

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE 1	1
INTRODUCTION	1
1.1 Drainage minier acide (DMA)	3
1.2 Neutralisation du drainage minier acide	4
1.3 Prédiction du drainage minier acide.....	8
1.3.1 Tests statiques	9
1.3.2 Essai cinétique.....	18
1.4 Limites et enjeux des tests de prédictions statiques et cinétiques	23
1.5 Objectifs de la thèse	26
1.6 Structure de la thèse	27
1.7 Originalité et principales contributions	29
CHAPITRE 2.....	30
A QUANTITATIVE APPROCH FOR THE ESTIMATION OF THE “FIZZ RATING” PARAMETER IN THE ACID-BASE ACCOUNTING TESTS: A NEW ADAPTATION OF THE SOBEK TEST	30
Auteurs	30
Abstract	30
2.1 Introduction.....	31
2.2 Background related to Sobek procedure, difficulties, limits and previous modifications	33
2.2.1 Standard Sobek test.....	33
2.2.2 Effect of temperature	34
2.2.3 Digestion versus mineralogy.....	35
2.2.4 Subjectivity of fizz test	35
2.2.5 NP overestimation in the Fe(Mn)-carbonates bearing sample:.....	36
2.3 Materials and methods	37
2.3.1 Material preparation.....	37
2.3.2 Pure minerals and synthetic tailings characterization	38

2.3.3 Acid-base accounting (ABA) tests methodology:.....	40
2.4 Results and discussions.....	43
2.4.1 Static tests	43
2.4.2 Kinetic tests.....	51
2.5 Conclusions.....	55
Acknowledgements.....	58
Appendix	59
References.....	60
CHAPITRE 3	65
ACID-GENERATING POTENTIAL CALCULATION USING MINERALOGICAL STATIC TEST: MODIFICATION OF THE PAKTUNC EQUATION	65
Auteurs 65	
Abstract 65	
3.1 Introduction.....	66
3.2 Material and methods.....	69
3.3 Results and discussion	70
3.3.1 Material characterization.....	70
3.3.2 Sulfides reactivity: kinetic test results	71
3.3 Conclusions.....	77
Acknowledgments.....	78
References.....	78
CHAPITRE 4	84
ASTM NORMALIZED HUMIDITY CELL KINETIC TEST: PROTOCOL IMPROVEMENTS FOR OPTIMAL SULFIDE TAILINGS REACTIVITY.....	84
Auteurs	84
Abstract	84
4.1 Introduction.....	85
4.2 Materials and methods	88
4.2.1 Materials	88

4.2.2 Methods.....	88
4.3 Results and discussion	92
4.3.1 Tailings characterization	92
4.3.2 Kinetic test results.....	94
4.4 Summary and conclusions	104
Acknowledgements.....	106
References.....	107
CHAPITRE 5	111
MODIFICATION AND AUTOMATION OF THE HUMIDITY CELL PROTOCOL TO FAVOR TAILINGS REACTIVITY	111
Auteurs	111
Abstract	111
5.1 Introduction.....	112
5.2 Materials and methods	114
5.2.1 Materials	114
5.2.2 Methods.....	114
5.3 Results.....	121
5.3.1 Material characterization.....	121
5.3.2 Kinetic test results.....	121
5.4 Conclusion	127
Acknowledgements.....	128
References.....	128
CHAPITRE 6	131
PREDICTION OF ACID MINE DRAINAGE: IMPORTANCE OF THE MINERALOGY KNOWLEDGE AND TEST PROTOCOLS FOR STATIC AND KINETIC TESTS.....	131
Auteurs	131
Abstract	131
6.1 Introduction.....	132
6.2 Materials and methods	134

6.2.1 Material	134
6.2.2 Methods.....	134
6.3 Results and discussions.....	141
6.3.1 Static tests results	141
6.3.2 Weathering cells results	144
6.4 Modifications to the static and kinetic tests protocols	145
6.4.1 For static tests.....	145
6.4.2 For kinetic tests	146
6.5 Results after modifications of test protocols.....	147
6.6 Conclusion	151
Acknowledgements.....	152
Appendix	153
References.....	155
CHAPITRE 7	160
PROPOSITION D’OUTILS DE CARACTÉRISATION DES REJETS MINIERS EN VUE D’UNE PRÉDICTION SÉCURITAIRE DU POTENTIEL DE GÉNÉRATION DU DRAINAGE MINIER ACIDE	160
7.1 Introduction.....	160
7.2 Méthodes de caractérisation des rejets miniers	161
7.2.1 Caractérisation détaillée: Bloc A	163
7.2.2 Tests statiques : Bloc B.....	173
7.2.3 Classification des rejets miniers en termes du potentiel de génération d’acide Bloc C184	
7.2.4 Essais cinétiques : Bloc D.....	186
7.3 Synthèse.....	195
CHAPITRE 8	198
CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	198
8.1 Sommaire	198
8.2 Chapitre 2.....	199
8.3 Chapitre 3.....	201

8.4 Chapitre 4 et 5.....	201
8.5 Chapitre 6.....	203
8.6 Chapitre 7.....	204
8.7 Dernières remarques et recommandations	204
ANNEXE 1 : TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION MINÉRALOGIQUE DES REJETS MINIERS	220
ANNEXE 2 : TABLEAUX DES RÉACTIVITÉS DES SILICATES DE PAKTUNC.....	235
ANNEXE 3 : EXEMPLES DE RÉCONCILIATIONS MINÉRALOGIQUES.....	237
ANNEXE 4 : FABRICATION DES SECTIONS POLIES	242
ANNEXE 5 : FICHIERS EXCELS	248
ANNEXE 6 : PLANS DE CONSTRUCTION DE LA CHAMBRE EN PLEXYGLASSE POUR LES MINI-CELLULES D'ALTÉRATION.....	249

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1

Figure 1.1 – Distribution des espèces en solution dans un système carbonaté aqueux (tiré de Dold 2005)	6
Figure 1.2 – Solubilité de quelques hydroxydes métalliques en fonction du pH (tiré de Cravotta III, 2008); la zone ombragée illustre la zone du drainage neutre contaminé.....	8
Figure 1.3 – Représentation graphique de l’interprétation des tests statiques en fonction du PNN et du NPR (PN/PA) : définition des zones de génération et de consommation d’acide, et d’incertitude.	19

CHAPITRE 2

Figure 2.1 – Time duration for complete digestion pure carbonate minerals	47
Figure 2.2 – Correlation between NP_{carb} and NPs obtained respectively by the original Sobek test and by the “chemically calculated fizz” based method	49
Figure 2.3 – Extrapolation of the oxidation-neutralization curves and projection of samples initial compositions (A: acid-generating, N.A: non-acid generating).....	52
Figure 2.4 – Time and pH recording to achieve complete carbonate digestion for sample ML-9, ML-10 and ML-11 (Each point on the curve represents an average of four measurements)	55
Figure 2.5 – Decision-making flowchart for choosing the digestion method according to available information on the sample (25wt.% correspond to the calcite amount that can be dissolved by the HCl volume (5 mL) corresponding to the highest visual fizz rating)	56

CHAPITRE 3

Figure 3.1 – SEM-BSE image showing mineralogy of the sphalerite (A) and arsenopyrite sample (B: optical microscopy, C: SEM-BSE, Aspy: arsenopyrite, Mus: muscovite, Ab: albite, Qz: quartz).....	72
Figure 3.2 – Evolution of pH, conductivity, and acidity recorded during the kinetic test	74

CHAPITRE 4

Figure 4.1– Evolution of leachates pH for the same sample submitted to column and humidity cell kinetic test (after Benzaazoua et al. 2008; Demers et al. 2008)	87
Figure 4.2 – Schematic representation and summary of humidity cell test set-ups	90
Figure 4.3 – Standard and modified HC comparison: A&C) saturation profile in Tailings A and B corresponding to the modified and standard protocol (horizontal lines represent the targeted S_r values: 40% and 60%). D) Saturation profiles determined by HC weighing and moisture sensor in tailings B. B&E) Pictures showing the difference in sample moisture under standard and modified HC protocol (darker color is related to the higher water content)	95
Figure 4.4 – Evolution of pH, Eh, conductivity, acidity and total cumulative leached sulfate, Fe, Zn, Al, Ca, Mg, Mn and Si after 160 days of HC testing	96
Figure 4.5 – Standard and modified HC comparison in tailings A: A) Pictures showing the difference in sample moisture under standard and modified HC protocol (darker color is related to the higher water content). B) Saturation profile corresponding to the modified and standard protocol. C) Saturation profiles determined by HC weighing and moisture sensor in HC-6.....	100
Figure 4.6 – Tailings A: evolution of pH, Eh, conductivity, acidity and total cumulative leached sulfate, Fe, Zn, Al, Mg, Ca, and Si released over a period of HC testing.....	101
Figure 4.7 – Behavior of tailings A under standard HC test (HC-1). A) sample shrinkage; B&C) sample hydrophobicity regarding to the rinse water	101
Figure 4.8 – Saturation profile corresponding to the modified and standard HC protocols (A&B). C) Saturation profiles determined by HC weighing and moisture sensor in tailings B	103
Figure 4.9 – Evolution of pH, Eh, conductivity, acidity and total cumulative leached sulfate, Fe, Zn, Al, Mg, Ca, and Si released over a period of HC testing	101
Figure 4.10 – Ratios of cumulative values of main dissolved elements from all standard and modified HC configuration set ups	106

CHAPITRE 5

Figure 5.1 – Evolution of leachates pH for the same sample submitted to column and humidity cell kinetic test (Data from Benzaazoua et al., 2008; Demers et al., 2008).....	113
Figure 5.2 – A) Saturation profile in two humidity cells. Two horizontal lines represent the targeted S_r values (between 40% and 60%). B) Acidity release after 160 days of kinetic test.	115
Figure 5.3 – Humidity cell set up and water content sensor mounting.....	117
Figure 5.4 – A) Schematic representation of the automated system for the humidity cell saturation control. B-C) Photos of the system	122
Figure 5.5 – Installation of whole humidity cells apparatus and the control system in our laboratory.....	123
Figure 5.6 – Optical and scanning electron microscopic observations. Py: pyrite, Sph: sphalerite, Cpy: chalcopyrite, Qz: quartz, Musc: muscovite.	124
Figure 5.7 – Evolution of saturation profile within the three humidity cell tests.	124
Figure 5.8 – Sample under standard ASTM protocol is lighter grey than the dark grey moist material (darker color is related to the higher water content).....	125
Figure 5.9 – pH, Eh, conductivity and acidity after 20 weeks of kinetic testing. The graphs demonstrate clearly the higher reactivity of tailings under the modified HC protocol.....	126
Figure 5.10 – Effectiveness of automatic saturation control expressed by a higher acidity which reflects high tailings reactivity.	126

CHAPITRE 6

Figure 6.1 – Classification of the tree samples in terms of AP and NP according to Ferguson and Morin (1991). The Kwong results are not plotted because they are not expressed as $\text{kg CaCO}_3/\text{t}$	140
Figure 6.2 – Evolution of cumulative concentrations of sulfur, calcium, magnesium and manganese collected throughout the kinetic test.....	141
Figure 6.3 – The oxidation-neutralization curves: cumulative $\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Mn}$ loads vs. cumulative sulfate concentrations for the three samples.....	143

Figure 6.4 – Classification of the tree samples in terms of AP and NP according to Ferguson and Morin (1991) after protocol modifications.....	146
Figure 6.5 – Evolution of cumulative concentrations of sulfur, calcium, magnesium and manganese released versus time throughout the modified kinetic test	146
Figure 6.6 – Cumulative Ca+Mg+Mn versus cumulative sulfate concentrations, B: Extrapolated oxidation-neutralization curve for the AGP long-term prediction.....	148
Figure 6.7 – Eh and conductivity comparison from standard and modified weathering-cell kinetic tests (Modif. Prot.: modified protocol, Stand. Prot.: standard protocol).....	149

CHAPITRE 7

Figure 7.1 – Schéma global de l'échantillonnage des rejets miniers.	160
Figure 7.2 – Méthodologie globale de la caractérisation des rejets miniers en vue de la prédiction du DMA.....	162
Figure 7.3 – Schéma global des différentes méthodes de caractérisations chimiques, physiques et minéralogiques des rejets miniers	163
Figure 7.4 – Schéma global de l'utilisation des tests statiques en vue de la prédiction du potentiel polluants des rejets miniers.....	174
Figure 7.5 – Diagramme décisionnel pour aider aux choix du test statique chimique selon la minéralogie de l'échantillon	175
Figure 7.6 – Diagramme décisionnel pour aider aux choix du test statique minéralogique selon la minéralogie.....	180
Figure 7.7 – Schéma global de l'utilisation des essais cinétique en vue de la prédiction du potentiel polluants des rejets miniers.....	186
Figure 7.8 – Profils de saturation extrême (rouge) défavorisant la réactivité de l'échantillon, et profile favorable à une réactivité optimal (noir en pointillé)	188
Figure 7.9 – Diagramme décisionnel de synthèse pour la prédiction du drainage minier acide à partir de rejets minier	195

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1

Tableau 1.1 – Réactions d’oxydation par l’oxygène et par le fer ferrique des principaux minéraux sulfurés (Walder et Schuster 1998; Bussière et al. 2005 de Rimstidt 1994).....	5
Tableau 1.2 – Liste des différents tests statiques chimiques avec leurs détails. Tous les potentiels d’acidification et de neutralisation sont exprimés en kg CaCO ₃ /t (Plante 2004, Plante et al. 2012)	13
Tableau 1.3 – Liste des différents tests statiques minéralogiques avec leurs détails. Tous les potentiels d’acidification et de neutralisation sont exprimés en kg CaCO ₃ /t sauf pour la méthode de Kwong (1993), (Plante 2004, Plante et al. 2012)	15
Tableau 1.4 – Dispositifs expérimentaux des différents essais cinétiques avec leurs descriptifs (résumé de Villeneuve 2004; NEDEM 1991).....	21
Tableau 1.5 – Synthèse des objectifs, avantages et inconvénients de certains cellules humides (MC : Mini-cellule d’altération, CH : cellule humide, Col : colonne, Cel-Col : Cellule-Colonne de terrain <i>in situ</i>).....	22

CHAPITRE 2

Table 2.1 – Composition of the standard mixtures of pure minerals (The highlighted boxes show the maximum carbonates content).....	38
Table 2.2 – Physical properties of the standard mixtures and their chemical composition (element grades in wt. %)	41
Table 2.3 – Theoretical neutralization potential of carbonate (NP _{carb})	44
Table 2.4 – Neutralization potential of calcite, dolomite and siderite determined by Paktunc, original Sobek methods and by “chemically calculated fizz” based method.....	45
Table 2.5 – NP results determined by the new adaptation Sobek test and comparison with the theoretical NP (NP _{carb}) and original Sobek test	48
Table 2.6 – Summary of the NNP (kg CaCO ₃ /t) results for all samples	53
Table 2.7 – Test protocols for the four digestion methods developed in this study.....	57

CHAPITRE 3

Table 3.1 – Oxidation reactions under oxygen and iron actions of the main sulfide minerals	69
Table 3.2 – Physical and chemical properties of the pure minerals used in this study	71
Table 3.3 – Quantitative composition of the pure mineral samples used for preparation of the standard mixtures as obtained by XRD diffraction using Rietveld refinement	72
Table 3.4 – Calculated reactivity factor of sphalerite, chalcopyrite, arsenopyrite, and galena	75
Table 3.5 – Influence of the AP calculation in the sample classification and AMD prediction	77

CHAPITRE 4

Table 4.1 – Summary of kinetic test set-ups and operatory conditions adopted for the HC tests	91
Table 4.2 – Physical and chemical characteristics of the two studied tailings.....	93
Table 4.3 – Semi-quantitative XRD bulk mineralogy of the studied samples (wt. %).....	93
Table 4.4 – Ratios of cumulative values of dissolved main elements from standard and modified HC tests (mg/kg/week)	98

CHAPITRE 5

Table 5.1 – Summary of kinetic test protocols	118
Table 5.2 – Physical, chemical and mineralogical characteristics of Manitou Tailings	121

CHAPITRE 6

Table 6.1 – Physical and chemical properties of the pure minerals used in this study . Erreur ! Signet non défini.	34
Table 6.2 – Physical properties of the three synthetic tailings and their chemical composition	Erreur ! Signet non défini.
Table 6.3 – Mineralogical composition of synthetic tailings	Erreur ! Signet non défini.
Table 6.4 – AP and NP equations of various static tests considered in this study (Adapted from Plante et al. 2012).....	Erreur ! Signet non défini.

Table 6.5 – Compilation of all results obtained by the different static test determinations carried on the different blends Erreur ! Signet non défini.

Table 6.6 – Cumulative S, Fe, Ca, Mg, Mn and Zn released during the entire weathering cell kinetic test (mg/kg) Erreur ! Signet non défini.

CHAPITRE 7

Tableau 7.1 – Exemple de l'utilisation du diagramme décisionnel de la Figure 7.5 en fonction des données minéralogiques 176

Tableau 7.2 – Résultats des PN (Kg CaCO₃/t) déterminés par trois méthodes de digestion différentes 178

Tableau 7.3 – Réactivité relative des minéraux neutralisants à pH=5 (adapté de Sverdrup, 1990 par Kwong 1993) 179

Tableau 7.4 – Résultats* des PA et PN (Kg CaCO₃/t) déterminés par 5 tests statiques minéralogiques..... 179

Tableau 7.5 – Valeurs limites du PNN et du rapport PN/PA suggérées dans l'interprétation des tests statiques par différents auteurs (tiré de Plante 2004)..... 183

LISTE DES ABBRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ABA	Acid-base accounting
AGP	Acid generating potential
AP	Acidity potential
an	Année [T]
ASTM	American Society for Testing and Materials
BCR	British-Columbia Research, ou B.-C. Research
BSE	Backscattered electron
CH	Cellule humide
DMA	Drainage minier acide
Dr	Densité relative
DRX	Diffraction des rayons-X
EDS	Energy dispersive spectrometer
Eh	Potentiel d'oxydoréduction par rapport à l'ENH
ENH	Électrode normale à l'hydrogène
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène
HC	Humidity cell
HCl	Acide chlorhydrique
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy
MAP	Maximum acidification potentiel
MEB	Microscopie électronique à balayage
MEND	Mine Environment Neutral Drainage
MC	mini-cellule d'altération

MLA	Mineral liberation analysis
NAG	Net acid generation test
NP	Neutralization potential
NNP	Net neutralization potential
OM	Optical microscopy
PA	Potentiel d'acidité (kg CaCO ₃ /t)
PGA	Potentiel de génération d'acide (ou d'acidité)
PN	Potentiel de neutralisation (kg CaCO ₃ /t)
PNN	Potentiel net de neutralisation (kg CaCO ₃ /t)
PNC	Potentiel de neutralisation des carbonates (kg CaCO ₃ /t)
PNCC	Potentiel de neutralisation des carbonates corrigé (kg CaCO ₃ /t)
PN/PA	Rapport entre le PN et le PA
PSD	Particle size distribution
QEMSCAN	Quantitativ Evaluation of Mineralogy by Scanning electron microscopy
SDD	Silicon Drift Detector
SEM	Scanning electron microscopy
URSTM	Unité de recherché et de service en technologie minérale
UQAT	Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue
XRD	X-ray diffraction

LISTE DES SYMBOLES

a	Volume de H_2SO_4 1N (mL)
$A_{element}$	Concentration du métal i (Cu, Pb, Zn...) dans le sulfure
b	Masse de l'échantillon (g)
B_s	Concentration théorique du métal i (Cu, Pb, Zn...) dans le sulfure
$^{\circ}C$	Température en degrés Celsius
C	Masse de l'échantillon (g)
c	Facteur calculé sur la base de la teneur en carbone inorganique total de l'échantillon et de sa masse
c_i	Somme des coefficients stœchiométriques des cations non oxydables
$C_{Ca,i}$	Concentration du Calcium dans le minéral i (% massique)
$C_{Mg,i}$	Concentration du magnésium dans le minéral i (% massique)
C_{inorg}	Teneur en carbone inorganique (% massique)
cm	Centimètre [L]
C_{Mi}	Concentration du minéral i (% massique)
D_{10}	Diamètre des grains correspondant à 10 % de passant
D_{50}	Diamètre des grains correspondant à 10 % de passant
D_{90}	Diamètre des grains correspondant à 10 % de passant
G_s	Specific gravity
g	Gramme [M]
h	Heure [T]
j	Jours [T]
k	Nombre de minéraux neutralisants ou générant de l'acide dans l'échantillon
kg	Kilogramme [M]

L	Litre [L ³]
m	Mètre [L]
m_i	Masse du minéral carbonaté i (g)
m_s	Masse de l'échantillon (g)
M	Molarité (mol/L) [ML ⁻³]
M_{CaCO_3}	Masse molaire de la calcite (g/mol)
M_C	Masse molaire du carbone (g/mol)
mL	Millilitre [L ³]
M_{M_i}	Masse molaire du minéral i (g/mol);
Mol	Mole [M]
M_s	Masse molaire du soufre (g/mole)
N	Normal [ML ⁻³]
N_{HCl}	Molarité de l'acide chlorhydrique
N_{NaOH}	Molarité du la soude
n	Porosité (-)
NAG	Net-acid generation
NAGpHX	Génération nette d'acide au pH X
n/d	Non déterminé
n_s	Nombre de mole d'acide sulfurique formée par l'oxydation d'une mole du sulfure i
$n_{M,i}$	nombre de moles du minéral i pour neutraliser 1 mole d'acide sulfurique
$n_{M,a}$	Nombre de mole de H ₂ SO ₄ formée par l'oxydation d'une mole du sulfure i
p	Proportion de Fe ²⁺ dans le minéral sulfuré
P_{mi}	Poids moléculaire du minéral carbonaté i

$PM_{calcite}$	Poids moléculaire de la calcite (g/mol)
ppm	Partie par million
R^2	Coefficient de corrélation
r	Rapport molaire : métal/soufre
r_i	Facteur de réactivité du sulfure i (-)
R_i	Facteur de réactivité
S_r	Saturation (%)
$S_{sulfure}$	Soufre sous forme sulfure
$S_{sulfate}$	Soufre sous forme sulfate
S_{total}	Soufre total
SRK	Steffen, Robertson et Kristen
t	Tonne métrique [M]
V_{HCl}	Volume de l'acide chlorhydrique (mL)
V_{NaOH}	Volume du la soude (mL)
x	Fraction molaire du sulfure i
$x_{m,n}$	Proportion molaire des minéraux
$X_i - X_s$	concentration du minéral i dans l'échantillon (% massique)
ω_a	Masse molaire de H_2SO_4 (g/mol)
ω_i	Masse molaire et du minéral i (g/mol);
w_n	réactivité relative des minéraux
w_s	Poids moléculaire du sulfure i (g/mol)
% p/p	Pourcentage massique
% v/v	Pourcentage volumique
μm	Micromètres ou microns [L]

RÉSUMÉ

Les rejets miniers sulfurés (stériles et rejets de concentrateurs) soumis à l'action de l'eau et de l'oxygène atmosphériques peuvent générer du drainage minier acide (DMA) qui est considéré comme le plus important problème environnemental auquel fait face l'industrie minière. Pour cette raison, une prédiction fiable du DMA est d'importance capitale car elle détermine le type et par conséquent, les coûts liés à la restauration des sites miniers générateurs de DMA.

Les tests statiques représentent un outil largement utilisé pour la détermination du potentiel de génération d'acide (PGA) des rejets miniers pour la prédiction du DMA. Ils permettent de faire le bilan entre le potentiel de génération d'acide (AP) et de sa neutralisation (NP). Les tests statiques sont subdivisés en deux classes distinctes: les tests statiques chimiques et minéralogiques. Le test statique de Sobek est le premier test statique chimique qui a été développé comme moyen de prédiction du PGA, et il est toujours le plus populaire en Amérique du Nord. Dans le test de Sobek, le PA est calculé sur la base de la teneur totale en soufre dans l'échantillon, ce qui risque de surestimer le PA si des quantités importantes de composés soufrés non liés aux minéraux sulfurés sont présentes (par exemple S organique dans les charbons, sulfate sous forme de gypse, barytine, etc.). Par ailleurs, la détermination du PN qui est obtenu par une titration acide-base, connaît certaines limites. En effet, pour un même échantillon, des écarts dans les résultats du PN par le test de Sobek ont été soulignés par plusieurs auteurs. Ces divergences sont liées à la minéralogie des échantillons (carbonates de Fe-Mn et Fe-Al-silicates), au test de fizz (et l'opérateur) et de la méthode de titration. Ainsi, différents protocoles de l'essai de Sobek ont été proposés suggérant chacun des modifications pour améliorer la fiabilité du test et de la classification des rejets miniers qui en résulte. Toutefois, aucune méthode modifiée n'a pu à elle seule corriger toutes les sources d'erreurs liées au test de Sobek. La subjectivité du test de fizz qui consiste à déterminer la concentration et le volume de l'acide chlorhydrique (HCl) à ajouter à un échantillon pour la digestion des minéraux neutralisants et la détermination du NP, reste la principale limite de l'essai.

D'autre part, les essais statiques minéralogiques proposés par certains auteurs (Kwong 1993; Li, 1997; Lappako 1994; Lawrence & Scheske 1997 et Paktunc 1999) utilisent les données minéralogiques afin de calculer le PA et le PN. Ce type de tests considère la contribution individuelle de chaque minéral dans la production de l'acidité et sa neutralisation, en utilisant leurs proportions dans l'échantillon et leur réactivité relative. Les travaux tirés de la littérature ont montré que les tests statiques minéralogiques peuvent être aussi précis que le test de Sobek pour certains échantillons. Cependant, l'essai statique minéralogique de Paktunc le plus utilisé ne considère pas la réactivité relative des minéraux sulfurés basée sur le taux de production de l'acidité dans le calcul du PA comme c'est le cas pour le PN dans les méthodes minéralogiques.

Dans cette thèse, des modifications relatives aux tests statiques chimiques et minéralogiques sont proposées pour améliorer les résultats de leurs prédictions. La subjectivité du test de Fizz

qui est uniquement basé sur une estimation visuelle de l'effervescence et les erreurs subséquentes qu'il peut générer dans la détermination du NP a été surmontée en développant une approche quantitative. Cette dernière permet de calculer le volume exact d'acide chlorhydrique (HCl) nécessaire pour digérer la totalité des minéraux carbonatés à l'origine de la grande partie du pouvoir de neutralisation dans les rejets miniers. Elle nécessite une connaissance précise de la minéralogie des échantillons, ou du moins la teneur en carbone inorganique. Si ces informations ne sont pas disponibles, des méthodes de digestion alternatives sont proposées. Les PN obtenus par la méthode de Sobek basée sur un Fizz calculé donnent les mêmes prédictions que l'essai cinétique effectué sur les mêmes échantillons, démontrant ainsi l'efficacité de la nouvelle adaptation du test de Sobek proposée dans ce travail, et améliore ainsi la classification des rejets miniers en termes de PGA. Pour le test statique minéralogique de Paktunc, une modification a été suggérée en considérant la réactivité relative des sulfures dans le calcul du PA. Cette modification est basée sur le taux de production de l'acidité des quatre minéraux sulfurés les plus communs (chalcoppyrite, sphalérite, arsénopyrite, galène). Ces taux ont été évalués par un essai cinétique qui a montré que les sulfures considérés produisent de l'acidité à des taux variables ce qui constitue un facteur qui doit être considéré dans le calcul du PA. Les sphalérites ferrifères doivent être particulièrement considérées dans ce cas. Tous les travaux concernant la modification des tests statiques chimiques et minéralogiques ont été effectués sur des échantillons synthétiques fabriqués par des mélanges de minéraux purs très bien caractérisés et dans des proportions calibrées (mélanges standards) simulant des résidus miniers. Les silicates n'ont pas été considérés dans ces travaux car leur potentiel de neutralisation est généralement considéré comme très faible.

Les tests statiques sont généralement utilisés pour classer les rejets miniers comme générateurs d'acidité, ou non, en se basant sur le Pouvoir Net de Neutralisation ($PNN=PN-PA$) et/ou le rapport PN/PA . Cependant, ces critères de classification sont caractérisés par une zone d'incertitude relativement large où il devient difficile de classer avec précision les rejets miniers en termes de leurs pouvoirs de génération d'acide. Dans ce cas, et afin de mieux évaluer le PGA à long terme, des essais cinétiques sont mis en œuvre. Ils permettent de fournir plus d'informations que les tests statiques sur les taux des réactions d'oxydation-neutralisation, le temps de latence avant la génération du DMA et la chimie des effluents. L'essai cinétique en cellule humide (CH) est le seul essai normalisé par l'American Society for Testing and Materials (ASTM) et le plus largement utilisé pour la prédiction du DMA. Cependant, plusieurs travaux ont montré que cet essai peut dans certains cas, être influencé par le séchage complet de l'échantillon pendant les cycles d'air sec et humide hebdomadaires et répétitives. Ces phénomènes peuvent réduire de manière significative les taux d'oxydation des sulfures tandis que la solubilisation naturelle des carbonates peut continuer, ce qui conduit à des interprétations erronées des résultats. Ces observations nous ont conduit à fixer un deuxième objectif de cette thèse qui consiste en la modification du protocole normé ASTM de la CH en gardant l'échantillon en permanence sous un degré de saturation entre 40% et 60%, un intervalle où les résidus sont considérés comme les plus réactifs. Pour atteindre cet objectif, deux différents résidus miniers ont été soumis à la fois à l'essai cinétique standard (ASTM) et modifié des CH. Les résultats sous le protocole modifié ont montré que le taux d'oxydation des rejets était significativement plus élevé par rapport au protocole ASTM standard. Toutefois, le maintien des résidus sous un degré de saturation entre 40 et 60% pendant tout le test nécessite une intervention quotidienne d'un opérateur ce

qui peut être coûteux et fastidieux. Par conséquent, le test cinétique en CH a été entièrement automatisé à l'aide d'un contrôleur, un capteur d'humidité et un ordinateur. La configuration du système de contrôle automatisé de la saturation et de son mode de fonctionnement sont décrits dans la thèse.

Enfin, ce travail met en évidence les principales limitations des méthodes des tests statiques et cinétiques, et fournit des recommandations pour une meilleure utilisation de ces tests pour une prédiction sûre et plus fiable du DMA. Des organigrammes décisionnels sont proposés pour aider à la sélection des essais cinétiques et des tests statiques basés sur les caractéristiques de l'échantillon (composition minéralogique, poids de l'échantillon), sur les méthodes d'analyse disponibles et les objectifs de l'étude. Les travaux de la thèse ont également montré que les résultats des tests statiques dépendent de manière significative de la précision de la caractérisation minéralogique qualitative et quantitative. Pour mieux mener ces caractérisations, une méthodologie détaillée est donnée à l'aide de quelques exemples pratiques.

Mots clés: Drainage minier acide, tests statiques, test de Sobek, test de Fizz, prédiction, taux d'oxydation des minéraux sulfurés, essais cinétiques, cellule humide ASTM, minéralogie

ABSTRACT

Sulfidic tailings subjected to atmospheric water and oxygen action can generate acid mine drainage (AMD) which is considered the most important environmental problem facing the mining industry. For this reason, a reliable prediction of AMD potential becomes of utmost importance, since it controls the type and consequently the costs related to mine site rehabilitation.

Static test, also called Acid-Base Accounting test (ABA), is a widely used tool for the determination of the acid generating potential (AGP) of a given mine waste (tailings or waste rocks). It consists of a screening method where the neutralization potential (NP) and the acid-generating potential (AP) are estimated. Static test procedures are subdivided into two distinct classes: chemical and mineralogical-based methods. The Sobek test was the first chemical static test proposed, and is still the most popular in North America. The Max AP is calculated based on the total sulfur content in the sample. The AP value can be overestimated if significant quantities of non-sulfide sulfur species are present (e.g. organic S in coals, some sulfate as gypsum, barite, etc.). Moreover, the evaluation of NP by acid-base titration has some limits. In fact, discrepancies in NP results obtained for the same sample by the Sobek test were pointed out by several authors depending on fizz rating, on sample mineralogy (Fe-Mn-bearing carbonates and Fe-Al-silicates), on the titration method, or the test operator. So, different ABA test protocols were proposed, and each of them suggest modifications to improve the test reliability and the resulting waste classification. Nevertheless, no modified method has been able alone to overcome all limitations. The subjectivity of fizz rating, which is performed to determine the concentration and volume of hydrochloric acid (HCl) to be added to a sample for neutralizing minerals digestion and subsequent NP determination, remains the main limit of the test.

On the other hand, the mineralogical static tests proposed by some authors (Kwong 1993; Li 1997; Lappako 1994; Lawrence & Scheske 1997; and Paktunc 1999) use mineralogical data in order to calculate both AP and NP. This type of tests use the sum of the individual contribution of each acidifying and neutralizing mineral based on their proportions in the studied material and their relative reactivity. Literature showed that these tests can be as accurate as the Sobek chemical method. However, the most popular; Paktunc mineralogical static test does not take into account the acidity generation rates of sulfide minerals in the AP calculation.

In this thesis, modifications related to chemical and mineralogical static tests determination are proposed to significantly improve static tests responses. The subjectivity in assigning the fizz rates and subsequent errors in NP estimation was overcome by developing a quantitative approach to calculate the exact hydrochloric acid volume (HCl) needed to totally digest carbonate minerals that give most of the neutralizing potential. This Sobek test adaptation requires a detailed knowledge of the sample mineralogy, or at least the inorganic carbon content. If such information is not available, alternative digestion methods are proposed. The NP values obtained by the modified Sobek method are consistent with kinetic test predictions (performed on the same samples) demonstrating the effectiveness of the modified Sobek test

proposed in this work, enhancing thus the confidence of AGP classification. For the mineralogical AP determination based on the Paktunc approach, a modification has been suggested by considering the relative reactivity rates of sulfide minerals. This improvement is based on the acidity production rate of the most common sulfides (pyrite as reference, chalcopyrite, sphalerite, arsenopyrite, and galena). These rates were evaluated by a kinetic testing, which showed that all the considered sulfides minerals produce variable acidity rates, the factor which must be considered in the AP calculations. Particularly, the iron content of sphalerite is considered in such a way. The modification of the chemical and mineralogical static tests were conducted by using a synthetic tailings sample made of a mixture of well-characterized pure minerals in calibrated proportions (standards).

Static tests are usually used to classify the mine waste as acid generating or non-acid generating based on NP and AP difference or ratio. However, this classification criterion is characterized by a relatively wide uncertainty zone where it becomes difficult to accurately state about the AGP. In this case, and to better assess the long-term AGP, kinetic tests are required to provide more information about the reaction rates of the acid-generating and acid-neutralizing minerals, the lag time to AMD onset, the drainage chemistry and the resulting effluent loadings. The humidity cell (HC) kinetic test is the only test normalized by the American Society for Testing and Materials (ASTM) and the most widely used for AMD predictions. However, several previous laboratory works showed that the standard ASTM HC kinetic test can, in some cases, be influenced by complete drying of the sample during the repetitive weekly dry-wet cycles. These events can significantly reduce the sulfide oxidation rates while carbonates solubilization happens, leading to erroneous AMD interpretations and predictions. These observations led us to propose a second objective for this thesis, which consists of the modification of the standard ASTM HC protocol by keeping the sample (into the HC) permanently at a degree of saturation between 40% and 60 %, a range where tailings are considered the most reactive. To reach this second objective, two mine tailings were submitted to both standard and modified ASTM HC kinetic test. Results showed that under the modified ASTM protocol, sulfide oxidation rate was significantly higher compared to the standard protocol. However, maintaining tailings degree of saturation in a range of 40-60% during the entire test requires daily operator intervention which is fastidious, expensive and time consuming. Hence, the HC test was fully automated with the use of a controller, a moisture sensor and a computer. The setup of the automated saturation control system and its operating mode is described in the thesis.

Finally, the present work highlights the main limitations of static and kinetic test procedures, and provides recommendations for a better use of these tests for a safer and more reliable AMD prediction. A decision-making flowchart is proposed to help selecting the kinetic and static test methods based on the sample characteristics (mineralogical composition, sample weight), the available analysis methods and the objectives of the prediction. This study also showed that the results of static tests depend significantly on the accuracy of the qualitative and quantitative mineralogical characterization. To better assess this characterization, a detailed methodology is given with some selected practical examples.

Keywords: Acid mine drainage prediction, Acid-Base Accounting static test, Sobek test, Fizz rating, prediction, sulfide minerals oxidation rates, kinetic test, ASTM humidity cells, mineralogy.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

L'exploitation des ressources organiques et minérales ont grandement contribué au développement des sociétés humaines et ce, depuis la naissance de l'humanité. L'épanouissement des sociétés a toujours été étroitement lié aux ressources naturelles notamment les métaux et les minéraux au point de marquer les premiers pas de l'homme vers la civilisation (âge de cuivre, bronze et fer). Les substances minérales, essentielles au développement de la civilisation contemporaine (l'acier pour les chemins de fer, le cuivre pour l'électricité, l'aluminium pour l'aviation, le silicium pour les micro-processeurs, le lithium pour les batteries...), poussent à une demande mondiale en métaux toujours croissante. Cette demande nécessite une activité minière de plus en plus intensive sur des gisements avec des teneurs de plus en plus basses devant être exploités à l'aide de technologies de plus en plus efficaces. En dépit de son utilité et de ces retombées économiques très appréciables, cette activité minière génère malheureusement de très grandes quantités de rejets liquides et solides. Les rejets solides (seuls considérés dans cette thèse de doctorat) sont principalement constitués de stériles et de rejets de concentrateur. Les stériles sont les sols, les morts terrains et les roches excavés lors des ouvertures de galeries, puits ou monteries afin d'accéder au minerai de valeur. Ils contiennent généralement de faibles teneurs en métaux et sont entreposés sous forme d'empilements appelés haldes à stériles. Les rejets de concentrateur (*tailings*) sont issus d'un ensemble de processus de traitement qui ont lieu dans une usine d'enrichissement appelée concentrateur. Les rejets de concentrateurs sont habituellement acheminés sous forme de pulpe vers un bassin de décantation appelé parc à résidus dans lequel les résidus sont confinés à l'aide de la topographie et de digues de retenue étanches. Le parc à résidus est localisé à proximité des installations minières.

La problématique environnementale liée aux rejets solides générés par l'industrie minière réside dans leur stabilité physique (les haldes à stériles et les digues de retenue des parcs à résidus), mais aussi et surtout leur stabilité chimique suite à leurs interactions avec

l'atmosphère (en particulier l'eau et l'air). En effet, les rejets miniers solides peuvent contenir des quantités parfois non négligeables en minéraux métalliques non exploitables, tels que les sulfures de Fe. Ces derniers, lorsqu'exposés à l'action de l'oxygène de l'air et de l'humidité, s'oxydent et génèrent de l'acidité. Cette dernière peut être neutralisée par certains minéraux neutralisants contenus dans ces rejets comme les carbonates. Autrement, le pH diminue ce qui favorise, par ailleurs, la solubilité de certains métaux. Ce phénomène bien connu est appelé drainage minier acide (DMA). Il peut être amplifié par la présence de bactéries qui prospèrent quand les pH deviennent très bas (~ pH 3). Le DMA est caractérisé par des pH acides et des métaux en solution plus ou moins toxiques dont la concentration dépasse souvent les normes gouvernementales (Aubertin et al. 2002; Directive¹ 019, cas de la province du Québec au Canada).

Actuellement, l'exploitation de nouveaux gisements doit prévoir un programme de gestion environnementale des rejets produits, en plus des plans qui indiquent l'emplacement, la taille et le mode de gestion de chacun des éléments des opérations minières (puits et galeries, fosses, bâtiments, concentrateur, usine de traitement des eaux, etc., Aubertin et al. 2002). L'incidence environnementale d'un projet minier doit être évaluée en fonction du potentiel de production d'eaux acides par les rejets solides et ce, à toutes les étapes du projet, de l'exploration à la fermeture.

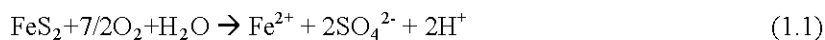
Dans cette introduction, on présente de manière globale la problématique du drainage minier acide et les outils permettant sa prédiction. Une revue de littérature succincte et pertinente est présentée pour mettre l'emphase sur les avantages et surtout les limites de ces outils de prédiction disponibles. Ces limites définissent les besoins en recherche dans ce domaine et introduisent les objectifs de la présente thèse de doctorat. La thèse ne présente pas un chapitre dédié à la « revue de littérature » d'un côté et au « matériel et méthodes ». Ces derniers sont intégrés dans les chapitres 2 à 7 ainsi que dans l'annexe 1 où plusieurs des techniques de caractérisation physique, chimique et minéralogique utilisées pour les rejets miniers sont présentées en détails.

¹ La Directive 019 sur l'industrie minière est l'outil couramment utilisé pour l'analyse des projets miniers exigeant la délivrance d'un certificat d'autorisation en vertu de la Loi sur la qualité de l'environnement

1.1 Drainage minier acide (DMA)

Le DMA résulte de l'oxydation naturelle de minéraux sulfurés qu'on retrouve dans les rejets miniers solides, lorsque ceux-ci sont exposés à l'air et à l'eau. Les deux minéraux sulfurés les plus fréquemment rencontrés dans les rejets miniers sont la pyrite et la pyrrhotite. La réaction d'oxydation typique de la pyrite sous l'action de l'eau et de l'oxygène générant du DMA est présentée aux équations 1.1 à 1.4. Cette oxydation se déroule en trois étapes (Lawson 1982 ; Evangelou 1995; Gray 1996; Blowes et al. 1998; Nicholson et al. 1998; Mylona et al. 2000; Rimstidt et Vaughan 2003).

A- Oxydation directe de la pyrite par l'oxygène et l'eau à des pH près de la neutralité ($5 < \text{pH} < 7$). Cette oxydation (équation 1.1) libère du fer ferreux (Fe^{2+}) en solution.

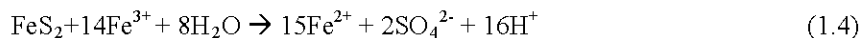


B- Oxydation du fer ferreux (Fe^{2+}): la libération des ions H^+ (équation 1.1) acidifie progressivement le milieu et favorise l'oxydation du fer ferreux Fe^{2+} en fer ferrique Fe^{3+} (équation 1.2). À des pH relativement élevés ($\text{pH} \sim 5$), le fer ferrique s'hydrolyse et précipite sous forme d'hydroxyde, en libérant davantage d'acidité (H^+) dans l'eau (équation 1.3). Cette réaction peut être favorisée par l'activité bactérienne (exp. *Thiobacillus ferrooxidans*).

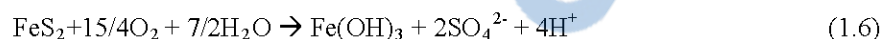
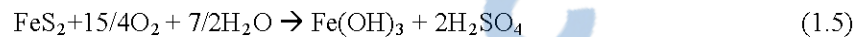


Une fois le pH suffisamment bas ($\text{pH} < 3$), le fer ferrique ne précipite plus, reste en solution et devient un agent oxydant et marque le début du processus d'oxydation indirect de la pyrite (équation 1.4).

C- Oxydation indirecte de la pyrite par le Fe^{3+} ($\text{pH} < 3$ où le fer est soluble)



La réaction globale de l'oxydation de la pyrite est quelques fois présentée par l'équation 1.5 (Aubertin M. et al. 2002) ou l'équation 1.6 (Morin et al. 1995), combinant ainsi les réactions de dissolution par oxydation de la pyrite et précipitation du fer:



Le taux d'oxydation de la pyrite par le fer ferrique est contrôlé par celui de l'oxydation du fer ferreux en ferrique. À des pH en dessous de 3, l'oxydation de la pyrite par le Fe^{3+} est de 10 à 100 fois plus rapide que son oxydation par l'oxygène (Mylona et al. 2000). La réaction d'oxydation de la pyrite sous l'action de l'oxygène (équation 1.1) conduit à la formation de 2 moles de H^+ pour une mole de pyrite, alors que la réaction d'oxydation indirecte (équation 1.4) produit beaucoup plus d'acidité, soit 16 moles de H^+ pour une mole de pyrite oxydée. La génération de DMA est donc un phénomène qui commence lentement, et dont l'intensité s'accélère à mesure que les conditions s'approchent de la phase C. À ce moment, le taux de production d'acide croit de façon exponentielle (Bussière et al. 2005).

Le rôle de la pyrrhotine dans la formation du DMA est similaire à celui de la pyrite mais de plus grande ampleur dans les premiers stades de l'oxydation. En effet, le taux d'oxydation de la pyrrhotine est de 20 à 100 fois plus élevé que la pyrite à l'air libre (Nicholson et Scharrer 1994). Dans les rejets miniers, la pyrite et la pyrrhotite peuvent être associées à des quantités parfois considérables d'arsénopyrite, surtout dans les gisements aurifères (où Au est souvent associés à As). La chalcopyrite, la sphalérite et la galène sont aussi susceptibles de se retrouver dans les rejets miniers mais à des quantités résiduelles nettement inférieures après leur concentration pour les métaux de bases. Le Tableau 1.1 présente leurs réactions d'oxydation par l'oxygène et le Fe^{3+} . Près de la neutralité, la chalcopyrite, la sphalérite (non ferrière) et la galène ne génèrent, en principe, pas d'acidité (équations 1.9 à 1.11). Cependant, leur oxydation sous l'action du Fe^{3+} génère de l'acidité comme le montrent les équations 1.14 à 1.16

1.2 Neutralisation du drainage minier acide

Les résidus miniers quand ils contiennent des minéraux sulfurés en quantité plus ou moins importante sont toujours générateurs de DMA. Cependant, quand ils contiennent également

des minéraux ayant un potentiel de neutralisation supérieur à la capacité de génération d'acidité, les résidus deviennent non générateurs de DMA. Dans ces conditions, l'acidité produite par l'oxydation des sulfures est en totalité neutralisée par la dissolution des carbonates (et silicates) qui maintiennent le milieu à des pH proche de la neutralité.

Tableau 1.1 – Réactions d'oxydation par l'oxygène et par le fer ferrique des principaux minéraux sulfurés (Walder et Schuster 1998; Bussière et al. 2005 de Rimstidt 1994)

Minéraux sulfurés	Réactions d'oxydation	Équation
<u>Oxydation des minéraux sulfurés sous l'action de l'oxygène (pH neutre)</u>		
Pyrrhotite	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S} + (2-\frac{1}{2}x)\text{O}_2 + x\text{H}_2\text{O} \rightarrow (1-x)\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2x\text{H}^+$	(1.7)
Arsénopyrite	$4\text{FeAsS} + 11\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_3\text{AsO}_3 + 4\text{SO}_4^{2-}$	(1.8)
Chalcopyrite	$\text{CuFeS}_2 + 4\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-}$	(1.9)
Sphalérite	$\text{ZnS} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	(1.10)
Galène	$\text{PbS} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	(1.11)
<u>Oxydation des minéraux sulfurés sous l'action du Fe^{3+} (pH acide)</u>		
Pyrrhotite	$\text{Fe}_{1-x}\text{S} + (8-2x)\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow (9-3x)\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	(1.12)
Arsénopyrite	$\text{FeAsS} + 11\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 12\text{Fe}^{2+} + \text{H}_3\text{AsO}_3 + 11\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	(1.13)
Chalcopyrite	$\text{CuFeS}_2 + 16\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 17\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$	(1.14)
Sphalérite	$\text{ZnS} + 8\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 8\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	(1.15)
Galène	$\text{PbS} + 8\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 8\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	(1.16)

On parle de drainage minier neutre (Holmström et al. 1998; Pépin 2009; Plante 2010). Les minéraux carbonatés, en raison de leur cinétique de réaction élevée, engendrent le plus grand potentiel de neutralisation, plus particulièrement les carbonates de calcium et de magnésium, comme la calcite (CaCO_3), la magnésite (MgCO_3), la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) et l'ankérite ($\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$) (Miller et al. 1991; Lapakko 1994; Jurjovec 2002; Plante 2012). Les mécanismes de neutralisation du DMA par la calcite sont illustrés dans les équations 1.17 à 1.20. À des pH neutres (aux environs de 6,5 – 7), la dissolution d'une mole de calcite consomme une mole de H^+ (équation 1.17) (Blowes et al. 1998; Lapakko 1994; Dold 2005). Cette dissolution augmente la quantité d'ions bicarbonates (HCO_3^-) en solution ce qui augmente le potentiel de neutralisation du milieu. À pH neutre (~7), c'est l'ion bicarbonate (HCO_3^-) qui prédomine (Figure 1.1), mais quand le pH diminue ($\text{pH} < \sim 6.3$), l'acide carbonique (H_2CO_3) devient dominant et double la capacité de neutralisation de la calcite (équation 1.18) où une mole de calcite consomme deux moles de H^+ (Dold 2005; MEND 2009).

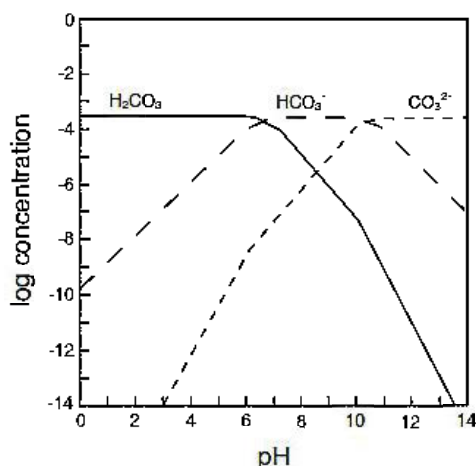
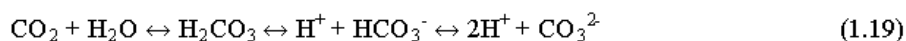
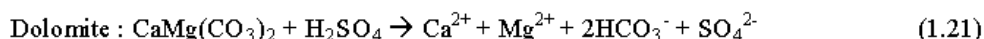
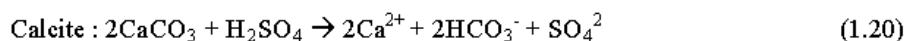


Figure 1.1 – Distribution des espèces en solution dans un système carbonaté aqueux (tiré de Dold 2005)

La spéciation des ions carbonates en solution dépend donc du pH; le dioxyde de carbone (CO_2), l'acide carbonique (H_2CO_3), l'ion bicarbonate (HCO_3^-) et l'ion carbonate (CO_3^{2-}) sont en équilibre selon les réactions suivantes (équation 1.19)



Globalement, les réactions de neutralisation de l'acide sulfurique issu de l'oxydation de la pyrite, par la calcite et la dolomite, (équation 1.5) sont illustrées par les équations 1.20 et 1.21. L'équation 1.20 montre, de point de vue stœchiométrique, qu'il faut deux moles de calcite pour neutraliser une mole d'acide sulfurique alors qu'une seule mole de dolomite est nécessaire pour neutraliser une mole d'acide sulfurique (équation 1.21) ce qui lui confère un plus grand potentiel de neutralisation.



Par contre, les carbonates n'ont pas tous la même cinétique de réactivité et la même capacité à neutraliser l'acide produit par l'oxydation des sulfures. Blowes et Ptacek (1994) classent les carbonates selon leur taux de réactivité dans l'ordre décroissant suivant : calcite > dolomite > Mg-ankérite > ankérite > sidérite. La cinétique de dissolution de la calcite est la plus rapide

ce qui lui confère le meilleur pouvoir de neutralisation et permet de maintenir le milieu dans des conditions de pH neutre (entre 6,5 et 7,5). Plusieurs travaux considèrent que la sidérite ne possède pas de pouvoir de neutralisation (Li et Bernier 1999; Paktunc 1999b; Lapakko 1994; Frostad et al. 2003; Barnes et al. 2009). En effet, la part d'acide neutralisée par la sidérite est annulée par l'acidité générée par l'hydrolyse de son fer dissout; ce qui sera expliqué plus loin.

L'autre principale classe de minéraux ayant un potentiel de neutralisation est celle des silicates mais leur participation demeure assez faible par rapport aux carbonates à cause de leurs faibles cinétiques de dissolution (Aubertin et al 2002; Bussière et al. 2005; Frostad et al. 2003). Cependant, les silicates peuvent parfois assurer, à eux seuls, toute la neutralisation de l'acidité à l'intérieur des rejets miniers (Jurjovec 2002; Pépin 2009; Millet et al. 2010; Plante et al. 2011). Strömberg (1997) a remarqué, à partir d'une étude bibliographique, que le taux de dissolution de la calcite est 10^6 plus grand que celui de la biotite, de l'anorthite et de l'albite, et 10^7 plus grand que celui des feldspaths potassiques à pH 7 et 25°C. Cependant, en comparant les résultats présentés par Lawrence et Scheske (1997) (à pH 5) à ceux de Strömberg (à pH 7), Bussière et al. (2005) remarquent que la différence, en termes de taux de dissolution, est à peine 2,5 fois à pH 5. La neutralisation des silicates est donc pratiquement négligeable à pH près de la neutralité, mais devient significatif lorsque le pH devient acide (Blowes et al. 2003; Lapakko 1994; Morin et al. 1995, Paktunc 1999a).

Les réactions d'oxydation des sulfures qui génèrent de l'acidité et sa neutralisation par les carbonates et les silicates produisent des sulfates (SO_4^{2-}), des métaux (As, Co, Ni, Pb, Cu, Zn, etc.) et des ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , K^+ , etc.). La solubilité des métaux à pH près de la neutralité est généralement faible par rapport à leurs solubilités aux pH acides rencontrés dans les cas de DMA. La Figure 1.2 montre les solubilités des principaux hydroxydes de métaux en fonction du pH. À pH près de la neutralité, certains métaux solubles peuvent atteindre des concentrations élevées dans les eaux de drainage, tels que le cadmium (Cd), le cobalt (Co), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb) et le zinc (Plante 2010). Il en va de même pour l'arsenic (As), l'antimoine (Sb) et le molybdène (Mo) (MEND, 2004; Nicholson, 2004). La mobilité du Fe, de l'Al et du Cu augmente quand le pH devient acide.

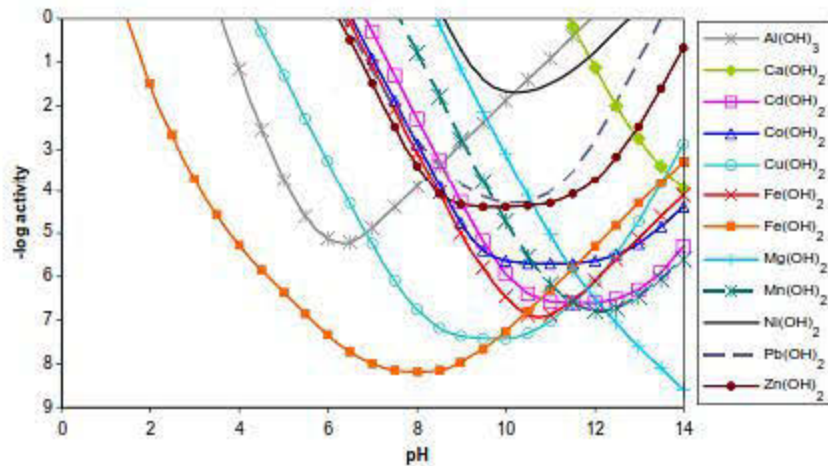


Figure 1.2 – Solubilité de quelques hydroxydes métalliques en fonction du pH (tiré de Cravotta III, 2008)

1.3 Prédiction du drainage minier acide

Les exploitations minières peuvent perturber de manière significative l'environnement si des mesures de contrôle strictes ne sont pas mises en place. Ces perturbations peuvent être de natures physiques (modification des paysages) et chimiques suite à la déstabilisation des minéraux sulfurés déplacés de leur emplacement initial dans les gisements profonds et ramenés en surface causant ainsi la formation du DMA. Le stockage des rejets miniers de façon à contrôler le DMA, constitue un véritable défi environnemental et les lois sur l'environnement obligent les compagnies minières à gérer de manière sécuritaire leurs rejets solides et effluents liquides, et de restaurer les sites miniers après la cessation de l'activité minière. La réalisation des travaux de restauration doit permettre de remettre les sites dans un état quasi naturel qui favorise la création d'habitats fauniques et s'inscrivent tout à fait dans l'application des principes du développement durable.

Afin de guider l'industrie minière dans le choix des méthodes de stockage des rejets miniers et de restauration de leurs sites en fonction de leur nature relative à la production du DMA, plusieurs outils de prédiction sont disponibles. Les plus utilisés sont les tests statiques et les essais de lixiviation cinétiques (Aubertin et al 2002; Plante 2004; Benzaazoua et al. 2001, 2004b; Villeneuve. 2004; Villeneuve et al. 2009; MEND 1991, 2009; Plante et al. 2012;). Les tests statiques tentent de dresser le bilan entre le potentiel d'un rejet quelconque à produire de

l'acidité (PA) et son potentiel à la neutraliser (PN) (Sobek et al. 1978; Lawrence et Wang 1997; MEND 2009). Ils ont la particularité d'être peu coûteux et très rapides à réaliser donnant ainsi des résultats généralement à l'intérieur d'une journée. Cependant, les essais statiques ne sont pas capables d'informer sur le comportement environnemental que peut avoir les rejets dans les conditions *in situ*. Pour se faire, on fait appel aux essais cinétiques qui tentent de simuler une altération naturelle plus ou moins accélérée des rejets miniers dans des conditions contrôlées en laboratoire, ou sur le terrain pour considérer les effets climatiques (température, précipitations, gel-dégel, etc.). Les essais cinétiques renseignent sur les taux d'oxydation-neutralisation ainsi que sur la qualité des eaux de drainage. Ils peuvent considérer certains paramètres comme le positionnement de la nappe phréatique sur la réactivité des rejets étudiés.

1.3.1 Tests statiques

Il existe trois principaux types de tests statiques qui sont généralement utilisés par l'industrie minière : les tests NAG (Net-Acid Generation tests), les tests statiques chimiques et les tests statiques minéralogiques. Les tests statiques chimiques et minéralogiques se déroulent en général en deux étapes distinctes qui sont, (1) la détermination du PA relié à la présence des minéraux générateurs d'acidité (acidogènes) et (2) la détermination du PN associé aux minéraux neutralisants (acidivores). Les principaux tests statiques sont résumés dans les Tableaux 1.2 et 1.3.

Les tests NAG se déroulent en une seule étape qui renseigne simultanément sur le PA et le PN. Ce test n'a pas été utilisé dans la présente thèse puisque peu utilisé en Amérique du Nord. De plus amples descriptions sur les tests NAG peuvent être trouvées dans Miller et al. (1997), Morin and Hutt (1999), Stewart et al. (2003), Plante (2004), MEND (2009) et Parbhakar et al. (2009).

1.3.1.1 Tests statiques chimiques

Le premier test statique *chimique* qui a été développé pour l'industrie minière comme moyen de prédiction du DMA est le test de Sobek (Sobek et al. 1978; Miller et al. 1991; Lawrence and Wang, 1997; Skousen et al. 1997; Jambor et al. 2003, 2007; Parbhakar et al. 2009). Pour la détermination du PN, la méthode de Sobek et al. (1978) commence par un test préliminaire

appelé test de fizz. Ce test consiste à ajouter quelques gouttes d'HCl à environ 1 à 2 grammes d'échantillon et d'évaluer visuellement l'effervescence. L'intensité de l'effervescence (nulle (N), faible (F), modérée (M) ou forte (F)) estimée par un opérateur, détermine la concentration et le volume de l'acide chlorhydrique à ajouter à l'échantillon pour sa digestion en vue de la détermination de son PN (Tableau 1.2). Après le test de Fizz, l'échantillon (2 g) est mis dans un erlenmeyer avec 90 mL d'eau déionisée et le volume d'HCl fixé par le test de Fizz, puis chauffé à 90°C. Le chauffage (sans ébullition) est maintenu jusqu'à ce que les bulles produites par la réaction de l'échantillon à l'acide chlorhydrique s'estompent. Après refroidissement, la solution est titrée avec du NaOH (0.1N) jusqu'à un pH final de 7.0 (± 0.02) pour évaluer l'acidité restante (non consommée par les minéraux neutralisants) et par conséquent, la détermination du PN. Le PA est calculé plus facilement en utilisant le soufre total de l'échantillon (déterminé par analyse chimique) et en le multipliant par un coefficient stœchiométrique de 31,25 (Tableau 1.2).

Lawrence et Wang (1997) ont suggéré une modification du test de Sobek et al. (1978) en utilisant la même méthodologie sans toutefois bouillir l'échantillon ce qui éviterait une surestimation du PN causée par le chauffage de l'échantillon et qui ferait réagir des minéraux relativement réfractaires (silicates comme les plagioclases, les pyroxènes et les olivines, Lappako 1994; Frostad et al 2003) qui ne réagiraient pas dans les conditions naturelles comme sur un site minier. Dans la méthode de Lawrence et Wang (1997), on ajoute nettement moins d'acide à l'échantillon et en plusieurs étapes (à 0h, 2h et après 22h) afin de garder le pH de la pulpe entre 2,0 et 2,5. La titration de l'acide restant se fait avec du NaOH en utilisant un pH final de titration à 8,3. Le PA est déterminée de la même façon que la méthode de Sobek originale sauf que seul le soufre lié aux sulfures est considéré dans le calcul ce qui donne une évaluation plus réaliste du PA, particulièrement si l'échantillon contient des sulfates (cas d'un échantillon déjà oxydé).

Kwong et Ferguson (1997) ont proposé une autre modification au test de Sobek, en éliminant l'étape de chauffage (à 90°C) comme l'ont fait Lawrence et Wang (1997) et en proposant une durée plus longue de l'essai (48h et une semaine) pour prendre en considération la cinétique de dissolution plus ou moins lente des carbonates. En effet, la calcite est plus réactive que la dolomite, qui à son tour est plus réactive que l'ankérite et la sidérite (Blowes et Ptacek 1994;

Frostad et al 2003). Les auteurs ont remarqué qu'une durée de digestion prolongée permettait à la dolomite de se dissoudre complètement lors du test statique à température ambiante, contrairement au test d'une durée de 24h, aboutissant ainsi à des résultats de PN plus représentatifs. Les travaux de Plante et al. (2012) démontrent que le test de Sobek modifié par Lawrence et Wang (1997) sous-estime les PN pour les échantillons contenant de la dolomite et de l'ankérite tel qu'avancé par Kwong et Fergusson (1997). En effet, les auteurs démontrent après avoir soumis les échantillons post-test statique à une analyse par diffraction des rayons X, que le test de Sobek modifié par Lawrence et Wang (1997) d'une durée de 24h ne permet pas une dissolution complète de la dolomite et la sidérite contrairement à la calcite qui a complètement disparu.

Une méthode très simple de détermination du PN mais fondamentalement différente des méthodes de Sobek originales et modifiées, est la méthode appelée Pouvoir de Neutralisation des Carbonates ou PNC (Norecol 1991; Lawrence et al. 1989; Frostad et al. 2003). Elle est basée sur la teneur total en carbone *inorganique* de l'échantillon obtenue par analyse chimique, généralement par une combustion dans un four à induction. La méthode PNC ne considère pas le potentiel de neutralisation qui peut être apporté par les silicates reconnus neutralisants *in situ* dans plusieurs études et donc sous-estimerait le PN (Alpers et Nordstrom 1990; Kwong 1993; Sherlock et al. 1995; Blowes et al. 1998; Morin et al. 1998; Li et Bernier 1999; Jurjovek 2002; Miller et al. 2010; Plante et al. 2011). D'autre part, la méthode PNC risque de surestimer de manière considérable le pouvoir de neutralisation d'un échantillon s'il contient des carbonates de fer et de Mn tels que l'ankérite, la sidérite ou la rhodochrosite. En effet, la sidérite pure (FeCO_3) pour ne prendre que cet exemple, considérée comme un carbonate non neutralisant (Li et Bernier 1999; Paktunc 1999b; Barnes et al. 2009;), si elle est présente dans un échantillon, le PNC est surestimée proportionnellement à la quantité de la sidérite qu'il contient. En effet, l'acidité que la sidérite est capable de neutraliser naturellement par l'alcalinité qu'elle produit, est re-libérée suite à l'oxydation du Fe^{2+} (qu'elle libère) en Fe^{3+} , puis son hydrolyse et sa précipitation subséquente *in situ* sous forme d'hydroxydes (*équation 1.2 et 1.3*; MEND 1991; Skousen et al. 1997; Jambor et Blowes 1998). Ces réactions peuvent aussi se produire en laboratoire lors de l'essai statique de Sobek où plusieurs étapes se succèdent lors de la dissolution de la sidérite sous l'action du

HCl et durant l'étape de titration avec du NaOH. Plus de détails sur cette problématique et les solutions proposées sont présentées dans le chapitre 2, équation 2.4 à 2.9. Pour prendre en considération la génération de l'acidité par le Fe et le Mn (voire l'Al des silicates) lors de la détermination du PN avec le test statique de Sobek, Skousen et al. (1997), Jambor et al. (2003), Stewart et al. (2006) ont proposé l'ajout du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) lors de la titration de la pulpe (en plus du NaOH) pour forcer l'oxydation et l'hydrolyse des éléments chimiques hydrolysables en libérant ainsi l'acidité qui sera considérée lors de la titration. L'ajout du H_2O_2 permet d'obtenir une estimation plus correcte du PN.

En se basant sur ses travaux, Plante et al. (2012) proposent une correction du PNC (basé sur le carbone *inorganique* total) en considérant la teneur en sidérite (% massique) de l'échantillon. Ils nomment la méthode PNCC (Pouvoir de Neutralisation des Carbonates Corrigé, Tableau 1.2). Cette correction est valable uniquement quand la sidérite est pure ($FeCO_3$).

1.3.1.2 Test statiques minéralogiques

Afin d'améliorer la prédiction obtenue à l'aide des tests statiques, certains auteurs ont proposé l'intégration de la minéralogie de l'échantillon dans la détermination du PA et du PN. Le Tableau 1.3 résume les principales approches. Kwong (1993), Lappako (1994), Li (1997), Lawrence et Scheske (1997), et Paktunc (1999a,b) proposent des calculs basés sur la somme des contributions individuelles de chaque minéral dans la production de l'acidité et sa neutralisation donnant ainsi, selon ces auteurs, une estimation plus fiable des PA et PN.

