée à la précipitation des composés d'arsenic (arséniate de calcium) qui immobilisent l'As, libéré par l'oxydation de l'arsénopyrite. Cela a été également confirmé, dans le cas d'un traitement par la chaux (riche en calcium), qui a permis de réduire significativement la mobilité de l'arsenic pour 5wt% et 10wt%.
Yukselen *et al.,* 2001	Sol contaminé par des métaux lourds (Pb (153 mg/kg), Cu (510 mg/kg), Fe (15,3 %), S (14,63 %)) provenant d'une ancienne zone d'extraction minière	GU Chaux	Un pourcentage en liant de 6,5wt%, pour la chaux et le ciment, a permis de réduire la solubilité de Cu, Fe et Pb. Mais l'ajout de chaux s'est montré plus performante en termes de stabilisation. En effet, les résultats des essais TCLP sur des échantillons stabilisés à la chaux, ont permis de réduire la solubilité de Fe, Cu, de 90% et 94%, respectivement, contre 71% et 48% pour les échantillés stabilisés au GU. La concentration de Pb dans les lixiviats, était sous les valeurs limites réglementaires (5mg/L), dans les 2 cas.

ANNEXE B LE TEST T DE STUDENT

La méthode statistique de la distribution t de Student (ou test t de Student), a été utilisée pour analyser la reproductibilité des résultats des essais de lixiviation sur monolithes (TML). Cette méthode vise à confirmer l'hypothèse selon laquelle les résultats des deux analyses sont identiques ou proviennent de la même population. À cette fin, l'équation suivante a été utilisée :

$$t = \frac{\overline{X} - \mu}{\sigma/\sqrt{n}}$$

où ($\overline{X}$) est la moyenne de l'échantillon ; (μ) est la moyenne de la population ; (σ) est l'écart-type de l'échantillon de la population ; et (n) est le nombre de données.

Le test apparié, dérivé du test t de Student, a été utilisé dans cette étude. Ce test compare deux ensembles de données et vise à démontrer que la différence entre les moyennes des deux ensembles de données (μ_1) et (μ_2) est nulle :

$$\mu_1 - \mu_2 = 0$$

Un test bilatéral (ou test t à deux extrémités), incluant un intervalle de confiance de 95 %, a été utilisé dans cette étude sur la base du théorème de Tchebychev. Le test a été réalisé à l'aide de l'équation suivante :

$$t = \frac{|\overline{X}_1 - \overline{X}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}}$$

où, $\overline{X}_1$ et $\overline{X}_2$ sont les moyennes du groupe 1 et du groupe 2, respectivement ;

s_1 et s_2 sont les écarts-types du groupe 1 et du groupe 2, respectivement ;

n_1 et n_2 sont le nombre d'échantillons du groupe 1 et du groupe 2, respectivement.

Si $t_{valeur} > t_{\text{critique}}$ (pour un intervalle de confiance donné, soit 95 % dans cette étude), l'hypothèse nulle stipulant que les résultats des deux analyses sont identiques (ou qu'il n'existe pas de différence statistiquement significative entre les échantillons) est rejetée.

La valeur de $t_{critique}$ pour un intervalle de confiance de 95 % est obtenue à partir des tables statistiques en utilisant le degré de liberté (dl) :

$$dl = n_1 - n_2 - 2$$

ANNEXE C RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES DES ESSAIS DE DIFFUSION D'OXYGÈNE

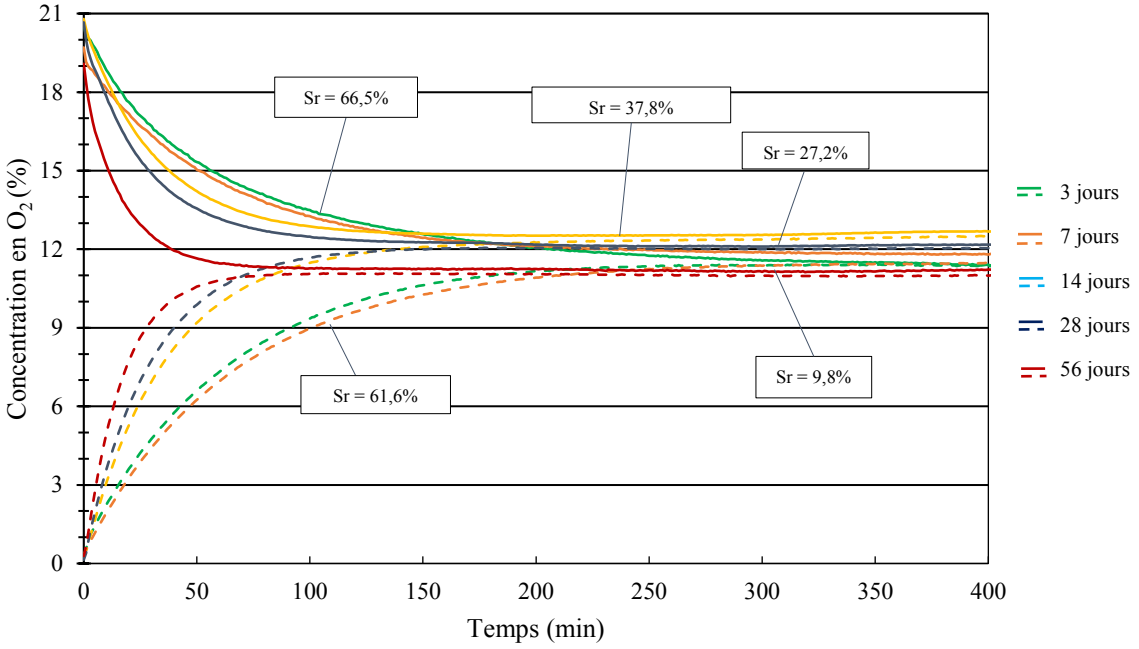


Figure C.1 Évolution de la concentration en O_2 dans les réservoirs de la cellule à diffusion pour l'échantillon J1 - 7%20GUL/80GGBFS durant les essais DO à 3 jours, 7 jours, 14 jours, 28 jours et 56 jours de cure

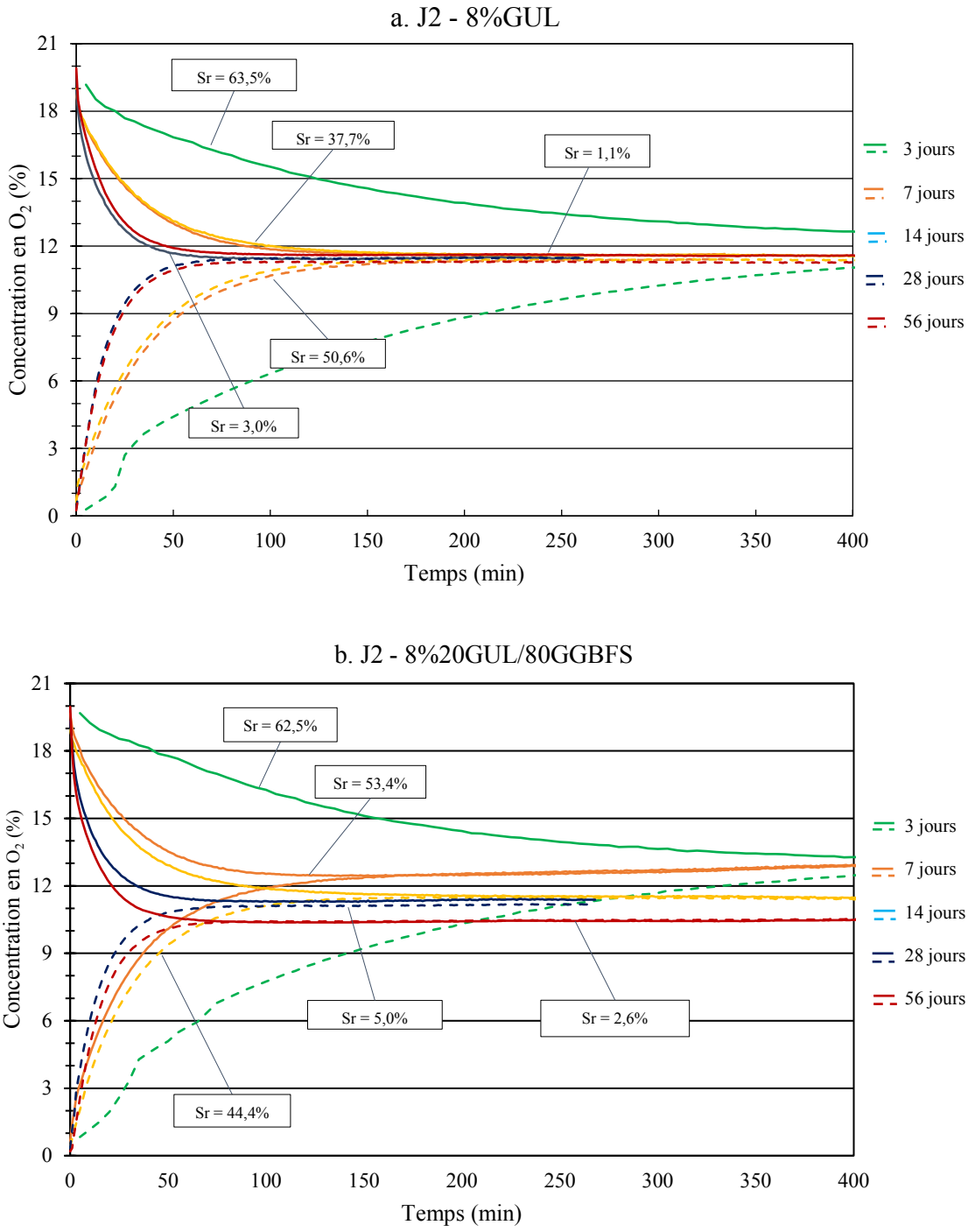


Figure C.2 Évolution de la concentration en O_2 dans les réservoirs des cellules à diffusion pour les échantillons (a) J2 – 8%GUL et (b) J2 – 8%20GUL/80GGBFS (b) durant les essais DO à 3 jours, 7 jours, 14 jours, 28 jours et 56 jours de cure

ANNEXE D RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES DES ANALYSES THERMOGRAVIMÉTRIQUES

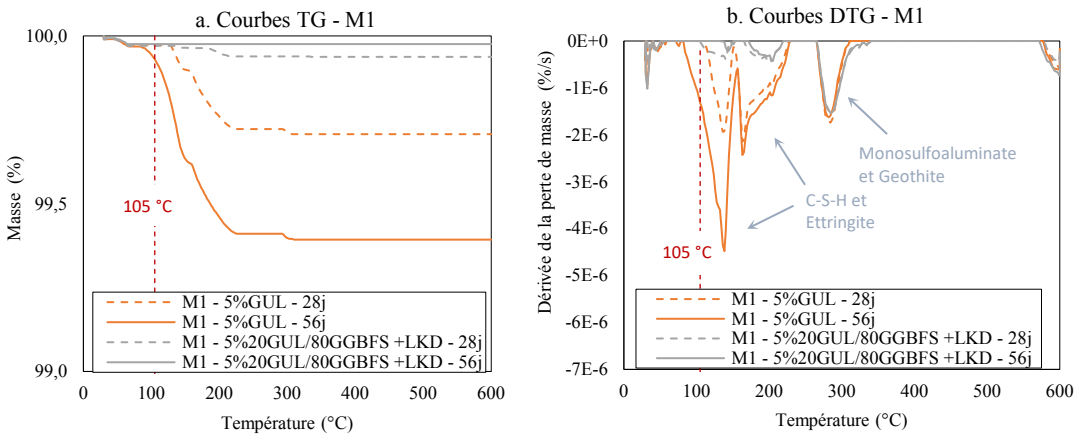


Figure D.1 Courbes TG et DTG des résidus cimentés M1 – 5% GUL et M1 – 5% 20GUL/80GGBFS + LKD après 28 et 56 jours de cure. Les courbes TG et DTG ont été obtenues en soustrayant les signaux ATG des échantillons non traités de ceux des échantillons cimentés

ANNEXE E COFFICIENT DE VARIATION (C_V)

Tableau E.1 Concentrations des métaux dans les lixiviats des échantillons cimentés J1, J2 et M1 après les essais TCLP (mg/L)

		Paramètres physico-chimiques			Métaux (mg/L)																	
Échantillons	**N=2**	**pH**	**Eh (mV)**	**EC (mS/cm)**	**Al (0.008)**	**As (0.008)**	**Ba (0.001)**	**Ca (0.033)**	**Cd (0.001)**	**Co (0.001)**	**Cr (0.001)**	**Cu (0.001)**	**Fe (0.033)**	**K (0.038)**	**Mg (0.003)**	**Mn (0.001)**	**Mo (0.001)**	**Na (0.208)**	**Ni (0.001)**	**Pb (0.002)**	**S (0.008)**	**Zn (0.028)**
J1	5,42	174,8	7,61	0,06	0,04	0,01	1138,5	0,00	0,01	< DL*	< DL*	2,38	0,93	165,25	76,57	< DL*	1627,50	0,04	0,02	820,10	0,02	5,42
	0,01	1,20	0,00	0,00	0,02	0,00	140,71	0,00	0,00	-	-	0,21	0,10	20,72	9,13	-	208,60	0,00	0,00	93,13	0,00	0,01
	Cv (%)	0,26	NA	0,00	4,42	52,53	6,15	12,36	47,14	20,20	-	-	8,93	10,57	12,54	11,92	-	12,82	1,59	7,86	11,36	14,89
J1 - 7% 20GUL/80GGBFS	μ	7,06	223,60	8,78	0,10	0,03	0,19	1838,00	< DL*	0,00	0,001	0,005	0,03	11,53	101,13	0,33	0,00	1596,00	0,01	0,07	948,40	0,05
	σ	0,37	NA	NA	0,01	0,03	0,03	45,25	-	0,00	0,000	0,001	0,03	0,16	22,73	0,42	0,00	33,94	0,02	0,00	66,19	0,01
	Cv (%)	5,21	NA	NA	9,90	135,88	14,79	2,46	-	109,99	0,000	15,713	84,03	1,41	22,48	126,13	0,00	2,13	130,11	0,00	6,98	22,00
J2	μ	4,67	292,10	6,58	0,06	0,01	0,01	914,35	0,00	0,01	< DL*	< DL*	< DL*	0,62	10,36	5,06	0,00	1728,50	0,03	0,08	923,90	< DL*
	σ	0,01	16,97	0,01	0,01	0,00	0,00	69,79	0,00	0,00	-	-	-	0,05	0,71	0,32	0,00	132,23	0,00	0,01	98,36	-
	Cv (%)	0,30	5,81	0,11	11,22	47,14	6,15	7,63	0,00	31,43	-	-	-	8,65	6,83	6,33	0,00	7,65	6,96	6,98	10,65	-
J2 - 8%GUL/	μ	8,72	NA	NA	0,09	0,02	0,07	1602,50	< DL*	0,00	0,01	0,01	0,06	26,80	23,61	0,01	0,01	1595,50	0,02	0,02	767,50	0,03
	σ	2,38	NA	NA	0,05	0,01	0,00	71,42	-	0,00	0,00	0,00	0,02	2,41	1,56	0,01	0,00	102,53	-	-	127,14	0,01
	Cv (%)	27,34	NA	NA	60,70	36,47	1,12	4,46	-	0,00	22,78	0,00	41,43	9,00	6,62	104,45	0,00	6,43	-	-	16,57	32,59
J2 - 8% 20GUL/80GGBFS	μ	5,15	NA	NA	0,25	0,03	0,23	1063,50	0,00	0,01	0,00	0,003	0,03	11,42	39,71	0,87	0,01	1529,50	0,01	0,03	709,20	0,01
	σ	0,02	NA	NA	0,02	0,00	0,00	12,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01	0,21	0,02	0,00	2,12	0,00	0,00	18,17	0,00
	Cv (%)	0,41	NA	NA	6,72	11,67	0,09	1,13	0,00	72,73	49,16	0,00	103,80	0,12	0,52	2,83	47,45	0,14	22,04	0,00	2,56	0,58

Tableau E.1 Concentrations des métaux dans les lixiviats des échantillons cimentés J1, J2 et M1 après les essais TCLP (mg/L) (suite)

M1	μ	4,81	230,60	4,94	0,17	0,04	0,02	184,95	0,0025	0,01	< DL*	0,16	0,44	0,59	3,89	0,08	< DL*	1597,00	0,02	0,08	173,20	0,57
	σ	0,01	4,53	0,04	0,02	0,01	0,00	2,90	0,0007	0,00	-	0,00	0,02	0,04	0,05	0,00	-	15,56	0,00	0,00	2,55	0,02
	Cv (%)	0,15	1,96	0,72	9,59	13,47	13,69	1,57	28,28	15,71	-	1,33	5,13	6,20	1,31	0,91	-	0,97	0,00	0,00	1,47	2,71
M1 - 5% GUL	μ	6,38	NA	NA	0,14	0,04	0,21	1147,00	< DL*	0,00	0,01	0,02	0,34	29,99	16,10	0,12	0,01	1585,00	0,05	0,05	332,60	0,36
	σ	0,21	NA	NA	0,05	0,02	0,01	36,77	-	0,00	0,01	0,00	0,13	1,41	1,47	0,02	0,01	83,44	-	0,02	36,56	0,47
	CV (%)	3,32	NA	NA	38,52	53,73	3,42	3,21	-	0,00	82,47	0,31	39,29	4,72	9,14	17,97	83,39	5,26	-	50,91	10,99	131,01
M1 - 7%GUL	μ	7,92	NA	NA	0,02	0,06	0,11	1070,50	0,00	0,00	0,06	0,03	0,01	23,73	28,90	0,01	0,05	1511,00	0,02	0,01	228,60	0,01
	σ	0,03	NA	NA	0,02	0,00	0,01	48,79	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	4,39	3,37	0,01	0,01	-	0,00	0,02	34,58	0,01
	CV (%)	0,36	NA	NA	79,93	4,36	10,12	4,56	0,00	110,05	17,65	20,16	38,77	18,51	11,67	70,04	21,75	-	9,37	111,86	15,13	66,28
M1 - 7% 20GUL/80GGBFS	μ	6,74	182,10	6,85	0,03	0,01	0,21	839,95	< DL*	< DL*	0,00	0,01	0,09	8,12	34,91	0,41	0,01	1322,50	0,005	0,0010	155,00	0,02
	σ	0,21	NA	NA	0,02	0,01	0,01	110,38	-	-	0,00	0,01	0,00	2,01	2,14	0,03	0,01	3,54	0,00	0,00	16,26	0,00
	Cv (%)	3,04	NA	NA	60,00	141,42	5,74	13,14	-	-	141,42	74,87	0,00	24,74	6,12	7,66	118,79	0,27	109,99	0,00	10,49	0,00

Tableau E.2 Concentrations des métaux dans les lixiviats des échantillons cimentés J1, J2 et M1 après les essais SPLP (mg/L)

		Paramètres physico-chimiques			Métaux (mg/L)																	
Échantillons	**N=2**	**pH**	**Eh (mV)**	**EC (mS/cm)**	**Al (0.008)**	**As (0.008)**	**Ba (0.001)**	**Ca (0.033)**	**Cd (0.001)**	**Co (0.001)**	**Cr (0.001)**	**Cu (0.001)**	**Fe (0.033)**	**K (0.038)**	**Mg (0.003)**	**Mn (0.001)**	**Mo (0.001)**	**Na (0.208)**	**Ni (0.001)**	**Pb (0.002)**	**S (0.008)**	**Zn (0.028)**
J1	µ	7,26	107,30	2,37	0,01	< DL*	0,00	681,90	< DL*	0,00	< DL*	0,001	0,01	0,50	59,38	0,34	< DL*	0,70	0,002	0,004	625,80	0,01
	σ	0,01	8,20	0,02	0,00	-	0,00	1,13	-	0,00	-	0,000	0,00	0,00	0,57	0,02	-	0,00	0,00	0,00	3,32	0,00
	Cv (%)	0,10	7,64	0,90	6,73	-	0,00	0,17	-	0,00	-	0,000	0,00	0,57	0,95	4,59	-	0,71	47,14	70,71	0,53	0,00
J1 - 7% 20GUL/80GGBFS	µ	10,45	NA	NA	0,33	0,004	0,06	991,05	< DL*	0,001	0,01	0,01	0,01	8,06	0,98	0,001	0,004	4,27	0,002	0,004	792,80	< DL*
	σ	0,01	NA	NA	0,01	0,001	0,00	11,67	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	4,74	-
	Cv (%)	0,14	NA	NA	3,45	35,36	3,75	1,18	-	141,42	8,32	7,44	20,20	0,77	0,79	141,42	20,20	0,28	0,00	0,00	0,60	-
J2	µ	3,03	488,05	2,56	1,38	0,01	0,01	682,45	< DL*	0,004	0,001	0,01	0,59	0,45	8,64	4,77	< DL*	0,87	0,03	0,003	607,60	0,03
	σ	0,01	5,44	0,00	0,01	0,00	0,00	4,88	-	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,06	0,03	-	0,02	0,00	0,00	5,09	0,00
	Cv (%)	0,23	1,12	0,00	0,72	28,28	0,00	0,71	-	0,00	141,42	8,32	0,96	7,39	0,65	0,73	-	2,12	0,00	28,28	0,84	8,32
J2 - 8% GUL	µ	10,36	NA	NA	0,36	0,01	0,01	772,15	< DL*	0,00	0,02	0,007	< DL*	16,32	0,16	< DL*	0,01	6,34	0,02	< DL*	670,80	< DL*
	σ	NA	NA	NA	0,00	0,00	0,00	0,64	-	0,00	0,00	0,00	-	0,23	0,00	-	0,00	0,05	0,00	-	8,84	-
	CV (%)	NA	NA	NA	0,80	5,09	1,36	0,08	-	92,50	1,61	1,81	-	1,43	0,59	-	2,06	0,80	1,74	-	1,32	-
J2 - 8% 20GUL/80GGBFS	µ	7,56	NA	NA	0,01	0,01	0,03	706,60	< DL*	0,00	0,01	< DL*	< DL*	7,01	4,82	< DL*	< DL*	4,28	< DL*	< DL*	642,40	< DL*
	σ	0,07	NA	NA	0,00	0,00	0,00	8,34	-	0,00	0,00	-	-	0,21	0,04	-	-	0,07	-	-	7,78	-
	Cv (%)	0,94	NA	NA	14,71	4,88	1,16	1,18	-	16,54	0,62	-	-	3,05	0,91	-	-	1,70	-	-	1,21	-

Tableau E.2 Concentrations des métaux dans les lixiviats des échantillons cimentés J1, J2 et M1 après les essais SPLP (mg/L) (suite)

M1	µ	3,44	398,05	0,90	2,89	< DL*	0,01	163,25	0,002	0,00	< DL*	0,48	1,04	0,28	3,64	0,07	< DL*	0,12	0,01	0,01	156,50	0,61
	σ	0,01	1,48	0,01	0,01	-	0,00	0,64	0,00	0,00	-	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	-	0,01	0,00	0,00	2,76	0,00
	Cv (%)	0,41	0,37	0,86	0,49	-	0,00	0,39	0,00	0,00	-	0,73	1,77	0,51	0,12	0,00	-	5,99	0,00	8,32	1,76	0,81
M1 - 5% GUL	µ	10,17	NA	NA	0,03	0,03	0,02	276,10	< DL*	0,00	0,01	0,02	< DL*	13,20	0,27	< DL*	0,02	2,14	0,002	< DL*	235,30	< DL*
	σ	0,03	NA	NA	0,00	0,00	0,00	2,40	-	0,00	0,00	0,00	-	0,03	0,00	-	0,00	0,03	0,00	-	0,57	-
	Cv (%)	0,28	NA	NA	8,00	6,53	0,00	0,87	-	141,42	12,86	8,32	-	0,21	0,00	-	3,29	1,22	0,00	-	0,24	-
M1 - 7%GUL	µ	11,22	NA	NA	0,90	0,01	0,04	307,45	< DL*	0,00	0,05	0,06	< DL*	17,65	0,08	< DL*	0,09	4,54	0,01	< DL*	220,40	< DL*
	σ	0,01	NA	NA	0,00	0,00	0,00	5,59	-	0,00	0,00	0,00	-	0,37	0,00	-	0,00	0,13	0,00	-	6,29	-
	Cv (%)	0,06	NA	NA	0,23	6,15	9,96	1,82	-	#DIV/0!	1,35	3,63	-	2,08	0,89	-	1,63	2,91	0,00	-	2,86	-
M1 - 7% 20GUL/80GGBFS	µ	11,90	43,90	0,83	0,12	0,03	0,05	193,70	< DL*	0,00	0,00	0,009	< DL*	4,52	0,41	< DL*	0,03	2,31	0,0015	< DL*	135,00	< DL*
	σ	2,09	NA	NA	0,00	0,01	0,00	27,86	-	0,00	0,00	0,00	-	1,25	0,38	-	0,00	1,87	0,00	-	29,42	-
	Cv (%)	17,59	NA	NA	0,58	24,69	3,14	14,38	-	0,00	0,00	31,43	-	27,73	93,00	-	0,00	81,26	47,14	-	21,79	-

Tableau E.3 Concentrations des métaux dans les lixiviats des échantillons cimentés J1, J2 et M1 après les essais CTEU-9 (mg/L)

		Paramètres physico-chimiques			Métaux (mg/L)																
Échantillons	**N=2**	**pH**	**Eh (mV)**	**EC (mS/cm)**	**Al (0.008)**	**As (0.008)**	**Ba (0.001)**	**Ca (0.033)**	**Cd (0.001)**	**Co (0.001)**	**Cr (0.001)**	**Cu (0.001)**	**Fe (0.033)**	**K (0.038)**	**Mg (0.003)**	**Mn (0.001)**	**Mo (0.001)**	**Na (0.208)**	**Ni (0.001)**	**Pb (0.002)**	**S (0.008)**	**Zn (0.028)**
J1	µ	7,37	156,1	81,50	0,122	0,028	0,005	6330	< DL*	0,002	0,006	0,011	0,252	30,95	3015,000	11,450	< DL*	39,500	0,016	< DL*	8845,000	< DL*
	σ	0,08	216,2	20,51	0,002	0,011	0,001	28,284	-	0,000	0,000	0,000	0,006	0,495	35,355	0,212	-	0,424	0,000	-	7,071	-
	Cv (%)	1,15	138,5	25,16	1,746	40,406	15,713	0,447	-	0,000	0,000	0,000	2,530	1,599	1,173	1,853	-	1,074	0,000	-	0,080	-
J1 - 7% 20GUL/80GGBFS	µ	10,36	2,32	30,55	2,080	0,064	0,384	7370	0,002	0,011	0,272	0,486	0,225	259,0	7,105	0,015	0,180	238,000	0,054	0,002	6160,	0,001
	σ	0,01	0,04	21,57	0,014	0,043	0,001	14,142	0,000	0,003	0,002	0,009	0,025	1,414	0,148	0,000	0,001	1,414	0,004	0,000	28,284	0,000
	Cv (%)	0,14	1,83	70,59	0,680	67,927	0,368	0,192	0,000	25,713	0,781	1,893	11,02	0,546	2,090	0,000	0,394	0,594	7,857	0,000	0,459	0,000
J2	µ	2,50	3,61	457,80	17,05	0,01	0,01	683,00	0,00	0,03	0,02	0,05	17,50	3,80	50,40	38,45	0,00	7,87	0,23	0,01	792,50	0,27
	σ	0,01	0,05	0,99	0,21	0,00	0,00	8,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,42	0,04	0,71	0,49	0,00	0,04	0,00	0,00	0,71	0,01
	Cv (%)	0,28	1,37	0,22	1,24	7,44	4,88	1,24	47,14	0,00	3,82	1,55	2,42	1,12	1,40	1,29	35,36	0,54	1,55	6,15	0,09	2,08
J2 - 8% GUL	µ	10,31	2,50	22,35	2,93	0,39	0,10	7485,00	< DL*	0,01	0,89	0,33	0,54	674,00	6,28	0,02	0,39	287,50	0,71	0,03	6580,00	< DL*
	σ	0,11	0,06	34,86	0,00	0,02	0,00	63,64	-	0,01	0,01	0,00	0,22	4,24	0,03	0,01	0,00	0,71	0,00	0,00	219,20	-
	CV (%)	1,03	2,26	155,97	0,00	5,38	2,72	0,85	-	47,14	1,59	0,44	41,10	0,63	0,45	41,59	1,09	0,25	0,10	0,00	3,33	-
J2 - 8% 20GUL/80GGBFS	µ	7,69	2,39	148,05	0,11	0,22	0,40	7310,0	0,00	0,00	0,10	0,03	0,32	216,50	215,50	0,02	0,11	126,00	0,02	0,07	5860,00	< DL*
	σ	0,16	0,01	79,13	0,02	0,01	0,01	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,71	6,36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,07	-
	Cv (%)	2,12	0,59	53,44	20,74	5,81	2,30	0,0	0,00	0,00	1,36	16,23	30,40	0,33	2,95	31,93	0,00	0,00	22,81	2,11	0,12	-

Tableau E.3 Concentrations des métaux dans les lixiviats des échantillons cimentés J1, J2 et M1 après les essais CTEU-9 (mg/L) (suite)

M1	μ	2,90	2,74	401,40	316,50	0,10	0,03	6710,0	0,27	0,41	0,06	58,55	124,00	4,68	338,50	6,63	0,01	9,89	0,32	0,44	6870,00	81,20
	σ	0,02	0,00	1,70	0,71	0,00	0,00	28,3	0,00	0,01	0,01	0,07	5,66	0,40	2,12	0,00	0,00	0,87	0,01	0,00	42,43	0,14
	Cv (%)	0,73	0,00	0,42	0,22	1,43	2,24	0,4	0,52	1,54	10,35	0,12	4,56	8,46	0,63	0,00	0,00	8,80	2,24	1,12	0,62	0,17
M1 - 5% GUL	μ	10,25	2,27	83,35	0,06	0,03	0,05	717,0	< DL*	0,00	0,05	0,11	0,04	26,20	0,21	0,002	0,19	6,43	0,01	0,002	567,00	< DL*
	σ	0,04	0,03	97,09	0,00	0,00	0,00	24,0	-	0,00	0,00	0,01	0,00	0,71	0,00	0,00	0,00	0,47	0,00	0,00	8,49	-
	Cv (%)	0,35	1,25	116,48	6,15	2,48	1,46	3,4	-	0,00	1,46	8,00	3,82	2,70	1,69	47,14	2,22	7,26	5,24	0,00	1,50	-
M1 - 7%GUL	μ	10,73	2,46	-8,10	0,15	0,02	0,06	700,0	< DL*	0,00	0,23	0,18	0,07	102,00	0,38	0,002	0,47	29,25	0,03	0,002	582,00	< DL*
	σ	0,00	0,01	12,59	0,00	0,00	0,00	0,0	-	0,00	0,01	0,01	0,00	1,41	0,04	0,00	0,01	1,06	0,00	0,00	18,38	-
	Cv (%)	0,00	0,29	-155,39	0,48	17,68	2,36	0,0	-	0,00	4,96	3,47	2,02	1,39	10,53	47,14	2,54	3,63	4,16	0,00	3,16	-
M1 - 7% 20GUL/80GGBFS	μ	10,08	2,30	3,35	0,663	0,366	0,452	7760,0	0,001	0,010	0,119	0,660	0,410	163,500	4,255	0,018	2,030	86,450	0,036	0,002	6350,000	0,001
	σ	0,03	0,06	3,32	0,032	0,026	0,001	424,3	0,000	0,001	0,015	0,160	0,012	7,778	0,035	0,006	0,057	0,636	0,001	0,000	381,838	0,000
	Cv (%)	0,28	2,77	99,21	4,803	7,158	0,157	5,5	0,000	7,443	12,531	24,213	2,935	4,757	0,831	31,427	2,787	0,736	1,992	0,000	6,013	0,000