Lappako (1994) propose un calcul du PN très simple basé sur la participation de la calcite et la magnésite assumant qu'elles sont seules responsables de la neutralisation. Cette méthode ne prend pas en compte les autres minéraux carbonatés tels que l'ankérite, la dolomite (qui possède un PN qui est 1.1 fois plus grand que celui de la calcite) et les silicates qui amènent parfois une certaine

Tableau 1.2 – Liste des différents tests statiques chimiques avec leurs détails. Tous les potentiels d'acidification et de neutralisation sont exprimés en kg CaCO₃/t (Plante 2004, Plante et al. 2012)

Tests statiques	Equations de calculs	Détails	Légende
Sobek et al. (1978)	$PN = \frac{50a[x - y(b/a)]}{c}$ $PA = 31,25 \cdot \%S_{total}$	<ul style="list-style-type: none"> Volume HCL d'après Fizz : <ul style="list-style-type: none"> - Fizz Nul: 20mL HCl, 0.1N - Fizz Faible: 40mL HCl, 0.1N - Fizz Modéré: 40mL HCl, 0.5N - Fizz Fort: 80mL HCl, 0.5N Normalité NaOH : 0.1N 	50 : facteur de conversion a et b : normalités du HCl et du NaOH respectivement (N) x et y : volumes des solutions de HCl et NaOH respectivement (mL) c : masse de l'échantillon (g)
Sobek et al. (1978) modifiée par Lawrence et Wang (1997)	PN= formule pareille que celle de Sobek et al. mais procédure différente $PA = 31,25 \cdot \%S_{sulfure}$ $\%S_{sulfure} = \%S_{total} - \%S_{sulfates}$	<ul style="list-style-type: none"> Volume HCL d'après Fizz : <ul style="list-style-type: none"> - Fizz Nul: 2mL HCl, 1N - Fizz Faible: 3mL HCl, 1N - Fizz Modéré: 4mL HCl, 1N - Fizz Fort: 5mL HCl, 5N Normalité NaOH : 0.1N 	S _{total} : soufre total (%massique) S _{sulfure} : soufre sous forme sulfure S _{sulfate} : soufre sous forme sulfates $31,25 = \frac{M_{CaCO_3}}{M_s} \times \frac{1000kg/t}{100\%} = 10 \times \frac{100g/mol}{32g/mol}$
Sobek et al. (1978) modifié par : Jambor et al. 2003 Skoussen et al. 1997 Steawart et al. 2003	- PN identique à celui de Sobek et al. (1978) original - PA identique à Sobek et al. (1978) modifié par Lawrence et Wang (1997)	- Test de Fizz et ajout de HCl identique à la méthode de Sobek et al. (1978) original -Titration avec du NaOH et du H ₂ O ₂ pour l'oxydation et/ou l'hydrolyse du Fe, Al, Mn	
Carbone inorganique (Lawrence and Wang, 1996; Frostad et al., 2003; Lawrence et al 1989; Norecol 1991)	$PNC = \%C_{inorg} \cdot \frac{M_{CaCO_3}}{M_C} \cdot \frac{1000kg/t}{100\%}$ $PNC = \%C_{inorg} \cdot 83,33$ $PA = 31,25 \cdot \%S_{sulfure}$	Aucune titration	PNC: Potentiel de neutralisation des carbonates C _{inorg} : teneur en carbone inorganique (%massique) M _{CaCO₃} : masse molaire de la calcite (g/mol) M _C : masse molaire du carbone (g/mol)
Carbone inorganique corrigé par Plante et al. (2012)	$PNCC = PNC - 8.64 \times (\%FeCO_3)$	Aucune titration	PNC: Potentiel de neutralisation des carbonates (kg CaCO ₃ /t) PNCC : Potentiel de neutralisation des carbonates corrigé (kg CaCO ₃ /t)
Méthode BCR ou B.C. Research Initial (Duncan et Bruynesteyn, 1979)	$PN = \frac{50a}{b}$ $PA = 31,25 \cdot \%S_{sulfure}$	- Pas de test de Fizz - Le PN est déterminé sur 10g d'échantillon+100mL d'eau déionisée, la titration se fait avec du H ₂ SO ₄ (1N) à pH=3.5	50 : facteur de conversion a : volume H ₂ SO ₄ 1N (mL) b : masse de l'échantillon (g)
Méthode BCR modifiée par Lappako (1994)	Idem que méthode BCR	Pas de test de Fizz Pour le PN, le titrage se fait avec du H ₂ SO ₄ à pH=6	Idem que la méthode BCR, sauf pour la titration
Méthode de Day et al.(1997) modifiée par Kwong (2000)	$PN = 2[Ca] + 2[Mg] + [K] + [Na]$ $PA = 2(1 - r)[S] + 2[Fe]$	PN et PA : en équivalent d'ion H ⁺ /kg.	[i] : concentration du cation i (moles/kg, obtenu par ICP après digestion) r=Σ (métaux dans sulfures/[S]) métaux=Fe, Zn, Cu, Ni, Pb

Tableau 1.2 – (suite)

Tests statiques	Remarques
Sobek et al. (1978)	<ul style="list-style-type: none"> - Très utilisé en Amérique du Nord particulièrement au Canada. -test très agressif : condition de digestion très acide et sous forte température (90°C) - Pourrait surestimer le PN si des silicates réfractaires se dissolvent -Surestime le PN si l'échantillon contient une quantité importante de Fe-Mn carbonates, et Fe-Mn-Al-silicates neutralisants -Pourrait surestimer le PA si du soufre sulfates existe dans l'échantillon -Test rapide (quelques heures)
Sobek et al. (1978) modifié par Lawrence et Wang (1997)	<ul style="list-style-type: none"> - Minimise les risques d'erreur du test original (T ambiante) - La quantité très insuffisante de l'acide nécessaire pour la digestion risque de sous-estimer le PN
Sobek et al. (1978) Modifié par Jambor et al. 2003 Skoussen et al. 1997 Steawart et al. 2003	<ul style="list-style-type: none"> - Mêmes erreurs que dans la méthode de Sobek et al (1978) originale. - la titration avec le peroxyde est le point fort de la modification proposée par les auteurs
Carbone inorganique (Lawrence and Wang, 1996; Frostad et al., 2003; Lawrence et al 1989; Norecol 1991)	<ul style="list-style-type: none"> - Il suppose que tout le carbone de l'échantillon est sous forme carbonates. - le test est simple et rapide si les carbonates sont les seuls minéraux neutralisants et ne contiennent pas de Fe et Mn qui génèrent de l'acidité après oxydation et/ou hydrolyse. -Aucune considération des silicates neutralisants
Carbone inorganique corrigée (Plante et al. 2012)	La validité de la correction est limitée par la précision de la détermination quantitative de la sidérite par les techniques minéralogiques
Méthode BCR ou B.C. Research Initial (Duncan et Bruynesteyn, 1979)	-Temps de l'essai très court (15 min) à T ambiante.
Méthode BCR modifiée par Lappako (1994)	-Temps de l'essai très court (15 min) à T ambiante. Plus réaliste que le test BCR
Méthode de Day et al.(1997) modifiée par Kwong (2000)	L'avantage de cette méthode est qu'elle soit basée uniquement sur une analyse ICP. résultats à comparer avec un PA et PN classique pour un site donné.

Tableau 1.3 – Liste des différents tests statiques minéralogiques avec leurs détails. Tous les potentiels d'acidification et de neutralisation sont exprimés en kg CaCO₃/t sauf pour la méthode de Kwong (1993), (Plante 2004, Plante et al. 2012)

Tests statiques	Equations de calculs	Légende
Kwong (1993)	$M = 2x(1 - r + p) - 2 \sum_{n=1}^6 x_{m_n} w_n$	<p>M: Index minéralogique, si M>0, le résidu est générateur de DMA, et non générateur si M<0 x: fraction molaire de chaque sulfure r: Rapport molaire : métal/soufre p: proportion de Fe²⁺ dans le minéral sulfuré x_{mn}: proportion molaire des minéraux dans le groupe n w_n: réactivité relative des minéraux dans le groupe n</p>
		- %cal, %mag : pourcentage massique de la calcite et magnésite respectivement
Lappako (1994)	$PN = (10 \times \%cal) + (11,9 \times \%mag)$	$10 = \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CaCO_3}} \cdot \frac{1000kg/t}{100\%}$ $11,9 = \frac{M_{CaCO_3}}{M_{MgCO_3}} \cdot \frac{1000kg/t}{100\%}$
Li (1997)	$PN = 10 \cdot \sum_{i=1}^n R_i C_{Mi} \left(\frac{C_{Ca,i}}{40} + \frac{C_{Mg,i}}{24,3} \right)$	<p>n : nombre de minéraux Ri : facteur de réactivité C_{M,i} : concentration du minéral i (% massique) C_{Ca,i} et C_{Mg,i} : concentration du Calcium et du magnésium dans le minéral i (% massique) 40 et 24,3 : masses molaires du calcium et du magnésium (g/mol)</p>
Lawrence et Scheske (1997)	$PN = 1000 \text{ kg/t} \cdot M_{CaCO_3} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{C_{Mi} R_i}{M_{Mi}}$ $PA = 31,25 \cdot \%S_{sulfide}$	<p>M_{CaCO₃}: masse molaire de la calcite M_{Mi} : masse molaire du minéral i (g/mol) C_{Mi} : concentration du minéral i (wt %) R_i : facteur de réactivité</p>
Paktunc (1999a,b)	$PN = \sum_{i=1}^k \frac{10 X_i \omega_a c_i}{n_{M,i} \omega_i}$ $PA = \sum_{i=1}^k \frac{10 n_{M,a} X_i \omega_a}{\omega_i}$	<p>10: facteur de conversion (1000 kg.t⁻¹/100 %) NP, AP: en kg H₂SO₄/t X_i: concentration du minéral i (% massique) ω_a et ω_i: masse molaire de H₂SO₄ et du minéral i (g/mol) c_i: somme des coefficients stœchiométriques des cations non oxydables et/ou hydrolysables n_{M,i}: nombre de moles du minéral i pour neutraliser 1 mole d'acide sulfurique n_{M,a}: nombre de mole de H₂SO₄ formée par l'oxydation d'une mole du sulfure i k: nombre de minéraux neutralisants ou générant de l'acide</p>
Lawrence et Scheske (1997) modifié par Plante et al. (2012)	$PN = 1000 \text{ kg/t} \cdot M_{CaCO_3} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{C_{Mi} R_i c_i}{M_{Mi}}$	<p>M_{CaCO₃}: masse molaire de la calcite M_{Mi} : masse molaire du minéral i (g/mol) C_{Mi} : concentration du minéral i (% massique) R_i : facteur de réactivité c_i : somme des coefficients stœchiométriques des cations non oxydables et/ou hydrolysables</p>

Tableau 1.3 – (suite)

Tests statiques	Remarques
Kwong (1993)	<p>-Prends en considération la participation des carbonates et des silicates dans le calcul du PN L'index minéralogique M n'est pas exprimé en kg CaCO₃/t comme dans les autres procédures. L'échantillon est générateur d'acidité si $M > 0$, si $M < 0$, l'échantillon est non générateur -Zone d'incertitude est non définie. Ne prends pas en considération la présence du Fe-Mn dans les minéraux</p>
Lappako (1994)	<p>Approche très simple ne prenant en considération que la contribution des carbonates de calcium et de magnésium dans le calcul du PN.</p>
Li (1997)	<p>Considère les minéraux carbonatés contenant du Ca et du Mg. La contribution des silicates est non significative quand ils sont intégrés dans les calculs et comparés avec la méthode de Sobek et al (1978).</p>
Lawrence et Scheske (1997)	<p>Prends en considération les silicates neutralisants en se basant sur leur réactivité relative -Ne prend pas en considération la participation du fer dans la production d'acidité des minéraux neutralisants (carbonates)</p>
Paktunc (1999a,b)	<p>C'est le seul test qui prend en considération dans le calcul du PN, la présence des cations non oxydables et hydrolysables comme le Ca et Mg dans l'ankérite et la sidérite. La méthode de Paktunc 1999a considère les silicates dans le calcul du PN mais n'intègre pas le facteur cinétique contrairement à la méthode de Lawrence et Scheske (1997). Les PN peuvent donc être très fortement surestimés. (Le Tableau 1 de l'annexe 2 présente le facteur $n_{M,i}$ de certains silicates)</p>
Lawrence and Scheske (1997) modifié par Plante et al. (2012)	<p>Elle combine les deux méthodes : celle de Lawrence and Scheske (1997) et celle de Paktunc (1999a,b) en prenant en considération le PN des silicates et la présence des cations non oxydables et/ou hydrolysables</p>

capacité de neutralisation. Kwong (1993) a utilisé la réactivité des minéraux tel que proposée par Sverdrup (1990) pour calculer le taux de réaction des minéraux à pH 5 et a utilisé ces valeurs pour calculer le PA et le PN dans une seule formule. Li (1997) et Lawrence & Scheske (1997) utilisent les réactivités relatives des minéraux proposées par Kwong (1993) pour calculer les PN mais leurs approches ne prennent pas en considération la présence d'éléments chimiques oxydables dans les minéraux neutralisants (comme le Fe et Mn dans les carbonates). Paktunc (1999a,b) propose une autre formulation pour le calcul du PN qui remédie à cette limite en prenant en considération la somme des coefficients stœchiométriques des cations oxydables dans les carbonates (coefficient C_i). Plante et al. (2012) utilise ce coefficient (C_i) pour proposer une modification du calcul du PN par la méthode de Lawrence et Scheske (1997). La prise en considération du Coefficient C_i implique que si une sidérite, par exemple, contient du Ca et du Mg en substitution avec le Fe, le PN de la sidérite n'est pas nul, mais il est proportionnel à la quantité de la substitution du Fe par le Ca et le Mg.

Les avantages communs des approches minéralogiques résident dans le fait que ces dernières prennent en considération les carbonates et silicates neutralisants, sauf pour la méthode de Lappako (1994) qui ne considère que certains carbonates. La validité des résultats des tests statiques minéralogiques est très étroitement liée à la précision des quantifications minéralogiques.

1.3.1.3 Classification des rejets miniers sur la base des résultats des tests statiques

La classification des rejets miniers est basée sur une comparaison entre le PA et le PN obtenus par les tests statiques. Il existe deux critères de classification, qui sont le pouvoir net de neutralisation ($PNN=PN-PA$) et le NPR (rapport PN/PA). Cette classification est différente selon les différents auteurs et selon le PNN ou le NPR. L'ensemble de ces critères est représenté graphiquement à la Figure 1.3. Sur cette Figure et pour chaque critère de classification, il y a deux zones pour lesquelles la nature des rejets miniers est bien classifiée en termes de PGA. Une zone où les rejets sont classifiés avec une bonne certitude comme non générateurs d'acidité. Ce sont les rejets miniers renfermant une plus faible quantité de minéraux acidogènes (sulfures) par rapport à la quantité de minéraux neutralisants.

Inversement, il y a une zone où les rejets sont classifiés comme générateurs d'acidité. Ce sont ceux qui contiennent nettement plus de minéraux acidogènes que neutralisants. Dans ces deux cas extrêmes, le PNN sera respectivement très positif (et un $\text{NPR} \gg 1$) ou très négatif (NPR près de 0). Pour les rejets ayant un faible écart entre les teneurs en minéraux acidogènes et neutralisants, le PNN est proche de zéro (et le NPR proche de 1). Pour de tels rejets, il existe une zone, appelée zone d'incertitude, où la nature du matériel est difficile à définir par rapport à son potentiel de génération d'acide.

Pour le PNN, la zone d'incertitude est généralement comprise en $-20 \text{ kg CaCO}_3/\text{t}$ et $+20 \text{ kg CaCO}_3/\text{t}$ (Ferguson et Morin, 1991; Miller et al. 1991). Cependant, un rejet ayant un $\text{PNN} > 20 \text{ kg CaCO}_3/\text{t}$ est considéré comme non générateur d'acidité, alors que si son $\text{PNN} < 20 \text{ kg CaCO}_3/\text{t}$, il est considéré comme générateur d'acidité. Morin et Hutt (1994), Adam et al. (1997) et Price et al. (1997) suggèrent des valeurs de classifications des rejets en se basant sur le rapport NPR. La classification basée sur ce rapport comprend aussi une zone d'incertitude dont les limites sont assez variables selon les auteurs (Figure 1.3, Tableau 8.7, chapitre 8). Tous les auteurs s'accordent pour dire que pour un rapport $\text{NPR} < 1$, les rejets sont générateurs d'acidité. Cependant, la définition de la limite entre la zone d'incertitude et celle où les rejets ne sont pas générateurs d'acidité est très variable selon les auteurs comme le montre la Figure 1.3. Certains suggèrent un PN du double du PA et d'autres proposent des facteurs plus sécuritaires de l'ordre du triple. Il est certain que pour des rejets très sulfureux, le NPR devient très conservateur. Au Québec, un résidu minier est considéré acidogène par la directive 019, s'il contient du soufre (S_{total}) en quantité supérieure à 0,3 % et si le potentiel de génération acide a été confirmé par des tests statiques, i.e. s'il est caractérisé par au moins une des deux conditions suivantes, i) le $\text{PNN} < 20 \text{ kg CaCO}_3/\text{tonne}$, ou ii) le $\text{NPR} < 3$.

Dans la Figure 1.3, on présente la combinaison des classifications obtenues par le PNN et par le NPR et démontre clairement que ces deux outils de classification peuvent donner des prédictions très divergentes et rajoute une source d'erreur considérable à celles liées aux différentes variantes des tests statiques chimiques et minéralogiques.

1.3.2 Essai cinétique

Les critères de classifications basés sur les tests statiques souffrent comme on vient de le montrer d'une zone d'incertitude plus ou moins étendue où il est difficile de statuer avec évidence sur la nature des rejets miniers pour prédire le DMA. Pour les rejets dont la nature génératrice de l'acidité est moins évidente, et sachant les erreurs de prédiction qui peuvent être liées aux protocoles des tests statiques eux-mêmes, les essais cinétiques sont recommandées pour compléter la prédiction du PGA. Ils permettent de statuer avec plus de certitude sur (i) la nature génératrice d'acidité (ou non) d'un rejet où la participation des silicates et autres minéraux neutralisants est considérée et (ii) sur l'évolution de la qualité des eaux de drainage avec le temps (Morin et al. 1995; Villeneuve 2004; Benzaazoua et al. 2001, 2004b; MEND 2009; Villeneuve et al. 2009). Les essais cinétiques fournissent une prédiction plus précise du DMA et constituent un outil de grande importance pour guider le choix des scénarios de restauration des sites miniers qui dépendent fortement de leur PGA.

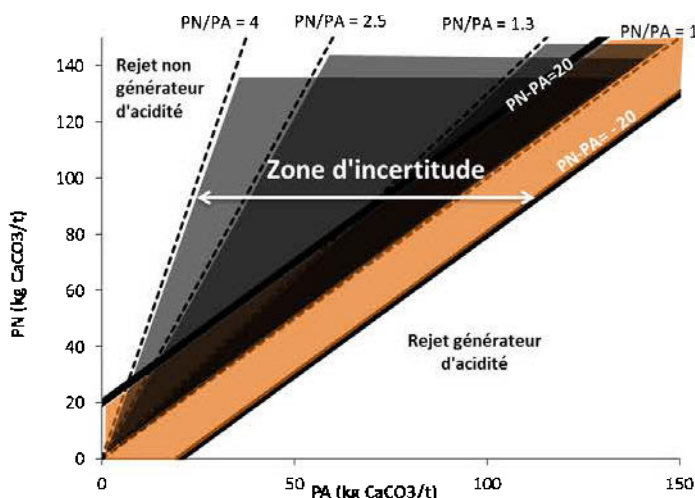


Figure 1.3 – Représentation graphique de l'interprétation des tests statiques en fonction du PNN et du NPR (PN/PA) : définition des zones de génération et de consommation d'acide, et d'incertitude.

Contrairement aux tests statiques qui sont rapides, faciles à mettre en œuvre et considérés comme qualitatifs car ils n'informent pas sur le comportement environnemental du matériel dans le temps, les tests cinétiques sont plus dispendieux et s'étalent sur une relative longue période (jusqu'à 2 ans, voire plus selon le type d'essai cinétique et les objectifs recherchés). Les essais cinétiques simulent une altération naturelle et accélérée des rejets miniers dans des

conditions contrôlées en laboratoire. Il existe plusieurs types d'essais cinétiques selon le dispositif expérimental utilisé : on peut citer les colonnes, les mini-cellules d'altération, les cellules humides, et les parcelles de terrains. A noter que des essais en colonne peuvent aussi être conduits sur le terrain. Les tests en colonne, cellules humides et parcelles de terrain sont les plus utilisés pour la prédiction du DMA (Lawrence 1990; Price 1997; Lapakko and White 2000; Frostad et al. 2002; Howell et al. 2006; Sapsford et al. 2009; Plante 2012).

Lors de l'essai cinétique, l'échantillon est soumis à des cycles de lixiviation à raison d'une ou plusieurs fois par mois selon le type d'essai, avec 50 mL ou 2L d'eau déionisée, voire plus. Les parcelles de terrain ne sont pas soumises à un rinçage manuel comme dans le cas des essais en laboratoire, mais elles sont soumises à une lixiviation naturelle par les eaux de pluie sous les conditions climatiques existantes *in situ* (température, gel-dégel, évaporation sous l'effet du rayonnement, etc.). Les lixiviats récupérés lors de la conduite d'un essai cinétique sont caractérisés pour leurs propriétés électrochimiques à l'aide d'électrodes pour le pH, le Eh, la conductivité et l'acidité/alcalinité. Une partie des lixiviats est filtrée, acidifiée, puis analysée pour déterminer les concentrations en métaux, sulfates (SO_4^{2-}) et autres ions dissous (mg/kg) dont certains sont les indicateurs directs des réactions d'oxydation-neutralisation (comme le Ca, Mg et Mn).

Les essais cinétiques apportent beaucoup plus d'informations que les tests statiques. Ils permettent de renseigner sur la qualité du drainage du matériau, sur les taux des réactions d'oxydation-neutralisation, et d'évaluer éventuellement les phénomènes de précipitation secondaire qui peuvent avoir lieu pendant l'essai cinétique et qui ont une incidence directe sur la qualité des eaux. Plus de détails sur les essais cinétiques peuvent être trouvés dans Aubertin et al. (2002) et les travaux de Villeneuve (2004) dont certains sont synthétisés aux Tableaux 1.4 et 1.5. Villeneuve (2004) présente une description très détaillée de plusieurs de ces essais cinétiques qui sont l'essai de confirmation de la Colombie-britannique, les flacons agités, l'extracteur de Soxhlet, les cellules humides et l'essai en colonne, et présente leurs avantages et inconvénients. Les essais cinétiques de confirmation de la Colombie-britannique, les flacons agités et l'extracteur de Soxhlet ne sont généralement plus utilisés sachant leur déficiences prouvées et ne sont pas considérés dans cette thèse de doctorat. Plus de détails se trouvent dans MEND (2009) et Villeneuve (2004).

Tableau 1.4 – Dispositifs expérimentaux des différents essais cinétiques avec leurs descriptifs (résumé de Villeneuve 2004; NEDEM 1991).





Mini-cellule d'altération	Cellule d'humidité	Essais en colonne	Cellules de terrain
			
<ul style="list-style-type: none"> -Méthode de Cruz et <i>al.</i> (2001) -Buchner de 10 cm de diamètre -67 g de rejet déposé sec dans le Buchner -Cycles de l'essai : * rinçage le premier jour (lundi) * 2 jours à l'air libre * rinçage le 3^{ème} jour (jeudi) * 3 jours à l'air libre - Durée de l'essai variable : de 20 à 40 rinçages, voire plus selon les objectifs de l'étude - Rinçage avec 50 mL d'eau déionisée (2x par semaine) -Rejets exposés à l'air ambiant entre les rinçages 	<ul style="list-style-type: none"> - Méthode normée ASTM - Cellules en Plexiglas -1 kg de rejet mis en place sec -Cycles de l'essai : * rinçage le premier jour (lundi) * 3 jours d'air sec * 3 jours d'air saturé en humidité - Durée de l'essai variable : de 20 à 40 rinçages, voire plus selon les objectifs de l'étude - Rinçage avec 500 mL ou 1 L d'eau déionisée - Deux dimensions de cellules existent : * pour les stériles Diamètre=10.2cm, hauteur=20.3 cm * pour les rejets de concentrateur D=20.3cm, h=10.2 cm -Le protocole ASTM propose des équations pour l'interprétation des résultats 	<ul style="list-style-type: none"> -Colonnes : 14 cm diamètre -Hauteur de la colonne variable selon les objectifs de l'étude (0,7m à 2 m) : recouvrement mono ou multicouches, stabilisation, ennoiment -Mise en place des rejets humides (tels que échantillonnés sur le terrain) -Plaque en céramique sous l'échantillon pour pouvoir simuler une nappe phréatique (profondeur variable selon les objectifs de l'étude) -12 rinçages voire plus selon les objectifs de l'étude Rinçage avec 2 L d'eau déionisée - Permet d'étudier des scénarios de restauration 	<ul style="list-style-type: none"> - La taille des parcelles est variable (20 à 30 m²) -Généralement placée à des endroits retirés loin des perturbations qui peuvent être liées à la circulation de la machinerie lourde près des installations minières - Le poids des rejets et de l'ordre de quelques centaines de kg - Les cycles mouillage-séchage dépendent de la météorologie du site minier - La durée du test cinétique en parcelle de terrain dépend des objectifs de l'étude.

Tableau 1.5 – Synthèse des objectifs, avantages et inconvénients de certains cellules humides (MC : Mini-cellule d'altération, CH : cellule humide, Col : colonne, Cel-Col : Cellule-Colonne de terrain *in situ*)

Objectifs	MCA	CH	Col	Cel- Col
Prédiction du comportement géochimique global des rejets	✓	✓	✓	✓
Détermination du taux de production et de neutralisation d'acide dans les conditions de l'essai et leur variabilité dans le temps	✓	✓	✓	✓
détermination de la qualité de l'eau de drainage par mesure du pH, Eh, conductivité, acidité/alcalinité, ions dissouts	✓	✓	✓	✓
Vérifier et valider les résultats des essais statiques	✓	✓	✓	✓
Simulation des conditions naturelles d'oxydation (cycles séchage/mouillage)	✓	✓	✓	✓
Avantages				
Facilité de mise en œuvre	✓	✓	✓	
Essai reconnu au Canada		✓	✓	✓
Données pouvant servir aux modèles géochimiques	✓	✓	✓	✓
Facilité de produire des essais sur un grand nombre d'échantillons	✓	✓		
Les effets microbiologiques peuvent être pris en compte par inoculation et suivi des populations	✓	✓	✓	
Permet de faire le test sur une granulométrie étalée de l'échantillon		✓	✓	✓
simuler des scénarios de restauration: recouvrement, amendement, ennoiement			✓	✓
Simule les modes de dépôt saturé et non saturé			✓	✓
Accélération des taux de réaction	✓	✓	✓	
Respecte les conditions de dépôt <i>in situ</i>		✓	✓	✓
Possibilité de faire des essais de consommation d'oxygène		✓	✓	
l'essai nécessite peu d'échantillon	✓	✓		
Inconvénients				
Interprétation complexe	✓	✓	✓	✓
Long délai d'exécution de l'essai		✓	✓	✓
Coûts élevés		✓	✓	✓
Complexité de mise en œuvre			✓	✓
Méthode peu utilisée ou documentée	✓			
Les taux de production d'acidité et d'alcalinité peuvent être influencés par la passivation et la précipitation de minéraux secondaires		✓	✓	✓
permet d'évaluer les changements chimiques et minéralogiques en fonction de la profondeur (profil)			✓	
essai non recommandé pour un grand nombre d'échantillons		✓	✓	✓

L'essai cinétique en cellules humides est le seul essai cinétique normé par l'ASTM, raison pour laquelle on va s'y attarder dans ce travail de thèse. L'essai a été accrédité en tant que norme ASTM en 1996 (ASTM D 5744- 96, 2007) ; cette dernière a été développée dans le but de fournir des conditions de réaction bien contrôlées et de fournir des résultats reproductibles (Villeneuve 2004). La norme ASTM décrit en détail chacune des étapes de l'essai. L'essai cinétique en cellule humide nécessite environ 1kg d'échantillon sec et est relativement facile à mettre en œuvre, mais demande plus d'intervention du manipulateur que les autres essais cinétiques. L'échantillon est rincé deux fois par semaine avec 500 mL ou 1L d'eau déionisée. Le volume que l'on choisit au début de l'essai doit demeurer constant tout au long de celui-ci. Ce dernier commence par un rinçage de l'échantillon avec une eau déionisée qui reste en contact avec l'échantillon pendant une durée de 3 à 4h. Après récupération de l'eau de rinçage, un premier cycle de 3 jours commence en envoyant sur l'échantillon de l'air sec qui traverse préalablement un dessiccateur pour capter toute son humidité. Ensuite, un deuxième cycle de trois jours commence où l'air, avant d'être envoyé sur l'échantillon, passe par un humidificateur (enceinte remplie d'eau et chauffée à 30°C) pour assurer une humidité de 90 à 100%. Le débit d'air utilisé est de 1 à 10 L/min et doit être vérifié périodiquement durant les 6 jours d'aération du test.

1.4 Limites et enjeux des tests de prédictions statiques et cinétiques

Dans le cas de rejets miniers sulfurés, en théorie, lorsque le pouvoir de neutralisation ne suffit pas à consommer toute l'acidité produite par l'oxydation des sulfures, on parle de rejets miniers générateurs de DMA. Cependant, un rejet ayant un pouvoir d'acidification inférieur à son pouvoir neutralisant, ne devrait pas générer de DMA. Statuer sur la réelle capacité des rejets miniers à générer de l'acidité pour la prédiction du DMA devient donc capital pour les compagnies minières. En effet, les coûts et les méthodes de gestion, de stockage des rejets, ainsi que les méthodes de restauration des sites miniers en dépendent. Les coûts de gestion et de restauration de sites générateurs d'acidité sont estimés à environ 100 à 250 mille \$ par hectare, alors que les sites miniers neutres ou alcalins ne nécessitent que 2 à 18 mille \$ par hectare (Bussière et al. 1999b; Aubertin et al. 2002). Ces chiffres, même s'ils datent de quelques années, illustrent de manière très claire l'importance d'une prédiction précise et

fiable du DMA pour garantir une meilleure gestion des sites miniers en vue de réduire les dommages à l'environnement et le fardeau financier pour l'industrie.

La prédiction du DMA se fait à l'aide des tests statiques et si requis des essais cinétiques qui doivent fournir en bout de ligne une classification fiable des rejets miniers. Cependant, et comme il a été synthétisé plus haut, il existe différentes variantes au niveau des protocoles expérimentaux des tests statiques chimiques basés sur la méthode de Sobek et al. (1978). Chaque protocole s'effectuant dans des conditions physico-chimiques bien spécifiques, implique que les résultats sont différents d'un test à l'autre pouvant fournir des prédictions parfois contradictoires du DMA pour un même échantillon, en particulier lorsque l'on se retrouve dans la zone d'incertitude. En effet, les résultats du test statique de Sobek, original ou modifié, peuvent souffrir d'un ensemble d'erreurs liées à différents paramètres tels la température sous laquelle se déroule le test, la présence et la typologie des minéraux neutralisants contenant des éléments chimiques plus ou moins hydrolysables et la durée du test qui ne prend pas en considération la cinétique de dissolution des minéraux. Une autre source d'erreur toute aussi importante liée aux protocoles des tests statiques chimiques est celle liée au test de Fizz qui consiste à estimer l'intensité de l'effervescence de l'échantillon pour déterminer la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire à sa digestion pour la détermination de son PN. L'effervescence de l'échantillon lors du test de Fizz est estimée par un opérateur et peut être très subjective, surtout quand l'échantillon n'est pas très réactif ou quand il contient des carbonates non ou très peu "effervescents". En effet, Lawrence et Wang (1996, 1997) ont évalué l'impact du test de Fizz sur le PN de 112 échantillons (roches et rejets miniers) et 8 standards certifiés; Skousen et al. (1997) et Frostad et al. (2003) ont fait le même test respectivement sur 17 et 31 échantillons en les soumettant à différents laboratoires. Leurs résultats montrent une variabilité dans l'estimation du fizz pour un même échantillon donnant des valeurs de PN différentes. Plus la valeur du Fizz était élevée, plus le PN l'était aussi.

D'autre part, les tests statiques minéralogiques donnent aussi des résultats divergents selon qu'ils prennent en considération ou non les silicates dans le calcul du PN. Quand les silicates sont considérés, les valeurs des réactivités utilisées sont celles proposées par Kwong (1993)

elles-mêmes basées sur les travaux de Sverdrup (1990) et qui sont déterminées pour un pH de 5. Cependant, la réactivité des silicates peut varier selon le pH ce qui pourrait avoir une grande influence sur les valeurs calculées des PN minéralogiques. Paktunc (1999a) présente le taux de dissolution de plusieurs silicates neutralisants à pH 2 et 5 et montre que ce taux peut être affecté par quelques ordres de grandeur (Tableau 2, annexe 2). Les PN calculés par la méthode de Paktunc (1999a) qui considère les silicates, ne prend pas en considération la cinétique de dissolution des minéraux contrairement à la méthode de Lawrence et Scheske (1997) ce qui risque de surestimer de manière considérable le PN dans certains cas. Plante et al (2012) ont utilisé différents tests statiques chimiques et minéralogiques pour évaluer le PA et le PN de cinq rejets miniers faiblement générateurs de DMA. Ils ont constaté, pour un même échantillon, une divergence parfois assez grande entre les prédictions obtenues par les différents tests. Lawrence et Wang (1996) constatent que les grandes divergences en termes de prédiction du DMA basées sur les essais statiques chimiques et minéralogiques sont liées à la détermination du PN. L'autre limite importante dont souffriraient les tests statiques est liée aux critères de classification des rejets basés sur le PNN et le NPR comme on vient de l'expliquer plus haut. Les tests statiques souffrent donc de plusieurs sources d'erreur qui peuvent grandement influencer la prédiction du DMA.

D'autre part, les essais cinétiques, qui sont généralement utilisés pour trancher sur le PGA d'un échantillon lorsque les résultats des tests statiques sont incertains, ont aussi certaines limites. En effet, des travaux antérieurs ont montré qu'un même échantillon soumis à un test cinétique en colonne et en cellule humide a donné des résultats contradictoires de prédiction du PGA. Benzaazoua et al. (2008) ont noté une inhibition de la réactivité de l'échantillon soumis au test cinétique en cellule humide. Les lixiviats récupérés sont demeurés à un pH neutre tout au long du test (52 cycles de rinçage). Cependant, Demers et al. (2008b), pour le même échantillon soumis au test cinétique en colonne, notent que les lixiviats montrent un pH acide après 380 jours d'essai, ce qui correspond uniquement à 10 cycles de rinçage. D'autre part, Frostad et al. (2002), Bowell et al. (2006) démontrent que l'essai cinétique en cellule humide peut être fortement influencé par les cycles d'air sec et d'air humide ce qui influence fortement la réactivité de l'échantillon. Bowell et al. (2006) de même que Sapsford et al. (2009) ont observé une réactivité différente des mêmes échantillons soumis en duplicata

à l'essai cinétique en cellule humide en comparant les taux de production de sulfates qui représentent le témoin directe de la réactivité des échantillons (oxydation des sulfures). Les auteurs concluent que cette différence de réactivité est liée à un séchage de l'échantillon à l'intérieur de la cellule humide suite à un flux d'air excessif le privant de l'humidité (ou saturation) nécessaire à soutenir les réactions d'oxydation-neutralisation. Par ailleurs, Gosselin (2007), Gosselin et al. (2007), Demers et al. (2009a,b) et Hamdi (2011) ont, eux aussi, montré l'effet du degré de saturation en eau des rejets miniers (teneur en eau) sur leur réactivité en calculant leur coefficient de réactivité (K_r). Ce dernier a été calculé à différent degré de saturation en utilisant l'essai de consommation d'oxygène développé par Elberling et al. (1994, 1996). Les auteurs montrent que les rejets sont plus réactifs pour une saturation comprise entre 20 et 80%, et le sont nettement moins quand la saturation est <20% ou >80%. La réactivité est optimale pour un degré de saturation autour de 50%. Une forte saturation (>80%) des rejets miniers réduit la disponibilité en oxygène nécessaire aux réactions d'oxydation des sulfures (Hornberger et Brady 1998; Mbonimpa et al. 2003; Ouangrawa et al. 2009), alors qu'un degré de saturation très bas (<20%) réduit la disponibilité en eau, également nécessaire aux réactions d'oxydation-neutralisation (Godbout et al. 2010).

1.5 Objectifs de la thèse

Une prédiction fiable du DMA ne peut être garantie que par une caractérisation précise du pouvoir de génération d'acide des rejets à l'aide des tests statiques et dans le cas échéant des essais cinétiques. Cependant, il existe plusieurs protocoles de tests statiques chimiques et minéralogiques qui souffrent de plusieurs faiblesses. D'autre part, le seul essai cinétique normé par l'ASTM et le plus utilisé par l'industrie minière pour statuer sur le PGA des rejets miniers classés incertains par les tests statiques, peut également donner des résultats erronés. Suites à ces constats, les principaux objectifs de la thèse sont donc :

- 1) la modification des protocoles des tests statiques chimiques et minéralogiques en vue de l'amélioration de la prédiction du PGA.
- 2) la modification et l'amélioration de l'essai cinétique en cellule humide normé par l'ASTM afin de garantir une réactivité optimale des rejets pour une prédiction plus fiable et sécuritaire du DMA.

Les objectifs spécifiques sont :

- proposer un protocole modifié, claire, précis et fiable du test de Sobek et al. (1978), en tirant profit et combinant tous les développements proposés dans la littérature.
- proposer une estimation plus précise basée sur un calcul du test de Fizz, au lieu de l'estimation visuelle qui représente une faiblesse majeure dans les tests statiques chimiques qui se basent sur la méthode de Sobek originale ou modifiée.
- modifier le test minéralogique de Paktunc qui ne considère pas la réactivité relative des minéraux sulfurés (basée sur le taux de production de l'acidité) dans le calcul du PA comme c'est le cas pour le PN dans les méthodes minéralogiques.
- présenter une méthodologie détaillée pour la caractérisation chimique et minéralogique des rejets miniers afin de fournir des données précises utiles aux tests statiques.
- proposer des diagrammes décisionnels pour choisir le ou les tests statiques adéquats en fonction de la minéralogie de l'échantillon.
- proposer une modification du protocole de l'essai cinétique en cellule humide, et son automatisation, pour le maintien d'une saturation à une valeur optimale autour de 50%.
- proposer une amélioration de l'essai cinétique en mini-cellule d'altération en se basant sur les résultats de la modification de la cellule humide et le proposer comme une bonne alternative à la cellule humide sachant sa rapidité et le faible coût du dispositif expérimental qu'il utilise.

1.6 Structure de la thèse

Le chapitre 2 concerne le test statique chimique de Sobek comme moyen de prédiction du potentiel de génération du DMA. La revue détaillée de la littérature a montré que le test de Sobek souffre de certaines erreurs que plusieurs travaux de recherche ont tenté de solutionner. Toutes les corrections proposées sont complémentaires et aucune ne présente à elle seule un protocole bien établi qui corrige simultanément toutes les difficultés relevées.

Dans ce chapitre, nous proposons un nouveau protocole qui tire profit de toutes les modifications apportées au test de Sobek par les travaux antérieurs et propose de façon originale une estimation quantitative du test de Fizz, évitant sa subjectivité. Les résultats obtenus démontrent l'importance de connaître avec précision la minéralogie des rejets miniers soumis aux tests statiques pour l'obtention de résultats de prédiction fiables. Un outil pour aider à la sélection du test statique adéquat en fonction des caractéristiques de l'échantillon est présenté.

Le chapitre 3 est consacré spécifiquement à la modification du test statique minéralogique de Paktunc (1999b) qui ne considère pas la réactivité relative des sulfures pour calculer le PA. Pour évaluer la réactivité des sulfures les plus communément rencontrés dans les rejets miniers, un essai cinétique en mini-cellule d'altération a été mis en place. Il a montré que les sulfures considérés qui sont la chalcopyrite, la sphalérite, la galène et l'arsénopyrite produisent de l'acidité à des taux variables. Ainsi, un facteur de réactivité relative a été calculé par rapport à la pyrite et une correction de l'équation de Paktunc (1999b) est proposée.

Les chapitres 4 et 5 sont consacrés à un autre type de test de prédiction du PGA, à savoir l'essai cinétique en cellule humide qui est le seul essai normé par l'American Society for Testing and Materials (ASTM) et très largement utilisé par l'industrie minière pour la prédiction du DMA. On y propose des modifications au protocole de réalisation de l'essai. La revue de littérature approfondie ainsi qu'une expérience de plus d'une décennie à l'URSTM-UQAT dans la réalisation de ce genre de tests a montré que l'essai peut provoquer un dessèchement de l'échantillon à l'intérieur de la cellule le privant de son humidité nécessaire à soutenir les réactions d'oxydation-neutralisation pour une réactivité optimale. Les travaux de thèse proposent une modification du protocole de la cellule humide en maintenant l'échantillon à une saturation constante autour de 50%, qui est favorable à une oxydation optimale. Les travaux ont été effectués sur deux rejets de concentrateur ; le premier est faiblement générateur de DMA, tandis que le deuxième est très générateur. Les rejets soumis au protocole modifié de la cellule humide ont montré une plus grande réactivité comparativement aux résultats des cellules sous le protocole ASTM standard, surtout pour l'échantillon générateur de DMA. Une automatisation de la cellule humide pour le maintien

d'une saturation optimale en utilisant une sonde d'humidité, un contrôleur et un ordinateur pour la visualisation et l'enregistrement des données a été développée.

Le chapitre 6 présente une comparaison des prédictions de PGA par tests statiques avec ceux de l'essai cinétique en mini-cellule d'altération sous leurs protocoles originaux et modifiés. Ce chapitre montre comment les protocoles des différents essais peuvent influencer les prédictions et met en évidence l'importance de la bonne connaissance de la minéralogie des échantillons pour garantir une prédiction fiable du DMA.

Le chapitre 7 présente une méthodologie détaillée qui repose sur des outils décisionnels pour la caractérisation chimique et minéralogique des rejets miniers afin de fournir des données précises aux tests statiques. Des diagrammes décisionnels sont proposés pour le choix du test statique adéquat en fonction de la minéralogie de l'échantillon. Ce chapitre montre les apports des modifications et développements originaux de la thèse en se basant sur trois échantillons comme exemple d'illustration.

Enfin, le chapitre 8 rassemble les principales conclusions issues de ce travail de doctorat.

1.7 Originalité et principales contributions

Ces travaux de doctorat s'inscrivent dans la continuité d'un ensemble de travaux antérieurs portant sur l'amélioration des tests statiques. À ce propos, l'originalité de cette thèse repose en partie sur le développement d'un protocole de l'essai statique de Sobek adapté à tous les rejets miniers. Ce protocole propose une estimation plus réaliste du test de Fizz, calculée chimiquement pour remplacer l'estimation visuelle subjective qui peut influencer très fortement les résultats. On propose aussi des outils pour mieux caractériser les rejets miniers et sélectionner le test statique et cinétique en fonction de leurs caractéristiques physiques, chimiques et minéralogiques. Les travaux de thèse proposent également une modification du protocole normé ASTM de la cellule humide et son automatisation pour permettre une réactivité optimale des rejets pouvant garantir une prédiction plus réaliste du DMA dans la durée du test.

CHAPITRE 2

A QUANTITATIVE APPROACH FOR THE ESTIMATION OF THE “FIZZ RATING” PARAMETER IN THE ACID-BASE ACCOUNTING TESTS: A NEW ADAPTATION OF THE SOBEEK TEST

Cet article a été soumis à la revue "Applied geochemistry", en novembre 2012

Auteurs

Hassan Bouzahzah¹, Mostafa Benzaazoua¹, Bruno Bussiere¹, Benoit Plante¹

¹Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, 445 boul. de l'Université, Rouyn-Noranda, Québec, J9X 5E4, Canada,

Abstract

Acid-Base Accounting (ABA) is a widely used technique for the determination of the acid generating potential of geological material. It consists of a screening method where the neutralization potential (NP) and the acid-generating potential (AP) of rock sample are determined. The first ABA test is the one proposed by Sobek et al., (1978) and it is the most used test in North America. AP is calculated based on the sulfide sulfur content in the sample. However, NP is assessed by using acid-base titration with some limits. In fact, discrepancies in results obtained for a same sample by Sobek test were pointed out by several authors depending on fizz rating or on sample mineralogy (iron-bearing carbonates and Fe-Al-silicates). Thus, some authors have proposed modifications of the Sobek test but no modified method has been able to overcome all error sources, the subjectivity of fizz rating remained the main limit of the test. The aim of this study is to develop a quantitative approach to calculate the exact acid volume (HCl) needed to digest the entirety of carbonate minerals that give to a sample its actual neutralizing potential. The “calculated fizz rates” proposed in this paper was conducted on samples manually made by mixtures of pure minerals in well known quantity mimicking concentrator tailings. The obtained NPs by the “calculated fizz rates” based method are well correlated with the theoretical NP obtained by the mineralogical Paktunc method. This new Sobek test adaptation requires knowledge of detailed sample mineralogy or at least the inorganic

carbon content. If such information is not available, alternative digestion methods are proposed. The NP values obtained by the new Sobek method adaptation are consistent with kinetic test predictions carried out on six samples demonstrating the effectiveness of the Sobek test refinement suggested by the authors to enhance the confidence of acidity potential classification.

Keywords: Acid mine drainage prediction, static test, Sobek test, Fizz rating, kinetic test

2.1 Introduction

Mine wastes can be defined as any product (solid or liquid) of no commercial value resulting from mining operations or mineral processing. When solid wastes containing sulphidic minerals are exposed to oxygen, water and microorganisms action, acid mine drainage (AMD) can be produced causing the acidification of mine effluent and metal solubilization. It increases the solubility of potentially toxic metals (As, Cd, Hg, Pb, Zn, etc.) that could affect the environment. However, when mine wastes contain neutralizing minerals, the acidity produced by sulfide oxidation reactions is neutralized by the dissolution of carbonates which represent the most reactive neutralizing minerals. More details on AMD formation and neutralization processes can be found in the literature (Blowes and Ptacek, 1994; Blowes et al., 2003; Kleinmann et al., 1981; Lapakko, 1994; Nicholson and Scharrer, 1994; Perkin et al., 1995; Ritcey, 1989; Sherlock et al., 1995).

The AMD potential can be predicted by different approaches that can be classified as static and kinetic, depending on the time scale of the experimental procedure (MEND, 1991; Morin and Hutt, 1997). On one hand, static tests are simple to achieve, inexpensive and results can be obtained rapidly (within a few hours: Sobek et al., 1978, or up to a week: Sobek test modified by Kwong and Ferguson, 1997). On the other hand, kinetic tests can last from a few weeks to over a year, are more expensive than static tests and provide information on the reaction rates and drainage quality. Static tests are generally the first test used to characterize mine wastes. Net-acid generation (NAG) test and Acid Base Accounting (ABA) tests are the two main static tests procedures used in acid mine drainage prediction. The NAG test is mainly used in Australia and in some countries in South America (Morin and Hutt, 1999; Miller et al., 1997; Parbhakar et al., 2009), while the acid-base accounting (ABA) tests are the most used in North America.

The ABA tests represent a screening method where the neutralizing potential (NP) and the acid-generating potential (AP) of mine wastes are determined (Adam et al., 1997; Lapakko, 1994; Lawrence and Wang, 1996, 1997; Lawrence and Scheske, 1997; Plante et al., 2012; Sobek et al., 1978; Skousen et al., 1997; Weber et al., 2004a,b, 2005). The first ABA test was proposed by Sobek et al., in 1978 and was developed for the coal mining industry (Jambor et al., 2003, 2007; Lawrence and Wang, 1997; Miller et al., 1991; Parbhakar et al., 2009; Skousen et al., 1997). In the Sobek method, a preliminary fizz test is performed to determine the concentration and volume of hydrochloric acid (HCl) to be added to a 2 g sample for carbonate (and other neutralizing minerals) digestion and subsequent NP determination. The fizz rating (fizz test) is assigned by the operator through visual estimation of the effervescence and is therefore subjective. Other authors (Lawrence and Wang (1996, 1997) and Skousen et al., (1997)) have observed discrepancy in NP values when a different Fizz rating is attributed to the same sample submitted to round-robin evaluation (different laboratories).

The subjectivity in assigning the fizz rating and subsequent errors in NP estimation suggest that a more quantitative approach is needed for fizz estimation to improve the precision of the NP determination. The objective of this study is to calculate the quantity of hydrochloric acid to achieve adequate digestion of neutralizing minerals under the ABA test conditions. The focus is only on carbonate minerals, these mineral being the most important neutralizing minerals in mine wastes. The “calculated fizz” parameter aims to replace the visual fizz estimation and overcome the difficulties related to the fizz rating in the Sobek test. The calculation of the Fizz parameter is based on stoichiometry of carbonate dissolution under HCl digestion. To validate the proposed approach, controlled samples made of a mixture of pure minerals in known proportions and with a calibrated grain size distribution mimicking concentrator tailings (here named synthetic tailings) were used. Based on these results, and on the previous Sobek test modification in the literature, a new procedure of the Sobek test is suggested in this paper. To validate our results, a kinetic test is performed on the same tailings.

2.2 Background related to Sobek test procedure, difficulties, limits and previous modifications

2.2.1 Standard Sobek test

In a Sobek test method, a small portion of the sample (0.5 g) is tested for its fizz rating by the addition of a few drops of 25 % HCl. The resulting fizz rates (denoted by none, slight, moderate, or strong) determine the volume and the normality of HCl to be added to a 2 g sample for NP determination. The latter is conducted as follows: no fizz, 20 mL at 0.1 M HCl; slight fizz, 40 mL at 0.1 M; moderate fizz, 40 mL at 0.5 M; strong fizz, 80 mL at 0.5 M. When fizz rating is determined, the volume and strength of HCl is added to a 2 g sample for digestion by heating at 90°C until gas bubbling stops. Once the digestion is completed, the solution is back titrated with NaOH of known normality to pH 7.0 to determine the NP of the sample (*equation 2.1*).

$$NP = \frac{[(N_{HCl} \times V_{HCl}) - (N_{NaOH} \times V_{NaOH})] \times 50}{m} \quad (2.1)$$

Where NP is the neutralizing potential (kg $CaCO_3/t$), N_{HCl} and N_{NaOH} is respectively the molarity of HCl and NaOH, V_{HCl} and V_{NaOH} are respectively the volume (mL) of added HCl and NaOH to achieve pH 7, m is the sample weight (g).

On the other hand, the AP (also called maximum potential acidity: MPA) is calculated from the total sulfur content in the sample. The MPA is calculated assuming that all the sulfur occurs as pyrite that may oxidize and generate acidity. Stoichiometrically, a material containing 1wt. % S will require 31.25 kg of calcium carbonate ($CaCO_3$) to neutralize the acid produced by one ton of material (Skousen et al., 1997). The MPA is calculated by the following *equation (2.2)*:

$$MPA = \text{wt. \% } S_{\text{total}} \times 31.25 \text{ (in kg } CaCO_3/t) \quad (2.2)$$

MPA calculated from total sulfur may overestimate the acidity potential of the sample if significant quantities of non-sulfide sulfur species are present (organic S in coals, some sulfate as gypsum, barite, etc.) or if some sulfide minerals are base metal sulfides (galena, free Fe-sphalerite (ZnS), etc.) recognized as non-acid forming minerals (Stewart et al., 2003, Schumann et al., 2012). AP should be calculated on the basis of only sulfide sulfur (Miller et al., 1991; Lawrence and Wang, 1996, 1997). The chromium reducible sulfur (CRS) method based on the conversion of reduced inorganic sulfur to H_2S (by a hot acidic $CrCl_2$ solution) which is trapped in a zinc acetate solution as ZnS and ultimately

quantified by iodometric titration, may be a useful method in measuring the acid producing sulfur content, particularly in coal waste samples where exclusion of organic sulfur from the MPA calculation is desired (Ulrich et al., 1997; Praharaj and Fortin, 2004; Wilkin and Bischoff, 2006; Schumann et al., 2012).

The standard unit for both NP and AP (or MPA) is expressed in kilograms of CaCO_3 or H_2SO_4 equivalent per one ton of sample. The acid-base accounting, when expressed as a Net Neutralization Potential (NNP, *equation 2.3*), is used to predict acid mine drainage by subtracting the MPA from the NP (Miller et al., 1991; Morin and Hutt, 1994). For NNP values higher than 20 kg CaCO_3/t , the material is considered not acid generating, for values less than -20 kg CaCO_3/t , the material is considered acid generating, and finally, for NNP values between -20 and 20 kg CaCO_3/t , the acid generating potential of the material is uncertain.

$$\text{NNP} = \text{NP} - \text{MPA} \text{ (in kg CaCO}_3/\text{t or H}_2\text{SO}_4/\text{t)} \quad (2.3)$$

2.2.2 Effect of temperature

The Sobek method is carried out under operating conditions implying high temperature (boiling) and strong acidic digestion in which minerals other than carbonates could react and contribute to the apparent NP value. Under environmental conditions as in tailings impoundments, such minerals may not participate in the acidity neutralization and the actual NP value can be lower than the one determined by Sobek test. Thus, Lawrence and Wang (1997) carried out a test program on 120 samples of waste rock and tailings from several mines in different parts of the world. Results show that the Sobek test overestimates the NP for the majority of sample compared to the carbonate NP method (or inorganic carbon method). They stated that the overestimation is often significant enough to affect the classification of a given sample as either non-acid producing or acid-producing when applying classification criteria. For this reason, the authors propose a method to reduce the tendency to overestimate NP values by performing the HCl digestion for 24 hours at room temperature. The amount of HCl added is controlled by keeping the pH of the solution after digestion in a specific range of 2.0 to 2.5. In addition, the endpoint of the back titration is 8.3, which is the usual endpoint for acidity titrations.

2.2.3 Digestion versus mineralogy

In order to shed light on mineralogical changes occurring during acid-digestion and to identify effective acid-neutralizing minerals other than carbonates in the Sobek test, Kwong and Ferguson (1997) conducted a laboratory investigation on a series of 26 samples from the Mount Milligan deposit. All samples were digested at room temperature under three chosen conditions: 0.1N HCl for 24 hours, 0.5 N HCl for 48 hours, and 0.5 N HCl for 1 week. The NP was determined by back titration with NaOH. The authors found that both longer-term (48hr and 1 week) acid-digestions generally give a higher NP than the 24hr NP by allowing sufficient time for iron-bearing carbonate minerals (here Fe-dolomite) to completely dissolve. The 24-hr NP does not allow sufficient time to Fe-dolomite and neutralizing silicates in the sample to yield their total neutralizing capacity. More detail on the influence of Fe-Mn-bearing carbonates on the NP determination will be given here below.

In addition, the ABA test is subjected to other limitations, such as the subjectivity of the fizz rating and the NP overestimation from the Fe-Mn-carbonates.

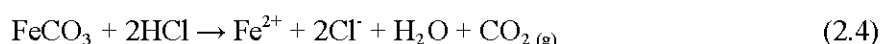
2.2.4 Subjectivity of fizz test

As described in the standard Sobek procedure, the fizz rating consists of evaluating the observed effervescence (fizz) reaction. As the fizz rating is assigned by the laboratory practitioner, it is subjective because the effervescence estimation can be different depending on calcite content (wt. %) and on the presence of “no” fizzing carbonates (dolomite, siderite) and their abundance.

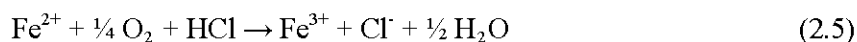
Lawrence and Wang (1996, 1997) evaluated 112 samples of waste rock and tailings and 8 certified reference standards (concentrates, ores and metallurgical) to determine the effect of Fizz rating on NP values obtained by the Sobek method. In almost all samples, when fizz rating was increased from “non” to “strong”, NP values increase with higher fizz rating. Skousen et al., (1997) have compared different laboratory assessments of fizz rating and examined the effects of such differences on measured NP. They submitted 31 samples of overburden from coal mines in Pennsylvania and West Virginia to three different laboratories. They observed a large discrepancy in NP values among labs for many samples depending on fizz rating; the higher fizz ratings generally yielded higher NP values, especially for siderite-bearing samples.

2.2.5 NP overestimation in the Fe(Mn)-carbonates bearing sample:

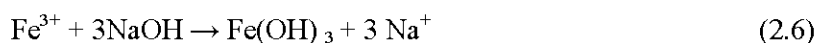
The dissolution of Fe-Mn-bearing carbonates and Fe-Al-silicates can have a significant impact on the validity of ABA results depending on whether or not metal hydrolysis is addressed during the ABA test (Weber et al., 2004b). The siderite effect on the NP determination has been well documented (Jambor et al., (2003), Skousen et al., (1997), and Weber et al., (2004b)). All of these authors noticed that the NP is overestimated when Fe-bearing carbonate, especially siderite, is present in the sample. Pure siderite (FeCO_3) provides no acid neutralizing potential (Barnes et al., 2009; Li and Bernier, 1999; Paktunc, 1999) because the acid consumed during mineral dissolution is re-released upon oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} and its subsequent hydrolysis and precipitation as Fe^{3+} -oxyhydroxides under field conditions. In laboratory ABA tests, many reaction steps occur when siderite dissolves under HCl action and during the back titration procedure (Paktunc, 1999; Skousen et al., 1997). The first step of the siderite reaction with HCl is:



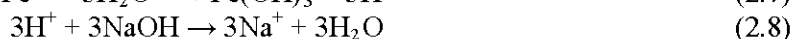
The Fe^{2+} produced by reaction 2.4 is unstable and slowly oxidize to Fe^{3+} and consume additional HCl:



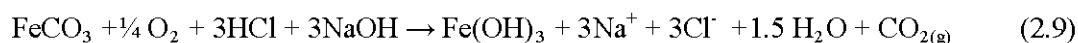
During back titration with sodium hydroxide (NaOH), the produced Fe^{3+} (equation 2.5) consumes NaOH and precipitates as ferric hydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_3$):



Jambor et al., (2003) wrote reaction (2.6) given by Skousen et al., (1997) as follows:



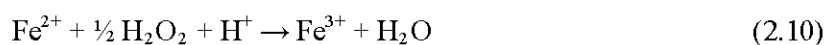
Then, the overall siderite reaction of acid neutralization (including Fe oxidation and hydrolysis) can be written as follows:



In equation 2.4 two moles of HCl are consumed and another mole is consumed in equation 2.5. On other hand, 3 moles of NaOH are consumed in equation 2.8 resulting in zero NP value (Jambor et al., 2003). The equations presented above have been only considered for pure siderite (FeCO_3). For Mn-bearing carbonates, the process of Mn

oxidation and subsequent hydrolysis and acidity production are similar to iron (Motsi, 2010; Mackenzie, 2010, Weber et al., 2004b).

In the standard ABA procedure, the short time duration of the test does not allow sufficient time for ferrous iron (Fe^{+2}) to oxidize to ferric iron (Fe^{3+}) and its subsequent precipitation into ferric-hydroxide. Only *equations 2.4* and *2.5* occur resulting in alkalinity release (Skousen et al., 1997). Weber et al., (2004b) observed that a prolonged lag period (288 to 442 hours) was required in the standard Sobek test with sequential NaOH back titration before all the Fe in solution hydrolyzed. This result is of particular importance for NP determination within samples containing significant proportions of Fe-carbonates since standard Sobek tests may allow insufficient time for iron hydrolysis. Thus, the standard Sobek test may overestimate the acid neutralizing capacity of such materials. Meek (1981) was the first to suggest adding a small quantity of 30 % hydrogen peroxide (H_2O_2) to the filtrate of an HCl-digested siderite-bearing sample to accelerate the oxidation of Fe^{+2} to Fe^{3+} (*equation 2.10*, Danielle et al., 2009) before back titration, yielding a more accurate NP value.



Based on Meek (1981) work, Skousen et al., (1997), Jambor et al., (2003), Weber et al., 2004b and Stewart et al., (2006) proposed a series of modifications to the Sobek test by adding hydrogen peroxide to the filtrate of HCl-digested samples containing siderite, Fedolomite or ankerite. Addition of H_2O_2 during back titration in ABA test leads to a better estimation of NP and overcomes the difficulties related to the short duration of Sobek tests.

2.3 Materials and methods

2.3.1 Material preparation

A series of mineral blends simulating tailings with known proportions of pure minerals was manually prepared. For this purpose, 4 selected sulphidic minerals [pyrite (Py), pyrrhotite (Po), chalcopyrite (Cpy), sphalerite (Sph)] and 4 gangue minerals [(siderite (Sid), dolomite (Dol), calcite (Cal), quartz (Qz)] were acquired as pure mineral samples (centimetric size pieces). These 8 pure minerals were carefully examined under a binocular lens to remove obvious contamination due to other mineral species. Each

mineral was separately crushed to reach 95 % under 150 μm (typical tailings grain size distribution; Aubertin et al., 2002; Bussière 2007).

Once the pure mineral powders were prepared, 11 mixtures were manually made and named ML-1 to ML-11. Table 2.1 presents the proportions of each mineral in each sample. The sample ML-1 was prepared with pyrite and calcite proportions to have a neutral acid potential. From ML-1 to ML-7 calcite was gradually substituted by siderite. In the ML-7 and ML-8, calcite was replaced respectively by siderite and dolomite. ML-9, ML-10 and ML-11 contain a mixture of 8 minerals in different proportions mimicking mine tailings (synthetic tailings). Quartz is inert and always represents the largest proportion. It was used to bring the mass of each sample to exactly 1 kg.

Table 2.1 – Composition of the standard mixtures of pure minerals (The highlighted boxes show the maximum carbonates content)

	ML-1	ML-2	ML-3	ML-4	ML-5	ML-6	ML-7	ML-8	ML-9	ML-10	ML-11
Pyrite	17.6	17.6	17.6	17.6	17.6	17.6	17.6	17.6	6.83	9.26	12.44
Pyrrhotite	0	0	0	0	0	0	0	0	0.99	2.3	1.32
Chalcopyrite	0	0	0	0	0	0	0	0	0.84	0.62	1.45
Sphalerite	0	0	0	0	0	0	0	0	1.4	0.88	0.64
Calcite	29.4	24.4	19.4	14.4	9.4	4.4	0	0	1.2	14.4	21.7
Siderite	0	5	10	15	20	25	29.4	0	7	3	20
Dolomite	0	0	0	0	0	0	0	29.4	8.5	3.5	2
Quartz	52.9	52.9	52.9	52.9	52.9	52.9	52.9	52.9	73.2	66	40.3
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	99.99	99.99	99.99

2.3.2 Pure minerals and synthetic tailings characterization

i) Pure minerals

The pure mineral powders were carefully sampled and characterized by the following techniques. The particle size distribution was determined using a Malvern Mastersizer laser particle size analyzer. The grain size distributions are typical of mine tailings (Aubertin et al., 2002, Bussière 2007) with D_{90} values ranging approximately from 137 to 180 μm .

The specific gravity (G_s) of each mineral specimen was measured with a Micromeritics Accupyc 1330 helium gas pycnometer. The measured G_s of each pure mineral are close to the theoretical density of the minerals except for pyrrhotite ($G_s = 4.4$; theoretical average = 4.61) and siderite ($G_s = 3.8$, theoretical 3.96).

The mineralogy was determined by X-Ray diffraction (Bruker AXS Advance D8 equipped with a copper anticathode, scanning over a diffraction angle (2θ) range from 5° to 70°). The DiffracPlus EVA software was used to identify mineral species and the TOPAS software implementing Rietveldt refinement (Rietveld, 1993) was used to quantify the abundance of all identified mineral species. The absolute precision of this semi-quantification method is around 1 wt. % (Bouzahzah et al., 2008). The results showed that the pyrite, chalcopyrite, dolomite, calcite and quartz powder samples are almost pure. Siderite shows a possible contamination with <1.8 wt. % rhodocrosite, whereas sphalerite is of 96 wt. % purity, containing quartz and talc particles. The most impure sample is clearly pyrrhotite, with 22 wt. % pyrite and 11 wt. % calcite, which explains its Gs discrepancy in comparison with the theoretical value.

Mineralogy of the pure mineral samples was further determined by visual observations with a polarizing microscopy. All mineral powder appeared as monomineralic with the noTable exception of pyrrhotite sample where most particles appear as composites of pyrrhotite, pyrite and calcite. The chemical composition of the individual minerals (stoichiometry) was determined using a scanning electron microscope (Hitachi S-3500N) equipped with an energy dispersive spectrometer [Si(Li) Link Oxford ISI-300 and Silicon Drift Detector (Oxford X-Max 20 mm²)]. The microanalysis of the siderite grains within siderite powder sample indicates the presence of Ca, Mg and Mn [(Fe_{0.637} Ca_{0.01} Mg_{0.133} Mn_{0.22}) CO₃], which can explain the difference between the measured and theoretical Gs of the siderite powder. The microanalysis of sphalerite in the sphalerite sample indicates an average iron content of ~ 7 wt. %. The stoichiometry of calcite and dolomite indicate that these two minerals are pure. The microscopy results confirm the results gained from XRD and explains the discrepancy between the measured and theoretical specific gravity.

The chemical composition of each sample was analyzed by ICP-AES (Perkin Elmer Optima 3100 RL) following a HNO₃/Br₂/HF/HCl digestion and Na₂O₂/NaOH fusion for Silica determination. Total sulfur (S) and the total inorganic Carbon (C) were determined by induction furnace analyser (ELTRA CS-2000). Results confirm the chemical purity of pyrite, chalcopyrite, quartz, calcite and dolomite powder sample, as well as indicating a 5.16 wt. % Fe content in sphalerite. The pyrrhotite sample contains calcium which, after conversion into calcite, gives approximately 10 wt. % of this mineral which is in good

agreement with XRD results. Siderite sample contains 10.3 wt. % Mn, 1.86 wt. % Mg and 0.48 wt. % Ca which is in agreement with measurements using a SEM-EDS analysis indicating the presence of Mn (11.4 wt. %), Mg (3 wt. %) and Ca (0.37 wt. %). This composition explains the difference between the measured and theoretical Gs of the siderite powder. No evidence of sulfates occurrence was found in the pure sulfide minerals powder.

ii) Synthetic tailings

The synthetic tailings powders (ML1 to ML11) were carefully sampled and characterized by the same techniques as for the pure mineral powders. Mineralogical composition is presented in Table 2.1. The physical properties (Gs, grain size distribution) and chemical compositions are summarized in Table 2.2. For more detailed results on pure mineral powder and synthetic tailings, see Bouzahzah (2006) and Bouzahzah et al., (2008).

2.3.3 Acid-base accounting (ABA) tests methodology:

This section describes the step by step methodology followed to achieve the above fixed objectives.

2.3.3.1 Calculation of theoretical neutralizing potential of carbonates (NP_{carb})

The theoretical neutralizing potential (NP_{carb}) of calcite, dolomite and siderite was calculated according to the stoichiometry of neutralization reactions (Kargbo and He, 2004; Jambor et al., 2007, Weber et al., 2004b). The carbonate mineral stoichiometry was obtained by SEM-EDS. The NP_{carb} was calculated using the Paktunc method (1999) that evaluates the NP of a given sample by the sum of the individual contribution of carbonates based on their chemical composition (stoichiometry) and concentration in the sample. The NP_{carb} method takes into account the presence of oxidizable cations (such as Fe and Mn) within carbonate mineral structures in order to correct NP for the acid-generating process (such iron oxidation and hydrolysis reactions) which ultimately decreases the overall NP of the host mineral.

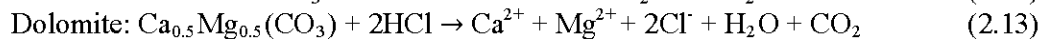
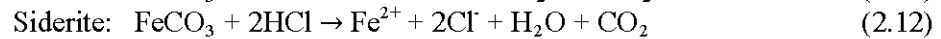
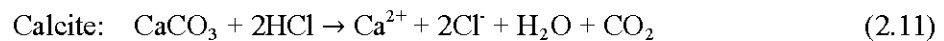
2.3.3.2 Fizz rating calculation

The fizz rating calculation aims to precisely determine the amount of hydrochloric acid required to dissolve separately 1 g of calcite, dolomite and siderite. These calculations are based on dissolution equations of carbonates minerals as given below:

Table 2.2 – Physical properties of the standard mixtures and their chemical composition (element grades in wt. %)

	ML-1	ML-2	ML-3	ML-4	ML-5	ML-6	ML-7	ML-8	ML-9	ML-10	ML-11
D10 (µm)	3,8	3,8	3,9	3,9	4,0	4,1	4,1	3,7	4,9	5,0	3,8
D50 (µm)	58,7	58,9	59,2	59,4	59,7	60,0	60,2	56,2	62,9	62,2	56,4
D80 (µm)	115,3	115,4	115,5	115,6	115,7	115,8	115,9	111,4	117,3	117,2	115,9
D90 (µm)	144,6	144,8	145,1	145,3	145,5	145,8	146,0	138,9	147,4	147,4	149,1
Specific gravity (Gs g/cm ³)	2,92	2,97	3,02	3,07	3,12	3,17	3,21	2,97	2,87	2,88	3,09
Al	0,03						0,03	0,03	0,07	0,07	0,05
Ba								0,04	0,01		
Ca	12,8						0,15	6,59	2,5	6,66	9,07
Cr	0,01						0,01	0,01	0,03	0,03	0,02
Cu	0,01							0,01	0,29	0,21	0,5
Fe	8,79						19,6	8,41	5,73	6,16	11,8
Mg	0,12						0,53	3,73	1,3	0,59	0,71
Mn							3,27	0,01	0,82	0,36	2,14
S _{total}	8,61						8,7	8,62	4,5	6,43	7,65
Ti									0,03	0,02	0,01
Zn									0,9	0,57	0,41
Si									35	32	19
S _{sulfate}									0,12	0,3	0,09
% S (Induction)	9.54	9.58	9.4	9.53	9.48	9.43	9.67	9.47	4.77	6.38	7.85
% C (Induction)	3.56	3.47	3.42	3.39	3.25	3.25	3.18	3.8	2.04	2.59	5.0

Values lesser than 0.01% are not presented)



The required volume to dissolve 1 g of considered carbonate is given by *equation 2.14*:

$$V_{\text{HCl}} = \frac{2 \times \left(\frac{m_i \times X_i}{PM_i} \right)}{N_{\text{HCl}}} \times 1000 \quad (2.14)$$

where :

V_{HCl} is the volume of hydrochloric acid to dissolve 1g of pure carbonate mineral (mL),

m_i is the masse of carbonate mineral i (g)

X_i is the amount of carbonate mineral i (wt. %)

PM_i is the molecular weight of carbonate mineral i (g mol⁻¹)

N_{HCl} is the molarity of HCl
 1000 is a conversion factor for converting HCl volume in mL

The general *equation 2.15* of a sample containing different carbonate minerals is:

$$V_{HCl} = \sum_{i=1}^k \left(\frac{2 \times \left(\frac{m_i \times \frac{X_i}{100}}{PM_i} \right)}{N_{HCl}} \times 1000 \right) \quad (2.15)$$

Where K is the number of carbonate minerals in the sample.

2.3.3.3 Validation of the chemical fizz rates calculation

To validate hydrochloric acid volume needed (V_{HCl}) as calculated by *equation 2.14*, calcite, dolomite and siderite were submitted separately to a digestion in the calculated HCl volume as follow: 1g of each mineral was placed into flasks with 50 mL of deionized water and the calculated HCl volume at room temperature. The flasks were placed on a rotary shaker (220 rpm). The starting pH ($t = 0h$) was reported, and pH was measured every 24 hours and maintained (by adding HCl) around the initial pH until achievement of the complete digestion of the calcite, dolomite and siderite. The experiment was stopped when no mineral grain remained at the bottom of the flask. Once all the samples were digested, the solutions were back titrated with standard NaOH and H_2O_2 treatment according to the Stewart et al., (2006) method to an endpoint pH of 7.0.

2.3.3.4 New adaptation of Sobek test

The new adaptation of the Sobek test proposed in this work is based on the “calculated Fizz rates (V_{HCl})” and on some previous author’s modifications, including: (i) avoiding the sample boiling according to the Lawrence and Wang (1997) protocol, (ii) a longer time digestion at room temperature according to Kwong and Ferguson (1997), (iii) using 1 g sample sized to $< 150 \mu m$ rather than 2 g samples sized to $< 250 \mu m$ as recommended in the standard Sobek method. Only 50 ml of deionized water was used for sample digestion instead of 100 mL, (iv) filtering the solution after digestion and back titration with H_2O_2 addition according to the Stewart et al., (2006) method, which was further modified here by the continuance of H_2O_2 addition until no subsequent pH drop was observed. Filtration prevents reactive sulfides (pyrite and pyrrhotite) oxidation under peroxide action which can generate acidity and lead to NP underestimation (Jennings et al., 2000; Skousen et al., 1997; Sapsford et al., 2008; Weber, 2004b). The detailed procedure is given in Table 2.7.

2.3.3.5 Kinetic test as validation tool for NPs results

To validate the NP results and their predictions on synthetic tailings, weathering cell kinetic tests (Cruz et al., 2001; Villeneuve et al., 2009) were performed. Kinetic tests provide information on water quality and on mineral dissolution rates that govern the acid generation and neutralization processes. In this work, the weathering kinetic tests were run for the studied sample until the steady-state geochemical behavior was reached. Weathering cells were flushed twice a week by 50 mL of deionized water and leachates were recovered, weighted and analyzed for conductivity, pH and Eh. Alkalinity and acidity were determined using standard titration techniques (APHA, 1995). The leachates were filtered through a 0.45 micron filter, acidified with 2% H₂NO₃ and analyzed using ICP-AES for the main of interest dissolved elements (Ca, Mg, Mn, SO₄²⁻).

Benzaazoua et al., (2001, 2004) have suggested a new approach to predict the long term acid-generating potential of mine tailings using kinetic tests results. The parameters used in this interpretation are (i) released sulfates that represent the main oxidation product and (ii) the sum of calcium, magnesium and manganese, being the products of acid neutralization reactions mainly by carbonates. The cumulative mass of released sulfates generated in all kinetic tests is plotted versus the cumulative released amount of Ca+Mg+Mn. The cumulative masses are normalized to one kilogram of solid sample. These kinds of plots are called oxidation-neutralization curves. The oxidation-neutralization curves can be used as a criterion to predict the acid-generating potential of mine tailings by extrapolating this curve and by projecting the initial sulfate SO₄²⁻ (converted from sulfur content) and Ca+Mg+Mn concentrations of the sample (Benzaazoua et al., 2001; Villeneuve et al., 2009). If the initial composition fell in the Ca+Mg+Mn side, this means that the sample contains carbonates in sufficient amount to neutralize all acid generated by sulfide oxidation. In this case, the material is not considered acid generating in the long-term. Inversely, if the initial composition is projected in the SO₄²⁻ side, the sample is considered acid-generating (carbonates are depleted while sulfides are still available).

2.4 Results and discussions

2.4.1 Static tests

2.4.1.1 Tests on pure minerals

a) Theoretical neutralizing potential of carbonates (NP_{carb})

The theoretical neutralizing potentials (NP_{carb}) of calcite, siderite and dolomite calculated by the Paktunc (1999) equation are presented in Table 2.3. As expected, dolomite and calcite have a NP of about 1000 kg $CaCO_3$ /t. For siderite, NP is calculated assuming that Fe and Mn do not contribute to NP because their oxidation and hydrolysis produce acidity. Pure siderite ($FeCO_3$) has no neutralizing capacity (Paktunc, 1999; Li and Bernier, 1999, Weber et al., 2004b); the obtained NP value of 128 kg $CaCO_3$ /t is derived from its Ca and Mg impurities.

Table 2.3 – Theoretical neutralization potential of carbonate (NP_{carb})

	Mineral composition (SEM-EDS analysis, n=40)	NP_{carb} (kg $CaCO_3$ /t)
Calcite	$CaCO_3$	1001
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	1085
Siderite	$(Fe_{0.637}Ca_{0.01}Mg_{0.133}Mn_{0.22})CO_3$	128

b) Validation of the Fizz rates chemical calculation

The “calculated fizz rating (V_{HCl})” aimed at determining the exact volume of HCl needed to dissolve separately 1 g of calcite, dolomite and siderite is given in Table 2.4. 1 g of each pure carbonate mineral was digested at room temperature with the calculated HCl volumes. The complete digestion was denoted by the disappearance of all mineral grains. After complete digestion and time duration of tests recorded, the NPs were determined in triplicate by back titration according to both Sobek method and Stewart H_2O_2 . Results (Table 2.4) show a good agreement between (i) calculated volume and added HCl volume to achieve complete digestion of 1 g of each pure carbonate minerals and, (ii) the theoretical NPs and those determined by digestion in calculated HCl volume followed by the back titration with H_2O_2 addition according to the Stewart et al., (2006) protocol.

The NPs corresponding to the three carbonates were also determined by the standard Sobek et al., (1978) procedure on purified mineral powders. As expected, the calcite and dolomite samples showed nearby the same NP values regardless to the static test method and to the back titration technique used. Methods employing titration without H_2O_2 addition for calcite and dolomite provided the same NP values than methods using H_2O_2 titration, indicating the absence of non-oxidizable cations and no subsequent hydrolysis reactions, as can be expected from pure calcite and dolomite.

Table 2.4 – Neutralization potential of calcite, dolomite and siderite determined by Paktunc, original Sobek methods and by “chemically calculated fizz” based method

Minerals	NP _{carb} (Paktunc 1999)	NP by Sobek et al. (1978)		Fizz : V _{HCl}	HCl volume used for complete digestion	NPs by digestion under calculated volume (average values)	
		without H ₂ O ₂	With H ₂ O ₂ (Stewart et al. 2006)			without H ₂ O ₂	With H ₂ O ₂ (Stewart et al. 2006)
Calcite	1001	990	996	20	20.7	998	992
Dolomite	1085	1061	1073	21	22.5	1080	1076
Siderite	128	481	169	18	18.6	606	133

(NP in kg CaCO₃/t, and HCl (1.0N) volume in mL, NP values represent an average of triplicate NP determination, SD<10)

The NP values corresponding to siderite determined by the original Sobek method and by “calculated fizz rating” based method without H_2O_2 are overestimated respectively by 284% and 455% compared to the method using H_2O_2 back titration (Table 2.4). This difference, as expected, is attributed to the incomplete oxidation and hydrolysis of Fe and Mn in the solution. Addition of H_2O_2 (5 mL) after the first back titration and retitrating to pH 7 allowed the complete iron (and Mn) oxidation and subsequent acidity (H^+) release by hydrolysis (see appendix, Fig.1) leading in lower NP value. This is in accordance with the findings of White et al., (1999) who indicated that the NP of pure siderite obtained by original Sobek procedure with an expected value of 0 kg CaCO_3/t ranged from 632 to 763 kg CaCO_3/t indicating that there was insufficient time for Fe hydrolysis during the back titration.

When using the Standard Sobek method (1978), the required HCl volume determined by the visual fizz rating was insufficient to digest separately 2g of calcite, dolomite and siderite, resulting in incomplete mineral dissolution. It was found necessary to increase the acid addition from 80 mL to 110 mL of 0.5 M HCl solution for calcite; from 20 mL of 0.1 M HCl to 190 mL and 170 mL of 0.5 M HCl respectively for dolomite and siderite. This confirms the subjectivity of the fizz rating and the necessity of a quantitative determination of fizz test condition.

c) Dissolution kinetics of calcite, dolomite and siderite

To set the time duration for the new methodology of the Sobek test proposed in this paper, the dissolution kinetics of 1g of calcite, dolomite and siderite were separately determined. These three minerals were digested by sequential addition of HCl. The starting pH was set to 2 ± 0.02 and was adjusted to this value every 24 hours until complete dissolution of each carbonate mineral. The digestion tests were stopped once all mineral grains disappeared and when the pH did not change further. Figure 2.1 shows the time duration to achieve complete digestion of calcite, dolomite and siderite which was respectively 66h, 281h and 455h. The results confirm a slow kinetic digestion of siderite and dolomite compared to calcite as already reported in the literature (Jambor and Blowes 1998; Jambor et al., 2000; Hosten and Gulsun 2004; Liu et al., 2005; Morse and Arvidson 2002; Stumm and Morgan 1996).

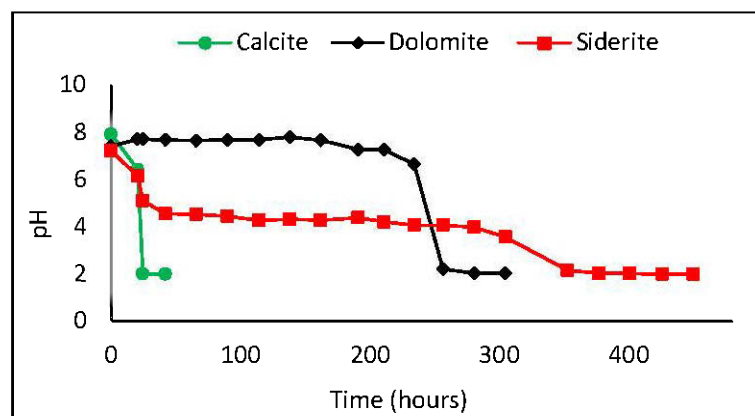


Figure 2.1 – Time duration for complete digestion of pure carbonate minerals

2.4.1.2 Static tests on synthetic tailings

a) New adaptation of Sobek test

On the basis of obtained results concerning (i) the efficiency of H_2O_2 treatment in ABA test for siderite-bearing samples, (ii) the efficiency of “calculated fizz rating” and (iii) the long time duration to achieve complete dolomite and siderite dissolution at room temperature, the modification of the Sobek test proposed was investigated on the 11 synthetic tailings samples described in Table 2.1.

Table 2.5 provides a comparison of theoretical NP values (NP_{carb}) for all samples and (i) those obtained by using the standard Sobek test, and (ii) by using the “calculated fizz rating” based test. The NPs obtained by H_2O_2 back titration are systematically and significantly lower than those without H_2O_2 addition, especially when containing siderite. Peroxide addition to samples containing siderite brought their NP values close to the theoretical values calculated by Paktunc (1999) method (Fig.2). The reason for the discrepancy observed in the results obtained with and without H_2O_2 is due to an enhanced Fe^{2+} and Mn^{2+} oxidation and hydrolysis in the peroxide back titration. Figure 2.2 also shows a good correlation ($R^2=0.99$) between NP values obtained by the “calculated Fizz rating (V_{HCl})” based method and the Paktunc method (NP_{carb}). This good correlation decreases when the siderite quantity in the sample increases when comparing Paktunc method (NP_{carb}) and original Sobek method without peroxide addition.

Table 2.5 – NP results determined by the new adaptation of the Sobek test and comparison with the theoretical NP (NP_{carb}) and original Sobek test

	NP_{carb} (Paktunc 1999)	NP by Sobek et al., (1978)			NP by the “calculated fizz rates” based procedure: V_{HCl} method		
		HCl 0.5M added volume (mL)	without H_2O_2	with H_2O_2	HCl (0.1M) added volume (mL)	Without H_2O_2	with H_2O_2
ML-1	294	80	293	291	5,9	nd	292
ML-2	251	80	267	250	5,8	nd	259
ML-3	207	80	241	209	5,7	nd	198
ML-4	163	80	216	168	5,6	nd	154
ML-5	120	80	190	127	5,5	nd	114
ML-6	76	80	164	86	5,4	nd	72
ML-7	38	80	141	50	5,3	nd	30
ML-8	319	80	314	312	6,4	nd	318
ML-9	113	40	167	118	3,3	149	103
ML-10	187	80	228	194	4,2	198	178
ML-11	264	80	387	287	8,3	371	249

(nd: not determined)

Paktunc et al., (2001) showed that NP determinations by ABA tests have an experimental error of ± 12 kg CaCO_3/t . In our experiments, the difference between the theoretical NP values and those obtained by H_2O_2 addition varies between 3 kg CaCO_3/t and 14 kg CaCO_3/t (Table 2.5) which can be related to the experimental errors.

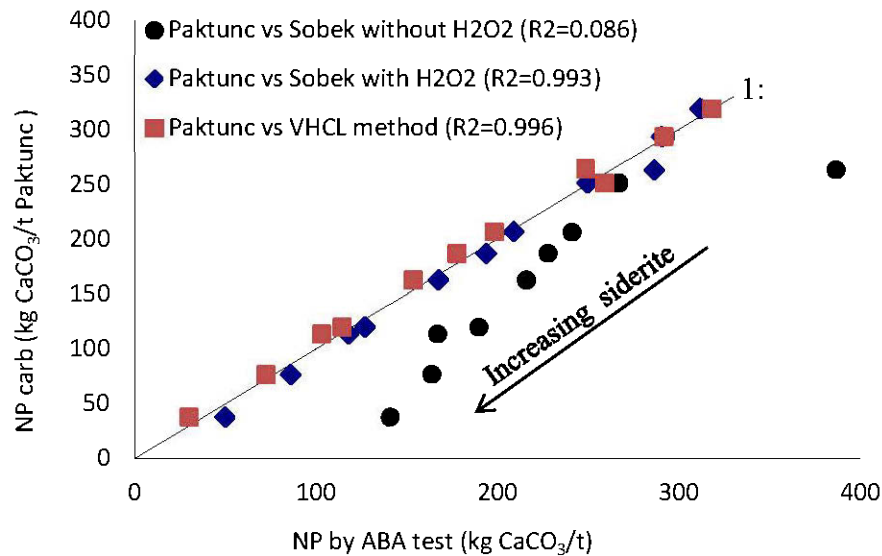


Figure 2.2 – Correlation between NP_{carb} and NPs obtained respectively by the original Sobek test and by the “chemically calculated fizz” based method

b) Estimation of carbonate digestion after static tests

After each acid-digestion and before back titration, all solutions were filtrated by $0.45 \mu\text{m}$ filter media and solids were collected, dried and analyzed by induction furnace for carbon content. Results were compared with the initial carbon content of the studied samples to verify whether carbonate dissolution was complete during the NP test procedure. Results show that carbonate minerals were nearly totally digested with original Sobek method (97% to 98% carbon depletion). However, for V_{HCl} digestion, carbon depletion in samples containing more siderite was only between 83% and 86%. The one week test duration for “calculated fizz” based method did not allow sufficient time to dissolve siderite completely because of the slowness of its dissolution.

A series of additional digestion tests were conducted in order to optimize the test duration within one week, (i) digestion in calculated HCl volume (V_{HCl}) with pH adjustment to $\text{pH}=2.00\pm 0.02$ every 24 hours using HCl 1.0 M, and (ii) digestion in a maximal HCl

volume ($\text{Max. } V_{\text{HCl}} = 20 \text{ mL } 1.0 \text{ M}$) considering a sample as pure calcite. The results of these two additional digestion methods showed that the NP values are highly correlated with theoretical NPs (NP_{carb}). Solid filtrates analyzed by induction furnace gives 97% to 98% carbon depletion showing that only 0.5 to 1.5 kg CaCO_3/t was not recovered by these two digestions procedures.

The H_2O_2 back titration method (after solid filtration) systematically produced an orange precipitate within all samples containing siderite minerals. These precipitates were confirmed as Fe-Mn oxydes by SEM-EDS analysis (see appendix, Figure 1) indicating that hydrolysis of Fe and Mn had occurred. The oxidation and precipitation of manganese confirmed that its presence (Mn) must be considered in the Paktunc calculation for theoretical NP (NP_{carb}) of Mn-bearing minerals such as the studied siderite sample. Chemical analysis by ICP-AES of the NP digestion solutions shows the absence of Fe and Mn providing evidence that all Fe and Mn are completely removed from solution by iron hydrolysis reactions and manganese oxidation when H_2O_2 was used during back titration. Calcium and magnesium remained in solution.

c) Samples classification in terms of Acid Generation Potential

The NP values for the 11 samples were further determined by the Sobek et al., (1978) procedure modified by Lawrence and Wang (1997), by Kwong and Ferguson (1997) method and by inorganic carbon method (see Plante 2004 and Plante et al., 2012) for more details about static tests). The obtained results are summarized in Table 2.6 and show that:

- ML-1 (containing only calcite): all ABA tests gave similar NP values except Lawrence and Wang test. This is due to the insufficient amount of HCl added for digestion. The method requires a maximum of only 5 mL according to the maximum fizz rating.
- ML-7: ABA results (NNPs) are very different for this sample depending on (i) the test used and (ii) peroxide use (or not) during the back titration. This observed discrepancy is related to siderite occurrence within this sample.
- ML-8: all ABA tests gave similar NPs except with the Lawrence and Wang test and Kwong and Ferguson test. These tests gave no value because test time duration is only one day, which is insufficient to dissolve all dolomite (29 wt. %).

- ML-9-10 and ML-11: The standard Sobek test without peroxide addition overestimates NP values, especially for ML-9 and ML-11, which contain more siderite.
- The calculated NP values determined by using the total inorganic carbon obtained by induction furnace are highly overestimated in samples containing more siderite (ML -3 to ML -11). The inorganic carbon NP values take into account the total alkalinity that can be produced by siderite. These results show the difficulty to assess ABA tests on samples containing large quantity of siderite. This observation may be extended to all iron-bearing carbonates (solid solution minerals like the ankerites). Otherwise, the siderite occurrence in a given sample may be taken into account when calculating the inorganic carbon NP (Plante et al., 2012). The corrected NP is determined using the standard inorganic carbon along with the siderite content (wt. %). The validity of this correction method is limited by the accuracy and precision of the siderite contents measurements. Siderite must be as pure mineral (FeCO_3).

2.4.2 Kinetic tests

Interpretation of the ABA results (Table 2.6) leads to contradictory classification of sample depending on the test used compared to Paktunc's theoretical NPs. Summarily, we find that the results obtained by digestion methods developed in this work are the closest to the reference mineralogical NPs (NP_{carb} of Paktunc, 1999) for 10 out of 11 studied samples. For a more objective comparison, weathering cells kinetic test were performed on six samples (ML-1-7-8-9-10-11) to verify which ABA test is in good agreement with prediction based on the oxidation–neutralization curves described in section 3.3.5 (Benzaazoua 2001, 2004). The obtained oxidation–neutralization curves for ML-1-7-8-9-10-11 are given in Figure 2.3. Initial compositions of ML-1, ML-8 and ML-11 fell over the oxidation-neutralization curve predicting that these three samples are not acid generating. ML-7, ML-9 and ML-10 are under their oxidation-neutralization curve classifying these samples as acid generating. These samples, containing siderite, would generate acid contrarily to calcite and dolomite-bearing samples.

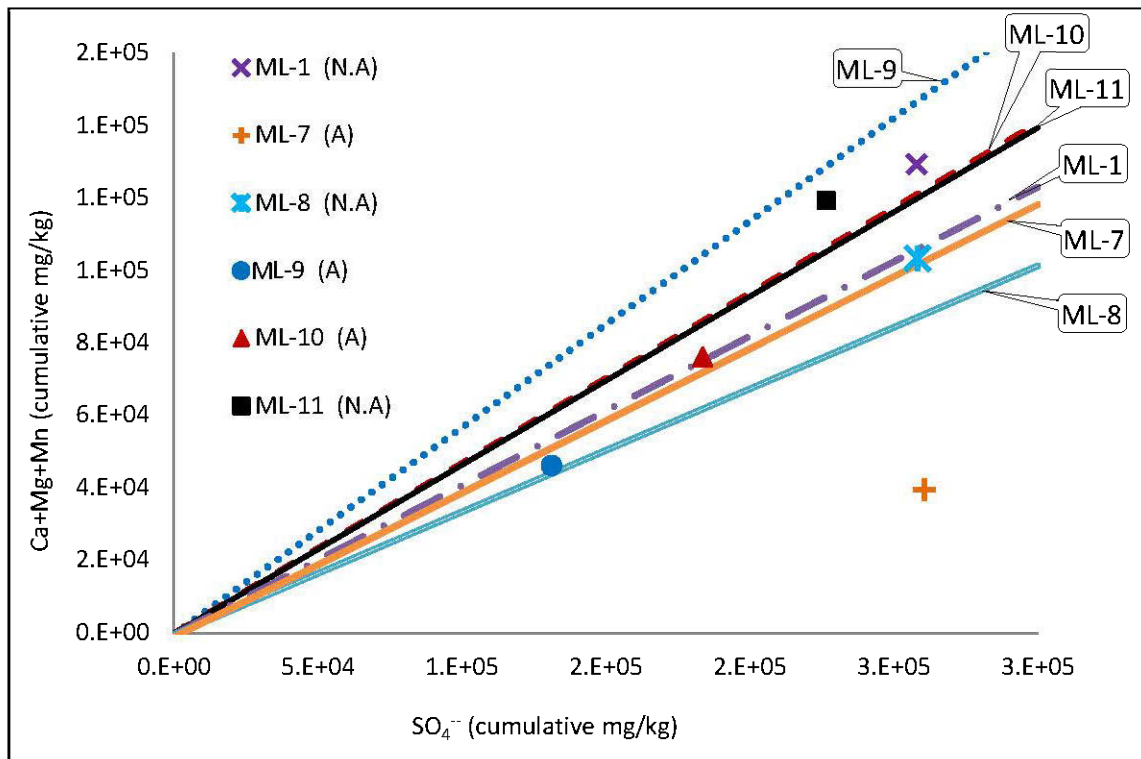


Figure 2.3 – Extrapolation of the oxidation-neutralization curves and projection of samples initial compositions (A: acid-generating, N.A: non-acid generating)

For some samples, the standard Sobek test (ML-9-10), the modified Sobek test by Lawrence and Wang (ML-1 to ML-8 and ML-11), the Kwong and Ferguson test (ML-5 to ML-8) and the inorganic Carbon test (ML-2-3-4-7-9-10) are in disagreement with the reference mineralogical NPs (NP_{carb} , Paktun, 1999) and oxidation-neutralization curve prediction based on kinetic test. Thus, these static tests would be unsuitable for samples containing Fe-Mg-Mn-bearing carbonates due to their slow digestion kinetic and the acidity generated by Fe and Mn hydrolysis (Plante et al., 2012). The Sobek test modified by Lawrence and Wang and the Kwong and Ferguson tests are not suitable for samples containing large amounts of dolomite and siderite because the test duration did not allow sufficient time for the complete dissolution of these two carbonates and did not use the peroxide during the back titration stage.

Results obtained from oxidation-neutralization curve which take into account the mineral reactions rates of the sample under weathering conditions is in good agreement with theoretical Paktunc calculation, as with the three digestion methods developed in this

Table 2.6 – Summary of the NNP (kg CaCO₃/t) results for all samples

	ML-1	ML-2	ML-3	ML-4	ML-5	ML-6	ML-7	ML-8	ML-9	ML-10	ML-11	
NP	Sobek et al. (1978)	293	267	241	216	190	164	141	314	167	228	387
	Sobek et al. (1978) + H ₂ O ₂	291	250	209	168	127	86	50	312	118	191	287
	Sobek et al. (1978) modified by L&W	258	237	196	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	91	176	235
	Kwong and Ferguson (1997)	293	251	204	170	130	89	53	215	94	180	285
	Inorganic carbon method (I.F)	297	289	285	282	271	271	265	317	170	216	417
	Paktunc (1999)	294	251	207	163	120	76	38	319	113	187	264
	V _{HCL} +H ₂ O ₂	292	259	198	154	114	72	30	318	103	178	249
	V _{HCl} with pH adjustment +H ₂ O ₂	293	250	229	179	137	93	43	324	111	187	272
	Max.-V _{HCl} +H ₂ O ₂	291	245	197	156	117	94	65	310	110	175	251
AP	(%S _{sulfur} x 31.25)	269	299	294	298	296	295	272	269	137	192	236
NMP = NP-MPA	Sobek et al. (1978)	24	-32	-53	-82	-106	-131	-131	45	30	36	151
	Sobek et al. (1978) + H ₂ O ₂	22	-49	-85	-130	-169	-209	-222	43	-19	-1	51
	Sobek et al. (1978) modified by L&W	-11	-62	-98	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	-46	-16	-1
	Kwong and Ferguson (1997)	23	-48	-90	-128	n/d	n/d	n/d	n/d	-43	-12	49
	Inorganic carbon method (I.F)	27	-10	-9	-15	-25	-24	-7	47	33	24	180
	Paktunc (1999)	25	-48	-87	-135	-177	-219	-234	50	-24	-5	28
	V _{HCL} +H ₂ O ₂	23	-40	-95	-144	-182	-222	-242	49	-34	-14	13
	V _{HCl} with pH adjustment +H ₂ O ₂	24	-49	-65	-119	-159	-202	-229	55	-26	-4	36
	Max.-V _{HCl} +H ₂ O ₂	22	-55	-97	-141	-179	-200	-207	40	-27	-17	15
AGP classification	Sobek et al. (1978)	N.A	A	A	A	A	A	A	N.A	N.A	N.A	N.A
	Sobek et al. (1978) + H ₂ O ₂	N.A	A	A	A	A	A	A	N.A	I	I	N.A
	Sobek et al. (1978) modified by L&W	I	A	A	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	A	I	I
	Kwong and Ferguson (1997)	N.A	A	A	A	n/d	n/d	n/d	n/d	A	I	N.A
	Inorganic carbon method (I.F)	N.A	I	I	I	A	A	I	N.A	N.A	N.A	N.A
	Paktunc (1999)	N.A	A	A	A	A	A	A	N.A	A	I	N.A
	V _{HCL} +H ₂ O ₂	N.A	A	A	A	A	A	A	N.A	A	I	I
	V _{HCl} with pH adjustment +H ₂ O ₂	N.A	A	A	A	A	A	A	N.A	A	I	N.A
	Max.-V _{HCl} +H ₂ O ₂	N.A	A	A	A	A	A	A	N.A	A	I	I
Oxidation -neutralization curve prediction	N.A	-	-	-	-	-	-	A	N.A	A	A	N.A

(L&W: Lawrence and Wang, N.A: non-acid producing, I: uncertain, A: acid producing, nd: not determined because L&W method does not work for dolomite-rich sample, I.F: Induction furnace)

work: V_{HCl} , V_{HCl} with pH adjustment and the $Max.-V_{HCl}$ digestion (Table 2.6). ML-10 is classified as uncertain by these three digestion methods, and ML-11 is classified uncertain by V_{HCl} and the $Max.-V_{HCl}$ digestion; the kinetic test gives more precision about AGP of these two samples pointing out the relevance of the kinetic test for samples classified as uncertain by static tests.

The new adaptation of Sobek test, with the three digestion methods presented in this paper represents a promising approach based on the “calculated fizz rating” coupled with H_2O_2 addition. Mineralogical information is essential for this proposed method. It can be obtained by XRD analysis to know the carbonate mineral species and their proportions in order to calculate the amount of hydrochloric acid needed for an optimal digestion during the ABA test (equation 2.15). If XRD mineralogical information is not accessible, the total inorganic carbon can be used to calculate de fizz parameter as it (carbon) is related to the carbonates minerals. Then, the fizz parameter can be calculated by equation 2.16 with the approximation that all carbon is related to calcite, since the NP is often related to the calcite neutralizing potential.

$$V_{HCl} = \frac{2 \times \left(\frac{m_s \times \frac{C}{100}}{PM_{calcite}} \right)}{N_{HCl}} \times 1000 \quad (2.16)$$

Where,

m_s is the masse of the sample (g),

$PM_{calcite}$ is the molecular weight of calcite ($g \text{ mol}^{-1}$)

$C = \frac{\%C}{12} \times 100$, where %C is a total inorganic carbon content (wt. %) in the sample as obtained by induction furnace.

Finally, if no XRD mineralogical or inorganic carbon information is available, a fourth digestion method is proposed in this work. It consists of sample digestion by “sequential HCl addition”. This method consists to add HCl to a given sample until digestion is completed (when the initial pH=2.00 of the solution remains sTable). The results are very similar to the three others digestions (V_{HCl} , V_{HCl} with pH adjustment and the $Max.-V_{HCl}$ digestion) and lead to the same predictions as oxidation-neutralization curves. Figure 2.4 summarizes the time and pH recordings to achieve complete carbonate digestion for only sample ML-9, ML-10 and ML-11 (in quadruplicate). The pH drops from 7 to 2 after 40 hr for ML-9 and 26 hr for ML-10 and ML-11. The slight pH change between 26 hr and

303 hr for ML10 and ML-11 is attributed to the slow dissolution of siderite and dolomite. The abrupt pH drop during the first day for the three samples is attributed to the dissolution of calcite due to its fast dissolution. The “sequential HCl addition” method gives consistent results but requires repeated operator intervention over several days which would greatly increase the test related cost.

The protocols of the four digestion methods, V_{HCl} , V_{HCl} with pH adjustment, $Max.-V_{HCl}$ and *sequential HCl addition* digestions are presented in Table 2.7 and the choice of each method according to the mineralogical knowledge of the sample is made easy by the decision-making flowchart (Figure 2.5).

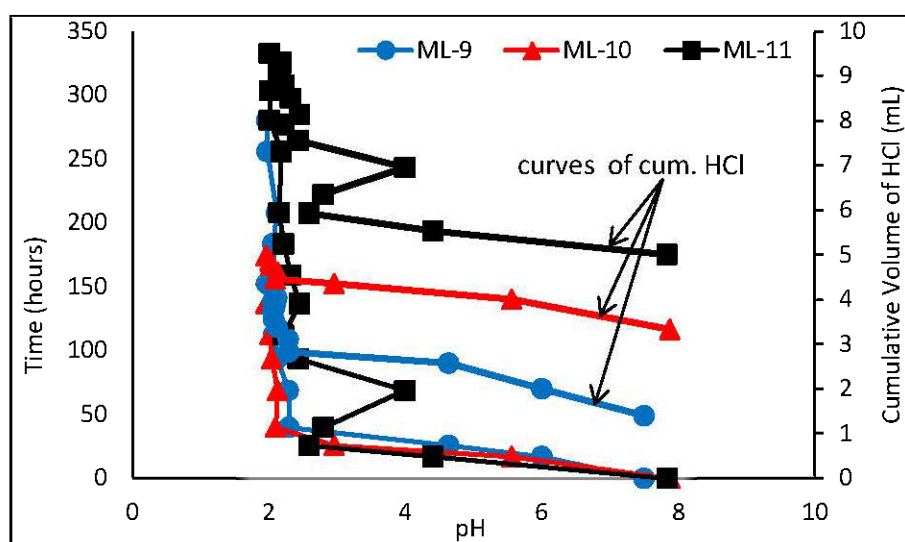


Figure 2.4 – Time and pH recording to achieve complete carbonate digestion for sample ML-9, ML-10 and ML-11 (Each point on the curve represents an average of four measurements)

2.5 Conclusions

In acid-base accounting test, the neutralization potential is assessed with more difficulties compared to acid-generating potential. Discrepancies in NP results obtained by the Sobek test were reported by several authors for same studied sample depending on fizz rating or on sample mineralogy (Mg-Fe-Mn-bearing carbonates and Al-silicates). Thus, some authors have proposed modifications of the original Sobek test but no modified method has been able to overcome all sources of error.

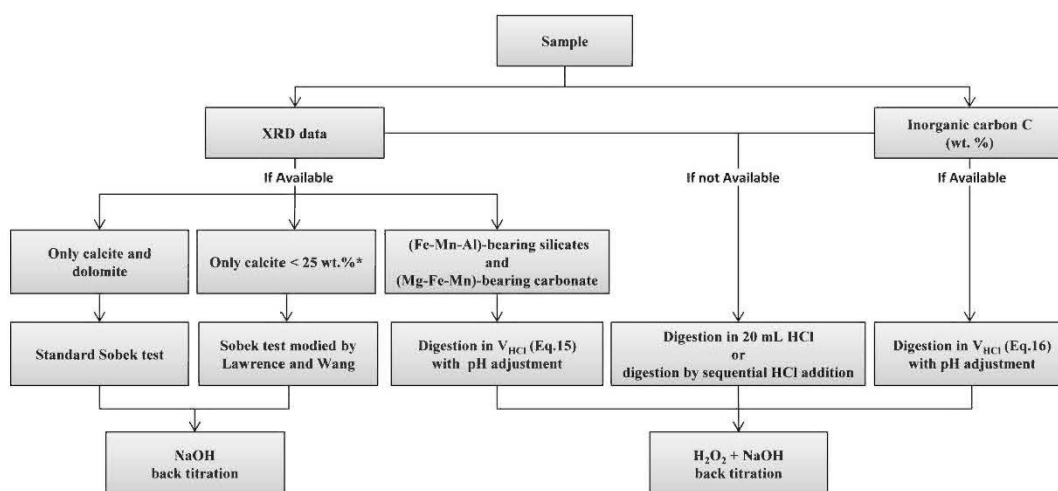


Figure 2.5 – Decision-making flowchart for choosing the digestion method according to available information on the sample (25wt.% correspond to the calcite amount that can be dissolved by the HCl volume (5 mL) corresponding to the highest visual fizz rating)

The subjectivity of fizz rating which was observed in several studies leads us to develop a quantitative approach to calculate the exact HCl volume needed to digest carbonate minerals that give to a sample most of its neutralizing potential. The “calculated fizz rating” based method developed in this paper was conducted on synthetic blends of pure minerals in known proportions. Obtained results are based on a series of ABA tests (about 150) and allowed us to develop a new adaptation of the Sobek method taking advantages from previous author’s developments who have worked to improve NP determinations. Several authors have worked on samples containing iron carbonates and are all agreeing about the need of adding hydrogen peroxide during the back titration step to take into account acidity which can be produced by Fe and Mn oxidation and their subsequent hydrolysis.

NP results obtained by the “calculated fizz rating” based method with H₂O₂ treatment on synthetic tailings containing siderite in different proportions are well correlated with the theoretical NP obtained by the Paktunc method and confirmed that the addition of peroxide yield to more realistic results. The back titration without peroxide addition gave overestimated NP values which can lead to an erroneous prediction and may result in inappropriate design of mine-waste storage or rehabilitation manners. The new Sobek test adaptation presented in this study requires detailed sample mineralogy (mainly carbonate

Table 2.7 – Test protocols for the four digestion methods developed in this study

<p>1 - Weigh 1g of sample on the 250 mL flask 2 - Add 50 mL of deionized water</p>			
<p><i>“Chemically calculated Fizz rates”: V_{HCl} method</i></p>	<p><i>V_{HCl} method with pH adjustment</i></p>	<p><i>Max. V_{HCl} : 20mL HCl</i></p>	<p><i>sequential HCl addition</i></p>
<p>3 - Add calculated HCl volume (V_{HCl}, equation 2.14) 4 - Place the Flask on rotary shaker (220 rpm) and let agitate for one week (Monday to Monday)</p>	<p>3 - Add calculated HCl volume= V_{HCl} 4 - Place the Flask on rotary shaker (220 rpm). Note the pH (t=0-hr) and adjuste the pH at t=48-hr, 96-hr, 144-hr and 192-hr to initial pH =2 ± 0.02. Record all HCl volume added</p>	<p>3 - Add 20 mL of HCl 4 - Place the Flask on rotary shaker (220 rpm) and let agitate for one week (Monday to Monday)</p>	<p>3 - Place the Flask on rotary shaker (220 rpm) and let agitate for 2 hours 4 - Note the pH (t=2h) and add HCl to obtain pH 2.0 ± 0.02, record the HCl volume added. At t=24h, adjust pH to 2.0 ± 0.02, record the HCl volume added. Repeat step 4 until pH =2.0 ± 0.02 do not change (it may takes several days depending on nature and quantity of neutralizing minerals), record the total HCl volume added</p>
<p>5 - Filter the solution 6 - Titrate the filtrated solution with NaOH to pH 5 with constant stiring. 7 - Add 5ml of 30% H_2O_2 and let sit for 1 hour. 8 - Manually back titrate with NaOH to pH 7.0 over 1-2 hours or until sTable (no pH change for the second decimal during 10 minutes). 9 - Let solution sit overnight. 10 - Check pH and adjust with further manual back titration to pH 7.0 if required. 11 - Add 8 drops of H_2O_2, leave for 15 minutes with stirring. 12 - Check pH and adjust with further manual back titration to pH 7.0 if required. 13 - Repeat steps (11) and (12) until solution pH is sTable at pH 7.0. 14 - Repeat steps (9) to (13) until there was no pH drop. 15 - Sum the total volume of NaOH used to calculate the final NP.</p>			

minerals) or at least inorganic carbon content knowledge. If such information is not available, alternative digestion methods are proposed according to the proposed decision-making flowchart.

The new adaptation of the Sobek method presented in this paper could be extended to real tailings containing silicates. Indeed, digestion is done at room temperature and in acidic conditions which are less aggressive than those of the standard Sobek test and would not lead to any NP overestimation. The NPs obtained by the new adapted Sobek method are consistent with weathering cells kinetic test predictions carried out in six synthetic samples demonstrating the effectiveness of our refinement of Sobek test increasing confidence in acid potential classification.

Acknowledgements

This work was supported through funds coming from the Canada Research Chair on Integrated mine waste management and the NSERC Industrial chair Polytechnique-UQAT on mining environment. Some financial support was also brought by the UQAT foundation (FUQAT) and the International Research Chairs Initiative (IDRC). Authors are also grateful to the “Unité de Recherche et de Service en Technologie Minérale” personnel for the technical support.

Appendix

The H_2O_2 back titration method on siderite-bearing samples produced an orange precipitate (A) which thickness is proportional to the siderite content. The precipitate was filtered, dried and then analyzed by Scanning Electron Microscope with energy dispersive spectrometer (EDX). The spectrum (D) shows that it was entirely composed by Fe and Mn oxides with trace of Ca, Mg and Si, and that all the Ca and Mg derived from carbonates dissolution remained in solution.

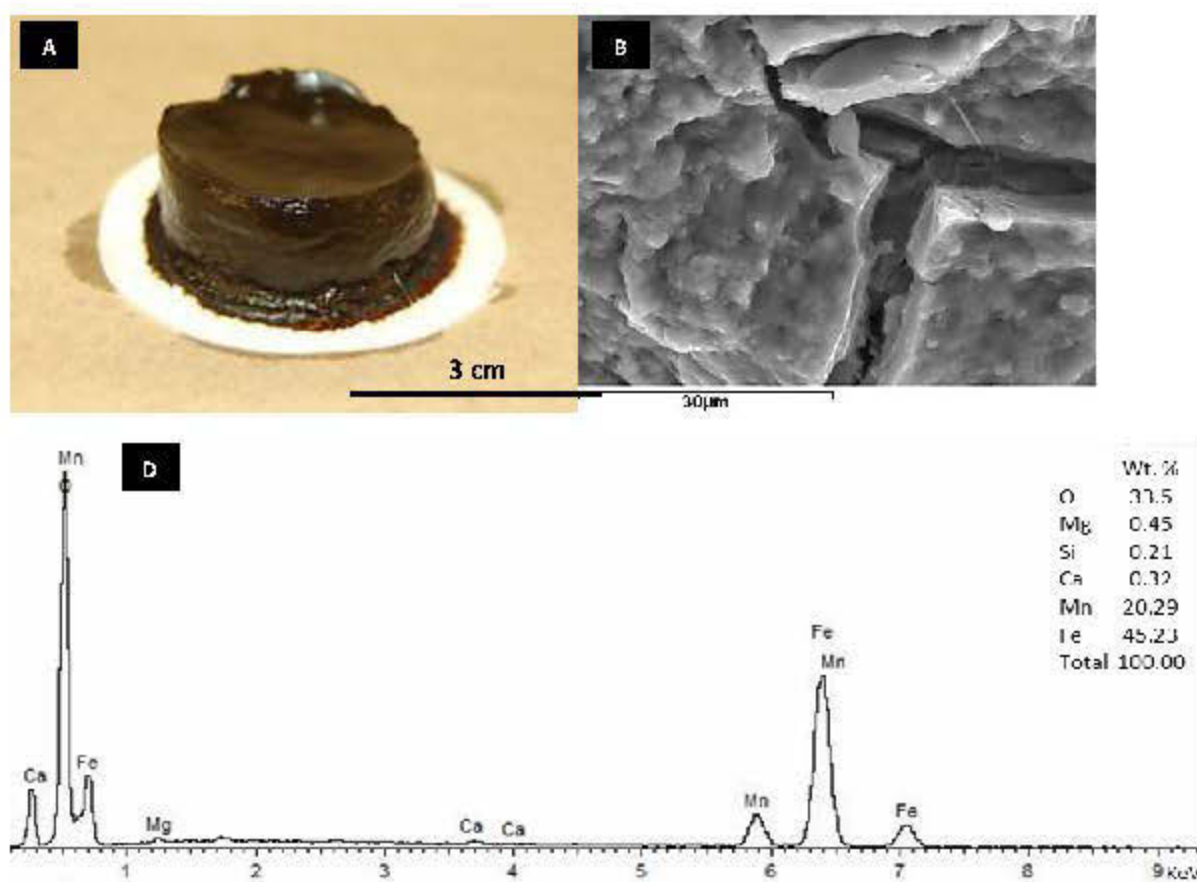


Figure 2.1 – Fe-Mn oxides precipitation after H_2O_2 addition during the back titration for NPs determination. D) SEM secondary electron image.

References

- Adam, K., Kourtis, A., Gazea, B., Kontopoulos, A., 1997. Evaluation of static tests used to predict the potential for acid drainage generation at sulfide mine sites. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, section A, mining industry*, 106, A1-A8.
- Aubertin, M., Bussiere, B., Bernier, L., 2002. *Environnement et gestion des résidus miniers*. CD, Les Editions de l'École Polytechnique de Montréal.CA
- Barnes, A., Thomas, D., Howell, R.J., Sapsford, D.J., Kofoed, J., Dey, M., Williams, K.P., Annells, R., Grogan, J., 2009. The Assessment of the ARD potential for a 'Climax' type porphyry molybdenum deposit in a high Arctic environment. 8th ICARD, June 22-26, Skelleftea, Sweden
- Benzaazoua, M., Bussier, B., Dagenais, A.M., 2001. Comparison of kinetic tests for sulfide mine tailings. In: *Tailings and Mine Waste 01*. Fort Collins, Colorado, January 2001. Balkema Ed., Rotterdam, pp.263-272
- Benzaazoua, M., Bussiere, B., Dagenais, A.M., Archambault, M., 2004. Kinetic test comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environmental Geology* 46(8):1086-1101.
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 1994. Acid neutralization mechanisms in inactive mine tailings, in: Jambor, J.L., Blowes, D.W. (Eds.), *Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*. Mineralogical Association of Canada, Waterloo, pp. 271-292.
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L., Weisener, C.G., 2003. The geochemistry of acid mine 579 drainage. Chapter 9.05 of the *Treatise on geochemistry*, Holland, H.D., Turekian, K.K. (editors.), 580 Elsevier, ISBN: 0-08-043751-6, Elsevier Ltd., pp. 149-204. 581
- Bouzahzah, H., 2006. *Prédiction du potentiel du drainage minier acide des résidus sulfurés*. Master thesis. University of Liege Belgium. 240p.
- Bouzahzah, H., Califice, A., Benzaazoua, M., Mermillod-Blondin, R., & Pirard, E., 2008. Modal analysis of mineral blends using optical image analysis versus X-ray diffraction, 9th International Congress for Applied Mineralogy, Brisbane, QLD, 8 - 10 September 2008
- Bouzahzah, H., Califice, A., Mermillod-blondin, R., Benzaazoua, M., Pirard, E., 2008. Modal analysis of mineralogical blends using optical image analysis versus X-Ray diffraction and ICP. 9th ICAM (Int. Congress for Applied Mineralogy), Brisbane (Australia) Sep 8-10 2008.
- Bussière, B., 2007. Colloquium 2004: Hydro-geotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geo-environmental disposal approaches. *Canadian Geotechnical Journal* 44(9): 1019–1052.
- Cruz, R., Bertrand, V., Monroy, M., Gonzalez, I., 2001. Effect of sulphide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi-tool approach. *Applied Geochemistry* (16) 803-819.

- Danielle, M.C., Huminicki, J., Rimstidh, D., 2009. Iron oxyhydroxide coating of pyrite for acid mine drainage control. *Applied Geochemistry*, 24:1626-1634
- Hosten, G., Gulsun, M., 2004. Reactivity of limestone from different sources in Turkey. *Miner Eng* 17:97-99. doi:10.1016/j.mineng.2003.10.009
- Jambor, J. L., Blowes, D. W., 1998. Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine wastes. Modern approaches to ore and environmental mineralogy. Cabri, L. J. et Vaughan, D. J. Mineralogical Association of Canada, Short course series, 27 : 367-401
- Jambor, J.L., Dutrizac, J.E., Chen, T.T., 2000. Contribution of specific minerals to the neutralization potential in static tests. Proc. 5th ICARD, Denver, USA. 1, 551-565
- Jambor, J.L., Dutrizac, J.E., Raudsepp, M., Groat, L.A., 2003. Effect of Peroxide on Neutralization-Potential Values of Siderite and Other Carbonate Minerals. *J. Environ. Qual.* 32:2373–2378.
- Jambor, J.L., Dutrizac, J.E. Raudsepp, M., 2007. Measured and computed neutralization potential from static tests of diverse rock types. *Environmental Geology*, 52:1173-1185
- Jennings, S.R., Dollhopf, D.J., Inskeep, W.P., 2000. Acid production from sulfide minerals using hydrogen peroxide weathering. *Appl. Geochem.* 15:235-243.
- Kargbo, D.M., He, J., 2004. A simple accelerated rock weathering method to predict acid generation kinetics. *Environmental Geology*, 46:775-783
- Kleinmann, R.L.P., Crerar, D.A., Pacellil, R.R., 1981. Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. *Mining Engineering*, 300-304.
- Kwong, Y.T.J., Ferguson, K.D., 1997. Mineralogical changes during NP determinations and their implications. In: Proc. 4th Int. Conf. on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, Canada. 31 May-6 June 1997. Vol. 1. Mine Environment Neutral Drainage, Nat. Resour. Canada, Ottawa, ON. pp. 435-447
- Lapakko, K., 1994. Evaluation of neutralization potential determination for metal waste and a proposed alternative. Proceedings of the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and 3rd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburgh, 1 : 129-137.
- Lawrence, R.W., Wang, Y., 1996. Determination of neutralizing potential for acid rock drainage prediction. MEND/NEDEM report 1.16.3, Canadian Centre for Mineral and Energy Technology, Ottawa, Canada.
- Lawrence, R.W., Scheske, M., 1997. A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. *Environ. Geol. (Berlin)* 32:100-106.
- Lawrence, R.W., Wang, Y., 1997. Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. p. 451-464. In Proc. 4th Int. Conf. on Acid Rock

- Drainage, Vancouver, BC, Canada. 31 May-6 June 1997. Vol. 1. pp.449-464, Mine Environment Neutral Drainage, Nat. Resour. Canada, Ottawa, ON.
- Li, M.G., Bernier, L.R., 1999. Contributions of carbonates and silicates to neutralization observed in laboratory tests and their field implications. *Mining and the Environment Conference Proceedings*, Sudbury. 1: 69-79.
- Liu, Z., Yuan, D., Dreybrot, W., 2005 Comparative study of dissolution rate determining mechanisms of limestone and dolomite. *Environ Geol* 49:274-279. doi : 10.1007/s00254-005-0086-z
- Mackenzie, A., 2010. Characterization of Drainage Chemistry in Fanny Creek Catchment and Optimal Passive AMD Treatment Options for Fanny Creek. Thesis of Master of Science in Geology, University of Canterbury, August 2010
- MEND, 1991. Acid Rock Drainage Prediction Manual. MEND report 1.16.1b
- Meek, F.A., 1981. Development of a procedure to accurately account for the presence of siderite during mining overburden analysis. In: Proc. 2nd Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force symposium. West Virginia University, Morgantown.
- Miller, S.D., Jeffery, J.J., Wong, J.W.C., 1991. Use and misuse of the acid base account for "AMD" prediction. Proc. of the Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage. Montreal, Canada. 3,489-506
- Miller, S., Robertson, A., Donohue, T., 1997. Advances in acid drainage prediction using the net acid generation (NAG) test. In: Proc. 4th Int. Conf. on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, Canada. 31 May-6 June 1997. Vol. 1. Mine Environment Neutral Drainage, Nat. Resour. Canada, Ottawa, ON. pp. 435-447
- Morin, K.A., Hutt, N.M., 1994. Observed preferential depletion of neutralization potential over sulfide minerals in kinetic tests: site-specific criteria for safe NP/AP ratios. *International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the 3rd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage*, Pittsburg, USA, pp.148-156.
- Morin, K.A., Hutt, N.M., 1997. Environmental geochemistry of minesite drainage: practical theory and case studies. MDAG Publishing, Vancouver. 333 p.
- Morin, K. A., Hutt, N.M., 1999. Comparison of NAG Results to ABA Results for the Prediction of Acidic Drainage. MDAG.com Internet Case Study #10: Minesite Drainage Assessment Group (MDAG)
- Morse, J.W., Arvidson, R. S., 2002. Dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth Sci Rev* 58:51-84. doi: 10.1016/S0012-8252(01)00083-6
- Motsi, T., 2010. Remediation of acid mine drainage using natural zeolite. Ph.D. thesis, University of Birmingham, March 2010
- Nicholson, R.V., Scharer, J.M., 1994. Laboratory studies of pyrrhotite oxidation - kinetics. In: Alpers, C.N., Blowes, D.W. (Eds.), *Environmental Geochemistry of*

- Sulfide Oxidation, ACS Sym. Ser., vol. 550. ACS, Washington DC, USA, pp. 14-30
- Paktunc, A.D., 1999. Characterization of mine wastes for prediction of acid mine drainage. p. 19-40. In J.M. Azcue (ed.) Environmental impacts of mining activities. Springer-Verlag, New York.
- Paktunc, A.D., Leaver, M., Salley, J., Wilson, J., 2001. A new standard material for acid base accounting tests. In: Securing the Future. Int. Conf. Mining and the Environment, Skelleftea, Sweden, pp. 644-652.
- Parbhakar, A., Edraki, M., Walters, S., 2009. Developments in Acid Rock Drainage Prediction: A Case Study on the Abandoned Croydon Au-mines, Qld, Australia. In: Willams, P.J. et al, 10th Biennial Meeting of the Society for Geology Applied to Mineral Deposits. SGA 2009: Smart Science for Exploration, Townsville, Qld, Aust., (774-776). 17 - 20 August 2009.
- Perkin, E.H., Nesbitt, H.W., Gunter, W.D., St-Arnaud, L.C., Mycroft, J.R., 1995. Critical Review of Geochemical Processes and Geochemical Models AdapTable for Prediction of Acidic Drainage from Waste Rock. MEND Report, Project 1.42.1.
- Plante B., Bussière B., Benzaazoua M., 2012. Static tests response on 5 Canadian hard rock mine tailings with low net acid-generating potentials. Journal of Geochemical Exploration, Volume 114, March 2012, Pages 57-69
- Praharaj, T., Fortin, D., 2004. Determination of acid volatile sulfides and chromium reducible sulfides in Cu-Zn and Au mine tailings. Water Air Soil Poll;155:35-50.
- Ritcey, G.M., 1989. Tailings Management, Problems and Solutions in the Mining Industries. Elsevier.
- Rietveld, H.M., 1993. The Rietveld Method. Young, R.A. (Editor), Oxford University Press.
- Sapsford, D., Bowell, R., Dey, M., Williams, C., Williams, K., 2008. A Comparison of Kinetic NAG tests with Static and Humidity Cell Tests for the Prediction of ARD, IMWA 2008
- Schumann, R., Stewart, W., Miller, S., Kawashima, N., Li J., Smart R., 2012. Acid-base accounting assessment of mine wastes using the chromium reducible sulfur method
- Sherlock, E.J., Lawrence, R.W., Poulin, R., 1995. On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals. Environmental Geology, vol. 25, pp. 43-54
- Skousen, J., Renton, J., Brown, H., Evans, P., Leavitt, B., Brady, K., Cohen, L., Ziemkiewicz, P., 1997. Neutralization potential of overburden samples containing siderite. J. Environ. Qual. 26: 673-681.

- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R., Smith, R.M., 1978. Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils. EPA-600/2-78-054. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC.
- Stewart, W., Miller, S., Smart, R., Gerson, A., Thomas, J., Skinner, W., 2003. Evaluation of the net acid generation (NAG) test for assessing the acid generating capacity of sulfide minerals. In: Farrell T, Taylor G, editors. Proceedings 6th International Conference Acid Rock Drainage; 2003, July 12–18; Cairns Australia. Victoria: Aus. Inst. Min. Met. Carlton 1 875776 98 2; p. 617–25
- Stewart, W.A., Miller, S.D., Smart, R., 2006. Advances in acid Rock drainage (ARD) Characterization of mine wates. 7th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), March 26-30, 2006, St. Louis MO. R.I. Barnhisel (ed.) Published by the American Society of Mining and Reclamation (ASMR), 3134 Montavesta Road, Lexington, KY 40502
- Stum, W., Morgan, J., 1996. Aquatic chemistry. 3rd edn. Wiley Interscience Publication, New York
- Ulrich, G.A., Krumholz, L.R., Suflita, J.M., 1997. A rapid and simple method for estimating sulfate reduction activity and quantifying inorganic sulfides. *Appl Environ Microbiol*; 63(4):1627–30.
- Villeneuve, M., Bussière, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M., 2009. Assessment of interpretation methods for kinetic tests performed on tailings having a low acid generating potential.
- 8th ICARD, June 23-26, 2009, Skellefteå, Sweden
- Weber, P.A., Stewart, W.A., Skinner, W.M., Weisener, C.G., Thomas, J.E., Smart, R.St.C., 2004a. Geochemical effects of oxidation products and framboidal pyrite oxidation in acid mine drainage prediction techniques. *Appl. Geochem.* 19 (12):1953-1974
- Weber, P.A., Thomas, J.E., Skinner, W.M., Smart, R.St.C., 2004b. Improved acid neutralisation capacity assessment of iron carbonates by titration and theoretical calculation. *Applied Geochemistry* 19: 687–694
- Weber, P.A., Thomas, J.E., Skinner, W.M., and Smart, R.St.C., 2005. A methodology to determine the acid-neutralization capacity of rock samples. *The Canadian Mineralogist* 43, 1183-1192.
- White, W.W. III., Lapakko, K.A., Cox, R.L., 1999. Static-test methods most commonly used to predict acid-mine drainage: Practical guidelines for use and interpretation. In *Reviews in Economic Geology*, V. 6A, The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Processes, Techniques, and Health Issues. Plumlee, G.S. and Logsdon, M.J. (Eds.) Society of Economic Geologists, Inc., Littleton, CO. p. 325-338.
- Wilkin, R.T., Bischoff, K.J., 2006. Coulometric determination of total sulfur and reduced inorganic sulfur fractions in environmental samples. *Talanta*;70:766–73.

CHAPITRE 3

ACID-GENERATING POTENTIAL CALCULATION USING MINERALOGICAL STATIC TEST: MODIFICATION OF THE PAKTUNC EQUATION

Cet article est accepté pour une communication orale au 23ème World Mining Congress (Montreal, Qc, Août 11-14, 2013)

Auteurs

Hassan Bouzahzah¹, Mostafa Benzaazoua¹ and Bruno Bussière¹

¹Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, 445 boul. de l'Université, Rouyn-Noranda, Québec, J9X 5E4, Canada,

Abstract

Sulfidic tailings, subjected to atmospheric water and oxygen action, can generate acid mine drainage (AMD); which is the most important environmental problem facing the mining industry. AMD generating potential can be assessed by the static tests which consist of a screening method where the neutralization potential (NP) and the acid-generating potential (AP) of a given rock sample are determined. The AP and NP are determined separately in the different static test existing procedures which can be divided into two distinct classes: chemical and the mineralogical methods. For some chemical method, the AP is calculated on the basis of total sulfide sulfur content in the sample which may overestimate its AP if significant quantities of non-sulfide sulfur species are present (e.g. organic S in coals, some sulfate as gypsum, barite, etc.). However, the mineralogical method evaluates the AP by the sum of the individual sulfides participation on acid generation based on their concentration within the sample and can be more accurate than the chemical method. For AP calculation, the Paktunc (1999a) mineralogical static test takes into consideration all sulfide minerals occurring in the sample. However, it does not take into account the rates of acidity production of these sulfides submitted to weathering conditions. So, the present study focusses on the

modification of Paktunc AP calculation by considering the acidity production rates of these minerals. To reach this objective, five base-metal sulfides (pyrite as reference, chalcopyrite, sphalerite, arsenopyrite, galena), diluted within quartz (25-75 wt.%) simulating mill tailings were subjected to a kinetic test to evaluate their acid-generating potential. The results show that all the studied sulfides minerals generate acidity at different rates, so the Paktunc's equation for AP calculation has been adapted accordingly.

Keywords: Acid mine drainage, Acid-Base Accounting static test, Acid generation potential, prediction, mineralogy, sulfide minerals oxidation rates.

3.1 Introduction

Solid mine wastes which often contain sulfide minerals, mainly pyrite and pyrrhotite, are stored in piles or in tailings impoundments around mine sites. When exposed to atmospheric weathering, they can generate acidic effluents typically characterized by a low pH and elevated concentrations of sulphate and metals, whose solubilities are generally higher with lower pHs. This well-known phenomenon is called Acid Mine drainage (AMD) and is very well documented in the literature (Aubertin et al. 2002; Blowes et al. 2003b; Lawson 1982; Nordstrom & Alpers, 1999; Rimstidt & Vaughan, 2003). For mine sites environmental and rehabilitation considerations, the mine wastes must be classified according to their acid-generating potential (AGP). Many static and kinetic predictive test procedures were developed (Plante 2012; MEND 1991). Static tests (also called Acid-Base Accounting tests: ABA), where the amount of acid-generating potential is compared to the acid-neutralizing potential, are frequently used because they are simple, inexpensive, and their results are obtained rapidly (within a few hours: Sobek et al., (1978), or up to a week: Sobek test modified by Kwong and Ferguson, 1997). More details about static test can be found in Lapakko (1994); Lawrence and Wang, (1996, 1997); Sobek et al., (1978); Weber et al., (2005); Plante et al. (2012).

Static test procedures are subdivided in two classes: chemical and mineralogical based-methods. Both of them are generally conducted in two steps: (1) determination of the AP which is related to the amount of sulfur (sulfide form) in the sample, and (2) determination of the NP which represents the amount of alkalinity that can be produced by the sample during the static test (Blowes et al. 2003a; Plante et al. 2012). Chemical static tests are based on a

chemical determination of both AP and NP, where NP is determined by a chemical titration and AP by sulfur analysis. The mineralogical static tests use mineralogical data in order to calculate both AP and NP respectively. This kind of tests use the sum of the individual contribution of each acidifying and neutralizing mineral based on their proportions in the studied material and their relative reactivity (Kwong 1993; Li 1997; Lappako 1994; Lawrence & Scheske 1997; and Paktunc 1999a).

By contrast with NP determination which can be assessed with some difficulties in chemical static tests (Kwong and Ferguson 1997; Lawrence and Wang 1997; Skousen et al. 1997; Stewart et al. 2006), the AP (or MAP) is simply calculated on the basis of the bulk sulfur concentrations in the sample by *equation 3.1* assuming that all sulfur is present as pyrite. However, for AP determination using *equation 3.1*, Paktunc (1999) stated that “*If the sample contains pyrrhotite as well, overestimation of AP values by up to 1.5 times may occur*”. In fact, the factor 31.25 used in *equation 3.1* to calculate AP is based only on stoichiometry of pyrite oxidation reaction. To overcome the uncertainty of AP calculation when pyrrhotite occurs in a given mine waste, Paktunc (1999a) proposes an AP equation based on individual sulfide minerals participation on AGP (*equation 3.2*).

$$\text{MAP}=31.25\times\%S \quad (3.1)$$

$$\text{AP}=\sum_{i=1}^k ((n_s \times 98 \times X_s \times 10) / w_s) \quad (3.2)$$

Where MAP (*equation 3.1*) is the maximum AP, *AP* (*equation 3.2*) is in kg sulfuric acid equivalent per ton, n_s is the number of moles of H_2SO_4 formed by the oxidation of one mole of sulfide mineral s , **98** is the molecular weight of H_2SO_4 , **10** is the conversion factor for recasting in kg.t^{-1} , X_s is the amount of sulfide mineral s in wt%, w_s is the molecular weight of sulfide mineral s (g.mol^{-1}) and k is the number of sulfide minerals in the sample.

AMD is usually generated by pyrite and pyrrhotite which are the most abundant sulphide minerals without economical values within mine waste (Abraitis et al. 2004, Janzen et al. 2000). However, many other sulfide minerals (base-metal and metalloid sulfides) can commonly occur associated with pyrite and pyrrhotite, and their oxidation under certain weathering conditions may also produce acidity, sulfates, metals and metalloid (Ge, As, Sb, Te). For example, arsenopyrite is the most common As-bearing sulfide mineral associated to a

wide range of ore deposits in Canadian gold ore deposits (Fishbein 1981; McGuire et al., 2001). Due to its common association with gold mineralization, arsenopyrite is often mined and discarded as barren mineral. Under oxidizing conditions such as those in mine waste systems, arsenopyrite can oxidize under O_2 and Fe^{3+} actions resulting in acid mine drainage (*equations 3.5 and 3.13*, Table 3.1, Blowes et al. 2003b; Bussière et al. 2005; Dold 2005; Walker et al. 2006). Contrarily to arsenopyrite pyrite and pyrrhotite, sphalerite, chalcopyrite and galena which are the most important base-metal-bearing minerals can occur as residual amounts in corresponding tailings, can oxidize at neutral pH under O_2 action without acid production as presented in Table 3.1 (*equations 3.6, 3.7 and 3.9*). However, at low pH conditions, once ferric iron (Fe^{3+}) is abundantly produced (by the oxidation of ferrous iron), it becomes the oxidant of these sulfide minerals leading to acid generation (*equation 3.14 to 3.16*, Table 3.1). The sulfide Fe^{3+} -oxidation rate is controlled by the rate of oxidation of ferrous iron to ferric, which increases with decreasing pH (pH~3, Ritchie 1994; Rimstidt et al. 1994). Plumlee (1999) pointed out that the oxidation of sulfide minerals by ferric iron, which is able to oxidize sulfide minerals in the absence of oxygen, generates significantly greater quantities of acid than the oxidation by oxygen (*equations 3.11 to 3.16*).

Hence, to accurately assess the AP using Paktunc (1999a) equation by taking into account the acidity generation rate released by the studied sulfide minerals, the work presented herein consisted on evaluating the reactivity of the common metallic sulfides found in hard rock sulfide ores, which are arsenopyrite, chalcopyrite, sphalerite, and galena. The ability of these sulphides to produce acidity under weathering condition was evaluated. To reach this objective, a series of standard sample were sized and prepared by mixing separately, pure sulphide minerals with quartz. The first sample, used as reference, contains 25% (by weight) pyrite conferring to the sample a strong acid-generating potential. In the other samples, pyrite was replaced by sphalerite, chalcopyrite, arsenopyrite and galena. The reactivity of each sulfide within synthetic samples is evaluated by laboratory kinetic tests in weathering cells (small-scale humidity cell tests, see Benzaazoua et al. 2004; Cruz et al. 2001, Villeneuve 2009 for more details).

Table 3.1 – Oxidation reactions under oxygen and iron actions of the main sulfide minerals (adapted from Bussière et al. 2005 after Rimstidt 1994; Walder and Schuster, 1998)

Sulfide Minerals	Oxydations réactions	Equation
<u>Oxidation of sulfide minerals under O₂ action (neutral pH)</u>		
Pyrite	$\text{FeS}_2 + 7/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	(3.3)
Pyrrhotite	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S} + (2-1/2x)\text{O}_2 + x\text{H}_2\text{O} \rightarrow (1-x)\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2x\text{H}^+$	(3.4)
Arsenopyrite	$4\text{FeAsS} + 11\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_3\text{AsO}_3 + 4\text{SO}_4^{2-}$	(3.5)
Chalcopyrite	$\text{CuFeS}_2 + 4\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-}$	(3.6)
Sphalerite	$\text{ZnS} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	(3.7)
Galena	$\text{PbS} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	(3.8)
<u>Oxidation of Fe²⁺ to Fe³⁺ and hydrolysis reactions</u>		
	$\text{Fe}^{2+} + 1/4\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1/2\text{H}_2\text{O}$	(3.9)
	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	(3.10)
<u>Oxidation of sulfide minerals by Fe³⁺ (acidic pH)</u>		
Pyrite	$\text{FeS}_2 + 14\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$	(3.11)
Pyrrhotite	$\text{Fe}_{1-x}\text{S} + (8-2x)\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow (9-3x)\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	(3.12)
Arsenopyrite	$\text{FeAsS} + 11\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 12\text{Fe}^{2+} + \text{H}_3\text{AsO}_3 + 11\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	(3.13)
Chalcopyrite	$\text{CuFeS}_2 + 16\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 17\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$	(3.14)
Sphalerite	$\text{ZnS} + 8\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 8\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	(3.15)
Galena	$\text{PbS} + 8\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 8\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	(3.16)

3.2 Material and methods

Five mineral blends, named SL-1 to SL-5, simulating mine tailings with known proportions of pure minerals (75 wt.% quartz – 25wt.% sulfide) were prepared. For this purpose, pyrite, arsenopyrite, chalcopyrite, sphalerite, galena, and quartz were acquired as pure mineral samples (centimetric size pieces) from a specialized mineral distributor. These 6 pure minerals were manually purified under a binocular lens to remove visible contamination due to other mineral species. Each mineral was separately crushed to reach 95 % passing through 150 µm (typical tailings grain size distribution (Aubertin et al., 2002, Bussière 2007). The pure mineral powders were carefully then sampled and submitted to a full characterization.