Tableau E.4 Concentrations des métaux dans les lixiviats des échantillons cimentés R1 après les essais TCLP (mg/L)

		Paramètres physico-chimiques			Métaux (mg/L)																	
Échantillons	**N=2**	**pH**	**Eh (mV)**	**EC (mS/cm)**	**Al (0.008)**	**As (0.008)**	**Ba (0.001)**	**Ca (0.033)**	**Cd (0.001)**	**Co (0.001)**	**Cr (0.001)**	**Cu (0.001)**	**Fe (0.033)**	**K (0.038)**	**Mg (0.003)**	**Mn (0.001)**	**Mo (0.001)**	**Na (0.208)**	**Ni (0.001)**	**Pb (0.002)**	**S (0.008)**	**Zn (0.028)**
R1	μ	4,9	208,1	5,20	0,288	0,046	0,083	180,20	0,006	0,166	0,057	0,525	7,340	13,17	44,825	1,497	0,002	1579,0	11,295	0,043	65,6	0,083
	σ	0,04	0,21	0,03	0,021	0,001	0,004	6,788	0,002	0,012	0,006	0,046	0,528	0,707	1,916	0,064	0,001	73,539	0,530	0,013	3,090	0,003
	CV (%)	0,71	0,10	0,54	7,13	1,55	4,29	3,77	38,57	7,26	11,26	8,76	7,19	5,37	4,27	4,25	70,71	4,66	4,70	29,60	4,71	3,41
R1 - 5% 20GUL/80SGGBFS	μ	5,62	193,00	6,84	0,336	< DL*	0,347	751,500	0,001	0,070	0,004	0,766	0,218	13,80	58,500	3,270	0,004	1405,000	3,345	0,012	279,0	0,056
	σ	0,01	0,71	0,06	0,017	-	0,043	16,263	0,000	0,001	0,003	0,013	0,001	0,283	0,990	0,057	0,002	49,497	0,064	0,008	0,707	0,008
	CV (%)	0,13	0,37	0,93	5,05	-	12,45	2,16	0,00	1,02	70,71	1,66	0,65	2,05	1,69	1,73	60,61	3,52	1,90	67,64	0,25	15,15
R1 - 7% 20GUL/80GGBFS	μ	6,13	217,55	7,11	0,09	0,03	0,44	1001,0	< DL*	0,03	0,00	0,16	< DL*	16,20	74,34	3,74	0,01	1529,00	2,64	0,02	339,40	0,01
	σ	0,01	30,62	0,13	0,00	0,00	0,05	135,76	-	0,00	0,00	0,00	-	3,68	10,37	0,36	0,00	224,86	0,30	0,02	48,37	0,00
	CV (%)	0,23	14,07	1,89	1,64	0,00	10,71	13,56	-	11,31	0,00	0,91	-	22,70	13,95	9,51	0,00	14,71	11,27	111,65	14,25	0,00
R1 - 7% GUL	μ	7,105	NA	NA	0,06	0,01	0,06	1320,5	< DL*	0,01	0,00	0,77	0,13	18,66	70,24	0,23	0,02	1561,50	0,84	0,01	726,00	0,02
	σ	0,021	NA	NA	0,03	0,01	0,00	16,26	-	0,01	0,00	0,03	0,12	0,25	0,47	0,01	0,00	16,26	0,01	0,01	18,17	0,01
	CV (%)	0,298	NA	NA	42,09	82,78	2,68	1,23	-	74,98	9,66	3,89	93,89	1,36	0,66	2,32	4,77	1,04	1,19	39,13	2,50	48,56

Tableau E.5 Concentrations des métaux dans les lixiviats des échantillons cimentés R1 après les essais SPLP (mg/L)

		Paramètres physico-chimiques			Métaux (mg/L)																
Échantillons	**N=2**	**pH**	**Eh (mV)**	**EC (mS/cm)**	**Al (0.008)**	**As (0.008)**	**Ba (0.001)**	**Ca (0.033)**	**Cd (0.001)**	**Co (0.001)**	**Cr (0.001)**	**Cu (0.001)**	**Fe (0.033)**	**K (0.038)**	**Mg (0.003)**	**Mn (0.001)**	**Mo (0.001)**	**Na (0.208)**	**Ni (0.001)**	**Pb (0.002)**	**S (0.008)**	**Zn (0.028)**
R1	μ	8,38	69,55	0,51	0,009	0,002	0,007	47,125	< DL*	0,001	0,001	0,002	0,012	5,972	8,030	0,003	0,002	37,005	0,007	0,004	66,280	0,001
	σ	0,11	13,36	0,00	0,002	0,003	0,000	0,247	-	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,034	0,001	0,001	0,163	0,000	0,000	2,489	0,000
	CV (%)	1,35	19,22	0,41	26,976	121,688	1,992	0,525	-	23,570	76,150	55,711	0,000	0,024	0,423	16,638	53,033	0,439	2,050	1,746	3,755	23,570
R1 - 5% 20GUL/80GGBFS	μ	9,70	62,75	1,39	0,275	0,001	0,034	311,000	< DL*	0,000	0,004	0,010	< DL*	6,725	3,505	< DL*	0,002	29,200	0,002	0,001	370,500	< DL*
	σ	0,01	8,84	0,00	0,001	0,001	0,000	1,414	-	0,000	0,000	0,001	-	0,007	0,007	-	0,000	0,000	0,000	0,000	2,121	-
	CV (%)	0,07	14,09	0,31	0,258	141,421	0,000	0,455	-	#DIV/0!	0,000	7,443	-	0,105	0,202	-	0,000	0,000	0,000	0,000	0,573	-
R1 - 7% 20GUL/80GGBFS	μ	10,60	-10,00	1,34	0,83	0,01	0,05	290,25	< DL*	0,00	0,01	0,01	< DL*	8,03	0,84	< DL*	0,00	22,93	0,0010	0,005	414,50	< DL*
	σ	0,02	0,99	0,02	0,01	0,00	0,00	0,78	-	0,00	0,00	0,00	-	0,03	0,01	-	0,00	0,23	0,00	0,01	58,90	-
	CV (%)	0,20	-9,90	1,27	1,36	56,57	8,66	0,27	-	141,42	0,00	0,00	-	0,37	1,43	-	0,00	0,99	0,00	141,42	14,21	-
R1 - 7% GUL	μ	11,00	NA	NA	1,74	0,0010	0,02	515,15	< DL*	0,00	0,03	0,01	0,01	10,76	0,15	< DL*	0,01	15,25	0,0010	< DL*	> 1000	< DL*
	σ	0,00	NA	NA	0,01	0,00	0,00	4,31	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	-	0,00	0,15	0,00	-	-	-
	CV (%)	0,00	NA	NA	0,65	0,00	0,00	0,84	-	141,42	0,00	9,43	38,57	0,53	1,41	-	0,00	0,97	0,00	-	-	-

Tableau E.6 Concentrations des métaux dans les lixiviats des échantillons cimentés R1 après les essais CTEU-9 (mg/L)

		Paramètres physico-chimiques			Métaux (mg/L)																	
Échantillons	**N=2**	**pH**	**Eh (mV)**	**EC (mS/cm)**	**Al (0.008)**	**As (0.008)**	**Ba (0.001)**	**Ca (0.033)**	**Cd (0.001)**	**Co (0.001)**	**Cr (0.001)**	**Cu (0.001)**	**Fe (0.033)**	**K (0.038)**	**Mg (0.003)**	**Mn (0.001)**	**Mo (0.001)**	**Na (0.208)**	**Ni (0.001)**	**Pb (0.002)**	**S (0.008)**	**Zn (0.028)**
R1	μ	8,00	2,00	123,50	0,010	0,005	0,034	215,500	< DL*	< DL*	0,000	0,004	0,024	28,350	57,450	0,031	0,008	189,000	0,059	0,002	356,500	< DL*
	σ	0,18	0,01	77,07	0,001	0,001	0,001	0,707	-	-	0,000	0,001	0,005	0,212	0,495	0,001	0,001	1,414	0,001	0,001	19,092	-
	CV (%)	2,21	0,39	62,41	7,443	15,713	2,111	0,328	-	-	#DIV/0!	20,203	21,063	0,748	0,862	2,318	9,428	0,748	1,209	47,140	5,355	-
R1 - 5% 20GUL/80GGBFS	μ	9,54	6,26	111,00	0,152	0,005	0,073	698,000	0,001	0,001	0,012	0,037	0,017	30,500	8,830	0,001	0,023	154,000	0,010	0,002	911,000	0,002
	σ	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	CV (%)	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
R1 - 7% 20GUL/80GGBFS	μ	10,87	3,11	2,40	0,488	0,002	0,120	796	0,001	< DL*	0,033	0,024	0,062	42,200	0,490	0,004	0,012	164,000	0,001	0,002	0,000	0,001
	σ	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	-	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	CV (%)	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	-	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
R1 - 7% GUL	μ	8,00	2,00	123,50	0,010	0,005	0,034	215,500	< DL*	< DL*	0,000	0,004	0,024	28,350	57,450	0,031	0,008	189,000	0,059	0,002	356,500	< DL*
	σ	0,18	0,01	77,07	0,001	0,001	0,001	0,707	-	-	0,000	0,001	0,005	0,212	0,495	0,001	0,001	1,414	0,001	0,001	19,092	-
	CV (%)	2,21	0,39	62,41	7,443	15,713	2,111	0,328	-	-	#DIV/0!	20,203	21,063	0,748	0,862	2,318	9,428	0,748	1,209	47,140	5,355	-

ANNEXE F RÉSULTATS DES SIMULATIONS PAR VISUAL MINTEQ

Tableau F.1 Résultats des simulations Visual MINTEQ des essais SPLP réalisés sur les échantillons cimentés J1, J2 et M1

Échantillons	Éléments chimiques	Minéraux	Formulation des minéraux
J1	Al	Diaspore	AlO(OH)
		Boehmite	AlO(OH)
		Gibbsite	$Al(OH)_3$
		Alumina	$Al_2O_3(s)$
	Cu	Cupric Ferrite	$CuFe_2O_4$
		Cuprous Ferrite	$CuFeO_2$
		Tenorite	CuO
	Fe	Ferrihydrite	$Fe_5HO_8{\cdot}4H_2O$
		Goethite	FeO(OH)
		Hematite	Fe_2O_3
		Hercynite	$FeAl_2O_4$
		Lepidocrocite	γ-FeO(OH)
		Magnesioferrite	$MgFe_2O_4$
		Maghemite	γ- Fe_2O_3
		Magnetite	Fe_3O_4
	SO_4^{2-}	Anhydrite	$CaSO_4$
		Alunite	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
		Basaluminite	$Al_4(OH)\ 10SO_4(s)$
		Gypsum	$CaSO_4{\cdot}2H_2O$
		K-Jarosite	$K^+Fe_3^{+3}(OH^-)_6(SO_4^{2-})^2$

Tableau F.1 Résultats des simulations Visual MINTEQ des essais SPLP réalisés sur les échantillons cimentés J1, J2 et M1 (suite)

J1 - 7%20GUL/80GGBFS	Al	Diaspore	AlO(OH)
		Gibbsite	$Al(OH)_3$
	Cu	Brochantite	$Cu_4(SO_4)(OH)_6$
		Copper hydroxide	Cu(OH)2(s)
		Cupric Ferrite	$CuFe_2O_4$
		Cuprous Ferrite	$CuFeO_2$
		Langite	$Cu_4(SO_4)(OH)_6 \cdot 2H_2O$
		Tenorite	CuO
	Fe	Ferrihydrite	$Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$
		Goethite	FeO(OH)
		Hematite	Fe_2O_3
		Lepidocrocite	γ-FeO(OH)
		Magnesioferrite	$MgFe_2O_4$
		Maghemite	γ- Fe_2O_3
		Magnetite	Fe_3O_4
	Mn	Bixbyite	$(Mn^{3+},Fe^{3+})_2O_3$.
		Hausmannite	Mn_3O_4
		Manganite	MnO(OH)
		Pyrolusite	MnO_2
	Pb	Lead(II) hydroxyde	$Pb(OH)_2$
	SO_4^{2-}	Anhydrite	$CaSO_4$
		Ettringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3 \cdot (OH)_{12} \cdot 26 H_2O$
		Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
J2	SO_4^{2-}	Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Tableau F.1 Résultats des simulations Visual MINTEQ des essais SPLP réalisés sur les échantillons cimentés J1, J2 et M1 (suite)

J2 - 8%GUL	Al	Diaspore	AlO(OH)
	Cu	Cupric Ferrite	$CuFe_2O_4$
		Cuprous Ferrite	$CuFeO_2$
		Tenorite	CuO
	Fe	Ferrihydrite	$Fe_5HO_8{\cdot}4H_2O$
		Goethite	FeO(OH)
		Hematite	Fe_2O_3
		Lepidocrocite	γ-FeO(OH)
		Magnesioferrite	$MgFe_2O_4$
		Maghemite	γ- Fe_2O_3
		Magnetite	Fe_3O_4
	SO_4^{2-}	Gypsum	$CaSO_4{\cdot}2H_2O$
		Ettringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3{\cdot}(OH)_{12}{\cdot}26H_2O$
J2 - 8%20GUL/GGBFS	Al	Boehmite	AlO(OH)
		Diaspore	AlO(OH)
		Gibbsite	$Al(OH)_3$
	Cu	Cupric Ferrite	$CuFe_2O_4$
		Cuprous Ferrite	$CuFeO_2$
	Fe	Ferrihydrite	$Fe_5HO_8{\cdot}4H_2O$
		Goethite	FeO(OH)
		Hematite	Fe_2O_3
		Hercyanite	$FeAl_2O_4$
	Mn	Lepidocrocite	γ-FeO(OH)
		Magnesioferrite:	$MgFe_2O_4$
		Maghemite	γ- Fe_2O_3
		Magnetite	Fe_3O_4
M1	Cu	Cuprous Ferrite	$CuFeO_2$

Tableau F.1 Résultats des simulations Visual MINTEQ des essais SPLP réalisés sur les échantillons cimentés J1, J2 et M1 (suite)

M1 - 5%GUL	Cu	Copper hydroxide	$Cu(OH)_2$
		Cupric Ferrite	$CuFe_2O_4$
		Cuprous Ferrite	$CuFeO_2$
		Tenorite	CuO
	Fe	Ferrihydrite	$Fe_5HO_8{\cdot}4H_2O$
		Goethite	FeO(OH)
		Hematite	Fe_2O_3
		Lepidocrocite	γ-FeO(OH)
		Magnesioferrite	$MgFe_2O_4$
		Maghemite	γ- Fe_2O_3
		Magnetite	Fe_3O_4
	Pb	Lead(II) hydroxyde	$Pb(OH)_2$
M1 - 7%GUL	Al	Diaspore	AlO(OH)
	Cu	Cupric Ferrite	$CuFe_2O_4$
		Cuprous Ferrite	$CuFeO_2$
		Tenorite	CuO
	Fe	Ferrihydrite	$Fe_5HO_8{\cdot}4H_2O$
		Goethite	FeO(OH)
		Hematite	Fe_2O_3
		Lepidocrocite	γ-FeO(OH)
		Magnesioferrite	$MgFe_2O_4$
		Maghemite	γ- Fe_2O_3
		Magnetite	Fe_3O_4
	Mn	Bixbyite	$(Mn^{3+},Fe^{3+})_2O_3$
		Hausmannite	Mn_3O_4
		Manganite	MnO(OH)
		Pyrolusite	MnO_2
		Birnessite	MnO_6
	Ni	Nickel hydroxyde	$Ni(OH)_2$
	Pb	Lead(II) hydroxyde	$Pb(OH)_2$
	SO_4^{2-}	Ettringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3{\cdot}(OH)_{12}{\cdot}26H_2O$

Tableau F.1 Résultats des simulations Visual MINTEQ des essais SPLP réalisés sur les échantillons cimentés J1, J2 et M1 (suite)

M1 - 7%20GUL/80GGBFS	Cu	Cupric Ferrite	$CuFe_2O_4$
		Cuprous Ferrite	$CuFeO_2$
		Tenorite	CuO
	Fe	Ferrihydrite	$Fe_5HO_8{\cdot}4H_2O$
		Goethite	$FeO(OH)$
		Hematite	Fe_2O_3
		Lepidocrocite	γ-$FeO(OH)$
		Magnesioferrite	$MgFe_2O_4$
		Maghemite	γ- Fe_2O_3
		Magnetite	Fe_3O_4
	Mn	Bixbyite	$(Mn^{3+},Fe^{3+})_2O_3$
		Hausmannite	Mn_3O_4
		Manganite	$MnO(OH)$
		Pyrolusite	MnO_2
		Birnessite	MnO_6
		Brucite	$Mg(OH)_2$
	SO_4^{2-}	Ettringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3{\cdot}(OH)_{12}{\cdot}26$ H_2O

Tableau F.2 Résultats des simulations Visual MINTEQ des essais CTEU-9 réalisés sur les échantillons cimentés J1, J2 et M1 (suite)

Échantillons	Éléments chimiques	Minéraux	Formulation des minéraux
J1	Al	Diaspore	AlO(OH)
		Boehmite	AlO(OH)
		Gibbsite	$Al(OH)_3$
	Cu	Cupric Ferrite	$CuFe_2O_4$
		Cuprous Ferrite	$CuFeO_2$
	Fe	Ferrihydrite	$Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$
		Goethite	FeO(OH)
		Hematite	Fe_2O_3
		Hercynite	$FeAl_2O_4$
		Lepidocrocite	γ-FeO(OH)
		Magnesioferrite	$MgFe_2O_4$
		Maghemite	γ- Fe_2O_3
		Magnetite	Fe_3O_4
	SO_4^{2-}	Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Tableau F.2 Résultats des simulations Visual MINTEQ des essais CTEU-9 réalisés sur les échantillons cimentés J1, J2 et M1 (suite)

J1 - 7%20GUL/80GGBFS	Al	Diaspore	AlO(OH)
	Cu	Cupric Ferrite	$CuFe_2O_4$
		Cuprous Ferrite	$CuFeO_2$
		Tenorite	CuO
	Fe	Ferrihydrite	$Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$
		Goethite	FeO(OH)
		Hematite	Fe_2O_3
		Lepidocrocite	γ-FeO(OH)
		Magnesioferrite	$MgFe_2O_4$
		Maghemite	γ- Fe_2O_3
		Magnetite	Fe_3O_4
	Mn	Bixbyite	$(Mn^{3+},Fe^{3+})_2O_3$
		Hausmannite	Mn_3O_4
		Manganite	MnO(OH)
		Pyrolusite	MnO_2
		Birnessite	MnO_6
	Pb	Lead(II) hydroxyde	$Pb(OH)_2(s)$
	SO_4^{2-}	Ettringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3 \cdot (OH)_{12} \cdot 26 H_2O$
		Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
J2	SO_4^{2-}	Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Tableau F.2 Résultats des simulations Visual MINTEQ des essais CTEU-9 réalisés sur les échantillons cimentés J1, J2 et M1 (suite)

J2 - 8%GUL	Al	Boehmite Diaspore Gibbsite	AlO(OH) AlO(OH) $Al(OH)_3$
	As	Calcium arsenate	$Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O(s)$
	Cu	Brochantite Copper hydroxide Cupric Ferrite Cuprous Ferrite Langite Tenorite	$Cu_4(SO_4)(OH)_6$ $Cu(OH)_2(s)$ $CuFe_2O_4$ $CuFeO_2$ $Cu_4(SO_4)(OH)_6 \cdot 2H_2O$ CuO
	Fe	Ferrihydrite Goethite Hematite Lepidocrocite Magnesioferrite: Maghemite Magnetite	$Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$ FeO(OH) Fe_2O_3 γ-FeO(OH) $MgFe_2O_4$ γ-Fe_2O_3 Fe_3O_4
	Mn	Bixbyite Hausmannite Manganite Pyrolusite	$(Mn^{3+},Fe^{3+})_2O_3$ Mn_3O_4 MnO(OH) MnO_2
	Ni	Nickel hydroxyde	$Ni(OH)_2$ ©
	Pb	Lead(II) hydroxyde	$Pb(OH)_2(s)$
	SO_4^{2-}	Anhydrite Gypsum Ettringite	$CaSO_4$ CaSO $2H_2O$ $Ca_6Al_2(SO_4)_3 \cdot (OH)_{12} \cdot 26 H_2O$

Tableau F.2 Résultats des simulations Visual MINTEQ des essais CTEU-9 réalisés sur les échantillons cimentés J1, J2 et M1 (suite)

J2 - 8%20GUL/GGBFS	Al	Boehmite	$AlO(OH)$
		Diaspore	$AlO(OH)$
		Gibbsite	$Al(OH)_3$
	Cu	Brochantite	$Cu_4(SO_4)(OH)_6$
		Copper hydroxide	$Cu(OH)_2(s)$
		Cupric Ferrite	$CuFe_2O_4$
		Cuprous Ferrite	$CuFeO_2$
		Langite	$Cu_4(SO_4)(OH)_6 \cdot 2H_2O$
		Tenorite	CuO
	Fe	Iron Hydroxide	$Fe_3(OH)_8(s)$
		Ferrihydrite	$Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$
		Goethite	$FeO(OH)$
		Hematite	Fe_2O_3
		Hercyanite	$FeAl_2O_4$
		K-Jarosite	$K^+Fe_3^{+3}(OH^-)_6(SO_4^{2-})^2$
		Lepidocrocite	γ-$FeO(OH)$
		Magnesioferrite:	$MgFe_2O_4$
		Maghemite	γ-Fe_2O_3
		Magnetite	Fe_3O_4
	SO_4^{2-}	Anhydrite	$CaSO_4$
		Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Tableau F.2 Résultats des simulations Visual MINTEQ des essais CTEU-9 réalisés sur les échantillons cimentés J1, J2 et M1 (suite)

M1	Cu	Cuprous Ferrite	Cu^{2+}-bearing
	SO_4^{2-}	Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
M1 - 5%GUL	Al	Diaspore	$AlO(OH)$
		Gibbsite	$Al(OH)_3$
	Cu	Brochantite	$Cu_4(SO_4)(OH)_6$
		Copper hydroxide	$Cu(OH)_2(s)$
		Cupric Ferrite	$CuFe_2O_4$
		Cuprous Ferrite	$CuFeO_2$
		Langite	$Cu_4(SO_4)(OH)_6 \cdot 2H_2O$
		Tenorite	CuO
	Fe	Ferrihydrite	$Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$
		Goethite	$FeO(OH)$
		Hematite	Fe_2O_3
		Lepidocrocite	γ-$FeO(OH)$
		Magnesioferrite	$MgFe_2O_4$
		Maghemite	γ- Fe_2O_3
		Magnetite	Fe_3O_4
	Mn	Bixbyite	$(Mn^{3+},Fe^{3+})_2O_3$
		Hausmannite	Mn_3O_4
		Manganite	$MnO(OH)$
		Pyrolusite	MnO_2
	Pb	Lead(II) hydroxyde	$Pb(OH)_2(s)$
	SO_4^{2-}	Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Tableau F.2 Résultats des simulations Visual MINTEQ des essais CTEU-9 réalisés sur les échantillons cimentés J1, J2 et M1 (suite)

M1 - 7%GUL	Al	Diaspore	AlO(OH)
		Gibbsite	$Al(OH)_3$
	Cu	Brochantite	$Cu_4(SO_4)(OH)_6$
		Copper hydroxide	$Cu(OH)_2(s)$
		Cupric Ferrite	$CuFe_2O_4$
		Cuprous Ferrite	$CuFeO_2$
		Tenorite	CuO
	Fe	Ferrihydrite	$Fe_5HO_8{\cdot}4H_2O$
		Goethite	FeO(OH)
		Hematite	Fe_2O_3
		Lepidocrocite	γ-FeO(OH)
		Magnesioferrite	$MgFe_2O_4$
		Maghemite	γ- Fe_2O_3
		Magnetite	Fe_3O_4
	Mn	Bixbyite	$(Mn^{3+},Fe^{3+})_2O_3$
		Hausmannite	Mn_3O_4
		Manganite	MnO(OH)
		Pyrolusite	MnO_2
		Birnessite	MnO_6
	Ni	Nickel hydroxyde	$Ni(OH)_2$ ©
	Pb	Lead(II) hydroxyde	$Pb(OH)_2(s)$
	SO_4^{2-}	Gypsum	$CaSO_4{\cdot}2H_2O$

Tableau F.2 Résultats des simulations Visual MINTEQ des essais CTEU-9 réalisés sur les échantillons cimentés J1, J2 et M1 (suite)

M1 - 7%20GUL/80GGBFS	Al	Diaspore	$AlO(OH)$
		Gibbsite	$Al(OH)_3$
	Cu	Antlerite	$Cu_3(OH)_4SO_4$
		Brochantite	$Cu_4(SO_4)(OH)_6$
		Copper hydroxide	$Cu(OH)_2(s)$
		Cupric Ferrite	$CuFe_2O_4$
		Cuprous Ferrite	$CuFeO_2$
		Langite	$Cu_4(SO_44)(OH)_6 \cdot 2H_2O$
		Tenorite	CuO
	Fe	Ferrihydrite	$Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$
		Goethite	$FeO(OH)$
		Hematite	Fe_2O_3
		Iron(III) hydroxide oxide	$Fe_3(OH)_8(s)$
		Lepidocrocite	γ-$FeO(OH)$
		Magnesioferrite	$MgFe_2O_4$
		Maghemite	γ-Fe_2O_3
		Magnetite	Fe_3O_4
	Mn	Bixbyite	$(Mn^{3+},Fe^{3+})_2O_3$
		Hausmannite	Mn_3O_4
		Manganite	$MnO(OH)$
		Pyrolusite	MnO_2
	Ni	Nickel hydroxyde	$Ni(OH)_2$©
	Pb	Lead(II) hydroxyde	$Pb(OH)_2(s)$
	SO_4^{2-}	Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
		Anhydrite	$CaSO_4$
		Ettringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3 \cdot (OH)_{12} \cdot 26 H_2O$

Tableau F.3 Résultats des simulations Visual MINTEQ des essais SPLP réalisés sur les échantillons cimentés R1

R1	Al	Diaspore Gibbsite	AlO(OH) $Al(OH)_3$
	Cu	Cupric Ferrite Cuprous Ferrite	$CuFe_2O_4$ Cu^{2+}-bearing
	Fe	Ferrihydrite Goethite Hematite Lepidocrocite Magnesioferrite: Maghemite Magnetite Iron(III) chloride hydroxide	$Fe_5HO_8{\cdot}4H_2O$ FeO(OH) Fe_2O_3 γ-FeO(OH) $MgFe_2O_4$ γ- Fe_2O_3 Fe_3O_4 $Fe(OH)_2{\cdot}7Cl_3(s)$
R1-5%20GUL/80GGBFS	Al	Diaspore Gibbsite	AlO(OH) $Al(OH)_3$
	Cu	Copper hydroxide Cuprous Ferrite Tenorite	$Cu(OH)_2(s)$ Cu^{2+}-bearing CuO
	Ni	Nickel hydroxyde	$Ni(OH)_2(c)$
	Pb	Lead(II) hydroxyde	$Pb(OH)_2(s)$

Tableau F.3 Résultats des simulations Visual MINTEQ des essais SPLP réalisés sur les échantillons cimentés R1 (suite)

R1-7%20GUL/80GGBFS	Al	Diaspore	AlO(OH)
		Gibbsite	$Al(OH)_3$
	Cu	Cupric Ferrite	$CuFe_2O_4$
		Cuprous Ferrite	Cu^{2+}-bearing
		Tenorite	CuO
	Fe	Ferrihydrite	$Fe_5HO_8•4H_2O$
		Goethite	FeO(OH)
		Hematite	Fe_2O_3
		Lepidocrocite	γ-FeO(OH)
		Magnesioferrite:	$MgFe_2O_4$
		Maghemite	γ- Fe_2O_3
		Magnetite	Fe_3O_4
		Iron(III) chloride hydroxide	$Fe(OH)_2·7Cl_3(s)$
	Mn	Bixbyite	$(Mn^{3+},Fe^{3+})_2O_3$
		Birnessite	MnO_6
		Hausmannite	Mn_3O_4
		Manganite	MnO(OH)
		Pyrolusite	MnO_2
	Ni	Nickel hydroxyde	$Ni(OH)_2$©
	Pb	Lead(II) hydroxyde	$Pb(OH)_2(s)$

Tableau F.3 Résultats des simulations Visual MINTEQ des essais SPLP réalisés sur les échantillons cimentés R1 (suite)

R1- 7%GUL	Al	Diaspore	AlO(OH)
	Cu	Cupric Ferrite	$CuFe_2O_4$
		Cuprous Ferrite	Cu^{2+}-bearing
		Tenorite	CuO
	Fe	Ferrihydrite	$Fe_5HO_8{\cdot}4H_2O$
		Goethite	FeO(OH)
		Hematite	Fe_2O_3
		Lepidocrocite	γ-FeO(OH)
		Magnesioferrite:	$MgFe_2O_4$
		Maghemite	γ- Fe_2O_3
		Magnetite	Fe_3O_4
	Mn	Bixbyite	$(Mn^{3+},Fe^{3+})_2O_3$
		Birnessite	MnO_6
		Manganite	MnO(OH)
		Pyrolusite	MnO_2
	Ni	Nickel hydroxyde	$Ni(OH)_2$©
	Pb	Lead(II) hydroxyde	$Pb(OH)_2$(s)
	SO_4^{2-}	Ettringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3{\cdot}(OH)_{12}{\cdot}26H_2O$

Tableau F.4 Résultats des simulations Visual MINTEQ des essais CTEU-9 réalisés sur les échantillons cimentés R1

R1	Al	Diaspore	$AlO(OH)$
		Gibbsite	$Al(OH)_3$
	Cu	Cupric Ferrite	$CuFe_2O_4$
		Cuprous Ferrite	Cu^{2+}-bearing
		Tenorite	CuO
	Fe	Ferrihydrite	$Fe_5HO_8{\cdot}4H_2O$
		Goethite	$FeO(OH)$
		Hematite	Fe_2O_3
		K-Jarosite	$K^+Fe_3^{+3}(OH^-)_6(SO_4^{2-})^2$
		Lepidocrocite	γ-$FeO(OH)$
		Magnesioferrite:	$MgFe_2O_4$
		Maghemite	γ- Fe_2O_3
		Magnetite	Fe_3O_4
		Iron(III) chloride hydroxide	$Fe(OH)_2{\cdot}7Cl_3(s)$
R1-5%20GUL/80GGBFS	Al	Diaspore	$AlO(OH)$
		Gibbsite	$Al(OH)_3$
	Cu	Atacamite	$Cu_2Cl(OH)_3$
		Brochantite	$Cu_4(SO_4)(OH)_6$
		Copper hydroxide	$Cu(OH)_2(s)$
		Cupric Ferrite	$CuFe_2O_4$
		Cuprous Ferrite	Cu^{2+}-bearing
		Tenorite	CuO
	Fe	Ferrihydrite	$Fe_5HO_8{\cdot}4H_2O$
		Goethite	$FeO(OH)$
		Hematite	Fe_2O_3
		Lepidocrocite	γ-$FeO(OH)$
		Magnesioferrite:	$MgFe_2O_4$
		Maghemite	γ- Fe_2O_3
		Magnetite	Fe_3O_4
		Iron(III) chloride hydroxide	$Fe(OH)_2{\cdot}7Cl_3(s)$
	Mn	Bixbyite	$(Mn^{3+},Fe^{3+})_2O_3$
		Birnessite	MnO_6
		Hausmannite	Mn_3O_4
		Manganite	$MnO(OH)$
	Ni	Nickel hydroxyde	$Ni(OH)_2(c)$
	Pb	Lead(II) hydroxyde	$Pb(OH)_2(s)$