The specific gravity (G_s) of each pure mineral sample was determined with a helium gas pycnometer (Micromeritics Accupyc 1330). The bulk chemical composition was analyzed by ICP-AES (Perkin Elmer Optima 3100-RL) following a total HNO₃/Br₂/HF/HCl digestion. Silica content was determined by ICP-AES following a Na₂O₂/NaOH fusion. The mineralogical composition of pure mineral samples was determined by an X-Ray diffractometer (Bruker AXS Advance D8 with a copper cathode). The DiffracPlus EVA

software (v. 9.0) was used to identify mineral species, and the TOPAS software (v. 2.1), implementing Rietveld (1993) refinement, was used to quantify the abundance of all identified mineral species. The absolute precision of this quantification method is ± 0.5 to 1 % (Bouzahzah 2008; Raudsepp and Pani, 2003). The mineralogy was further determined by observations with a polarizing (Zeiss Axio Imager.M2m) and scanning electron (Hitachi S-3500N) microscope on polished sections including the studied powders. The chemical composition of the individual minerals (stoichiometry) was determined using an energy dispersive spectrometer (SDD, X-Max 20mm², Oxford Instruments) operated under the INCA software. The operating conditions were 20keV, ~ 100 μ A and 15 mm working distance.

The reactivity of each sulfidic mineral within the synthetic samples SL-1 to SL-5 was evaluated by using weathering cells. The leaching apparatus consisted of 100 mm diameter Buchner funnel containing 67 g (dry weight) of sample placed on a 0.45 μ m glass-fiber filter (Cruz et al. 2001; Villeneuve 2009). The samples were flushed two times a week (Monday and Thursday) with 50 mL of deionized water. Leachates were recovered, weighted and analyzed for pH, Eh and acidity using an Accumet excel XL60 dual channel pH/Ion/conductivity/DO meter. Weathering cells were maintained until a steady-state geochemical behavior was reached for each sample.

3.3 Results and discussion

3.3.1 Material characterization

Table 3.2 and 3.3 summarize the physical, chemical and mineralogical properties of the pure mineral samples. The measured G_s are close to the theoretical values for all minerals; with the exception of arsenopyrite sample which is slightly lower than 5.6 g/cm³ (theoretical value is 6 g/cm³). The chemical analyses results attest of the purity of pyrite, chalcopyrite, galena and quartz, as well as indicating a 0.5 wt.% Al content in arsenopyrite sample. The XRD results also show that pyrite, chalcopyrite, galena and quartz are almost pure. Sphalerite shows a less than 4 wt.% contamination by quartz and talc (Table 3.2). The arsenopyrite samples was 94% (by weight) pure with some contamination by albite (2 wt.%), muscovite (1.5 wt.%) and quartz (2 wt.%). The optical and scanning electron microscopies confirmed results obtained from XRD. In fact, pyrite, chalcopyrite, galena and quartz appeared as monomineralic

materials. Sphalerite is contaminated with quartz. Arsenopyrite clearly shows the presence of quartz, albite and muscovite (Figure 3.1). This contamination of arsenopyrite with silicate minerals explains the difference between the measured and theoretical G_s noticed above.

Table 3.2 – Physical and chemical properties of the pure minerals used in this study

	Pyrite (FeS ₂)	Chalcopyrite (FeCuS ₂)	Sphalerite (ZnS)	Arsenopyrite (FeAsS)	Galena (PbS)	Quartz (SiO ₂)
D10 (µm)	6.8	10.5	4.6	3.6	0.66	6.1
D50 (µm)	42.1	44	43.2	18	12.9	71.1
D90 (µm)	180	161	160	102.9	57.4	143
Theoretical G_s (g/cm ³)	5.01	4.19	4.05	6.07	7.6	2.62
Measured G_s	5	4.16	3.98	5.6	7.5	2.67
Al (wt.%)	0.02	0.05		0.52		0.1
Si (wt.%)			1			63
Ca (wt.%)	0.06	0.03	0.09	0.039		0.03
Fe (wt.%)	46.46	29.74	6.87	38.7	0.02	0.21
Mg (wt.%)			0.17			0.02
Mn (wt.%)			0.05			
Na (wt.%)	0.05	0.06				0.04
Ti (wt.%)						0.07
Ba (wt.%)						
S_{total} (wt.%)	55.87	31.23	51.89	18.3	9.93	0.16
$S_{sulfate}$ (wt.%)	0.07			0.171		
As (wt.%)				43.4	0.014	
Cu (wt.%)	0.04	30.2	0.01	0		
Pb (wt.%)		0.02	0.02	0.07	18.1	
Zn (wt.%)	0.01	0.02	83.1			

(For chemical analysis, values lesser than 0.01% are not presented)

For pure pyrite, sphalerite and arsenopyrite, the sum of chemical analyses are greater than 100% due to the high sensitivity of ICP-AES to the high concentrations of chemical elements.

3.3.2 Sulfides reactivity: kinetic test results

The following sections give comparison of the pyrite, sphalerite, chalcopyrite, arsenopyrite, and galena minerals reactivity when submitted to the kinetic test in weathering cells. Their respective reactivities are compared with respect to pH, conductivity, and acidity (Figure 3.2). For all of them, the pH remained acidic. Leachates from pyrite and arsenopyrite have a very low pH, with values as low as 1.9. This lowest pH is accompanied by a higher conductivity and acidity compared to those of chalcopyrite, galena and sphalerite. The oxidation mechanism of arsenopyrite by O₂ and Fe³⁺ is similar to those of pyrite (equation 3.5 and 3.13) but the reaction rates and acid production are different (Bernd 2007; Rimstidt et al. 1994; Nicholson and Scharer 1994). In fact, as observed in Figure 3.2, arsenopyrite appears to generate more acidity than pyrite. The acidity of leachates from arsenopyrite stabilizes at a

value of ~ 500 mg CaCO_3/L by the end of the kinetic test, when pyrite's acidity stabilizes at ~ 300 mg CaCO_3/L .

Table 3.3 – Quantitative composition of the pure mineral samples used for preparation of the standard mixtures as obtained by XRD diffraction using Rietveld refinement

Identified Mineral by XRD (wt. %)	Pure mineral samples					
	Pyrite	Chalcopyrite	Sphalerite	Arsenopyrite	Galena	Quartz
Pyrite	100					
Chalcopyrite		100				
Sphalérite			96.5			
Arsenopyrite				94.32		
Galena					100	
Quartz			1.81	2.08		100
Albite				2.1		
Muscovite				1.5		
Talc			1.68			

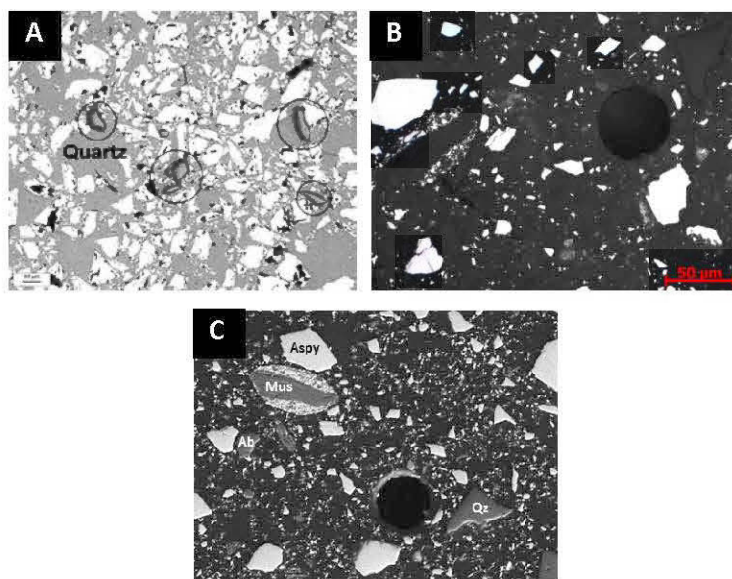
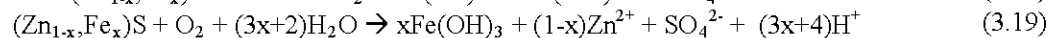
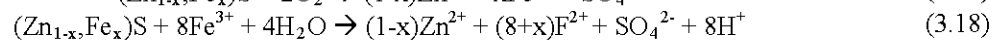
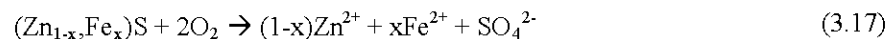


Figure 3.1 – SEM-BSE image showing mineralogy of the sphalerite (A) and arsenopyrite sample (B: optical microscopy, C: SEM-BSE, Aspy: arsenopyrite, Mus: muscovite, Ab: albite, Qz: quartz)

For leachates from sphalerite weathering cell, the pH value was maintained between 7.8 and 6.3, oscillating around 6.7 during the first 3 month of the test (84 days corresponding to 25 rinses). After the 25th rinse, the pH begins to drop fluctuating around 5.5 over the rest of the kinetic test (231 days). The resulting decrease in pH corresponding to higher acidity values

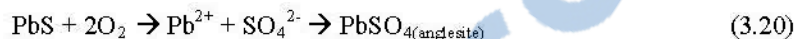
(compared to the beginning of the test) is probably due to the Fe content of sphalerite as measured by SEM-EDS in the sphalerite minerals (10 wt.%). The *equations 3.17 to 3.19* illustrate the sphalerite oxidation: during the first weeks of weathering and dissolution, iron is released (*equation 3.17*) and oxidizes to Fe^{3+} which in turn can be hydrolyzed generating acidity (*equation 3.9 and 3.10*) (Aubertin, et al. 2002; Malmström et al. 2006). Previously, Weisener et al. (2003) observed an increased reactivity of sphalerite as a function of the amount of iron which is able to substitute Zn within the sphalerite mineral structure (solid solution, $(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$). When released, iron becomes a source of AMD due to the hydrolysis reactions as showed by a general equation of sphalerite dissolution (*equation 3.19*, Dorransoro et al. 2002). Walder and Schuster (1998) pointed out that if iron substitutes for zinc, sphalerite is an acid generator in a similar way as pyrrhotite due to hydrolysis of the ferric phases.



Chalcopyrite produces slightly less acidity (average value ~ 80 mg CaCO_3/L) than the sphalerite (average value ~ 90 mg CaCO_3/L) even if the pH from chalcopyrite's leachates (pH ~ 4) is lower than that of sphalerite (pH ~ 5.5). These two minerals generate lesser acidity compared to pyrite and arsenopyrite and must be considered in the AP calculation. The analyzed acidity of leachates from arsenopyrite and sphalerite should not be affected by the NP of their silicate contents. In fact, the calculated NP by Lawrence and Scheske method (1997) are respectively 0.3 and 1.9 kg CaCO_3/t . The CIPW method proposed by the authors for mineral quantification, rightly refuted by Paktunc (1999b), has not been used. The used mineral contents are those obtained by XRD.

Galena is the lowest acidity producing mineral according to the results of this work. It is the less reactive sulfide partly due to: (a) the greater stability of its crystal structure; (b) the absence of iron which can act as oxidizing agent, and (c) the growth of low solubility minerals such as cerussite or anglesite which may encapsulate galena preventing further oxidation (Lin 1997, Bernd 2007). Jennings et al. (2000) showed that galena was not acid generating when exposed to peroxide (H_2O_2) action under very oxidizing conditions. It could be related to

the accumulation of a low solubility anglesite on the mineral surface as shown by the reactions 3.20 (Jambor and Blowes 1998; Lin 1997; Shapter et al. 2000; Jennings et al. 2000).



On the other hand, galena can produce acidity under acidic condition where it can be oxidized under Fe^{3+} action (equation 3.16, Blowes et al. 2003b) or in the carbonate-hosted mineralization (equation 3.21, Dorronsoro et al. 2002). The chalcopyrite oxidation mechanisms are similar to those of other sulfides and are not shown.

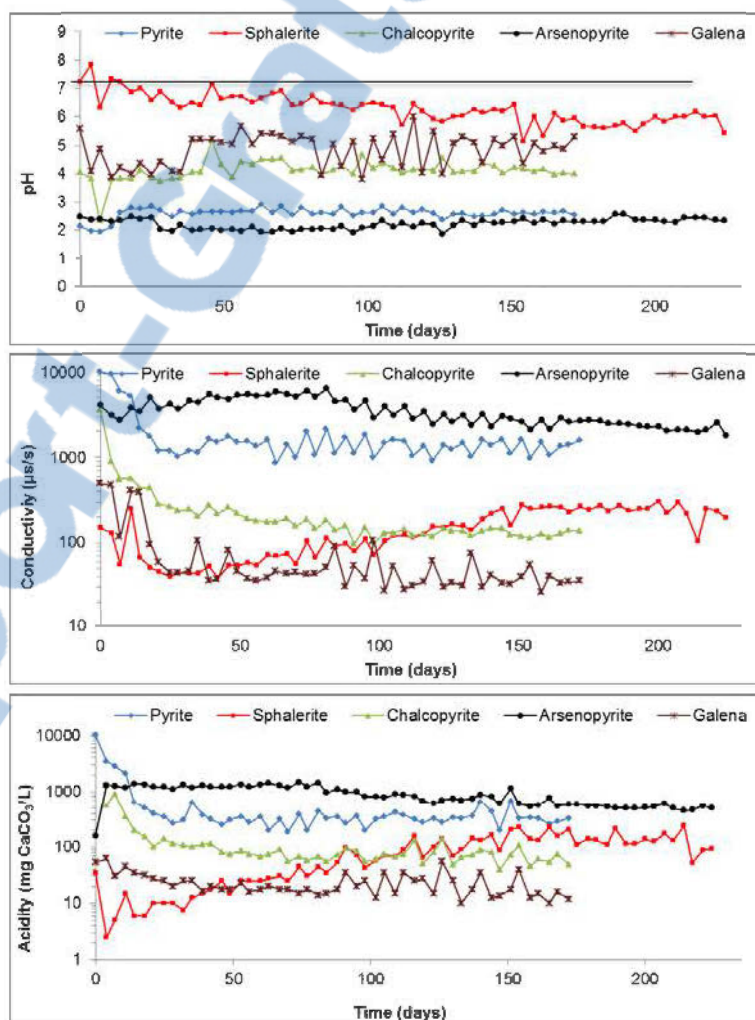


Figure 3.2 – Evolution of pH, conductivity, and acidity recorded during the kinetic test

Paktunc's AP modification

The simplified equation of Paktunc is :

$$AP = \sum_{i=1}^k \alpha X_s \quad (3.22)$$

Where $\alpha = (n_s 98 \times 10) / W_s$). The calculated α is 16.35 for pyrite, 11.16 for pyrrhotite, 10.69 for chalcopyrite, 10.07 for sphalerite, 6.02 for arsenopyrite, and 4.01 for galena. As we can see, the α parameter for sphalerite (and chalcopyrite) is greater than arsenopyrite, which means, for instance, that the calculated AP for 10 wt. % sphalerite (100.7 kg CaCO_3/t) is greater than that of 10 wt. % arsenopyrite (60.2 kg CaCO_3/t). However, the kinetic test results show that arsenopyrite generates much more acidity than sphalerite when exposed in similar oxidation conditions. Pyrite, sphalerite, chalcopyrite, arsenopyrite and galena can produce acidity at variable levels as demonstrated above. Then, to improve *equation 3.22* and overcome the AP overestimation of some base-metal sulfides, a calculation is attempted to suggest a relative reactivity factor (r) based on acidity production rate for chalcopyrite, sphalerite, arsenopyrite and galena compared to pyrite and pyrrhotite for which r is arbitrarily fixed to 1. To do this, we used the average of the total acidity produced by each sulfide (the considered values are those after the 5th week when the rate of acidity production stabilized, Table 3.4). The calculated r is 0.23 for chalcopyrite, 0.26 for sphalerite, 2.54 for arsenopyrite and 0.06 for galena. The *equation 3.22* becomes:

$$AP = \sum_{i=1}^k r_i \alpha X_s \quad (3.23)$$

Where X_s is the amount of sulfide mineral s (wt. %) in the sample. It's easily calculated using the ICP-AES chemical analyses assuming that Cu is only expressed as chalcopyrite, Zn as sphalerite, As as arsenopyrite and Pb as galena (most usual polymetallic paragenesis). This assumption should be confirmed by microscopic observation. The X_s can be calculated as following:

$$X_s = 100 \left(\frac{A_{\text{element}}}{B_s} \right) \quad (3.24)$$

Where A_{element} is the content of Cu, As, Zn and Pb in the sample obtained by chemical analysis (ICP-AES), B_s is the theoretical (e.g. webmineral.com source) or analyzed (SEM-EDS or

microprobe) content of Cu, As, Zn and Pb respectively in the chalcopyrite, arsenopyrite, sphalerite and galena. So, if for example Cu=1wt. %, chalcopyrite in the sample is $100(1/34.63) = 2.9$ wt. %. Pyrite is calculated from total sulfur (S_{total}) content after subtracting the S related to chalcopyrite, (and arsenopyrite, sphalerite, galena if present. For instance, if chalcopyrite content is 2.9 wt. % and S_{total} is 4 wt. %, then pyrite content is $100((4 - (34.94 \times 0.029))/53.45) = 5.6$ wt.%). If the sample contains pyrrhotite and pyrite, these two iron sulfides must be calculated from total S content after subtracting the S related to all other sulfides occurring in the sample and by using the ratio of these two minerals using XRD results. For example, if chalcopyrite content is 2.9 wt. %, S_{total} is 4 wt.%, and XRD gives 5.5 wt.% for pyrite and 1wt.% for pyrrhotite, then the resulting iron sulfide S proportion is 85% for pyrite and 15% for pyrrhotite, which gives 4.7 wt.% for pyrite ($100(((4-1)*0.85)/53.45)$) and 1.2 wt.% for pyrrhotite ($100(((4-1)*0.15)/37.67)$).

Table 3.4 – Calculated reactivity factor of sphalerite, chalcopyrite, arsenopyrite, and galena

Mineral	Acidity* average (mg CaCO ₃ /L)	<i>r</i>	
Pyrite	341	1	
Sphalerite	89	0.26	=(89*1)/341
Chalcopyrite	80	0.23	=(80*1)/341
Arsenopyrite	866	2.54	=(866*1)/341
Galena	21	0.06	=(21*1)/341

To illustrate the importance of the modification of the mineralogical AP calculation proposed in this paper, AP is tentatively calculated for two samples A and B (Table 3.5). Their mineralogical composition was determined thanks to the combination of XRD analysis and data reconciliation with the chemical analyses (Mermillod-Blondin et al. 2011). The MAP for sample A calculated on the basis on the total sulfur of the sample assuming that it occurs as pyrite is 241 (kg CaCO₃/t) and the original Paktunc's AP is 244 (kg CaCO₃/t) and the modified Paktunc AP is 227 (kg CaCO₃/t). The difference between the original and the modified Paktunc AP is not significant because it is related to the small amount of sphalerite and chalcopyrite that occur within the sample and does not affect the sample classification according to Ferguson and Morin (1991) AGP classification criterion. For the sample B, the difference between the calculated AP with the original Paktunc (231 kg CaCO₃/t) and the modified Paktunc (344 kg CaCO₃/t) is more significant due to the high content of the

arsenopyrite. The sample B is clearly non-acid generating according to the original Paktunc calculation (NNP=28 kg CaCO₃/t), but it is acid-generating according to the modified Paktunc calculation (NNP= -85 kg CaCO₃/t). The NNP of the Sample B based on the total sulfur is 27 kg CaCO₃/t which is 3 times smaller than the modified Paktunc value (-85 kg CaCO₃/t).

Table 3.5 – Influence of the AP calculation in the sample classification and AMD prediction

	Sample A			Sample B		
	Mineral (wt. %)	Individual AP (kg CaCO ₃ /t)		Mineral (wt. %)	Individual AP (kg CaCO ₃ /t)	
		Paktunc	Modified Paktunc		Paktunc	Modified Paktunc
Pyrite	12.4	207	207	8	133	131
Pyrrhotite	1.3	15	15	1.5	17	17
chalcopyrite	1.5	16	3.8	0.5	5.5	1.2
Sphalerite	0.6	6	1.6			
Arsenopyrite				12.3	75.5	188
Calcite	24.1			25.9		
Albite				2.5		
Muscovite				3.5		
Orthoclase				3.9		
Quartz	60.1			41.9		
Total	100			100		
AP		244	227		231	344
NP (Paktunc 1999)		241			259	
NNP (=NP-AP)		-3.2	14		28	-85
NNP classification		Uncertain	Uncertain		Not-Acid G.	Acid G.
S _{total} (ICP-AES)	7.7			7.4		
MAP	241			232		
NNP (=NP-MAP)	0			27		
NNP classification	Uncertain			Not-Acid G.		

(AP, NP, and NNP are in kg CaCO₃/t; for NNP>20 kg CaCO₃/t the sample is not-acid generating; for -20<NNP<20 kg CaCO₃/t, the acid generating potential of the material is uncertain; for NNP<20 kg CaCO₃/t, the sample is acid generating.

3.3 Conclusions

The calculation of the acid-generating potential by the mineralogical method of Paktunc takes into account only pyrite and pyrrhotite. It is demonstrated in this work that other common sulfide minerals, when exposed to chemical oxidation by O₂, H₂O and Fe³⁺ can also generate acidity and must be taken in the AGP calculation. So, a modified AP equation of Paktunc taking into account other sulfides than pyrite and pyrrhotite is proposed (*equation 3.23*) in

order to overcome the chemical AP overestimation (*equation 3.1*) if significant quantities of non-sulfide sulfur species are present. The mineralogical AP method requires the knowledge of detailed and precise sample mineralogy.

Another important aspect that is widely discussed in the literature (not studied in this work) is the galvanic interactions. When sulfides minerals occur together in the same sample (e.g. mine tailings) and come physically in contact in an aqueous electrolyte, galvanic interactions can take place and enhance their oxidation rates (Bruckard et al. 2001; Cruz et al. 2005; Kwong et al., 2003; Tong et al 2009; Urbano et al. 2007). In fact, it has been noted that sphalerite, bornite, chalcopyrite in contact with pyrite can oxidize at a much faster rate (Payant et al. 2012; Lundström et al. 2012). Moradi and Monhemius (2011) have observed that galena dissolves more rapidly than what would be expected in the presence of sphalerite. These galvanic reactions tend to increase with increasing sulfide content and diversity as well as the concentrations of Fe^{+3} which is a strongly oxidizing agent frequently found in AMD environment (Liu et al. 2008). The oxidation order of sulfides by galvanic interaction is Galena < Pyrrhotite < Pentlandite < Sphalerite < Chalcopyrite < Pyrite (Lundström et al. 2012; Payant et al. 2012).

Acknowledgments

This work was supported through funds coming from the Canada Research Chair on Integrated mine waste management and the NSERC Industrial chair Polytechnique-UQAT on mining environment. Some financial support was also brought by the UQAT foundation (FUQAT) and the International Research Chairs Initiative (IDRC). Authors are also grateful to the “Unité de Recherche et de Service en Technologie Minérale” personnel for the technical assistance.

References

- Abratis, P.K., Patrick, R.A.D. and Vaughan, D.J. (2004). Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. *International Journal of Mineral Processing* 74, 41-59.
- Aubertin, M., Bussière, B. and Bernier, L. (2002). *Environnement et gestion des résidus miniers*. Presses Internationales de Polytechnique, Corporation de l'École Polytechnique de Montréal, Montréal. Manuel sur cédérom.

- Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A.-M. and Archambeault, M. (2004). Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environmental Geology*, 46, 1086-1101.
- Bernd G. L. (2007) Sulfidic mine wastes. In: *Mine Wastes, characterization, treatment and environmental impacts*. Springer, 2nd Ed. 304p. ISBN-13 978-3-540-48629-9
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J. and Jurjovec, J. (2003a). Chapter 5. Mill tailings: hydrogeology and geochemistry. *Environmental aspects of mine wastes*. J. L. Jambor, D. W. Blowes et A. I. M. Ritchie, series editors. Vancouver, B.C., Mineral Association of Canada. 31.
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L. and Weisener, C.G. (2003b). The geochemistry of acid mine drainage. Chapter 9.05 of the *Treatise on geochemistry*, Holland, H.D. and Turekian, K.K. (eds.), Elsevier, ISBN: 0-08-043751-6, Elsevier Ltd., p.149-204.
- Bruckard, W.J., Sparrow, G.J., Woodcock, J.T. (2011). A review of the effects of the grinding environment on the flotation of copper sulphides. *International Journal of Mineral Processing* 100, 1–13, doi:10.1016/j.minpro.2011.04.001
- Bussière, B., Aubertin, M., Zagury, G.J., Potvin, P., Benzaazoua, M., (2005) Principaux défis et pistes de solution pour la restauration des aires d'entreposage de rejets miniers abandonnées. *Symposium 2005 sur l'environnement et les mines*. Rouyn-Noranda.
- Bussière, B., 2007. Colloquium (2004) Hydro-geotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geo-environmental disposal approaches. *Canadian Geotechnical Journal* 44(9): 1019–1052.
- Bouzaah, H., Califice, A., Benzaazoua, M., Mermillod-Blondin, R., & Pirard, E., (2008). Modal analysis of mineral blends using optical image analysis versus X-ray diffraction, 9th International Congress for Applied Mineralogy, Brisbane, QLD, 8 - 10 September 2008
- Cruz, R., Bertrand, V., Monroy, M., Gonzalez, I., (2001). Effect of sulphide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi-tool approach. *Applied Geochemistry* (16) 803-819.
- Cruz, R., Luna-Sanchez, R.M., Lapidus, G.T., Gonzalez, I., Monroy, M., (2005). An experimental strategy to determine galvanic interactions affecting the reactivity of sulfide mineral concentrates. *Hydrometallurgy* 78 (3–4), 198–208.
- Dold B. (2005). Basic Concepts of Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Waste. XXIV Curso, Latinoamericano de Metalogenia (UNESCO-SEG) "Mineralogía, geoquímica y geomicrobiología para el manejo ambiental de desechos mineros". Agosto – Septiembre, Lima, Perú
- Dorransoro C., Martín F., Ortíz I., García I., Simón M., Aguilar J., Fernández E. and Fernández J. (2002). Migration of trace elements from pyrite tailing in carbonate soils. *Journal of Environmental Quality*. 31, n° 3: 829-835

- Ferguson, K.D. and Morin, K.A. (1991). The prediction of acid rock drainage - Lessons from the data base. Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Montréal, Canada, 3, 83-106
- Fishbein, L. (1981). Sources, transport and alterations of metal compounds: an overview. I. Arsenic, beryllium, cadmium, chromium, and nickel. *Environ Health Perspect.* 40, 43-64.
- Jennings, S.R., D.J. Dollhopf, and W.P. Inskip. (2000). Acid production from sulfide minerals using hydrogen peroxide weathering. *Applied Geochemistry.* 15:235-243.
- Jambor, J.L. and Blowes, D.W. (1998): Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine waste. In: Cabri, L. J. and Vaughan, D.J. (eds.): *Short Course Handbook on Ore and Environmental Mineralogy.* Mineralogical Association of Canada, Nepean, v. 27, p. 367-401.
- Janzen, M.P., Nicholson, R.V. and Scharer, J.M. (2000). Pyrrhotite reaction kinetics: reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (9), 1511-1522.
- Kwong, Y.T.J. (1993). Prediction and prevention of acid rock drainage from a geological and mineralogical perspective. MEND Report 1.32.1, CANMET, Ottawa), 47p.
- Kwong, Y.T.J., Ferguson, K.D., (1997). Mineralogical changes during NP determinations and their implications. In: Proc. 4th Int. Conf. on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, Canada. 31 May-6 June 1997. Vol. 1. Mine Environment Neutral Drainage, Nat. Resour. Canada, Ottawa, ON. pp. 435-447
- Kwong, Y.T.J., Swerhone, G.W., Lawrence, J.R., (2003). Galvanic sulphide oxidation as a metal-leaching mechanism and its environmental implications. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 3, 337-343.
- Lapakko, K., (1994). Evaluation of neutralization potential determination for metal waste and a proposed alternative. Proceedings of the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and 3rd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburgh, 1 : 129-137.
- Lawrence, R.W., Scheske, M., (1997). A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. *Environmental Geology* (Berlin) 32:100-106.
- Lawrence, R.W., Wang, Y., (1996). Determination of neutralizing potential for acid rock drainage prediction. MEND/NEDEM report 1.16.3, Canadian Centre for Mineral and Energy Technology, Ottawa, Canada.
- Lawrence, R.W., Wang, Y., (1997). Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. p. 451-464. In Proc. 4th Int. Conf. on Acid Rock

- Drainage, Vancouver, BC, Canada. 31 May-6 June 1997. Vol. 1. pp.449-464, Mine Environment Neutral Drainage, Nat. Resour. Canada, Ottawa, ON.
- Lowson R. T. (1982) Aqueous pyrite oxidation by molecular oxygen. *Chemical Reviews*. 82(5), 461–497.
- Li, M.G. (1997). Neutralization Potential Versus Observed Mineral Dissolution in Humidity Cell Tests for Louvicourt Tailings. Proc. of the 4th ICARD, Vancouver, Canada.
- Lin Z. (1997). Mineralogical and chemical characterization of wastes from a sulfuric acid industry in Falun Sweden. *Environmental Geology*. 30, 153–162.
- Liu, Q., Li, H., Zhou, L., (2008). Galvanic interactions between metal sulfide minerals in a flowing system: Implications for mines environmental restoration. *Applied Geochemistry*, 23, 2316–2323, doi:10.1016/j.apgeochem.2008.02.024
- Lu, L., Wang, R., Chen, F., Xue, J., Zhang, P and Lu, J. (2005). Element mobility during pyrite weathering: implications for acid and heavy metal pollution at mining-impacted sites. *Environmental Geology* 49, 82-89.
- Lundström, M., Liipo, J., Aromaa, J., (2012). *International Journal of Mineral Processing*, 102–103, 13–18, doi:10.1016/j.minpro.2011.11.005
- Malmström, M.E., Gleisner, M. and Herbert, R.B. (2006). Element discharge from pyretic mine tailings at limited oxygen availability in column experiments. *Applied geochemistry* 21, 184-202.
- McGuire, M.M., Banfield, J.F. and Hamers, R.J. (2001). Quantitative determination of elemental sulfur at the arsenopyrite surface after oxidation by ferric iron: mechanistic implications. *Geochemical Transactions* 4, doi: 10.1039/b104111h.
- Mermillod-Blondin, R., M. Benzaazoua, M., Kongolo, M., de Donato, P., Bussière, B., Marion P. (2011). Development and Calibration of a Quantitative, Automated Mineralogical Assessment Method Based on SEM-EDS and Image Analysis: Application for Fine Tailings *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 10, No.12, pp.1111-1130
- Moradi, S., Monhemius, A.J. (2011). Mixed sulphide–oxide lead and zinc ores: Problems and solutions *Minerals Engineering* 24, 1062–1076, doi:10.1016/j.mineng.2011.05.014
- Nicholson, R.V. and Scharer, J.M. (1994). Laboratory studies of pyrrhotite oxidation kinetics. In: Alpers, C.N., Blowes, D.W. (Eds.), *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. ACS Symposium Series, vol. 550, pp. 14–30. Washington, DC.
- Nordstrom, D. K. and Alpers, C. N. (1999). Geochemistry of acid mine waters. In *The environmental Geochemistry of mineral deposits Part A: Processes, Techniques, and Health Issues*. G. S. Plumlee and M. J. Logsdon, Society of Economic Geologists. 6A: 133-160.

- Paktunc, A. D. (1999a). Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. *Environmental Geology* 39 :2, 103-112.
- Paktunc, A. D. (1999b). Discussion of “A method to calculate the neutralization potential of mining wastes” by Lawrence and Scheske. *Environmental Geology*, 38, 82-84.
- Payant, R., Rosenblum, F., Nessel, J.E. Finch, J.A., (2012). The self-heating of sulfides: Galvanic effects. *Minerals Engineering* 26, 57–63, doi:10.1016/j.mineng.2011.10.019
- Plante B., Bussière B., Benzaazoua M., (2012). Static tests response on 5 Canadian hard rock mine tailings with low net acid-generating potentials. *Journal of Geochemical Exploration*, Volume 114, March 2012, Pages 57–69
- Plumlee, G. S. and Logsdon, M.J. (Eds.) (1999): The environmental geochemistry of ore deposits. Part A: Processes, techniques, and health issues. *Reviews in Economic Geology*, v. 6A.
- Rietveld, H.M., 1993. The Rietveld Method. Young, R.A. (Editor), Oxford University Press.
- Raudsepp, M., and Pani, A., (2003). Application of Rietveld analysis to environmental mineralogy, in *Environmental Aspects of Mine Wastes*(eds: J L Jambor, D W Blowes and A I M Ritchie).
- Rimstidt, J.D., Chermak, J.A. and Gagen, P.M. (1994). Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite and Arsenopyrite with Fe(III) in acidic solutions. In *Environmental geochemistry of sulphide oxidation*, Vol. 550 (Alpers, C.N. and Blowes, D.W., eds.) .American Chemical Society, Washington, D.C.
- Rimstidt, J.D. and Vaughan, D.J. (2003). Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Goechimica et Cosmochimica Acta* 67 (5), 873-880.
- Ritchie, A.I.M. (1994): The waste-rock environment. In: Jambor, J.L. and Blowes, D.W. (eds.): *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Waste*. Mineralogical Association of Canada, Nepean, v. 22, p. 133-161.
- Shapter J. G., Brooker M. H., and Skinner W. M. (2000). Observation of oxidation of galena using Raman spectroscopy. *International Journal of Mineral Processing*. 60, 199–211.
- Skousen, J., Renton, J., Brown, H., Evans, P., Leavitt, B., Brady, K., Cohen, L., Ziemkiewicz, P., (1997). Neutralization potential of overburden samples containing siderite. *J. Environ. Qual.* 26: 673-681.
- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R., Smith, R.M., (1978). Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils. EPA-600/2-78-054. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC.

- Stewart, W.A., Miller, S.D., Smart, R., (2006). Advances in acid Rock drainage (ARD) Characterization of mine wates. 7th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), March 26-30, 2006, St. Louis MO. R.I. Barnhisel (ed.) Published by the American Society of Mining and Reclamation (ASMR), 3134 Montavesta Road, Lexington, KY 40502
- Tong, L.L., Jiang, M.F., Yang H.Y., Yu J., Fan, Y.J., Zhang, Y., (2009). Dynamic corrosion of copper-nickel sulfide by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China 19, 438-445
- Urbano, G., Meléndez, A.M., Reyes, V.E., Veloz, M.A., González, I., (2007) Galvanic interactions between galena–sphalerite and their reactivity, International Journal of Mineral Processing, 82, 148–155
- Villeneuve, M., Bussière, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M., (2009). Assessment of interpretation methods for kinetic tests performed on tailings having a low acid generating potential. 8th ICARD, June 23-26, 2009, Skellefteå, Sweden
- Walder, I. and Schuster, P. (1998): Acid Rock Drainage. In: SARB Consulting, Inc. Environmental geochemistry of ore deposits and mining activities. Short course Notes, Albuquerque, New Mexico,
- Walker, F.P., Schreiber, M.E. and Rimstidt, J.D., (2006) Kinetics of arsenopyrite oxidative dissolution by oxygen. *Geochimica et Cosmochimic Acta* 70, 1668–1676.
- Weber, P.A., Thomas, J.E., Skinner, W.M., and Smart, R.St.C., (2005). A methodology to determine the acid-neutralization capacity of rock samples. *The Canadian Mineralogist* 43, 1183-1192.
- Webmineral.com : <http://webmineral.com>
- Weisener C.G., Smart R.St.C. and Gerson A. (2003). Spectroscopic characterisation of leached sphalerite surfaces as a function of temperature at pH1. *Geochimica et Cosmochimic Acta* 67:823–830.

CHAPITRE 4

ASTM NORMALIZED HUMIDITY CELL KINETIC TEST: PROTOCOL IMPROVEMENTS FOR OPTIMAL SULFIDE TAILINGS REACTIVITY

Cet article a été soumis à la revue *Mine Water and the Environment* en avril 2013

Auteurs

Hassan Bouzahzah¹, Mostafa Benzaazoua¹, Bruno Bussiere¹, Benoit Plante¹

¹Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, 445 boul. de l'Université, Rouyn-Noranda, Québec, J9X 5E4, Canada,

Abstract

The most widely used methods to assess acid mine drainage (AMD) are static and kinetic testing. Static tests are required to predict rapidly acid-generating potential (AGP) for a given mine waste. However, the prediction they provide is sometimes uncertain, which makes the use of kinetic tests necessary to state on the AGP. In fact, kinetic tests provide the relative rates of acid generation and neutralization reactions, the lag time to AMD onset, drainage chemistry, and the resulting effluent loadings. The humidity cell (HC) kinetic method is the widely used kinetic test to assess AGP and the only one normalized by the American Society for Testing and Materials (ASTM). HC test results can be influenced by complete drying of the sample or by a long water saturation step during weekly cycles, which significantly reduce the sulfide oxidation rates leading to erroneous interpretations. The paper investigates a protocol modification of the HC which consists of keeping the sample permanently at an optimal degree of saturation, between 40% and 60%, corresponding to maximal sulfide reactivity, as demonstrated in the literature. For this purpose, two mine tailings with different acid-generating potentials were submitted to both modified and standard ASTM HC protocols. The influence of the thickness and the porosity of the sample into the HC were also investigated. The results obtained clearly showed that, for a given sample, the oxidation rate under the modified ASTM protocol was higher compared to the standard ASTM protocol. The HC standard protocol underestimated the tailings reactivity due to an excessive drying of the sample. On the

other hand, when the porosity of the sample decreased, and its thickness increased, the difference between the standard and the modified HC protocol results decreased. These differences were more significant when the sample was more acid-generating.

Keywords: Acid mine drainage, kinetic test, prediction, ASTM humidity cells, oxidation rates, sulfate production

4.1 Introduction

The mining industry generates large amounts of tailings that often contain sulfide minerals. When exposed to the atmospheric water and oxygen actions, some tailings are weathered producing acidity accompanied by enhanced metal release. These acid and metal-loaded effluents, called acid mine drainage (AMD), represent a major environmental problem facing the mining industry worldwide (e.g. Kleinmann et al., 1981). Static tests (also called Acid Base Accounting tests or ABA) are frequently used as a primary diagnosis method to assess the AGP and classify materials as acid generating, non-acid generating, or uncertain. When AGP of a given material is uncertain, kinetic tests becomes necessary (i) to provide a direct estimation of relative acid generation and neutralization rates under fully oxygenated conditions, and (ii) to better understand the geochemical behavior of tailings regarding metal solubilization and leaching.

The most commonly used kinetic tests for AMD characterization are laboratory column tests, humidity cells tests and field-based pad tests (Bowell et al. 2006; Frostad et al. 2002; Lapakko and White 2000; Lawrence 1990; MEND 2009; Price 1997; Plante 2012; Sapsford et al. 2009). Column and humidity cells kinetic tests are based on the alteration of mine wastes under laboratory controlled conditions simulating intense weathering conditions to evaluate their long term environmental behavior. Humidity cells becomes thus a well adapted kinetic test to supplement static ABA testing; they are widely used to estimate weathering rates in order to predict the depletion of acid generation (AP) and neutralization potential (NP), and the lag time to the onset of AMD (Benzaazoua et al. 2001, 2004; Frostad et al. 2002; Villeneuve 2004, Villeneuve et al. 2003; 2009).

Previous laboratory work had shown contradictory results on AGP prediction for the same tailings depending on the type of kinetic test used. Benzaazoua et al. (2008) noticed some reactivity inhibition when tailings sample were submitted to the normalized ASTM humidity cell. The authors reported that the leachate's pH remained neutral over 364 days

corresponding to 52 cycles (Figure 4.1), while Demers et al. 2008 noticed that the same sample submitted to a column kinetic test became acidic after 380 days, which corresponds to only 10 cycles as showed in Figure 4.1. Sapsford et al. (2009) tested a crushed waste rock (100% passing 5 mm) in an aerated ASTM humidity cell kinetic test in duplicate. They showed that the calculated sulfate release rate (mg/kg/cycle) from the two cells displayed very different results. The authors found that the aeration system of one of the cells malfunctioned, leading to a much drier condition than the other cell during the test. This had the effect of reducing the quantity of water required to sustain pyrite oxidation. Howell et al. (2006) observed the same phenomenon when analyzing weathering of Volcanogenic Massive Sulfide material (crushed to 100% passing 5 mm) on two replicated humidity cells (HC). The difference in terms of sulfate release rates between the two HC tests were attributed to an excessive drying in one cell that was thought to be due to an increase in air-flow through it. The results obtained suggest that the complete drying of the materials in the cells during weekly cycles can inhibit pyrite oxidation rates by removing interstitial water. Frostad et al. (2002) evaluated five laboratory kinetic test protocols (standard humidity cells, non-aerated cells, tall cells, shaken cells, and NP depletion columns) by comparing the sulfate release and NP depletion rates related to each test. Based on their results, the authors reported that the standard humidity cell set-up creates an unnatural oxidizing environment leading to extreme wetting and drying cycles, and therefore produced inconsistent results. Howell et al. (2006) also provided evidence that kinetic test results can be influenced by internal factors (particle size, mineralogy, solution/mineral interaction within the cell induced by biotic and abiotic interactions) in the sample being tested and by external factors related to testing conditions such as aeration degree, sample weight, flushing frequency, and the duration of the test. The internal processes and the extent of aeration appear to have significant impact on the mineral species leaching rates.

Moreover, Gosselin et al. (2007), Hamdi (2011), and Demers et al. (2009) conducted sulfide reactivity measurements (K_r : reactivity rate coefficient) on diverse tailings based on the oxygen consumption tests. The authors showed that the reactive tailings consume more oxygen than the less reactive one and showed that for a given tailings, the K_r is low when S_r is $\leq 20\%$ and $\geq 80\%$. K_r reach a maximum for S_r values between 20% and 80% allowing a more important sulfide oxidation, especially around $S_r = 50\%$ (Gosselin et al. 2007; Hamdi 2011). Martin et al. (2006) showed that tailing's reactivity (K_r) is

influenced by S_r and by in situ porosity (n). A lower S_r or a higher n may lead to an increase of the oxygen fluxes (or O_2 consumption) toward the reactive tailings, which causes the increase of the AMD production rate. In summary, a high degree of saturation ($S_r > 85\%$) of a given tailings reduces the oxygen availability and sulfide oxidation (Hornberger and Brady 1998; Mbonimpa et al. 2003; Ouangrawa et al. 2009) while a low degree of saturation ($S_r < 20\%$) reduces the water availability required for the optimal oxidation reactions (Godbout et al. 2010).

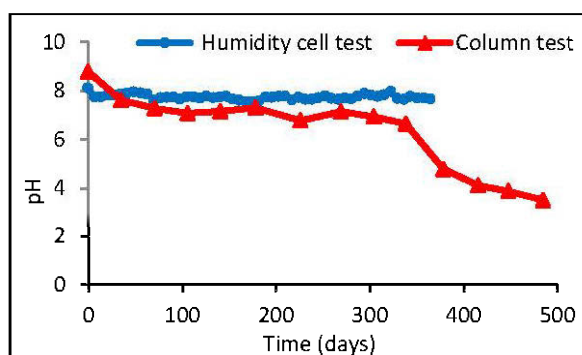


Figure 4.1 – Evolution of leachates pH for the same sample submitted to column and humidity cell kinetic test (after Benzaazoua et al. 2008; Demers et al. 2008)

Based on these findings, the present study focuses specifically on the humidity cell testing procedure, the only one normalized by ASTM and the most widely used method for AMD prediction (Benzaazoua et al. 2001, 2004; Sapsford et al. 2009; MEND 2009; Morin et Hutt 1998; Plante et al. 2011; Villeneuve et al. 2003, 2009). This study aims at investigating some modifications of the ASTM humidity cell procedure to be more adapted to mill tailings that are often characterized by a fine particle size distribution ($< 200\mu\text{m}$). The main objective of the paper is to suggest a modification to the standard ASTM protocol (ASTM D5744-07, option A) consisting of maintaining the sample permanently at a degree of saturation (S_r) between 40% and 60% during the 7-day duration of the HC cycles. The influence of the thickness and the porosity of the sample into the HC were also investigated. Hence, the paper will quantitatively show the influence of the saturation, initial porosity and sample thickness on the oxidation rate and then the HC results.

4.2 Materials and methods

4.2.1 Materials

Two mine tailings, named herein A and B were selected for this study. Both tailings come from the Abitibi region in Québec province (Canada). Tailings A, which is recognized as being highly acid generating, comes from a Cu-Zn mine, while tailings B comes from a Cu-Zn-Au-Ag mine. The two mine tailings were sampled in the non-oxidized zone in each corresponding impoundments (1 m deep). After sampling, both tailings were placed immediately in containers and flooded with deionized water to prevent sulfide oxidation during transport and lab storage.

4.2.2 Methods

4.2.2.1 Material characterization

The specific gravity (G_s) of the tailings samples was determined with a Micromeritics helium pycnometer. The particle size distribution was determined using a Malvern Mastersizer laser particle size analyzer. The chemical analysis was performed using acid digestion ($\text{HNO}_3/\text{Br}_2/\text{HF}/\text{HCl}$) followed by ICP-AES analysis for over 20 elements. Silica is partially evaporated during the digestion procedure and therefore is not reported in this study. Sulfide sulfur was determined by subtracting the sulfate sulfur (determined by a 40% HCl extraction; method adapted from Sobek et al. 1978) from the total sulfur. Analysis of total sulfur and total inorganic carbon was also performed by induction furnace (ELTRA 2000-CS).

The mineralogical characterization of the tested tailings was determined with X-ray diffraction (XRD) using a Bruker AXS D8 advance X-ray diffractometer equipped with a copper anticathode, scanning over a diffraction angle (2θ) range from 5° to 60° . Scan settings were 0.005° 2θ step size and 1 s counting time per step. The DiffracPlus EVA software (v.9.0 rel. 2003) was used to identify mineral species and the TOPAS software (v 2.1) implementing Rietveld refinement was used to quantify the abundance of all identified mineral species. The absolute precision of this quantification method is of the order of ± 0.5 to 1% per cent (Bouzahzah et al. 2008; Raudsepp and Pani, 2003; Mermillod-Blondin 2005).

The samples mineralogy was more deeply investigated by optical microscopy analysis. Polished sections prepared with bulk samples (impregnated in epoxy resin) were observed by reflected light microscopy. Scanning electron microscope (SEM) observations using

backscattered electrons (BSE) were achieved on a Hitachi S-3500N microscope equipped with an X-ray energy dispersive spectrometer (EDS; Silicon drift spectrometer X-Max 20 mm²) with INCA platform (450 Energy). The operating conditions were 20 keV, ~ 100 μ A and 15 mm working distance.

For AGP assessment using ABA test, a Sobek et al. (1978) test modified by Lawrence and Wang (1997) was used where NP and AP are expressed in kilograms of CaCO₃ equivalent per tonne of sample. The Net Neutralization Potential (NNP) is used to predict the AGP by subtracting AP from the NP (Miller et al. 1991; Ferguson and Morin 1991; Weber et al. 2004). If the NNP value is higher than 20 kg CaCO₃/t, the sample is considered not acid generating, if NNP is lower than -20 kg CaCO₃/t, the sample is considered acid generating, and finally, if the NNP is between -20 kg and 20 kg CaCO₃/t, the sample is uncertain regarding its AGP.

4.2.2.2 Kinetic tests

The kinetic apparatus and procedures used in this study are based on the HC device and protocols described in ASTM D5744-07 (option A; 2007). The size and shape of the HC vary whether the sample is coarse waste rocks or fine tailings. For the mine tailings that are studied in this work, the HC tests are performed in a Plexiglas chamber that provides air input and output. The cells have an inside diameter of 20.3 cm and a height of 10.2 cm. Approximately 1 kg (dry weight) of sample is placed in the humidity cell on a perforated plate covered with two geotextile layers (as filter) to prevent fine particles loss during the test. The geotextile layer is chemically inert and is porous enough for easy flow of leachate while retaining the sample.

The standard ASTM kinetic test consists of a weekly drying-wetting cycle to ensure sulfide oxidation reactions. The first 3 days of the cycle correspond to the dry period during which dry air is blown over the sample to ensure sufficient oxygen availability so that reaction rates are not limited. ASTM recommends a wide range of airflows between 1 to 10 L/min. The next 3-day period is the "wet" step of the testing cycle, when air is first pumped through a humidifier unit supplying water-saturated air and then injected into the cell. On the seventh day, the sample is flushed by adding a fixed volume of deionized water (0.5 to 1 L) to the top of the cell. The purpose of the weekly leaching is to wash out all weathering reaction products that have accumulated in the cell during the week (Usher et al. 2003). The standard ASTM methodology suggests a minimum period

of 20 weeks for testing. The duration of the humidity cell test is usually at least 40 weeks, or until the rates of sulfate generation and metal leaching stabilize for at least 5 weeks (Sapsford et al. 2009, Usher et al. 2003).

For both tested tailings A and B, the kinetic tests were performed according to the HC set-up schematized in Figure 4.2 to investigate the influence of (1) the weekly drying-wetting cycle, (2) the sample porosity, and (3) the thickness of sample on reactivity. All test set-up and operatory condition details are summarized in Table 4.1. For the three studied parameters and for each tailings sample, two humidity cells were set up in parallel: the first cell was handled using the standard ASTM protocol described above, while the second cell was submitted to a modified protocol. The protocol modification consisted of keeping the sample at S_r values between 40 % and 60 %, recognized as the optimal range of saturation allowing a maximum sample reactivity (Bouzahzah et al. 2010, 2012; Gosselin et al. 2007; Hamdi 2011; Demers et al., 2009; Martin et al., 2006; Mbonimpa et al., 2003).

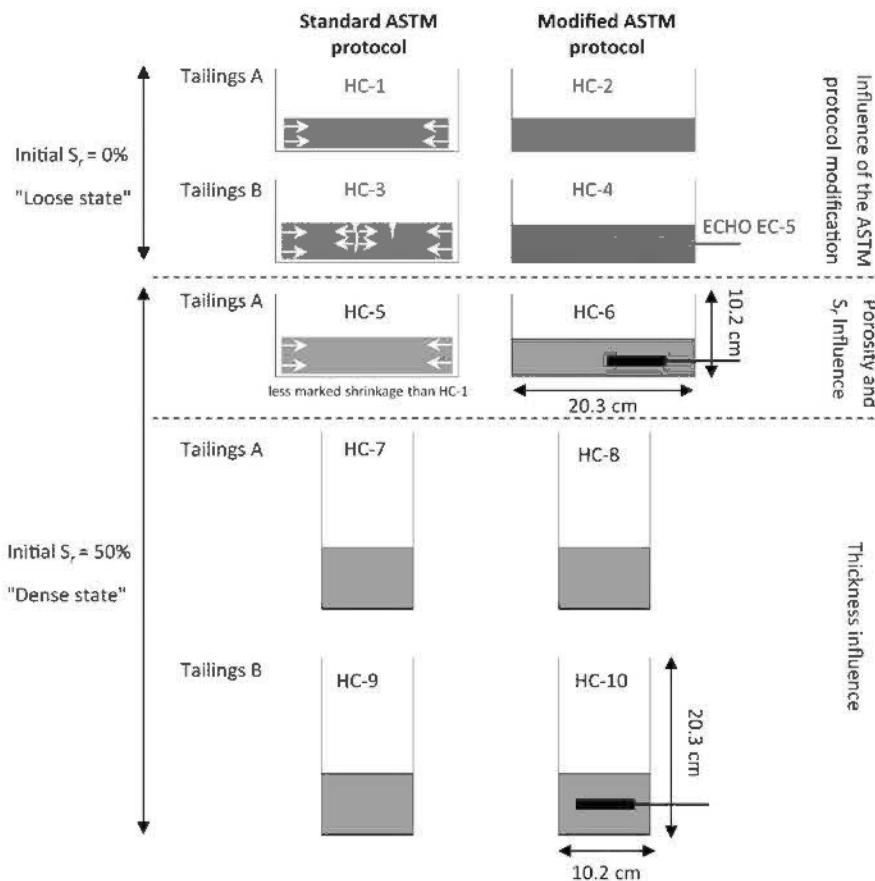


Figure 4.2 – Schematic representation and summary of humidity cell test set-ups (ECHO EC-5 is the humidity sensor)

Table 4.1 – Summary of kinetic test set-ups and operatory conditions adopted for the HC tests

Description	HC-1	HC-2	HC-3	HC-4	HC-5	HC-6	HC-7	HC-8	HC-9	HC-10
Tailings	A	A	B	B	A	A	A	A	B	B
Diameter (cm)	20.3	20.3	20.3	20.3	20.3	20.3	10.2	10.2	10.2	10.2
Height (cm)	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	20.3	20.3	20.3	20.3
Weight (kg)	1	1	1.39*	1.39*	1.13*	1.13*	1	1	1	1
Air flow	1 to 1.5 L/minute									
Rinsing water	500 ml									
Dry air	3 days									
Moist air	3 days									
ASTM protocol	Std	Mod	Std	Mod	Std	Mod	Std	Mod	Std	Mod
Deionized water addition	Yes	No	Yes	No	Yes	No	Yes	No	Yes	No
Initial Sr (%)	0	0	0	0	50	50	50	50	50	50
Porosity n (-)**	0.72	0.7	0.54	0.54	0.47	0.48	0.12	0.13	0.12	0.17
Sample heigh (cm)**	3.50	3.30	3.36	3.35	2.13	2.15	4.47	4.51	4.98	5.23
Soil moisture sensor	No	No	No	Yes	No	Yes	No	Yes	No	No

* The sample weight is greater than 1 kg to ensure a sufficient thickness to cover the moisture probe

** measured at the end of the test

After the first flush of the cells submitted to the modified protocol, S_r was maintained between 40 % and 60 % by adding manually deionized water during the dry cycle to ensure uniform sample wetting. The saturation is monitored by (1) a Soil Moisture Probe (ECHO EC5) in HC-4,6,10 and (2) by weighting the humidity cells (with sample) over the testing period. In this case, the degree of saturation was deduced by calculating the water loss and water gain, and using geotechnical parameters of the material placed in the humidity cell (sample thickness, diameter, specific gravity, porosity, and the initial cell weight (with sample)). Cell weight was measured 3 times a week: at the end of the sample wash, at the end of the dry air period, and at the end of the moist air period.

Dry and humid air fluxes (1 to 1.5 L/minute) were kept constant along the test duration by using a flow meter. The humidifier's water temperature (25-30°C to give 99% air moisture: ASTM D5744-07-2007) was also regulated during the test. During the seventh day of each cycle, 500 mL of deionized water was added into each cell for a period of 3 to 4 hours before letting the water drain. Leachates collected from the HCs were weighted and analyzed for several chemical parameters. Conductivity, pH and Eh were measured using an Accumet excel XL60 dual channel pH/Ion/conductivity/DO meter. pH was determined with an AccupHast electrode which was calibrated against commercial buffer

solutions (pH 4, 7 and 10) before each measurement. Leachate's redox potential (Eh) was measured using an ORP probe. Electrical conductivity of the samples was measured using an Accumet electrode. Alkalinity and acidity were determined using standard titration techniques at endpoint pH of 4.5 with H_2SO_4 for alkalinity and 8.3 with NaOH for acidity (APHA, 1995). Cell leachates were filtered through a $0.45\ \mu\text{m}$ filter, acidified with 2% HNO_3 and then analyzed using ICP-AES.

4.3 Results and discussion

The following sections present comparison results of HC tests run with the standard and modified ASTM protocols. The results of these protocols are compared with respect to key parameters like sample saturation, pH, Eh, conductivity, acidity, and the most relevant chemical elements for the purpose of this study. Weekly leachate analyses (mg/L) are used with leachate volume (L) and sample initial mass (dry weight in kg) to calculate leaching rates (mg/kg/week) related to chemical elements of interest. The leaching rates related to the standard and modified ASTM protocols are compared by plotting the cumulative leached elements over time.

4.3.1 Tailings characterization

Tailings A: All characterization results are summarized in Table 4.2 and 5.3. The grain size parameters D_{10} , D_{50} , D_{80} and D_{90} are typical of hard rock mine tailings (Aubertin et al. 2002; Bussière, 2007) with D_{90} value of $105\ \mu\text{m}$. The XRD results (Table 4.3) show that pyrite is the unique sulfide mineral detected (20 wt.%). Gangue minerals were mainly composed of quartz (44.3 wt.%) and muscovite (22.6 wt.%) with minor proportions of albite and chlorite at 6.7 and 3.8 wt.% respectively. Gypsum (2.5 wt.%) is also present and possibly occurs as a secondary mineral. Sphalerite, chalcopyrite, magnetite and rutile were identified as trace minerals by reflected light and electronic microscopy observations. No mineral with neutralization potential (NP=0) is present in the sample which is considered as acid generating (NNP= - 401 kg CaCO_3/t) according to static test classification criteria (Miller et al. 1991).

Tailings B: The grain size distribution, with D_{10} , D_{50} , D_{80} and D_{90} values, is presented in Table 4.2. The D_{90} value is $237\ \mu\text{m}$ showing that this tailing is coarser than tailing A. The specific gravity (Gs), chemical composition and ABA results are also summarized in Table 4.2. The XRD quantification results (Table 4.3) show that quartz (73.7 wt.%), chlorite (11 wt.%) and muscovite (9.4 wt.%) are the major mineral phases dominating the

gangue assemblage in the tailings B. Pyrite consists of the dominant sulfide mineral (3.5 wt.%) with trace amounts of sphalerite, chalcopyrite. Rutile and magnetite are in trace amount as proven by optical and electronic microscopy on a polished section. Carbonate minerals are dolomite (2 wt. %) with a small amount of calcite (0.4 wt.%), conferring to the sample a weak neutralization potential (NP=19 kg CaCO₃/t) compared to the acidification potential of 78 kg CaCO₃/t (Table 4.2). Based on the NNP classification criteria proposed by Miller et al. (1991), this sample is considered acid generating (NNP= -59 kg CaCO₃/t).

Table 4.2 – Physical and chemical characteristics of the two studied tailings

		A	B
Laser PSD (μm)	D10	5.1	3.9
	D50	24	22
	D80	56	145
	D90	105	237
Specific gravity (Gs) (g/cm^3)		3.1	2.8
ICP-MS (wt.%)	Al	5.17	3.53
	Ca	0.74	0.43
	Cu	0.02	0.04
	Fe	15.5	6.1
	Mg	0.73	1.97
	Mn	0.02	0.07
	Pb	0.09	0.02
	Ti	0.05	0.04
	Zn	0.51	0.19
	S _{total}	13.5	2.49
	S _{sulfate}	0.66	0.0
S _{sulfur}	13.28	2.49	
Induction furnace (wt.%)	S _{total}	13.99	2.55
	C _{total}	0.06	0.31
ABA test (kg CaCO ₃ /t)	NP	0	19
	AP	415	77.8
	NNP	-415	-59

Table 4.3 – Semi-quantitative XRD bulk mineralogy of the studied samples (wt. %)

	Quartz	Muscovite	Albite	chlorite	Calcite	Dolomite	Pyrite	Gypsum
Tailings A	44.3	22.6	6.7	3.8			20.1	2.5
Tailings B	73.7	9.4		11	0.4	2.0	3.5	

4.3.2 Kinetic test results

The following sections present quantitatively the influence of the ASTM humidity cell protocol modification, porosity and sample thickness on tailings oxidation rates by keeping S_r within an optimal range during the weekly drying-wetting cycles.

4.3.2.1 Influence of the ASTM humidity cell protocol modification (weekly drying-wetting cycles) on sample reactivity

Tailings A:

Figure 4.3-A shows the S_r variation within tailings A placed into the two humidity cells; the first runs under the standard (HC-1) and the second under the modified protocol (HC-2). The S_r is maintained between 40% and 60-70% in the modified protocol, while it decreased progressively in the standard protocol over the 24 weeks of testing, until it reached 0% by the end of the test. In fact, the sample started to dry from week #12 and continued to lose water gradually until it completely dried at week #17, even with the water addition for rinsing at each cycle. The drying was also apparent from visual observations: the dry material is light grey (standard protocol) in comparison to the dark grey of the moist material, which still thoroughly wetted during the entire test when the modified protocol is used (Figure 4.3-B). The excessive drying observed in the standard protocol is due to a progressive water loss caused by air-flow through the sample (evaporation). Some difficulties were encountered in maintaining equal and uniform airflow through the test, causing a drop of the S_r in the HC-2 by week #12 (day 81), week #16 (day 116) and week #19 (day 134) (indicated by an arrow in the Figure 4.3). The variation of the air flow is due to the instability of the laboratory compressed air system.

The pH, Eh, conductivity and acidity of the leachates are plotted against time showing their trends in the two cells throughout the experiments (Figure 4.4). The more acidic pH value (2.6), higher Eh value (664 mV), higher acidity value (1473 kg CaCO₃/mL) and higher conductivity value (3000 μS/s) of the leachates were measured in the modified HC. Leachates from HC under standard protocol showed higher pH and lower values for the other parameters (average values, pH: 3.8, Eh: 584 mV, acidity: 93 Kg CaCO₃/mL, conductivity: 711 μS/s). As shown in Figure 4.4, after 160 days of testing, the sample in the modified protocol cell released cumulative sulfates amount (~ 6400 mg/kg), Fe (~ 4000 mg/kg), Zn (~ 675 mg/kg), Al (~ 340 mg/kg), Mg (~ 200 mg/kg), Ca (~ 2000 mg/kg) and Si (~ 340 mg/kg) that were much higher than the corresponding ones measured in the standard protocol (sulfates: 1430 mg/kg, Fe: 330 mg/kg, Zn: 110 mg/kg,

Al: 100 mg/kg, Mg: 40 mg/kg, Ca: 1160 mg/kg, and Si: 110 mg/kg). At first sight, this difference could be explained by the precipitation phenomenon of secondary minerals into the standard HC leading to lesser leaching rates. In fact, if reaction rates are faster than the removal of dissolved constituents in the interstitial water, secondary mineral precipitation can be the explanation for the observed difference between the standard and the modified protocols.

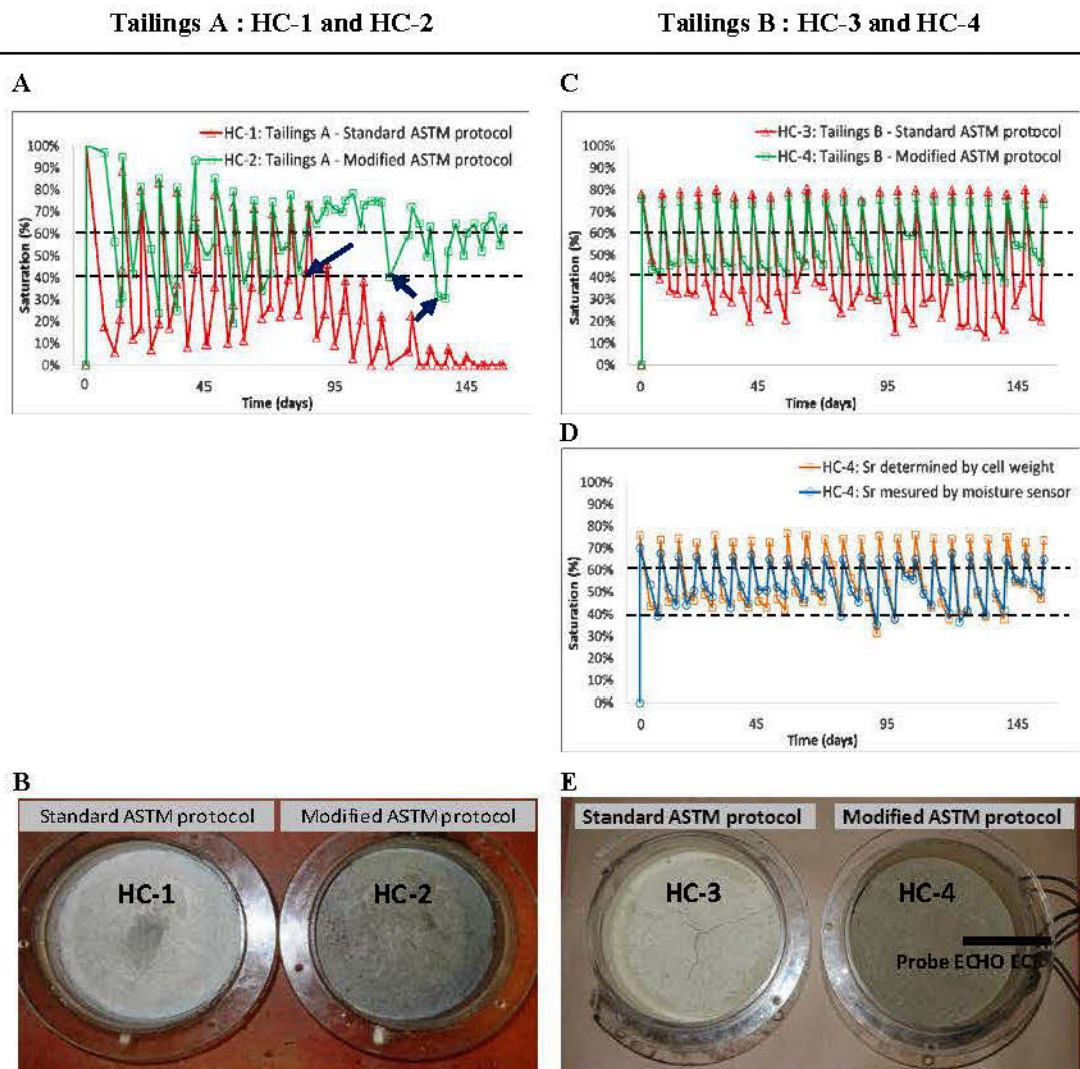


Figure 4.3 – Standard and modified HC comparison: A&C) saturation profile in Tailings A and B corresponding to the modified and standard protocol (horizontal lines represent the targeted S_r values: 40% and 60%). D) Saturation profiles determined by HC weighing and moisture sensor in tailings B. B&E) Pictures showing the difference in sample moisture under standard and modified HC protocol (darker color is related to the higher water content)

Secondary sulfate mineral precipitation (like gypsum and jarosite at more acidic pHs) may remove sulfate from solution and give the impression that sulfide oxidation rates are

Tailings A : HC-1 and HC-2

Tailings B : HC-3 and HC-4

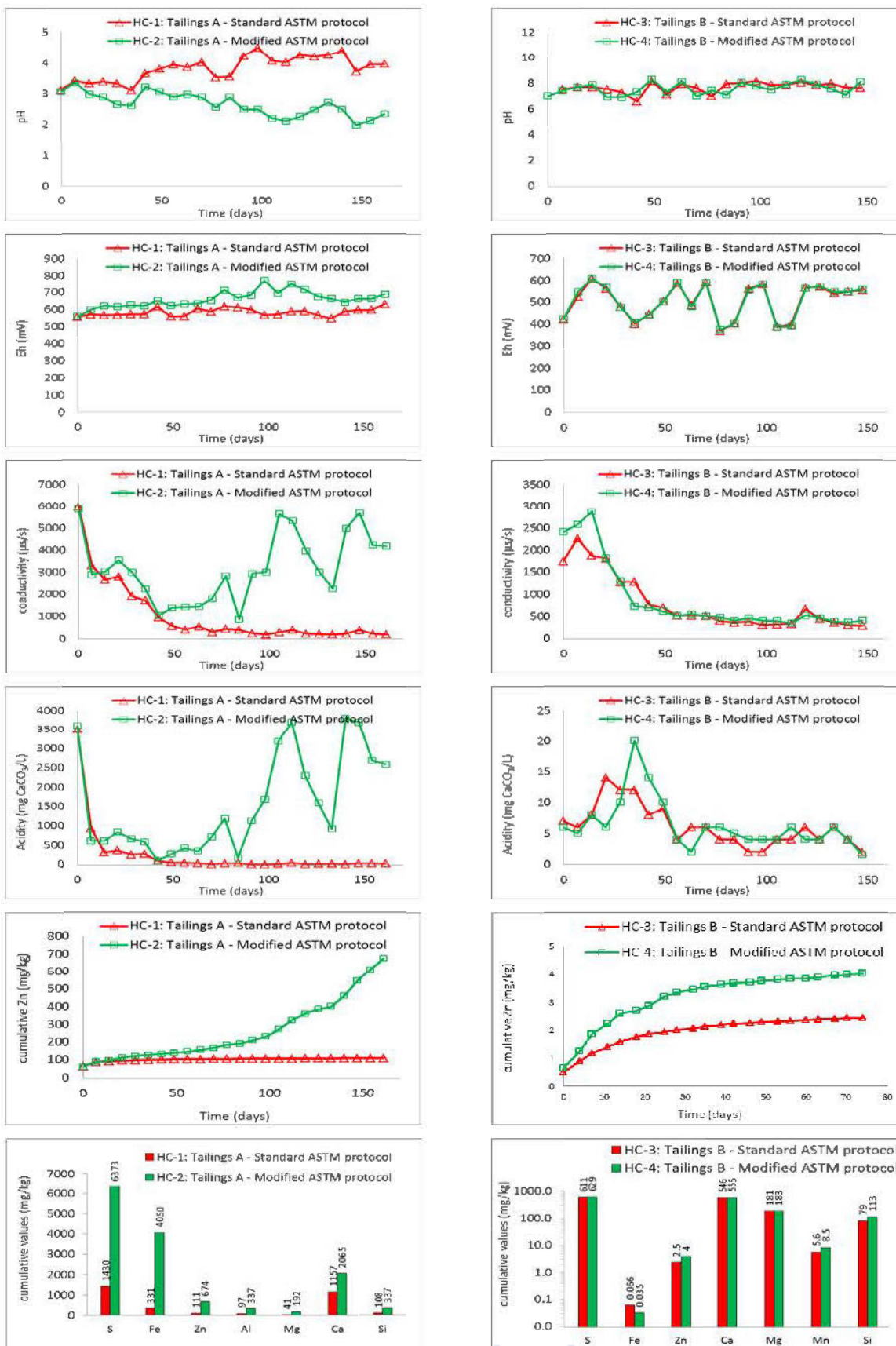


Figure 4.4 – Evolution of pH, Eh, Conductivity, acidity and total cumulative leached sulfate, Fe, Zn, Al, Ca, Mg, Mn and Si after 160 days of HC testing

slower (Bowell et al. 2006). Morin and Hutt, (1998) demonstrated how gypsum precipitation has led to erroneous interpretations of weathering rates in many humidity cell studies. To be sure that the differences in leachate loads between HCs under the standard and the modified protocols are not due to sulfate precipitation, analysis of sulfates at the end of the kinetic test (after dismantling) was done in both HC tests. The results obtained show that sulfate content is negligible, suggesting that no secondary sulfate mineral precipitation had occurred. Geochemical modeling using vMINTEQ also confirmed that no secondary sulfate minerals are suspected to precipitate in the conditions of the kinetic tests. The HC flushing has ensured nearly complete removal of dissolution products and all sulfate released by pyrite oxidation was removed with the rinsing. Therefore, the weekly release rates of sulfate reported as $\text{mg SO}_4/\text{kg}/\text{week}$ represent the actual pyrite oxidation rate and are used for comparison between the standard and modified protocols (Figure 4.4). The cumulative sulfate released at the end of the test in the modified HC was $6370 \text{ mg}/\text{kg}/\text{week}$, almost 4.5 times higher than the one calculated for the standard protocol (Table 4.4)

Moreover, in acidic conditions ($\text{pH} < 3.5$), Zn and Fe are known to be mobile (Delmas-Gadras 2000; Dold and Fontbote 2002; Dold et al. 2005; Dold, 2006; Gräfe and Sparks 2005; Smuda et al. 2007; Warwick et al. 1998) and can be used also as markers for sulfide oxidation rates. Saturation indices calculated with vMINTEQ indicated that leachates from HC-1 and HC-2 were undersaturated with respect to Fe-Zn-bearing minerals. By using Zn and Fe as comparison parameters, the modified protocol generated 6 to 12 times more dissolved metals than the standard protocol (Table 4.4).

Tailings B:

S_r of the tailings B was monitored over the testing period by weighting the HCs with the samples (similar to tailings A) and by a Soil Moisture Probe (only for tailings B). Figure 4.3-C shows the S_r profile of the two HCs under the standard (HC-3) and the modified protocol (HC-4). Saturation curves determined by moisture sensor and by HC weighing are very similar (Figure 4.3-D). In the modified protocol, the saturation was maintained between 40% and 60%, while it varied between 10% and 35% in the standard protocol.

Despite a significant saturation difference between samples in the HC-3 and HC-4, the pH, conductivity, Eh, acidity and alkalinity average values are relatively similar between the two HCs under standard (pH: 7.7, Eh: 500 mV, alkalinity: 6 Kg CaCO_3/mL ,

conductivity: 790 $\mu\text{S/s}$) and modified protocols (pH: 7.6 Eh: 500 mV, alkalinity: 6.5 Kg CaCO_3/mL , conductivity: 875 $\mu\text{S/s}$) (Figure 4.4). The cumulative sulfate, Mg, and Ca leached over the 22 cycles are also similar between the two cells (Table 4.4). However, the cumulative values of zinc (4 mg/kg), Mn (8.5 mg/kg) and Si (113 mg/kg) are 1.5 times higher for the modified protocol compared to those from the standard protocol (Zn: 2.5 mg/kg, Mn: 5.6 mg/kg, Si: 79 mg/kg). Using Zn as a comparative parameter for its large mobility under all pH conditions, the HC modified protocol allowed more favorable oxidation conditions, but the difference between the two HC oxidation rates is low, compared to Tailings A.

Table 4.4 – Ratios of cumulative values of dissolved main elements from standard and modified HC tests (mg/kg/week)

Humidity cell protocol		S	Fe	Zn	Al	Mg	Ca	Mg	Mn	Si
HC-1	TA*- Standard ASTM protocol	1430	331	111	97	41	1157			108
HC-2	TA- Modified ASTM protocol	6373	4050	674	337	192	2065			337
Ratios		4.5	12.2	6.1	3.5	4.7	1.8			3.1
HC-3	TB*- Standard ASTM protocol	611	0.066	2.5			546	181	5.6	79
HC-4	TB- Modified ASTM protocol	629	0.035	4			555	183	8.5	113
Ratios		1.0	0.5	1.6			1.0	1.0	1.5	1.4
HC-5	TA- Standard ASTM protocol	2321	856	328	265	137	1027			107
HC-6	TA- Modified ASTM protocol	5889	2805	474	362	200	3113			431
Ratios		2.5	3.3	1.4	1.4	1.5	3.0			4.0
HC-7	TA- Standard ASTM protocol	4446	1553	303	315	169	2763			420
HC-8	TA- Modified ASTM protocol	5863	2053	338	255	137	4085			450
Ratios		1.3	1.3	1.1	0.8	0.8	1.5			1.1
HC-9	TB- Standard ASTM protocol	965	0.032	2.3			915	256	14.4	83
HC-10	TB- Modified ASTM protocol	954	0.184	2.8			926	261	15.3	51
Ratios		0.99	5.8	1.2			1.0	1.0	1.1	0.6

*TA: tailings A, TB: tailings B

The higher leaching rates under the modified protocol, observed in the HCs for both tailings A and B, and higher pH, Eh, conductivity and acidity (especially for tailings A), are attributed to the higher sulfide oxidation rate when using the modified HC procedure. This higher oxidation rate is attributed to the S_r , which was maintained between 40 and 60-70 % by manually and continuously adding deionized water to the sample. On the contrary, under the standard HC test protocol, the lower tailings reactivity is related to the insufficient water supply, and consequently, to a too low saturation of the sample, which

is unsuitable for sustaining a high sulfide oxidation rate. The low reactivity difference of tailing B between the standard and the modified HC, compared to tailings A, is probably related to its low acid generating potential, as opposed to tailings A which is highly acid generating (Table 4.2). This difference may also be related to the tailings B ability to retain some moisture from humid air during the moist cycle. In fact, tailings B is sandy and coarse-grained ($D_{80}=145\ \mu\text{m}$) whereas tailings A is fine-grained and clayey ($D_{80}=56\ \mu\text{m}$).

4.3.2.2 Influence of the combined initial porosity, saturation and weekly drying-wetting cycles on sample reactivity

The sample Tailings A was used for this part of the study because of its higher reactivity, as observed by the difference in leachate chemistry obtained between the standard and the modified protocol (HC-1 and 2). The experiment was performed with two cells: the first cell followed the standard ASTM protocol (HC-5), and the second followed a modified ASTM protocol (HC-6). The protocol modification also consisted of keeping the sample at S_r values between 40% and 60%. The difference with the previous experiment consists of setting up the sample with a low porosity (compacted sample) and with an initial S_r of 50%. The targeted porosity was 0.47, which is a typical value for tailings from hard rock mines (Bussière 2007; Demers et al., 2011). During the kinetic test, sample saturation was monitored by a Soil Moisture Probe (ECHO EC5, only on HC-6 under modified protocol) and by weighting the humidity cells (HC-5 and 6). The experimental procedure was the same as the previous experiments (HC-1 to HC-4).

Figure 4.5-B shows the water saturation (S_r) profile in the two humidity cells under the standard (HC-5) and the modified protocol (HC-6). Saturation curves determined by moisture sensor and by HC weighing are very similar (Figure 4.5-C). In the modified protocol, the saturation was maintained between 40% and 60%, while it was around 10% and 30% in the standard protocol. As opposed to HC-1, the sample in HC-5 had not completely dried at the end of the test.

The leachate chemistry (Eh, pH, conductivity, acidity, metal loads) shows that the difference between the standard and the modified protocol (HC-5 and HC-6) is less noticeable (Figure 4.6) than HC-1 to HC-2 where samples were initially installed in a dry state. The cumulative values of Zn (475 mg/kg), Fe (2800 mg/kg), S (5890 mg/kg), Al (360 mg/kg), Mg (200 mg/kg) and Ca (3110 mg/kg) are higher for the modified protocol

compared to those from the standard protocol (Zn: 330 mg/kg, Fe: 850 mg/kg, SO₄: 2320 mg/kg, Al: 265 mg/kg, Mg: 140 mg/kg, Ca: 1030 mg/kg). Using Zn as a marker for oxidation rates, one can see that the modified protocol generates only 1.4 times more Zn than the standard protocol (HC-5,6) while the modified protocol generated 6 times more Zn when the sample was initially installed in a dry state (HC-1,2; Table 4.1).

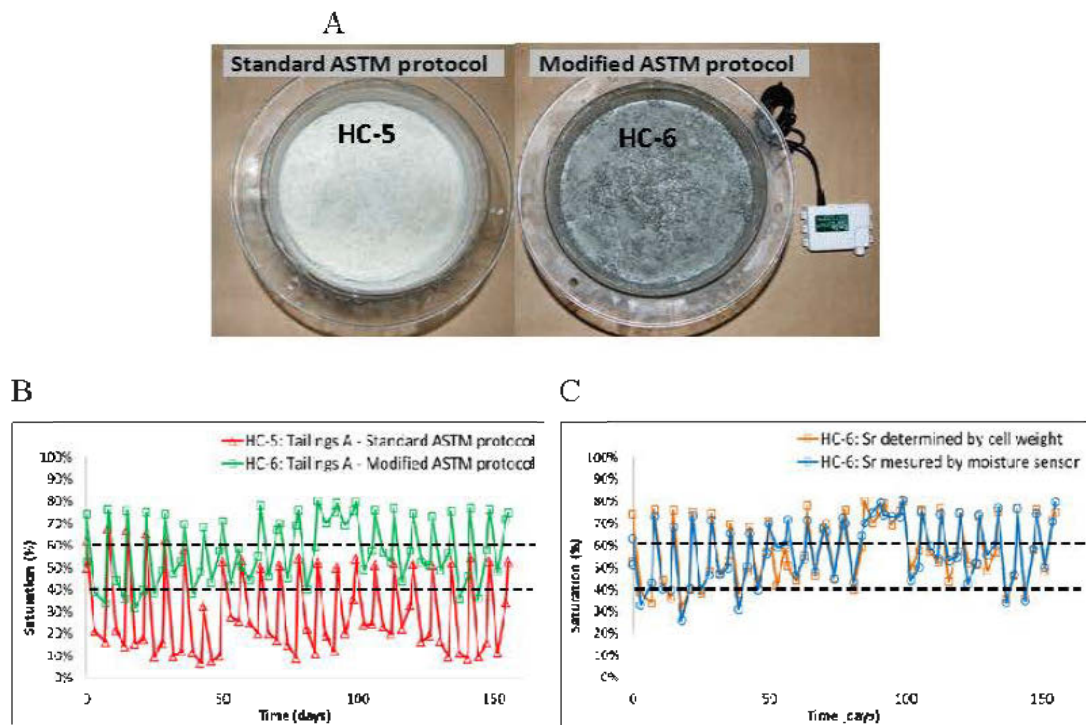


Figure 4.5 – Standard and modified HC comparison in tailings A: A) Pictures showing the difference in sample moisture under standard and modified HC protocol (darker color is related to the higher water content). B) Saturation profile corresponding to the modified and standard protocol. C) Saturation profiles determined by HC weighing and moisture sensor in HC-6

This difference is probably related to the sample behavior in the HC-1 as opposed to its behavior in HC-5. It was observed in HC-1 (under the standard protocol) that tailings A have dried up during the testing period (Figure 4.3-A) and became hydrophobic after 6 weeks. In fact, it was noticed at every end of moist cycle that a thin film of water droplets accumulated on top of the sample surface (Figure 4.7-B). Throughout the test, the sample in HC-1 became increasingly dry, it retracted from the cell wall and shrinkage gradually became larger (Figure 4.7-A). Consequently, and as observed, water flowed between the sample and the cell wall without being in contact with the entire tailings, and therefore was less loaded with oxidation products. The rinsing water exited the cell faster than the cell under the modified protocol.

Tailings A : HC-5 and HC-6

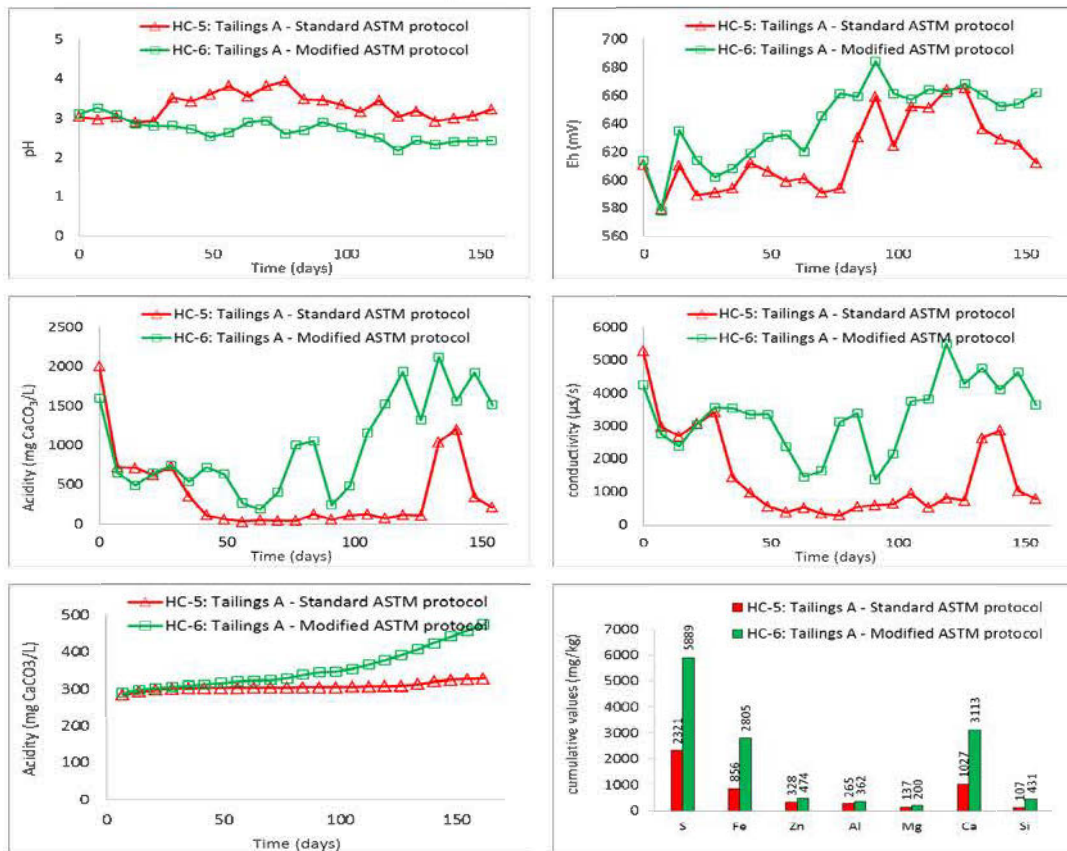


Figure 4.6 – Tailings A: evolution of pH, Eh, conductivity, acidity and total cumulative leached sulfate, Fe, Zn, Al, Mg, Ca, and Si released over a period of HC testing

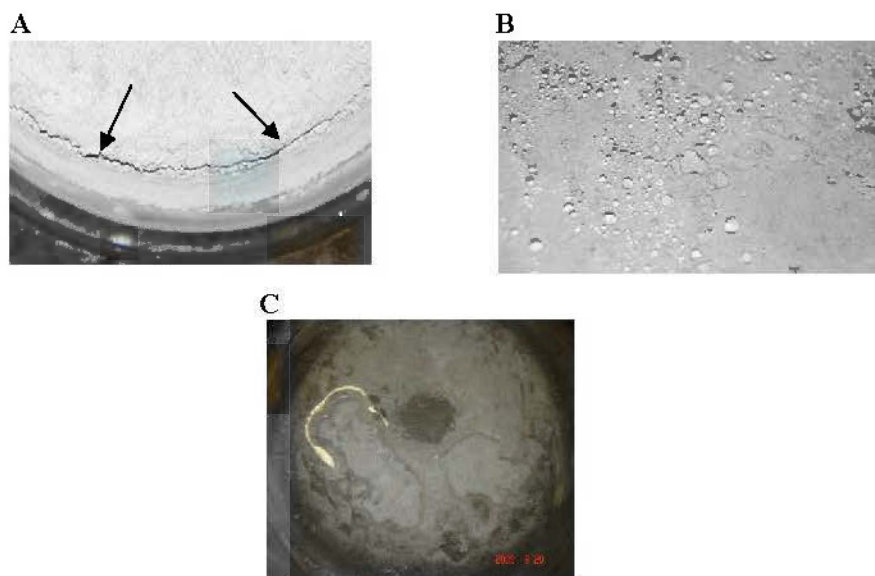


Figure 4.7 – Behavior of tailings A under standard HC test (HC-1). A) sample shrinkage; B&C) sample hydrophobicity regarding to the rinse water

4.3.2.3 Influence of the combined sample thickness and the weekly drying-wetting cycles on sample reactivity

Maintaining sample saturation in a fixed range of values for a better reactivity requires incessant operator intervention during the kinetic test, which can be expensive and time-consuming. To assess the sample thickness influence on its weathering behavior if it can avoid protocol modification and operator intervention, cells having dimensions of 10.2 cm ID by 20.3 cm height usually required for the coarser samples were used. The tailings used for this investigation were tailings A (HC-7/HC-8) and B (HC-9/HC-10), installed with initial thickness and S_r of 5 cm and 50%, respectively. For each sample, the kinetic test was performed with two cells: the first cell followed the standard protocol, while the second one followed a modified protocol. The experimental procedure of both protocols was the same as for HC-1 to HC-4 with the same sample weight.

Figure 4.8 shows the S_r evolution during the kinetic tests. For both modified HC (HC-8 and HC-10) in both A and B tailings, S_r was maintained between 40% and 60%, while it was around 10% and 30% in the standard HCs (HC-7 and HC-9) over the testing period. Saturation curves for HC-8 determined by moisture sensor and by HC weighing are similar. Figure 4.9 summarizes the leachate's chemistry obtained from each cell and shows that:

1- For tailings A:

Leachate characteristics from the modified and the standard protocol are quite similar. The average values for pH (2.7), Eh (628 mV), conductivity (3826 $\mu\text{S/s}$) and acidity (913 kg CaCO_3/mL) recorded from the modified protocol are similar to those of the standard protocol (pH: 2.8, Eh: 609 mV, conductivity: 3374 $\mu\text{S/s}$, acidity: 780 Kg CaCO_3/mL). Using Zn as a tracer for oxidation rates, the standard protocol (HC-7) generated similar Zn loads (cumulative value: 303 mg/kg) to the modified protocol (cumulative value: 338 mg/kg) (Table 4.4).

2- For tailings B:

There are no differences between the standard and the modified HC protocol results (Figure 4.9). Eh, pH, conductivity, acidity, alkalinity and dissolved metals show the same trends between the modified (pH: 7.5, Eh: 491 mV, conductivity: 735 $\mu\text{S/s}$, alkalinity: 48 kg CaCO_3/mL) and the standard protocol (pH: 7.6, Eh: 482 mV, conductivity: 728 $\mu\text{S/s}$, alkalinity: 48 Kg CaCO_3/mL). The Zn loads in leachates show that the modified protocol

generated similar cumulative Zn loads (2.3 mg/kg) to the modified protocol (2.8 mg/kg) (Table 4.4).

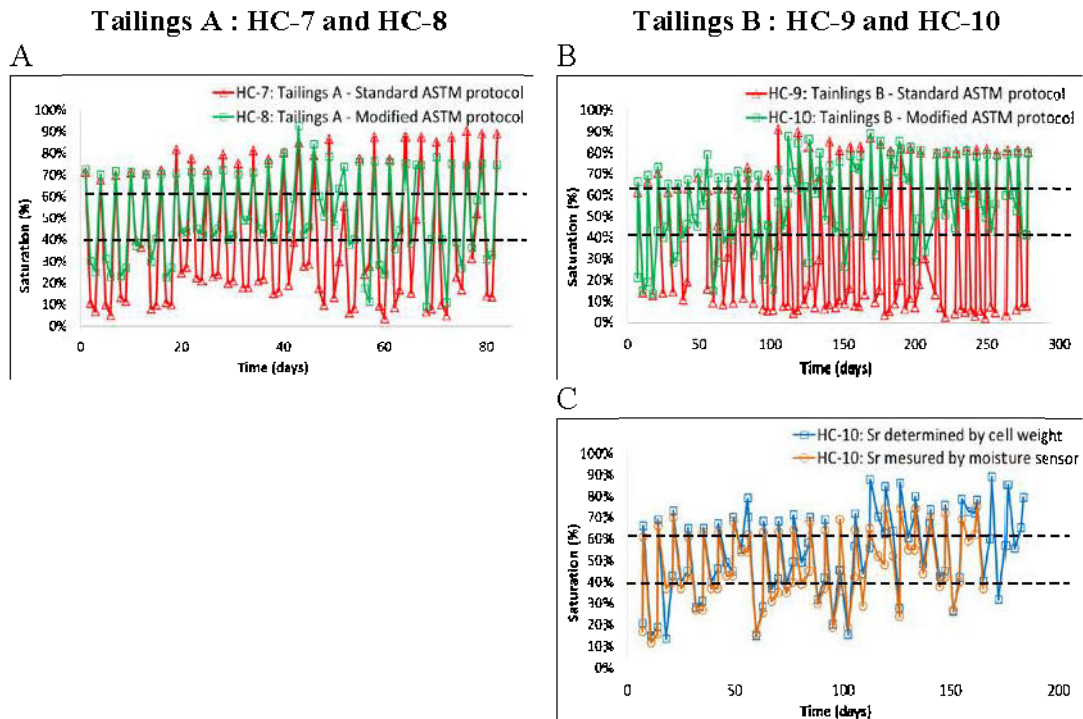


Figure 4.8 – Saturation profile corresponding to the modified and standard HC protocols (A&B). C) Saturation profiles determined by HC weighing and moisture sensor in tailings B

For both tailings A and B, the same characteristics of the leachates between the standard and the modified protocol suggest that increasing sample thickness in the HC can enhance the sample reactivity, thereby reducing the errors related to the standard ASTM protocol (as seen with HC-1 and HC-5). Despite these satisfactory results, during the testing period it was observed that the rinsing water could not easily percolate through the entire thickness of the sample in the HCs. Consequently, it was necessary to apply air pressure above the sample overnight to recover the 500 mL of flushing water. This air pressure caused a compaction of the sample. This compaction increased with each HC cycle, which caused a gradually increase in percolation time. It was necessary to disaggregate the sample in both HC (standard and modified protocol) every 3 or 4 rinses to facilitate sample flushing. Since the sample was thicker, its bottom part was always moister than the upper part, then, the disaggregation mixed the moist lower part with the driest upper part keeping the entire sample to a saturation value that promoted its reactivity, even in the standard protocol. This effect influenced the results of both protocols leading to their

similarity even if saturation between standard and modified protocol was different. The tailings B (HC-9 and HC-10) showed a lower resistance to water percolation, probably due to its sandy nature.

4.4 Summary and conclusions

Previous laboratory work showed that results of humidity cell kinetic test can be influenced by factors that may have a significant impact on leaching rates and may lead to erroneous acid-generating potential prediction. The main objective of this study was to evaluate the effect of protocol modification on the ASTM humidity cell results. The main protocol modification consisted of keeping two different mines tailings continuously at a degree of saturation between 40% and 60%, where sulfide oxidation is optimal. The influence of the initial sample porosity and thickness was also investigated. For each influencing parameter, two HC were set up for each tailings sample. The first one followed the standard ASTM protocol and the second one followed the modified protocol.

Results showed that sulfide oxidation rate under the modified ASTM protocol can be several times greater than the standard protocol. The modified protocol created conditions that were more favorable to sulfide oxidation due to the moisture content which was maintained at an optimal level for an optimal oxidation. Figure 4.10 shows the ratios of cumulative S, Fe, Zn, Al, Si, Ca, Mg, Mn loads recovered from all standard and modified HC tests. For tailings A, when installed dry, the ratio is high, indicating that the difference in reactivity of samples from the standard and the modified protocol is noticeable. The difference in reactivity of samples submitted to the standard and the modified HC protocols decreases when the sample is installed at 50% S_r and compacted, or when the sample is installed thicker. However, tailings B is less sensitive to these parameters and the ratio is quite similar for the standard and modified protocols regardless initial set up conditions. The tailings A and B have very different behaviors relative to the HC protocols. This difference can be attributed to the sample reactivity and mineralogy. In fact, tailings B is not much reactive, sandy, coarse-grained and after each flush, the sample became uniformly humidified. Contrarily, tailings A is highly acid generating and the difference between standard and modified protocols can be very noticeable depending on HC protocol and set up. This difference can be attributed to the sample shrinkage when submitted to the standard protocol and to its hydrophobic behavior probably due to its fine particle size distribution and silty/clayey nature.

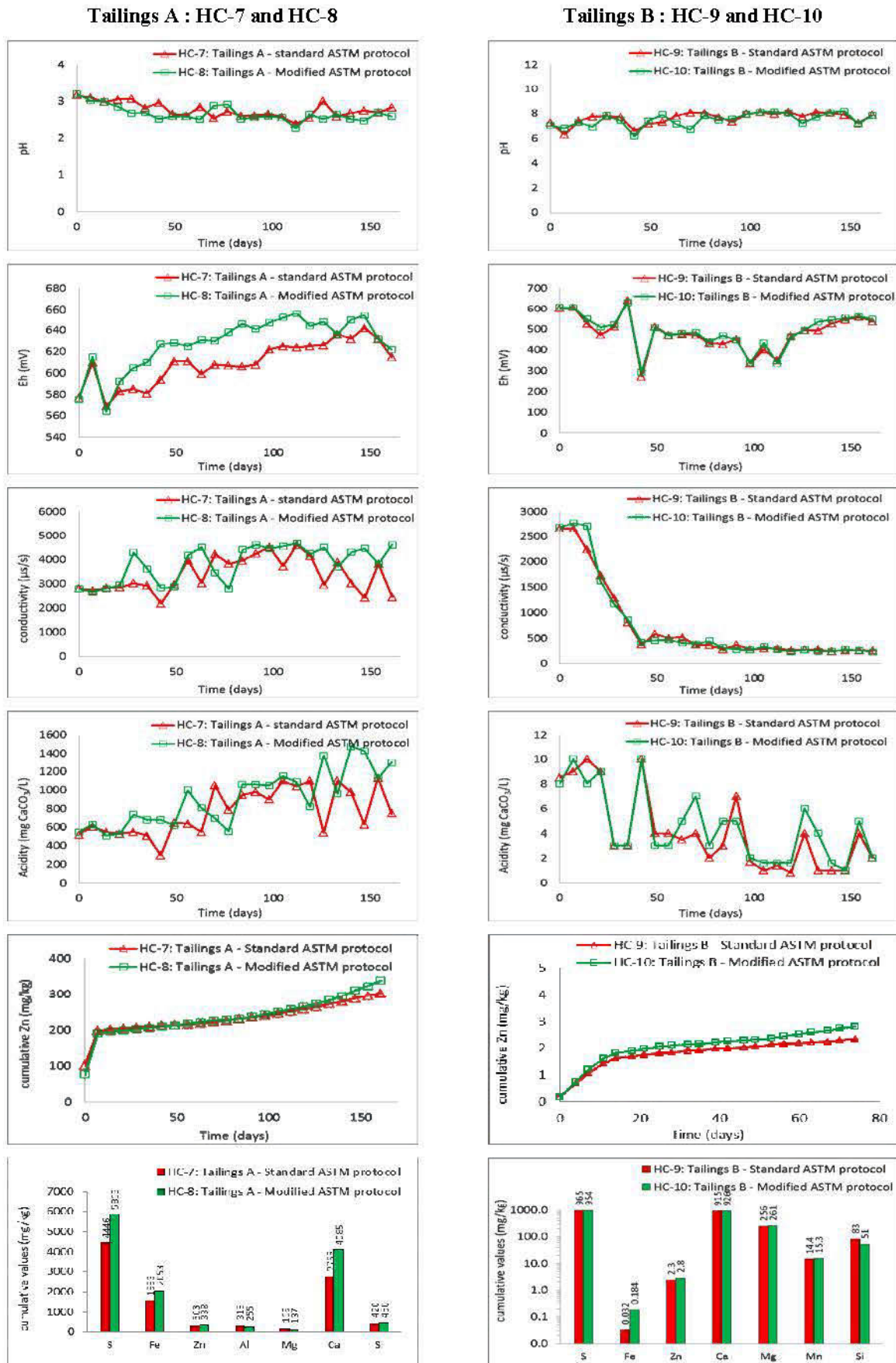


Figure 4.9 – Evolution of pH, Eh, conductivity, acidity and total cumulative leached sulfate, Fe, Zn, Al, Mg, Ca, and Si released over a period of HC testing

Based on the results obtained in this study, the best protocol and HC dimension for concentrator tailings that allow a better sample reactivity and a more conservative AMD prediction is:

- to install the sample (~1 kg) with 50% saturation,
- the sample would have a porosity representative of the one expected in the field, the typical values for tailings from hard rock mines is ~ 0.47
- the 1 kg sample should be compacted into the HC (20.3 cm ID and 10.2 cm height) to obtain the targeted porosity (see Bouzahzah et al. 2012 for more details).
- The sample should be maintained within an optimal range of saturation values for a better sulfide oxidation (between 40% and 60%) throughout the kinetic test.

This study showed that keeping the degree of saturation of the tailings within a range of 40-60% during the kinetic test can overcome erroneous results related to excessive sample drying during the dry period of the kinetic test. However, maintaining optimal sample saturation requires daily operator intervention to verify the saturation and to manually add water when needed (when the sample begins to dry). These tasks are expensive and time consuming, and have been automated with a controller, a data logger, a moisture sensor and a computer (see Bouzahzah et al. 2012).

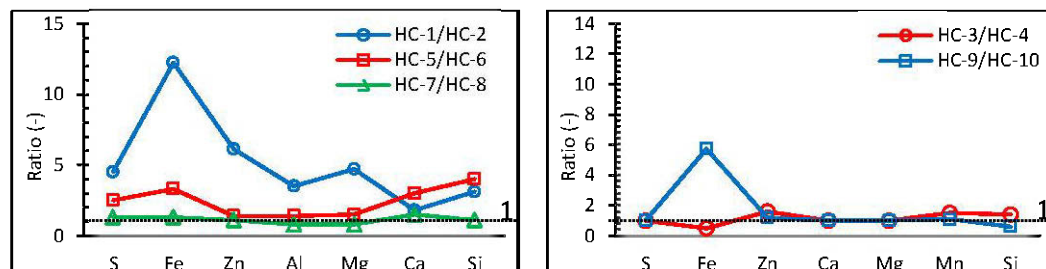


Figure 4.10 – Ratios of cumulative values of main dissolved elements from all standard and modified HC configuration set ups

Acknowledgements

This work was supported through funds coming from the Canada Research Chair on Integrated mine waste management and the NSERC Industrial chair Polytechnique-UQAT on mining environment. Some financial support was also brought by the UQAT foundation (FUQAT) and the International Research Chairs Initiative (IDRC). Authors are also grateful to the “Unité de Recherche et de Service en Technologie Minérale” personnel for the technical assistance.

References

- ASTM. 2007. D5744-07, Standard Test Method for Accelerated Weathering of Solid Materials Using a Humidity Cell. Annual Book of ASTM Standards.
- APHA. 1995. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Washington.
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Demers, I., Aubertin, M., Fried, E., Blier, A. 2008. Integrated mine tailings management by combining environmental desulphurization and cemented paste backfill: Application to mine Doyon, Quebec, Canada. *Minerals Engineering*, Volume 21, Issue 4, Pages 330-340
- Bowell, R.J., Sapsford, D.J, Dey, B.M., and Williams, K.P 2006. Protocols affecting the reactivity of mine waste during laboratory-based kinetic test. In: *Proceedings of the International Conference on ARD Drainage*, St Louis, March 2006, 25P.
- Benzaazoua, M., Bussier, B., Dagenais, A.M., (2001). Comparison of kinetic tests for sulfide mine tailings. In: *Tailings and Mine Waste 01*. Fort Collins, Colorado, January 2001. Balkema Ed., Rotterdam, pp.263-272
- Benzaazoua, M., Bussiere, B., Dagenais, A.M., Archambault, M., (2004). Kinetic test comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environmental Geology* 46(8):1086-1101
- Bouzahzah H, Califice A, Mermillod-blondin R, Benzaazoua M, Pirard E (2008) Modal analysis of mineralogical blends using optical image analysis versus X-Ray diffraction and ICP. 9th ICAM (Int. Congress for Applied Mineralogy), Brisbane (Australia) Sep 8-10.
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B. (2010). A modified protocol of the ASTM normalized humidity cell test as laboratory weathering method of concentrator tailings. In *Proceedings of IMWA 2010, Mine Water and Innovative Thinking*, 5-9 September 2010, Sydney, NS, pp. 15-18.
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B. (2012). Modification and automation of the humidity cell test protocol to favor tailings reactivity. In *Proceeding of the 4th International Conference on Acid Rock Drainage*, Ottawa, ON, Canada. May June 2012.
- Bussière, B., 2007. Colloquium 2004: Hydro-geotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geo-environmental disposal approaches. *Canadian Geotechnical Journal* 44(9): 1019–1052.
- Delmas-Gadras, C., 2000 Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier. Ph.D thesis. Université de Pau et des pays de l'Adur (Chimie et microbiologie de l'eau)-France, pp192.
- Demers, I., Bussiere, 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 (2008) 317–329

- Demers, I., Bussière, B., Mbonimpa, M., Aubertin, M. and Benzaazoua, M., 2009. Oxygen diffusion and consumption in low sulphide tailings covers. *Canadian Geotechnical Journal* (46): 454-469.
- Demers, I., Bussiere, B., Aachib, M., Aubertin, M. (2011). Repeatability Evaluation of Instrumented Column Tests in Cover Efficiency Evaluation for the Prevention of Acid Mine Drainage. *Water Air Soil Pollut*, 219:113–128.
- Dold, B., 2006. Element Flows Associated with Marine Shore Mine Tailings Deposits. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 752-758
- Dold, B., Blowes, D.W., Dickhout, R., Spangenberg, J.E., Pfeifer, H.-R., 2005. Low molecular weight carboxylic acids in oxidizing porphyry copper tailings. *Environ. Sci. Technol.* 39 (8): 2515-2521
- Dold, B., Fontbote', L., 2002. A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu–Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chemical Geology* 189, 135– 163
- Ferguson, K.D., Morin, K.A., 1991. The prediction of acid rock drainage - Lessons from the data base. *Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage*, Montréal, Canada, 3, 83-106.
- Frostad, S., Klein, B., Lawrence, R.W., 2002. Evaluation of Laboratory Kinetic Test Methods for Measuring Rates of Weathering. *Mine Water and the Environment*, vol 21, p. 183-192 (technical article)
- Godbout, J., Bussiere, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M., 2010. Influence of pyrrhotite content on the mechanical and chemical behaviour of cemented paste backfill. *Paste 2010*, Toronto CA; R.J. Jewell and A.B. Fourie (eds)
- Gosselin, M., Aubertin, M., Mbonimpa, M., 2007. Évaluation de l'effet du degré de saturation sur la diffusion et la consommation d'oxygène dans les résidus miniers sulfureux. *60th CGC and 8th Joint CGS*, p. 1431-1438
- Gräfe, M. and Sparks, D.L. 2005. Kinetics of zinc and arsenate co-sorption at the goethite–water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69:19, 4573-4595.
- Hamdi J. 2011. Mesures expérimentales des concentrations en oxygène sur le terrain et modélisations numériques pour évaluer le flux de diffusion dans la couvertures du site minier LTA. Mémoire de maîtrise en Sciences appliquées (Génie Minéral), École Polytechnique de Montréal.
- Hornberger, R.J., Brady, K.B.C., 1998. Kinetic Tests for the Prediction of Mine Drainage Quality in Coal mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania. The Pennsylvania Department of Environmental Protection, Report.5600-Bk-DEP2256.
- Kleinmann, R.L.P., Crerar, D.A., Pacellil, R.R., 1981. Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. *Mining Engineering*, pp. 300-304.

- Lapakko, K.A., White, III. W.W., 2000. Modification of the ASTM5744-96 kinetic test. In: Proceedings of the International Conference on Acid Rock Drainage. SME, Littleton, CO, pp. 631–639.
- Lawrence, R.E., 1990. Laboratory procedures for the prediction of longterm Weathering characteristics of mining wastes. In: Proceedings of Symposium on Acid Mine Drainage; Annual Meeting Geological Assoc. Canada and Mineralogical Assoc., VCH, Canada.
- Lawrence, R.W., Wang, Y., 1997. Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. p. 451-464. In Proc. 4th Int. Conf. on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, Canada. 31 May-6 June 1997. Vol. 1. pp.449-464, Mine Environment Neutral Drainage, Nat. Resour. Canada, Ottawa, ON.
- Martin, V., Aubertin, M., Bussière, B., Mbonimpa, M., Dagenais, A.M., Gosselin, M. 2006. Measurement of Oxygen Consumption and Diffusion in Exposed and Covered Reactive Mine Tailings. 7th International Conference on Acid Rock Drainage, p. 1156-1169.
- MEND. (2009). MEND report 1.20.1. Prediction manual for drainage chemistry from sulphidic geologic materials. By Price, W.A. CANMET, Natural resources Canada, Canada.
- Mermillod-Blondin, R., 2005. Influence des propriétés superficielles de la pyrite et des minéraux sulfurés associés sur la rétention de molécules organiques soufrées et aminées: Application à la désulfuration environnementale. Thèse de doctorat en cotutelle, à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, et à l'École Polytechnique de Montréal, 394 p.
- 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.
- Miller, S.D., Jeffery, J.J., Wong, J.W.C., 1991 Use and misuse of the acid base account for "AMD" prediction. Proc. of the Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage. Montreal, Canada. 3,489-506
- Morin, K.A., Hutt, N.M., 1998. Kinetic Tests and Risk Assessment for ARD. Paper presented at the Fifth Annual British Columbia Metal Leaching and ARD Workshop. December 9-10, 1998, Vancouver, British Columbia, Canada, B.C. Ministry of Energy and Mines and MEND 2000.
- Plante B., Bussière B., Benzaazoua M. (2012). Static tests response on 5 Canadian hard rock mine tailings with low net acid-generating potentials. Journal of Geochemical Exploration, Volume 114, March 2012, Pages 57–69
- Price, W.A., Kwong, Y.T.J., 1997. Waste rock weathering, sampling and analysis: observations from the British Columbia ministry of employment and investment database. In: Proceedings of the 4th International Conference on Acid Mine Drainage. Vancouver, BC, pp. 31–45.

- Raudsepp, M and Pani, A, 2003. Application of Rietveld analysis to environmental mineralogy, in *Environmental Aspects of Mine Wastes* (eds: J L Jambor, D W Blowes and A I M Ritchie).
- Rietveld, H.M., 1993. *The Rietveld Method*. Young, R.A. (Editor), Oxford University Press.
- Ouangrawa, M., Molson, M., Aubertin, M., Bussière, B., Zagury, G.J., 2009 Reactive transport modelling of mine tailings columns with capillarity-induced high water saturation for preventing sulfide oxidation. *Applied Geochemistry*, Volume 24, Issue 7, July 2009, Pages 1312-1323
- Sapsford, D.J., Bowell, R.J., Dey, M., Williams, K.P., 2009. Humidity cell tests for the prediction of acid rock drainage. *Minerals Engineering*, Volume 22, Issue 1, Pages 25-36
- Smuda, J., Dold, B., Friese, K., Morgenstern, P., Glaesser, W., 2007. Mineralogical and geochemical study of element mobility at the sulfide-rich Excelsior waste rock dump from the polymetallic Zn-Pb-(Ag-Bi-Cu) deposit, Cerro de Pasco, Peru. *Journal of Geochemical Exploration* 92 (2007) 97-110
- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R., Smith, R.M., 1978. Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils. EPA-600/2-78-054. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC.
- Usher, B.H., Cruywagen, L.M., de Necker, E., Hodgson, F.D.I., 2003. Acid-base: Accounting, techniques and evaluation (ABATE): Recommended methods for conducting and interpreting analytical geochemical assessments at opencast collieries in South Africa. Report of Institute for Groundwater Studies University of the Orange Free State. ISBN No: 1-77005-054-X (<http://www.wrc.org.za>)
- Villeneuve M., Bussière B., Benzaazoua M., Aubertin M., Monroy M. (2003) The influence of kinetic test type on the geochemical response of low acid generating potential tailings. *Proc, Tailings and Mine Waste '03*, Sweets and Zeitlinger. Vail, CO., USA, pp 269-279
- Villeneuve M. (2004). Evaluation du comportement géochimique à long terme de rejets miniers à faible potentiel de génération d'acide à l'aide d'essais cinétiques. Mémoire de maîtrise inédit en sciences appliquées (Génie minéral), Département des génies civil, géologique et des mines. Université de Montréal, Québec, Canada.
- Villeneuve, M., Bussière, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M., (2009). Assessment of interpretation methods for kinetic tests performed on tailings having a low acid generating potential. Conférence présentée à la 8e International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), June 23-26, 2009, Skellefteå, Sweden
- Warwick, P., Hall, A., Pashley, V., Van der Lee, J., Maes, A., 1998. Zinc and cadmium mobility in sand: effects of pH, speciation, cation exchange capacity (CEC), humic acid and metal ions. *Chemosphere*, Vol. 36, No. 10. pp. 2283-2290
- Weber, P.A., Thomas, J.E., Skinner, W.M., Smart, R.St.C., 2004. Improved acid neutralisation capacity assessment of iron carbonates by titration and theoretical calculation. *Applied Geochemistry* 19: 687-694

CHAPITRE 5

MODIFICATION AND AUTOMATION OF THE HUMIDITY CELL PROTOCOL TO FAVOR TAILINGS REACTIVITY

Cet article a été accepté et présenté à la 9ème International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD) qui a eu lieu du 20 au 26 Mai 2012 à Ottawa (Ontario, Canada)

Auteurs

Hassan Bouzahzah¹, Mostafa Benzaazoua^{1,2} and Bruno Bussière¹

¹ Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, QC, CANANDA,

² INSA Lyon LGCIE, Villeurbanne, France,

Abstract

Previous laboratory work showed that the standard ASTM humidity cell (HC) kinetic test can be influenced by several factors that have significant impact on sulfide oxidation. This could lead to different leaching rates and, in some cases, to different acid mine drainage interpretations and predictions. In this study, modifications to the standard HC protocol are discussed. Mine tailings with a high acid-generating potential was submitted to both standard and modified ASTM HC kinetic test for a period of 20 weeks. Keeping samples permanently at a degree of saturation between 40% and 60 % was the main protocol modification, a range where tailings are the most reactive, as demonstrated in previous work. Results showed that under the modified ASTM protocol, sulfide oxidation rate was different by several orders of magnitude compared to the standard protocol. But, maintaining tailings degree of saturation in a range of 40-60% during the entire test requires daily operator intervention which is expensive and time consuming. This regulation can be automated with the use of a controller, a moisture sensor and a computer. The setup of the automated saturation control system and its operating mode is presented in this paper. The system can simultaneously control several humidity cells.

Key Words: Acid mine drainage, prediction, ASTM humidity cell,

5.1 Introduction

Most of the active and closed mine sites are surrounded by solid wastes stored as waste rock piles and tailings impoundments which can contain significant proportions of sulfide minerals. When exposed to atmospheric conditions, these sulfidic materials may undergo oxidation producing acid mine drainage (AMD) which represents a major source of acidity and metals for the surrounding environment (Kleinmann *et al.*, 1981). Static tests have often been used to assess, as a screening step, the acid-generating potential (AGP), but sometimes, they are unable to assess the long-term AGP (due to a large uncertainty zone, Ferguson and Morin, 1991). For these uncertain materials, kinetic tests are commonly used to provide a direct measurement of acid generation, neutralization rates, and long-term AGP.

Column and humidity cell tests are the most commonly used kinetic test types to predict AGP and the lag time to AMD onset. They are based on sample alteration under laboratory controlled conditions simulating relatively intense weathering conditions (Bowell *et al.*, 2006; Frostad *et al.*, 2002; Lapakko and White, 2000; Lawrence, 1990; Price and Kwong, 1997; Sapsford *et al.*, 2009). Previous laboratory works had shown opposite results on AGP prediction for the same tailings depending on the type of kinetic test used. Benzaazoua *et al.*, (2008) noticed a certain reactivity inhibition when tailings sample from Doyon mine (Québec) were submitted to the ASTM standard normalized humidity cells. These authors reported that the pH of leachate remained neutral over 364 days corresponding to 52 cycles (Figure 5.1) whereas Demers *et al.*, (2008) noticed that the same sample submitted to column kinetic test became acidic after 380 days, which corresponds to only 10 cycles, as showed in Figure 5.1.

Moreover, Sapsford *et al.*, (2009) reported a difference in the calculated sulfate release rate (mg/kg/cycle) from a crushed waste rock submitted in duplicate to ASTM humidity cell tests. They concluded that the aeration system malfunctioned; as a result, one cell became much drier than the other during the test, depriving the waste rock of interstitial water required for pyrite oxidation. Bowell *et al.*, (2006) had observed the same phenomenon when analyzing weathering of Volcanogenic Massive Sulfide material on duplicate aerated HCs. The

difference in sulfate release rates between the two HCs were attributed to an excessive drying in one cell due to an increase in air-flow through it.

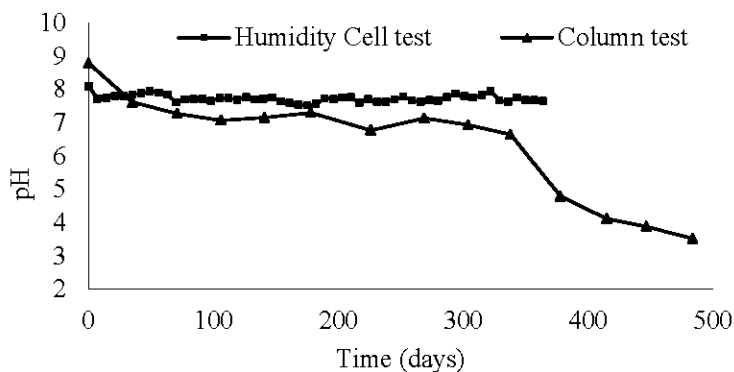


Figure 5.1 – Evolution of leachates pH for the same sample submitted to column and humidity cell kinetic test (Data from Benzaazoua *et al.*, 2008; Demers *et al.*, 2008).

Frostad *et al.*, (2002) studied five laboratory kinetic test protocols (standard humidity cells, non-aerated cells, tall cells, shaken cells and NP depletion columns) by comparing sulfate release and NP depletion rates for samples from the same mine waste. Their data have shown that the standard humidity cell creates an unnatural oxidizing environment due to its extreme wetting and drying cycles, and therefore produced inconsistent results.

Based on these observations and findings, we have made a modification to ASTM HC kinetic test (ASTM D5744-07, option A, 2007) protocol to prevent the excessive drying and wetting of the sample and to overcome misinterpretation of the AMD (Bouzahzah *et al.*, 2010; 2012). We focused on the ASTM HC, the only kinetic test normalized by the American Society for Testing and Materials (ASTM) and this method is widely used for AMD prediction (Sapsford *et al.*, 2009). In our testing, the same concentrator tailings were submitted to two HC Kinetic tests, a standard ASTM protocol and a modified protocol. In the modified protocol the sample was kept within a given range of saturation (40%-60%) by manually adding deionized water when required. Both protocols were compared with respect to S_r , cumulative dissolved ions (mg/kg/week), acidity and conductivity (Figure 5.2). Data shown in Figure 5.2 indicate that sulfide oxidation rate was significantly affected using ASTM protocol as compared to standard protocol.

Evolution of the degree of saturation (S_r) inside the samples placed in two humidity cells are shown in Figure 5.2A. As indicated, in the modified protocol, S_r was maintained between 40% and 60% creating favorable conditions for sulfide oxidation. When using standard protocol over 24 weeks for testing, (S_r) decreased progressively to reach zero by the end of the procedure.

To maintain an optimal S_r of tailings during a kinetic test, a daily maintenance of an operator is needed in order to visually check the saturation and manually add water when tailings begin to dry. This task is expensive and time consuming. Therefore, the need of protocol automation is necessary.

In this paper we are presenting an automated control system for saturation. This set-up is equipped with a controller, a data logger, a moisture sensor and a computer for data monitoring and recording. The sample installation in the HC, instrumentation and operating mode of the controller are described.

5.2 Materials and methods

5.2.1 Materials

The tailings sample selected for this study comes from the Manitou abandoned mine site located approximately at 15 km southeast of Val-d'Or (Abitibi, Canada). Manitou mine was operated from 1942 to 1979 for zinc and copper beneficiation. Presently, there are 12 million tons of tailings stored above ground and one million tons underground. Tailings recognized as being highly acid generating cover a surface of about 180 hectares. The mine tailings were sampled in the non-oxidized zone into the impoundments (1 m deep). The sample was placed immediately in a container and flooded with deionized water to prevent sulfide oxidation during transport and lab storage.

5.2.2 Methods

5.2.2.1 Material characterization

Tailings specific gravity (G_s) was determined with a Micromeritics helium pycnometer. Particle size distribution was determined using a Malvern Mastersizer laser particle size

analyzer. Chemical analysis was performed using acid digestion ($\text{HNO}_3/\text{Br}_2/\text{HF}/\text{HCl}$) followed by ICP-AES analysis for over 20 elements. Silica is partially evaporated during the digestion procedure and therefore corresponding data are not reported in this study. Sulfide sulfur was determined by subtracting the sulfate sulfur (determined by 40% HCl extraction; method adapted from Sobek *et al.*, 1978) from the total sulfur (ICP-AES analysis). Analysis of both total sulfur and total inorganic carbon was performed by induction furnace (ELTRA CS-2000).

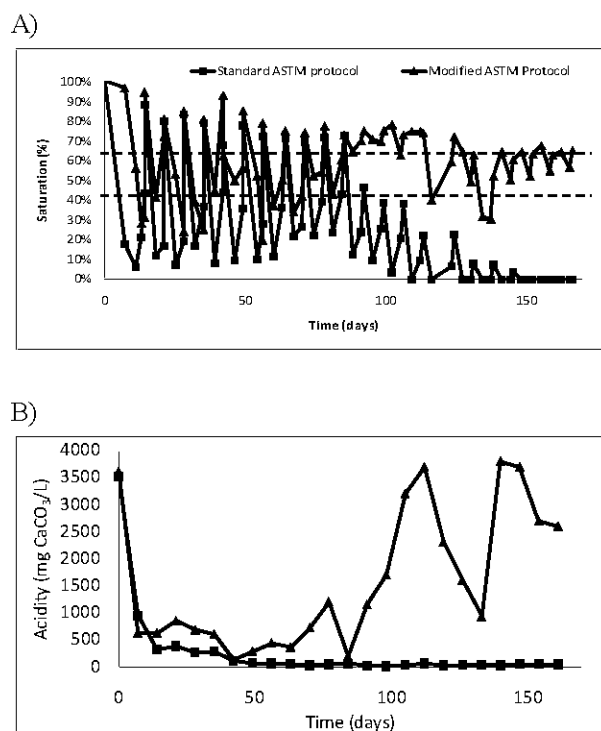


Figure 5.2 – A) Saturation profile in two humidity cells. Two horizontal lines represent the targeted S_r values (between 40% and 60%). B) Acidity release after 160 days of kinetic test.

Sample mineralogy was determined by optical reflected light microscopy on polished sections prepared with the bulk samples and an epoxy resin. Scanning electron microscopy (SEM) observations using backscattered electrons (BSE) for mineral identification were made on a Hitachi S-3500N microscope equipped with an X-ray energy dispersive spectrometer (Silicon drift spectrometer X-Max 20 mm²) with INCA software (450 Energy). Sample mineralogy was also analyzed with X-ray diffraction (XRD) using a Bruker A.X.S.

D8 advance X-ray diffractometer equipped with a copper anticathode, and allows angular scanning over a diffraction angle (2θ) range from 5° to 60° . The absolute precision of this quantification method is around 1% (Raudsepp and Pani, 2003).

Acid-base accounting (ABA) tests were conducted using Sobek *et al.*, (1978) test modified by Lawrence and Wang, (1997). The acid-generating potential (AP) was calculated assuming that the sulfide sulfur content was exclusively expressed as pyrite and that all pyrite was available for oxidation, which is the case for the studied tailings. The neutralization potential (NP) was determined by HCl addition followed by back-titration of the excess acid to a pH 8.3 endpoint. The net neutralization potential (NNP) is calculated as the difference between the AP and NP ($NNP = NP - AP$) (Miller *et al.*, 1991)

5.2.2.2 Kinetic test

The following section describes step by step humidity cells kinetic test procedure.

- *Humidity cells apparatus:*

The kinetic testwork apparatus and procedures were based on the humidity cell device and protocols given in ASTM D5744-07 (option A, 2007). HC is a chamber made of Plexiglas that provided air input and air output over the solid wastes. Cells have an inside diameter of 20.3 cm and a height of 10.2 cm. The sample is placed on a perforated plate covered with two geo-textile layers (as filter) to retain sample (Figure 5.3-A B).

- *Moisture sensor installation:*

The wall of the HC must be perforated 1.25 cm above the perforated plate level (Figure 5.3-A). The hole should have a diameter of 3.5 mm and equal to the diameter of the probe connector (Figure 5.3-B&C). The sensor cable must be inserted first from the inside of the HC. As the hole is larger than the sensor cable, it must be filled with silicon on both sides of the HC wall. The sensor must be placed vertically (Figure 5.3-D&E) to prevent water accumulation on it which may overestimate water content. Before installation, the sensor *Decagon ECHO EC5* must be calibrated, using the studied sample, following manufacturer instructions for volumetric water content (θ %) determination. The sensor determines the dielectric constant or permittivity (K_{ab}) by measuring the period of charge of the soil (capacitor); the K_{ab} is related to the volumetric water content of a soil (Maqsood *et al.*, 2007).

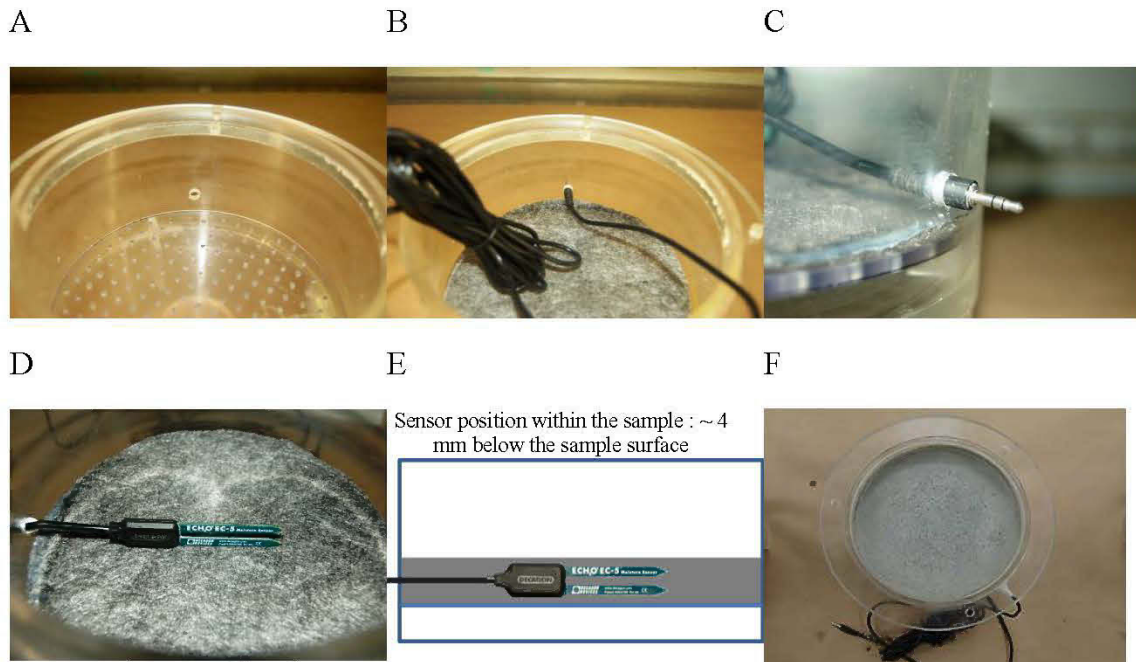


Figure 5.3 – Humidity cell set up and water content sensor mounting.

- *Sample placement into the HC*

The sample must be thick enough to completely cover the probe (Figure 5.3-F) and, ideally, the material would have a void ratio (e) representative of the one expected in the field (see Bussière, 2007 for typical range). The following example shows how the dry masse (M_s) of the sample could be calculated to be set up with a thickness (h) of 2.5 cm, a diameter (d) of 20.3 cm, a targeted porosity of 0.47 (typical values for tailings from hard rock mines; Demers *et al.*, 2011). The specific gravity (G_s) of Manitou tailings is 3.11 g/cm³.

$$M_s = [\pi d^2 (h/4) (1-n)]G_s \quad (5.1)$$

In order to avoid desiccation that leads to shrinkage and channeling during the kinetic test, Bouzahzah *et al.*, (2012) recommended installation of a sample in the HC with 50% initial degree of saturation. The water weight (M_w) to be added to the dry mass (M_s) to obtain 50% saturation is given by the *equation 6.2*:

$$M_w = M_s (W(\%)/100) \quad (5.2)$$

Where:

$$W(\%) = (e S_r)/G_s \quad (5.3)$$

$$e = (n)/(1-n) \quad (5.4)$$

Where n is the total porosity.

After mixing the calculated dry mass (M_s) of the sample with the calculated mass of water (M_w) to ensure sample saturation of 50%, the sample is placed in the HC and compacted to have a thickness (h) of 2.5 cm..

- *Standard HC set up*

Tailings from Manitou were placed in three HCs: for the first cell (HC-1), the standard ASTM protocol was followed, while in the two other cells (HC-2 and HC-3, as duplicate), the tests were performed following the modified protocol. Table 5.1 summarizes setup details. The standard ASTM HC test protocol consists of a weekly drying-wetting cycle to ensure sulfide oxidation reactions. The first 3 days correspond to the dry period during which dry air is blown over the sample (1 to 10 L/min). The next 3-day period is the "wet" phase of the test where air is pumped through a humidifier unit supplying water-saturated air into the cell. The temperature of the water in the humidifier was maintained between 25 and 30°C during the test to keep 99 % air moisture (ASTM D5744-07, 2007). On the seventh day, the sample is flushed by adding 500 mL of deionized water for a contact time of 3 to 4 hours, after which the water is drained.

Table 5.1 – Summary of kinetic test protocols

Description	HC-1	HC-2	HC-3
Cell diameter (d cm)	20.3	20.3	20.3
Cell height (cm)	10.2	10.2	10.2
Sample weight (M_s g)	1330	1330	1330
Sample height (h cm)	2.5	2.5	2.5
Initial degree of saturation (S_r %)	50	50	50
Porosity (n)	0.477	0.477	0.47
ASTM protocol	Standard	Modified	Modified
Air flow (L/minute)	1 to 1.5	>2	>2
Dry air (days)	3	Dry and moist air when needed	
Moist air (days)	3		
Rinsing water volume (ml)	500	500	500

- *Modified HC set up*

HC protocol was modified by keeping the sample S_r values at an optimal degree of saturation, 40% and 60%, allowing optimal sample reactivity (Bouzahzah *et al.*, 2010). Initially the sample was placed in the HC at a degree of saturation of 50% and then maintained in the targeted S_r range (*Min* and *Max*) using a controller and a moisture probe. The saturation control automated system can simultaneously control up to 8 humidity cells. Figure 5.4 shows the setup of only one controlled cell. The operating mode is described hereafter:

- 1- Starting test by rinsing the sample with deionized water. After rinsing, the tailing is fully saturated.
- 2- The controller (Pico GFX-70) reads continuously the voltage (mV) coming from the moisture probe (ECHO EC-5).
- 3- When saturation is at its *Max* value, the controller opens the valve to allow the dry air passing (default mode).
- 4- Tailing's saturation gradually decreases until it reaches the threshold value (*Min* S_r). Then, the controller switches ON the solenoid valve to allow moist air passing.
- 5- By receiving the moist air, the tailing's saturation increases and when it reaches the *Max* S_r , the controller allows the dry air passing by switching OFF the solenoid valve.
- 6- Throughout the week, the controller sends dry or moist air to the tailing through the solenoid valve depending on tailing's saturation to keep the sample at the targeted saturation values.
- 7- The data logger records all data with a recording interval fixed by the operator. Data are displayed and stored in a data file by the computer. The displaying and recording software was especially developed for this study.
- 8- The recorded signal (mV) must be converted to volumetric water content (θ %) by *equation 6.5*, and then, the degree of saturation S_r is calculated by *equation 6.6*.

$$(\theta \%) = ax+b \quad (5.5)$$

$$S_r (\%) = (\theta /n) \times 100 \quad (5.6)$$

Where x (mV) is the recorded voltage from the sensor probe.

- *Leachates analysis*

Leachate solutions collected from the HCs were weighed and analyzed for the main geochemical parameters. Conductivity, pH and Eh were measured using an Accumet excel XL60 dual channel pH/Ion/conductivity/DO meter. The pH was determined with an Accu-pHast electrode which was calibrated with commercial buffer solutions (pH 4, 7 and 10) before each set of measurements. Redox potential (Eh) was measured using a platinum ORP probe and corrected to standard hydrogen electrode (SHE). Conductivity of the samples was measured using an Accumet electrode. Acidity was determined using standard titration techniques with NaOH at 8.3 pH end point (APHA, 1995).

5.3 Results

5.3.1 Material characterization

Physical, chemical and mineralogical characteristics are summarized in Table 5.2. The grain size parameters D_{10} , D_{50} , D_{80} and D_{90} are typical of hard rock mine tailings (Aubertin *et al.*, 2002; Bussière, 2007). Pyrite is the only sulfide detected by XRD analysis (20 wt.%), gangue minerals were mainly composed of quartz (44.3 wt.%) and muscovite (22.6 wt.%), with minor proportion of albite and chlorite at 6.7 and 3.8 wt.%, respectively. Gypsum (2.5 wt.%) is also present and possibly occurs as a secondary mineral. Sphalerite, chalcopyrite, magnetite and rutile were identified as trace phases by reflected light and electronic microscopy observations (Figure 5.6). As indicated in Table 5.2, no mineral with neutralization potential (NP=0) is present in the sample which had a negative NNP (NNP= -401 Kg CaCO₃/t).