Tableau F.4 Résultats des simulations Visual MINTEQ des essais CTEU-9 réalisés sur les échantillons cimentés R1 (suite)

R1-7%20GUL/80GGBFS	Al	Diaspore	AlO(OH)
		Gibbsite	$Al(OH)_3$
	Cu	Cupric Ferrite	$CuFe_2O_4$
		Cuprous Ferrite	Cu^{2+}-bearing
		Tenorite	CuO
	Fe	Ferrihydrite	$Fe_5HO_8{\cdot}4H_2O$
		Goethite	FeO(OH)
		Hematite	Fe_2O_3
		Lepidocrocite	γ-FeO(OH)
		Magnesioferrite:	$MgFe_2O_4$
		Maghemite	γ- Fe_2O_3
		Magnetite	Fe_3O_4
		Iron(III) chloride hydroxide	$Fe(OH)_2{\cdot}7Cl_3(s)$
	Mn	Bixbyite	$(Mn^{3+},Fe^{3+})_2O_3$
		Birnessite	MnO_6
		Hausmannite	Mn_3O_4
		Manganite	MnO(OH)
		Pyrolusite	MnO_2
	Ni	Nickel hydroxyde	$Ni(OH)_2(c)$
	Pb	Lead(II) hydroxyde	$Pb(OH)_2(s)$
	SO_4^{2-}	Ettringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3{\cdot}(OH)_{12}{\cdot}26H_2O$

Tableau F.4 Résultats des simulations Visual MINTEQ des essais CTEU-9 réalisés sur les échantillons cimentés R1 (suite)

R1- 7%GUL	Al	Diaspore	AlO(OH)
	Cu	Copper hydroxide	$Cu(OH)_2(s)$
		Cupric Ferrite	$CuFe_2O_4$
		Cuprous Ferrite	Cu^{2+}-bearing
		Tenorite	CuO
	Fe	Ferrihydrite	$Fe_5HO_8{\cdot}4H_2O$
		Goethite	FeO(OH)
		Hematite	Fe_2O_3
		Lepidocrocite	γ-FeO(OH)
		Magnesioferrite:	$MgFe_2O_4$
		Maghemite	γ- Fe_2O_3
		Magnetite	Fe_3O_4
	Mn	Bixbyite	$(Mn^{3+},Fe^{3+})_2O_3$
		Hausmannite	Mn_3O_4.
		Manganite	MnO(OH)
		Pyrolusite	MnO_2
	Ni	Nickel hydroxyde	$Ni(OH)_2$©
	Pb	Lead(II) hydroxyde	$Pb(OH)_2(s)$
	SO_4^{2-}	Ettringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3{\cdot}(OH)_{12}{\cdot}26H_2O$
		Gypsum	$CaSO_4{\cdot}2H_2O$

ANNEXE G RÉSULTATS DES TESTS T DE STUDENT

Tableau G.1 Résultats des analyses statistiques du test t de Student portant sur les paramètres issus de l'analyse des essais TLM pour les échantillons cimentés J1 – 7%20GUL/80GGBFS

Paramètres	Échantillons	Xi (Moyenne)	Si2 (Variance)	F-Value	F- Critical Value	F-Value < F-Critical	p-Value	Si	df	T-Value	T-Critical	T-Value < T-Critical
pH	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	10,39	0,17	1,18	3,79	YES	0,41	0,41	14	0,49	2,15	YES
	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	10,29	0,15					0,38	14			
Eh (mV)	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	670,63	53087,98	1,46	3,79	YES	0,32	230,41	14	0,34	2,15	YES
	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	714,00	77268,57					277,97	14			
Conductivité (µS/cm)	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	-22,39	26052,42	1,12	3,79	YES	0,44	161,41	14	0,00	2,15	YES
	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	-22,43	29094,31					170,57	14			
Al (mg/L)	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	0,37	0,01	1,62	3,79	YES	0,27	0,11	14	0,80	2,15	YES
	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	0,33	0,02					0,14	14			
As (mg/L)	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	< DL	< DL	-	3,79	-	-	-	14	-	2,15	-
	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	< DL	< DL					-	14			
Ba (mg/L)	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	0,02	0,00	1,30	3,79	YES	0,37	0,0065	14	0,29	2,15	YES
	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	0,01	0,00					0,0074	14			
Ca (mg/L)	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	139,67	3481,90	1,52	3,79	YES	0,30	59,01	14	0,40	2,15	YES
	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	152,85	5303,56					72,83	14			
Cu (mg/L)	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	0,00	0,00	60,91	3,79	NO	0,00001	0,01	14	0,93	2,15	YES
	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	0,00	0,00					0,00	14			

Tableau G.1 Résultats des analyses statistiques du test t de Student portant sur les paramètres issus de l'analyse des essais TLM pour les échantillons cimentés J1 – 7%20GUL/80GGBFS (suite)

Fe (mg/L)	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	0,02	0,00	2,58	3,79	YES	0,12	0,02	14	0,63	2,15	YES
	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	0,01	0,00					0,01	14			
K (mg/L)	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	3,62	0,93	1,21	3,79	YES	0,40	0,99	14	1,82	2,15	YES
	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	4,47	0,77					0,88	14			
Mg (mg/L)	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	0,41	0,01	65,54	3,79	NO	0,00	0,08	14	3,48	2,15	NO
	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	1,20	0,41					0,64	14			
Na (mg/L)	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	2,07	0,55	1,61	3,79	YES	0,27	0,74	14	1,11	2,15	YES
	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	2,44	0,34					0,58	14			
Ni (mg/L)	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	0,00	0,00	4,05	3,79	NO	0,04	0,00	14	0,93	2,15	YES
	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	0,00	0,00					0,00	14			
Pb (mg/L)	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	< DL	< DL	-	3,79	-	-	-	14	-	2,15	-
	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	< DL	< DL					-	14			
S (mg/L)	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	134,48	3685,58	1,29	3,79	YES	0,37	60,71	14	0,43	2,15	YES
	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	148,49	4760,79					69,00	14			
Si (mg/L)	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	3,41	3,52	1,64	3,79	YES	0,26	1,87	14	0,18	2,15	YES
	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	3,60	5,78					2,40	14			
Zn (mg/L)	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	< DL	< DL	-	3,79	-	-	-	14	-	2,15	-
	J1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	< DL	< DL					-	14			

Tableau G.2 Résultats des analyses statistiques du test t de Student portant sur les paramètres issus de l'analyse des essais TLM pour les échantillons cimentés J2 – 8%GUL

Paramètres	Échantillons	Xi (Moyenne)	Si2 (Variance)	F-Value	F- Critical Value	F-Value < F-Critical	p-Value	Si	df	T-Value	T-Critical	T-Value < T-Critical
pH	**J2 - 8%GUL - 1**	**10,77**	**0,05**	**4,36**	**3,79**	**NO**	**0,04**	**0,23**	**14**	**3,10**	**2,15**	**NO**
	J2 - 8 %GUL - 2	**10,18**	**0,23**					**0,48**	**14**			
Eh (mV)	J2 - 8%GUL - 1	1128,25	187971,64	1,25	3,79	YES	0,39	433,56	14	0,39	2,15	YES
	J2 - 8 %GUL - 2	1048,38	150099,70					387,43	14			
Conductivité (µS/cm)	J2 - 8%GUL - 1	-60,96	41843,58	1,07	3,79	YES	0,47	204,56	14	0,20	2,15	YES
	J2 - 8 %GUL - 2	-40,31	44804,37					211,67	14			
Al (mg/L)	**J2 - 8%GUL - 1**	**0,25**	**0,00**	**1,34**	**3,79**	**YES**	**0,36**	**0,05**	**14**	**3,39**	**2,15**	**NO**
	J2 - 8 %GUL - 2	**0,15**	**0,00**					**0,06**	**14**			
Ba (mg/L)	J2 - 8%GUL - 1	0,01	0,00	1,03	3,79	YES	0,48	0,0023	14	1,41	2,15	YES
	J2 - 8 %GUL - 2	0,01	0,00					0,0023	14			
Ca (mg/L)	J2 - 8%GUL - 1	255,53	16870,54	1,09	3,79	YES	0,46	129,89	14	0,14	2,15	YES
	J2 - 8 %GUL - 2	246,64	15515,55					124,56	14			
Cu (mg/L)	J2 - 8%GUL - 1	0,00	0,00	1,10	3,79	YES	0,45134	0,00	14	0,16	2,15	YES
	J2 - 8 %GUL - 2	0,00	0,00					0,00	14			
Fe (mg/L)	J2 - 8%GUL - 1	0,01	0,00	1,22	3,79	YES	0,40	0,02	14	0,63	2,15	YES
	J2 - 8 %GUL - 2	0,02	0,00					0,02	14			
K (mg/L)	J2 - 8%GUL - 1	4,03	4,97	1,15	3,79	YES	0,43	2,25	14	0,50	2,15	YES
	J2 - 8 %GUL - 2	4,60	5,69					2,39	14			
Mg (mg/L)	**J2 - 8%GUL - 1**	**0,07**	**0,00**	**14,69**	**3,79**	**NO**	**0,00**	**0,02**	**14**	**3,28**	**2,15**	**NO**
	J2 - 8 %GUL - 2	**0,16**	**0,01**					**0,08**	**14**			

Tableau G.2 Résultats des analyses statistiques du test t de Student portant sur les paramètres issus de l'analyse des essais TLM pour les échantillons cimentés J2 – 8%GUL (suite)

Na (mg/L)	J2 - 8%GUL - 1	2,19	1,26	3,58	3,79	YES	0,06	1,12	14	0,43	2,15	YES
	J2 - 8 %GUL - 2	1,99	0,35					0,59	14			
Ni (mg/L)	J2 - 8%GUL - 1	0,01	0,00	1,15	3,79	YES	0,43	0,01	14	0,78	2,15	YES
	J2 - 8 %GUL - 2	0,01	0,00					0,01	14			
Pb (mg/L)	J2 - 8%GUL - 1	< DL	< DL	-	3,79	-	-	-	14	-	2,15	-
	J2 - 8 %GUL - 2	< DL	< DL					-	14			
S (mg/L)	J2 - 8%GUL - 1	196,58	10790,03	1,10	3,79	YES	0,45	103,88	14	0,12	2,15	YES
	J2 - 8 %GUL - 2	203,03	11888,40					109,03	14			
Si (mg/L)	J2 - 8%GUL - 1	2,05	0,98	1,88	3,79	YES	0,21	0,99	14	0,71	2,15	YES
	J2 - 8 %GUL - 2	1,74	0,52					0,72	14			
Zn (mg/L)	J2 - 8%GUL - 1	< DL	< DL	-	3,79	-	-	-	14	-	2,15	-
	J2 - 8 %GUL - 2	< DL	< DL					-	14			

Tableau G.3 Résultats des analyses statistiques du test t de Student portant sur les paramètres issus de l'analyse des essais TLM pour les échantillons cimentés M1 – 7%GUL

Paramètres	Échantillons	Xi (Moyenne)	Si2 (Variance)	F-Value	F- Critical Value	F-Value < F-Critical	p-Value	Si	df	T-Value	T-Critical	T-Value < T-Critical
pH	M1 - 7%GUL - 1	10,67	0,19	2,39	3,79	YES	0,14	0,43	14	0,80	2,15	YES
	M2 - 7%GUL - 2	10,82	0,08					0,28	14			
Eh (mV)	M1 - 7%GUL - 1	352,13	23655,84	1,14	3,79	YES	0,43	153,80	14	0,86	2,15	YES
	M2 - 7%GUL - 2	420,63	27011,41					164,35	14			
Conductivité (µS/cm)	M1 - 7%GUL - 1	18,23	20062,00	1,22	3,79	YES	0,40	141,64	14	0,06	2,15	YES
	M2 - 7%GUL - 2	22,39	16449,40					128,26	14			
Al (mg/L)	M1 - 7%GUL - 1	0,57	0,04	1,52	3,79	YES	0,30	0,21	14	0,48	2,15	YES
	M2 - 7%GUL - 2	0,61	0,03					0,17	14			
As (mg/L)	**M1 - 7%GUL - 1**	**0,03**	**0,00028**	**13,88**	**3,79**	**NO**	**0,00**	**0,02**	**14**	**2,36**	**2,15**	**NO**
	M2 - 7%GUL - 2	**0,02**	**0,00002**					**0,00**	**14**			
Ba (mg/L)	M1 - 7%GUL - 1	0,01	0,00	1,15	3,79	YES	0,43	0,0035	14	0,90	2,15	YES
	M2 - 7%GUL - 2	0,01	0,00					0,0032	14			
Ca (mg/L)	M1 - 7%GUL - 1	54,71	499,53	1,31	3,79	YES	0,36	22,35	14	0,32	2,15	YES
	M2 - 7%GUL - 2	58,50	654,93					25,59	14			
Cu (mg/L)	M1 - 7%GUL - 1	0,01	0,00	1,03	3,79	YES	0,48555	0,01	14	0,29	2,15	YES
	M2 - 7%GUL - 2	0,01	0,00					0,01	14			
Fe (mg/L)	M1 - 7%GUL - 1	0,03	0,00	8,27	3,79	NO	0,01	0,03	14	0,56	2,15	YES
	M2 - 7%GUL - 2	0,02	0,00					0,01	14			
K (mg/L)	M1 - 7%GUL - 1	6,78	8,99	1,08	3,79	YES	0,46	2,96	14	0,11	2,15	YES
	M2 - 7%GUL - 2	6,95	9,73					3,12	14			
Mg (mg/L)	M1 - 7%GUL - 1	0,17	0,08	141,08	3,79	NO	0,00	0,29	14	1,00	2,15	YES
	M2 - 7%GUL - 2	0,07	0,00					0,02	14			

Tableau G.3 Résultats des analyses statistiques du test t de Student portant sur les paramètres issus de l'analyse des essais TLM pour les échantillons cimentés M1 – 7%GUL (suite)

Na (mg/L)	M1 - 7%GUL - 1	1,62	0,67	1,02	3,79	YES	0,49	0,82	14	0,06	2,15	YES
	M2 - 7%GUL - 2	1,64	0,68					0,83	14			
Ni (mg/L)	M1 - 7%GUL - 1	0,00	0,00	1,70	3,79	YES	0,25	0,00	14	0,00	2,15	YES
	M2 - 7%GUL - 2	0,00	0,00					0,00	14			
Pb (mg/L)	M1 - 7%GUL - 1	< DL	< DL	-	3,79	-	-	-	14	-	2,15	-
	M2 - 7%GUL - 2	< DL	< DL					-	14			
S (mg/L)	M1 - 7%GUL - 1	28,11	143,75	1,64	3,79	YES	0,26	11,99	14	0,26	2,15	YES
	M2 - 7%GUL - 2	26,71	87,54					9,36	14			
Si (mg/L)	M1 - 7%GUL - 1	2,42	1,14	1,28	3,79	YES	0,38	1,07	14	0,09	2,15	YES
	M2 - 7%GUL - 2	2,48	1,45					1,20	14			
Zn (mg/L)	M1 - 7%GUL - 1	< DL	< DL	-	3,79	-	-	-	14	-	2,15	-
	M2 - 7%GUL - 2	< DL	< DL					-	14			

Tableau G.4 Résultats des analyses statistiques du test t de Student portant sur les paramètres issus de l'analyse des essais TLM pour les échantillons cimentés M1 – 7%20GUL/80GGBFS

Paramètres	Échantillons	Xi (Moyenne)	Si2 (Variance)	F-Value	F-Critical Value	F-Value < F-Critical	p-Value	Si	df	T-Value	T-Critical	T-Value < T-Critical
pH	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	10,48	0,29	1,37	3,79	YES	0,35	0,54	14	0,03	2,15	YES
	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	10,47	0,21					0,46	14			
Eh (mV)	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	335,65	19085,44	1,29	3,79	YES	0,37	138,15	14	0,05	2,15	YES
	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	332,56	14742,53					121,42	14			
Conductivité (µS/cm)	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	-50,49	29468,36	1,10	3,79	YES	0,45	171,66	14	0,10	2,15	YES
	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	-42,34	26841,63					163,83	14			
Al (mg/L)	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	0,46	0,06	3,53	3,79	YES	0,06	0,25	14	0,98	2,15	YES
	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	0,36	0,02					0,14	14			
As (mg/L)	**M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1**	**0,01**	**0,00001**	**28,03**	**3,79**	**NO**	**0,00**	**0,00**	**14**	**2,18**	**2,15**	**NO**
	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	**0,03**	**0,00024**					**0,02**	**14**			
Ba (mg/L)	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	0,02	0,000095	1,59	3,79	YES	0,28	0,0097	14	1,05	2,15	YES
	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	0,02	0,00006					0,0077	14			
Ca (mg/L)	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	54,99	467,28	1,10	3,79	YES	0,45	21,62	14	0,26	2,15	YES
	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	57,69	424,51					20,60	14			
Cu (mg/L)	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	0,00	0,00	1,05	3,79	YES	0,48	0,00	14	0,45	2,15	YES
	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	0,00	0,00					0,00	14			
Fe (mg/L)	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	0,02	0,00	3,32	3,79	YES	0,07	0,02	14	1,13	2,15	YES
	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	0,01	0,00					0,01	14			
K (mg/L)	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	3,68	2,05	1,18	3,79	YES	0,42	1,43	14	0,28	2,15	YES
	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	3,49	1,73					1,32	14			
Mg (mg/L)	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	0,25	0,02	1,45	3,79	YES	0,32	0,14	14	0,55	2,15	YES
	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	0,29	0,03					0,17	14			

Tableau G.4 Résultats des analyses statistiques du test t de Student portant sur les paramètres issus de l'analyse des essais TLM pour les échantillons cimentés M1 – 7%20GUL/80GGBFS (suite)

Na (mg/L)	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	1,47	0,44	1,41	3,79	YES	0,33	0,66	14	0,13	2,15	YES
	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	1,43	0,31					0,56	14			
Ni (mg/L)	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	0,00	0,00	4,80	3,79	NO	0,03	0,00	14	1,38	2,15	YES
	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	0,00	0,00					0,00	14			
Pb (mg/L)	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	< DL	< DL	-	3,79	-	-	-	14	-	2,15	-
	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	< DL	< DL					-	14			
S (mg/L)	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	41,28	234,59	1,27	3,79	YES	0,38	15,32	14	0,18	2,15	YES
	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	42,58	185,08					13,60	14			
Si (mg/L)	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	41,28	17,25	2,05	3,79	YES	0,18	4,15	14	0,51	2,15	YES
	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	42,58	35,40					5,95	14			
Zn (mg/L)	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	< DL	< DL	-	3,79	-	-	-	14	-	2,15	-
	M1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	< DL	< DL					-	14			

Tableau G.5 Résultats des analyses statistiques du test t de Student portant sur les paramètres issus de l'analyse des essais TLM pour les échantillons cimentés R1 – 7%GUL

Paramètres	Échantillons	Xi (Moyenne)	Si2 (Variance)	F-Value	F- Critical Value	F-Value < F-Critical	p-Value	Si	df	T-Value	T-Critical	T-Value < T-Critical
pH	R1 - 7%GUL - 1	10,64	0,03	2,55	3,79	YES	0,12	0,16	14	2,08	2,15	YES
	R1 - 7%GUL - 2	10,42	0,06					0,25	14			
Eh (mV)	R1 - 7%GUL - 1	829,75	61863,36	1,25	3,79	YES	0,39	248,72	14	0,24	2,15	YES
	R1 - 7%GUL - 2	861,75	77366,21					278,15	14			
Conductivité (µS/cm)	R1 - 7%GUL - 1	8,09	18214,86	1,01	3,79	YES	0,49	134,96	14	0,01	2,15	YES
	R1 - 7%GUL - 2	8,63	18437,07					135,78	14			
Al (mg/L)	R1 - 7%GUL - 1	0,43	0,01	1,04	3,79	YES	0,48	0,12	14	2,04	2,15	YES
	R1 - 7%GUL - 2	0,31	0,01					0,12	14			
As (mg/L)	R1 - 7%GUL - 1	0,01	0,00	1,25	3,79	YES	0,39	0,0016	14	1,53	2,15	YES
	R1 - 7%GUL - 2	0,01	0,00					0,0014	14			
Ba (mg/L)	R1 - 7%GUL - 1	164,16	4001,12	1,46	3,79	YES	0,31	63,25	14	0,49	2,15	YES
	R1 - 7%GUL - 2	181,43	5847,10					76,47	14			
Ca (mg/L)	**R1 - 7%GUL - 1**	**0,00**	**0,00**	**25,19**	**3,79**	**NO**	**0,00019**	**0,00**	**14**	**2,33**	**2,15**	**NO**
	R1 - 7%GUL - 2	**0,01**	**0,00**					**0,01**	**14**			
Cu (mg/L)	R1 - 7%GUL - 1	0,02	0,00	1,83	3,79	YES	0,22	0,02	14	0,10	2,15	YES
	R1 - 7%GUL - 2	0,02	0,00					0,02	14			
Fe (mg/L)	R1 - 7%GUL - 1	4,77	4,70	1,65	3,79	YES	0,26	2,44	14	0,52	2,15	YES
	R1 - 7%GUL - 2	5,45	7,76					2,79	14			
K (mg/L)	**R1 - 7%GUL - 1**	**0,16**	**0,00**	**36,40**	**3,79**	**NO**	**0,00**	**0,04**	**14**	**3,33**	**2,15**	**NO**
	R1 - 7%GUL - 2	**0,43**	**0,05**					**0,23**	**14**			
Mg (mg/L)	R1 - 7%GUL - 1	5,15	10,36	2,00	3,79	YES	0,19	3,22	14	0,54	2,15	YES
	R1 - 7%GUL - 2	6,21	20,76					4,56	14			

Tableau G.5 Résultats des analyses statistiques du test t de Student portant sur les paramètres issus de l'analyse des essais TLM pour les échantillons cimentés R1 – 7%GUL (suite)

Na (mg/L)	R1 - 7%GUL - 1	< DL	< DL	-	3,79	-	-	-	14	-	2,15	-
	R1 - 7%GUL - 2	< DL	< DL					-	14			
Ni (mg/L)	R1 - 7%GUL - 1	< DL	< DL	-	3,79	-	-	-	14	-	2,15	-
	R1 - 7%GUL - 2	< DL	< DL					-	14			
Pb (mg/L)	R1 - 7%GUL - 1	408,96	37787,51	1,30	3,79	YES	0,37	194,39	14	0,30	2,15	YES
	R1 - 7%GUL - 2	440,63	49242,22					221,91	14			
S (mg/L)	R1 - 7%GUL - 1	1,54	0,19	1,92	3,79	YES	0,20	0,44	14	1,37	2,15	YES
	R1 - 7%GUL - 2	1,90	0,37					0,61	14			
Si (mg/L)	R1 - 7%GUL - 1	< DL	< DL	-	3,79	-	-	-	14	-	2,15	-
	R1 - 7%GUL - 2	< DL	< DL					-	14			
Zn (mg/L)	R1 - 7%GUL - 1	10,64	0,03	2,55	3,79	YES	0,12	0,16	14	2,08	2,15	YES
	R1 - 7%GUL - 2	10,42	0,06					0,25	14			

Tableau G.6 Résultats des analyses statistiques du test t de Student portant sur les paramètres issus de l'analyse des essais TLM pour les échantillons cimentés R1 – 7%20GUL/80GGBFS

Paramètres	Échantillons	Xi (Moyenne)	Si2 (Variance)	F-Value	F- Critical Value	F-Value < F-Critical	p-Value	Si	df	T-Value	T-Critical	T-Value < T-Critical
pH	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	10,28	0,36	1,37	3,79	YES	0,34	0,60	14	0,17	2,15	YES
	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	10,23	0,50					0,71	14			
Eh (mV)	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	646,00	83785,14	2,52	3,79	YES	0,12	289,46	14	2,08	2,15	YES
	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	897,75	33289,64					182,45	14			
Conductivité (µS/cm)	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	12,10	17515,22	1,23	3,79	YES	0,39	132,35	14	0,03	2,15	YES
	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	13,98	21593,97					146,95	14			
Al (mg/L)	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	0,33	0,04	1,06	3,79	YES	0,47	0,21	14	0,13	2,15	YES
	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	0,34	0,04					0,20	14			
As (mg/L)	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	0,04	0,000080	**1,56**	**3,79**	**YES**	**0,29**	**0,0090**	**14**	**2,17**	**2,15**	**NO**
	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	0,03	0,00013					**0,0112**	**14**			
Ba (mg/L)	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	192,78	2935,31	1,57	3,79	YES	0,28	54,18	14	1,13	2,15	YES
	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	158,21	4607,17					67,88	14			
Ca (mg/L)	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	0,03	0,00	2,73	3,79	YES	0,10	0,03	14	0,51	2,15	YES
	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	0,02	0,00					0,02	14			
Cu (mg/L)	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	0,01	0,00	1,43	3,79	YES	0,32	0,02	14	0,06	2,15	YES
	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	0,01	0,00					0,02	14			
Fe (mg/L)	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	4,46	2,54	2,60	3,79	YES	0,12	1,59	14	0,22	2,15	YES
	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	4,32	0,98					0,99	14			
K (mg/L)	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	1,07	0,67	1,03	3,79	YES	0,48	0,82	14	0,12	2,15	YES
	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	1,02	0,65					0,80	14			
Mg (mg/L)	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	4,98	18,81	1,49	3,79	YES	0,31	4,34	14	0,18	2,15	YES
	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	5,34	12,66					3,56	14			

Tableau G.6 Résultats des analyses statistiques du test t de Student portant sur les paramètres issus de l'analyse des essais TLM pour les échantillons cimentés R1 – 7%20GUL/80GGBFS (suite)

Na (mg/L)	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	< DL	< DL	-	3,79	-	-	-	14	-	2,15	-
	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	< DL	< DL					-	14			
Ni (mg/L)	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	< DL	< DL	-	3,79	-	-	-	14	-	2,15	-
	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	< DL	< DL					-	14			
Pb (mg/L)	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	323,55	3611,19	3,63	3,79	YES	0,06	60,09	14	0,47	2,15	YES
	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	301,98	13112,90					114,51	14			
S (mg/L)	**R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1**	**323,55**	**4,01**	**1,60**	**3,79**	**YES**	**0,28**	**2,00**	**14**	**18,90**	**2,15**	**NO**
	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	**301,98**	**6,41**					**2,53**	**14**			
Si (mg/L)	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	< DL	< DL	-	3,79	-	-	-	14	-	2,15	-
	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	< DL	< DL					-	14			
Zn (mg/L)	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 1	10,28	0,36	1,37	3,79	YES	0,34	0,60	14	0,17	2,15	YES
	R1 - 7%20GUL/80GGBFS - 2	10,23	0,50					0,71	14			

ANNEXE H MÉCANISMES DE LIXIVIATION

Tableau H.1 Valeurs calculées des pentes des droites de régression (r_c) et des mécanismes de lixiviation associés du Cu, du Fe, du Ca et des SO_4^{2-} dans les échantillons J1 - 7% 20GUL/80GGBFS, conformément à la norme EA NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004)

Échantillons	Incrément	Cu		Fe		Ca		Sulfates	
		rc	Mécanismes	rc	Mécanismes	rc	Mécanismes	rc	Mécanismes
J1 - 7% 20GUL/80GGBFS - 1	Incrément 2-7	0,72	Dissolution	0,64	Diffusion	0,39	Diffusion	0,42	Diffusion
	Incrément 5-8	0,10	Déplétion	0,35	Déplétion	0,22	Déplétion	0,22	Déplétion
	Incrément 4-7	1,45	Dissolution	1,78	Dissolution	0,38	Diffusion	0,41	Diffusion
	Incrément 3-6	0,50	Diffusion	1,21	Dissolution	0,33	Déplétion	0,40	Diffusion
	Incrément 2-5	0,03	Déplétion	-0,14	Déplétion	0,38	Diffusion	0,42	Diffusion
	Incrément 1-4	0,45	Diffusion	-0,75	Lessivage en surface	0,61	Diffusion	0,61	Diffusion
J1 - 7% 20GUL/80GGBFS - 2	Incrément 2-7	0,50	Diffusion	0,65	Diffusion	0,44	Diffusion	0,45	Diffusion
	Incrément 5-8	-0,09	Déplétion	-0,11	Déplétion	0,23	Déplétion	0,18	Déplétion
	Incrément 4-7	0,41	Diffusion	1,25	Dissolution	0,43	Diffusion	0,40	Diffusion
	Incrément 3-6	0,57	Diffusion	1,28	Dissolution	0,37	Diffusion	0,44	Diffusion
	Incrément 2-5	0,67	Dissolution	0,10	Déplétion	0,43	Diffusion	0,48	Diffusion
	Incrément 1-4	0,50	Diffusion	0,81	Diffusion retardée ou dissolution	0,61	Diffusion	0,63	Diffusion

Tableau H.2 Valeurs calculées des pentes des droites de régression (rc) et des mécanismes de lixiviation associés du Cu, du Fe, du Ca et des SO_4^{2-} dans les échantillons J2 - 8% GUL, conformément à la norme EA NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004)

Échantillons	Incrément	Cu		Fe		Ca		Sulfates	
		rc	Mécanismes	rc	Mécanismes	rc	Mécanismes	rc	Mécanismes
J2 - 8% GUL - 1	Incrément 2-7	0,54	Lessivage en surface	0,18	Lessivage en surface	0,47	Diffusion	0,46	Diffusion
	Incrément 5-8	-0,19	Dissolution	1,89	Dissolution	0,27	Déplétion	0,30	Déplétion
	Incrément 4-7	0,58	Dissolution	1,65	Dissolution	0,43	Diffusion	0,46	Diffusion
	Incrément 3-6	0,50	Déplétion	-0,63	Déplétion	0,43	Diffusion	0,41	Diffusion
	Incrément 2-5	0,50	Déplétion	-1,10	Déplétion	0,49	Diffusion	0,47	Diffusion
	Incrément 1-4	0,50	Lessivage en surface	0,35	Lessivage en surface	0,63	Diffusion	0,61	Diffusion
J2 - 8% GUL - 2	Incrément 2-7	0,42	Diffusion	0,42	Diffusion	0,47	Diffusion	0,49	Diffusion
	Incrément 5-8	-0,41	Dissolution	1,94	Dissolution	0,27	Déplétion	0,30	Déplétion
	Incrément 4-7	0,41	Dissolution	0,71	Dissolution	0,42	Diffusion	0,47	Diffusion
	Incrément 3-6	0,27	Déplétion	-1,65	Déplétion	0,44	Diffusion	0,45	Diffusion
	Incrément 2-5	0,60	Déplétion	0,28	Déplétion	0,50	Diffusion	0,49	Diffusion
	Incrément 1-4	0,60	Lessivage en surface	0,33	Lessivage en surface	0,63	Diffusion	0,61	Diffusion

Tableau H.3 Valeurs calculées des pentes des droites de régression (rc) et des mécanismes de lixiviation associés de As, du Cu, du Fe, du Pb du Ca et des SO_4^{2-} dans les échantillons M1 - 7% 20GUL/80GGBFS, conformément à la norme EA NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004)

Échantillons	Incréments	As		Cu		Fe	
		rc	Mécanismes	rc	Mécanismes	rc	Mécanismes
M1 - 7% GUL - 1	Incrément 2-7	-0,10	Lessivage en surface	0,59	Diffusion	0,5	Diffusion
	Incrément 5-8	-0,54	Déplétion	-0,20	Déplétion	-1,9	Déplétion
	Incrément 4-7	-0,18	Déplétion	0,55	Diffusion	0,7	Dissolution
	Incrément 3-6	-0,18	Déplétion	0,62	Diffusion	1,1	Dissolution
	Incrément 2-5	-0,11	Déplétion	0,65	Diffusion	0,7	Dissolution
	Incrément 1-4	0,23	Lessivage en surface	0,71	Diffusion retardée ou dissolution	0,5	Diffusion
M1 - 7% GUL - 2	Incrément 2-7	0,08	Lessivage en surface	0,62	Diffusion	0,4	Diffusion
	Incrément 5-8	-0,42	Déplétion	0,10	Déplétion	-0,1	Déplétion
	Incrément 4-7	-0,14	Déplétion	0,48	Diffusion	0,5	Diffusion
	Incrément 3-6	-0,11	Déplétion	0,62	Diffusion	0,4	Diffusion
	Incrément 2-5	0,20	Déplétion	0,74	Dissolution	0,3	Déplétion
	Incrément 1-4	0,57	Diffusion	0,76	Diffusion retardée or dissolution	0,6	Diffusion

Tableau H.3 Valeurs calculées des pentes des droites de régression (rc) et des mécanismes de lixiviation associés de As, du Cu, du Fe, du Pb du Ca et des SO_4^{2-} dans les échantillons M1 - 7% 20GUL/80GGBFS, conformément à la norme EA NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004) (suite)

Échantillons	Incréments	Pb		Ca		Sulfates	
		rc	Mécanismes	rc	Mécanismes	rc	Mécanismes
M1 - 7% GUL - 1	Incrément 2-7	0,48	Diffusion	0,43	Diffusion	0,35	Diffusion
	Incrément 5-8	0,02	Déplétion	0,09	Déplétion	0,36	Diffusion
	Incrément 4-7	0,85	Dissolution	0,39	Diffusion	0,31	Déplétion
	Incrément 3-6	0,68	Dissolution	0,39	Diffusion	0,31	Déplétion
	Incrément 2-5	-0,09	Déplétion	0,42	Diffusion	0,37	Diffusion
	Incrément 1-4	0,07	Lessivage en surface	0,53	Diffusion	0,45	Diffusion
M1 - 7% GUL - 2	Incrément 2-7	0,20	Lessivage en surface	0,43	Diffusion	0,33	Lessivage en surface
	Incrément 5-8	0,52	Diffusion	0,26	Déplétion	0,29	Déplétion
	Incrément 4-7	-0,01	Déplétion	0,40	Diffusion	0,31	Déplétion
	Incrément 3-6	-0,09	Déplétion	0,42	Diffusion	0,27	Déplétion
	Incrément 2-5	0,09	Déplétion	0,41	Diffusion	0,32	Déplétion
	Incrément 1-4	0,87	Diffusion retardée ou dissolution	0,53	Diffusion	0,44	Diffusion

Tableau H.4 Valeurs calculées des pentes des droites de régression (rc) et des mécanismes de lixiviation associés de As, du Cu, du Fe, du Pb du Ca et des SO_4^{2-} dans les échantillons M1 - 7% 20GUL/80GGBFS, conformément à la norme EA NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004)

Échantillons	Incrément	As		Cu		Fe	
		rc	Mécanismes	rc	Mécanismes	rc	Mécanismes
M1 - 7% 20GUL/80GGBFS - 1	Incrément 2-7	0,14	Lessivage en surface	0,66	Dissolution	0,85	Dissolution
	Incrément 5-8	0,00	Déplétion	-0,31	Déplétion	-1,22	Déplétion
	Incrément 4-7	0,01	Déplétion	0,75	Dissolution	1,02	Dissolution
	Incrément 3-6	-0,06	Déplétion	1,02	Dissolution	1,53	Dissolution
	Incrément 2-5	0,12	Déplétion	0,50	Diffusion	0,70	Dissolution
	Incrément 1-4	0,44	Diffusion	0,38	Diffusion	-0,30	Lessivage en surface
M1 - 7% 20GUL/80GGBFS - 2	Incrément 2-7	-0,15	Lessivage en surface	0,70	Dissolution	0,78	Dissolution
	Incrément 5-8	-0,40	Déplétion	0,27	Déplétion	0,06	Déplétion
	Incrément 4-7	-0,33	Déplétion	1,00	Dissolution	1,24	Dissolution
	Incrément 3-6	-0,21	Déplétion	0,93	Dissolution	0,00	Déplétion
	Incrément 2-5	-0,10	Déplétion	0,50	Diffusion	1,0S3	Dissolution
	Incrément 1-4	0,21	Lessivage en surface	0,47	Diffusion	0,87	Diffusion retardée ou dissolution

Tableau H.4 Valeurs calculées des pentes des droites de régression (rc) et des mécanismes de lixiviation associés de As, du Cu, du Fe, du Pb du Ca et des SO_4^{2-} dans les échantillons M1 - 7% 20GUL/80GGBFS, conformément à la norme EA NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004) (suite)

Échantillons	Incrément	Pb		Ca		Sulfates	
		rc	Mécanismes	rc	Mécanismes	rc	Mécanismes
M1 - 7% 20GUL/80GGBFS - 1	Incrément 2-7	-0,03	Lessivage en surface	0,39	Diffusion	0,40	Diffusion
	Incrément 5-8	0,01	Déplétion	-0,06	Déplétion	0,04	Déplétion
	Incrément 4-7	0,41	Diffusion	0,33	Déplétion	0,26	Déplétion
	Incrément 3-6	-0,77	Déplétion	0,35	Déplétion	0,38	Diffusion
	Incrément 2-5	-0,33	Déplétion	0,41	Diffusion	0,49	Diffusion
	Incrément 1-4	0,38	Diffusion	0,59	Diffusion	0,65	Diffusion
M1 - 7% 20GUL/80GGBFS -2	Incrément 2-7	-0,44	Lessivage en surface	0,37	Diffusion	0,33	Lessivage en surface
	Incrément 5-8	0,03	Déplétion	0,11	Déplétion	-0,02	Déplétion
	Incrément 4-7	-0,04	Déplétion	0,32	Déplétion	0,17	Déplétion
	Incrément 3-6	-0,63	Déplétion	0,33	Déplétion	0,27	Déplétion
	Incrément 2-5	-0,74	Déplétion	0,39	Diffusion	0,47	Diffusion
	Incrément 1-4	-0,01	Lessivage en surface	0,59	Diffusion	0,67	Diffusion retardée dissolution

Tableau H.5 Valeurs calculées des pentes des droites de régression (rc) et des mécanismes de lixiviation associés du Cu, du Fe, du Ni du Pb du Ca et des SO_4^{2-} dans les échantillons R1 - 7% GUL, conformément à la norme EA NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004)

Échantillons	Incrément	Cu		Fe		Ni	
		rc	Mécanismes	rc	Mécanismes	rc	Mécanismes
R1 - 7% GUL – 1	Incrément 2-7	0,32	Lessivage en surface	0,41	Diffusion	0,28	Lessivage en surface
	Incrément 5-8	-0,37	Déplétion	0,74	Dissolution	0,01	Déplétion
	Incrément 4-7	0,54	Diffusion	0,87	Dissolution	0,36	Diffusion
	Incrément 3-6	0,40	Diffusion	0,39	Diffusion	0,07	Déplétion
	Incrément 2-5	0,24	Déplétion	-0,02	Déplétion	0,13	Déplétion
	Incrément 1-4	0,11	Lessivage en surface	0,81	Diffusion retardée ou dissolution	0,34	Lessivage en surface
R1 - 7% GUL – 2	Incrément 2-7	-0,44	Lessivage en surface	0,29	Lessivage en surface	-0,05	Lessivage en surface
	Incrément 5-8	-0,78	Déplétion	0,54	Diffusion	0,03	Déplétion
	Incrément 4-7	-0,81	Déplétion	-0,10	Déplétion	-0,35	Déplétion
	Incrément 3-6	-0,52	Déplétion	-0,02	Déplétion	-0,05	Déplétion
	Incrément 2-5	-0,17	Déplétion	0,63	Diffusion	-0,01	Déplétion
	Incrément 1-4	0,50	Diffusion	-0,06	Lessivage en surface	0,40	Diffusion

Tableau H.5 Valeurs calculées des pentes des droites de régression (rc) et des mécanismes de lixiviation associés du Cu, du Fe, du Ni du Pb du Ca et des SO_4^{2-} dans les échantillons R1 - 7% GUL, conformément à la norme EA NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004) (suite)

Échantillons	Incrément	Pb		Ca		Sulfates	
		rc	Mécanismes	rc	Mécanismes	rc	Mécanismes
R1 - 7% GUL – 1	Incrément 2-7	-0,20	Lessivage en surface	0,40	Diffusion	0,38	Diffusion
	Incrément 5-8	-0,11	Déplétion	0,07	Déplétion	-0,18	Déplétion
	Incrément 4-7	-0,38	Déplétion	0,28	Déplétion	0,06	Déplétion
	Incrément 3-6	-0,94	Déplétion	0,39	Diffusion	0,42	Diffusion
	Incrément 2-5	-0,13	Déplétion	0,49	Diffusion	0,72	Dissolution
	Incrément 1-4	0,49	Diffusion	0,65	Diffusion	0,85	Diffusion retardée ou dissolution
R1 - 7% GUL – 2	Incrément 2-7	-0,21	Lessivage en surface	0,42	Diffusion	0,38	Diffusion
	Incrément 5-8	-0,21	Déplétion	-0,08	Déplétion	-0,22	Déplétion
	Incrément 4-7	-0,67	Déplétion	0,20	Déplétion	-0,02	Déplétion
	Incrément 3-6	-0,12	Déplétion	0,46	Diffusion	0,40	Diffusion
	Incrément 2-5	-0,31	Déplétion	0,63	Diffusion	0,79	Dissolution
	Incrément 1-4	0,37	Diffusion	0,71	Diffusion retardée ou dissolution	0,94	Diffusion retardée ou dissolution

Tableau H.6 Valeurs calculées des pentes des droites de régression (rc) et des mécanismes de lixiviation associés du Cu, du Fe, du Ni du Pb du Ca et des SO_4^{2-} dans les échantillons R1 - 7% 20GUL/80GGBFS, conformément à la norme EA NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004)

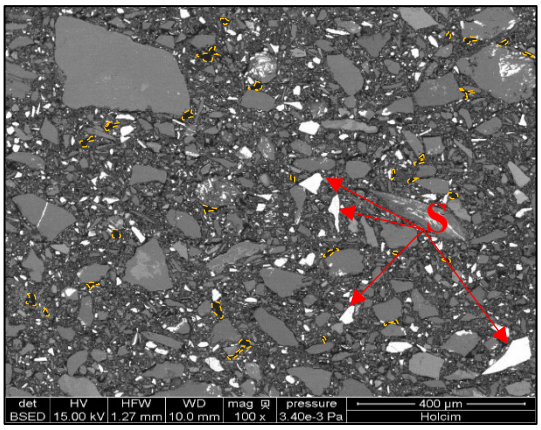
Échantillons	Incrément	Cu		Fe		Ni	
		rc	Mécanismes	rc	Mécanismes	rc	Mécanismes
R1 - 7% 20GUL/80GGBFS - 1	Incrément 2-7	-0,72	Lessivage en surface	0,87	Dissolution	0,16	Lessivage en surface
	Incrément 5-8	-0,39	Déplétion	-1,23	Déplétion	-0,45	Déplétion
	Incrément 4-7	-0,32	Déplétion	1,34	Dissolution	-0,48	Déplétion
	Incrément 3-6	-0,64	Déplétion	1,80	Dissolution	0,15	Déplétion
	Incrément 2-5	-1,13	Déplétion	0,93	Dissolution	0,75	Dissolution
	Incrément 1-4	-0,34	Lessivage en surface	0,40	Diffusion	0,44	Diffusion
R1 - 7% 20GUL/80GGBFS - 2	Incrément 2-7	-0,81	Lessivage en surface	0,96	Dissolution	-0,07	Lessivage en surface
	Incrément 5-8	-0,17	Déplétion	-0,37	Déplétion	0,03	Déplétion
	Incrément 4-7	-0,50	Déplétion	0,57	Diffusion	-0,54	Déplétion
	Incrément 3-6	-1,29	Déplétion	0,68	Dissolution	-0,12	Déplétion
	Incrément 2-5	-1,09	Déplétion	2,00	Dissolution	0,03	Déplétion
	Incrément 1-4	0,18	Lessivage en surface	0,69	Diffusion retardée ou dissolution	0,51	Diffusion

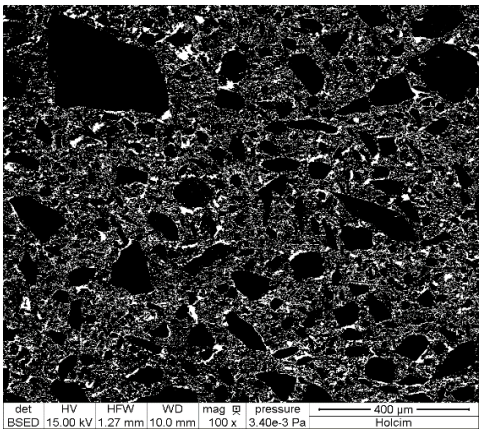
Tableau H.6 Valeurs calculées des pentes des droites de régression (rc) et des mécanismes de lixiviation associés du Cu, du Fe, du Ni du Pb du Ca et des SO_4^{2-} dans les échantillons R1 - 7% 20GUL/80GGBFS, conformément à la norme EA NEN 7375 (EA NEN 7375, 2004) (suite)

Échantillons	Incrément	Pb		Ca		Sulfates	
		rc	Mécanismes	rc	Mécanismes	rc	Mécanismes
R1 - 7% 20GUL/80GGBFS - 1	Incrément 2-7	-0,38	Lessivage en surface	0,31	Lessivage en surface	0,18	Lessivage en surface
	Incrément 5-8	0,23	Déplétion	-0,01	Déplétion	0,12	Déplétion
	Incrément 4-7	-0,83	Déplétion	0,24	Déplétion	0,01	Déplétion
	Incrément 3-6	-0,76	Déplétion	0,27	Déplétion	0,05	Déplétion
	Incrément 2-5	-0,37	Déplétion	0,37	Diffusion	0,35	Déplétion
	Incrément 1-4	0,56	Diffusion	0,25	Lessivage en surface	0,44	Diffusion
R1 - 7% 20GUL/80GGBFS -2	Incrément 2-7	0,00	Lessivage en surface	0,31	Lessivage en surface	0,35	Diffusion
	Incrément 5-8	-0,36	Déplétion	0,26	Déplétion	0,07	Déplétion
	Incrément 4-7	-0,30	Déplétion	0,36	Diffusion	0,12	Déplétion
	Incrément 3-6	0,43	Diffusion	0,37	Diffusion	0,29	Déplétion
	Incrément 2-5	-0,11	Déplétion	0,40	Diffusion	0,57	Diffusion
	Incrément 1-4	0,08	Lessivage en surface	0,54	Diffusion	0,74	Diffusion retardée ou dissolution

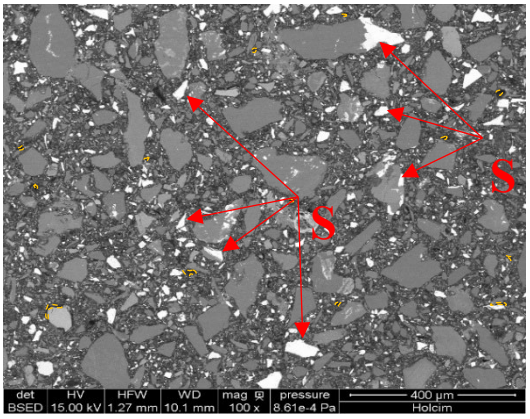
ANNEXE I ANALYSES MINÉRALOGIQUES COMPLÉMENTAIRES

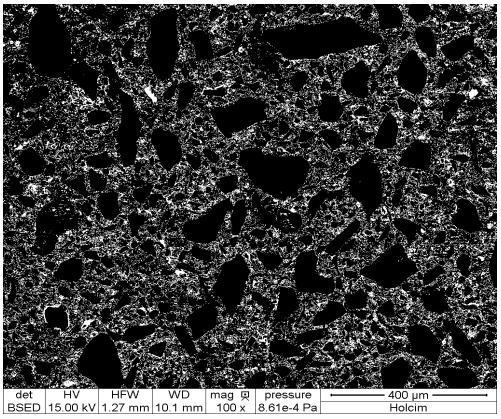
(a) R1 - 5%GUL à 28 jours



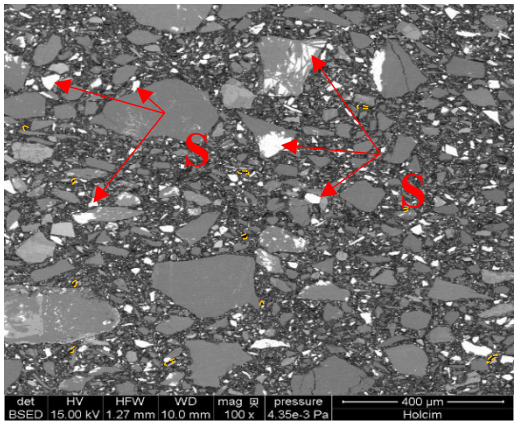


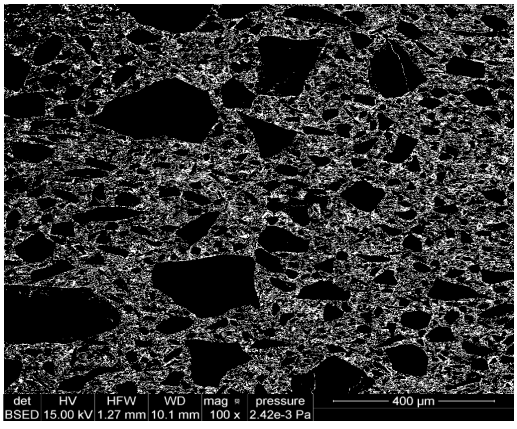
(b) R1 – 7%GUL à 28 jours



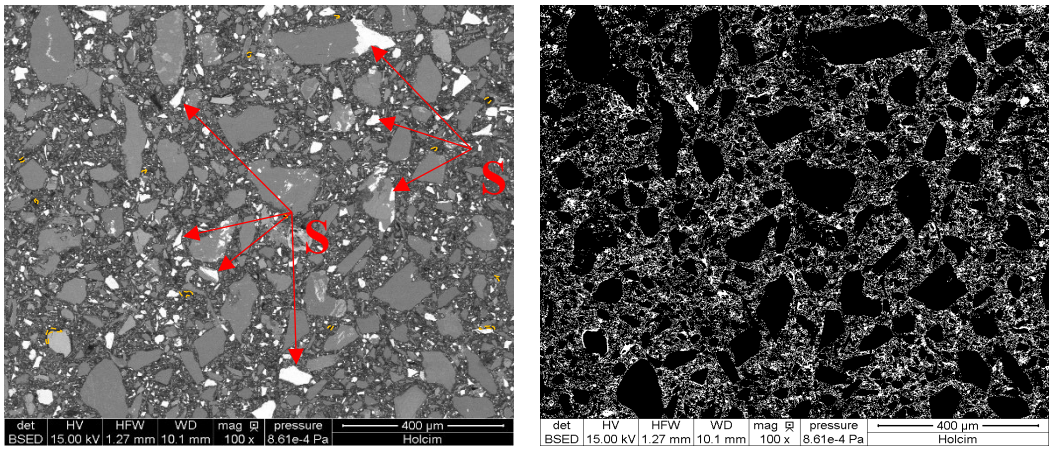


(c) R1 - 5%20GUL/80GGBFS à 28 jours

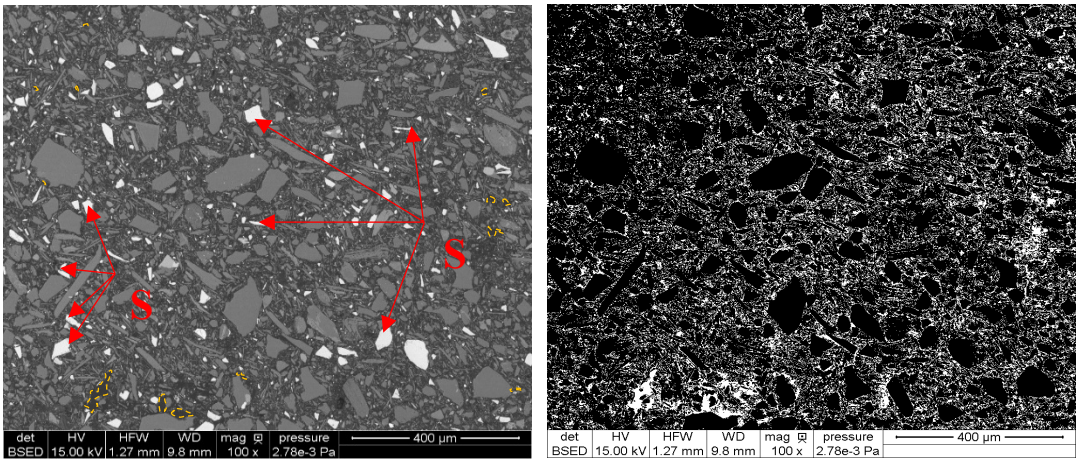




(d) R1 - 7%20GUL/80GGBFS à 28 jours



(e) L1 - 7%20GUL/80GGBFS à 28 jours



: vides S: minéraux sulfureux

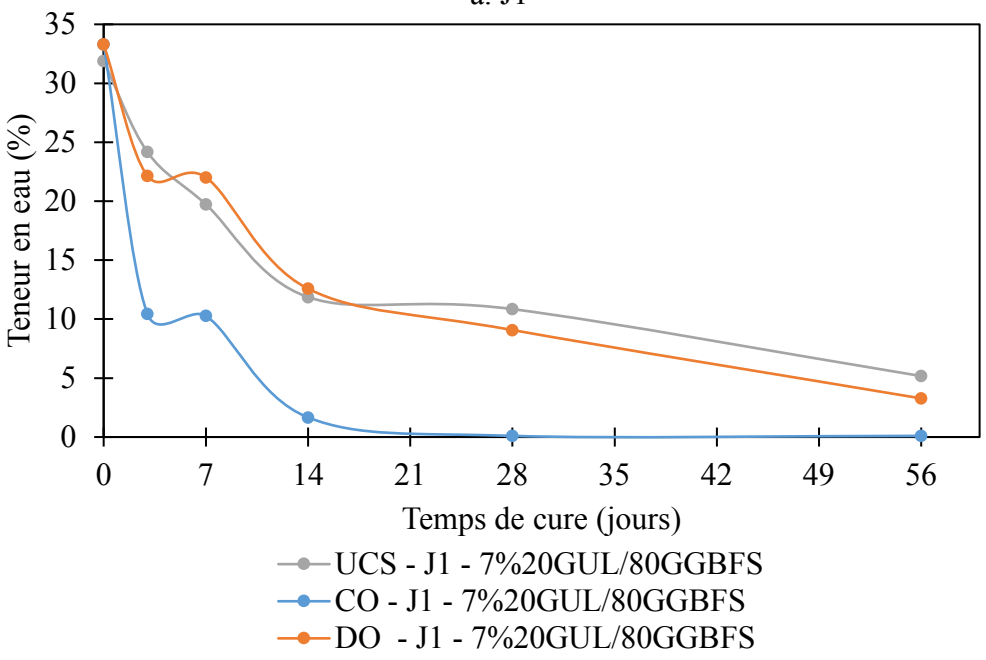
Figure I.1 Observations (à gauche) par microscopie électronique à balayage (MEB) montrant des minéraux sulfatés et des vides d'air dans des échantillons de résidus de pâte de ciment. Les images binaires (à droite) ont été analysées à l'aide du plug-in « Measurement » de Fiji/ImageJ afin de quantifier la surface poreuse.

Tableau I.1 Porosités de surface des images au MEB calculées à l'aide du plug-in « Measurement » de Fiji/ImageJ

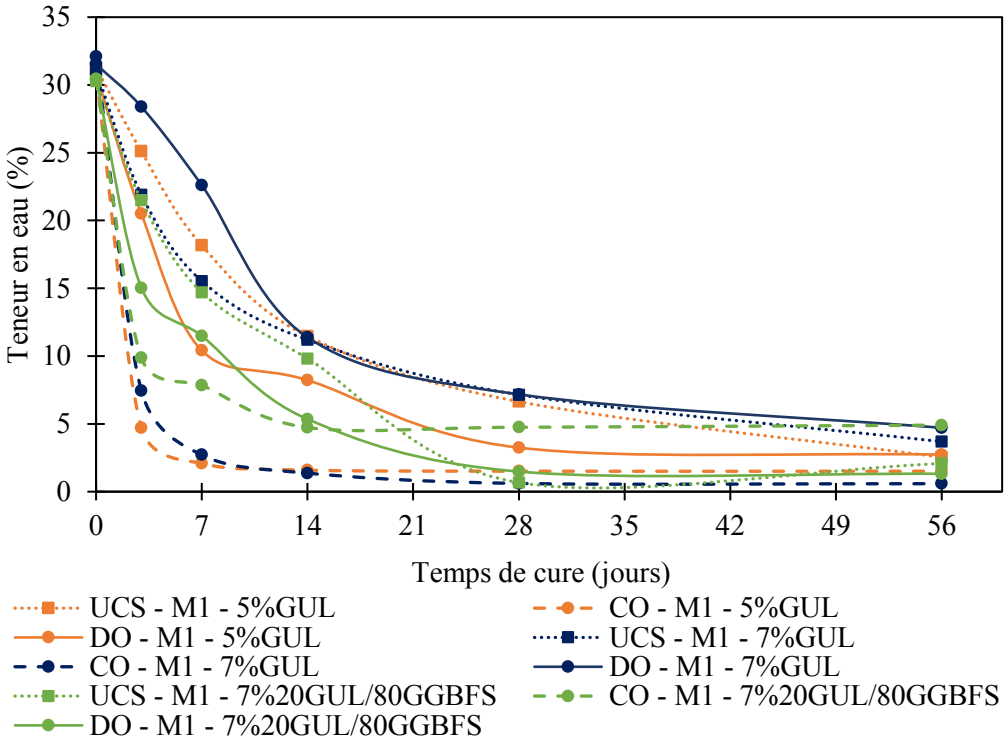
Formulations	Porosité de surface (%)
Raglan - 5% GUL	15,9
Raglan - 7% GUL	16,1
Raglan - 5% 20GUL/80GGBFS	16,7
Raglan - 7% 20GUL/80GGBFS	17,6
LaRonde - 7% 20GUL/80GGBFS	18,5

ANNEXE J ÉVOLUTION DE LA TENEUR EN EAU

a. J1



b. M1



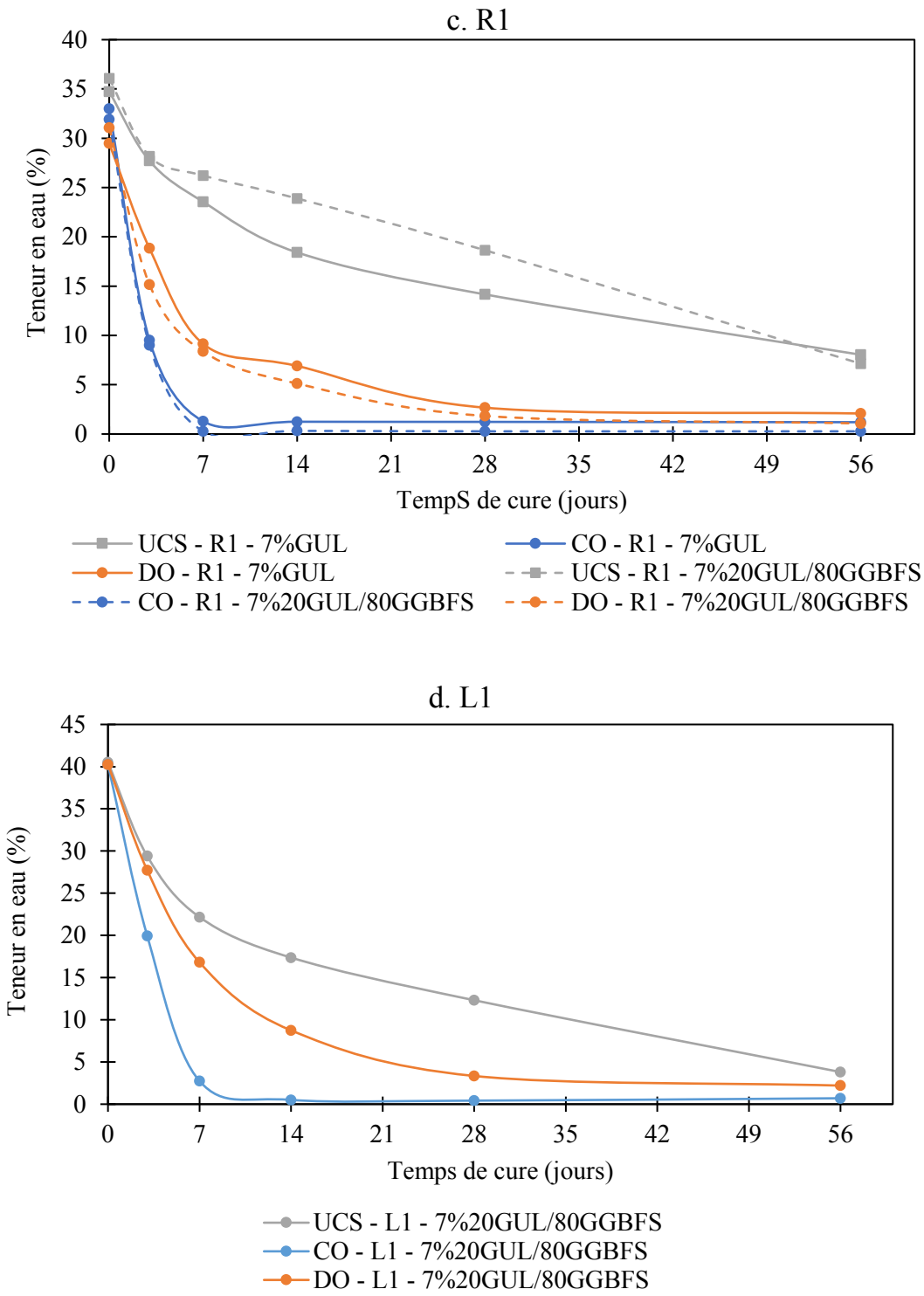


Figure J.1 Comparaison de l'évolution de la teneur en fonction des différents essais UCS, CO et DO pour les formulations : (a) J1, (b) M1, (c) R1 et (d) L1

ANNEXE K ARTICLE 1 EFFECTS OF CEMENTITIOUS AMENDMENTS ON THE MECHANICAL STRENGTH AND HYDRAULIC CONDUCTIVITY OF MINE TAILINGS FOR MINE RECLAMATION COVER SYSTEMS

Cet article a été soumis le 28 avril 2026 et accepté le 7 août 2026 dans la revue *Geotechnical and Geological Engineering.* La présente annexe en reproduit le texte intégral.