5.3.2 Kinetic test results

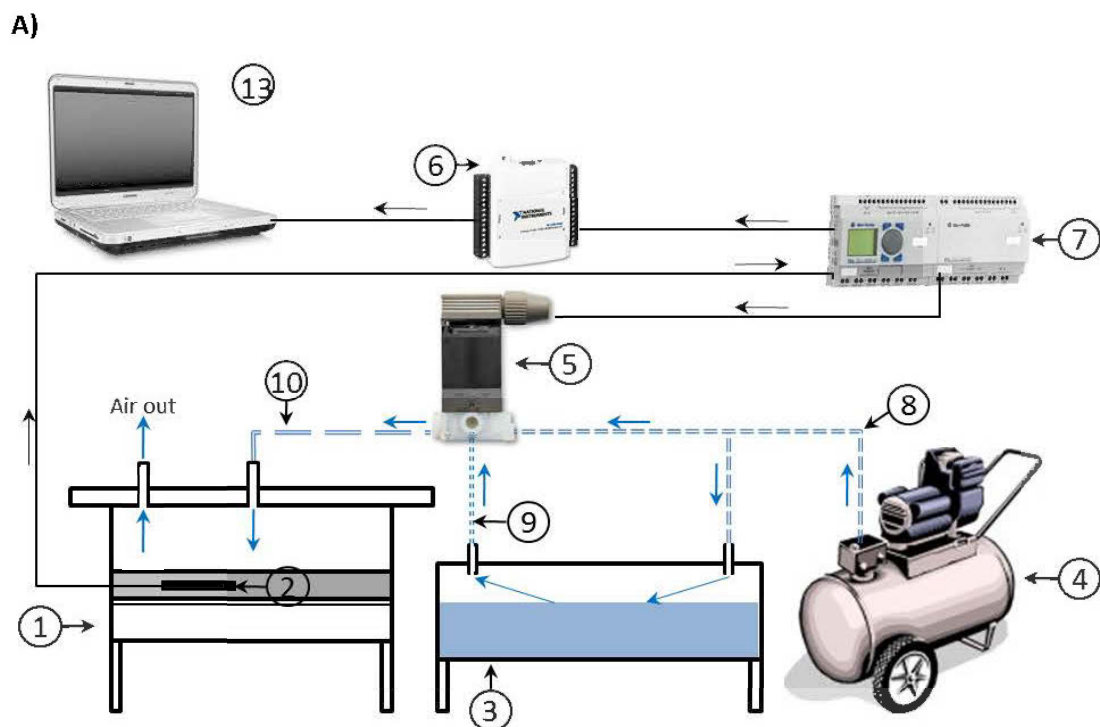
Data in Figure 5.7 shows the degree of saturation (S_r) curves of the sample in three humidity cells (HC-1, HC-2 and HC-3). In this experiment, S_r was maintained between 40% and 60% by the controller when a modified protocol is used. When using standard protocol, S_r decreased progressively, until it became nil after 4 weeks of testing. From our observations, we noticed that sample in HC-1 was drier (lighter grey) than the samples in two HCs under modified protocol where samples were more moist and had a dark grey color (Figure 5.8). The excessive drying in the standard protocol is due to a progressive water loss caused by

constant dry air-flow through the sample during three days of “dry air period”. The humid period did not re-moist the sample. As shown in Figure 5.7 a rapid fluctuation in sample saturation in HC-1 is observed because (i) addition of water is not controlled to allow continuous sample desaturation and (ii) the moisture probe is located ~4mm below the sample surface detecting near surface saturation changes (Figure 5.3-E). In Bouzazhah (2012), the HC’s saturation was monitored by the moisture probe and by weighing the humidity cells (water loss and gain balance, 3 times a week). Saturation values were identical in both methods. In this present work, saturation was measured only by the moisture probe)

Table 5.2 – Physical, chemical and mineralogical characteristics of Manitou Tailings

Gs (g/cm ³)	Granulometry (μm)		ICP-AES (wt.%)		Induction furnace (wt.%)		ABA test (Kg CaCO ₃ /t)		XRD (wt.%)	
3,1	D10	5,1	Al	5,17	S _{total}	13,99	NP	0	Quartz	44.3
	D50	24,3	Ca	0,74	C _{total}	0,06	AP	401	Albite	6.7
	D80	55,8	Cu	0,02			NNP	- 401	Chlorite	3.8
	D90	104,9	Fe	15,5					Muscovite	22.6
			Mg	0,73					Pyrite	20.1
			Mn	0,02					Gypsum	2.5
			Pb	0,09						
			Ti	0,05						
			Zn	0,51						
			S _{total}	13,5						
			S _{sulfate}	0,66						
			S _{sulfur}	12,84						

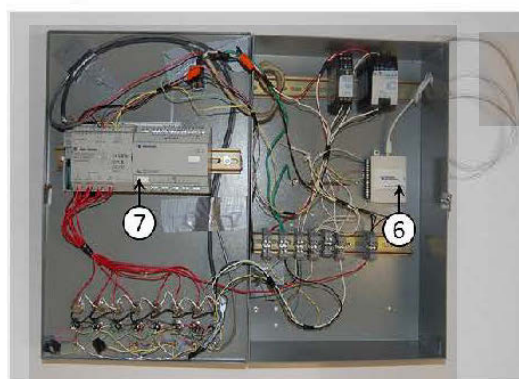
Acid-generating Potential (AP) = S_{sulfur} (wt.%) * 31. 25; Neutralization Potential (NP) is determined by acid-base titration [method of Sobek *et al.*, (1978); modified by Lawrence and Wang, (1997)].



B)



C)



- 1- Humidity cell (HC)
- 2- Soil moisture probe (*ECHO EC-5*)
- 3- Humidifier
- 4- Air compressor
- 5- Solenoid valves (*Omega SV-1200*)
- 6- Data logger
- 7- Controller (*Allen-Bradley Pico GFX-70*)

- 8- Dry air
- 9- Moist air
- 10- Dry or moist air HC input
- 11- Solenoid valve connection
- 12- Soil moisture probe connection
- 13- Computer for data displaying and recording

Figure 5.4 – A) Schematic representation of the automated system for the humidity cell saturation control. B-C) Photos of the system

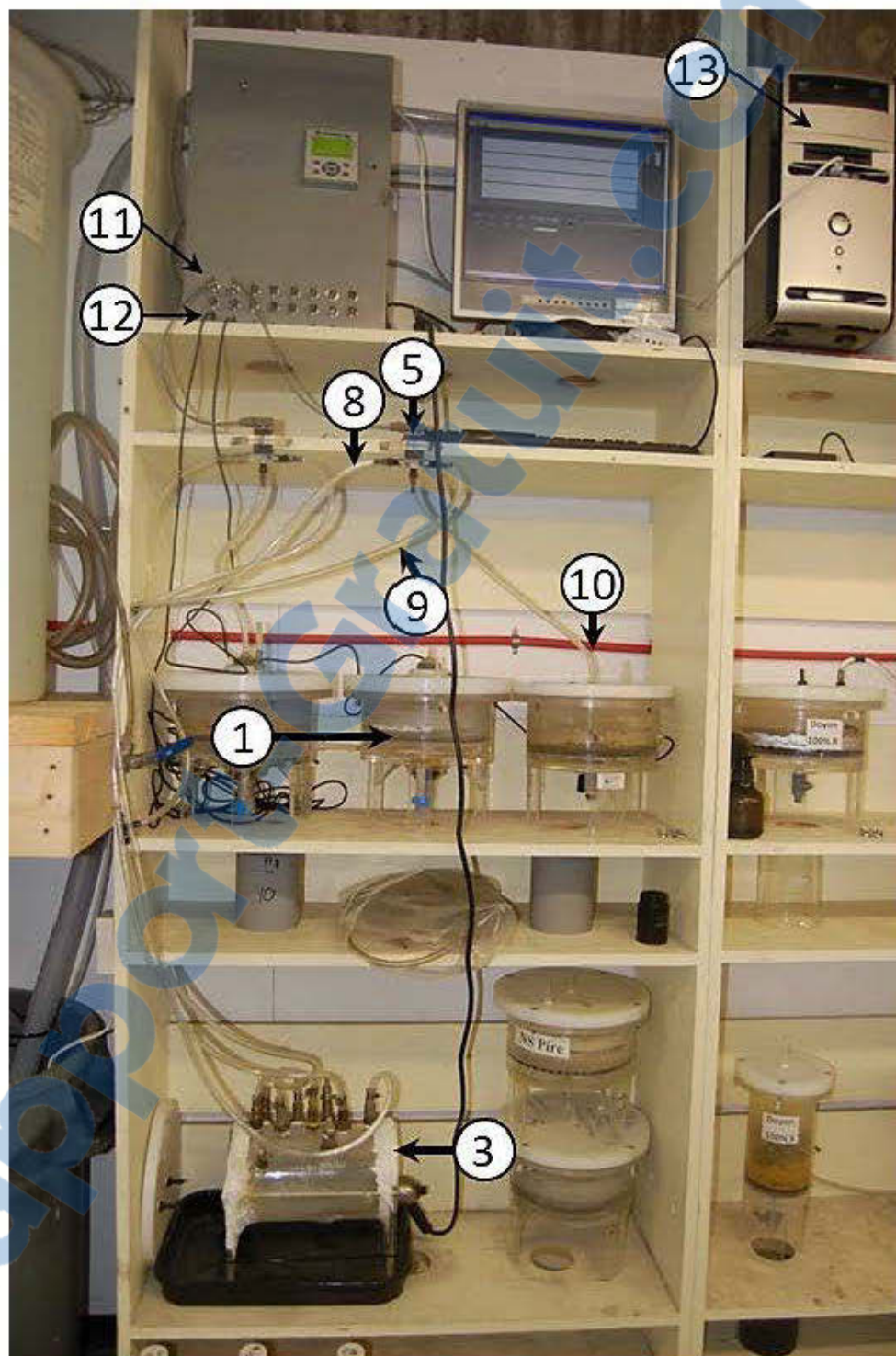


Figure 5.5 – Installation of whole humidity cells apparatus and the control system in our laboratory

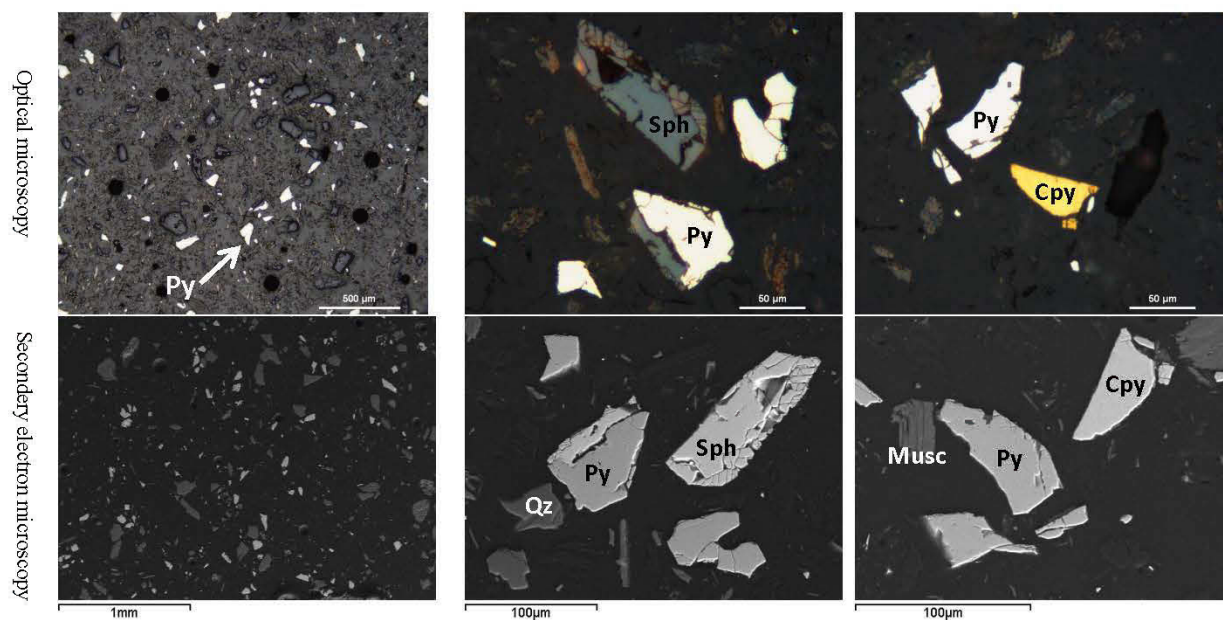


Figure 5.6 – Optical and scanning electron microscopic observations. Py: pyrite, Sph: sphalerite, Cpy: chalcopyrite, Qz: quartz, Musc: muscovite.

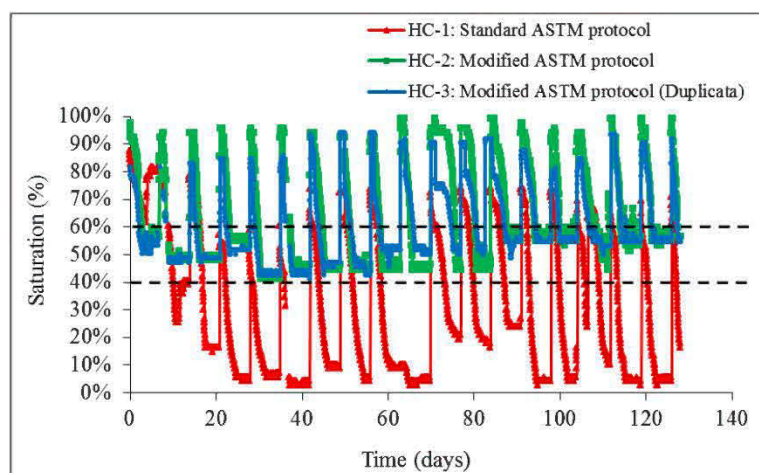


Figure 5.7 – Evolution of saturation profile within the three humidity cell tests.

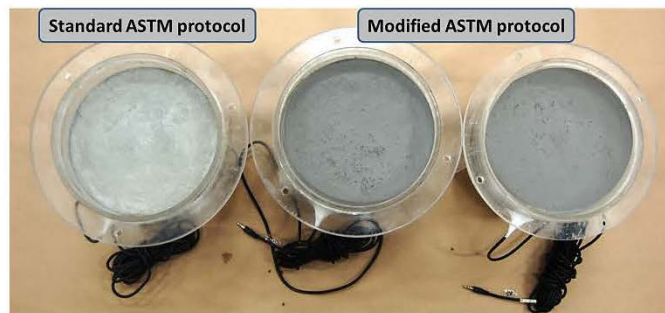


Figure 5.8 – Sample under standard ASTM protocol is lighter grey than the dark grey moist material (darker color is related to the higher water content)

Figure 5.9 shows the pH, Eh, conductivity and acidity in function of time in three cell tests. In this present work, the chemical analysis of leachates is not shown. As reported in previous work (Bouzahzah *et al.*, 2010; 2012), analyzing acidity and conductivity is sufficient to determine the difference of reactivity between standard and modified HC protocols. These two parameters, as indicated in Figure 5.9, show similar curves as compared to the main dissolved ions.

Leachates have higher values of acidity and conductivity when using modified protocol which indicate that the concentration of total dissolved ions in the modified protocol was significantly higher as than total dissolved ions in the standard HC protocol. The lower pH and higher Eh of leachates recovered from the modified HC are related to the higher pyrite oxidation rate for the targeted saturation conditions.

Finally, our study indicate that reactivity of samples is higher when saturation was kept in a fixed range of values in a controlled system as compared to sample where saturation was manually controlled (Figure 5.10). Consequently, we conclude that an automatic saturation control is more efficient than a manual control.

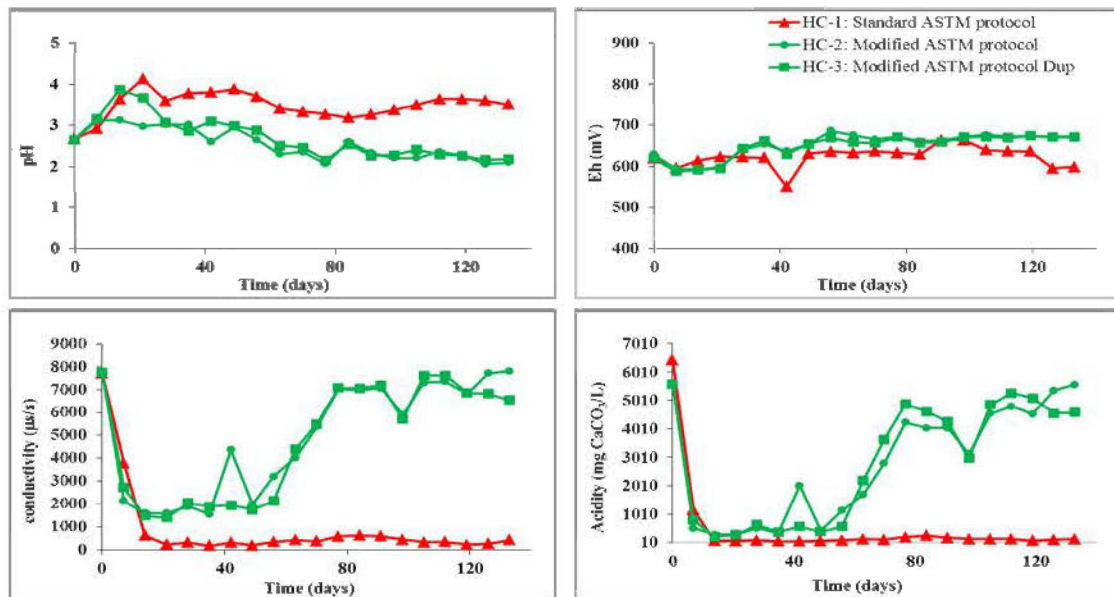


Figure 5.9 – pH, Eh, conductivity and acidity after 20 weeks of kinetic testing. The graphs demonstrate clearly the higher reactivity of tailings under the modified HC protocol.

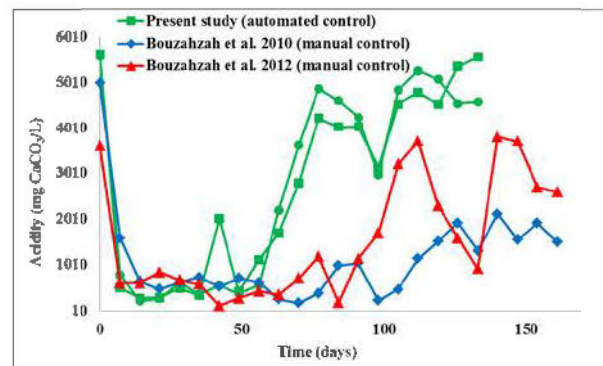


Figure 5.10 – Effectiveness of automatic saturation control expressed by a higher acidity which reflects high tailings reactivity.

5.4 Conclusion

Previous laboratory work have shown that humidity cell kinetic tests can be influenced by some factors that may have a significant impact on leaching rates and can lead to misleading predictions of acid mine drainage. The authors previously showed that a modified ASTM HC protocol generated higher sulfide oxidation rates than the standard protocol by manually

maintaining the S_r between 40 and 60 %. However, maintaining optimal S_r values during the kinetic test requires incessant operator intervention, which can be expensive and time consuming. The objective of this study was to set up an automatic system to maintain sample saturation at a given range of values by using a controller, a data logger, a moisture sensor and a computer for data monitoring and recording. The setup was presented with its operating mode. Results show that the modified ASTM protocol when using an automated control system had created conditions into HC that were more favorable to sulfide oxidation. The system was able to consistently maintain saturation in the targeted range of S_r values.

Acknowledgements

This work was supported through funds coming from the Canada Research Chair on Integrated mine waste management and the NSERC Industrial chair Polytechnique-UQAT on mining environment. Some financial support was also brought by the UQAT foundation (FUQAT) and the International Research Chairs Initiative (IDRC). Authors are also grateful to the URSTM personnel for the technical support and to the UQAT's engineering teachers (Slaoui Hasnaoui F. and Beaudoin J.J.) and to the two students (Atrach A. and Berrada M.R.) in electromechanical engineering studies, who realized the installation of the control system. Finally, my acknowledgment goes to my colleague Thomas Genty for his help.

References

- ASTM. (2007). D5744-07, Standard Test Method for Accelerated Weathering of Solid Materials Using a Humidity Cell. Annual Book of ASTM Standards.
- Aubertin, M., Bussière, B., Bernier, L. (2002). Environnement et gestion des résidus miniers. Presses Internationales Polytechnique, Corporation de l'École Polytechnique de Montréal, Montréal.
- Benzaazoua, M, Bussière, B., Demers, I., Aubertin, M., Fried, E., Blier, A. (2008). Integrated mine tailings management by combining environmental desulphurization and cemented paste backfill: Application to mine Doyon, Quebec, Canada. Minerals Engineering, Volume 21, Issue 4, Pages 330-340
- Bouzhazah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B. Plante, B. (2012). ASTM normalized humidity cell kinetic test: protocol improvements for optimal sulfidic tailings reactivity. Submitted to the Mine Water and the Environment Journal.

- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B. (2010). A modified protocol of the ASTM normalized humidity cell test as laboratory weathering method of concentrator tailings. Proceedings of IMWA 2010, Mine Water and Innovative Thinking, 5-9 September 2010, Sydney, NS, pp. 15-18.
- Bowell, R.J., Sapsford, D.J., Dey, B.M., and Williams, K.P. (2006). Protocols affecting the reactivity of mine waste during laboratory-based kinetic test. In: Proceedings of the International Conference on ARD Drainage, St Louis, March 2006, 25P.
- Bussière, B. (2007). Colloquium 2004: Hydro-geotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geo-environmental disposal approaches. Canadian Geotechnical Journal 44(9): 1019–1052.
- Demers, I., Bussiere, 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, 317–329
- Demers, I., Bussiere, B., Aachib, M., Aubertin, M. (2011). Repeatability Evaluation of Instrumented Column Tests in Cover Efficiency Evaluation for the Prevention of Acid Mine Drainage. Water Air Soil Pollut, 219:113–128.
- Ferguson, K.D., Morin, K.A. (1991). The prediction of acid rock drainage - Lessons from the data base. Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Montréal, Canada, 3, 83-106.
- Frostad, S., Klein, B., Lawrence, R.W. (2002). Evaluation of Laboratory Kinetic Test Methods for Measuring Rates of Weathering. Mine Water and the Environment, vol 21, p. 183-192
- Kleinmann, R.L.P., Crerar, D.A., Pacellil, R.R. (1981). Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. Mining Engineering, pp. 300-304.
- Lapakko, K.A., White, III W.W. (2000). Modification of the ASTM5744-96 kinetic test. In: Proceedings of the International Conference on Acid Rock Drainage. SME, Littleton, CO, pp. 631–639.
- Lawrence R.E. (1990). Laboratory procedures of the prediction of long-term Weathering characteristics of mining wastes. In: Proceedings of Symposium on Acid Mine Drainage; Annual Meeting Geological Assoc. Canada and Mineralogical Assoc., VCH, Canada.
- Lawrence, R.W., Wang, Y. (1997). Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. p. 451-464. In Proc. 4th Int. Conf. on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, Canada. 31 May-6 June 1997. Vol. 1. pp.449-464, Mine Environment Neutral Drainage, Nat. Resour. Canada, Ottawa,
- Maqsood, A., Bussière, B., Mbonimpa, M., Aubertin, M. Wilson W.G. (2007). Instrumentation and monitoring techniques for oxygen barrier covers used to control

acid mine drainage. Energy and Mines, 29 April-2 May 2007, Montreal, Quebec, pp. 140-149. CIM

Miller, S.D., Jeffery, J.J. et Wong, J.W.C. (1991). Use and misuse of the acid base account for "AMD" prediction. Proc. of the Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage. Montreal, Canada. 3,489-506

Price, W.A., Kwong, Y.T.J. (1997). Waste rock weathering, sampling and analysis: observations from the British Columbia ministry of employment and investment database. In: Proceedings of the 4th International Conference on Acid Mine Drainage. Vancouver, BC, pp. 31-45.

Raudsepp, M., Pani, A. (2003). Application of Rietveld analysis to environmental mineralogy, in Environmental Aspects of Mine Wastes (Eds: J L Jambor, D W Blowes and A I M Ritchie).

Sapsford, D.J., Bowell, R.J., Dey, M., Williams, K.P. (2009). Humidity cell tests for the prediction of acid rock drainage. Minerals Engineering, Volume 22, Issue 1, Pages 25-36

Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R., Smith, R.M. (1978). Field and laboratory methods applicable to overburdens and mine soils. EPA-600/2-78-054. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC.

CHAPITRE 6

PREDICTION OF ACID MINE DRAINAGE: IMPORTANCE OF THE MINERALOGY KNOWLEDGE AND TEST PROTOCOLS FOR STATIC AND KINETIC TESTS

Cet article a été accepté pour publication à la revue *Mine Water and the Environment* en juin 2013

Auteurs

Hassan Bouzahzah¹, Mostafa Benzaazoua¹, Bruno Bussiere¹, Benoit Plante¹

¹Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, 445 boul. de l'Université, Rouyn-Noranda, Québec, J9X 5E4, Canada,

Abstract

Sulfidic tailings subjected to atmospheric water and oxygen can generate acid mine drainage (AMD) which is the most important environmental problem of the mining industry. The reliable prediction of AMD is of utmost importance, since it conditions the type and consequently the costs related to mine site rehabilitation. AMD can be predicted by both static and kinetic tests. Static test consist of determining the balance between the acid-generating potential (AP) and acid-neutralizing potential (NP) for a given mine waste (tailings or waste rocks). However, they are characterized by a wide uncertainty test zone where it is sometimes impossible to accurately state about the Acid-Generating Potential (AGP). In this case, and to better assess the long-term AGP, it is necessary to perform kinetic tests that provide more information about the reaction rates of the acid-generating and acid-neutralizing minerals. Static test procedures are subdivided in two distinct classes: chemical and mineralogical methods. The Sobek test (1978) was the first chemical acid-base accounting static test proposed, and the most popular in North America. Many Sobek test protocols are available, due to modifications suggested by several authors in order to improve the prediction results. On the other hand, the results of mineralogical static tests depend

significantly on the accuracy of the qualitative and quantitative mineralogical characterization. The present work focuses on the comparison of the Sobek test with three mineralogical static tests in order to evaluate the benefits of knowing the sample mineralogy in AMD prediction. Also, the present work investigates how the experimental procedures related to static test can influence the prediction results. To do so, a study was conducted by using a synthetic tailings sample made of a mixture of well-characterized pure minerals in calibrated proportions. Although basically different in their principles and procedures, the Sobek and mineralogical static tests gave similar results. The AGP predictions determined by the various static tests are validated through the use of a kinetic test which is known for its ability to simulate accelerated natural weathering processes. The kinetic test protocol was also modified in this study and the obtained results correlate well with static test results, contrarily to the standard kinetic test protocol. The present work highlights the limitations of static and kinetic test procedures, and provides recommendations for a better use of these tests for a safer and more reliable AMD prediction.

Keywords: Acid mine drainage prediction, ABA static test, kinetic test, mineralogy

6.1 Introduction

Coal and metal mining operation, and subsequent mineral processing, generate various types of wastes. Solid wastes (waste rocks and concentrator tailings) which often contain sulfide minerals, can generate acidic discharges known as acid mine drainage (AMD) upon exposure to atmospheric conditions (air and water). AMD is typically characterized by low pH ($\text{pH} < 5$) and high levels of potentially toxic metals and sulfates (Blowes et al., 2003; Nordstrom & Alpers, 1999). It happens when the neutralization of the carbonate and silicate minerals contained in the mine waste cannot counterbalance the acidity produced by sulfide oxidation. Static predictive tests are simple and useful tools for AMD assessment. Static tests, also called Acid-Base Accounting (ABA) tests, in which the amount of acid-generating potential (AP) is compared to the acid-neutralizing potential (NP) are frequently used to predict AMD because they are simple, inexpensive, and their results are obtained rapidly (within a few hours: Sobek et al., (1978), or up to a week: Sobek test modified by Kwong and Ferguson, 1997). More details about static test can be found in Adam et al., 1997; Duncan and Bruynesteyn, 1979; Lapakko 1994; Lawrence et al., 1989; Lawrence and Wang, 1996, 1997;

Skousen et al., 2002; Sobek et al., 1978; Weber et al., 2004, 2005). The AP and NP are determined separately in the different static test procedures. The AP and NP determination methods can be divided into two classes: the chemical and the mineralogical methods. The difference between the NP and AP is the Net Acid Neutralizing potential ($NNP = NP - AP$) which is used to classify the acid generating potential (AGP) of a given sample. It is assumed that values of $NNP < -20 \text{ kg CaCO}_3/\text{t}$ indicate an acid generating material, whereas materials with $NNP > 20 \text{ kg CaCO}_3/\text{t}$ are acid consuming. Hence, an uncertainty zone for this classification criterion lies between $20 > NNP > -20 \text{ kg CaCO}_3/\text{t}$ (Miller et al. 1991; Ferguson and Morin 1991).

When mine tailings are proven to be net acid-generating, some actions have to be taken at the mine site in order to prevent sulfide oxidation during operations and after mine closure. In Canada, typical costs for the reclamation of acid-generating tailings impoundments are between 100 k\$ and 250 k\$ per hectare, while those of non-acid generating tailings are between 2 k\$ and 20 k\$ per hectare (Aubertin et al., 2002). Because of the high remediation costs of acid-generating tailings, mining operators must accurately predict the AGP of their mine wastes as early as possible in the mine development project in order to select appropriate waste management and remediation methods. AGP prediction is especially critical when the tailings are classified as uncertain by static tests. The present study focuses on the reliability of static tests prediction of tailings with a low AGP (located near or in the uncertainty zone of ABA tests)

The Sobek test (1978) is the most used ABA method in North America and was developed to predict acid mine drainage in metalliferous mines (Jambor et al. 2003; Jambor et al. 2007; Miller et al. 1991; Skousen et al. 1997). Sobek test results are compared in the present study with various mineralogical static test results (Kwong 1993, Lawrence and Schesk 1997; and Paktunc 1999). This study attempts to highlight the benefits and importance of knowing the tailings mineralogical composition in AMD prediction.

In this study, three "synthetic" mine tailings were prepared by mixing pure minerals in well-known proportions. A combination of various physical, chemical and mineralogical characterization techniques were used to evaluate the mineralogical compositions of the

mixtures with sufficient accuracy for their use in mineralogical prediction methods. Static tests results will be compared with those from kinetic prediction tests performed on the three synthetic tailings. During laboratory kinetic tests, weathering reactions are simulated and used as indicators of the reaction rates and amount of acid that a given sample may generate. The weathering cells (small-scale humidity cell tests, Cruz et al. 2001) are used in this work.

6.2 Materials and methods

6.2.1 Material

All static and kinetic tests used in this study were performed on three synthetic tailings. In order to prepare these mineral mixtures, 4 sulfide minerals [pyrite (Py), pyrrhotite (Po), chalcopyrite (Cpy) and sphalerite (Sph)] and 4 gangue minerals [(siderite (Sid), dolomite (Dol), calcite (Cal) and quartz (Qz)] were acquired as pure mineral samples through specialized distributors. These 8 pure minerals were manually purified under a binocular microscope and separately milled to reach 95 % under 150 μm (typical tailings grain size distribution; e.g. Aubertin et al. 2002; Bussière, 2007). Three synthetic tailings were prepared from those pure minerals and named ML-1, ML-2 and ML-3.

6.2.2 Methods

6.2.2.1 Material characterization

Each pure mineral powder and synthetic tailings were sampled and characterized. The characteristics of the pure minerals used in this study are summarized in Table 6.1. The particle size distribution was determined using a Malvern Mastersizer laser particle size analyzer (Merkus 2009). The specific gravity (G_s) of the pure mineral samples was determined with a helium gas pycnometer (Micromeritics Accupyc 1330). The measured G_s of the pure mineral samples show a very good correlation between theoretical values, with the exception of pyrrhotite and siderite samples.

The bulk chemical composition of samples was analyzed by Perkin Elmer Optima 3100 RL ICP-AES following a total $\text{HNO}_3/\text{Br}_2/\text{HF}/\text{HCl}$ digestion. Silica content was determined by ICP-AES following a $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ fusion. The total sulfur and inorganic carbon contents were analyzed by induction furnace (ELTRA CS-2000). Results show the chemical purity of

pyrite, chalcopyrite, dolomite, calcite and quartz, as well as indicating a 5.16 wt.% Fe content in sphalerite and 2.82 wt.% Ca in pyrrhotite sample. The siderite sample contain 10.3 wt.% Mn, 1.86 wt.% Mg and 0.48 wt.% Ca.

Table 6.1 – Physical and chemical properties of the pure minerals used in this study

	Pyrite (FeS ₂)	Pyrrhotite (FeS)	Chalcopyrite (FeCuS ₂)	Sphalerite (ZnS)	Calcite (CaCO ₃)	Dolomite (CaMg(CO ₃) ₂)	Siderite (FeCO ₃)	Quartz (SiO ₂)
D10 (µm)	6.8	4.8	10.5	4.6	1.7	1.6	1	6.1
D50 (µm)	42.1	36	44	43.2	39.8	34.5	35.5	71.1
D80 (µm)	118	114	113	112	115	97	105	118
D90 (µm)	180	168	1601	160	157	137	147	143
Theoretical Gs (g/cm ³)	5.01	4.61	4.19	4.05	2.71	2.84	3.96	2.62
Measured Gs	5	4.4	4.16	3.98	2.72	2.87	3.8	2.67
Al (wt.%)	0.02	0.02	0.05		0.01	0.02	0.04	0.1
Si (wt.%)				1				63
Ca (wt.%)	0.06	2.82	0.03	0.09	52.8	25.6	0.48	0.03
Fe (wt.%)	46.46	65.16	29.74	5.16			40.03	0.21
Mg (wt.%)				0.17	0.4	16.6	1.86	0.02
Mn (wt.%)		0.27		0.05		0.02	10.3	
Ti (wt.%)								0.07
Ba (wt.%)						0.16		
S _{total} (wt.%)	55.87	59.35	31.23	51.89		0.05	0.1	0.16
S _{sulfate} (wt.%)	0.07	40.4				0.01		
As (ppm)		200						
Cd (ppm)				800				
Co (ppm)		100						
Cr (ppm)	300						200	
Cu (ppm)	400	2100	30.20 wt. %	100				
Pb (ppm)		1500	200	200				
Zn (ppm)	100	4400	200	83.10 wt. %			100	

(For chemical analysis, values lesser than 0.01% are not presented. For pure pyrite, pyrrhotite, and sphalerite, the sum of chemical analyses are greater than 100% due to the high sensitivity of ICP-AES to the high concentrations of chemical elements)

The mineralogical composition was determined by an X-Ray diffractometer (Bruker AXS Advance D8 with a copper cathode). The DiffracPlus EVA software (v. 9.0) was used to identify mineral species, and the TOPAS software (v. 2.1), implementing Rietveld (1993) refinement, was used to quantify the abundance of all identified mineral species. The absolute precision of this quantification method is ±0.5 to 1 % (Bouzahzah et al., 2006, 2008; Raudsepp and Pani, 2003). The XRD results show that pyrite, chalcopyrite, dolomite, calcite and quartz all appear to be pure. The siderite sample shows a possible contamination with ~1.8 wt.% rhodocrosite (MnCO₃), whereas sphalerite is of 96 wt.% purity, containing quartz and talc. The less pure sample is pyrrhotite, which appears to be only 66 wt.% of the sample,

the remaining mineral phases being pyrite (22 wt.%) and calcite (11 wt.%), which explains its specific gravity discrepancy.

Polished sections of the samples were prepared for microscopic observations with an optical polarizing and electronic (Hitachi S-3500N) microscope. The chemical composition of individual minerals was determined using an energy dispersive spectrometer (EDS; Oxford SDD, X-Max 20mm²). Microscopic observations on a polished section of the pyrrhotite sample clearly indicate the presence of pyrite and calcite. The EDS microanalysis of the siderite grains within the siderite sample indicates the presence of Ca, Mg and Mn [(Fe_{0.637}Ca_{0.01}Mg_{0.133}Mn_{0.22}) CO₃]. These results explain the difference between the measured and theoretical G_s of the siderite powder.

Table 6.2 summarizes the physical properties and chemical compositions of the synthetic tailings samples. Mineralogical compositions of each sample are presented in Table 6.3. Quartz is present at the largest proportion in all samples. It was used as inert material to complete the mass of each sample to 1 kg. The impurities were taken into account in the calculated mineralogical compositions (particularly for siderite and pyrrhotite samples). The three synthetic tailings were prepared in order to have a NNP value falling into the uncertainty zone of static tests according to the Paktunc (1999) equations. For more detailed results on pure minerals and synthetic tailings, see Bouzahzah (2006) and Bouzahzah et al. (2008).

6.2.2.2 Static tests

This section describes the different chemical and mineralogical static tests procedures used to evaluate AP and NP. The chemical and mineralogical AP and NP determination procedures compared in this study are listed in Table 6.4, including details about their calculation and their main characteristics.

a- Chemical-based test procedures

The NP of the studied samples was determined using the original Sobek et al. (1978) static test. In this method, approximately 0.5 g of the sample is tested for its fizz rating by the addition of a few drops of 25 % hydrochloric acid (HCl). The resulting fizz (denoted by none,

slight, moderate, or strong) determines the volume and the normality of HCl to be added to a 2 g sample for NP determination. Digestion is achieved by heating the sample at 90°C until gas bubbling stops. Afterwards, the solution is back-titrated with NaOH to pH 7.0 in order to determine NP of the sample. The NP is expressed in kg CaCO₃/t (Jambor et al. 2003). The AP, also expressed in kg CaCO₃/t, was calculated with the total sulfur content of the samples. The AP is calculated assuming that all the sulfur occurs as pyrite that will oxidize and generate acidity.

Table 6.2 – Physical properties of the three synthetic tailings and their chemical composition

	ML-1	ML-2	ML-3
D10 (µm)	4.9	5	3.8
D50 (µm)	62.9	62.2	56.4
D80 (µm)	117	117	116
D90 (µm)	147	147	149
Mesured Gs (g/cm ³)	2.87	2.88	3.09
Al (wt.%)	0.07	0.07	0.05
Si (wt.%)	35	32	19
Ca (wt.%)	2.5	6.66	9.07
Fe (wt.%)	5.73	6.16	11.81
Mg (wt.%)	1.3	0.59	0.71
Mn (wt.%)	0.82	0.36	2.14
Ti (wt.%)	0.03	0.02	0.01
Ba (wt.%)	0.01		
S _{total} (wt.%)	4.5	6.43	7.65
S _{sulfate} (wt.%)	0.12	0.3	0.09
Cr (ppm)	300	300	200
Cu (ppm)	2900	2100	5000
Zn (ppm)	9000	5700	4100
Induction furnace analyses (wt.%)			
S	4.77	6.38	7.85
C	2.04	2.59	5

Table 6.3 – Mineralogical composition of synthetic tailings

	Pyrite	Pyrrhotite	Chalcopyrite	Sphalerite	Calcite	Siderite	Dolomite	Quartz	Total
ML-1	6.83	0.99	0.84	1.4	1.2	7.0	8.5	73.2	100
ML-2	9.26	2.3	0.62	0.88	14.4	3.0	3.5	66.0	100
ML-3	12.44	1.32	1.45	0.64	21.7	20.0	2.0	40.3	100

The NP was also determined with the standard Carbonate NP method (CNP, Table 6.1) which consists of measuring the total inorganic carbon by induction furnace and to convert

the value into kg CaCO₃/t equivalents. This method is simple and widely used in the industry.

b- Mineralogical static test procedures

The three mineralogical static tests used in this work are those proposed by Kwong (1993), Lawrence & Scheske (1997); and Paktunc (1999). These authors propose to sum the respective contributions of each neutralizing mineral based on their proportions and relative reactivity to calculate a global NP value. Equations are presented in Table 6.4. The Lawrence and Scheske (1997) mineralogical method calculates the NP using the mineralogical reactivity classification proposed by Kwong (1993), based on previous work by Sverdrup (1990), where every mineral has a reactivity factor relative to calcite. The Paktunc (1999) carbonate NP (NP_{carb}) method evaluates the NP by the sum of the individual carbonates participation based on their chemical composition and concentration within the sample. The NP_{carb} method takes into account the presence of oxidizable cations (Fe and Mn) which decrease the NP of the host mineral (e.g release of ferrous iron and its subsequent oxidation and hydrolysis reactions). The Paktunc (1999) mineralogical AP is based on the sulfide minerals content while the Lawrence and Scheske (1997) method uses the S_{sulfide} content of the sample ($\text{wt.}\%S_{\text{sulfide}} = \text{wt.}\%S_{\text{total}} - \text{wt.}\%S_{\text{sulfate}}$).

The AP was also determined from the total sulfur content of the sample. Sulfur determination was determined using an induction furnace. The Maximum Potential Acidity (MPA) is then calculated by multiplying the sulfur content (wt. %) by a factor of 31.25. For mine tailings, MPA calculated from total sulfur may overestimate the sample acidity potential in the presence of non-sulfide sulfur species (organic S in coals, some sulfate as gypsum, barite, etc.) or sulfide minerals which do not generate acidity (like base metal sulfides; galena, iron-free sphalerite, etc.).

6.2.2.3 Kinetic test as validation tool

The weathering cells similar to those of Cruz et al. (2001) were used in this study. The main advantages of this kinetic test are speed (test durations range from 15 to 20 weeks compared to 30-50 for the humidity cell test) and the small amount of sample necessary. The test is also

recognized to be slightly more aggressive than the humidity cell tests while delivering similar geochemical responses (Villeneuve et al., 2003, 2009). The aggressiveness of the method lies

Table 6.4 – AP and NP equations of various static tests considered in this study (Adapted from Plante et al. 2012)

Method	Formulations	Equation	Definitions	Characteristics
Sobek et al. Procedure (1978)	$NP = \frac{50a[x - y(b/a)]}{c}$	[eq.1]	NP: kg CaCO ₃ /t; 50: conversion factor; a: HCl normality (mol/L); b: NaOH normality (mol/L); x: HCl volume (mL); y: NaOH volume (mL); c: sample mass (g).	-Widely used in North America, particularly in Canada. -aggressive test : high acidic digestion with boiling; -Can overestimate NP by reacting refractory silicate minerals
	$AP = 31.25 \cdot \%S_{sulphide}$	[eq.2]		
Carbonate NP (e.g. Lawrence and Wang, 1996; Frostad et al., 2003)	$CNP = \%C \cdot \frac{M_{CaCO_3}}{M_C} \cdot \frac{1000kg/t}{100\%}$	[eq.3]	CNP: kg CaCO ₃ /t; %C: carbon weight content (%); M _{CaCO₃} : calcite molar mass (100.09 g/mol); M _C : carbon molar mass (12.011 g/mol).	-Simple and effective when carbonates are the main neutralizing minerals; -Doesn't take into account the non-oxidizable cations such as iron, which diminishes the NP when released.
	$CNP = \%C_{inorg} \cdot 83,33$	[eq.4]		
	$AP = 31.25 \cdot \%S_{total}$	[eq.5]		
Kwong (1993)	$M = 2x(1 - r + p) - 2 \sum_{n=1}^6 x_{m_n} w_n$	[eq.6]	M: net acid production index x: molar fraction of each sulphide mineral r: molar ration : metal/sulfur p: Fe ²⁺ proportion in sulphide minerals x _{m_n} : molar proportion of minerals in group n w _n : relative reactivity of the mineral group n	-Takes carbonates and silicates into account for NP calculation; -The net acid production index is not expressed in kg CaCO ₃ /t as in the others procedures. The Sample is classified as acid generating if M>0, otherwise it is considered non-acid generating
Lawrence and Scheske (1997)	$NP = 1000 kg/t \cdot M_{CaCO_3} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{C_{Mi} R_i}{M_{Mi}}$	[eq.7]	NP: kg CaCO ₃ /t; M _{CaCO₃} : calcite molar mass (100.09 g/mol); M _{M_i} : "i" molar mass (g/mol); C _{M_i} : "i" weight content (wt %); R _i : "i" reactivity factor (unitless).	-Takes neutralizing silicates into account, based on relative reactivity; -Doesn't take into account the iron content of neutralizing minerals, which diminishes the NP when released.
	$AP = 31.25 \cdot \%S_{sulphide}$	[eq.8]		
Paktunc (1999) NPcarb	$NP = \sum_{i=1}^k \frac{10X_i \omega_a c_i}{n_{M,i} \omega_i}$	[eq.9]	10: conversion factor (1 000 kg.t ⁻¹ /100 %); NP, AP: kg H ₂ SO ₄ /t; X _i : "i" mineral content (wt %); ω _a et ω _i : H ₂ SO ₄ and "i" mineral molar mass (g/mol); c _i sum of stoichiometric coefficients of non-oxidizable cations. n _{M,i} et n _{M,a} : stoichiometric factors of acid generation and neutralization, respectively	-Takes only carbonates into account; -Takes into account the content of non-oxidizable cations such as iron, which diminishes the NP when released.
	$AP = \sum_{i=1}^k \frac{10n_{M,a} X_i \omega_a}{\omega_i}$	[eq.10]		

in the use of a thinner layer of solid sample and more frequent leaching-drying cycles than the humidity cell test.

The leaching apparatus consisted of 100 mm diameter Buchner funnel containing 67 g (dry weight) of sample placed on a 0.45 μm glass-fiber filter. The 7 days leaching cycles consisted of flushing the sample on the 1st day (Monday), followed by 2 days of exposure to ambient air, then leaching on the 4th day (Thursday) and finally 3 days of exposure to air. In our study, the weathering cells were flushed with 50 mL of deionized water. Leachates were recovered by applying suction on the filtering flask after 3 to 4 h of contact with the sample. The obtained solution is weighted and filtered with a 0.45 μm nylon filter immediately after collection. Filtered leachates were acidified to 2 % HNO_3 for sample preservation. The resulting solutions were analyzed with an ICP-AES for the main dissolved elements (Mg, Mn, Ca, Fe and S; expressed in mg/L). Electrical conductivity, pH and Eh were measured using an Accumet excel XL60 dual channel pH/Ion/conductivity/DO meter.

6.3 Results and discussions

6.3.1 Static tests results

Table 6.5 provides data related to Fizz rating, the required HCl (volume and normality) used in the Sobek test for each sample digestion, and the calculated NP based on back-titration. It also provides the total carbon and sulfur contents and the calculated CNP, MPA and NNP. Results obtained by the different static tests listed in Table 6.5 are graphically plotted in Figure 6.1.

Figure 6.1 shows that the static tests give divergent classifications for a given sample. The discrepancy is sufficiently important to affect the classification of ML-1 as either non-acid generating or acid-generating. ML-1 is classified as acid generating by Lawrence and Scheske (1997), Kwong (1993), and Paktunc (1999), when is non-acid generating by Sobek (1978) and inorganic carbon (CNP) methods. ML-2 and ML-3 are also classified differently depending on the static test considered (Figure 6.1). Based on these results, it is difficult to evaluate which test provides a reliable prediction.

Table 6.5 – Compilation of all results obtained by the different static test determinations carried on the different blends

	Sample references	Fizz rating	HCl vol. (0.5 M)	NP	AP	NP	MAP	NNP	M
Sobek et al. (1978)	ML-1	Mod.	40 mL	167	140.6			26.4	
	ML-2	Strong	80 mL	228	201			27	
	ML-3	Strong	80 mL	387	239			148	
Induction furnace AP=MAP NP=CNP	ML-1					170	150*	20	
	ML-2					216	200*	16	
	ML-3					417	244*	173	
Paktunc (1999)	ML-1					113	148	-35	
	ML-2					187	196	-9	
	ML-3					264	245	19	
Lawrence and Scheske (1997)	ML-1					104	139	-35	
	ML-2					182	198	-16	
	ML-3					239	238	1	
Kwong (1993)	ML-1					0.082	0.163		0.081
	ML-2					0.232	0.22		-0.012
	ML-3					0.381	0.307		-0.074

NP, AP and NNP are expressed in kg CaCO₃ eq/t. For the Kwong test, if M>0, the sample is considered acid generating, otherwise, it is considered non-acid generating. Mod: Moderate, Vol.: volume. * values calculated from S obtained by induction furnace.

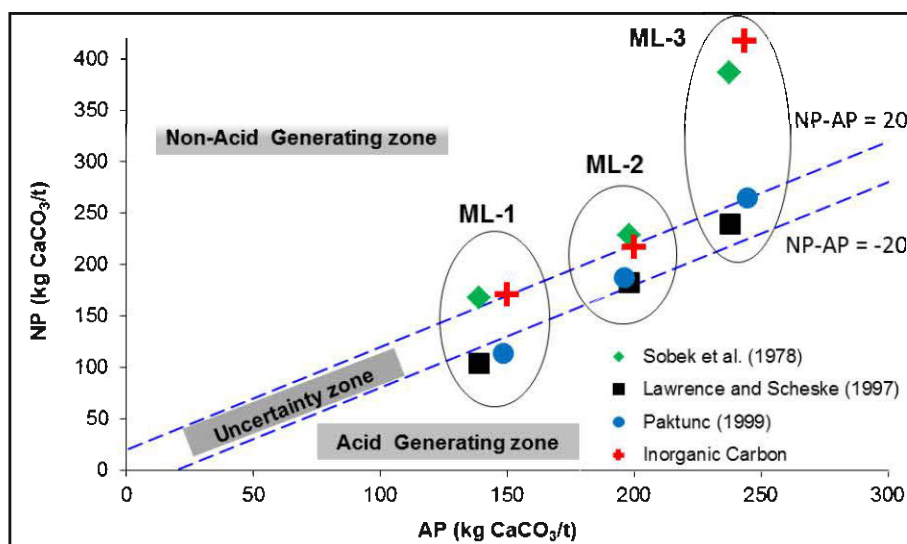


Figure 6.1 – Classification of the tree samples in terms of AP and NP according to Ferguson and Morin (1991). The Kwong results are not plotted because they are not expressed as kg CaCO₃/t

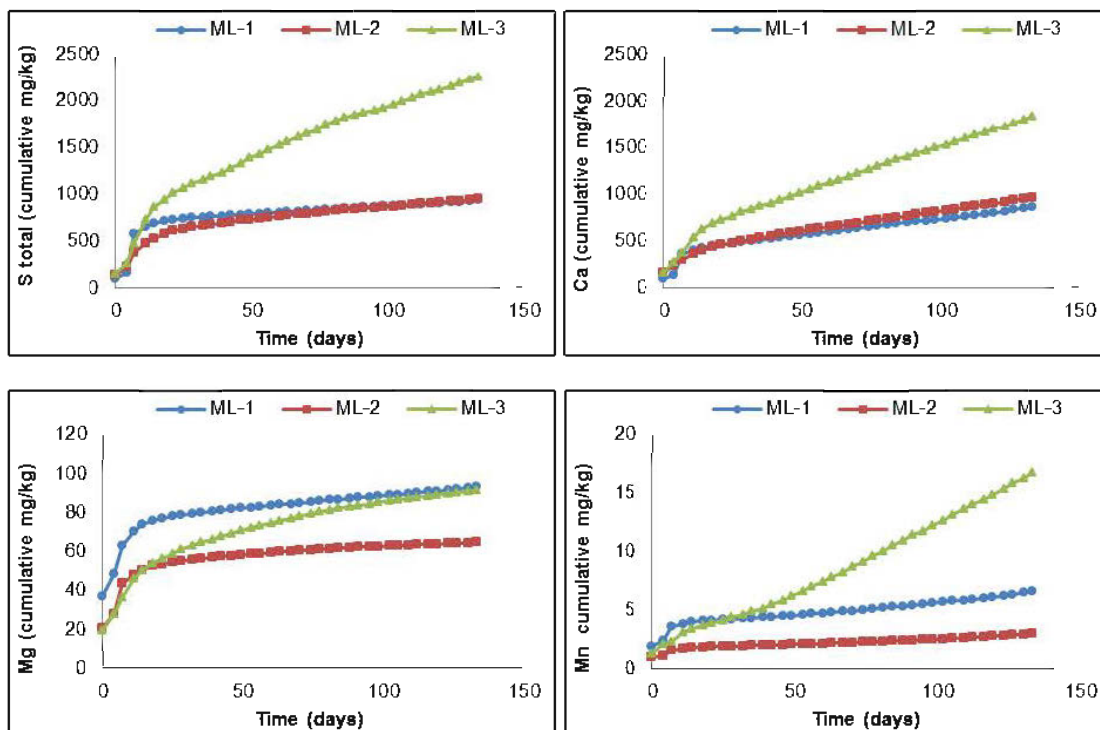


Figure 6.2 – Evolution of cumulative concentrations of sulfur, calcium, magnesium and manganese collected throughout the kinetic test

In order to clarify the AGP of the samples, they were submitted to kinetic tests. Benzaazoua et al. (2001, 2004) had proposed the oxidation-neutralization curve as a valuable approach to evaluate and predict the long term AGP of mine tailings using kinetic tests based on various mine tailings.

The oxidation-neutralization curve is the comparison of the cumulative extracted amounts of the main sulfide oxidation products (sulfates) and the main acid neutralization products (calcium, magnesium, and manganese). The AGP prediction is done by extrapolating the oxidation-neutralization curve and by projecting the initial sulfur (expressed as sulfate) and Ca+Mg+Mn initial contents of the sample. If the initial composition projection is over the oxidation-neutralization curve (on the Ca+Mg+Mn side), this means that the sample contains neutralizing minerals in sufficient amount to neutralize the acidity generated by sulfide oxidation. In this case, the material is not acid generating in the long-term. Conversely, if the initial composition is projected under the oxidation-neutralization curve (on the SO_4 side), the sample will generate acid (neutralizing minerals are depleted while sulfides are still

available). The hypotheses underlying this interpretation are that the geochemical environment stays the same, the ratio between the neutralizing and oxidation products stays linear, and that mineralogy will not affect linearity of the relation in the long term (ex. depletion of a mineral, secondary mineral precipitation; Benzaazoua et al. 2004; Villeneuve et al. 2009). These hypotheses can be considered realistic as long as the geochemical conditions remain the same.

6.3.2 Weathering cells results

Kinetic test results presented hereafter are expressed in cumulative sulfate, calcium, magnesium, and manganese loads (see Figure 6.2). These cumulative loads increase during the kinetic tests for all samples. Figure 6.2 also shows an initial rapid dissolution for S, Ca, Mg and Mn which is presumably due to dissolution of ultra-fine particles (Furrer and Stumm 1986), and/or to the leaching of soluble elements initially contained in the samples. After a few days (3 weeks), the oxidation rates slow down for the 3 samples. However, the geochemical behavior of ML-3 was not similar to the others; its stabilized oxidation rate is greater than ML-2 and ML-1 (which are similar). The decrease of the oxidation rate of the two samples ML1 and ML2, especially for ML2, whose mineralogical composition is closer to ML3, is likely related to the experimental conditions rather than to the mineralogical composition. In fact, it was observed that when sample remains in the ambient air (3 days), it dries and shrinks a few millimeters away from the edge of the Buchner funnel. When rinsing, water flows through the edges of Buchner without staying in contact with the entire sample, and the leachates are less loaded in oxidation and neutralization products as a result.

Figure 6.3 shows the Ca+Mg+Mn normalized cumulative loads as a function of the cumulative normalized SO_4 loads for each sample. The fact that the ML-3 curve is linear implies that the ratio of the acid production rate to the neutralization rate is constant. However, an upward shift towards the neutralization products (higher Ca+Mg+Mn values) is observed for ML-1 and ML-2. This behavior could be explained by a decrease in the sulfides oxidation rate versus the neutralization rate. This inhibition of sulfide oxidation suggests that the dissolution reactions in samples ML1 and ML2 do not reflect ideal weathering conditions during the kinetic test. These results appear to be biased by the experimental conditions of the

kinetic test itself (sample drying) and cannot be used to accurately predict the AGP of ML-1 and ML-2 using the extrapolated oxidation–neutralization curve.

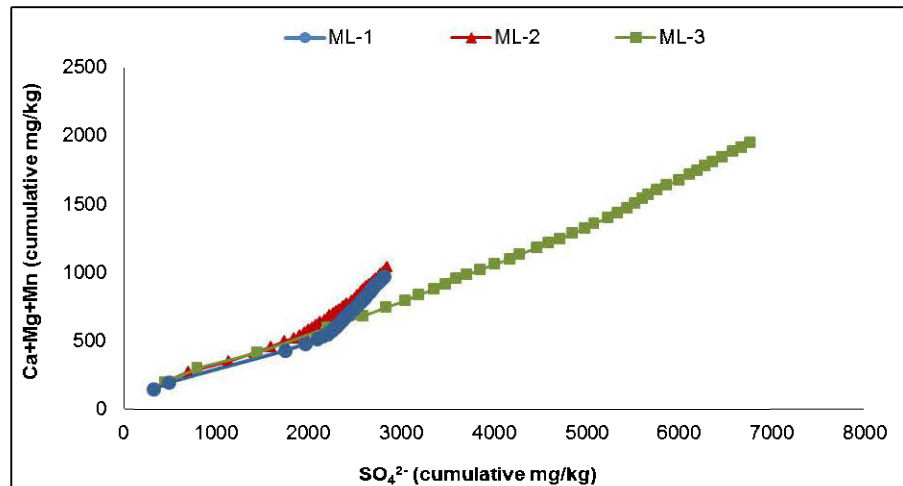


Figure 6.3 – The oxidation-neutralization curves: cumulative Ca+Mg+Mn loads vs. cumulative sulfate concentrations for the three samples

The divergent results in static tests (between them) and the weathering behavior of samples ML-1 and ML-2 under the kinetic test conditions prompted us to modify the static and kinetic test protocols that were used in this study.

6.4 Modifications to the static and kinetic tests protocols

The proposed protocol modifications are presented in the following.

6.4.1 For static tests

- *H₂O₂ addition during the back-titration procedure in the Sobek test*: the dissolution of Fe-Mn-bearing carbonates (and Fe-Al-silicates) can have a significant impact on the validity of ABA results depending on whether or not metal hydrolysis is addressed during the ABA test (Weber et al. 2004). Several authors (Jambor et al. 2003; Meek 1981; and Skousen et al. 1997;) observed that if a sample contains high amounts of siderite, the original Sobek test (1978) may overestimate the NP. These authors suggest the addition of a small quantity of 30 % hydrogen peroxide (H₂O₂)

to the filtrate of an HCl-digested sample to accelerate the oxidation of Fe^{+2} to Fe^{3+} and its hydrolysis before back-titration, giving a more accurate NP value.

- Siderite NP contribution in the Lawrence and Scheske (1997) calculation: The Lawrence-Scheske method does not take into account the siderite contribution to the NP. In order to calculate more appropriately the siderite contribution to the NP, the modified Lawrence-Scheske-Paktunc method proposed by Plante et al. (2012) is used. This method combines the characteristics of both Lawrence-Scheske and Paktunc methods, accounting for the silicates contribution to the overall NP and the non-oxidizable cations content of the Fe-Mn-bearing carbonates.
- Modification of Paktunc (1999) equation for AP calculation: The mineralogical Paktunc method does not take into account the relative reactivity of sulfides to calculate a global AP value. The modified Paktunc method by Bouzahzah et al. (2013) is used, considering the acidity production rates of sulfide minerals. The modified Paktunc equation is:

$$AP = \sum_{i=1}^K r_i \alpha X_s$$

Where $\alpha = ((n_s 98 \times 10) / W_s)$ (See Table 6.4), X_s is the amount of sulfide mineral s (wt. %) in the sample, r is the relative reactivity factor of sulfide minerals (r is 1 for pyrite and pyrrhotite, 0.26 for sphalerite, 0.23 for chalcopyrite, 2.54 for arsenopyrite and 0.06 for galena).

6.4.2 For kinetic tests

Bouzahzah et al. (2010, 2012) showed that the experimental conditions are of great importance in sample reactivity during kinetic tests. They showed that a protocol modification of the normalized ASTM humidity cell kinetic test, by keeping the sample continuously at a degree of saturation between 40% and 60%, allows the sample to be more reactive compared to the standard protocol. The role of the degree of saturation on the tailings reactivity has been discussed by Demers et al. (2009), Gosselin et al. (2007), Hamdi (2012) and Mbonimpa et al. (2003). In the modified humidity cell protocol, the sample generated several times more cumulative amounts

of sulfate than in the standard protocol, demonstrating that tailings under optimal saturation conditions are much more reactive, allowing a more conservative AMD prediction. Based on these results, the weathering cells protocol was modified in order to maintain the samples close to optimal saturation conditions during the entire kinetic test. For this purpose, a PVC chamber (30x160x132cm) was especially designed for this study, where air and rain were simulated intermittently (~2 minutes rain, 12 hours air blowing) in order to keep the samples under a degree of saturation considered favorable to oxidation (not too wet, not too dry) based on previous work (Bouzahzah et al., 2010, 2012). The plan and the operating mode of the PVC chamber are shown and explained in the appendix.

6.5 Results after modifications of test protocols

After applying all protocol changes on static tests, the AP, NP and NNP were calculated again and plotted in Figure 6.4. Results show that all static tests gave the same classification in terms of AGP for a given sample. The modified Sobek method correlates fairly well with the corrected Paktunc and Lawrence-Scheske methods. Pure siderite (FeCO_3) has no net NP (Li and Bernier 1999; Paktunc 1999; Weber et al. 2004) but the obtained NP values come from the Ca and Mg impurities. The CNP method always gives the greatest NP values (especially for ML-3) because it takes into account the carbon content of siderite without correction. The difference between CNP and other NP results is proportional to the siderite content.

Results of the modified kinetic test in Figure 6.5 show that the cumulative amounts of dissolved elements in the three samples are greater than those illustrated in Figure 6.2 for the unmodified protocol. The oxidation rate is clearly greater in the modified protocol compared to the standard one, as summarized in Table 6.6. The new obtained oxidation-neutralization curves are given in figure 6.6-A. The cumulative Ca+Mg+Mn versus cumulative SO_4 curves are linear, indicating that neutralization is a direct response to the acid production. In these conditions, the extrapolation of the oxidation-neutralization curves (Figure 6.6-B) can be used for long-term AGP prediction. The ML-1 and ML-2 samples are then classified as acid generating, while ML-3 is not.

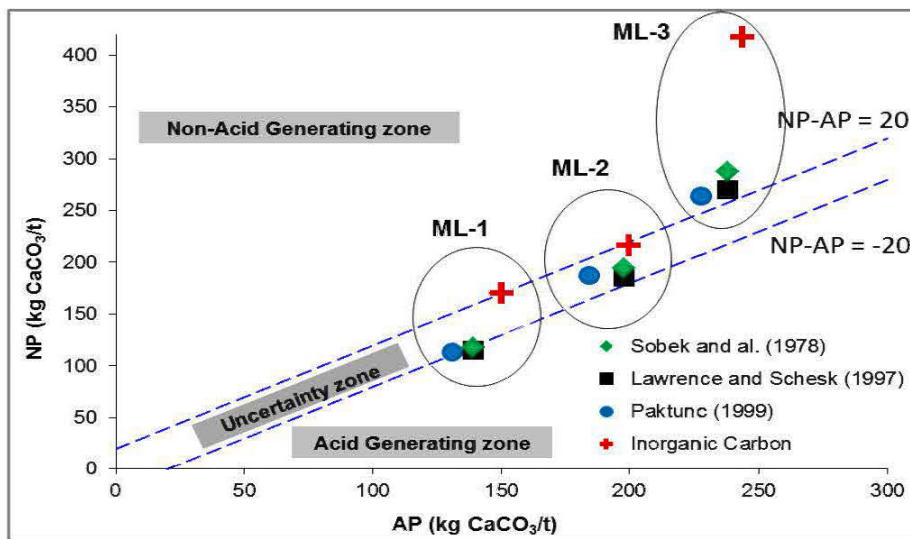


Figure 6.4 – Classification of the tree samples in terms of AP and NP according to Ferguson and Morin (1991) after protocol modifications

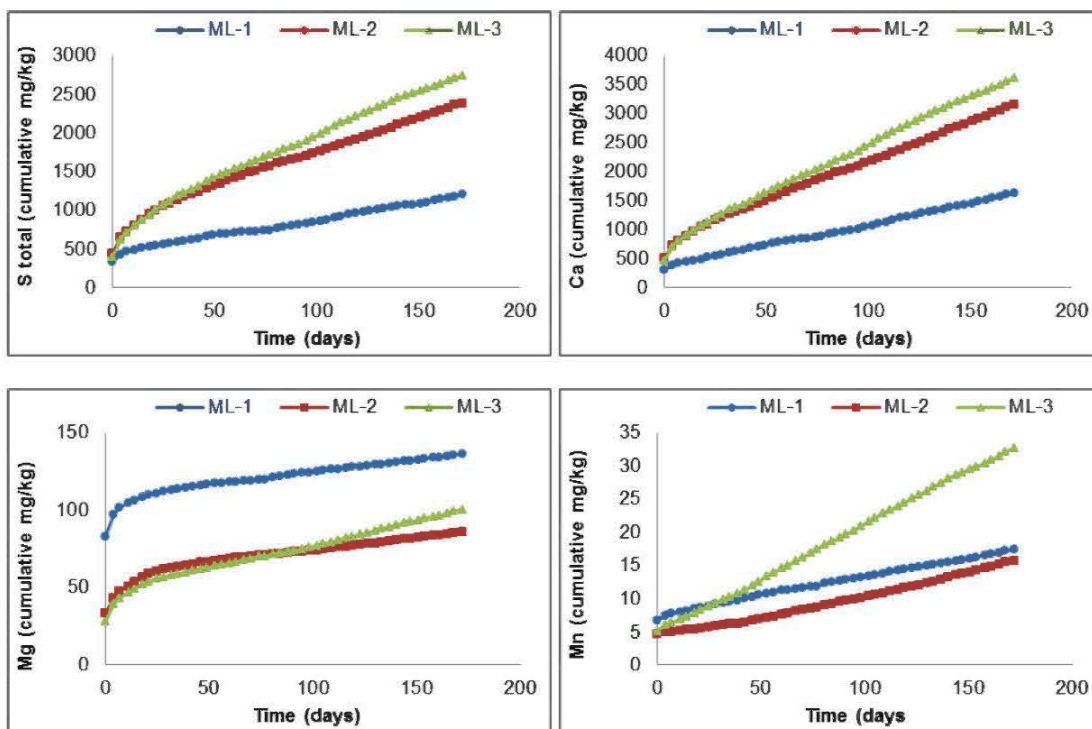


Figure 6.5 – Evolution of cumulative concentrations of sulfur, calcium, magnesium and manganese released versus time throughout the modified kinetic test unmodified protocol.

Table 6.6 – Cumulative S, Fe, Ca, Mg, Mn and Zn released during the entire weathering cell kinetic test (mg/kg)

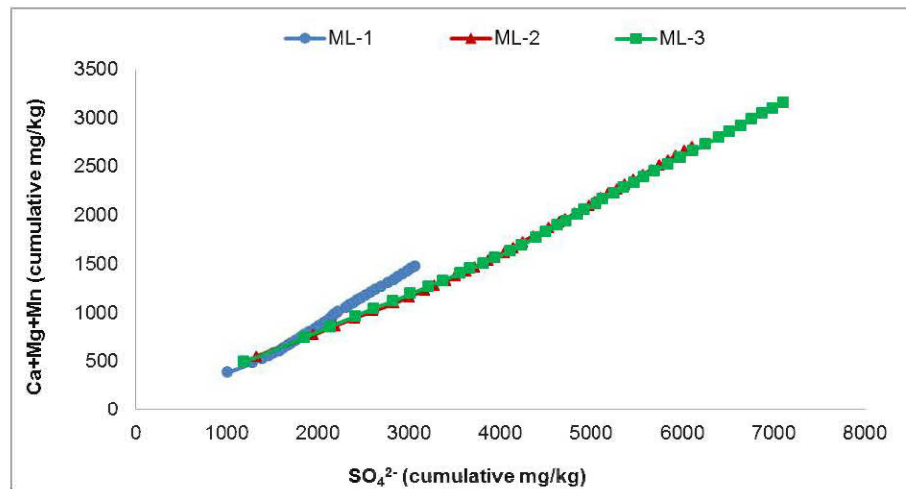
	ML-1			ML-2			ML-3		
	Stand. Prot.	Mod. Prot.	Ratio	Stand. Prot.	Mod. Prot.	Ratio	Stand. Prot.	Mod. Prot.	Ratio
S	937.2	1201.3	1.3	949.6	2381.4	2.5	2255.1	2743.2	1.2
Fe	0.2	2	9.1	0.25	0.7	2.6	0.18	1.26	6.9
Ca	868.9	1636.7	1.9	967.9	3140.5	3.2	1838	3601.3	2
Mg	93.4	136.2	1.5	64.8	85.6	1.3	91.7	100.2	1.1
Mn	6.6	17.4	2.6	3	15.6	5.2	16.7	32.6	1.9
Zn	2.3	14.8	6.4	1.3	6.3	4.9	1.7	6.2	3.6

Stand. Prot.: Standard protocol; Mod. Prot.: Modified protocol

The static tests classify the ML-2 in the uncertainty zone (Figure 6.4) but the kinetic test defines the sample as acid generating. Conceptually, if we consider a simplified classification based on NNP (the sample is acid generator if $NNP < 0$, and is not, if $NNP > 0$, (Kargbo and He 2004; Miller et al. 1991; Weber et al. 2004), the static and the modified kinetic test give exactly the same predictions. However, the Kwong (1993) method classifies the ML-2 as non-acid producing.

The modification of the static and kinetic test protocols helped to obtain well correlated and reliable predictions. A particular attention is given to the kinetic test protocol because it can accurately estimate the AGP by providing information on reaction rates and drainage quality. The modification of the weathering cells protocol, by keeping the samples under optimal oxidation conditions, resulted in higher Eh values, showing more oxidizing conditions compared to the normal protocol (Figure 6.7). The more oxidizing conditions allowed greater reactivity, which resulted in higher electrical conductivity values in the leachates (Figure 6.7). Since the static and kinetic test results obtained with the modified protocols are in good agreement, the weathering cells can be proposed as a good alternative to the ASTM humidity-cell test.