Auteur.ices

Audrey Jalce [a,1], Isabelle Demers[a], Benoit Plante[a], Thomas Pabst[b], Éric Brouard[c]

[a] Université du Québec en Abitibi Témiscamingue, 445, boul. de l'Université, Rouyn-Noranda, Québec J9X 5E4, Canada

[b] Norwegian Geotechnical Institute (NGI), Sandakerveien 140, 0484 Oslo, Norway

[c] Holcim Innovation Center (HIC), 95 Rue du Montmurier, 38070 Saint-Quentin-Fallavier, France

Credit authorship contribution statement

Audrey Jalce: Conceptualization, Methodology, Visualization, Formal analysis, Investigation, Writing - original draft. **Isabelle Demers:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Visualization, Supervision, Project administration, Funding acquisition, Writing - review & editing. **Benoît Plante:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Visualization, Co-supervision, Writing - review & editing. **Thomas Pabst:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Visualization, Co-supervision, Writing - review & editing. **Éric Brouard:** Formal analysis, Visualization, Writing - review & editing.

Abstract

Tailings storage facility (TSF) reclamation commonly involves the construction of cover systems, requiring large volumes of materials with specific hydro-geotechnical properties. When suitable materials are not locally available, their extraction and transport can generate significant environmental and economic costs. On abandoned or inactive TSFs, where long-term acid mine drainage may occur, reclamation is highly sensitive to geochemical conditions, especially for weathered tailings affected by indirect oxidation and secondary mineral precipitation. Using these tailings as cover materials represents a promising alternative; but would require improvement of their mechanical performance and limitation of metal leaching. This study investigated the effectiveness of general use limestone (GUL) and slag-based cements, a combination of GU and ground granulated blast furnace slag (GGBFS), for the solidification/stabilization of weathered tailings to create a hydraulic barrier.

Cemented paste mixtures incorporating 5-7% binder were evaluated through unconfined compressive strength (UCS), saturated hydraulic conductivity (k_{sat}), and mineralogical analyses. The addition of binder significantly increased mechanical strength and reduced k_{sat}, with UCS > 1000 kPa and k_{sat} < 1E-9 m/s, generally achieved after 28 days of curing with 7% binder. Performance depended on tailings geochemistry: slag-based cement (20GU/80GGBFS) performed better in tailings with neutral paste pH, while GUL yielded higher UCS in acidic tailings. Very limited hydrate formation was observed: mainly ettringite in GUL-treated sulfate-rich tailings and C–S–H in slag-treated mixtures.

These results demonstrated that cementitious treatment of TSFs could be an efficient, if binder type and dosage are adapted to site physical and geochemical variability of weathered tailings.

Keywords: tailings, weathering, stabilisation/solidification, binder, valorization

Highlights:

- Cement-based S/S improved hydro-geotechnical performance of weathered tailings,
- Binder performance depended strongly on tailings geochemistry.
- GUL promoted ettringite formation in acidic, sulfate-rich tailings.
- Slag-based cement promoted C–S–H formation in tailings with neutral paste pH.

K.1 Introduction

Sustainable management of mine tailings is challenging because of their complex mineralogical and chemical composition. Tailings are usually transported into tailings storage facilities (TSF) and must be stored to ensure their long-term physical and chemical stability (Bussière & Guittonny 2021). The main environmental challenge associated with TSF is the generation of acid mine drainage (AMD). AMD can occur when sulfide minerals (such as pyrite, pyrrhotite or chalcopyrite) contained in tailings oxidize in contact with oxygen and water, following the general reaction (Aubertin et al. 2002):

$$(1) \quad FeS_{2(s)} + 15/4\, O_{2(aq)} + 7/2\, H_2O_{(l)} -> Fe(OH)_{3(s)} + 2\, H_2SO_{4(aq)}$$

The production of acid decreases effluent pH, which favours dissolution and mobility of heavy metals, metalloids and sulfates into the environment (Blowes et al. 2003; Bussière & Guittonny 2021). TSF closure and reclamation methods typically involve building engineered cover systems to limit interactions between reactive tailings and water or oxygen (Aubertin et al. 2016; Bussière & Guittonny 2021; Si et al. 2023). These covers can function as a hydraulic barrier, or as an oxygen barrier. Generally, the construction of covers requires significant amounts of natural materials with specific hydro-geotechnical properties to ensure long-term performance. Hydraulic barriers can be built from soils with low hydraulic conductivity or from low-permeability synthetic materials (such as geomembranes or bentonite geocomposites) to prevent surface infiltration and groundwater flow. Oxygen barriers can be made of highly saturated soils to restrict oxygen supply to levels where acid generation becomes negligible.

However, access to enough adequate materials can be challenging, especially for large TSF or remote sites, where such materials are not always available nearby. The extraction and transportation over long distances of the materials to mining sites can have a significant impact on the surrounding environment and lead to important economic costs. Previous studies showed that mine tailings have the required hydro-geotechnical properties, i.e. low hydraulic conductivity and high-water retention capacity to be reused, if non-reactive, in cover systems (Bussière et al. 2004; Kalonji Kabambi et al. 2020; Rey et al. 2020; Elghali et al. 2023). Previous studies showed that

desulfurized tailings can be valorized as cover material for AMD generating tailings (Demers et al. 2008; 2009; Rey et al. 2020; Elghali et al. 2023). Partially oxidized tailings on-site showed also satisfying hydrological properties (low hydraulic conductivity and high-water retention capacity) to be valorized as a moisture retention layer in multiple layers cover systems. However, their oxidation and contamination history remain a source of acid-mine drainage generation (Dublet-Adli et al. 2021).

Modification of tailings using amendments (e.g., limestone or cementitious materials) may be required when tailings do not have suitable hydro-geotechnical properties for cover applications and for increasing the neutralizing potential of mining materials in case where the materials have a risk to generate contaminants (El-Affani et al. 2025). Among treatment, cement-based solidification/stabilization (S/S) represents a promising option. This process may effectively limit contamination potential by immobilizing harmful components within a solidified material while improving hydro-geotechnical properties of tailings (Deschamps et al. 2006; Deschamps 2009; Jiang et al. 2024).

Cement-based S/S processes are widely used in the mine backfill industry (hydraulic fill, rockfill and cemented paste backfill) to fill opening, provide ground support and to allow safe disposal of mine waste underground (Yin et al. 2023; Jiang et al. 2024; Keskin et al. 2026). A well-designed cemented paste backfill is also highly effective in mitigating the formation of AMD and metals leaching by chemically stabilize contaminants, such as arsenic (Coussy et al. 2011; 2012; Koc et al. 2025). More recently, paste tailings with cement addition was proposed as an alternative to conventional tailings slurry disposal (Bussière 2007). In the context of surface mining, the use of cement as a preventive technique is a promising approach for managing AMD formation through the microencapsulation and passivation of sulfide minerals, thereby limiting reactions between acid-producing minerals and oxygenated water that could lead to metal leaching (Deschamps 2009; Ichrak et al. 2016; Park et al. 2019). Unfortunately, this technique is still in the early experimental stages and has focused on synthetic tailings systems (for example, pure pyrite) (Park et al. 2019). Cement-stabilized compacted filtered tailings stacks have also emerged as a promising technique for a safer and more effective alternative disposal to conventional slurry, especially for ion ore tailings (Bruschi et al. 2025; Consoli et al. 2025). However, the mineralogical complexity of the

tailings and environmental field conditions can make the application of such techniques more difficult (Deschamps 2009; Park et al. 2019; Bruschi et al. 2025). Moreover, the use of stabilized tailings in cemented monolayer (CM) cover applications as an alternative to conventional reclamation methods have not been yet studied. Such a cover could function as a water and/or oxygen infiltration barrier, providing sufficiently low hydraulic conductivity to minimize water movement across the cover and/or a high degree of saturation to prevent oxygen transport, contributing to AMD prevention by stabilization of metals and metalloids within the cemented matrix.

General use (GU) cement is commonly used as a binder (Ercikdi et al. 2009a; 2009b; Wu et al. 2026). Nevertheless, a blend of 20 wt.% GU and 80 wt.% ground granulated blast furnace slag (GGBFS) is more widely used, particularly in the mines of the Abitibi region (Quebec, Canada), where it is referred to as the reference binder (Belem et al. 2010; Yilmaz et al. 2015). GU cement is less effective in highly sulfidic environments, and the high CO_2 emissions associated with GU production encourages the use of alternative binders such as low-carbon cements (Thomas et al. 2013; Davis et al. 2018). New low-carbon cements have been the focus of various studies in recent years and have shown great potential for stabilizing reactive tailings and achieving comparable or superior strength development relative to GU (Yilmaz et al. 2015; Elghali et al. 2019a; Wang et al. 2022; Wu et al. 2026). In general, new low-carbon cements are composed of a combination of industrial by-products (e.g., cement kiln dust, copper slag, steel slag) that fully or partially replace GU cement (Peyronnard et al. 2011; Tariq et al. 2013; Gao et al. 2021; Fu et al. 2025; Wu et al. 2026).

As an engineered system, the performance of CM covers is governed by the hydration of cementitious minerals and precipitation of hydrated phases (e.g., portlandite, ettringite and calcium silicate hydrates (C-S-H)), which are responsible for the development of mechanical strength, the reduction of hydraulic conductivity and the immobilization of contaminants within the cemented matrix. The kinetics and extent of these hydration processes are influenced by both intrinsic (binder, water and tailings) and extrinsic parameters (processing conditions and the environment in which hydration occurs) (Benzaazoua et al. 2002; 2004a; Fall et al. 2004; 2005; 2010; Ghirian et Fall 2015).

The physical properties of tailings (e.g., specific gravity, grain size distribution) and their chemical and mineralogical composition strongly influence cement hydration (Benzaazoua et al. 2002; Fall et al. 2004; 2005; Behera et al. 2019; Qi et al. 2019). High-sulfate environments can lead to sulfate attack, a phenomenon that can cause a decrease in strength through cracking or even disintegration of the cemented matrix due to the precipitation and expansion of secondary ettringite (Benzaazoua et al. 2002; 2004a).

In addition, the presence of metals, such as Zn, Cd, or Pb, can inhibit the hydration process by precipitating on the cement minerals surfaces (Chen et al. 2007; 2009; El Khessaimi et al. 2022; Chen et al. 2023). The type and chemical composition of binder control the long-term evolution of cemented matrix properties. In general, binders enriched in SiO_2 confer higher durability to the cementitious matrix, such as observed for slag-based or fly ash-based cements, presenting a higher SiO_2/CaO ratio compared to GU cement (Benzaazoua et al. 2002). Superior mechanical resistances can be achieved using alternative binders, while stabilizing metals and metalloid ions. Slag-based cements also demonstrated a greater resistance to sulfate attack (Tariq et al. 2013; Sarkkinen et al. 2019).

These material-related considerations become particularly critical in the context of abandoned or inactive TSF, where the upper tailings layers exposed to the atmosphere may have oxidized to depths of several tens to hundreds of centimeters. The oxidation of sulfide minerals leads to a progressive decrease in sulfide content depending on their oxidation reaction kinetics, the release of sulfates, metals and metalloids into the pore water, and the precipitation of secondary minerals (Moncur et al. 2005; Lindsay et al. 2015; Elghali et al. 2019b; Chat et al. 2026). These processes can result in the generation of AMD. Once initiated, AMD is very difficult to stop (Pabst et al. 2017; Pabst et al. 2018) because indirect oxidation of sulfides can continue when ferric iron (Fe(III)) remains in solution (at low pH) and acts as the main oxidizing agent, even with the construction of a conventional cover system allowing a very low oxygen flux (Ethier et al. 2018).

Despite growing interest in cement-based S/S of sulfidic tailings for mining backfill and surface disposal applications (Park et al. 2019; Koc et al. 2025), few studies have evaluated the potential of treating weathered tailings exposed to atmospheric condition during post-operation years (Elghali et al. 2019a). Even fewer have considered their potential reuse as construction

materials in mine cover system (Dublet-Adli et al. 2021). The geochemical properties of such oxidized tailings could affect binder stabilization efficiency. Particular attention needs to be given to identification and evaluation of binder selection for potential cover applications.

The main objective of the present study was to determine if cementitious amendments could improve weathered tailings properties to perform as a CM cover, prevent further AMD and stabilize already contaminated porewater. The study compared the hydro-geotechnical properties of weathered tailings stabilized with General Use with Limestone (GUL) cement or slag-based cement. The physical, chemical and mineralogical properties of the tailings and their influence on the uncompressive strength development and the saturated hydraulic conductivity of cemented mixtures were studied. The improvement in hydrogeotechnical properties is an indication of the effectiveness of cement-based treatments. The results of this study could therefore provide an initial estimate of the effectiveness of weathered tailings solidification/stabilization with cement. They also could contribute to identify the most appropriate binder type and dosage for each tailings studied to be included in a reclamation scenario.

K.2 Materials and methods

K.2.1 Experimental materials

K.2.1.1 Mine sites

Two mine sites were considered in this study. Joutel is a closed gold mine located in North of Quebec region (Quebec, Canada) (Figure K.1). The mine was in operation from 1974 to 1994. Gold was contained in a sulfide deposit composed mainly of pyrite and pyrrhotite, which was extracted using bulk sulfide flotation followed by cyanidation (Blowes et al. 1998; Elghali et al. 2019b). The resulting tailings were deposited over 120 ha in a TSF. Numerous studies evaluated the (bio)geochemistry of the Joutel tailings, revealing the spatial variability of the physical, chemical and mineralogical properties of the tailings in the TSF (Blowes et al. 1998; Benzaazoua et al. 2004c; Elghali et al. 2019a; 2019b). Although the tailings generate acidity, the final effluent quality has been management by active and passive treatment to keep the final effluent of the site non-acidic.

The legacy Manitou mine site in Abitibi-Temiscamingue (Quebec, Canada) is a former gold, silver, copper and zinc mine and custom milling plant that operated between 1942 and 1979. Approximately 11 million tonnes of tailings were produced. Due to geotechnical instabilities of the TSF, the tailings spread over an area of approximately 191 ha. The abandoned mine site has produced acid mine drainage for several decades (Maqsoud et al. 2016). However, the site reclamation has begun over the past few years. The elevated water table technique, coupled with the construction of a monolayer cover using non-acid-generating tailings from a local mine, has been selected to limit acid generation. Since then, a portion of the TSF has been reclaimed.

Both sites are located in a humid continental climate in northwestern Quebec, with an average annual precipitation (liquid and solid) of approximately 900 mm. Average summer temperatures (June–August) range between 12 and 15.5 °C, while average winter temperatures (December–February) range between -10 and -16 °C. The average annual minimum and maximum temperatures are -2.4 °C and 1.1 °C, respectively. The number of days with freezing temperatures varies between 190 and 210 per year (Roy 2016; Bussière et al. 2017).

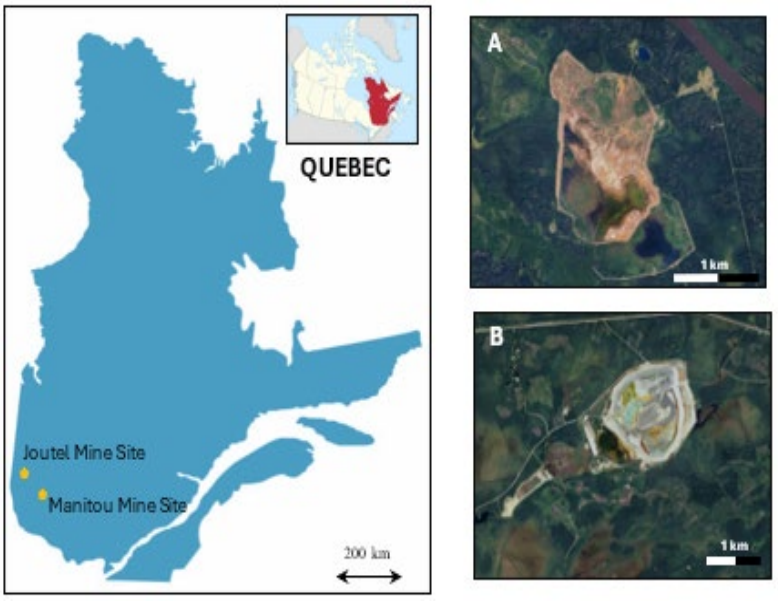


Figure K.1: Location and maps of Joutel (A) and Manitou (B) TSFs (adapted from Google Earth, 2026)

K.2.1.2 Tailings sampling procedure

Tailings were first collected from the upper layer (0–50 cm depth), after removing the top 2–5 cm of the TSF at two different locations of Joutel mine site. The two locations were chosen based on previous investigations for their contrasted oxidation state and sulfide minerals content. Tailings from the first location are referred to as "high-sulfide Joutel tailings" (J1), and those from the second location are referred to as "low-sulfide Joutel tailings" (J2). Both J1 and J2 were weathered and exhibited clear signs of secondary mineral precipitation, with an ochre color and the presence of hardpan, especially for J2. J2 tailings showed a more advanced state of weathering. A total of 15 pails of 20 L were filled and sealed for each tailings type. Manitou tailings (M1) were also sampled from the surface (0–30 cm depth), after removing the top 2–5 cm of the of non reclaimed tailings from the site, which exhibited typical oxidation characteristics. A total of 20 pails of 20 L were filled and sealed. The sealed pails were sent to UQAT laboratory in Rouyn-Noranda (Quebec, Canada).

The surface of non reclaimed TSF is often exposed to many physical and geochemical changes in the years following closure. The oxidation of sulfides and the precipitation and aggregation of secondary minerals can lead to the formation of hard, heterogeneous surface crusts or hardpan. Wind and water erosion can contribute to the transport and depletion of smaller particles, and the accumulation of sand grains and rock fragments on the surface of the TSF. J1, J2 and M1 tailings were therefore dried in an oven at 60 °C, disaggregated using a concrete mixer as a tumbler, and sieved to remove coarse fractions larger than 450 μm, before being homogenised prior to further testing.

K.2.1.3 Binders and mixing water

General use with limestone (GUL) cement, containing 12-13 wt.% of limestone, and a blend of 20 wt.% of GU cement and 80 wt.% of ground granulated blast furnace slag (GGBFS) (20GU/80GGBFS) were used as the main binding agents for all samples. A mixture of 20GU/80GGBFS and lime kiln dust (LKD) as an alkaline additive (5 wt.%) was also used as a binding agent for M1 and J2. LKD, which is rich in lime (CaO), has very good reactivity with slag

and acts as an activator of pozzolanic reactions in slag-based composite cements (Tariq et al. 2013). Deionized water was used for the preparation of cemented tailings paste samples.

K.2.2 Materials characterisation

K.2.2.1 Chemical and mineralogical composition

Chemical composition of GUL, 20GU/80GGBFS, LKD, and tailings was obtained by X-ray fluorescence spectrometry (S2 Ranger, Bruker AXS). The chemical composition of tailings was completed by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) following total digestion using $HNO_3/Br_2/HF/HCl$. Total S (S_{Total}) and total inorganic C were analysed using an induction furnace (ELTRA CS-2000) with a detection limit of 0.09% according to the method MA. 301–CA 1.0 (CEAEQ 2013). Sulfate sulfur ($S_{Sulfate}$) was quantified by speciation after solid digestion using 40% HCl according to method PE3 AC-15 according to Sobek et al. (1978). Tailings paste pH was obtained by recording the pH after adding 5 mL of deionized water to a 10g tailings sample according to the method MA. 100–pH 1.1 (CEAEQ 2014). The tailings pore water was diluted with deionized water and collected by vacuum pumping. The concentration of SO_4^{2-} in pore water was measured by ionic chromatography (Methrom 940 Professional IC Vario) equipped with a Supp 5 (150 × 4.0 mm) separation column (Methrom).

The mineralogical composition of tailings was semi-quantified using X-ray diffractometry (XRD, Bruker AXS D8 Advance X-ray diffractometer) with DIFFRAC.EVA software (version 5.2.0.3) for identification and Rietveld-TOPAS software (version 4.2) for quantification. The absolute precision of this quantification method is of the order of ±0.5-1 %. Results can be overestimated because amorphous minerals are not quantified by XRD (Zhao et al. 2017; Christidis et al. 2020). Chemical and mineralogical reconciliation was performed to obtain a modal mineralogy in accordance with the chemical composition results obtained by ICP-AES, XRF, and induction furnace. The reconciliation of the mineralogical and chemical data allowed for a better estimation of the quantitative mineralogy of the samples (Bouzahzah 2013; Mermillod-Blondin et al. 2016)

GUL and LKD were mainly composed of calcium oxide (55 wt.% and 52 wt.% respectively) whereas the CaO content in 20GU/80GGBFS cements was around 36 wt.% (Table

K.1). Slag-based cement was richer in SiO_2 (27 wt.%), Al_2O_3 (9 wt.%) and MgO (6.2 wt.%) than GUL and LKD.

Table K.1: XRF analysis results of binders (GUL and 20GU/80GGBFS) and alkaline additive LKD

Oxides (wt.%)	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**MgO**	**CaO**	**Na_2O**	**K_2O**	**MnO**	**SO_3**	**LOI**
GUL	15.4	4.5	2.6	2.2	52.0	0.4	1.2	0.04	4.5	17.2
20GU/80GGBFS	26.8	9.1	0.9	6.2	36.5	0.5	0.9	0.3	2.3	16.5
LKD	4.5	2.5	0.7	1.1	55.2	< 0.001	1.1	< 0.001	3.7	31.1

J1 contained high amounts of Fe and S (20.0 wt.% Fe and 5.3 wt.% S) (Table K.2). Total sulfur included 3.8 wt.% sulfur as sulfides and 1.5 wt.% sulfur as sulfates. XRD analysis indicated the presence of 7.5 wt.% pyrite (FeS_2) in J1 (Table K.3), which accounted for approximately 3.3 wt.% of the total Fe and 3.8 wt.% of the total S. S was also present as sulfates, mainly gypsum (5.5 wt.%) and bassanite (1.0 wt.%), representing 28 wt.% of the total sulfur. XRD analysis revealed the presence of 17 wt% siderite and 8.2 wt.% goethite, which represented 8.2 wt.% and 5.2 wt.% of the total Fe measured, respectively. J1 presented a near-neutral paste pH of 6.5 and a high concentration of SO_4^{2-} in the pore water (10265 mg/L) (Table K.2).

J2 presented a more advanced weathered state than J1, according to the paste pH (2.4) and sulfate content. The total sulfur (4.5 wt.%) was mainly sulfate (4.2 wt.% $S_{Sulfate}$), representing 93 wt.% of the total sulfur. Sulfur as sulfide corresponded to 0.3 wt. % Ss_{ulfide} (Table K.2). Gypsum was the main sulfate mineral (19.5 wt.%), and pyrrhotite was the main sulfide mineral (0.8 wt.%) (Table K.3). Secondary minerals were primarily ferric oxyhydroxides such as goethite (33.2 wt.%), which accounted for 20.8 wt.% of the total Fe measured by ICP. J2 presented also a high concentration of SO_4^{2-} in the pore water (11871 mg/L).

Elemental concentrations of Fe, As, Co, Cu, Ni and Mo were similar in J1 and J2. Pb concentration was higher in J1 (140 mg/kg) than J2 (20 mg/kg), and Zn concentration was higher in J2 (710 mg/kg) than J1 (420 mg/kg).

M1 were highly weathered, with a S content less than 0.5 wt.%, 0.45 wt.% of sulfur as sulfate and a Fe content lower than 3.5 wt.% (Table K.2). XRD analysis showed that M1 was mainly composed of quartz and muscovite (44 wt.% and 16 wt.% respectively). Sulfides, carbonates and secondary minerals content were 0.3 wt.%, 0.2 wt.% and 1.6 wt.%, respectively (Table K.3). M1 can be considered low-sulfide tailings. Paste pH value was 2.8, and concentration of SO_4^{2-} was high and around 24,000 mg/L in the porewater. The Cu and Zn contents in M1 (320 mg/kg of Cu and 420 mg/kg of Zn) were higher than in J1 and J2.

Table K.2: Chemical composition of the tailings samples

Parameter	**Unit**	**J1**	**J2**	**M1**
Paste pH	(-)	6.5	2.4	2.8
S_{Total}	wt.%	5.3	4.5	0.47
$S_{Sulfate}$	wt.%	1.5	4.2	0.45
$S_{Sulfide}$	wt.%	3.8	0.3	0.02
Fe	wt.%	20.0	23.0	3.2
Al	mg/kg	31000	34000	44000
As	mg/kg	300	300	160
Ba	mg/kg	73	89	240
Be	mg/kg	0.4	0.4	0.4
Ca	mg/kg	33000	45000	3400
Co	mg/kg	9.8	11	2
Cu	mg/kg	18	28	320
K	mg/kg	3500	4800	15000

Mg	mg/kg	13000	660	10000
Mn	mg/kg	9900	2400	150
Mo	mg/kg	2.6	1.0	10
Na	mg/kg	14000	11000	4200
Ni	mg/kg	25	25	5.8
Ti	mg/kg	380	240	480
Pb	mg/kg	140	20	69
Zn	mg/kg	56	710	420
C	wt.%	3.3	0.18	0.02

Table K.3: Mineralogical composition of the tailings after chemical and mineralogical reconciliation (wt.%)

Minerals	**J1**	**J2**	**M1**
Quartz	19.8	11	44
Muscovite	3.4	4.5	16
Albite	11.5	13.3	3.6
Pyrite	7.15	ND*	0.1
Pyrrhotite	ND*	0.8	ND*
Calcite	ND*	1.5	0.2
Dolomite	1.9	1.0	0.3
Siderite	17	1.5	0.2
Ankerite	6.9	ND*	1.5

Chamosite	1.3	ND*	10
Clinochlore	3	0.3	6
Gypsum	5.6	19.5	1.5
Bassanite	1	2	ND*
Goethite	8.2	33.2	0.1
Others	13.2	11.4	16.5

*ND: not detected

The acid generation potential was obtained by acid base accounting. The acidification potential (AP) was calculated with $AP = 31.25 \times \%S_{sulfide}$ (MEND 1989). The neutralization potential (NP) was calculated using the bulk carbon content ($NP = 83.3 \times \%C_{carbonates}$) assuming that all carbon is present as carbonate and that all carbonates react like calcite (Plante 2010). AP and NP of each sample were expressed as a calcite equivalent ($CaCO_3$(eq)) in kg per tonne. The net neutralization potential (NNP) was defined as the difference between the NP and AP of the sample ($NNP = NP - AP$).

The NNP of J1 was 151 kg $CaCO_3$(eq)/t, indicating tailings were non-acid-generating. The mineralogical analysis of J1 showed that carbonates were not present in the form of calcite, but mainly in the form of siderite and ankerite. These minerals contain Fe and Mn, which are hydrolysable under aerobic conditions, and can generate acidity in a similar molar ratio as their neutralisation capacity (Plante et al. 2015). The carbonate NP can overestimate the neutralization potential of J1 because of the presence of Fe/Mn-bearing carbonate minerals. The NNP of J2 and M1 were 5.8 kg $CaCO_3$(eq)/t and 1.0 respectively, indicating an uncertain acid-generation potential.

K.2.2.2 Physical and hydrogeological properties

The specific gravity (G_S) of tailings, GUL, 20GU/80GGBFS and LKD was measured using a Micrometrics helium pycnometer (Ultrapyc 1200e, Quantachrome Instruments) (Table K.4).

Tailings particle size distribution (PSD) was analyzed using a laser diffraction particle size analyzer (Malvern Mastersizer S3000, Malvern Panalytical, Canada) (Figure K.2). Geotechnical parameters, such as the uniformity coefficient (C_U), the coefficient of curvature (C_C) and the span distribution (U), were determined based on PSD to classify soil particle sizes (Table K.4). Specific surface area (SSA) of tailings was determined using a Micrometrics surface area analyzer (Gemini 2375, Micromeritics) implementing the B.E.T. method (Table K.4). The saturated hydraulic conductivity (k_{sat}) was estimated based on the specific gravity and PSD using the model developed by Mbonimpa et al. (2002), then evaluated using a rigid-wall compaction-mold permeameter (ASTM-D5856-95 2007) (Table K.5). The soil water retention curves (SWRC) of tailings were obtained using Tempe pressure cells (ASTM-D-6836-02 2008) and the experimental curves were fitted using the van Genuchten model (Van Genuchten 1980). Air entry values (AEV) were estimated using the graphical method (Table K.6) (Fredlund & Xing 1994). Each test was conducted in duplicate, and the results presented are average values.

The specific gravity of J1, J2 and M1 were 3.18, 2.88 and 2.72, respectively. The specific gravity of the different binders were 3.12, 2.91 and 2.70 for GUL, 20GU/80GGBFS and LKD. PSD values showed that 45% and 56% of J1 and J2 were less than 20 μm in diameter (fine particles), respectively. 90% of J1 and J2 were less than 120 μm and 100 μm in diameter, respectively. M1 showed a coarser PSD than the other tailings. D_{50} and D_{90}, which correspond to 50% and 90% passing on the cumulative particle-size distribution curve, were 51 μm and 382 μm, respectively. P_{20}, which corresponds to the fine particles content (< 20 μm), was 34%. M1 were also sieved to remove particles coarser than 125 μm to assess the effect of PSD on binder hydration. The sieved M1 (particles <125 μm) are identified as M1-D125. Compared to M1, the PSD of M1-D125 showed that 50% of particles were less than 20 μm in diameter and 90% were less than 110μm (Figure K.2). The PSD of M1-D125 was therefore in the same range as J1 and J2. J1 and J2 had SSA three and eight times higher than M1 (Table K.4). M1-125 presented a higher SSA than M1 (8.6 m^2/g and 5.1 m^2/g m^2/g, respectively).

The saturated hydraulic conductivity of J1, J2 and M1 were 3.0×10^{-8} m/s, 5.8×10^{-9} m/s, and 2.5×10^{-7}, respectively (Table K.5). The predicted k_{sat} values were within an order of magnitude of the measured values.

Table K.4: Physical characteristics of the tailings samples (D_{50}, D_{90}, C_U, C_C, U, SSA, G_S, P_{20})

Parameter	**D_{50}**	**D_{90}**	**C_U**	**C_C**	**U**	**SSA**	**G_s**	**P_{20}**
Unit	(µm)	(µm)	(-)	(-)	(-)	(m^2/g)	(-)	%
J1	21.9	71.2	11.3	1.2	3.1	13.8	3.18	45
J2	14.7	69.1	11.5	0.9	4.6	41.0	2.88	56
M1	50.8	382	23.1	0.5	7.4	5.1	2.72	34
M1-D125	20.2	99.8	7.6	1.1	5.2	8.6	2.84	50

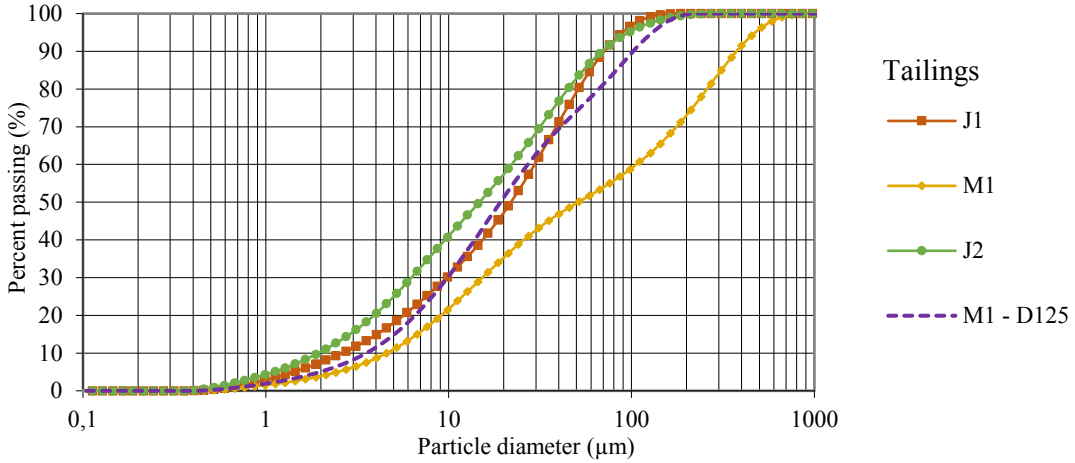


Figure K.2: Particle size distribution of the tailings samples

Table K.5: Measured and predicted saturated hydraulic conductivities k_{sat}

Tailings	**Porosity**	**Predicted k_{sat} (m/s)**	**Measured k_{sat} (m/s)**	**AEV (kPa)**
J1	0.42	1.7×10^{-7}	3.0×10^{-8}	63
J2	0.42	9.5×10^{-8}	5.8×10^{-9}	70
M1	0.42	5.6×10^{-7}	2.5×10^{-7}	17.5

K.2.3 Sample preparation

The mix designs (recipes) of the cemented tailings paste samples were prepared considering the specific gravity of the tailings and binders. Calculations of the required amount of each ingredient were done based on the following equations (Belem et al. 2007):

$$(2) \qquad B_w = 100 \times \frac{m_{binder}}{m_{dry-tailings}}$$

$$(3) \qquad C_w = 100 \times \frac{m_{binder} + m_{dry-tailings}}{m_{binder} + m_{dry-tailings} + m_{water}}$$

where B_w, the binder content (wt.%), C_w, the solid content (wt.%), and m_{binder}, $m_{dry-tailings}$ and m_{water}, the dry mass of binder, tailings and water (g), respectively.

Tailings paste mixtures were first prepared with an initial binder content of 5 wt.% and 7 wt.% GUL and 5 wt.% and 7 wt.% 20GU/80GGBFS. An initial solid content of 75 wt.% was targeted for each paste mixture, and then adjusted to obtain the desired workability. The selection of binder content and initial solid content were inspired by cemented paste backfill recipes (Benzaazoua et al. 2002).

All the tailings paste mixtures were prepared in the laboratory, according to the following steps:

1: Half of the deionized water was mixed with the binder in a 4.8 L Hobart mixer bowl using a hand spatula to maximize binder integration within the mix.

2: The tailings and the remaining water were added progressively to the mixture and mixing continued for up to 5 minutes to achieve a homogeneous paste.

3: Immediately after preparation, the consistency of the cemented tailings pastes was measured with a mini cone. The slump test was also used to determine the optimum water requirement for each paste mix by aiming for a slump between 7 and 8 inches. Water was added to reach the desired

consistency, and the final solid content of the paste mixture was calculated. Generally, a final solid content between 65 wt.% and 76 wt.% was achieved depending on the type of tailings.

4: The cemented tailings paste mixtures were poured into drained cylindrical plastic moulds of various size, in accordance with the next test method requirement. All moulds were perforated at the base to allow drainage, and a layer of geotextile was added on the bottom to prevent the loss of the fine particles after pouring. Two types of moulds were used:

- 2 × 4 inches cylindrical plastic moulds (diameter × height = 50.8 × 101.6 mm) were used for uniaxial compressive strength (UCS) tests. Mixtures were poured in a single layer. After moulding, the layer was tapped 25 times using a steel rod with a diameter of 9.53 mm (3/8 in) to expel the air bubbles from the paste. Prepared drained cylindrical samples were stored in the laboratory (constant conditions of 50% relative humidity and 22°C) to cure for 3, 7, 14, 28 and 56 days before testing. The conditions remained unchanged over the curing period to ensure the comparability of tests and to limit the number of influencing factors. Each curing age was tested in triplicate, for a total of 15 moulds prepared for each mixture tested.
- 4 × 8 inches cylindrical plastic moulds (diameter × height = 101.6 × 203.2 mm) for saturated hydraulic conductivity (k_{sat}) tests. Mixtures were poured in three layers and each layer was tapped 25 times using a steel rod with a diameter of 9.53 mm (3/8 in) to expel the air bubbles from the pastes. Moulds were also stored in the laboratory to cure for 28 and 56 days. Each curing age was tested in duplicate.

Figure K.3 illustrates sample preparation and curing.

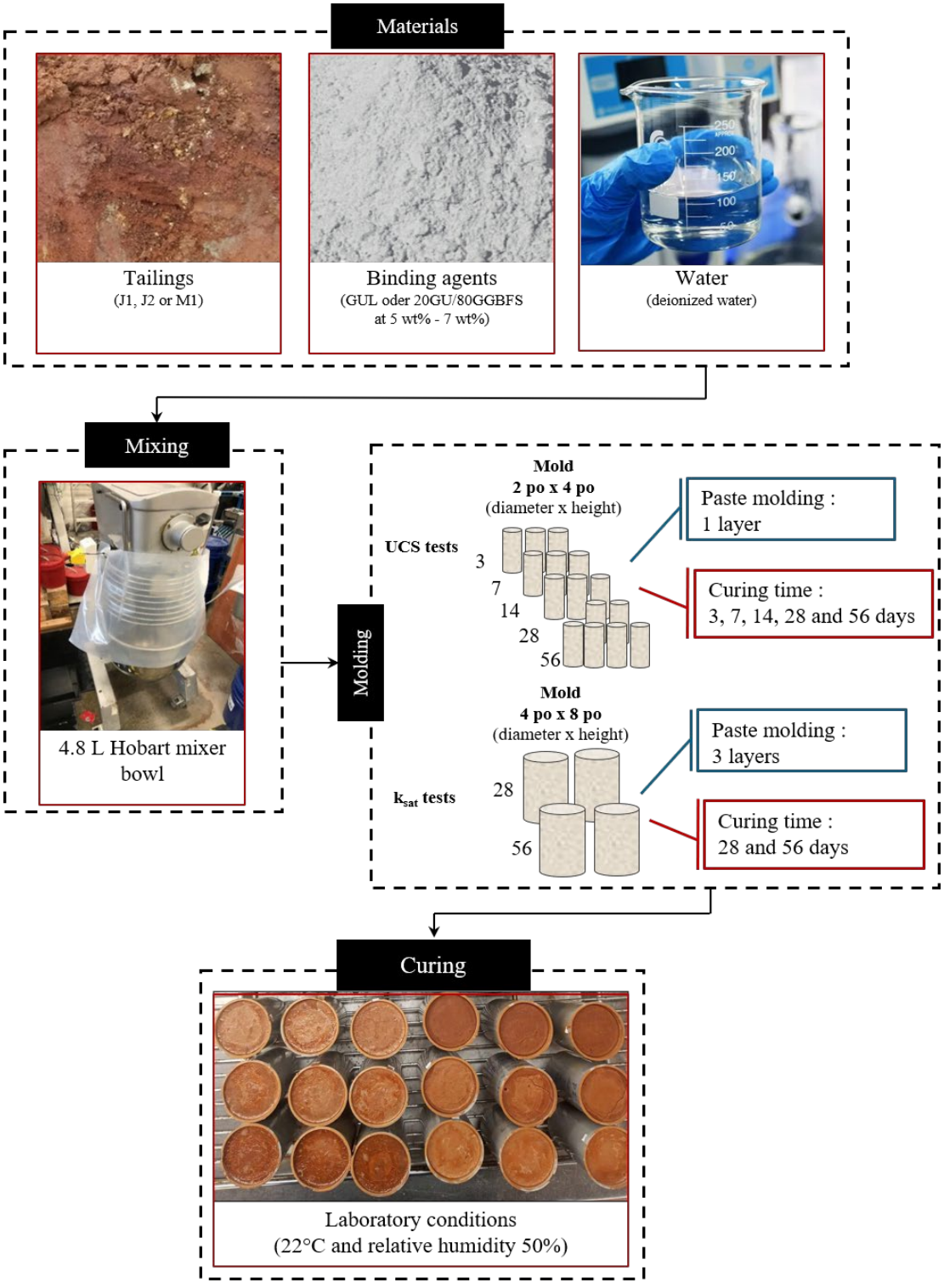


Figure K.3: Preparation of the main cemented tailings samples

K.2.4. Testing methods

K.2.4.1 Slump test

Slump was evaluated using a mini cone (height, 152.4 mm; top diameter, 50.8 mm; bottom diameter, 101.6 mm) and following ASTM C143 (2015) procedure. The paste was mixed for 5 min, poured in three layers into the mini cone, with each layer tapped 25 times using a 9.53 diameter steel rod. To convert mini-cone measurements into standard values, linear relationships were determined and conversion factor (CF) established between both slump values (Ouattara 2017). Slump measurements depend on the grain size distribution, density and mineralogy of the materials. In this study, a CF of 2.28 was used (Ouattara 2017) and a slump range between 7 inches and 8 inches was selected as an upper limit, allowing adequate consolidation while avoiding conditions detrimental to strength development. Slump test was conducted in duplicate.

K.2.4.2 Uniaxial compressive strength (UCS) test

UCS tests were performed based on the ASTM C39 (2021) standard by a computer-controlled mechanical press with a normal loading capacity of 50 kN and a 1 mm/min displacement rate. After curing for 3, 7, 14, 28 and 56 days, the samples were taken out of the molds. The base and top of the cylinders were flattened parallel to the plates of the mechanical press before the UCS tests. The maximum stress value before failure during the compression test was measured. All the measurements were carried out in triplicate for each curing age and UCS values presented below are average values. In this study, a minimum UCS of 1000 kPa after 28 days of curing was targeted. This value was selected according to two criteria: a minimum strength of 700 kPa required for trucks traffic on a CM cover (Belem et al. 2007), and a sufficient mechanical strength to provide long-term cover integrity and durability. The target strength serves as a first criterion for selection of appropriate recipes. In addition, UCS tests are rapid, and their results provide an initial indicator of the efficiency of the treatment being tested, allowing for the preselection of the best formulations.

After the UCS tests, the samples were weighed and put in the oven (95°C) to assess their water content after curing. After drying, a piece of each sample was used to measure paste pH. Fragments were finely ground and homogenized. The paste pH was obtained by recording the pH

after adding 5 mL of deionized water to a 10g crushed cemented tailings according to the method MA. 100–pH 1.1 (CEAEQ 2014). The pH measurements are reported as the average of three measurements (one for each triplicate). The remaining samples were kept for some complementary tests (i.e., scanning electron microscopy and thermogravimetric analyses).

K.2.4.3 Saturated hydraulic conductivity (k_{sat}) test

After conducting UCS tests, cemented tailings formulations reaching or exceeding the target UCS of 1000 kPa were selected for saturated hydraulic conductivity (k_{sat}) tests. A target k_{sat} < 1×10^{-9} m/s after 28 days of curing was aimed to minimize water percolation across the cover and consider the CM as a hydraulic barrier (Aubertin et al. 2016). Only formulations with UCS > 1000 kPa were prepared and cast in 4 × 8 inches cylindrical plastic drained mould, based on the sample preparation method. It was considered samples with lower strength generally exhibit higher saturated hydraulic conductivity. Previous studies have showed that there was a negative correlation between the strength of cemented paste backfill and the hydraulic conductivity (Fall et al. 2009; Liu et al. 2022). This is due to the refinement of the cemented matrix pore structure, which improves mechanical properties, reduces hydraulic conductivity and is beneficial for enhancing durability and environmental performance of the cemented paste mixture (Liu et al. 2022). The saturated hydraulic conductivity (k_{sat}) of cemented tailings was evaluated using a flexible-wall mould permeameter (ASTM-D5084-16a 2016).

K.2.4.4 Thermogravimetric analyses

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed at the Holcim Innovation Center (HIC, Lyon, France) on J1, J2 and M1 untreated and cemented tailings specimens using a TGA-DSC 3+ (Mettler Toledo). The tests were carried out according to a method developed at HIC, covering a temperature range from 30 to 600°C, with a heating rate of 2,5°C/min under a N_2 atmosphere. The objective was to obtain insights into the decomposition of cementitious minerals (portlandite, ettringite and C-S-H). For cemented tailings, TGA were conducted on specimens selected based on the results of the UCS tests. All samples of untreated and cemented tailings were dried and powdered (< 150 µm) for this purpose. TG curves were used to calculate derivative thermogravimetric (DTG) values for each sample. These values were derived by normalizing the

weight loss between the ranges of temperature (30-600°C) to the initial weight of the sample. Then, for cemented tailings, the final TG and DTG curves were obtained by subtracting the signal measured during TGA on untreated tailings as the following equations:

$$TG_{final} = TG_{cemented\ tailings} - TG_{tailings} \quad (4)$$

$$DTG_{final} = DTG_{cemented\ tailings} - DTG_{tailings} \quad (5)$$

with $TG_{cemented-tailings}$ (%), $DTG_{cemented-tailings}$(%/s), and $TG_{tailings}$ (%),$DTG_{tailings}$ (%/s) curves obtained from TGA performed on cemented tailings and untreated tailings, respectively. This subtraction allowed isolating the structures related to cement hydration and removing the tailings "noise" signal.

K.2.4.5 SEM observations

Scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was used to characterize the chemical composition and identify minerals and cementitious phases. Polished sections were prepared from post-UCS dry samples. Fragments of samples were cast in a viscosity-controlled epoxy resin (Struers) to make a 30 mm diameter section. Fragments of 28-days cemented tailings were used to carry out three-dimensional observations. The analyses were conducted at the Holcim Innovation Center (Lyon, France) using a Philips Quanta 400M field effect SEM (FEG-SEM) equipped with a Bruker energy dispersive spectrometer (EDS-SDD-Quantax XFlash 5030). Electron images were recorded in backscattered electron (BSE) mode at an accelerating voltage of 15 kV. Mineralogical analysis and chemical mapping were performed using Bruker Esprit 1.9 software.

K.3 Results and analyses

K.3.1 Effectiveness of cemented weathered tailings as a hydraulic barrier material

K.3.1.1 Effects of binder type and content on mechanical strength development

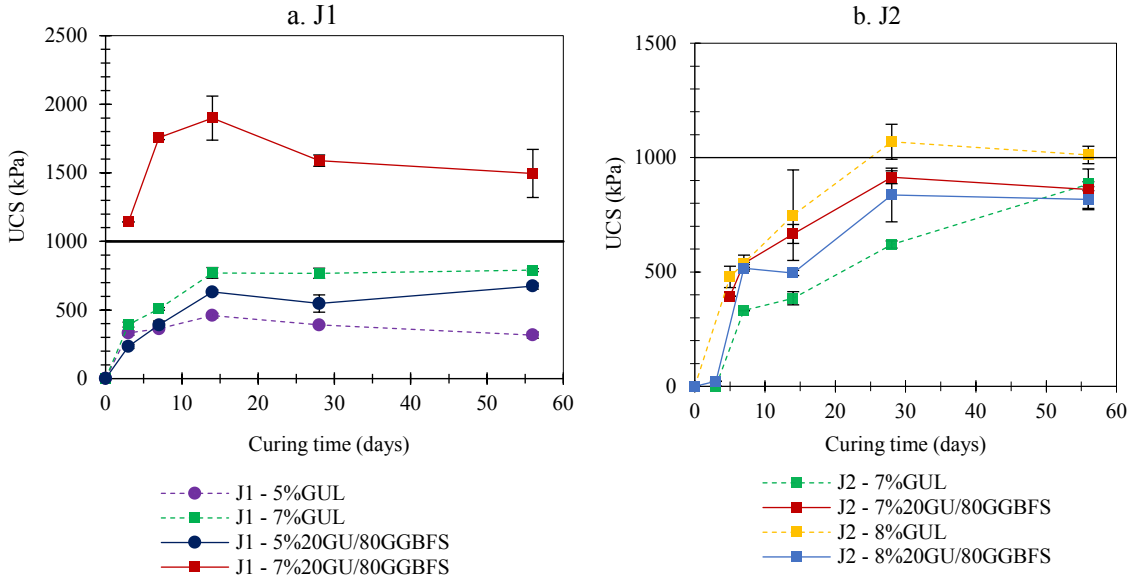
For J1, 20GU/80GGBFS binder was more effective than GUL to achieve a high strength (Figure K.4). For example, with 5 wt.% 20GU/80GGBFS, UCS were less than 1000 kPa, whereas with 7 wt.%, UCS increased significantly to reach 1800 kPa after 14 days of curing (Figure K.4a). For samples treated with 7 wt.% 20GU/80GGBFS, a strength loss was observed after 28 and 56 days of curing, but the UCS remained above 1000 kPa. The paste pH was 10.5 after 7 days of curing but dropped below 8.5 after 56 days of curing, which could suggest a dissolution of cement hydrates (e.g. C-S-H phases).

For J2 (Figure K.4b), which presented a more advanced weathering state (paste pH of 2.44) than J1, neither GUL nor 20GU/80GGBFS were efficient in achieving a UCS of 1000 kPa. After 56 days of curing, the UCS for both binders were similar and around 850 kPa. New samples were prepared by adding 1 wt.% of binder to reach 8 wt.% for both types of binder and cured during 3, 7, 14, 28 and 56 days based on the sample preparation method. After 28 days of curing, a UCS of 1000 kPa was achieved with samples prepared with 8 wt.% GU, but no increase in strength was observed with 8 wt.% 20GU/80GGBFS. The GUL cement gave the best results probably due to the rapid pH increase induced by the cement, which could contribute to the precipitation of cement hydrates. However, for the same binder content, the slag-based cement seemed to be ineffective in raising the matrix pH to high enough values for maximum cement hydration and precipitation. The paste pH measured in samples prepared with 7 wt.% and 8 wt.% 20GU/80GGBFS after 3, 7, 14, 28, and 56 days of curing were between 7.2 and 7.6, whereas in samples prepared with GUL, an increase in paste pH from 8.5 to 10.7 was observed at the beginning of the cement hydration, followed by a decrease to around 9.0 after 56 days of curing.

GUL was the most efficient binder for M1 (Figure K.4c). Samples prepared with 5 wt.% and 7 wt.% GUL showed UCS values greater than 1500 kPa and 3000 kPa, respectively, after 14 days. A slight loss of strength with curing time was observed but UCS remained above 1000 kPa in both samples. Samples prepared with 7 wt.% 20GU/80GGBFS also reached the target UCS of

1000 kPa. GUL was, however, more efficient in rapidly increasing the pH of the cement matrix (initial paste pH of 2.44) which could contribute to the formation and stability of cement hydrates responsible for strength acquisition. Moreover, the coarser particle size of M1 could have favoured high UCS values.

The paste pH measurements for each tested formulation, as a function of curing time, are presented in Supplementary materials (Table S1). Most data points exhibited low standard error bars, except for a few in J1 and J2 (J1 - 7%20GU/80GGBFS at 14 and 56 days of curing, and J2 - 8%GUL at 28 days of curing). In these cases, some replicate samples developed minor cracks upon demolding, leading to lower measured strengths. These isolated low values explain the apparent deviations in an otherwise consistent dataset.



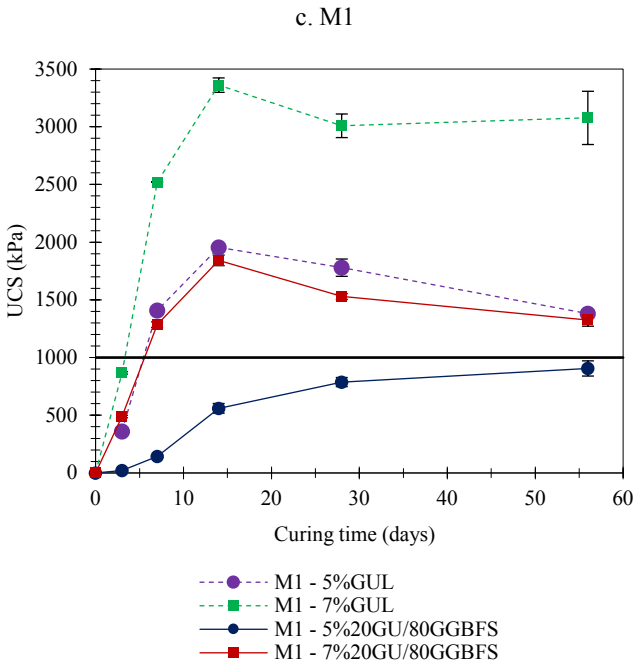


Figure K.4: Results of UCS tests on the cemented J1 (a), J2 (b) and M1 (c) tailings samples prepared with 5 wt.%, 7 wt.% and 8 wt.% of GUL and 20GU/80GGBFS. The horizontal black line represents the target UCS of 1000 kPa. Values represent the average of the three UCS measurements taken in triplicate.

K.3.1.2 Effect of alkaline additive on mechanical strength development

GUL-treated samples showed the highest UCS, but large-scale use in TSF reclamation could result in substantial environmental costs due to GUL production emissions. Additional samples were prepared based on the sample preparation method, using J2 with 7 wt.% 20GU/80GGBFS and M1 with 5 wt.% 20GU/80GGBFS, where 5 wt.% lime kiln dust was added as an alkaline additive to 20GU/80GGBFS. The addition of such an alkaline material was intended to increase paste pH promoting the precipitation of cement hydrate. This approach aimed to improve strength development while maintaining a low-carbon binder system. The samples were cured for 3, 7, 14, 28 and 56 days in laboratory conditions. Each curing age was tested in triplicate, and the average value was used as the UCS value (Figure K.5).

Adding 5 wt.% LKD as an alkaline additive to J2 appeared insufficient to raise the matrix pH high enough (pH around 7 for all cemented samples) to improve strength development. A loss of strength was also observed after 14 days of curing, with a decrease of approximately half of the strength gained (from 672 kPa at 14 days to 358 kPa at 56 days of curing). Despite the additive, the paste pH of the cement matrix remained neutral, between 7.2 and 7.3 for all cemented samples, i.e. slightly lower than those without additive (paste pH between 7.2 and 7.6).

The addition of LKD to M1 with 5 wt.% 20GU/80GGBFS resulted in greater short-term mechanical strengths. For example, after 14 days, the UCS was 930 kPa with LKD, i.e., 66% greater than 560 kPa measured without additive. A UCS of 1000 kPa was reached after 28 days. However, after 56 days of curing, the strength decreased from 1000 to 950 kPa, therefore remaining below the target of 1000 kPa. The paste pH of the cement matrix remained stable during curing, varying from 10.1 after 7 days to 9.6 after 56 days of curing. UCS of samples prepared with 5 wt.% 20GU/80GGBFS, with or without the addition of LKD, were similar after 56 days of curing and around 950 kPa. The addition of such an alkaline material therefore appeared to have only a limited short-term effect, accelerating the increase of the pH to a sufficiently alkaline level (and therefore increasing strength more rapidly) but the target UCS was not reached.

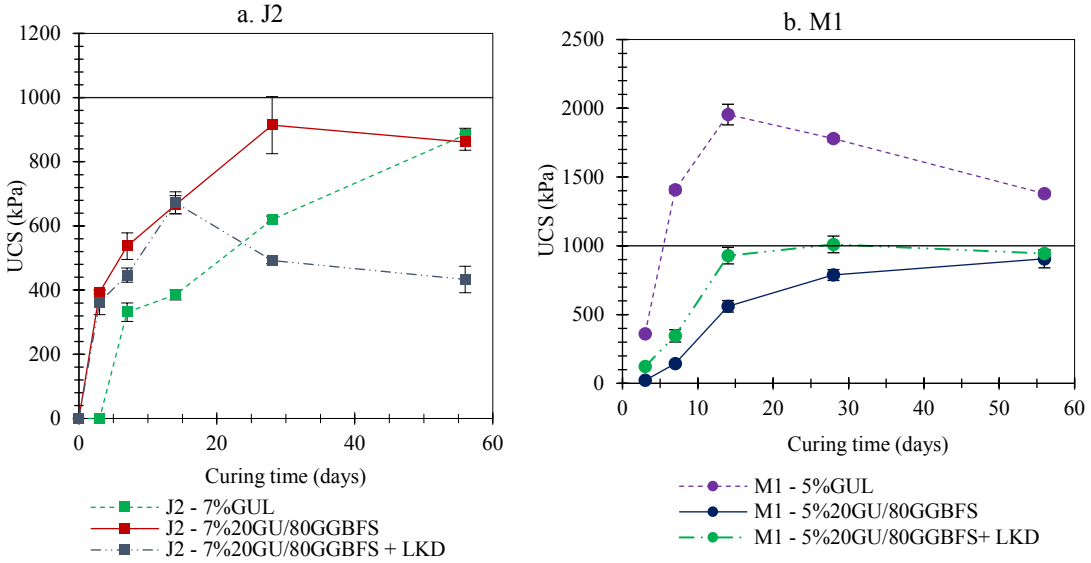


Figure K.5: Effect of alkaline additive on the UCS of (a) J2 and (b) M1 prepared with GU/Slag/LKD binder compared with UCS of cemented samples without additive. The horizontal black line represents the target UCS of 1000 kPa. Values represent the average of the three UCS measurements taken in triplicate.

K.3.1.3 Effect of the particle size distribution on mechanical strength development

New cemented samples were prepared with M1-D125 tailings and 5 wt.% GUL, and cured at 3, 7, 14, 28 and 56 days in laboratory conditions. Each curing age was tested in triplicate, and the average value was used as the UCS value. UCS for M1-D125 were approximately two times lower than those of samples prepared with M1 and 5 wt.% of GUL (Figure K.6). For example, UCS of M1-D125 was 915 kPa and UCS of M1 was 1954 kPa after 14 days of curing. The PSD therefore significantly influenced the strength gain. This effect could be attributed to the removal of coarser particles (> 125 μm), resulting in a higher proportion of fine particles in M1-125. A higher proportion of fine particles can affect the porosity of the paste and its pore size distribution, its water drainage ability, and consequently, its strength development and the water requirement for a given consistency (Fall et al. 2004; 2005). The paste water demand also increased with the fine content of the tailings used. For M1-D125 cemented samples, the pulp density to obtain the targeted slump (7-8 inches) was lower (70 wt.%) than the pulp density of M1 cemented samples (76 wt.%), which could explain the lower UCS achieved for these samples. The UCS of M1-D125 samples prepared with 5 wt.% GUL increased faster than those of M1 with 5 wt.% 20GU/80GGBFS for the first 14 days but decreased below 765 kPa after 28 days of curing, close to values obtained with 20GU/80GGBFS. Therefore, the PSD of tailings seemed to have a more significant effect on the UCS than the type of binder.

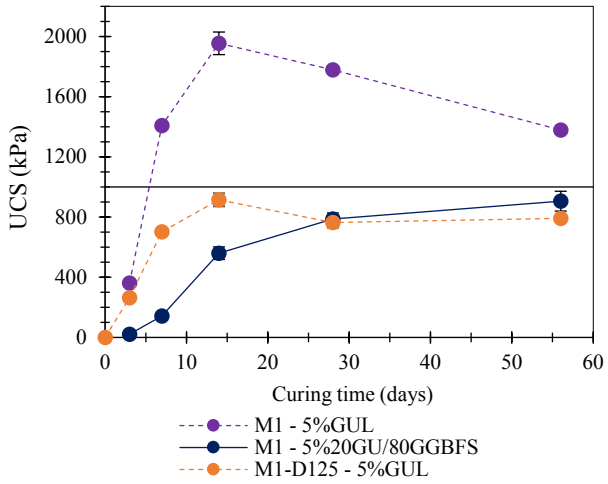


Figure K.6: UCS of M1 and M1-D125 prepared with 5 wt.% GUL and 20GU/80GGBFS. UCS results for M1 with 5 wt.% GUL are shown for comparison. The horizontal black line represents the target UCS of 1000 kPa. Values represent the average of the three UCS measurements taken in triplicate.

K.3.1.4 Cemented tailings saturated hydraulic conductivity

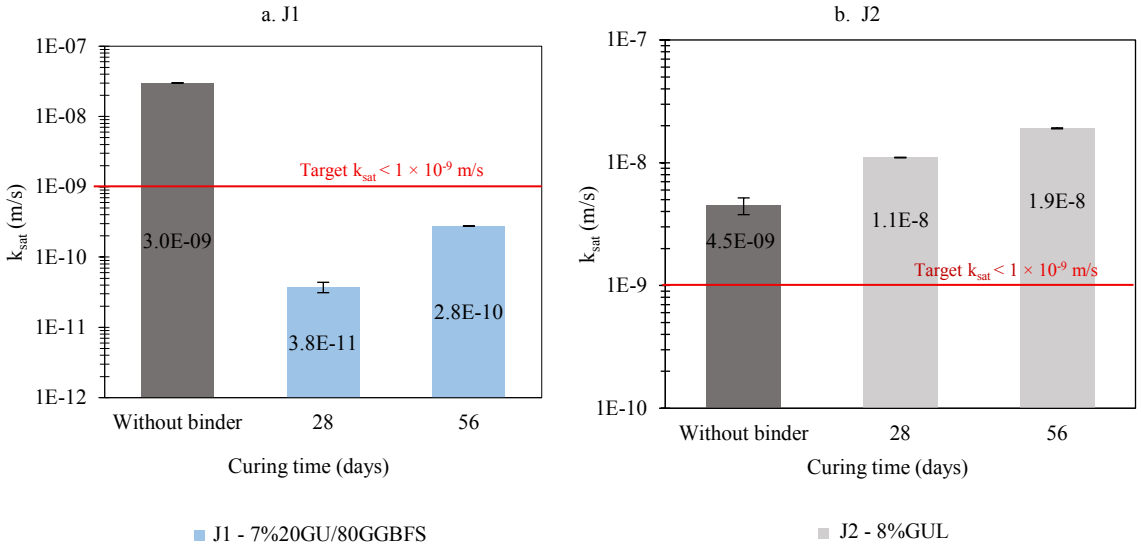
Results showed a significant reduction of k_{sat} when binder was added to the tailings in most cases (except for J2 tailings; see below). For J1 (Figure K.7a), the addition of 7 wt.% 20GU/80GGBFS reduced the hydraulic conductivity by two orders of magnitude after 28 days of curing, from 3.0×10^{-9} m/s to 3.810^{-11} m/s at 28 days of curing.

For J2 (Figure K.7b), the addition of binder (8 wt.% GUL) had a negative effect on k_{sat} increasing by ½ orders at 28 days and 56 days. This could be explained by the processing and curing conditions of the cemented paste. It was observed that the cemented samples crumbled easily, requiring precaution while handling since samples were more prone to cracking. In addition, the interconnected character of the cemented paste porosity (whether or not associated with microcracks) may account for the elevated k_{sat}.

For M1 (Figure K.7c), a reduction in k_{sat} between 2 ½ and 3 orders of magnitude can be observed depending on the binder type and dosage. At 28 days of curing, the target k_{sat} of 1×10^{-9} m/s was achieved for all formulations. For the same binder dosage, 7 wt.% GUL proved more

effective at reducing k_{sat} than 7 wt.% 20GU/80GGBFS, (3.6×10^{-10} m/s and 6.1×10^{-10} m/s, respectively). The highest k_{sat} was observed for the 5 wt.% GUL formulation (9.8×10^{-10} m/s).

An increase in k_{sat} was observed for all formulation after 56 days. For J1, k_{sat} remained below the target of 1×10^{-9} m/s (2.8×10^{-10} m/s). This increase can be correlated with the slight reduction in UCS observed at 56 days of curing. For M1, k_{sat} increased for all formulations, with values exceeding the target. For the 5 wt.% and 7 wt.% GUL mixtures, k_{sat} increased by nearly one order of magnitude, from 9.8×10^{-10} m/s to 1.1×10^{-8} m/s for 5 wt.% GUL, and from 3.6×10^{-10} m/s to 4.7×10^{-9} m/s for 7 wt.% GUL. In addition, a crack was observed in the sample prepared with 5 wt.% GUL, creating a preferential flow path for water and likely explaining the higher k_{sat} value. For the 7 wt.% 20GU/80GGBFS formulation, k_{sat} increased by nearly ½ order of magnitude, from 6.1×10^{-10} m/s to 2.6×10^{-9} m/s, yielding the best overall performance. These results suggest that slag-based cement is more effective at maintaining low k_{sat} values over the long term.