A)



B)

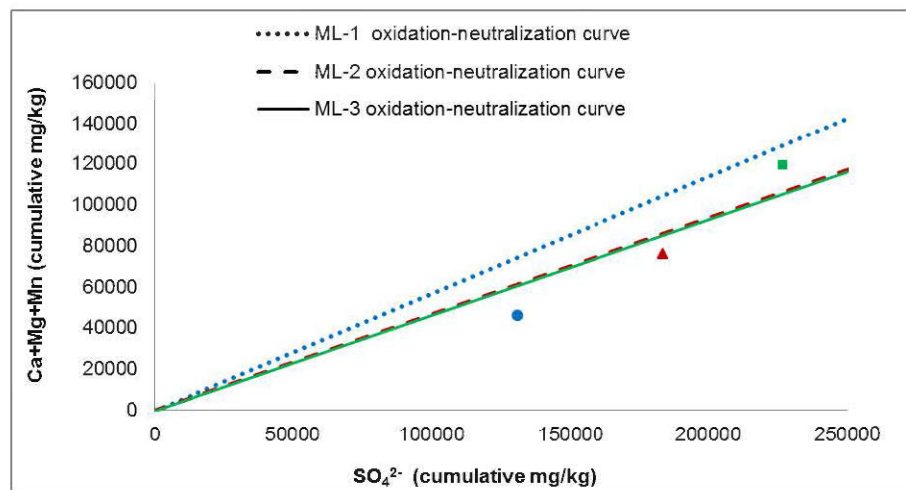


Figure 6.6 – Cumulative Ca+Mg+Mn versus cumulative sulfate concentrations, B: Extrapolated oxidation-neutralization curve for the AGP long-term prediction

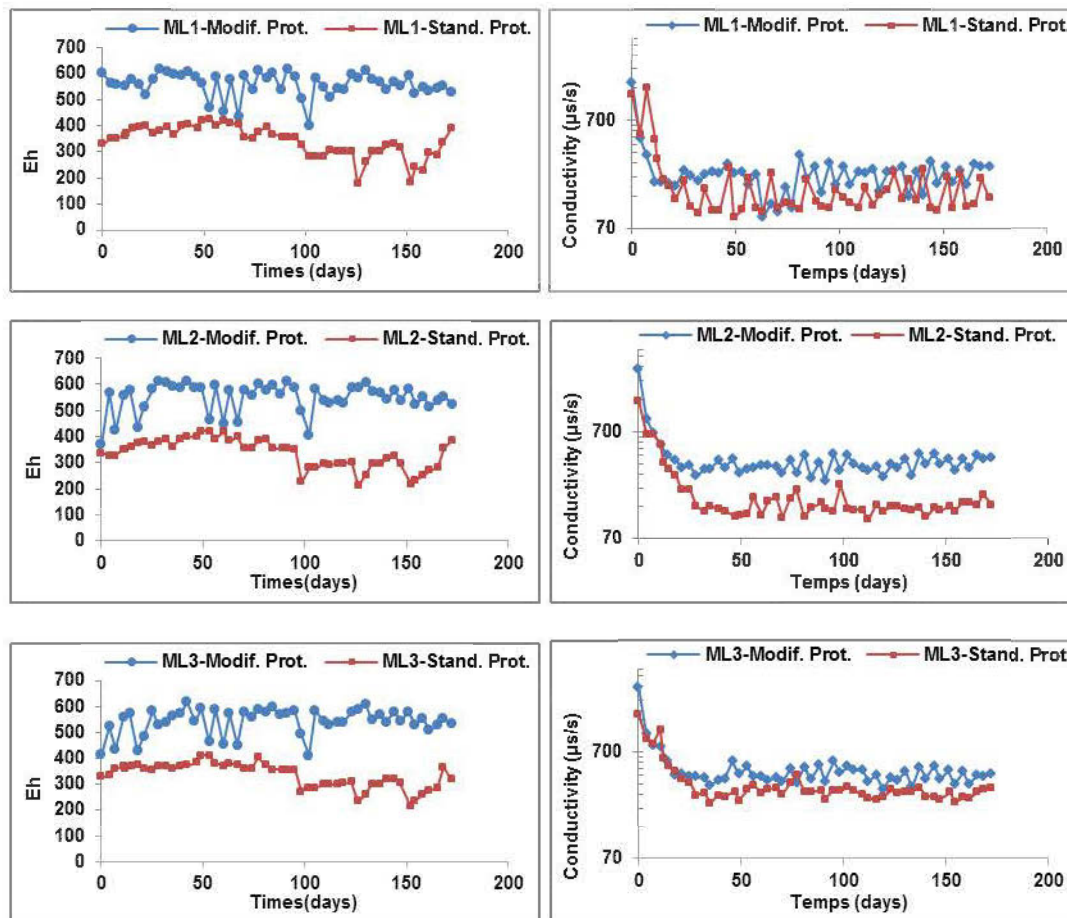


Figure 6.7 – Eh and conductivity comparison from standard and modified weathering-cell kinetic tests (Modif. Prot.: modified protocol, Stand. Prot.: standard protocol)

6.6 Conclusion

The main findings related to this study can be summarized as follows:

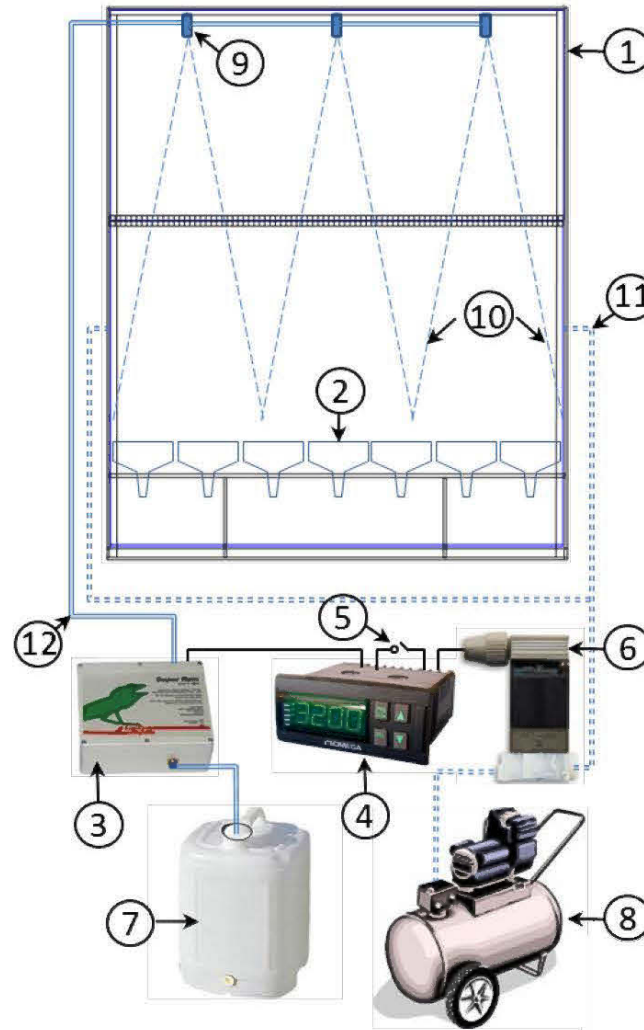
- The chemical and mineralogical static tests used in their original protocols may give contradictory results for a given sample, especially when containing Fe-Mn-bearing carbonates. The suggested protocol modifications lead to more similar predictions.
- The inorganic carbon method (CNP) must be used with caution for Fe-Mn-carbonates-bearing tailings samples and needs precise carbonate mineralogy knowledge.

- Mineralogical static tests are very useful for AMD prediction when the sample mineralogy is known with enough accuracy and give comparable results (except the Kwong method) to those obtained by the Sobek test modified by H₂O₂ addition. However, the mineralogical approaches for NP evaluation are rarely employed in practice, mainly because of difficulties of precisely quantifying the mineralogical composition of the samples. Nevertheless, the latest advances in mineralogical quantification, such as image analysis (QuemScan (Lastra 2007; Petruk 2000) and MLA system (Fandrich and al. 2007; Gu 2003; Barazzuol and Sexsmith 2012; Blaskovich et al. 2012)) and refinement in Rietveld fitting of XRD data (Taylor and Hinczak 2001; Rietveld 1993) enable sufficient mineralogical precision for the successful use of mineralogical NP determinations.
- The modified weathering cells tests give a prediction which correlates well with the static tests.
- The oxidation-neutralization curves obtained from the modified weathering cells could be a valuable tool to assess a kinetic test's ability to predict the acid generating potential.
- The modified weathering cell test may be used as a valid alternative to the humidity cell test, especially when a small quantity of the sample is available, a rapid response is needed, and when a large number of samples must be tested.

Acknowledgements

This work was supported through funds coming from the Canada Research Chair on Integrated mine waste management and the NSERC Industrial chair Polytechnique-UQAT on mining environment. Some financial support was also brought by the UQAT foundation (FUQAT) and the International Research Chairs Initiative (IDRC). Authors are also grateful to the "Unité de Recherche et de Service en Technologie Minérale" personnel for the technical assistance.

Appendix



- 1- PVC chamber
- 2- weathering alteration cell
- 3- Mist system: Lucky Reptile Super Rain
- 4- Programmable Timer: Omega PTC-14
- 5- Reset knob
- 6- Solenoid valves: Omega SV-1211
- 7- Water container
- 8- Air compressor
- 9- Spray nozzles
- 10- Water spray scope
- 11- Air pipe
- 12- Water pipe

Operating mode:

Maintaining tailings saturation at an optimal value during the kinetic test requires a daily operator intervention to visually check water saturation and add deionized water if the tailings become dry. This task can be time and cost consuming. It can be automated with the use of a timer and mist system generated by a pump. The PVC chamber and mist system setup are presented in the Figure below. The PVC chamber can hold 19 weathering -cells. The operating mode is:

- 1- Starting test on Monday (for example): rinsing the cell with deionized water. Tailings saturation reaches its maximum value which is between 80 and 100%
- 2- The system is started. Dry air is pumped into the PVC chamber through the solenoid valve during an optimized fixed time (approximately 10 hours). During this period, the solenoid valve is open allowing the air to flow into the PVC chamber
- 3- When the fixed time for air flow elapsed, the timer (omega PTC-14) switches the solenoid valves ON, blocking the dry air flow, and simultaneously turns on the pump, generating a mist (simulating a rain) above the weathering cells. After an optimized fixed time (around 60s) has elapsed, the timer switches the solenoid valves and the pump OFF.
- 4- The air is pumped again into the PVC chamber and the mist is stopped. After 10 hours, the air stops blowing and the mist starts. This air/mist cycle continues until the next rinsing day (Thursday)
- 5- After sample rinsing, the timer is reset by pressing the reset knob.
- 6- The new kinetic test cycle starts with air/mist cycles until the next rinsing day (Monday).

References

- Adam K, Kourtis A, Gazea B, Kontopoulos A (1997) Evaluation of static tests used to predict the potential for acid drainage generation at sulfide mine sites. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy ,section A, mining industry, 106, A1-A8.
- Aubertin M, Bussiere B, Bernier L (2002) Environnement et gestion des résidus miniers. CD, Les Editions de l'Ecole Polytechnique de Montréal.CA
- Barazzuol L, Sexsmith K (2012) Application of an Advanced Mineralogical Technique: Sulphide Mineral Availability and Humidity Cell Interpretations based on MLA Analysis. Proc. 9th International Conference on Acid Rock Drainage, Ottawa, ON
- Benzaazoua M, Bussier B, Dagenais AM (2001) Comparison of kinetic tests for sulfide mine tailings. In: Tailings and Mine Waste 01. Fort Collins, Colorado, January 2001. Balkema Ed., Rotterdam, pp.263-272
- Benzaazoua M, Bussiere B, Dagenais AM, Archambault M (2004) Kinetic test comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. Environmental Geology 46(8):1086-1101.
- Bouzhazah H (2006) Prédiction du potentiel du drainage minier acide des résidus sulfurés. Master thesis. Universty of Liège, Belgium. 240p.
- Bouzhazah H, Califice A, Mermillod-blondin R, Benzaazoua M, Pirard E (2008) Modal analysis of mineralogical blends using optical image analysis versus X-Ray diffraction and ICP. 9th ICAM (Int. Congress for Applied Mineralogy), Brisbane (Australia) Sep 8-10.
- Bouzhazah H, Benzaazoua M, Bussière B, (2010) A modified protocol of the ASTM normalized humidity cell test as laboratory weathering method of concentrator tailings. Proc. International Mine Water Association, Mine Water and Innovative Thinking, Sydney, NS, pp. 15-18.
- Bouzhazah H, Benzaazoua M, Bussière B (2012). Modification and automation of the humidity cell test protocol to favor tailings reactivity. Proc. 9th International Conference on Acid Rock Drainage, Ottawa, ON
- Bouzhazah,H., Benzaazoua, M., Bussière, B., (2013). Acid-generating potential calculation using mineralogical static test: modification of the Paktunc equation. Accepted for publication in the 23rd World Mining Congress, Montreal, Qc, August 11-14.
- Bussière B (2007) Colloquium 2004: Hydro-geotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geo-environmental disposal approaches. Canadian Geotechnical Journal 44(9): 1019–1052.
- Blaskovich R, Klein B, Brienne S, Beckie R, Mayer K, Aranda C, Haupt C (2012) Quantitative Mineralogy to Assess Waste Rock Weathering at the Antamina Mine. Proc. 9th International Conference on Acid Rock Drainage, Ottawa, ON

- Blowes DW, Ptacek CJ, Jambor JL, Weisener CG (2003) The geochemistry of acid mine drainage. Chapter 9.05 of the Treatise on geochemistry, Holland, H.D., Turekian, K.K. (editors.), Elsevier, ISBN: 0-08-043751-6, Elsevier Ltd., pp. 149-204.
- Cruz R, Bertrand V, Monroy M, Gonzalez I (2001) Effect of sulphide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi-tool approach. *Applied Geochemistry* (16) 803-819.
- Demers I, Bussiere B, Mbonimpa M, Benzaazoua M (2009) Oxygen diffusion and consumption in low-sulphide tailings covers. *Can. Geotech. J.* 46: 454–469
- Duncan DW, Bruynesteyn A (1979) Determination of Acid Production Potential of Waste Materials, Metallurgy Society AIME, paper A79-29, 10p.
- Fandrich R, Gu Y, Burrows D, Moeller K (2007) Modern SEM-based mineral liberation analysis. *Int. J. Miner. Process.* 84, 310–320
- Ferguson, K.D. Morin K.A. (1991). The prediction of acid rock drainage - Lessons from the data base. Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Montréal, Canada, 3, 83-106.
- Frostad, S.R., Price, W.A., Bent, H., (2003). Operational NP determination — accounting for iron manganese carbonates and developing a site-specific fizz rating. In: Spiers, G., Beckett, P., Conroy, H. (Eds.), *Mining and the environment, Sudbury 2003*. Laurentian University, Sudbury, Ontario, pp. 231–237.
- Furrer G, Stumm W (1986) The coordination chemistry of weathering I. dissolution kinetics of Al₂O₃ and BeO. *Geochim Cosmochim Acta* 50:1847–1860
- Gu Y (2003) Automated Scanning Electron Microscope Based Mineral Liberation Analysis. An Introduction to JKMRC/FEI Mineral Liberation Analyser. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 2, N° 1, 33-41.
- Gosselin M, Aubertin M, Mbonimpa M (2007) Évaluation de l'effet du degré de saturation sur la diffusion et la consommation d'oxygène dans les résidus miniers sulfureux. 60th CGC and 8th Joint CGS, p. 1431-1438
- Hamdi J (2012) Mesures expérimentales des concentrations en oxygène sur le terrain et modélisations numériques pour évaluer le flux de diffusion dans la couverture du site minier LTA. Mémoire de maîtrise en Sciences appliquées (Génie Minéral), École Polytechnique de Montréal.
- Jambor JL, Dutrizac JE, Raudsepp M, and Groat LA (2003) Effect of Peroxide on Neutralization-Potential Values of Siderite and Other Carbonate Minerals. *J. Environ. Qual.* 32:2373–2378.
- Jambor JL, Dutrizac JE, Raudsepp M (2007) Measured and computed neutralization potential from static tests of diverse rock types. *Environmental Geology*, 52:1173-1185

- Kargbo DM, He J (2004) A simple accelerated rock weathering method to predict acid generation kinetics. *Environmental Geology*, 46:775-783
- Kwong YTJ (1993) Prediction and prevention of acid rock drainage from a geological and mineralogical perspective. (MEND Report 1.32.1 CANMET, Ottawa), 47p.
- Kwong YTJ, Ferguson KD (1997) Mineralogical Changes during NP Determinations and their Implications, Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, p435-447.
- Kargbo DM, He J (2004) A simple accelerated rock weathering method to predict acid generation kinetics. *Environmental Geology*, 46:775-783
- Kwong, Y.T.J., (1993) Prediction and prevention of acid rock drainage from a geological and mineralogical perspective. MEND Report 1.32.1, CANMET, Ottawa, 47p.
- Lapakko K (1994) Evaluation of neutralization potential determination for metal waste and a proposed alternative. Proceedings of the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and 3rd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburgh, 1 : 129-137.
- Lastra R (2007) Seven practical application cases of liberation analysis. *International Journal of Mineral Processing*. 84, 337–347.
- Lawrence RW, Wang Y (1996) Determination of neutralizing potential for acid rock drainage prediction. MEND/NEDEM report 1.16.3, Canadian Centre for Mineral and Energy Technology, Ottawa, Canada.
- Lawrence, R.W., Wang, Y., (1997). Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. p. 451-464. In Proc. 4th Int. Conf. on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, Canada. 31 May-6 June 1997. Vol. 1. pp.449-464, Mine Environment Neutral Drainage, Nat. Resour. Canada, Ottawa, ON.
- Lawrence, R.W., and M. Scheske. 1997. A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. *Environ. Geol. (Berlin)* 32:100-106. .
- Lawrence RW, Poling GW, Marchant PB (1989) Investigation of predictive techniques for 626 acid mine drainage. MEND/NEDEM report 1.16.1a, Canadian Centre for Mineral and Energy 627 Technology, Ottawa, Canada.
- Li .G, Bernier LR (1999) Contributions of carbonates and silicates to neutralization observed in laboratory tests and their field implications. *Mining and the Environment Conference Proceedings*, Sudbury. 1: 69-79.
- 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.

- Merkus HG (2009) Particle Size Measurements Fundamentals, Practice, Quality. Powder Technology Series, V.17, DOI: 10.1007/978-1-4020-9016-5
- Meek FA (1981) Development of a procedure to accurately account for the presence of siderite during mining overburden analysis. In: Proc. 2nd Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force symposium. West Virginia University, Morgantown.
- Miller SD, Jeffery JJ, and Wong JWC (1991) Use and misuse of the acid base account for "AMD" prediction. Proc. of the Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage. Montreal, Canada. 3,489-506
- Morin KA, Hutt NM (1994) Observed preferential depletion of neutralization potential over sulfide minerals in kinetic tests: site-specific criteria for safe NP/AP ratios. International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the 3rd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburg, USA, pp.148-156.
- Nordstrom KD, Alpers CN (1999) Geochemistry of acid mine waters. In: Plumlee, G.S., Logsdon, M.J. (editors), The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: Processes, techniques, and health issues. Reviews in Economic Geology 6A, pp.133–160.
- Paktunc AD (1999) Characterization of mine wastes for prediction of acid mine drainage. p. 19-40. In J.M. Azcue (ed.) Environmental impacts of mining activities. Springer-Verlag, New York.
- Petruk W. (2000) Applied Mineralogy in the Mining Industry. Elsevier Science BV, Amsterdam, 268 p.
- Plante B, Bussière B, Benzaazoua M (2012). Static tests response on 5 Canadian hard rock mine tailings with low net acid-generating potentials. Journal of Geochemical Exploration, Volume 114, March 2012, Pages 57–69
- Raudsepp M, Pani A (2003) Application of Rietveld analysis to environmental mineralogy, in Environmental Aspects of Mine Wastes (eds: J L Jambor, D W Blowes and A I M Ritchie).
- Rietveld HM (1993) The Rietveld Method. Young, R.A. (Editor), Oxford University Press
- Skousen J, Renton J, Brown H, Evans P, Leavitt K, Brady B, Cohen L, Ziemkiewicz P (1997) Neutralization potential of overburden samples containing siderite. J. Environ. Qual. 26: 673-681.
- Skousen J, Simmons J, McDonald LM, Ziemkiewicz (2002) Acid-base accounting to predict post-mining drainage quality on surface mines. Journal of Environmental Quality 31, 2034-2044.

- Sobek AA, Schuller WA, Freeman JR, Smith RM (1978) Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils. EPA-600/2-78-054. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC.
- Sverdrup H (1990) The kinetics of base cation release due to chemical weathering. Lund University Press, Lund
- Taylor JC, Hinczak I (2001) Rietveld made easy: A Practical Guide to the Understanding of the Method and Successful Phase quantifications. Sietronics Pty Ltd.
- Villeneuve M, Bussière B, Benzaazoua M, Aubertin M, Monroy M (2003) The influence of kinetic test type on geochemical response of low acid generating potential tailings. 10th International Conference on Tailings and Mine Waste: Tailings and Mine Wastes'03, 12-15 October 2003, Vail, Colorado, pp. 269-279. A.A. Balkema Publishers, Rotterdam.
- Villeneuve M, Bussière B, Benzaazoua M, Aubertin M (2009) Assessment of interpretation methods for kinetic tests performed on tailings having a low acid generating potential. 8th ICARD, June 23-26, 2009, Skellefteå, Sweden
- Weber PA, Thomas JE, Skinner WM, Smart RSC (2004) Improved acid neutralization capacity assessment of iron carbonates by titration and theoretical calculation. Applied Geochemistry 19, 687-694.
- Weber PA, Thomas JE, Skinner WM, Smart RStC (2005) A methodology to determine the acid-neutralization capacity of rock samples. The Canadian Mineralogist 43, 1183-1192

CHAPITRE 7

PROPOSITION D'OUTILS DE CARACTÉRISATION DES REJETS MINIERES EN VUE D'UNE PRÉDICTION SÉCURITAIRE DU POTENTIEL DE GÉNÉRATION DU DRAINAGE MINIER ACIDE

7.1 Introduction

L'exploitation des mines et le traitement du minerai génère des quantités importantes de rejets. Ces derniers peuvent parfois contenir des quantités non négligeables de minéraux sulfurés qui peuvent s'oxyder naturellement et produire de l'acidité et des métaux dissouts qui sont à l'origine du drainage minier acide (DMA). Pour réduire l'impact du DMA, les rejets miniers doivent être gérés de façon à garantir une protection maximale de l'environnement. Pour ce faire, le potentiel de génération de l'acidité (PGA), qui conditionne les manières de gérer les rejets miniers et la restauration des sites d'entreposage, doit être prédit de manière précise par les outils disponibles qui sont les tests statiques et les essais cinétiques.

Dans les différents chapitres de la thèse, nous avons montré comment les différents protocoles relatifs aux tests statiques (chapitres 2, 3 et 6) et cinétiques (chapitres 4 à 6) peuvent influencer les résultats de la prédiction du PGA. Ces travaux ont également montré l'importance capitale de la caractérisation minéralogique dans l'utilisation des tests statiques pour une prédiction fiable et sécuritaire du DMA. Une prédiction fiable permet de choisir efficacement les techniques de gestion et de restauration des sites miniers générateurs du DMA (ou DNC), d'autant plus que les coûts de restauration de sites générateurs d'acidité sont beaucoup plus onéreux que ceux pour les sites neutres (Aubertin et al. 2002, Bussière et al. 2005).

Dans ce chapitre, on présentera de façon synthétique des outils décisionnels nécessaires pour une caractérisation fiable et complète des rejets miniers. Une bonne caractérisation physique, chimique et minéralogique est nécessaire pour l'utilisation adéquate des tests statiques et

cinétiques. On mettra l'emphase sur la caractérisation minéralogique vu son importance dans les phénomènes réactionnels engendrant le DMA.

7.2 Méthodes de caractérisation des rejets miniers

Avant d'aborder l'aspect caractérisation proprement dit, un petit rappel sur l'importance de l'échantillonnage est nécessaire mais il ne fera pas l'objet d'un développement spécifique dans ce travail de thèse. Pour plus d'information à ce sujet et son importance dans la caractérisation des rejets miniers, le lecteur peut se référer aux travaux très pertinents de Lapakko (2000), MEND (1989, 1994, 2009), Runnells et al. (1997) et Smith et al. (2000).

L'organigramme de la Figure 7.1 montre un schéma global des règles d'échantillonnage selon le site de prélèvement, tels que les haldes à stériles, les parcs à résidus et les usines de concentration des minerais d'où les résidus encore frais, sortent sous forme de pulpe. Les échantillons prélevés dans les haldes à stériles et les parcs à résidus doivent respecter l'hétérogénéité spatiale et verticale. Dans les parcs à résidus, l'échantillonnage vertical permet de distinguer entre une zone de surface où les rejets sont oxydés et une zone plus profonde où les rejets sont frais (non oxydés). La différence de la minéralogie entre les deux zones (de surface et en profondeur) est d'importance capitale pour la prédiction à long terme du DMA. En effet, la zone oxydée renseigne sur le comportement environnemental à long terme des rejets dans les conditions naturelles du site et sur la précipitation éventuelle des minéraux secondaires issus des réactions d'oxydation-neutralisation. L'évaluation du comportement à la lixiviation d'un rejet oxydé comparé au rejet frais sous-jacent permet de confirmer la validité des extrapolations géochimiques (Benzaazoua et al. 2004b).

Pour chaque type de rejets (halde à stérile ou parc à résidus), chaque zone identifiée doit être échantillonnée en respectant le nombre d'échantillons collectés en fonction de la superficie et/ou le volume de la zone (SRK 1989). Les échantillons prélevés dans des haldes à stériles, souvent sous forme de roches grossières, doivent être tronqués sur le site même (enlèvement des blocs de plus de 20 cm), et subir un concassage puis un broyage avant les différentes caractérisations subséquentes. Pour les résidus frais sortant de l'usine de concentration des minerais, l'échantillonnage doit respecter l'hétérogénéité lithologique du gisement.

Les échantillons prélevés dans les parcs à résidus et ceux sortants du concentrateur doivent être manipulés pour empêcher leur oxydation en contact avec l'air. Il s'agit souvent de les envoyer dans une eau déminéralisée dans un contenant plein et hermétique. Au laboratoire, le technicien a la responsabilité de s'assurer que la fraction (souvent très infime) soumise à la caractérisation soit représentative de l'échantillon pris sur le terrain. L'échantillon doit être donc homogénéisé pour éliminer les phénomènes de ségrégation (par densité) et/ou agglomération (propriétés magnétiques ou tension de surface/propriétés électriques) qui peuvent avoir lieu pendant le transport et le séchage.

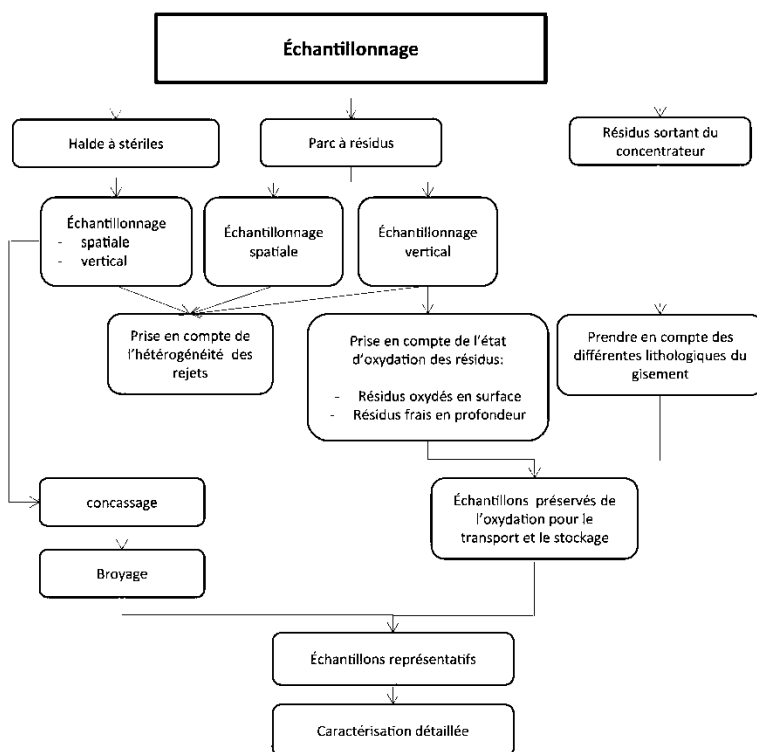


Figure 7.1 – Schéma global de l'échantillonnage des rejets miniers.

La méthodologie globale de la caractérisation des rejets miniers solides en vue de la prédiction du drainage minier et la restauration subséquente des sites problématiques, est représentée à la Figure 7.2. Les différentes étapes et outils de cette méthodologie seront détaillés séparément dans des blocs nommés A à F :

- Bloc A : Caractérisations détaillées
- Bloc B : Test statique

- Bloc C : Classification PGA
- Bloc D : Essai cinétique
- Bloc E : Test de scénarios de restauration
- Bloc F : Restauration pour la prévention du DMA

L'apport de la thèse dans cette caractérisation se situe au niveau des blocs A à D. Chaque bloc, désigné par une couleur spécifique (bleu, brune, verte et orange), est détaillé dans une section séparée et résumé dans une figure spécifique dont les éléments portent la même couleur que le bloc correspondant pour une meilleure visibilité. Une description détaillée des techniques de caractérisation, de leurs principes de fonctionnement et les appareils qui ont été utilisés dans ce travail de thèse sont données à l'annexe 1.

7.2.1 Caractérisation détaillée: Bloc A

La caractérisation détaillée des rejets miniers solides vise à obtenir leurs propriétés physiques, chimiques et minéralogiques. La Figure 7.3 présente en détail ces différents types de caractérisations, les techniques à utiliser et le type d'informations obtenues.

7.2.1.1 Propriétés physiques

Les propriétés physiques des rejets miniers peuvent être d'une grande importance dans leur comportement environnemental, plus particulièrement la granulométrie qui détermine la finesse et par conséquent les surfaces de minéraux exposées à l'oxydation. Les propriétés physiques mesurables des rejets miniers sont la densité, la granulométrie, la porosité, la surface spécifique, la teneur en eau et la conductivité hydraulique. Elles sont souvent utilisées pour la mise en œuvre des essais cinétiques pour l'étude des scénarios de restaurations et servent comme variables pour la modélisation de ces scénarios par les outils informatiques. Ces propriétés ne feront donc pas l'objet d'un développement détaillé dans ce travail.

7.2.1.2 Chimie globale

La caractérisation chimique des rejets miniers vise à déterminer la concentration des différents éléments chimiques qui les composent. Les différentes techniques d'analyses chimiques sont généralement l'ICP AES et MS, la fluorescence X et le four à induction.

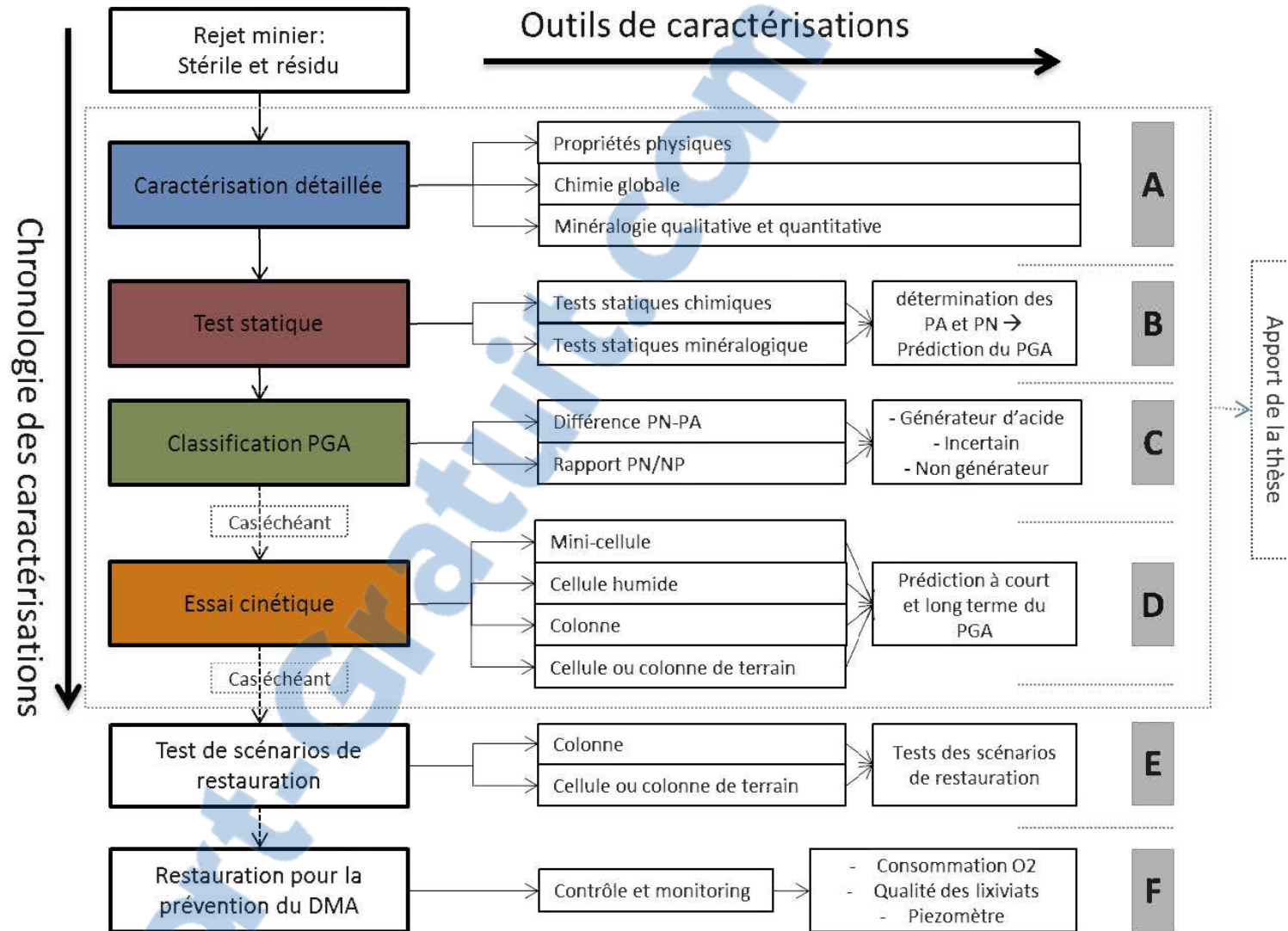


Figure 7.2 – Méthodologie globale de la caractérisation des rejets miniers en vue de la prédiction du DMA

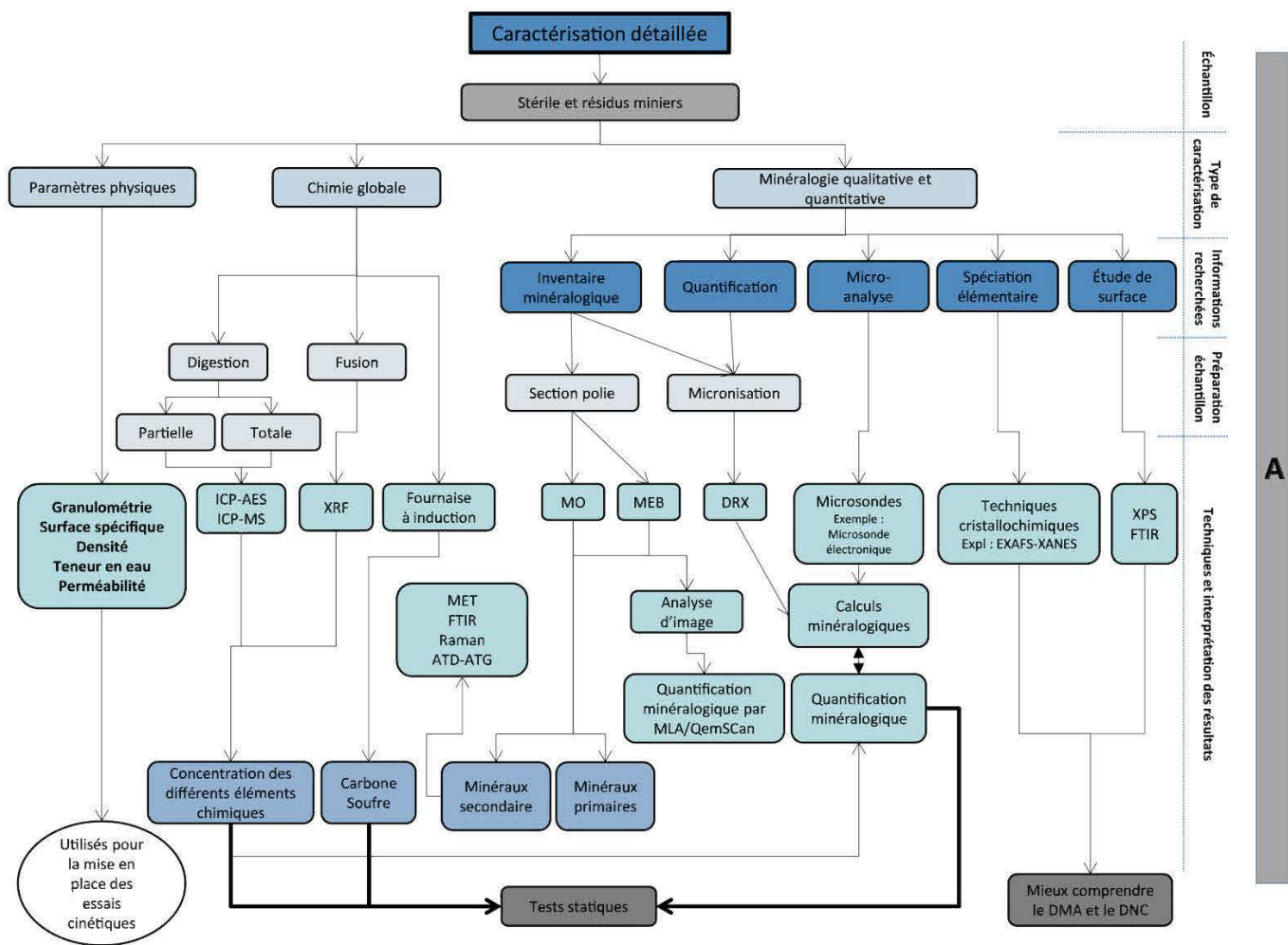


Figure 7.3 – Schéma global des différentes méthodes de caractérisations chimiques, physiques et minéralogiques des rejets miniers

Ces techniques sont bien maîtrisées par les laboratoires d'analyses spécialisés et les résultats obtenus sont considérés fiables car les appareils sont calibrés par des standards certifiés avant chaque série d'analyses et des répliques servent comme vérification.

La fluorescence X donne la concentration des éléments majeurs (>1% p/p) et mineurs (entre 0,1 et 1% p/p) sous formes d'oxydes et nécessite environ 2 g d'échantillon. L'ICP-AES et MS donnent la concentration des éléments en traces et ultra-trace (ppm au ppb). Avant les analyses à l'ICP, les échantillons (~ 0,5 g) subissent une digestion (dissolution) qui peut être totale ou partielle et se fait en général dans des solutions acides. La digestion totale se fait par l'intermédiaire de plusieurs acides très corrosifs ($\text{HNO}_3/\text{Br}_2/\text{HF}/\text{HCl}$) qui solubilisent sans exception tous les minéraux de l'échantillon. La digestion partielle ($\text{HNO}_3/\text{Br}_2/\text{HCl}$) est moins agressive et vise à dissoudre seulement les carbonates. L'analyse du Ca, Mg, Mn suite à la digestion partielle offre un bon estimé de la teneur en carbonates de Ca-Mg-Mn. Le four à induction donne le pourcentage massique du soufre et du carbone totaux de l'échantillon après sa combustion total dans le four. Cet analyse ne nécessite aucune préparation de l'échantillon (~ 130 milligrammes) et elle est à privilégier à l'analyse par ICP confrontée à des problèmes pour les hautes teneurs en sulfures. Concernant les analyses carbone/soufre, il est indispensable de faire une analyse des formes organiques et biologiques de ses deux éléments pour ne considérer que le carbone inorganique associé aux carbonates et du soufre sulfure associé aux minéraux sulfurés.

La description des techniques d'analyses chimiques et leurs principes de fonctionnement sont donnés à l'annexe 1.

7.2.1.3 Minéralogie qualitative et quantitative

Les techniques de caractérisation minéralogique sont présentées en fonction des informations qu'elles apportent dans la caractérisation des rejets miniers, comme présenté dans la Figure 7.3.

a- Inventaire minéralogique

La composition minéralogique est le paramètre d'influence le plus important, qui fixe le comportement environnemental des rejets miniers et leurs capacités à générer du drainage minier acide et à le neutraliser. Sachant cette importance, la caractérisation minéralogique se

doit d'être la plus précise possible. Elle doit commencer par une étude au microscope optique pour le nombre important d'informations que cet outil est capable d'apporter moyennant une préparation de l'échantillon sous forme de section polie (détaillée plus bas). Il permet l'identification des phases minérales, leur taille et textures (mixité) et permet de cibler les zones d'intérêt (à l'échelle du minéral) à étudier plus en détail avec d'autres techniques de pointe. Dans le cas où les rejets (stérile et résidu) sont déjà oxydés, l'observation des phénomènes d'altération peut être très pertinente pour expliquer le degré d'altération des rejets, la description des minéraux qui ont subi l'altération et la précipitation de minéraux secondaires et, éventuellement leur identification. Les observations au microscope optique peuvent orienter le choix d'autres techniques de caractérisation qui sont complémentaires dans le but d'intégrer le maximum d'informations et d'atteindre une compréhension plus globale et précise du comportement environnemental des rejets miniers.

Les sulfures font partie des minéraux opaques; phases qui ne laissent pas transmettre la lumière en microscopie optique. On les étudie donc en mode réflexion. Il existe environ 300 minéraux opaques et parmi eux, une très grande majorité présente des teintes de gris voisines qui rend difficile leur identification minéralogique sous le microscope optique (Criddle et Stanley 1993). Les difficultés d'identification sont encore plus accentuées avec les résidus miniers où les particules minérales sont de taille micrométrique ce qui rend l'étude de leur propriété optique très difficile à cause de leur taille et de la faible résolution spatiale de l'optique des microscopes et leur grossissement limité (maximum jusqu'à 10^3 X). Pour atteindre des grossissements plus élevés et observer des détails pertinents, il faut faire appel au microscope électronique à balayage (MEB) qui peut atteindre des grossissements jusqu'à 10^5 à 10^6 X. Le MEB avec ses deux modes d'imagerie (électrons secondaires et rétrodiffusés) est ainsi souvent sollicité pour aider à l'identification minéralogique. Il est l'un des outils les plus utilisés en science de la Terre et des matériaux et son intérêt réside dans le fait qu'il permet d'étudier simultanément leur morphologie et leur composition chimique (Xiao et Laplante 2004). Par ailleurs, le MEB devient un outil de micro-analyse chimique lorsqu'il est équipé d'un spectromètre de type EDS (Energy Dispersive Spectrometry ou spectromètre à dispersion d'énergie) ou WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry ou spectromètre à dispersion de longueur d'onde) qui peuvent analyser les rayons X (RX) émis par les

minéraux sous l'impact du faisceau d'électrons (interaction avec la matière). L'acquisition des RX peut se faire sur toute la surface de l'image (analyse chimique globale ou cartographie élémentaire) ou de manière ponctuelle (micro-analyse) pour la détermination de la stœchiométrie des minéraux (formule chimique et contenu en éléments de substitution). Le spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) est le spectromètre le plus commun qui équipe les microscopes électroniques. Les analyses qu'il permet d'obtenir souffrent de quelques limites : 1) l'enregistrement d'une énergie correspondant à un élément donné (pic) peut être influencé par les interférences avec les énergies d'autres éléments chimiques, 2) la limite de détection est seulement de l'ordre de 1% (massique), 3) la quantification élémentaire se fait sans calibrage, et 4) la microanalyse ne permet pas de déterminer les éléments légers (< Be) et la valence des atomes. Pour un minéral composé d'oxygène et de fer par exemple, il est impossible de savoir s'il s'agit de Fe_2O_3 , de Fe_3O_4 ou d'un hydroxyde (ex. $\text{Fe}(\text{OH})_3$) puisque l'hydrogène n'est pas bien détecté. Le WDS est plus précis que l'EDS et permet d'atteindre des limites de détection d'environ 200 ppm et même moins selon les éléments à analyser, le type de matrice étudiée et les conditions opératoires. Il est également incapable de mesurer avec précision les éléments plus légers que le Be.

Les observations aux microscopes optique et électronique à balayage nécessitent la préparation de lames minces polies pour l'étude simultanée des minéraux de gangue et les minéraux métalliques (sulfures, sulfosels et oxydes) dans les stériles qui sont souvent sous formes de roches massives. Pour les résidus miniers se présentant sous forme de poudre fine où les grains sont micrométriques, les observations microscopiques se font sur des sections polies (SP). La préparation de SP nécessite l'inclusion de la poudre minérale dans une résine de type époxy mélangée à un durcisseur. Une méthodologie de préparation des sections polies particulièrement adaptée pour les résidus miniers en poudre a été développée et présentée à l'annexe 4.

L'identification des minéraux peut également se faire par la diffraction des rayons X. Cette technique permet l'identification des minéraux et leur estimation semi-quantitative. Elle est particulièrement intéressante pour étudier les matériaux à grains très fins difficiles à étudier par microscopie optique (Ruffell et Wiltshire 2004). Cependant, la limite de détection de la DRX est d'environ 0,5 à 1% massique ce qui ne lui permet pas d'identifier les minéraux

mineurs ou en trace. Les microscopies optique et électronique sont souvent nécessaires pour compléter la DRX.

b- Quantification minéralogique

La quantification minéralogique a pour objectif d'estimer les proportions massiques des différentes phases minérales dans un échantillon. Nous avons vu combien ce paramètre est important dans la prédiction du potentiel de génération du drainage minier. Il existe plusieurs techniques de quantification dont la DRX, les outils basés sur l'analyse d'image couplée au microscope optique et au MEB et les calculs minéralogiques utilisant la chimie des échantillons.

La diffraction des rayons X n'est pas seulement dédiée à l'identification des minéraux, mais aussi à leur quantification. La méthode de quantification minéralogique la plus utilisée avec DRX est celle basée sur la modélisation de Rietveld (Al-Jaroudi et al. 2007; Broll 1996; Raudsepp et Pani 2003; Ruffell et Wiltshire 2004). Cette quantification est considérée comme semi-quantitative et les résultats doivent être manipulés avec précaution avant de s'en servir par exemple dans les calculs des tests statiques basés sur la minéralogie. En effet, si un minéral n'est pas identifié, il n'est pas comptabilisé et les résultats étant normalisés à 100%, cela peut fausser les proportions massiques des phases identifiées (Petruk 2000). La difficulté d'identification des minéraux par DRX est liée: 1) à la superposition des pics de certains minéraux dans un mélange multi-minéral (exemples pyrite-sphalérite, dolomite-ankérite, etc.), 2) à la ressemblance entre les signatures des phases isomorphes (même réseau cristallin pour des espèces minérales différentes), 3) à l'orientation préférentielle de certains minéraux dits plats (exemple des phyllosilicates) et la taille des minéraux (l'échantillon doit être micronisé avant analyse), 4) à la sensibilité de la technique au degré de cristallinité des minéraux tels les minéraux mal cristallisés ou amorphes comme les oxy-hydroxydes de fer secondaires qui sont généralement liés au drainage minier (Lapakko 2000), 5) à la faible quantité d'un minéral dans un échantillon ($< \sim 1\%$ p/p). En effet, les pics que génère un minéral présent à l'état de traces sont très petits et peuvent être noyés dans le bruit de fond du diffractogramme ou dans les pics d'une phase minérale majeure. Les conditions opératoires de l'acquisition des diffractogrammes (temps d'acquisition (en seconde), pas 2θ de l'angle du scan) peuvent aussi influencer de manière significative les résultats DRX.

Les techniques récentes de quantification minéralogique se basent de plus en plus sur l'analyse d'images (AI). Ces techniques se sont considérablement développées grâce au progrès informatique (augmentation de la capacité de stockage et de la vitesse de calcul des ordinateurs (Fandrich et al. 2007)). Les possibilités offertes par l'AI sont multiples et les caractéristiques minéralogiques recherchées sont presque toutes mesurables, ce qui fait de l'AI un outil très performant. La microscopie (optique et électronique) couplée à l'AI permettent l'identification des phases minérales, leur quantification, l'estimation de leur granulométrie et même de leur granulo-minéralogie, ainsi que la maille de libération des minéraux d'intérêt (pour le traitement métallurgique (Cabri et al. 1998; Cropp et al. 2003; Fandrich 2007; Gu 2007; Knight et al. 2002; Lastra et al. 1998; Mermillod-Blondin 2005, Mermillod-Blondin et al. 2011, Petruk 2000; Pirard 2004)). Il existe deux systèmes commerciaux pour la caractérisation des rejets miniers par analyse d'image couplée à un microscope électronique. Il s'agit du MLA (Mineral Liberation Analysis) et du QEMSCAN (Quantitative Evaluation of Mineralogy by Scanning electron microscopy). Ces deux systèmes d'analyse (décrits dans l'annexe 1) sont très sophistiqués, mais les coûts analytiques par échantillon sont encore très élevés ce qui réduit considérablement leur accessibilité. De plus, ces deux techniques sont conçues pour des objectifs davantage de traitement de minerais que de caractérisation de rejets de minéralurgie /métallurgie. Ces deux techniques ne seront pas considérées dans cette thèse parce que, selon nos connaissances, aucune étude dans la littérature n'a comparé leurs résultats avec des échantillons calibrés « standards » dont la composition minéralogique est connue avec précision pour estimer leur robustesse.

c- Calcul et réconciliation des données minéralogiques

L'entrecroisement de l'ensemble des informations obtenues par la DRX, les microscopies optique et électronique, la chimie totale de l'échantillon, et la stœchiométrie des minéraux (par micro-analyses élémentaires EDS et WDS), permet de faire la réconciliation des données et aboutir à une minéralogie très précise. En effet, en se basant sur ces différents résultats, le pourcentage en poids de chaque minéral peut être calculé avec précision à partir de la concentration d'un élément chimique traceur et de la stœchiométrie du minéral (*équation 8.1*).

$$X_i = 100 \times \frac{A_t}{B_t} \quad (7.1)$$

Où :

- X_i : proportion massique du minéral i dans l'échantillon (% p/p)
- A_t : proportion massique de l'élément traceur t dans l'échantillon (% p/p) obtenue par analyse chimique totale
- B_t : proportion massique de l'élément traceur t dans le minéral i (% p/p) obtenue par micro-analyse (MEB, MSE,...) ou teneur théorique dans le minéral (webmineral.com)

Pour ce type de calcul, on fait l'hypothèse que l'élément chimique traceur est spécifique à un minéral donné. Par exemple, l'As pour l'arsénoopyrite, le Cu pour la chalcopyrite, le Zn pour la sphalérite, le Ca ou C pour la calcite, etc. La pyrite est généralement calculée en dernier à partir de la teneur en soufre obtenue après soustraction des contributions des autres minéraux sulfurés comme la chalcopyrite, l'arsénoopyrite et la sphalérite. Si la pyrrhotite est également présente dans l'assemblage minéralogique, les % massiques de ces deux minéraux (pyrite et pyrrhotite) obtenus par DRX servent à calculer leur ratio qui servira à départager le S entre elles et ainsi calculer leur % relatif. Dans les cas d'une minéralogie complexe, ce mode de calcul minéralogique indirect devient parfois difficile, voire impossible quand les éléments chimiques traceurs sont partagés par plusieurs minéraux. La stœchiométrie des minéraux est très importante dans les calculs minéralogiques car c'est elle qui détermine les teneurs en éléments traceurs dans chaque minéral. Elle est obtenue par le microscope électronique à balayage couplé à un spectromètre EDS ou WDS. La stœchiométrie peut également être obtenue par différentes techniques, dont la plus utilisée est la microsonde électronique équipée de détecteurs (jusqu'à 4) à dispersion de longueur d'onde (WDS) nettement plus sensibles que l'EDS. Dans l'annexe 1, d'autres techniques de micro-analyses sont décrites.

Pour illustrer l'importance de la réconciliation des données et comment cette dernière peut améliorer la quantification minéralogique, on présentera 3 exemples (2 échantillons de minerais aurifères et le 3^{ème} théorique) de calculs dont les données sont synthétisées aux Tableaux 1 à 5 de l'annexe 3. Un fichier Excel comme outils de calculs minéralogiques est présenté à l'annexe 5. Ce dernier se compose des feuilles suivantes :

- Feuille 1 saisie des noms d'échantillons
- Feuille 2 saisie des analyses chimiques totales par ICP-AES ou MS

Feuille 3	saisie des analyses chimiques par fluorescences X (pour tenir compte des éléments de la gangue comme le Si, Al, Mg, Ca, Mn, etc.
Feuille 4	saisie des analyses obtenues par le four à induction pour le carbone et le soufre inorganiques totaux
Feuille 5	saisie de la stoechiométrie des minéraux obtenue par micro-analyse (exemples de la teneur du Fe et Mn dans les carbonates)
Feuille 6	calcul minéralogique basé sur l'équation 8.1 (exemple de quelques sulfures)
Feuilles 7,8,9	réconciliation minéralogiques (trois exemples sont donnés en annexe 3)

Les pourcentages massiques corrigés de chaque minéral dans les trois exemples sont présentés à la dernière colonne des Tableaux 3 à 5 de l'annexe 3. Ce sont ces pourcentages corrigés (minéralogie précise) qui doivent être utilisés pour les tests statiques.

d- Spéciation élémentaire et étude de surface :

Les différentes techniques de quantification chimiques et minéralogiques citées plus haut, ne sont pas toutes capables, séparés ou réunies, de répondre à toutes les questions que la problématique environnementale du drainage minier pourrait soulever. La DRX n'est pas capable d'identifier et de quantifier les minéraux amorphes qui sont généralement des minéraux de précipitations secondaires comme les sulfates et les oxy-hydroxydes (Ferret et Ferret (1999); Ruffell et Wiltshire 2004). Certains de ces minéraux ne peuvent pas être identifiés non plus en microscopie optique à cause de leur finesse et parfois du manque des propriétés optiques nécessaires à leur identification (fines concrétions autour des minéraux primaires). Le microscope électronique est également non adapté à l'étude des minéraux secondaires souvent sous forme d'oxy-hydroxyde car les spectromètres EDS et WDS qu'ils équipent sont incapables de détecter les éléments légers tel que l'hydrogène et ne distingue pas l'état d'oxydation des éléments chimique, en particulier le fer. Pour la caractérisation des minéraux secondaires, on fait appel à d'autres techniques spécifiques qui sont la spectroscopie vibrationnelle (FTIR et Raman), l'analyse thermique différentielle et thermo-gravimétrique (ATD-ATG), la microscopie électronique en transmission couplée à de la micro-diffraction électronique, la spectrométrie Mössbauer pour les espèces ferrifères et la modélisation géochimique. Ces techniques sont décrites dans l'annexe 1.

La réactivité d'un minéral est liée à son état de surface qui contrôle les mécanismes de dissolution et de sorption des éléments chimiques (Weisener 2003). Ce dernier phénomène

contrôle de façon marquée le drainage neutre contaminé et peut rendre difficile sa prédiction (Plante et al 2011). Ces derniers auteurs ont étudié le drainage en Ni dans des stériles d'ilménite; le Ni étant contenu surtout dans la pyrite. La contamination en Ni a été démontrée comme dépendant du potentiel de sorption de Ni sur certains minéraux ce qui ne fait que retarder la résurgence du phénomène sur le terrain. Plusieurs techniques sont disponibles pour la caractérisation de la surface des minéraux et permettent de connaître sa composition, sa morphologie, son état d'altération et les liaisons qu'elle peut engager avec certains composés comme OH, H₂O, CO₃, SO₄. Sur le plan environnemental, le potentiel de nuisance des rejets miniers sur le milieu naturel est en relation directe avec les substances minérales exploitées (Pb-Zn, Cu, Sn-Hg, Sb, etc). Ces phases exposées aux aléas climatiques et biologiques (bactéries) sont susceptibles de libérer des éléments toxiques qui risquent de polluer les eaux de surfaces et les sols. La détermination de la spéciation de ces éléments chimiques est primordiale pour la compréhension de leur mobilité et/ou leur fixation dans les sols. Ces différentes techniques de spéciation élémentaire et d'étude de surface ne sont pas développées ici, elles sont décrites en détail dans l'annexe 1.

7.2.1.4 Apport de la thèse dans la caractérisation des rejets miniers

Les travaux de thèse présentent le schéma global de la caractérisation des rejets miniers pour la détermination de leurs propriétés physiques, chimiques et minéralogiques (Figure 7.3). L'emphase est mise sur la caractérisation minéralogique en présentant les différents outils donnant l'inventaire des minéraux, leur quantification et leurs analyses élémentaires. Les résultats obtenus sont traités de manière globale et entrecroisées pour une bonne réconciliation des données aboutissant ainsi à une minéralogie précise. Un fichier Excel comme outils d'aide aux calculs est proposé. Les différentes caractérisations présentées à la Figure 7.3 sont capables de fournir des données précises pour l'utilisation des tests statiques.

7.2.2 Tests statiques : Bloc B

Les tests statiques, comme outils de prédiction du DMA, doivent être basés sur des résultats précis issus de la caractérisation chimique et minéralogique et leur réconciliation. La Figure 7.4 présente le schéma global de l'utilisation des tests statiques en se servant des différentes caractérisations disponibles et dont les données sont réconciliées. Un fichier Excel comme

outils de calculs pour les tests statiques est présenté à l'annexe 5. Ce dernier se compose des feuilles suivantes :

Feuille 13	Estimation quantitative du Fizz (équations 2.15 et 2.16, chapitre 2): calcul du volume de l'acide chlorhydrique pour une digestion optimale de l'échantillon
Feuille 14	détermination des PN basés sur la méthode de Sobek et al. (1978) originale et modifiées
Feuille 15	détermination des PA et PN par la méthode de Paktunc (1999)
Feuille 16	détermination des PN par la méthode de Paktunc (1999) et PA par la méthode de Paktunc modifiée par Bouzahzah et al. (chapitre 3).
Feuille 17	détermination de l'indice M de Kwong (1993)
Feuille 18	détermination des PN par la méthode de Lawrence et Scheske (1997)
Feuilles 19	détermination des PN par la méthode de Lawrence et Scheske (1997) modifiée par Plante et al. (2012)
Feuilles 20	compilation des résultats de tous les calculs des PA et PN et leurs représentations graphique.

7.2.2.1 Tests statiques chimiques

La Figure 7.5 présente un diagramme décisionnel qui aide l'utilisateur à choisir le test statique chimique le plus adéquat à un échantillon en fonction de sa minéralogie. Cette dernière est considérée connue avec précision suite à la réconciliation des données. Le PA n'est pas discuté dans cette section, car il est simplement calculé sur la base du soufre lié aux sulfures (Tableau 1.2, chapitre 1). Pour mieux expliquer l'utilisation du diagramme décisionnel de la Figure 7.5, on se servira des trois exemples qui ont été utilisés précédemment pour illustrer la réconciliation minéralogique au Bloc A. Les détails sont présentés au Tableau 7.1 pour plus de clarté.

Le Tableau 7.2 présente les résultats de la détermination du PN à l'aide de trois méthodes de digestion différentes qui sont celles de Sobek et al. 1978, Sobek modifiée par Lawrence et Wang (1997) et la méthode de digestion proposée dans cette thèse, qui est basée sur le Fizz quantitative (équation 2.15 et 2.16, chapitre 2). Ces résultats montrent que :

- pour l'exemple 1 :
 - le test de Sobek et al. (1978) donne un PN de 379 kg CaCO₃/t car il prend en considération tout le pouvoir de neutralisation de la sidérite
 - le test de Sobek et al. (1978) modifié par Lawrence et Wang (1997) donne un PN de 126 kg CaCO₃/t car il ne considère pas tout le pouvoir de neutralisation de la

dolomite et de la sidérite à cause de leur faible cinétique de dissolution comparée à la calcite

- Le test de Sobek basé sur le Fizz quantitatif donne un PN de 280 kg CaCO₃/t. Cette valeur est plus réaliste car la durée de la digestion permet une dissolution complète de la dolomite et la sidérite, et la titration avec du NaOH + H₂O₂ prend en considération l'acidité générée par le fer de la sidérite. Ce résultat est confirmé par les tests statiques minéralogiques (section 1.2.2.2)
- pour l'exemple 2 :
 - le test de Sobek et al. (1978) donne un PN de 206 kg CaCO₃/t car il prend en considération à tort, tout le pouvoir de neutralisation de l'ankérite
 - le test de Sobek et al. (1978) modifié par Lawrence et Wang (1997) donne un PN de 83 kg CaCO₃/t car il ne considère pas tout le pouvoir de neutralisation de l'ankérite à cause de sa faible cinétique de dissolution comparée à la calcite
 - Le test de Sobek basé sur le Fizz quantitatif donne un PN de 102 kg CaCO₃/t. La valeur obtenue est plus réaliste car la durée de la digestion permet une dissolution complète de l'ankérite, et la titration avec du NaOH + H₂O₂ prend en considération l'acidité générée par le fer et le Mn de l'ankérite. Ce résultat est confirmé par les tests statiques minéralogiques (section 1.2.2.2)
- pour l'exemple 3 :

Les trois méthodes de digestions (Tableau 7.2) donnent sensiblement le même PN qui est estimé à environ 200 kg CaCO₃/t car l'échantillon contient uniquement la calcite qui est le minérale le plus soluble et l'ajout du H₂O₂ n'influence par conséquent, pas la détermination du PN (absence d'éléments hydrolysables).