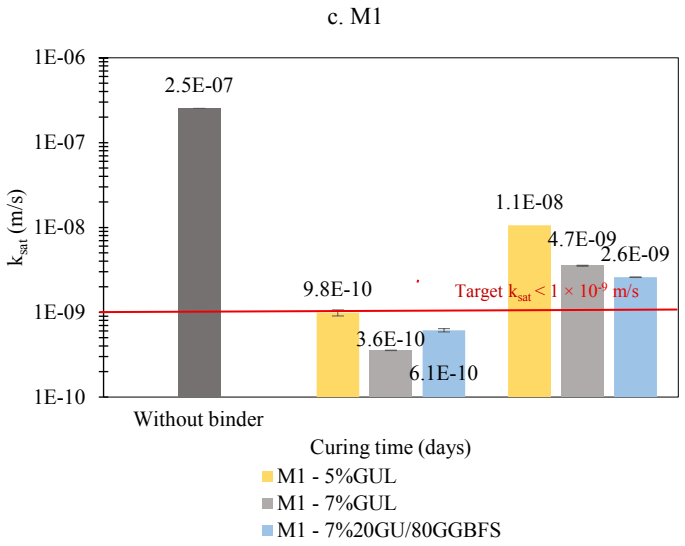


Figure K.7: Results of saturated hydraulic conductivity tests on the selected cemented tailings samples. Red line represents the target $k_{sat} < 1 \times 10^{-9}$ m/s. Error bars were small, indicating good reproducibility of the measurements. Values represent the average of two k_{sat} measurements taken in duplicate for each formulation.

K.3.2 Effects of binder addition on mineralogical properties of cemented tailings

K.3.2.1 Thermogravimetric analyses

Thermogravimetric analysis (TGA) was used to identify the type of cement hydrates or volatile compounds present in the samples by monitoring weight changes during heating, although this technique does not provide a quantitative measurement (Monteagudo et al. 2014). Depending on the heating temperature, the mass loss can be attributed to the evaporation of free water, the loss of non-evaporable water from hydrated compounds or the decomposition of carbonates. Free water is defined as the water that evaporates at the boiling temperature (105°C). Non-evaporable water refers to the water retained on the specimen between 105°C and 600°C. In particular, the mass loss between the boiling point (105°C) and 580°C corresponds to cement hydrates decomposition, each hydrate decomposition occurring at specific temperature ranges (Table K.6). At higher temperatures (700–1000 °C), it is possible to quantify the content of volatile components such as carbonates or organic matter (Wang et al. 2024). The results of the TGA and DTG analyses (peak

intensity) provide an initial indication of the amount of hydrate formed. The greater the loss of non-evaporable water mass and the higher the peak intensity, the greater the amount of hydrate formed. However, no comprehensive quantitative analysis was performed. The results of the TGA analysis were purely qualitative.

Table K.6: Cement hydrates decomposition as a function of temperature

Hydrates	**Temperature range**
Free water (H_2O)	50 – 105 °C
Gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$),	100 – 150 °C
C-S-H/Ettringite ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$)	130 – 190 °C
Strätlingite ($Ca_2Al_2SiO_7 \cdot 8H_2O$)	220 – 270 °C
Calcium hydrocarboaluminate ($C_3A.CaCO_3 \cdot 11H_2O$)	185 – 235 °C
Monosulfoaluminate	250 – 300 °C
Goethite	280 – 330 °C
Brucite ($Mg(OH)_2$)	400 – 450 °C
Portlandite ($Ca(OH)_2$)	500 – 580 °C

All analyzed samples exhibited small weight losses (<0.5%) between 105°C and 600°C (i.e., non-evaporable water), except J1 – 7%20GU/80GGBFS sample cured at 56 days. For J1 treated samples, the weight loss of non-evaporable water in samples cured at 56 days was 2.6 %, six times more than those cured at 28 days (0.6 %), suggesting the formation of additional cement hydrates between day 28 and 56 (Figure K.8a). Slag-based cements being mainly composed of slag with latent hydraulic properties, hydration and formation of cement hydrates can, indeed, continue even after 28 days of curing (Thomas 2013). Three main peaks appeared in DTG curves of cemented J1

prepared with 7 wt.% 20GU/80GGBFS at 28 and 56 days of curing (Figure K.8b). The first peak around 150°C, followed by a second peak at 185°C, corresponding to ettringite and C-S-H. This peak was observed only for samples cured at 56 days. The third peak around 300°C could be associated with monosulfoaluminate, which formed because of the reaction of primary ettringite with C_3A (Kosmatka et al. 2002).

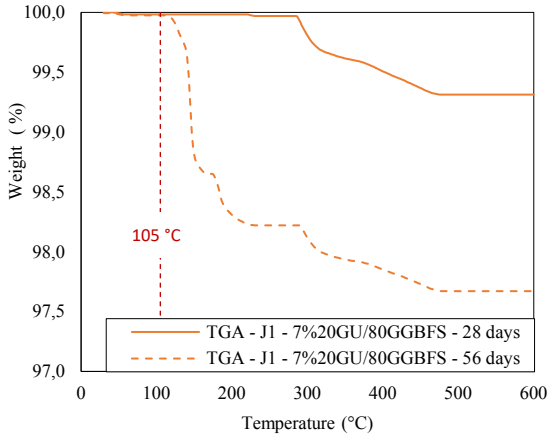
For J2, the weight loss associated with non-evaporable water was considerably higher for samples prepared with 8 wt.% GUL at 28 days of curing (0.44 % against 0.28 % in the case of samples treated with 8 wt.% 20GU/80GGBFS). Weight loss of GUL-treated samples remained nearly constant between 28 and 56 days of curing (0.44 wt.% and 0.43 wt.%, respectively). In comparison, samples prepared with slag-based cement showed a decrease over time (0.29 wt.% to 0.10 wt.%) (Figure K.8c). Two main peaks were observed in the DTG curves for both J2 formulations, 8 wt.% GUL and 8 wt.% 20GU/80GGBFS at 28 and 56 days of curing (Figure K.8d). The first peak, around 190°C, was associated with C–S–H and ettringite. In the GUL formulation, the intensity of this peak increased with curing time, indicating progressive formation of C–S–H and/or ettringite with time, even a slight decrease in UCS was observed (from 1070 at 28 days to 1010 kPa at 56 days, Figure K.4b). For the slag formulation, the intensity of these peaks was around 8.2×10^{-6} %/s at 28 days and 7.0×10^{-6} %/s, that is 3 to 4 times lower than those of GUL formulation. Moreover, the peak intensity slightly decreased between 28 and 56 days of curing, suggesting dissolution of C–S–H and ettringite. This dissolution, which compromises the hydrates responsible for strength, might explain the slight drop in UCS observed after 28 days (from 860 kPa to 830 kPa; Figure K.4c). The second peak, around 280°C, can be associated with monosulfoaluminate (Table K.6). Although GUL cement was added at 8 wt.% binder content, no peak appeared between 500°C and 580°C, corresponding to Portlandite. GUL cement usually initially forms stable portlandite at pH higher than 12 (Benzaazoua et al. 2004b). The acidic paste pH of the tailings (paste pH = 2.4) could have favored the dissolution of Portlandite and contribute to maintain the paste pH at 10.5.

For M1, the weight loss associated with non-evaporable water was greater in samples prepared with 7 wt.% GUL compared to 5 wt.% GUL at both 28 and 56 days of curing (Figure K.8e). This suggested that more hydrates were formed at higher binder content, which is consistent

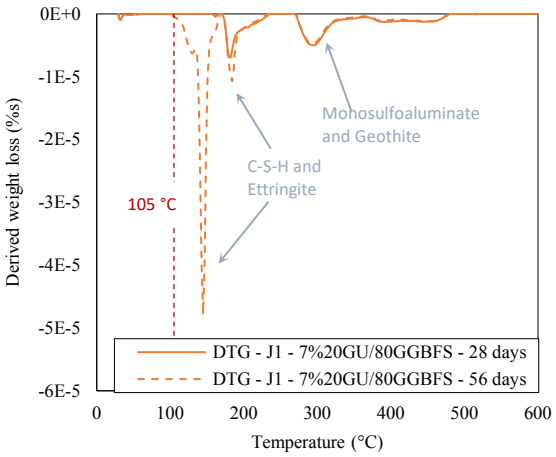
with the higher UCS results obtained with 7 wt.% binder (Figure K.4c). For M1 with 7 wt.% 20GU/80GGBFS, the weight loss of non-evaporable water was greater than in samples with 7 wt.% GUL at 28 days of curing (Figure K.8g). However, a decrease was observed at 56 days of curing (from 0.96 % at 28 days to 0.22 % at 56 days), which could explain the strength reduction observed in this formulation (from 1530 kPa at 28 days to 1325 kPa at 56 days, Figure K.4c). Three main peaks appeared in the DTG curves for M1 prepared with 5 wt.% GUL, 7 wt.% GUL, and 7 wt.% 20GU/80GGBFS (Figure K.8f and Figure K.8h). The first and second peaks, between 140 and 170°C, were associated with C–S–H and ettringite. The peaks intensity was higher in samples with 5 wt.% GUL and 7 wt.% 20GU/80GGBFS cured at 28 days, than in samples prepared with 7 wt.% GUL. These peaks increased with curing time for samples prepared with 5 wt.% GUL (from around 1.8×10^{-6} %/s at 28 days to 4.5×10^{-6} %/s at 56 days, Figure K.8f), indicating the formation of additional cement hydrates. The intensity decreased for the two other formulations, 7 wt.% GUL and 7 wt.% 20GU/80GGBFS at 28 and 56 days of curing (from 1.8×10^{-6} %/s to 1.1×10^{-6} %/s and from 4.7×10^{-6} %/s to 7.0×10^{-7} %/s, respectively, Figure K.8h). The third peak, between 280 and 300 °C, was observed for all samples and could be associated with monosulfoaluminate hydrates.

TGA results did not allow to distinguish between C-S-H and ettringite formation in the cemented tailings as both phases exhibit similar thermal behaviours and produce peaks within the same temperature range (130°C–190°C). C-S-H phases, portlandite and ettringite are known to contribute to the mechanical strength of cemented samples (Benzaazoua 2002; 2004a). The low intensities of these peaks may therefore suggest that these phases were either not extensively formed or were consumed during the hydration process. Complementary SEM analyses provided additional insight into the hydration mechanisms occurring within each specimen (see next section).

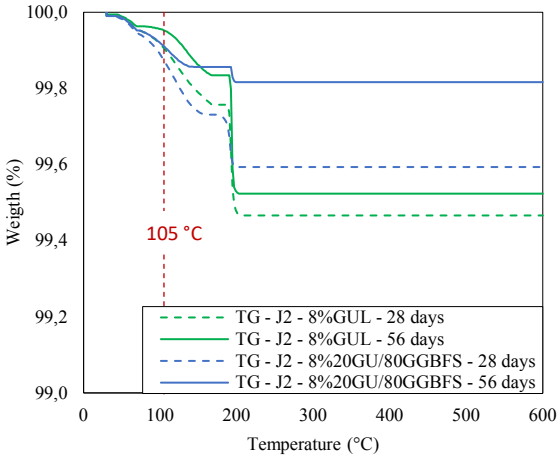
a. TG curves - J1



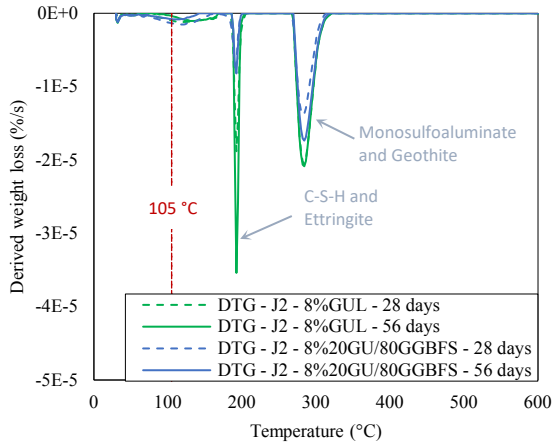
b. DTG curves – J1



c. TG curves - J2



d. DTG curves - J2



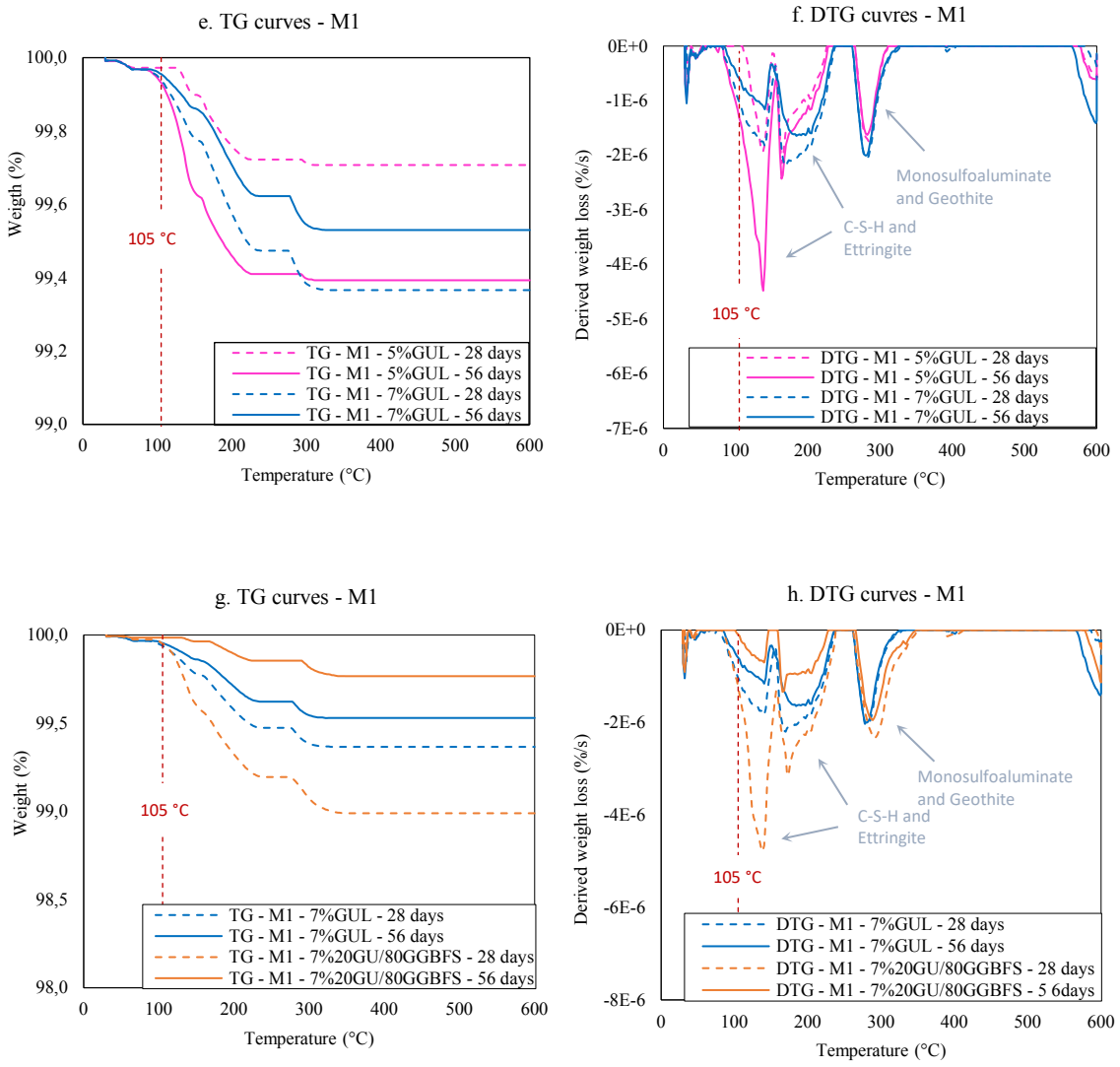


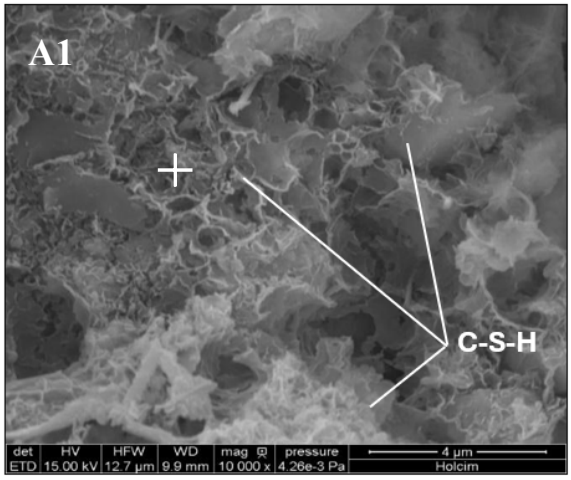
Figure K.8: TG and DTG curves of J1 (a, b), J2 (c, d) and M1 (e, f, g, h) cemented tailings at 28 days and 56 days of curing. TG and DTG curves were obtained by subtracting the TGA signals of untreated samples from that of cemented samples.

K.3.2.2 SEM results

SEM analysis provides three-dimensional imaging, allowing visualization of the material microstructure and identification of cement hydrates. The microstructures of polished cemented sections after 28 days of curing were observed by SEM at 100× magnification. Due to the low quantity of hydration products formed in all cemented samples, as indicated by TGA, only

qualitative observations were made. SEM observations on polished sections did not allow the identification of hydration products. Only observations on fragments allowed to identify cement hydrates.

For J1-7%20GU/80GGBFS, the hydration reaction of slag-based cement formed a cementitious structure with a flocculent network, mainly C-S-H gel (Figure K.9a), which consolidated the gangue particles together, thus explaining the strength gain observed (Figure K.4a). EDS analyse showed dominant peaks for Ca and Si, main components of C-S-H (Figure K.9b) (Goodhew et al. 2000). A Fe peak was detected and is likely associated with secondary minerals (iron oxyhydroxides) or carbonates (siderite), which are abundant in J1 (17 wt.% siderite and 8.2 wt.% goethite; Table K.3). This phenomenon can happen because the electron beam of an electron microscope can spread to a diameter of approximately 6 µm when impacting the surface (Goodhew et al. 2000).



a. SEM scan

Peaks	Elements
Major peaks	O – Si – Fe
Minor peaks	Ca – Al – Mg

b. EDS analyse results (point A1)

Figure K.9: SEM scan (a) and EDS analyse (b) of J1 cemented fracture: C-S-H were formed

J2 SEM analyses showed needles of ettringite (AFt) and a thin hexagonal plate of portlandite (calcium hydroxide (CH)) (Figure K.10a). The main elements detected by EDS were Ca, O and S (Figure K.10b).



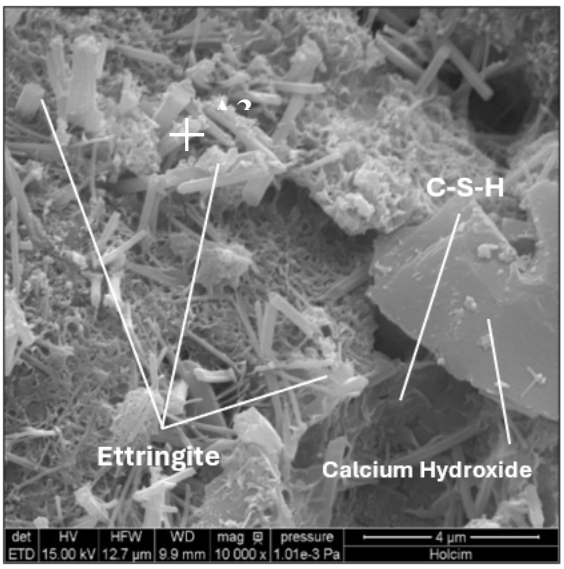
a. SEM scan

Peaks	Elements
Major peaks	O – Al – Ca – Si – S
Minor peaks	Fe

b. EDS analyse results (point A2)

Figure K.10: SEM scan (a) and EDS analyse (b) of J2 cemented fractures showing ettringite and portlandite

SEM images of fractured M1 samples prepared with 7 wt.% GUL (Figure K.11a and Figure K.11b) showed needles of AFt. GUL hydration also formed C-S-H. Main peaks identified on EDS were Al, Si and Ca, corresponding to C-S-H formation (Figure K.11b). Samples prepared with 7 wt.% 20GU/80GGBFS, cement formed a cementitious structure with a flocculent network of C-S-H and major peaks of Si, Ca and Al were identified (Figure K.12a and Figure K.12b).

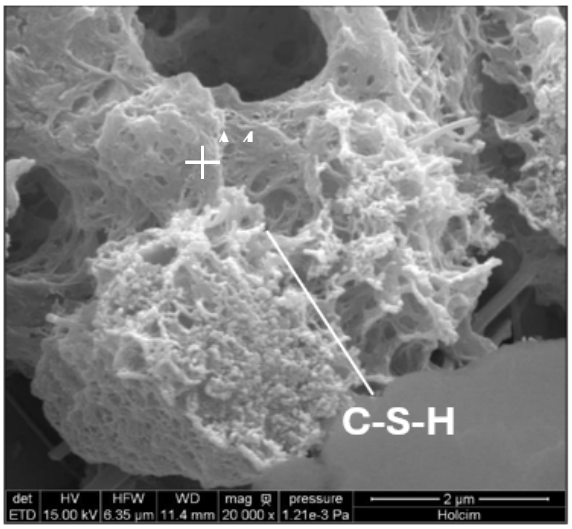


a. SEM scan

Peaks	Elements
Major peaks	O – Al – Ca – Si – S
Minor peaks	Fe

b. EDS analyse results (point A3)

Figure K.11: SEM scan (a) and EDS analyse (b) of M1 fractured cemented samples with 7 wt.% GUL: Ettringite, Portlandite and C-S-H were formed.



a. SEM scan

Peaks	Elements
Major peaks	Si
Minor peaks	O – Al – Ca

b. EDS analyse results (point A4)

Figure K.12: SEM scan (a) and EDS analyse (b) of M1 fractured cemented samples with 7 wt.% 20GU/80GGBFS: C-S-H were formed

K.4. Discussion

Solidification/stabilization treatment of weathered tailings could be used to build a CM cover to prevent AMD, provided that the following performance criteria are met:

(1) High compressive strength > 1000 kPa after 28 days of curing to ensure the long-term integrity of the cemented matrix (physical encapsulation of contaminants) and allow vehicle circulation on the CM;

(2) Low hydraulic conductivity (< 1×10^{-9} m/s) to act as a hydraulic barrier, minimizing water percolation through the cover and reducing the generation of contaminated leachate;

(3) Effective stabilization/solidification of contaminants, including metal and metalloids;

(4) Favorable unsaturated hydro-mechanical behavior, including high water retention capacity and the ability to maintain a high degree of saturation, which is critical for limiting oxygen diffusion toward fresh underlying tailings and act as an oxygen barrier;

(5) Low susceptibility to shrinkage, cracking and development of preferential flow paths, which could compromise both the hydraulic and oxygen barrier functions of the cover system;

(6) Long-term durability and reliable performance of the cover system to prevent degradation or disintegration of the cemented matrix over time.

This study evaluated criteria (1) and (2), which are considered as preliminary indicators of material suitability, as they govern the short-term mechanical and hydraulic properties of the CM cover. In contrast, criteria (3) to (6) criteria require long-term or complementary testing (e.g., leaching tests) beyond the scope of the present work.

Some formulations achieved the target UCS > 1000 kPa and $k_{sat} < 10^{-9}$ m/s at 28 days: J1 – 7%20GU/80GGBFS, M1 – 5%GUL, M1 – 7%GUL and M1 – 7%20GU/80GGBFS.

These cemented tailings have therefore targeted the minimum strength of 700 kPa to withstand the potential loads generated by vehicle traffic during cover construction and post-closure (Belem et al. 2007). Higher UCS values enable to ensure the matrix integrity and to limit its degradation under operating conditions. These formulations also meet standard design requirements for low-permeability hydraulic barrier layers in cover systems (1×10^{-9} m/s), thereby limiting water infiltration into the underlying reactive mine tailings and, consequently, the generation of contaminated drainage. However, at 56 days of curing, M1 – 5%GUL, M1 – 7%GUL and M1 – 7%20GU/80GGBFS reached the UCS target but missed k_{sat}, indicating that hydraulic barrier function was not guaranteed anymore.

These observations could be explained by the microstructural characteristic of the sample's porous matrix, affecting the physical and mechanical properties and controlling the durability of cemented materials. Indeed, the behaviour of a porous material is strongly affected by the distribution of pores of various sizes within the solid (Aligizaki 2005). Pore size distribution,

connectivity, tortuosity of pore network, which are influenced by the tailings grain size and packing, play a role in permeability and pore water pressure within the cemented materials in response to loading (Belem et al. 2001). The development of a cemented matrix generally contributes to reduce porosity by increasing pore fineness and filling larger-sized pores by hydrate precipitates in the originally water-filled space. However, it is possible for a formulation to achieve a sufficient degree of cementation between particles to meet the strength criterion, while still presenting interconnected larger pores or microcracks that provide preferential flow paths, keeping k_{sat} above the target value.

For a CM cover as a hydraulic barrier, both properties have to be satisfied simultaneously. It is also essential to adjust the mix design (recipe), or the curing time to prioritize the refinement of the pore structure (for example, by using additional cementitious materials with pozzolanic reactivity that produce more C-S-H to fill the voids) without unnecessarily over-engineering the strength.

K.4.1 Cement hydration mechanisms

SEM analyses on fractured samples showed that the cemented matrix of samples treated with GUL (J2 - 8%GUL and M1 - 7%GUL) appeared to be mainly composed of needle-shaped AFt with very limited C–S–H and portlandite as AFt was the most visible phase (Figure K.11 and Figure K.12). In contrast, tailings treated with 20GU/80GGBFS (J1 – 7% 20GU/80GGBFS and M1 - 7%20GU/80GGBFS) were mainly composed of C-S-H. Three main chemical mechanisms could explain the prevalence of early ettringite into GUL-treated samples (Benzaazoua et al. 2004a):

(1) available calcium and reactive aluminates from the cement mixed with limestone, and the high concentrations of sulfate (SO_4^{2-}) from tailings pore water, favorable to the precipitation of AFt,

(2) faster solubility of aluminum ions than silicon ions, leading to a faster growth rate of AFt,

(3) a large and rapid consumption of Ca^{2+} and $Al(OH)_4^-$ ions for the early nucleation of ettringite, which would reduce the amount of Ca available to support C–S–H gel formation.

Fast precipitation of crystallized ettringite could be responsible for early gains in mechanical strength. This early formation of ettringite occurs during the first stage of the matrix's hardening phase. Unlike delayed ettringite formation, where late-stage expansion could create destructive internal stresses causing microcracking and loss of strength, the expansion of ettringite in this early stage fills the internal structure of the cemented matrix, which has not fully hardened (Divet 2001; Schmidt 2007). Primary ettringite enables to connect small particles and increase density as well as compressive strength (Wu et al. 2024). This expansive effect could explain the higher UCS observed in M1 GUL at 14 days and J2 – 8%GUL at 28 days (Figure K.4b and Figure K.4c).

AFt stability depends on pore water pH and sulfate concentration in pore water. Sulfate may originate from the initial pore water or from sulfate minerals (e.g., gypsum) present in the tailings. High alkalinity environment stabilizes ettringite and enables sulfate fixation, while decreasing pH triggers sulfate release. In GUL-treated samples, initial cement addition rapidly raised pH, neutralizing tailings acidity and promoting fast ettringite nucleation. However, pH later dropped and stabilized below 10–11, limiting portlandite formation and C–S–H gel development, explaining the slight UCS losses observed after 28 and 56 days for M1 GUL and J2 GUL (Figure K.3b and Figure K.3c). These pH variations reflect thermodynamic equilibrium between pore solution and hydration products. GUL dissolution and cement hydrate precipitation (portlandite, gypsum, ettringite) control Ca^{2+}, OH^{-}, and SO_4^{2-} until equilibrium. Under highly alkaline conditions, portlandite buffers the interstitial solution to pH values above 12.5, while ettringite and gypsum control sulfate and calcium concentrations in equilibrium. In acidic conditions, some calcium released during hydration neutralizes tailings acidity, reducing Ca^{2+} and OH^{-} activities. Below pH ~12, portlandite dissolves, eliminating pH buffering. The resulting alkalinity loss also destabilizes C-S-H gel (stable above pH ~11), inducing partial and slowly decalcification of C-S-H. The reduced quantity and stability of cement hydrates weaken the matrix, explaining the observed compressive strength decrease (Bediako et al. 2015).

Slag-based cements promote C-S-H gel formation, the main phase responsible for bonding tailings particles and ensuring durability in cemented paste backfill. The C-S-H formed in these mixtures exhibits a lower Ca/Si ratio, making it more stable in aggressive and high-sulfate

environments, and a more compact structure incorporating Al than in GUL-treated samples, as revealed by EDS analyses (Figure K.8b and Figure K.11b). Previous studies have shown the denser C-S-H morphology yields enhanced long-term strength and reduced permeability (Belem et al. 2001; Ouellet al. 2007; Sahi 2016). UCS of slag-based cemented samples is governed by slower but more stable C-S-H gel formation, resulting in a more gradual strength development process. However, efficient slag activation requires sustained high pH values, typically above 10–11. J1 treated with 20GU/80GGBFS achieved UCS values greater than 1000 kPa and k_{sat} values lower than 1×10^{-9} m/s m/s at both 28 and 56 days of curing, despite a slight decrease in UCS and a correlated increase in k_{sat} at 56 days (Figure K.4a and Figure K.7a). Paste pH values measured at different curing times were approximately 10, which might correspond to the lower threshold required to maintain a stable cementitious hydrate matrix but might be suboptimal for sustained slag activation. This pH limitation could account for the observed strength reduction at 56 days.

J2 treated with 20GU/80GGBFS showed paste pH measurements that did not exceed 7-8, which were too low to promote C-S-H development. The UCS values after 28 and 56 days of curing (836 kPa and 816 kPa respectively, Figure K.4b) could be explained by the small amount of C-S-H gel formed (Figure K.7c and Figure K.7d), and the very dry state of the samples after 56 days. However, despite a UCS close to 900 kPa, these samples proved to be very brittle. The pH level in the tailings paste during hydration and pozzolanic reaction is therefore crucial for the dissolution of pozzolanic materials, the formation and the durability of a sufficient amount of C-S-H.

K.4.2 Evaluation of the short-term and long-term performance of the CM cover

At 28 days of curing, the previously described formulations achieved the target UCS and k_{sat} values at 28 days of curing required for an effective CM cover acting as a hydraulic barrier. These results indicate that the selected binders were initially effective in improving the hydrogeotechnical properties of the tailings and enabling their use as CM cover. However, at 56 days of curing, a decrease in UCS and a concomitant increase in k_{sat} were observed for all formulations. For J1 slag-based samples and M1 GUL-treated samples, higher UCS values were generally associated with lower k_{sat} values, and the loss of compressive strength corresponded to an increase in saturated hydraulic conductivity. A similar trend was observed for J2 samples treated

with 8 wt.% GUL. Moreover, J2 cemented samples exhibited brittle behavior, suggesting internal damage of the cemented matrix.

The pH evolution appears to play a key role in this behavior. Higher pH during early curing promoted hydrate formation and strength development, whereas the decrease in pH at 56 days was associated with strength loss. Time-dependent changes in pH influence the stability of cement hydrates. The consumption of Ca^{2+} to neutralize tailings acidity, together with dissolution–precipitation reactions of portlandite and gypsum, alters pore solution chemistry, decreasing the amount of stable hydrates and weakening the cemented matrix. Although observations are limited to 56 days, these processes raise concerns about long-term durability.

TGA results revealed a limited quantity of hydrates and SEM observations for GUL-treated samples indicated a predominance of ettringite relative to C–S–H. This early ettringite formation contributed to strength development. However, at long-term, the precipitation of secondary expansive ettringite, associated with sulfate attack, could occur and generate internal stresses and microcracking within the matrix (Benzaazoua et al. 2002; 2004a). This phenomenon depends on sulfate, calcium and aluminium availability. For J1, J2 and M1 tailings, mineralogical analyses showed only minor amounts of sulfide minerals, and oxygen consumption tests detected no measurable O_2 consumption throughout tests, indicating that these tailings can be considered as non reactive (Jalce 2026). Therefore, dissolved sulfate in the pore water and secondary sulfate minerals (e.g. gypsum) constitute the principal sulfate source and sulfate supply seems to be finite in these cemented tailings, unlike sulfide-rich cemented paste backfill, where oxidation continuously generates sulfate. For calcium and aluminate, unreacted tricalcium aluminate, portlandite dissolution and C-S-H decalcification is the main source of Al and Ca, which could react with sulfate to form secondary ettringite (Benzaazoua et al. 2004a).

No sulfate attack was observed after 56 days of curing and the strength reduction could result of a new geochemical equilibrium. Variations in pH and the destabilisation of hydrate phases remain the main explanations for the decrease in UCS, and the increase in k_{sat}, further questioning the long-term performance of the CM cover. However, this hypothesis remains to be confirmed while monitoring pore-water sulfate concentrations and UCS over longer curing periods (>180 days) to verify whether sulfate depletion coincides with stabilization of the mechanical and

hydraulic properties. Particular attention is needed for GUL-treated samples, as GUL exhibits a lower resistance to sulfate environment than slag-based cement, due to its higher tricalcium aluminate content (Benzaazoua et al. 2002; Tariq et al. 2013). Finally, other dissolved ionic species in the pore water have to be monitored, since they could affect hydration reactions and the mechanical behaviour of cemented tailing materials (El Khessaimi et al. 2022; Chen et al. 2023).

K.4.3 Effect of particle size

In this study, the influence of PSD, particularly the proportion of fine particles, on the development of UCS could be observed by comparing J1 and J2, M1 and M1-125. J2 tailings were composed of 56% fine particles (D < 20 μm), J1 of 45%, M1-125 of 50% and M1 of 34%. The larger SSA increases the surface area of the tailings that need to be cemented, which can contribute to a decrease in mechanical strength (Fall et al. 2004; 2005). A higher proportion of fines required the addition of more mixing water to achieve the desired workability, as observed for the M1 and M1-125 cemented samples. For the M1-125 samples, the pulp density of the paste mixture was 70%, which was lower than that of the M1 cemented samples (76%) required to reach the target slump. This lower pulp density could explain the reduced UCS observed for the M1-125 samples (Figure K.5). Moreover, an excess of fines increases water retention and reduces drainage, resulting in incomplete hardening or higher pore pressure, which can limit strength development in the early stage of curing, even if the paste mixture achieves the desired strengths at more advanced ages. This could result in very limited bulk hydrate formation, brittle specimens with low UCS, and higher k_{sat} due to microcracks and interconnected fine porosity, as observed for the cemented J2 specimens (Figure K.4b and Figure K.7b). Previous studies evaluated the effect of PSD on the mechanical strength of cemented paste backfill. Fall et al. (2005) observed that decreasing fine particles content from 55 to 30% contributed to increase UCS.

On inactive TSFs, wind and water erosion may have removed fine particles and brought sand grains, rock fragments, or wood chips. An increased coarse fraction can enhance the mechanical resistance of cemented tailings compared with very silty tailings, which are more prone to poor mechanical performance. However, the extent and impact of erosion processes can vary from one TSF to another and even within the same facility.

Natural weathering can lead to the formation of a hardpan due to the precipitation and agglomeration of secondary minerals, reducing porosity and hydraulic conductivity while forming a relatively cemented surface layer. These characteristics can limit infiltration and improve mechanical stability, but their presence and properties are highly dependent on site-specific factors such as mineralogy, climate, and deposition history, and are not homogeneous across the site (Elghali et al. 2019c). In this study, all materials were ground to obtain a homogeneous feed, thus eliminating coarse artifacts such as natural crusts. Therefore, although coarse particles or hard crusts may locally improve the strength of some TSF superficial layers, this effect is not represented in our laboratory samples.

K.4.4 Limitations of the study and recommendations for future work

All tests were conducted under controlled laboratory conditions (22°C, 50% relative humidity and controlled drainage), without considering the influence of intrinsic meteorological factors (temperature variations, seasonal drought or precipitation) that could affect the hydration process. These conditions enabled to provide constant hydration in all the paste mixture. Previous studies showed that a higher curing temperature resulted in a higher unconfined compressive strength (UCS) at early curing age, due to the accelerated rate of cement hydration and capillary water consumption. Under drained conditions, a higher UCS and better particle cohesion were observed, as the drained water can drastically alter the degree of saturation and suction within the cemented tailings, while increasing the effective stress (Cui et al. 2016).

Intrinsic tailings parameters affecting their cemented behavior appear to be pH and particle size distribution. However, further studies are needed to isolate the influence of each factor, including the effects of specific metals and metalloids that can inhibit cement hydration by precipitating on cement surface grains, and sulfate concentration in pore water, water-to-binder ratio and drainage conditions, all of which likely affected the mechanical and hydraulic properties observed. Tests under realistic field conditions, using are also required to better understand in-situ behavior.

Implementing cementitious treatment on the surface layer of TSFs for reclamation presents significant on-site challenges. Elghali et al. (2019b) reported substantial spatial variability in

tailings geochemical and physical properties, fluctuations in water table levels, and heterogeneous hardpan formation. Binder selection should consider tailings acidity and sulfate content: CaO-rich binders are more effective for acidic tailings, whereas slag-based cements perform better in sulfate-rich environments. Binder dosage should also be adjusted based on physical properties, particularly PSD, as coarser tailings generally require less binder than finer tailings to achieve desired hydro-geotechnical performance. The depth of the treated zone may be critical because tailings oxidation and secondary mineral formation vary with depth. Shallow treatment may compromise pH control, binder performance, and long-term surface stabilization. Extrinsic factors, including meteorological and climatic conditions (rainfall, leaching), water table depth, and the presence or absence of a hardpan, can further influence hydration and drainage. Vegetation, may have developed extensively on parts of inactive site (e.g. Joutel mine site Figure K.1), may also complicate the implementation of CM cover and impact cemented material structure, particularly due to the presence of large organic fragments (wood chips).

Finally, this study is limited to the evaluation of the cemented tailings hydrogeotechnical performance. The results should therefore be considered as preliminary laboratory analyses in a global recipe selection process. Further research is needed to comprehensively evaluate the stabilization and solidification of contaminants (for example, by conducting leaching tests), the behavior in unsaturated conditions, the durability, and the long-term field performance of the proposed CM cover system. Evaluating these aspects requires advanced laboratory testing and field-scale studies that were not part of this study.

K.5 Conclusion

This research project investigated the effectiveness of GUL and slag-based cements on the S/S of weathered mine tailings to improve their hydro-geotechnical properties and mechanical strength for eventual use as cover material on a TSF. Three types of tailings (J1, J2 and M1) provided from two weathered TSF were mixed with binders and their mechanical strength and saturated hydraulic conductivity were evaluated after 28 and 56 days of curing. The following conclusions were reached:

(1) The addition of 5 wt.% and 7 wt.% binder increased the strength of the tailings paste mixtures and reduced saturated hydraulic conductivity. Target values of UCS > 1000 kPa and k_{sat} < 1×10^{-9} m/s after 28 days of curing were generally achieved with 7 wt.% binder.

(2) Cemented paste mixtures prepared with 20GU/80GGBFS showed higher strength for tailings with neutral paste pH, such as J1, compared to those with acidic paste pH, such as J2 and M1. Acidic tailings prepared with GUL exhibited higher UCS than with 20GU/80GGBFS. The addition of 5 wt.% alkaline additives in slag-based cement was sufficient to increase the pH to a stable alkaline level, enhancing the stability of cement hydrates and improving strength, especially for M1.

(3) Intrinsic physical and chemical properties of the tailings (acidity, sulphate content in pore water and particle size distribution) have a significant effect on the binder hydration process and strength development and hydraulic performance.

(4) TGA analyses confirmed that only limited amounts of cement hydrate compounds were formed in the cemented tailings. For GUL-treated tailings, the mechanical strength was attributed to the early ettringite precipitation, favorable in a high-sulfate environment. For tailings treated with slag-based cement, C-S-H was the main cement hydrate responsible for the strength gain.

The findings of the study indicate that surface treatment of TSFs with cementitious amendments requires adaptation of CM design (binder type and dosage) according to mineralogical, hydrogeological, and chemical variability in weathered tailings. However, these results are based on laboratory-scale testing under controlled curing conditions and a limited curing period (56 days). The research does not consider field-scale variability (e.g., temperature and moisture fluctuations, freeze-thaw cycling, wet-dry cycling) or long-term aging processes on strength and hydraulic performance. In addition, only UCS and k_{sat} were assessed as preliminary indicators of material suitability. Contaminant immobilization, unsaturated hydraulic behavior, shrinkage behaviour and long-term durability were not evaluated and have to be confirmed for the promising formulations in the next stages.

Future work should therefore involve leaching tests to evaluate the effectiveness of the selected formulations in immobilizing contaminants, beyond the required hydrogeotechnical

performance criteria. In addition, long-term column experiments to explore different monolayer CM scenarios over longer periods (>56 days), varying cover thickness and water table level. Field-scale trials (e.g., test cells) will also be needed to validate performance under realistic conditions and confirm long-term durability.

Acknowledgments: The authors thank MRNF and Agnico Eagle for supporting this study. The authors thank the URSTM staff for their support with laboratory and HIC staff for their help with MEB observations and analysis.

Funding: Funding for this study was provided by NSERC (Natural Sciences and Engineering Research Council) of Canada and industrial partners MRNF, Agnico Eagle, IamGold, Glencore Raglan Mine

Conflicts of interest: The authors declare no conflict of interest.

K.7 References

Aligizaki, K. K. (2005). Pore structure of cement-based materials: testing, interpretation and requirements. Crc Press.

ASTM, D. (2007). Standard test method for measurement of hydraulic conductivity of porous material using a rigid-wall, compaction-mold permeameter. D5856.

ASTM, D. (2008). Standard test methods for determination of the soil water characteristic curve for desorption using a hanging column, pressure extractor, chilled mirror hygrometer, and/or centrifuge. D6836.

ASTM. (2015). ASTM C143/C143M-12 Standard Test Method for Slump of Hydraulic-Cement Concrete. Annual Book of ASTM Standards, 1–4. https://doi.org/10.1520/C0143_C0143M-12

ASTM. (2016). ASTM D5084-16a Standard Test Methods for Measurement of Hydraulic Conductivity of Saturated Porous Materials Using a Flexible Wall Permeameter. Annual Book of ASTM Standards.

ASTM. (2021). ASTM C39/C39M-21 Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens. Annual Book of ASTM Standards, 04.02, 1–8. https://doi.org/10.1520/C0039_C0039M-21

Aubertin, M., Bussière, B., & Bernier, L. (2002). Environnement et gestion des rejets miniers. Presses Internationales Polytechnique.

Aubertin, M., Bussière, B., Pabst, T., James, M., & Mbonimpa, M. (2016). Review of the reclamation techniques for acid-generating mine wastes upon closure of disposal sites. In Geo-chicago 2016 (pp. 343-358).

Bediako, M., Kevern, J. T., & Amankwah, E. O. (2015). Effect of curing environment on the strength properties of cement and cement extenders. Materials Sciences and Applications, 6(1), 33-39.

Behera, S.K., Mishra, D.P., Ghosh, C.N., Prashant, Mandal, P.K., Singh, K.M.P., Buragohain, J., Singh, P.K., 2019. Characterization of lead–zinc mill tailings, fly ash and their mixtures for paste backfilling in underground metalliferous mines. Environ. Earth Sci. 78, 394. https://doi.org/10.1007/s12665-019-8395-9.

Belem, T., Bussière, B., & Benzaazoua, M. (2001). The effect of microstructural evolution on the physical properties of paste backfill. In Tailings and Mine Waste 2001 (pp. 365-374). CRC Press.

Belem, T., & Benzaazoua, M. (2007). Design and application of underground mine paste backfill technology. Geotechnical and Geological Engineering, 26(2), 147–174. https://doi.org/10.1007/s10706-007-9154-3

Belem, T., Peyronnard, O., and Benzaazoua, M. (2010, 29 sept – 1st oct. 2010). A model of formulation of blended binders for use in cemented mine backfills. Paper presented at the Proceedings of the First International Seminar on the Reduction of Risk in the Management of Tailings and Mine Waste – Mine Waste'10, Perth, WA, Australia.

Benzaazoua, M., T. Belem, B. Bussière. (2002). Chemical factors that influence the performance of mine sulphidic paste backfill. Cement and Concrete Research, 2002. 32(7): p. 1133-1144.

Benzaazoua, M., Fall, M., & Belem, T. (2004a). A contribution to understanding the hardening process of cemented pastefill. Minerals engineering, 17(2), 141-152.

Benzaazoua M., Marion, P., Picquet, I., & Bussière, B. (2004b). The use of pastefill as a solidification and stabilization process for the control of acid mine drainage. Minerals engineering, 17(2), 233-243.

Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A. M., & Archambault, M. (2004c). Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. Environmental geology, 46(8), 1086-1101.

Blowes, D. W., Jambor, J. L., Hanton-Fong, C. J., Lortie, L., & Gould, W. D. (1998). Geochemical, mineralogical and microbiological characterization of a sulphide-bearing carbonate-rich gold-mine tailings impoundment, Joutel, Québec. Applied Geochemistry, 13(6), 687-705.

Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L., Weisener, C. G., Paktunc, D., Gould, W. D., & Johnson, D. B. (2003). The geochemistry of acid mine drainage. Environmental geochemistry, 9, 149-204.

Bouzahzah, Hassan (2013). Modification et amélioration des tests statiques et cinétiques pour une prédiction fiable du drainage minier acide. (Thèse de doctorat). Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue. Depositum. https://depositum.uqat.ca/id/eprint/578

Bruschi, G. J., dos Santos, C. P., Khajeh, A., da Silva Martinatto, C., Rutz Schulz, L., Sousa Silva, J. P., & Consoli, N. C. (2025). Hydromechanical behavior of cement-stabilized iron ore tailings. Geotechnical and Geological Engineering, 43(6), 292.

Bussière, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M., & 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. (2007). Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geo-environmental disposal approaches. Canadian Geotechnical Journal, 44(9), 1019-1052.

Bussiere, B., I. Demers, P. Charron, et al. (2017). Analyse de risque et de vulnérabilité liés aux changements climatiques pour le secteur minier québécois. Report submitted to the Ministere de l'Energie et des Ressources Naturelles (MERN).

Bussière, B., & Guittonny, M. (Eds.). (2021). Hard Rock Mine Reclamation: From Prediction to Management of Acid Mine Drainage (1st ed.).

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. Détermination du carbone et du soufre : méthode par combustion et dosage par spectrophotométrie infrarouge, MA. 310 – CS 1.0, Rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2013, 8 p.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. Détermination du pH : méthode électrométrique, MA. 100 – pH 1.1, Rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2014, 11 p.

Chat, H., Ouaddari, H., Zari, R., & Salmoun, F. (2026). From iron ore to environmental risk: Geochemical, mineralogical, and acid generation behavior of mining wastes from the abandoned ouixane site, Northeastern Morocco. Chemosphere, 394, 144809.

Chen, Q.Y., Hills, C.D., Tyrer, M. (2007). Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals. Journal of Hazardous Materials 147, 817–825.

Chen, Q.Y., Tyrer, M., Hills C.D., Yang X.M., Carey, P. (2009). Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. Waste Management 29 (2009) 390–403.

Chen, L., Nakamura, K., & Hama, T. (2023). Review on stabilization/solidification methods and mechanism of heavy metals based on OPC-based binders. Journal of environmental management, 332, 117362.

Christidis, G., Paipoutlidi, K., Marantos, I., & Perdikatsis, V. (2020). Determination of amorphous matter in industrial minerals with X-ray diffraction using Rietveld refinement. Bulletin of the Geological Society of Greece. https://doi.org/10.12681/bgsg.20940

Consoli, N. C., Collatto, D., de Azambuja Carvalho, J. V., Wagner, A. C., de Sousa Silva, J. P., Marçal de Sousa, G., & Scheuermann Filho, H. C. (2025). Resilience of compacted iron ore tailings-binder blends for dry stacking. Geotechnical and Geological Engineering, 43(5), 164.

Coussy, S., Benzaazoua, M., Blanc, D., Moszkowicz, P., & Bussière, B. (2011). Arsenic stability in arsenopyrite-rich cemented paste backfills: a leaching test-based assessment. Journal of Hazardous Materials, 185(2-3), 1467-1476.

Coussy, S., Benzaazoua, M., Blanc, D., Moszkowicz, P., & Bussière, B. (2012). Assessment of arsenic immobilization in synthetically prepared cemented paste backfill specimens. Journal of environmental management, 93(1), 10-21.

Cui, L., & Fall, M. (2016). Mechanical and thermal properties of cemented tailings materials at early ages: Influence of initial temperature, curing stress and drainage conditions. Construction and Building Materials, 125, 553-563.

Davis, S.J., Lewis, N.S., Shaner, M., Aggarwal, S., Arent, D., Azevedo, I.N., Benson, S.M., Bradley, T., Brouwer, J., Chiang, Y.-M., Clack, C.T.M., Cohen, A., Doig, S., Edmonds, J., 2018. Net-zero emissions energy systems. Science 360, 1419.

Demers, I., Bussière, B., Benzaazoua, M., Mbonimpa, M., & Blier, A. (2008). Column test investigation on the performance of monolayer covers made of desulphurized tailings to prevent acid mine drainage. Minerals engineering, 21(4), 317-329.

Demers, I., Bussiere, B., Mbonimpa, M., & Benzaazoua, M. (2009). Oxygen diffusion and consumption in low-sulphide tailings covers. Canadian Geotechnical Journal, 46(4), 454-469.

Deschamps T.**,** Benzaazoua M.**,** Bussière, B.**,** Belem, B., Mbonimpa, M., (2006). Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. VertigO - la revue électronique en sciences de l'environnement. Vol 7 no2, septembre 2006.

Deschamps, T. (2009). Étude du comportement physique et géochimique d'un dépôt de résidus miniers en pâte dans des conditions de surface. (PhD), Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Divet, L. (2001). Les reactions sulfatiques internes au beton (Doctoral dissertation, Conservatoire National des Arts et Metiers).

Dublet-Adli, G., Pabst, T., Okkenhaug, G., Sætre, C., Vårheim, A. M., Tvedten, M. K., ... & 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.

El-Affani, L., Bussière, B., Qureshi, A., & Plante, B. (2025). Geochemical behavior of amended and non-amended mine tailings as cover materials for acid mine drainage control: Column tests and reactive transport modeling. Journal of Contaminant Hydrology, 272, 104564.

El Khessaimi, Y., Taha, Y., Elghali, A., Mabroum, S., Hakkou, R., Benzaazoua, M. (2022). Chapter 2 - Green and low-carbon cement for stabiliza-tion/solidification. In Tsang, D.C.W and Wnag, L. (ed.). Low Carbon Stabilization and Solidification of Hazardous Wastes; Elsevier, 2022; pp. 15–30

Elghali, A., Benzaazoua, M., Bussière, B., Genty, T. (2019a). In Situ Effectiveness of Alkaline and Cementitious Amendments to Stabilize Oxidized Acid-Generating Tailings. Minerals 2019, 9, 314; doi:10.3390/min9050314

Elghali, A., Benzaazoua, M., Bussière, B., & Genty, T. (2019b). 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., & Graham, S. (2019c). 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.

Elghali, A., Benzaazoua, M., Taha, Y., Amar, H., Ait-khouia, Y., Bouzahzah, H., & Hakkou, R. (2023). Prediction of acid mine drainage: Where we are. Earth-Science Reviews, 241, 104421.

Ercikdi, B., Cihangir, F., Kesimal, A., Deveci, H., & Alp, İ. (2009a). Utilization of industrial waste products as pozzolanic material in cemented paste backfill of high sulphide mill tailings. Journal of hazardous materials, 168(2-3), 848-856.

Ercikdi, B., Kesimal, A., Cihangir, F., Deveci, H., & Alp, I. (2009b). Cemented paste backfill of sulphide-rich tailings: Importance of binder type and dosage. Cement and Concrete Composites, 31(4), 268–274. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.01.008

Ethier M., Bussière B., Aubertin M., Maqsoud A., Demers I., Broda S. (2018). In situ evaluation of performance of reclamation measures implemented on abandoned reactive tailings disposal site. Can. Geotech. J. 55: 1742–1755.

Fall, M., Benzaazoua, M., & Ouellet, S. (2004). Effect of tailings properties on paste backfill performance. In Proceedings of the 8th International Symposia on Mining with Backfill, Beijing, China (pp. 193-202).

Fall M., Benzaazoua M., S. Ouellet S. (2005). Experimental characterization of the influence of tailings fineness and density on the quality of cemented paste backfill. Minerals Engineering 18 (2005) 41–44.

Fall, M., Adrien, D., Célestin, J. C., Pokharel, M., & Touré, M. (2009). Saturated hydraulic conductivity of cemented paste backfill. Minerals engineering, 22(15), 1307-1317.

Fall, M., & Pokharel, M. (2010). Coupled effects of sulphate and temperature on the strength development of cemented tailings backfills: Portland cement-paste backfill. Cement and concrete composites, 32(10), 819-828.

Fredlund, D. G., & Xing, A. (1994). Equations for the soil-water characteristic curve. Canadian geotechnical journal, 31(4), 521-532

Fu, Y., Jiang, H., Li, X., Wang, Z., & Wang, X. (2025). Synthesis of low-carbon ternary slag-based binder for cemented tailings backfill: effect of slag and activator characteristics. Powder Technology, 464, 121226.

Gao, W., Li, Z., Zhang, S., Zhang, Y., Teng, G., Li, X., & Ni, W. (2021). Solidification/stabilization of arsenic-containing tailings by steel slag-based binders with high efficiency and low carbon footprint. Materials, 14(19), 5864.

Goodhew, P. J., & Humphreys, J. (2000). Electron microscopy and analysis. CRC press.

Ghirian, A., & Fall, M. (2015). Coupled behavior of cemented paste backfill at early ages. Geotechnical and geological engineering, 33(5), 1141-1166.

Ichrak, H., Benzaazoua, M., Maqsoud, A., Bussière, B. (2016). Effect of cementitious amendment on the hydrogeological behavior of a surface paste tailings' disposal. Innovation. Infrastructure. Solution 1:19

Jalce, A. (2026). Effets des propriétés physico-chimiques et minéralogiques des résidus miniers dans leur stabilisation cimentaire. (PhD), Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Jiang M, Cao S, Yilmaz E (2024) Exploring microstructure and mechanical features of coupled cementitious tail-sand concrete by partial replacement of tungsten tailings. Process Saf Environ Prot 190(B):863–875

Kalonji Kabambi, A., Bussière, B., Demers, I. (2020). Hydrogeochemical behavior of reclaimed highly reactive tailings, Part 2: Laboratory and field results of covers made with mine waste materials. Minerals, 2020, 10, 589, doi: 10.3390/min10070589.

Keskin, T., Yilmaz, E., Sari, M., Kasap, T., & Cao, S. (2026). Reuse and valorization practices of mine tailings: a review of existing perspectives and advances. Clean Technologies and Environmental Policy, 28(4), 103.

Koc, E., Cihangir, F., Ercikdi, B., & Deveci, H. (2025). Evaluation of acid mine drainage and metal release potential of cemented paste backfill of sulfide rich tailings. International Journal of Mining, Reclamation and Environment, 39(7), 491–510. https://doi.org/10.1080/17480930.2024.2444885

Kosmatka, S. H., Panarese, W. C., & Kerkhoff, B. (2002). Design and control of concrete mixtures (Vol. 5420, pp. 60077-1083). Skokie, IL: Portland cement association.

Lindsay, M. B., Moncur, M. C., Bain, J. G., Jambor, J. L., Ptacek, C. J., & Blowes, D. W. (2015). Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. Applied geochemistry, 57, 157-177.

Liu, S. G., & Fall, M. (2022). Fresh and hardened properties of cemented paste backfill: Links to mixing time. Construction and Building Materials, 324, 126688.

Maqsoud, A., Neculita, C. M., Bussière, B., Benzaazoua, M., & 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.

Mbonimpa, M., Aubertin, M., Chapuis, R. P., & Bussière, B. (2002). Practical pedotransfer functions for estimating the saturated hydraulic conductivity. Geotechnical & Geological Engineering, 20(3), 235-259.

MEND. (1989). MEND report 1.16.1a: Investigation of predictive techniques for acid mine drainage, ed. Lawrence, R.W., Poling, G.P. and Marchant, P.B. Published by Canmet, Ottawa, ON, Canada.

Mermillod-Blondin R, Benzaazoua M, H. B, Leroux D. (2016). Development and calibration of a reconciliated mineralogy method based on multitechnique analyses: application to acid mine drainage prediction XXVIII International Mineral Processing Congress (IMPC). Québec City.

Moncur, M. C., Ptacek, C. J., Blowes, D. W., & Jambor, J. L. (2005). Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment. Applied geochemistry, 20(3), 639-659.

Monteagudo, S.M., Moragues, A., Gálvez, J.C., Casati, M.J., & Reyes, E. (2014). The degree of hydration assessment of blended cement pastes by differential thermal and thermogravimetric analysis. Morphological evolution of the solid phases. Thermochimica Acta, 592, 37-51.

Ouattara, D. (2017). Étude expérimentale des propriétés rhéologiques et mécaniques des remblais miniers en pâte cimentés incorporant des superplastifiants (Doctoral dissertation, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue).

Ouellet, S., Bussière, B., Aubertin, M., & Benzaazoua, M. (2007). Microstructural evolution of cemented paste backfill: Mercury intrusion porosimetry test results. Cement and Concrete Research, 37(12), 1654-1665.

Pabst, T., J. Molson, M. Aubertin, and B. Bussière. (2017). 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., Bussière, B., Aubertin, M., & 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.

Park, I., Tabelin, C. B., Jeon, S., Li, X., Seno, K., Ito, M., & Hiroyoshi, N. (2019). A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling. Chemosphere, 219, 588-606.

Peyronnard, O., & Benzaazoua, M. (2011). Estimation of the cementitious properties of various industrial by-products for applications requiring low mechanical strength. Resources, Conservation and Recycling, 56(1), 22-33.

Plante, B. (2010). Évaluation des principaux facteurs d'influence sur la prédiction du drainage neutre contaminé. (Thèse de doctorat). Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue. Repéré dans Depositum à https://depositum.uqat.ca/id/eprint/31

Plante B., Bussière B., Bouzahzah H., Demers I. et Babacar Kandji E.H. (2015). Revue de littérature en vue de la mise à jour du guide de caractérisation des résidus miniers et du minerai – PU-2013-05-806. Rapport soumis au MDDELCC et disponible sur le site web de BAPE

Rey, N.J., Demers, I., Bussiere, B., Mbonimpa, M. (2020). Laboratory and field study of oxygen flux and hydrogeological behaviour of monolayer covers made of low-sulfide tailings combined with an elevated water table placed over acid-generating mine tailings. Canadian Geotechnical Journal. Published on the web 19 March 2020. https://doi.org/10.1139/cgj-2018-0875

Qi, Y., Liu, Q., Wang, Z., 2019. Cemented paste backfill for mineral tailings management: review and future perspectives. Miner. Eng. 144, 106025. https://doi.org/10.1016/ j.mineng.2019.106025.

Roy, P. 2016. Synthese des changements climatiques pour le secteur minier. In Annexe 3 de l'Analyse de risque et de vulnérabilité liés aux changements climatiques pour le secteur minier québécois. Report submitted to the Ministere de l' Energie et des Ressources Naturelles (MERN), Ouranos, Montreal, QC, Canada.

Sahi, A. (2016). Validation expérimentale d'un modèle de sélection optimale des liants dans la fabrication des remblais miniers cimentés [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/2146/

Sarkkinen, M., Kujala, K., Gehor, S. (2019). Efficiency of MgO activated GGBFS and OPC in the stabilization of highly sulfidic mine tailings. Journal of Sustainable Mining 18 (2019) 115–126

Schmidt, T. (2007). Sulfate attack and the role of internal carbonate on the formation of thaumasite (Doctoral dissertation, Verlag nicht ermittelbar).

Si, M., Chen, Y., Li, C., Lin, Y., Huang, J., Zhu, F., Tian, S., & Zhao, Q. (2023). Recent Advances and Future Prospects on the Tailing Covering Technology for Oxidation Prevention of Sulfide Tailings. Toxics, 11(1), 11. https://doi.org/10.3390/toxics11010011

Sobek, A. A. (1978). Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils. Industrial Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency.

Tariq, A., Yanful, E.-K. (2013). A review of binders used in cemented paste tailings for underground and surface disposal practices. Journal of Environmental. Management 131 (2013) 138-149

Thomas M. (2013). Supplementary cementing materials in concrete, CRC press, 2013.

Van Genuchten, M.T. (1980) A Closed Form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils. Soil Science Society of America Journal, 44, 892-898.

Wang, X., Wang, L., Qi Y., Chen, J. (2022). Chapter 15 - Sustainable stabilization/solidification of mine wastes. in Tsang, D.C.W and Wnag, L. (ed.) Low Carbon Stabilization and Solidification of Hazardous Wastes. Elsevier, 2022. pp. 227-242.

Wang, C., Chazallon, C., Braymand, S., & Hornych, P. (2024). Thermogravimetric analysis (TGA) for characterization of self-cementation of recycled concrete aggregates in pavement. Thermochimica Acta, 733, 179680.

Wu, C., Li, J., Lu, Y., & Zhu, D. (2024). The influence of industrial solid waste in conjunction with lepidolite tailings on the mechanical properties and microstructure of cemented backfill materials. Construction and Building Materials, 419, 135422.

Wu, F., Bai, J., Feng, G., & Han, Y. (2026). Investigation on mechanical properties and micro-mechanisms of low-carbon cemented paste backfill utilizing steel-slag binder. Powder Technology, 122673.

Yin, S., Yan, Z., Chen, X., Yan, R., Chen, D., Chen, J., Li, G., 2023. Active roof-contact: the future development of cemented paste backfill. Construct. Build Mater. 370, 130657. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130657.

Yilmaz, E., Belem, T., Bussière, B., Mbonimpa, M., & Benzaazoua, M. (2015). Curing time effect on consolidation behaviour of cemented paste backfill containing different cement types and contents. Construction and Building Materials, 75, 99-111.

Zhao, P., Liu, X., De La Torre, A. G., Lu, L., & Sobolev, K. (2017). Assessment of the quantitative accuracy of Rietveld/XRD analysis of crystalline and amorphous phases in fly ash. Analytical Methods, 9, 2415–2425. https://doi.org/10.1039/c7ay00337d