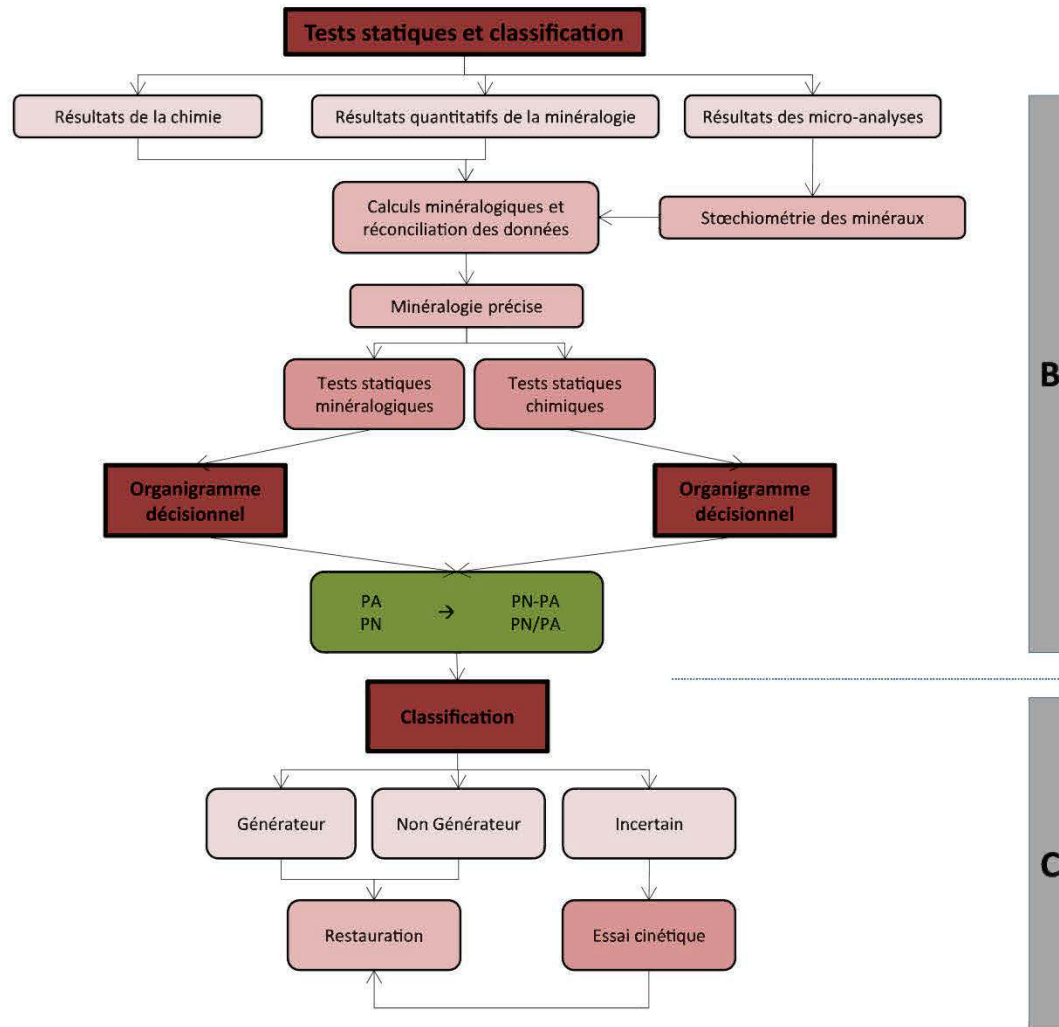


Figure 7.4 – Schéma global de l'utilisation des tests statiques en vue de la prédiction du potentiel polluants des rejets miniers

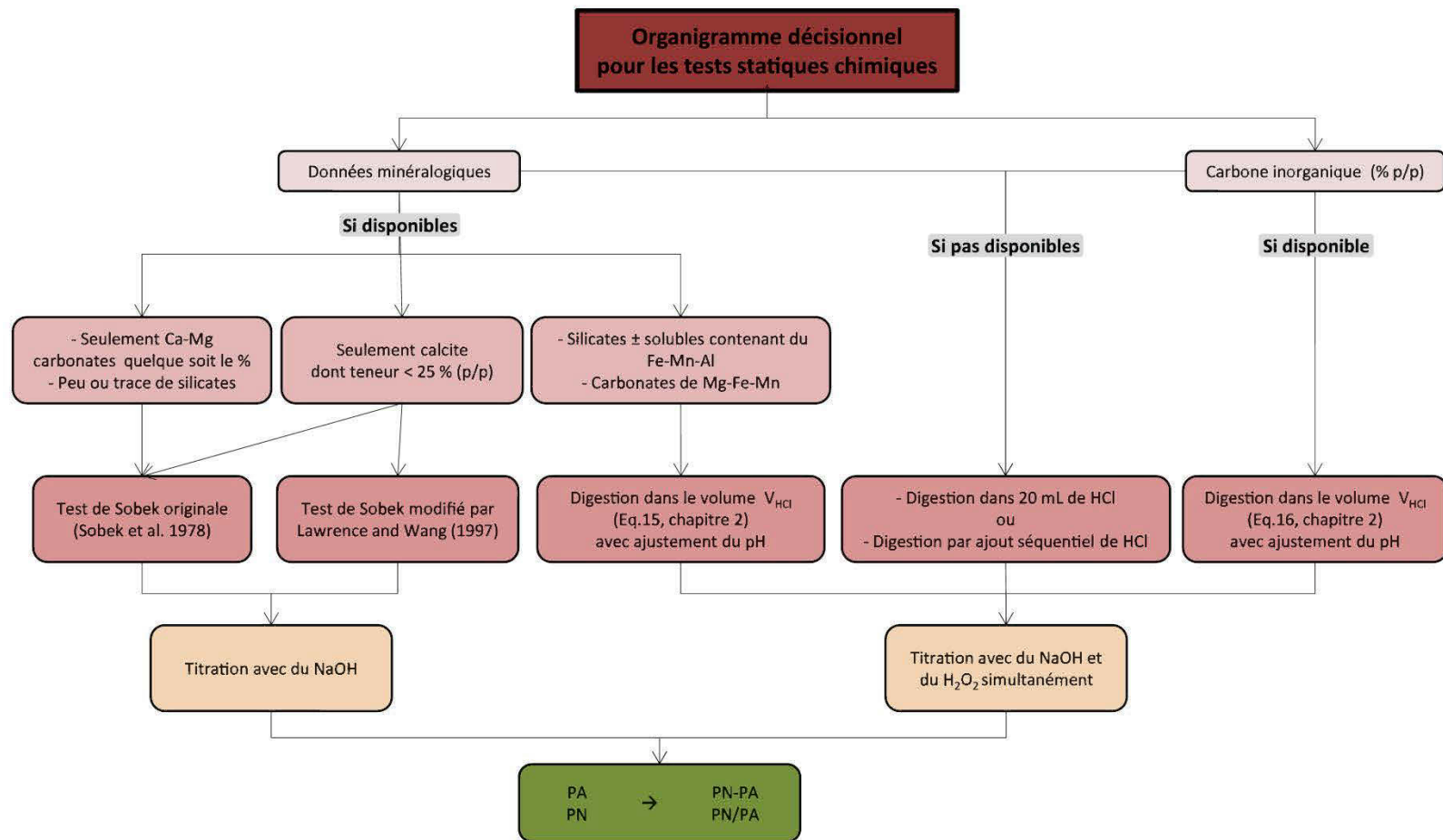


Figure 7.5 – Diagramme décisionnel pour aider aux choix du test statique chimique selon la minéralogie de l'échantillon

Tableau 7.1 – Exemple de l'utilisation du diagramme décisionnel de la Figure 7.5 en fonction des données minéralogiques

Selon les entrées du diagramme décisionnel de la Figure 7.5	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3
les données minéralogiques précises sont-elle disponibles ?	oui	oui	oui
est-ce que les carbonates de Ca-Mg sont les seuls présents ?	non, l'échantillon contient de la sidérite	non, l'échantillon contient de l'ankérite	oui
est-ce que seule la calcite est présente avec une teneur < 25% (p/p) ?	non	non	oui
est-ce que les carbonates de Mg-Fe-Mn sont présents ?	oui, l'échantillon contient la dolomite et la sidérite	oui, l'échantillon contient de l'ankérite	non
est-ce que les silicates de Fe-Mn-Al sont présents ?	oui, muscovite, chlorite, albite, quartz	oui, muscovite, actinolite, oligoclase, quartz	oui, muscovite, albite, orthose, quartz
est-ce que le carbone inorganique total est disponible ?	oui	oui	oui
Choix du test statique :			
	<p>➤ digestion de l'échantillon dans le volume d'HCl (7,7 mL) calculé par l'équation 15 (chapitre 2) avec ajustement du pH</p> <p>ou</p> <p>➤ digestion de l'échantillon dans le volume d'HCl (7,7 mL) calculé par l'équation 16 (chapitre 2) avec ajustement du pH</p>	<p>➤ digestion de l'échantillon dans le volume d'HCl (4,2 mL) calculé par l'équation 15 (chapitre 2) avec ajustement du pH</p> <p>ou</p> <p>➤ digestion de l'échantillon dans le volume d'HCl (4 mL) calculé par l'équation 16 (chapitre 2) avec ajustement du pH</p>	<p>Toutes les méthodes de digestion sont valables. Cependant la méthode la plus recommandée et la plus rapide est celle de Sobek et al. (1978) car l'échantillon ne contient que de la calcite comme carbonate et très peu de silicates (10% p/p en excluant le quartz considéré comme inerte).</p>
<p>Pour les deux types de digestion, qui correspondent à la modification du test de Sobek proposée dans cette thèse (chapitre 2), il faut faire une titration avec du NaOH et du H₂O₂ pour prendre en considération l'acidité générée par le Fe de la sidérite dans l'échantillon 1 et par le Fe et le Mn de l'ankérite dans l'échantillon 2 (et éventuellement par le Fe et Al des silicates).</p>			

Tableau 7.1 (suite)

Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3
Raison d'exclusion des autres tests statiques chimiques :		
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Le test de Sobek original (1978) ne peut pas être utilisé car la titration se fait uniquement par du NaOH alors que l'échantillon contient de la sidérite. Les silicates (30% p/p) peuvent se dissoudre et entraîner une surestimation du PN ➤ Le test de Sobek modifié par Lawrence et Wang (1997) ne peut pas être utilisé car i) l'échantillon contient 26 % (p/p) de dolomite et la digestion acide d'une durée de 24h n'est pas suffisante pour sa dissolution totale (sous-estimation du PN), et ii) la titration se fait uniquement par NaOH alors que l'échantillon contient de la sidérite. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Le test de Sobek original (1978) ne peut pas être utilisé car la titration se fait uniquement par NaOH alors que l'échantillon contient de l'ankérite (présence de Fe et Mn). Les silicates (20% p/p) peuvent se dissoudre et influencer le PN ➤ Le test de Sobek modifié par Lawrence et Wang (1997) ne peut pas être utilisé car i) l'échantillon contient 21 % (p/p) d'ankérite moins soluble que la dolomite et le test a une durée de 24h ce qui n'est pas suffisant pour sa dissolution totale (sous-estimation du PN), et ii) la titration se fait uniquement par NaOH ce qui ne prend pas en considération l'acidité générée par le Fe et le Mn de l'ankérite. 	<p>Toutes les méthodes de digestion sont valables.</p>

Tableau 7.2 – Résultats des PN (Kg CaCO₃/t) déterminés par trois méthodes de digestion différentes

	Sobek et al. (1978)	Sobek modifiée par Lawrence et Wang (1997)	Sobek basé sur le fizz quantitatif
Exemple 1	379	126	280
Exemple 2	206	83	102
Exemple 3	201	196	195

7.2.2.2 Tests statiques minéralogiques

La Figure 7.6 présente un diagramme décisionnel qui aide à choisir le test statique minéralogique le plus adéquat à un échantillon en fonction de sa minéralogie. Cette dernière est considérée connue avec précision suite à la réconciliation des données chimiques et minéralogiques. Pour mieux expliquer l'utilisation du diagramme décisionnel de la Figure 7.6, on se servira des trois mêmes exemples utilisés pour illustrer la réconciliation minéralogique. Pour les trois exemples, l'inventaire minéralogique, les pourcentages massiques des minéraux ainsi que leurs stoechiométries sont disponibles.

Exemple 1

- Choix du test statique pour calculer le PN
 - PNCC : potentiel de neutralisation des carbonates modifié par Plante et al. (2012) car présence de la dolomite et de la sidérite qui est pure (FeCO₃, où le fer n'est substitué par aucun autre élément chimique comme le Mn). Le PNCC ne prend pas en considération le PN des silicates, toutefois, la sous-estimation est négligeable car les silicates sont essentiellement représentés par la muscovite qui est très peu réactive (Tableau 7.3)
 - Les tests de Paktunc (1999), Lawrence et Scheske (1997), Lawrence et Scheske (1997) modifié par Plante et al. (2012) et Kwong (1993) peuvent être utilisés, mais nécessitent plus de calculs. Le PNCC est rapide et donne le même résultat que les tests précédents (Tableau 7.4)

- Choix du test statique pour calculer le PA
 - Paktunc (1999) modifié par Bouzahzah et al. (2013) (Chapitre 3) car le calcul prend en considération l'acidité produite par l'arsénopyrite

- Raisons d'exclusion des autres tests statiques minéralogiques
 - Le PNC surestime le pouvoir de neutralisation de l'échantillon de 36% car il prend en considération tout le PN de la sidérite qui est en théorie nul

- Le test de Paktunc (1999) sous-estime légèrement le PA car il ne considère pas la réactivité relative des sulfures qui confère à l'arsénopyrite un pouvoir acidifiant plus fort.

Tableau 7.3 – Réactivité relative des minéraux neutralisants à pH=5 (adapté de Sverdrup, 1990 par Kwong 1993)

Réactivité	Minéraux (et certaines réactions)	Réactivité à pH 5
- Dissolution	Calcite, aragonite, dolomite, magnésite, brucite	1
- Grande réactivité	Anorthite, néphéline, forstérite, olivine, grenat, jadéite, leucite, spodumène, diopside, wollastonite	0.6
- Réactivité moyenne	Sorosilicate (épidote, zoisite) Pyroxène (enstatite, hypersthène, augite, hédénbergite) Amphiboles (hornblende, glaucophane, trémolite, actinolite, anthophyllite) Phyllosilicates (serpentine, chrysolite, talc, chlorite, biotite) Chlorite	0.4
- Réactivité faible	Plagioclases (albite, oligoclase, labradorite) Anorthite, Labradorite Argile (vermiculite, montmorillonite)	0.02
- Réactivité très faible	Feldspaths potassique, muscovite Orthose	0.01
- Inerte	Quartz, rutile, zircon	0.001

Tableau 7.4 – Résultats* des PA et PN (Kg CaCO₃/t) déterminés par 5 tests statiques minéralogiques.

	Paktunc (1999)	Paktunc (1999) modifié par Bouzahzah et al. (2013)	Lawrence et Scheske (1997)	Lawrence et Scheske (1997) modifié par Plante et al. (2012)	PNC	PNCC
	Détermination du PN (Kg CaCO ₃ /t)					
Exemple 1	282	-	284	284	383	282
Exemple 2	102	-	4	169	201	[‡]
Exemple 3	259	-	262	262	257	257
	Détermination du PA (Kg CaCO ₃ /t)					
Exemple 1	314	347	[‡]	[‡]	[‡]	[‡]
Exemple 2	135	136	[‡]	[‡]	[‡]	[‡]
Exemple 3	231	343	[‡]	[‡]	[‡]	[‡]

*Les résultats de Kwong ne sont pas présentés car ils ne sont pas exprimés en kg CaCO₃/t.

[‡] Le PN doit être calculé par le test statique chimique adéquat selon la minéralogie (voir section précédente)

[‡] Le PA doit être calculé sur la base du soufre sulfure (%S_{sulfur} *31.25) si les données minéralogiques ne sont pas disponibles

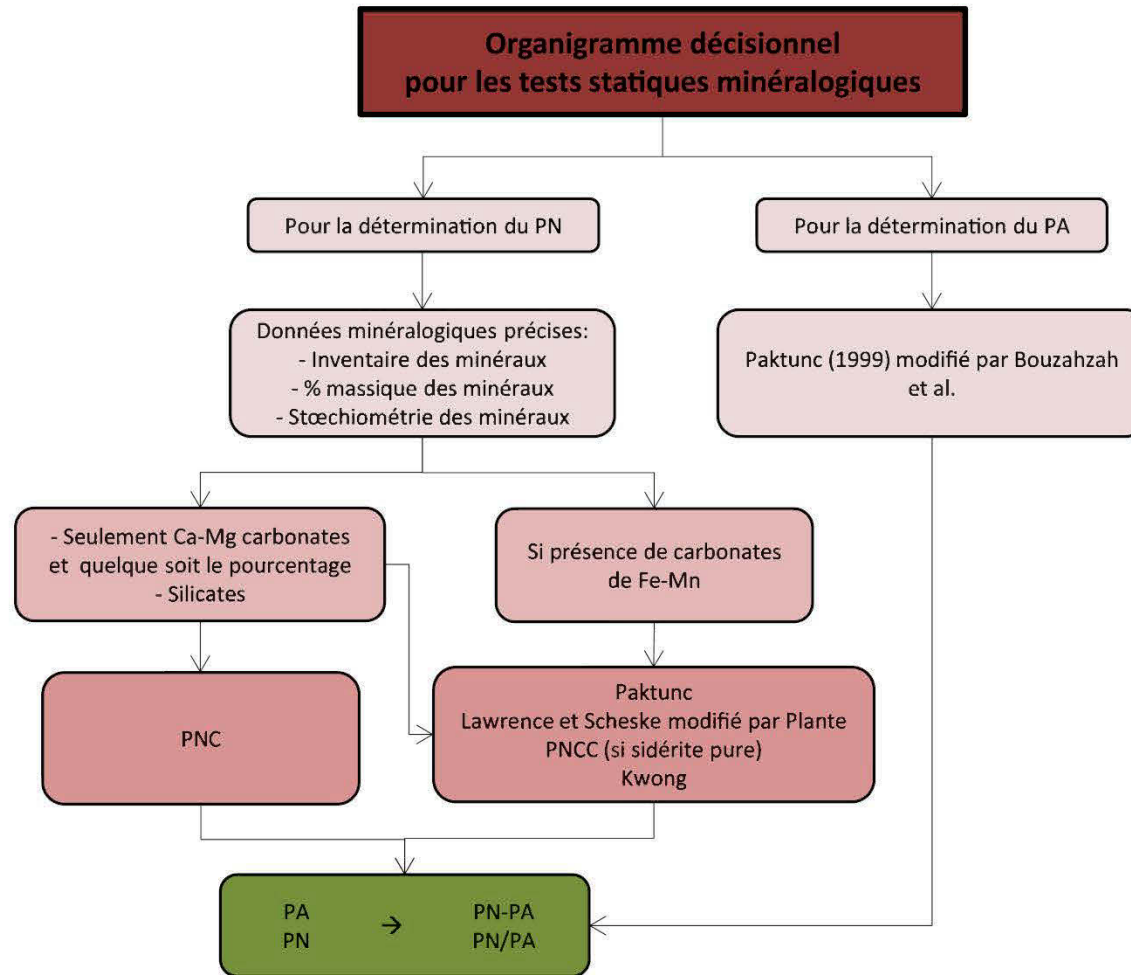


Figure 7.6 – Diagramme décisionnel pour aider aux choix du test statistique minéralogique selon la minéralogie

Exemple 2

- Choix du test statique pour calculer le PN
 - Les tests de Paktunc (1999) et de Kwong (1993) peuvent être utilisés

- Choix du test statique pour calculer le PA
 - Paktunc (1999) modifié par Bouzahzah et al. (Chapitre 7) car le calcul prend en considération l'acidité produite par l'arsénopyrite et la chalcopyrite

- Raisons d'exclusion des autres tests statiques minéralogiques
 - Le PNC surestime (200%) le pouvoir de neutralisation car il prend en considération tout le PN de l'ankérite alors que cette dernière contient du Fe et du Mn
 - Lawrence et Scheske (1997) car il ne considère pas l'effet de l'ankérite

Exemple 3

- Choix du test statique pour calculer le PN
 - PNC : potentiel de neutralisation des carbonates car l'échantillon contient seulement de la calcite (c'est le test le plus recommandé quand l'échantillon ne contient que la calcite et la dolomite). Le PNC ne prend pas en considération le PN des silicates, toutefois, la sous-estimation est négligeable car les silicates ne représentent que 10% massique et sont essentiellement représentés par la muscovite qui est très peu réactive (Tableau 7.2)
 - Les tests de Paktunc, de Lawrence et Scheske, et de Kwong peuvent être utilisés, mais nécessitent plus de calculs. Le PNC est rapide et donne le même résultat (Tableau 7.3).

- Choix du test statique pour calculer le PA
 - Paktunc modifié par Bouzahzah et al. (2013) (Chapitre 7) car le calcul prend en considération l'acidité produite par l'arsénopyrite et la chalcopyrite

7.2.2.2 Apport de la thèse dans l'utilisation des tests statiques

Les travaux de cette thèse présentent le schéma global de l'utilisation des tests statiques chimiques et minéralogique (Figure 7.4) avec un diagramme décisionnel pour chacun des deux types de test en fonction de la minéralogie des échantillons (Figure 7.5 et 7.6). En fonction de cette dernière, l'utilisateur est guidé dans le choix entre plusieurs types de digestions. L'apport principal de la thèse est l'estimation quantitative du paramètre de Fizz qui n'est plus subjectif et le développement d'une méthode de digestion valable à tous types de rejets et indépendamment des données chimiques et minéralogiques. Ces deux apports peuvent garantir l'obtention de résultats plus fiables pour la classification des rejets miniers

en termes de PGA. Un fichier Excel comme outils d'aide aux calculs est proposé. Enfin, les travaux de thèse mettent l'emphase sur la correction des résultats bruts de la DRX avant de les utiliser dans les tests statiques.

7.2.3 Classification des rejets miniers en termes du potentiel de génération d'acide : Bloc C

Cette section rappelle les critères de classification des rejets miniers en fonction des résultats obtenus par les tests statiques chimiques ou minéralogiques. En fonction de cette classification, et dans le cas où on se retrouvera dans la zone incertaine du test statique, un choix de l'essai cinétique adéquat est proposé.

7.2.3.1 Critère de classification

La classification des rejets miniers est basée sur une comparaison entre leur PA et PN obtenus à l'aide des tests statiques tels que présentés et discuté plus haut. Les deux critères de classification les plus utilisés sont le Pouvoir Net de Neutralisation ($PNN=PN-PA$) et le rapport PN/PA . Cette classification est différente selon les différents auteurs et selon l'utilisation du PNN ou du PN/PA . Plante 2004, résume les valeurs limites pour définir la classification des rejets miniers selon les deux critères PNN et PN/PA , tel que suggérés par plusieurs auteurs (Tableau 7.5). Pour le Pouvoir Net de Neutralisation, un rejet ayant un $PNN > 20 \text{ kg CaCO}_3/t$ est considéré comme non générateur d'acidité, alors que si son $PNN < 20 \text{ kg CaCO}_3/t$, il est considéré comme générateur d'acidité. Un rejet ayant un PNN compris en $-20 \text{ kg CaCO}_3/t$ et $+20 \text{ kg CaCO}_3/t$ est classé incertains par les tests statiques (Ferguson et Morin 1991; Miller et al. 1991).

Adam et al. (1997), Morin et Hutt (1994) et Price et al. (1997) suggèrent des valeurs de classifications des rejets basées sur le NPR (rapport PN/PA). La classification basée sur le NPR comprend aussi une zone d'incertitude dont les limites sont assez variables selon les auteurs (Tableau 7.5; et Figure 1.2 du chapitre 1). Tous les auteurs s'accordent que pour un rapport $PN/PA < 1$, les rejets sont générateurs d'acidité. Cependant, la définition de la limite entre la zone d'incertitude et celle où les rejets ne sont pas générateurs d'acidité est très variable menant à des classifications divergentes et parfois illogiques pour un même échantillon. Cette divergence devient importante pour des échantillons très sulfureux et

suggère un PN triple du PA. C'est ce qui rend l'utilisation du PNN plus recommandée pour la classification des rejets miniers, critère que nous avons d'ailleurs adopté tout au long de cette thèse.

Tableau 7.5 – Valeurs limites du PNN et du rapport PN/PA suggérées dans l'interprétation des tests statiques par différents auteurs (tiré de Plante 2004)

Critère de classification	Prédiction du DMA
Ferguson et Morin (1991), pour l'essai de Sobek et al. (1978)	
PNN < -5 à 20 kg CaCO ₃ /t de matériel	Générateur d'acide
-20 < PNN < 20 kg CaCO ₃ /t de matériel	Incertain
PNN > non déterminé	générateur d'acide
Miller et al. (1991), pour l'essai de Sobek et al. (1978)	
PNN < 20 kg CaCO/t	Générateur d'acide
-20 < PNN < 20 kg CaCO/t	Incertain
PNN ≥ 20 kg CaCO/t	Non-générateur d'acide
Morin et Hutt (1994) (méthode non spécifiée)	
PN/PA ≤ 1	Générateur d'acide
1 < PN/PA < 1,3 à 4,0	Incertain
PN/PA ≥ 1,3 à 4,0	Non-générateur d'acide
Adam et al. (1997) pour l'essai de Sobek et al. (1978)	
PN/PA ≤ 1	Générateur d'acide
1 < PN/PA < 2,5	Incertain
PN/PA ≥ 2,5	Non-générateur d'acide
Adam et al. (1997), pour l'essai BCR (Duncan et Bruynesteyn, 1979)	
PN/PA ≤ 1	Générateur d'acide
1 < PN/PA < 1,3	Incertain
PN/PA ≥ 1,3	Non-générateur d'acide
Price et al. (1997) pour l'essai de Sobek modifié par Lawrence et Wang (1997)	
PN/PA < 1	Générateur d'acide
1 < PN/PA < 2	Possiblement générateur
2 < PN/PA < 4	Faibles chances d'être générateur
PN/PA > 4	Non générateur

7.2.3.2 Classification des rejets miniers

Les tests statiques, sur lesquels se basent la classification des rejets miniers, doivent être choisis adéquatement selon une minéralogie déterminée avec précision (Bloc B). En se basant sur le PNN comme seul critère de classification, trois choix s'offrent:

- si le PNN $\gg 20$ Kg CaCO_3/t : le rejet est classé comme non générateur d'acidité. Les méthodes de restauration seront choisies en conséquence. Cependant, il est possible que le rejet soit générateur de drainage neutre contaminé. Pour s'en assurer, un essai cinétique est recommandé (Figure 7.7).
- si le PNN $\ll 20$ Kg CaCO_3/t : le rejet est classé comme nettement générateur d'acidité. Les méthodes de restauration seront choisies en conséquence. Généralement, l'essai cinétique n'est pas recommandé pour confirmer les résultats des tests statiques pour ce genre de rejets miniers.
- si $-20 < \text{PNN} < 20$ kg CaCO_3/t : le rejet est classé comme incertain. Dans ce cas, un essai cinétique est obligatoire pour tenter de statuer avec une relative meilleure certitude sur le pouvoir de génération d'acide. Plusieurs essais cinétiques sont disponibles, ayant chacun un protocole propre. Ils sont choisis selon plusieurs critères tel que discuté plus bas (à la section 1.2.4) avec le diagramme décisionnel de la Figure 7.7.

7.2.3.3 Apport de la thèse dans les critères de classifications des rejets miniers

Les critères de classification n'ont fait l'objet d'aucun développement dans cette thèse pour leur amélioration. Ils ont été utilisés uniquement dans le but pour comparer les différents tests statiques entre eux et avec les résultats des essais cinétiques dans les chapitres de la thèse. Un fichier Excel comme outils d'aide à la réconciliation des données et aux calculs des tests statiques compile tous les résultats dans une seule feuille et permet une classification des rejets miniers et une représentation graphiques aisée des résultats.

7.2.4 Essais cinétiques : Bloc D

Contrairement aux tests statiques qui sont rapides à mettre en œuvre et sont considérés comme qualitatifs (car ils n'informent pas sur le comportement environnemental dynamique du matériau tel qu'il réagirait sur le terrain), les essais cinétiques simulent une altération naturelle des rejets miniers dans des conditions contrôlées en laboratoire. Ils sont plus dispendieux que les tests statiques et s'étalent sur une plus longue période (jusqu'à 2 ans, voire plus selon le type de l'essai cinétique et les objectifs fixés). De manière générale, les

essais cinétiques apportent plus d'informations que les tests statiques et renseignent sur la qualité du drainage des rejets miniers, et sur le taux des réactions d'oxydation des sulfures et de la neutralisation qui s'en suit. Il existe plusieurs types d'essais cinétiques qui sont les colonnes, les mini-cellules d'altération, les cellules humides, et les cellules/colonnes de terrains. (Bowell et al. 2006; Demers et al. 2008; Frostad et al. 2002; Lapakko and White 2000; Lawrence 1990; Price 1997; MEND 2009; Plante et al. 2012; Sapsford et al. 2009, Benzaazoua et al. 2001, 2004b; Villeneuve 2004, Villeneuve et al. 2003, 2009). Les caractéristiques de ces différents essais cinétiques sont synthétisées aux Tableaux 1.4 et 1.5 de la thèse (chapitre 1).

Cette section présente le schéma global de l'utilisation des essais cinétiques. Le diagramme décisionnel de la Figure 7.7 est proposé pour aider l'utilisateur à choisir le (ou les) essai(s) cinétique(s) le(s) plus adéquat(s) en fonction des certains critères d'intérêt définis par les objectifs de l'étude ou des caractéristiques de l'essai cinétiques lui-même (Tableaux 1.4 et 1.5, chapitre 1).

7.2.4.1 choix de l'essai cinétique adéquat

- Essais cinétiques en laboratoire

Différents essais cinétiques peuvent être conduits en laboratoire, dont les plus utilisés sont :

a) L'essai cinétique en cellule humide

L'essai cinétique en cellule humide est le seul essai normé par l'ASTM (American Society for Testing and Materials) qui propose un protocole décrivant en détail chacune des étapes de l'essai. La cellule humide est devenue ainsi l'essai cinétique le plus utilisé pour la prédiction du pouvoir de génération d'acide des rejets miniers. Le protocole ASTM (D 5744-96, 2007) de la cellule humide a été développé dans le but de fournir des conditions de réactions bien contrôlées, accélérées et des résultats de qualité des eaux reproductibles (Villeneuve 2004).

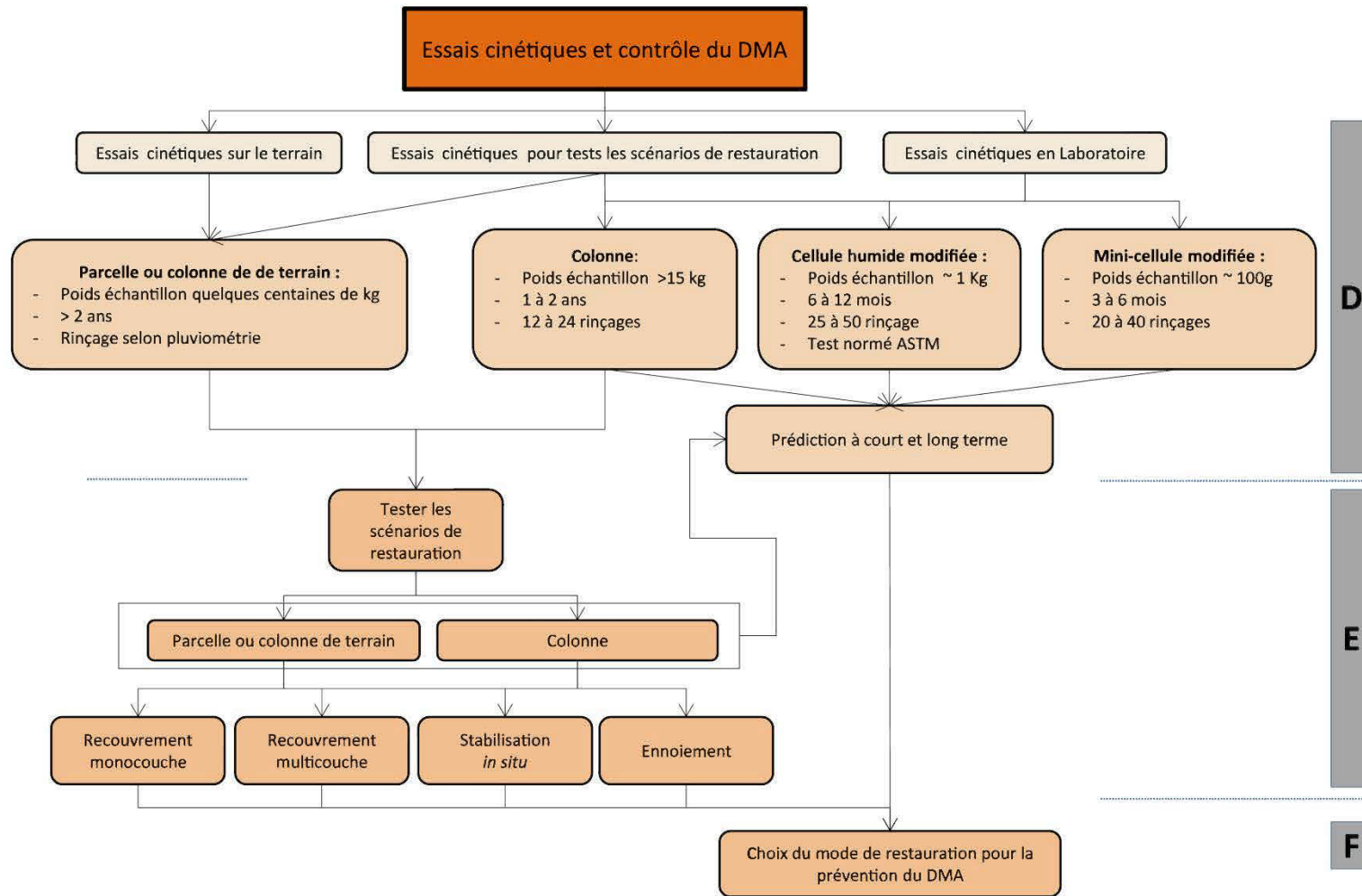


Figure 7.7 – Schéma global de l'utilisation des essais cinétique en vue de la prédiction du potentiel polluants des rejets miniers

Cependant, les travaux de Frostad et al. (2002), Howell et al. (2006) Sapsford et al. (2009) ont montré que le protocole normé ASTM ne produit pas des résultats reproductibles et peut provoquer un dessèchement du matériau à l'intérieur de la cellule humide réduisant ainsi très fortement sa réactivité. Les travaux de la thèse ont confirmé ces résultats et montrent que l'échantillon peut subir un dessèchement lié aux cycles répétitifs d'air sec envoyé sur l'échantillon pendant trois jours consécutifs (chapitres 4 et 5).

Pour remédier à cette carence en eau nécessaire pour les réactions d'oxydation-neutralisation, une modification de l'essai a été proposée dans la thèse, tout en gardant les cycles d'air humide est sec et en veillant à empêcher le dessèchement de l'échantillon. Ceci peut être réalisé en ajoutant manuellement de l'eau déionisée pendant le cycle d'air sec de l'essai pour maintenir l'échantillon dans un intervalle de saturation optimal de 40 à 60% et assurer une réactivité maximale. Les résultats obtenus montrent clairement que cette modification a permis d'augmenter la réactivité de l'échantillon comparativement à l'essai en cellule humide sous son protocole ASTM standard.

L'ajout manuel de l'eau déionisée à l'échantillon dans le but de maintenir une saturation optimale pour une réactivité maximale, demande l'intervention journalière d'un opérateur. Cette intervention peut également être nécessaire pendant le cycle d'air humide de l'essai cinétique dépendamment de la nature de l'échantillon. En effet en guise d'exemple, un échantillon grossier et quartzeux peut s'assécher plus rapidement qu'un échantillon fin et argileux. Ce dernier, peut rester humide tout au long de l'essai cinétique (éventuellement pendant le cycle d'air sec) avec une saturation élevée réduisant la disponibilité en O_2 et ultimement, sa réactivité. La Figure 7.8 montre les deux cas extrêmes du profil de saturation que peuvent avoir les rejets miniers à l'intérieur de la cellule humide en fonction de leurs propriétés physiques et minéralogiques.

Pour remédier à ces deux cas extrêmes, dessèchement ou saturation élevée en eau, une automatisation de la cellule humide est proposée en utilisant un contrôleur, une sonde d'humidité et accessoirement un ordinateur pour la visualisation de la saturation et l'enregistrement des données (Chapitre 5).

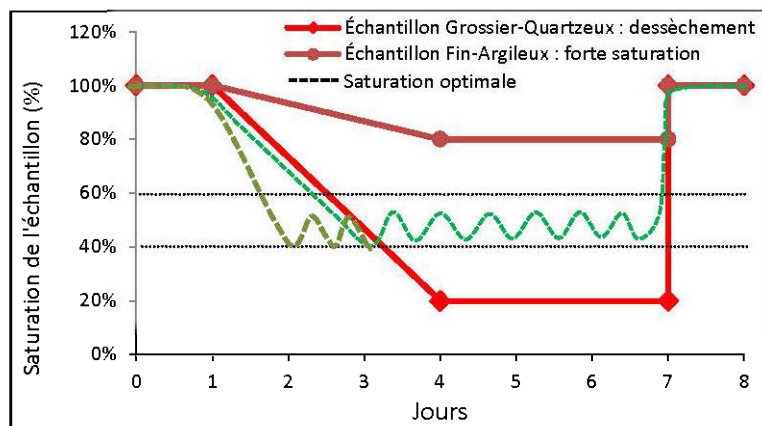


Figure 7.8 – Profils de saturation extrême (rouge) défavorisant la réactivité de l'échantillon, et profile favorable à une réactivité optimal (noir en pointillé)

L'automatisation de la cellule humide supprime les deux cycles d'air humide et sec qui ont une durée de trois jours chacun. L'air sec et l'air humide sont envoyés sur l'échantillon en fonction de la saturation mesurée en continue par la sonde et qui doit être maintenu dans un intervalle de 40 à 60%. Dans les cellules contrôlées, la réactivité des échantillons est plus grande que celle du même échantillon pour lequel la saturation a été maintenue manuellement.

b) L'essai cinétique en mini-cellule d'altération

L'essai cinétique en mini-cellule d'altération (MCA) est facile à mettre en œuvre, nécessite très peu de manipulation et une faible quantité d'échantillon (moins de 100g). Lors de cet essai cinétique, l'échantillon est rincé deux fois par semaine avec 50 mL d'eau déionisée. C'est un essai assez agressif, peu coûteux en équipements et en suivi et permet de donner des résultats assez rapidement dans le temps très comparables à ceux de l'essai en cellule humide (Benzaazoua et al. 2001, 2004b; Villeneuve et al. 2003; Villeneuve 2004; Villeneuve et al. 2009).

Lors de l'essai cinétique en mini-cellule d'altération, l'échantillon est rincé deux fois par semaine. Le premier rinçage (lundi par exemple) est suivi par deux jours où l'échantillon est laissé à l'air ambiant, puis rincé le quatrième jour (jeudi) et laissé à l'air ambiant pendant trois jours, puis le cycle reprend de nouveau (le lundi d'après). Pendant cet essai cinétique, l'échantillon peut aussi sécher à l'air ambiant ce qui réduirait grandement sa réactivité. À la

lumière des résultats obtenus sur les cellules humides suite à la modification de leur protocole, une modification de l'essai cinétique en mini-cellule d'altération a aussi été entreprise. Cette modification a également consisté à maintenir l'échantillon sous une saturation optimale (Chapitre 7). Pour ce faire, une chambre en Plexiglas a été fabriquée où l'échantillon est gardé humide par un jet d'eau déionisée entrecoupé par des cycles d'air sec. Cette chambre est désignée pour accueillir jusqu'à 19 mini-cellules (Annexe 6). Le mode de fonctionnement du système est bien décrit au chapitre 7. Les résultats obtenus avec des mini-cellules d'altération avec le protocole modifié ont montré que les échantillons ont une plus grande réactivité comparativement aux mêmes échantillons soumis au protocole standard des MCA.

c) L'essai cinétique en colonne

L'essai cinétique en colonne nécessite une grande quantité d'échantillon qui dépendra de sa densité solide, son indice des vides et sa hauteur à l'intérieur de la colonne (de 15 à 50 kg environ). L'échantillon est rincé une fois par mois avec 2L d'eau déionisée. Le lixiviat est de la même manière analysé pour ces propriétés géochimiques. L'intérêt de cet essai cinétique est qu'il peut mieux simuler des conditions naturelles de terrain en imposant par exemple une succion au rejet pour la simulation d'une nappe phréatique à profondeur variable (Dagenais 2005; Demers 2008a; Demers et al 2009b; Ouangrawa et al. 2006). L'essai en colonne est le seul capable, en laboratoire, de tester des scénarios de restaurations comme moyen de prévention du DMA par recouvrement monocouche (Bussière et al. 1997, 1999a, 2004; Dagenais 2005; Demers 2008a, Demers et al. 2009a, Cosset 2009; Doye 2005), multicouche (Dagenais 2005 ; Demers 2008a), et par ennoiment (Awoh A.S 2012; Davé et al. 1997). Les colonnes peuvent être de dimensions variables et menées au laboratoire ou sur le terrain avec de réelles conditions climatiques. Les tests cinétiques en colonne peuvent fournir des résultats fiables et reproductibles quand une méthodologie rigoureuse d'installation est utilisée (Demers et al., 2001).

d) Essais cinétiques sur le terrain

Les cellules de terrain sont les plus difficiles et les plus dispendieuses à mettre en place car elles nécessitent de la machinerie lourde pour leur fabrication et le dépôt des rejets qui peuvent atteindre un poids de plusieurs tonnes (Bussière et al. 2007; Pepin 2009; Plante 2010). Les cellules de terrain sont soumises aux conditions naturelles à proximités des installations minières et les lixiviats sont récupérés après les périodes de pluie, ce qui nécessite plus de logistique mais assez facile à réaliser.

7.2.4.2 Interprétation des résultats des essais cinétiques

L'interprétation des données obtenues à l'aide des essais cinétiques permet deux types de prédiction du DMA. Une prédiction à court terme et une prédiction à plus long-terme. La prédiction à court terme implique une interprétation qualitative et quantitative des paramètres mesurés au cours de l'essai cinétique qui sont le pH, le Eh, la conductivité, l'acidité/alcalinité et les éléments chimiques dissouts (MEND 1991, 2009, Villeneuve 2004). Ces données mesurées ponctuellement sur les lixiviats sont généralement tracées dans des graphiques qui montrent leur évolution en fonction du temps (cycles de rinçage). Le pH, l'acidité et l'alcalinité représentent la nature acide ou alcaline des lixiviats. Les métaux (Fe, As, Cu, Zn, Pb, etc.) et sulfates (SO_4) sont les produits d'oxydation des sulfures. Les cations Ca, Mn, Mg, K, Al, Si, Fe, etc. sont les produits de dissolution des minéraux neutralisants (carbonates et silicates). L'évolution chimique des eaux renseigne sur les taux de réaction des minéraux présents initialement dans l'échantillon. Ainsi, des épuisements chimiques ou même minérales peuvent être réalisés. Le Eh représente les conditions d'oxydo-réduction (plus le Eh est grand, plus le milieu est oxydant) et la conductivité exprime la charge ionique des lixiviats qui est proportionnelle au taux d'oxydation-neutralisation.

La description de la qualité des lixiviats peut donc se faire sur la base des enregistrements ponctuels du pH, Eh, conductivité et acidité/alcalinité. Cependant, pour les ions dissouts, deux autres représentations peuvent être utilisées : soient i) les charges cumulées et ii) les charges cumulées normalisées. Cette dernière représentation tient compte de la masse de l'échantillon et des volumes d'eau de rinçage pour pouvoir comparer les comportements géochimiques intrinsèque aux matériaux pour un même essai cinétique, ou selon le type d'essai pour un même matériau (Villeneuve 2004). En effet, le rapport liquide/solide

influence beaucoup les concentrations ponctuelles des métaux car plus le rapport L/S est élevé pour un essai, plus les solutés seront dilués (Plante 2010). Les détails de calculs des charges cumulées et cumulées normalisées sont donnés dans la norme ASTM (2007), et Villeneuve (2004).

Les éléments chimiques d'intérêt qui doivent être considérés dans l'interprétation des résultats d'essais cinétiques sont les métaux libérés suite à la dissolution des minéraux acidogènes (Fe, S, As, Cu, Zn, Pb, Ni etc) et leurs impuretés (Cd, In, Ni, A, etc.) et les cations issus de la dissolution des carbonates et/ou silicates neutralisants (Ca, Mg, Mn, Al, K, etc.). Cependant, il faut prendre en considération l'éventuelle précipitation de minéraux secondaires qui peuvent immobiliser certains éléments chimiques à l'intérieur de l'échantillon soumis à l'essai cinétique. Le calcul des indices de saturation par les logiciels de modélisation géochimique peut renseigner sur les espèces minérales susceptibles de précipiter.

La prédiction à long terme du PGA, en se basant sur les résultats des essais cinétiques, se fait grâce à trois différentes méthodes :

- 1) La première méthode est celle basée sur la norme ASTM D5744-96 (1998) elle-même basée sur les travaux de White et Jefferson (1994) pour le calcul du nombre d'années avant l'épuisement du PA et du PN de l'échantillon. Cette méthode est basée sur les taux de production de sulfates, de calcium et de magnésium, ainsi que sur les PN initiaux de l'échantillon. La validité des résultats de cette approche dépendent donc très fortement de ceux du test statique qui a été utilisé pour la détermination du PN.
- 2) La deuxième méthode est celle basée sur les courbes d'oxydation-neutralisation proposée par Benzaazoua et al. (2001, 2004b). Ces courbes représentent les charges Ca+Mg+Mn cumulées en fonction des charges en sulfates (SO_4) cumulées enregistrées lors de l'essai cinétique. Selon les auteurs, le terme Ca+Mg+Mn représente les produits de la neutralisation de l'acidité, alors que l'oxydation des sulfures est représentée par les sulfates. Pour la prédiction du PGA à long terme, la teneur initiale en S_{total} de l'échantillon (convertie par calcul en sulfates) ainsi que celles des cations issus de la neutralisation, sont projetées dans le graphique de la courbe d'oxydation-neutralisation

(souvent une droite) qui doit être extrapolée (à l'aide de l'équation de la droite). Si la projection des charges initiales se situe au-dessus de l'extrapolation de la courbe d'oxydation-neutralisation, ceci signifie que l'échantillon contient plus de minéraux neutralisants pour consommer l'acidité produite par l'oxydation des sulfures. Dans ce cas, le matériau ne sera pas générateur d'acidité à long terme. A l'inverse, si le point représentant les charges initiales se situe en dessous de l'extrapolation de la courbe d'oxydation-neutralisation, le matériau est considéré comme générateur d'acidité à long terme. Comme la neutralisation de l'acidité dans les rejets miniers est essentiellement assurée par les carbonates, les teneurs en Ca, Mg, et Mn doivent être obtenues par une digestion partielle ($\text{HNO}_3/\text{Br}_2/\text{HCl}$) qui vise à dissoudre seulement les carbonates. L'analyse de ces trois éléments par la digestion partielle offre un bon estimé de la teneur en carbonates. Cependant, si la neutralisation est assurée par des silicates, en absence des carbonates, la digestion totale est préconisée car capable de solubiliser sans exception tous les minéraux de l'échantillon pour le dosage du Ca, Mg, Si, Al et Mn liés aux silicates neutralisant (Plante 2011).

- 3) La troisième méthode de prédiction à long terme du PGA est celle basée sur les épuisements minéralogiques qui permettent de calculer les temps d'épuisements du PA et PN minéralogiques liés aux épuisements des minéraux acidogènes et acidivores (Villeneuve 2004). Cette méthode est basée sur les traceurs chimiques pour représenter la dissolution des différents minéraux qui participent aux réactions d'oxydation-neutralisation. Cette méthode est impossible à utiliser dans le cas des rejets miniers où les éléments chimiques traceurs sont partagés par plusieurs phases minérales et qu'il est difficile de les départager (Villeneuve et al. 2009).

Un fichier Excel comme outil d'aide à l'interprétation des résultats des essais cinétiques est proposé en annexe de la thèse (Annexe 5). Il permet la prédiction du PGA à court et long terme. Le fichier Excel se compose des feuilles suivantes :

Feuille 1	Saisie des noms d'échantillons
Feuille 2	Saisie des analyses chimiques des échantillons par ICP-AES ou MS
Feuille 3	Saisie des poids des lixiviats récupérés lors de l'essai cinétique
Feuille 4	Saisie des analyses chimiques des lixiviats par ICP-AES ou MS
Feuille 5	Calculs des charges cumulées normalisées et leur représentation graphique

Feuille 6	Calculs des épaissements élémentaires et leur représentation graphique
Feuilles 7	Courbe d'oxydation-neutralisation pour la prédiction à long terme du PGA
Feuilles 8	Calcul de l'épuisement du PN par la méthode de White et Jefferson (1994) pour la prédiction à long terme du PGA

7.2.4.3 Apport de la thèse dans l'amélioration des essais cinétiques

Les travaux de thèse concernant les essais cinétiques présentent le schéma global de leur utilisation en proposant un diagramme décisionnel (Figure 7.7) pour aider à choisir le (ou les) essai(s) cinétique(s) le(s) plus adéquat(s) en fonction des matériaux à l'étude, des critères d'intérêt définis par les objectifs de l'étude ou des caractéristiques de l'essai cinétiques lui-même. L'apport principal de la thèse concernant les essais cinétiques réside dans la modification des protocoles des cellules humides et leur automatisation pour garantir une prédiction plus précise du drainage minier acide. À la lumière des résultats obtenus, l'essai cinétique en mini-cellules d'altération a été modifié en maintenant l'échantillon sous une saturation optimale par simulation des conditions de terrains (vent-pluie) à l'intérieur d'une chambre en plexiglas. L'essai cinétique en mini-cellule d'altération est un excellent outil qui peut remplacer efficacement l'essai-cinétique en cellules humides quand on dispose de peu de budget, d'échantillon (<100g) et quand les résultats doivent être obtenus rapidement.

7.3 Synthèse

La prédiction du pouvoir de génération d'acide en vue de la restauration des sites miniers générateurs de DMA (ou DNC) nécessite une caractérisation multidisciplinaire des rejets miniers solides. La Figure 7.2 a présenté la méthodologie globale de cette caractérisation dont les différentes étapes et outils ont été détaillés séparément dans les Figures 7.3 à 7.7. Les différents résultats obtenus par la DRX, la microscopie optique et électronique, la chimie totale, la stœchiométrie des minéraux (par micro-analyses élémentaires) et leur entrecroisement pour la réconciliation des données, permettent souvent d'aboutir à une minéralogie très précise des rejets miniers étudiés. Une minéralogie précise est nécessaire pour choisir le test chimique ou minéralogique le plus adéquat en utilisant le diagramme décisionnel de la Figure 7.9 qui résume de manière synthétique les outils présentés aux Figures 7.3 à 7.7.

L'utilisation de la Figure 7.9 peut être illustrée comme suit :

A) Pour les tests statiques

➤ Situation 1 : la minéralogie est connue avec précision

- Si l'échantillon contient des peu de silicates et des Ca-Mg-carbonates
 - Le PNC est seul suffisant pour déterminer le pouvoir de neutralisation
- Si l'échantillon contient des Fe-Mn-Al-silicates ± solubles et des Fe-Mn-Mg-carbonates
 - Digestion dans un volume V_{HCl} calculé (équation 15, chapitre 2) avec ajustement du pH (nouvelle méthode proposée dans cette thèse
Ou
 - Utilisation des tests statiques
 - i) le PNCC (uniquement si la sidérite est pure) et Paktunc (1999) et si on veut estimer le PN lié aux carbonates, et
 - ii) Lawrence et Scheske (1997) modifié par Plante (2012) et Kwong (1993) si on veut estimer le PN des carbonates et silicates

➤ Situation 2 : la minéralogie est inconnue

- Digestion dans 20 mL de HCl
Ou
- Digestion par ajout séquentiel de HCl

Pour les trois méthodes de digestion proposées, la titration doit se faire avec du NaOH+ H₂O₂.

B) Pour l'essai cinétique

Si les tests statiques classent l'échantillon comme incertain, l'utilisation de l'essai cinétique est nécessaire. Dans ce cas, l'essai cinétique en mini-cellule d'altération avec la modification proposée dans cette thèse est recommandé. Cet essai est peu coûteux, rapide et fournirait des résultats aussi fiables que les cellules humides.

En guise de conclusion, pour garantir une prédiction fiable du drainage minier acide, il faut une bonne connaissance des caractéristiques physiques, chimiques et minéralogiques des matériaux pour mieux choisir les test de prédiction statique et/ou cinétique et les utiliser de manière adéquate.

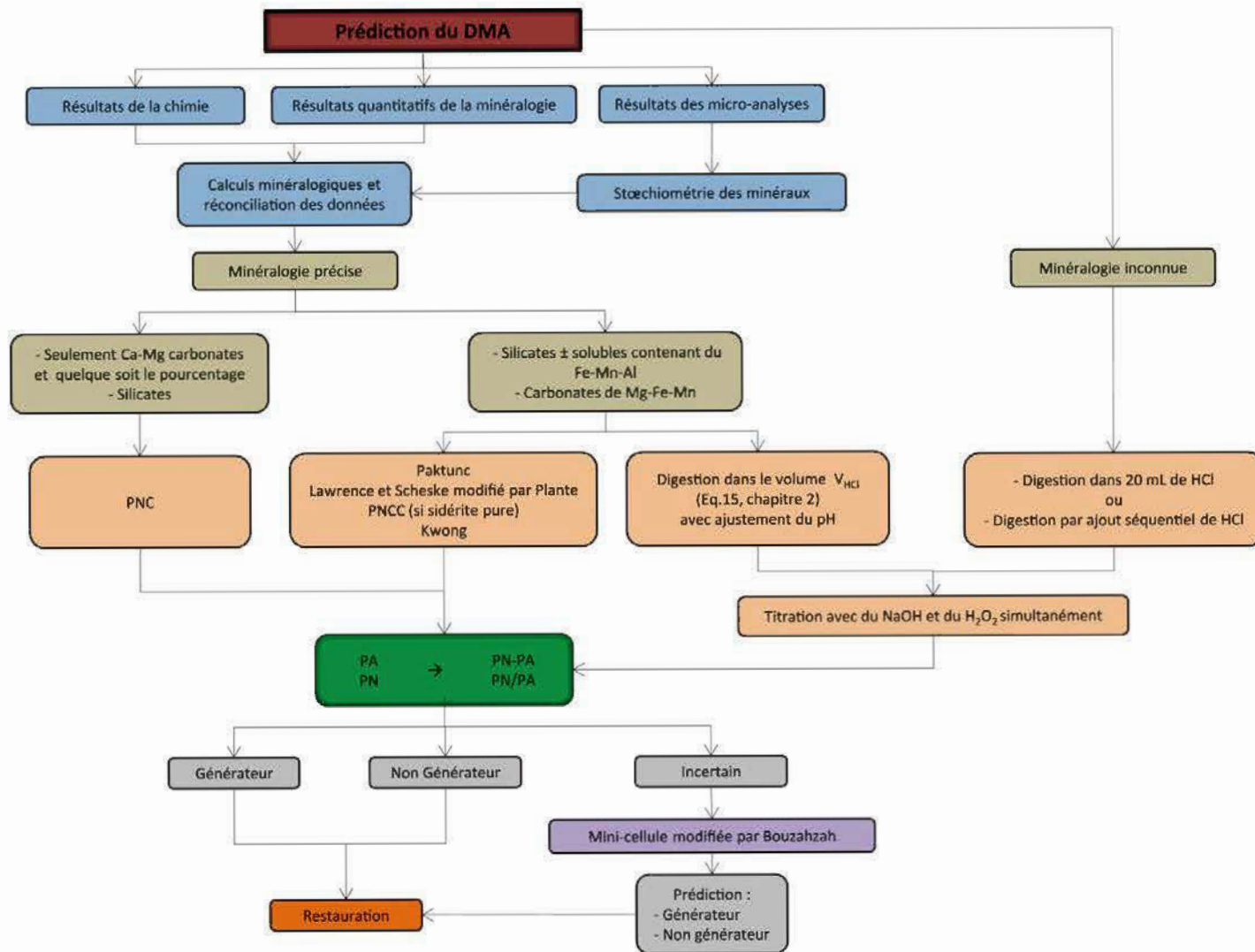


Figure 7.9 – Diagramme décisionnel de synthèse pour la prédiction du drainage minier acide à partir de rejets minier

CHAPITRE 8

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

8.1 Sommaire

L'exploitation minière, bien que très bénéfique pour les économies de plusieurs pays à travers le monde, elle induit par toutes les activités qu'elle opère, des perturbations parfois significatives sur l'environnement. Ces perturbations peuvent entraîner des modifications des paysages et une déstabilisation des équilibres chimiques naturels. En effet, les minerais exploités, une fois traités, engendrent des quantités considérables de rejets miniers solides plus ou moins fins, lesquels une fois stockés en surface, peuvent réagir sous l'action de l'altération naturelle. Cette réactivité chimique se traduit surtout par l'oxydation des minéraux sulfurés s'accompagnant par une génération d'acidité et par la solubilisation de métaux plus ou moins toxiques qui se retrouvent dans les effluents miniers. Par conséquent, les sols et les écosystèmes se retrouvent menacés. Cependant, quand les rejets contiennent des minéraux neutralisants en quantité suffisante pour neutraliser toute l'acidité générée, on parle de drainage neutre. Ce dernier, peut parfois être contaminé par certains métaux qui sont mobiles à pH neutre. Le drainage minier (neutre contaminé, ou acide) est considéré comme le plus important problème environnemental auquel fait face l'industrie minière ce qui rend sa prédiction d'importance capitale car elle détermine le type et les coûts des méthodes de gestion des rejets et la restauration des sites de stockage.

La prédiction du DMA se fait dans un premier temps à l'aide des tests statiques (acid-base accounting ou ABA) et si ces derniers ne sont pas concluants, elle se fait par le biais des essais cinétiques. Les deux types de tests doivent fournir une classification fiable des rejets miniers en termes de prédiction du pouvoir de génération d'acide pour une restauration sécuritaire des sites miniers concernés. Cependant, il existe différentes variantes des tests statiques chimiques ayant chacun un protocole qui s'effectue dans des conditions physico-chimiques différentes pouvant donner des prédictions contradictoires du DMA pour un même échantillon. Les tests statiques minéralogiques eux aussi divergent dans la prédiction du

DMA selon qu'ils considèrent les carbonates et/ou les silicates dans la neutralisation et la réactivité relative des minéraux dans le calcul du PA et du PN.

D'autre part, Les tests statiques chimiques et minéralogiques sont caractérisés par une zone d'incertitude relativement large où il est difficile de classer avec précision les rejets miniers en termes de leur pouvoir de génération d'acide. Dans ce cas, et afin de mieux évaluer le PGA à long terme, des essais cinétiques sont requis. Ils permettent de fournir plus d'informations que les tests statiques, comme les taux des réactions d'oxydation-neutralisation, le temps de latence avant la génération du DMA, la chimie des effluents et la probabilité de précipitation de minéraux secondaires. L'essai cinétique en cellule humide (CH) est le seul essai normé par l'American Society for Testing and Materials (ASTM) et est de ce fait le plus largement utilisé pour la prédiction du DMA. Cependant, plusieurs travaux ont montré que cet essai peut dans certains cas, être influencé par les conditions de saturation en eau de l'échantillon pendant les cycles d'air sec et humide qui se succèdent hebdomadairement. Ce phénomène peut réduire de manière significative la réactivité des rejets et parfois même l'inhiber ce qui peut conduire à une interprétation erronée des résultats de l'essai cinétique.

Une prédiction fiable du DMA ne peut donc se faire que par le biais d'une caractérisation précise du pouvoir de génération d'acide des rejets à l'aide des tests statiques et s'il le faut, des essais cinétiques. Pour garantir la précision de cette prédiction, l'amélioration des tests statiques et de l'essai cinétique (en cellule humide et en cellule d'altération) ont été entrepris et ont constitué les principaux objectifs de cette thèse de doctorat. Les travaux menés pour atteindre ces objectifs sont décrits à travers les six chapitres de la thèse. On présente dans ce qui suit les principales conclusions et contributions de chacun de ces chapitres.

8.2 Chapitre 2

Le chapitre 2 concerne le test statique chimique de Sobek qui a été développé à l'origine comme moyen de prédiction du PGA et qui reste le plus populaire en Amérique du Nord. Une revue de la littérature a montré que ce test souffre de certaines limitations qui peuvent être reliées à la température sous laquelle se déroule le test, à la présence de minéraux

neutralisants contenant des éléments chimiques hydrolysables et à la durée du test qui ne prend pas en considération les cinétiques de dissolution des minéraux. Une autre source d'erreur toute aussi importante est celle liée au test de Fizz qui consiste à estimer l'intensité de l'effervescence de l'échantillon pour déterminer la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire à sa digestion pour la détermination de son PN. Le Fizz est estimé par un opérateur et peut être très subjective à cause de l'évaluation visuelle de l'intensité de l'effervescence, surtout pour les échantillons qui ne sont pas très réactifs et quand ils contiennent des carbonates non ou très peu "effervescent". Certains auteurs ont essayé de corriger les erreurs du test de Sobek mais toutes les solutions proposées dans la littérature sont complémentaires et aucune ne présente à elle seule un protocole qui corrige simultanément toutes les difficultés relevées. La subjectivité du test de Fizz reste la principale limite de l'essai.

Dans ce chapitre, nous avons proposé un nouveau protocole du test de Sobek qui tire profit de toutes les modifications apportées au test par les recherches antérieures. L'apport principal dans cette modification est lié à l'estimation quantitative du test de Fizz qui permet de calculer le volume d'acide chlorhydrique (HCl) nécessaire pour digérer la totalité des minéraux carbonatés qui sont à l'origine de la grande portion du pouvoir de neutralisation dans les rejets miniers.

Les travaux ont été menés sur des échantillons standards fabriqués par un mélange de minéraux purs dont quatre sulfures (Pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite et sphalérite), trois carbonates (calcite, dolomite, sidérite) et du quartz. Les proportions minéralogiques de ces différents minéraux dans les différents mélanges sont connues avec précision. Les résultats de ces travaux montrent que la nouvelle adaptation de la méthode de Sobek basée sur un Fizz quantitative développée dans cette thèse, donne des résultats très comparables aux valeurs théoriques des PN. La titration avec du NaOH combinée à du H₂O₂ a démontré son efficacité (dans la littérature) et ici pour les échantillons contenant des carbonates de Fe et de Mn. Les PN obtenus par la méthode de Sobek basée sur un Fizz quantitatif donnent les mêmes prédictions qu'un essai cinétique effectué sur les mêmes échantillons, démontrant ainsi l'efficacité de la nouvelle adaptation du test de Sobek. Cette dernière nécessite une connaissance précise de la minéralogie des échantillons, ou du moins la teneur en carbone inorganique. Si ces informations ne sont pas disponibles, des méthodes de digestion

alternatives ont été proposées. Enfin, un outil pour aider à la sélection du test statique chimique adéquat en fonction de la minéralogie de l'échantillon est présenté.

8.3 Chapitre 3

Le potentiel de génération du DMA est évalué à l'aide des tests statiques où le PA et le PN sont déterminés séparément. Dans le cas du test de Sobek et al. (1978), le PA est calculé sur la base du soufre total de l'échantillon ce qui risque de le surestimer si des quantités non négligeables de soufre sous forme organique ou sulfates sont contenus dans l'échantillon. Les protocoles modifiés du test de Sobek ne considèrent que le soufre sulfure mais le calcul du PA considère que tout le soufre est sous forme de pyrite ce qui constitue une simplification injustifiée. Pour corriger ces limitations, Kwong (1993) et Paktunc (1999) utilisent les données minéralogiques afin de calculer le PA et considèrent la contribution individuelle de chaque minéral sulfurés dans la production de l'acidité. Seul Paktunc (1999) propose un calcul du PA exprimé en Kg CaCO_3/t mais ne prend pas en considération la réactivité relative des différents sulfures comme c'est le cas pour les minéraux de gangue dans le calcul minéralogique du PN. Ce chapitre évalue donc la réactivité de certains sulfures les plus communément rencontrés dans les rejets miniers (au Québec du moins) et qui sont la chalcopryrite, la sphalérite, la galène et l'arsénopyrite. Leur réactivité a été évaluée à l'aide de l'essai cinétique en mini-cellule d'altération en se basant sur leur taux de production de l'acidité. Les résultats ont permis de classer les minéraux sulfurés en fonction de leur génération d'acidité dans l'ordre suivant arsénopyrite > pyrite > sphalérite \approx chalcopryrite > galène. Un facteur de réactivité de ces sulfures relatif à la pyrite a été calculé et a été utilisé pour proposer une modification de l'équation de Paktunc pour le calcul du PA.

8.4 Chapitre 4 et 5

Les chapitres 4 et 5 sont consacrés à la modification de l'essai cinétique en cellule humide comme étant le seul essai normé par l'American Society for Testing and Materials (ASTM) et très largement utilisé par l'industrie minière pour la prédiction du DMA. Une revue de littérature a montré que ce test peut provoquer un dessèchement de l'échantillon à l'intérieur de la cellule le privant de son humidité nécessaire à soutenir les réactions d'oxydation-

neutralisation, ou sa sursaturation en eau inhiber la diffusion de l'oxygène à travers le rejets. Les travaux de thèse proposent une modification du protocole de la cellule humide en maintenant l'échantillon au tour d'une saturation de 50%, qui est très favorable à une oxydation maximale. Dans le chapitre 4, l'influence de la teneur en eau initiale de l'échantillon, de sa porosité et de son épaisseur sur sa réactivité ont été évaluées sur deux rejets de concentrateur d'origine différentes. Le premier est faiblement générateur de DMA, tandis que le deuxième peut être qualifié de très générateur. Les deux rejets soumis au protocole modifié de la cellule humide ont montré une plus grande réactivité comparativement aux mêmes rejets dans les cellules sous le protocole ASTM standard, surtout pour l'échantillon très générateur de DMA. La différence de réactivité entre le protocole standard et modifié diminue quand l'échantillon est installé à l'intérieure de la cellule humide avec une saturation de 50% et compacté (porosité plus faible). En effet, l'échantillon mis en place dans ces conditions et maintenu à la saturation initiale se dessèche et se rétracte très légèrement à comparer à l'échantillon installé sec. L'épaisseur de l'échantillon influence aussi les résultats. En effet, il n'y a presque pas de différence de réactivité entre le protocole standard et modifié quand l'échantillon à l'intérieur de la cellule humide est plus épais (~5 cm au lieu de ~2.5 cm habituelle). Cependant, la perméabilité de l'échantillon devient très faible ce qui rend les rinçages difficiles, voire impossibles à accomplir. La forte diminution de la perméabilité des échantillons a rendu nécessaire de désagréger les échantillons, tous les 3 ou 4 rinçages, dans les deux cellules humides (sous le protocole standard et modifié). Ceci a eu pour effet de mettre en contact la partie inférieure humide de l'échantillon avec la partie supérieure sèche et influencer les résultats des deux protocoles, qui au finale, sont identiques.

Le protocole modifié de la cellule humide nécessite un maintien manuel de la saturation des rejets à la valeur optimale autour de 50%. Ceci, nécessite l'intervention quotidienne d'un technicien ce qui peut augmenter considérablement les coûts du test cinétique et les fluctuations dans les résultats. Une automatisation de la cellule humide pour le maintien de la saturation optimale a été développée en utilisant une sonde d'humidité, un contrôleur et un ordinateur pour la visualisation et l'enregistrement des données. La configuration du système de contrôle automatisé de la saturation et de son mode de fonctionnement sont décrits dans le

chapitre 5. La réactivité des rejets sous le système contrôlé est plus grande que celle sous le contrôle manuel de la saturation.

8.5 Chapitre 6

Le chapitre 6 présente une comparaison de la prédiction à partir des tests statiques de Sobek (1978), de Kwong (1993), de Lawrence & Scheske (1997) et de Paktunc (1999), entre eux, et avec l'essai cinétique en mini-cellule d'altération, tous effectués sous leurs protocoles originaux. Les travaux ont été effectués sur des rejets synthétiques fabriqués par un mélange de minéraux purs dans des proportions connues avec précision et typique de rejets miniers issus du traitement de minerais polymétalliques. Les résultats ont montré que les protocoles originaux des tests statiques donnent des prédictions assez contradictoires entre eux pour un même échantillon. Cependant, l'utilisation des protocoles modifiés des tests statiques, discutés aux chapitres 2 et 3, donnent les mêmes prédictions pour le même échantillon. Ces résultats sont en accord avec l'essai cinétique en mini-cellule d'altération qui a été modifié à la lumière des résultats obtenus dans les chapitres 4 et 5.

Le chapitre 6 montre donc l'influence des protocoles des différents essais sur la prédiction du DMA et met en évidence l'importance de la bonne connaissance de la minéralogie des échantillons pour l'utilisation des tests statiques minéralogiques. D'autre part, le pouvoir de neutralisation des carbonates (PNC) basé sur la teneur en carbone inorganique total obtenu par une mesure directe dans une fournaise à induction, ne doit pas être utilisé sans une connaissance précise de la minéralogie. En effet, le PNC peut être surestimé si l'échantillon contient une grande quantité en carbonates de Fe et Mn dont l'influence a été bien discutée au chapitre 1.

Enfin, le chapitre 6 démontre l'efficacité de l'essai cinétique en mini-cellule d'altération modifié et couplé à la prédiction à long terme basée sur la droite d'oxydation-neutralisation (proposée par Benzaazoua et al. 2001, 2004b) à fournir une prédiction fiable du DMA. L'essai cinétique en mini-cellule d'altération peut ainsi devenir un excellent outil qui peut remplacer efficacement l'essai-cinétique en cellule humide quand on dispose de peu de budget, peu d'échantillon (<100g) et quand les résultats doivent être obtenus rapidement.

8.6 Chapitre 7

Une prédiction sûre et fiable du pouvoir de génération d'acide en vue de la restauration des sites générateurs de DMA (ou DNC) nécessite une caractérisation multidisciplinaire des rejets miniers solides (résidus de concentrateur et stériles d'exploitation). Dans ce chapitre qui se veut une compilation de tous les résultats de cette thèse ainsi que la littérature existante, une méthodologie globale pour cette caractérisation a été présentée avec les différentes étapes et outils. Ces derniers sont détaillés séparément selon la disponibilité des méthodes analytiques. Des exemples de calculs permettent d'illustrer comment utiliser les différents résultats de cette caractérisation et leur entrecroisement (pour la réconciliation des données), pour aboutir à une minéralogie précise des rejets miniers. Une minéralogie précise est nécessaire pour choisir le test statique chimique ou minéralogique le plus adéquat à un échantillon. Des organigrammes décisionnels sont proposés pour guider l'utilisateur dans ses choix.

8.7 Dernières remarques et recommandations

Les travaux de Doctorat ont montré l'importance de la minéralogie dans le choix des tests statiques et leurs protocoles pour garantir une prédiction sécuritaire du DMA. Des outils ont été proposés pour aider à obtenir une caractérisation minéralogique précise et ainsi choisir l'outil de prédiction statique et cinétique le plus adapté. Les travaux ont été effectués sur des échantillons synthétiques simulant les rejets de concentrateur et contenant majoritairement du quartz avec quelques sulfures (pyrite, pyrrhotite, sphalérite, chalcopryrite, arsénopyrite, galène) et uniquement 3 carbonates (calcite, dolomite, sidérite). La participation des silicates n'a pas été évaluée car leur contribution demeure généralement faible dans la neutralisation de l'acidité selon la littérature. Les principales recommandations consisteraient à faire plus de validation sur des résidus miniers réels pouvant avoir une minéralogie diversifiée et parfois assez complexe, pour tester les différentes méthodes de digestions proposées dans cette thèse (chapitre 1). Ces travaux sont en cours de réalisation sur une cinquantaine de résidus miniers provenant de différents pays.

La réactivité relative des sulfures qui a permis la modification de l'équation de Paktunc (1999) pour le calcul du PA a été évaluée pour quelques sulfures uniquement (pyrite,

sphalérite, chalcopyrite, arsénopyrite, galène). Des travaux supplémentaires sont nécessaires pour considérer d'autres sulfures et sulfosels ; ces derniers sont en cours.

Les travaux de cette thèse de Doctorat ont également permis de proposer une modification du protocole de l'essai cinétique en cellule humide et en mini-cellule d'altération pour permettre une réactivité optimale des rejets pouvant garantir une prédiction plus précise et plus à long terme des phénomènes de DMA et de DNC. Dans ce registre, la principale recommandation est de continuer ses travaux sur plusieurs résidus miniers ayant des potentiels de génération d'acidité variés et de comparer les résultats des protocoles standards et modifiés des deux essais cinétiques entre eux, et pour un même échantillon. L'objectif finale serait de proposer l'essai cinétique en mini-cellule d'altération comme un essai alternatif à l'essai en cellule humide (standardisé par l'ASTM) et fiable quand on dispose de peu de budget, d'échantillon (<100g) et quand les résultats doivent être obtenus plus rapidement. Cependant, l'essai en colonne demeure incontournable quand il s'agit de simuler, en laboratoire, les conditions naturelles de terrain (ennoisement, simulation d'une nappe phréatique à profondeur variable) et de tester des scénarios de restaurations comme moyen de prévention du DMA par recouvrement mono et multicouche. L'essai en colonne est également le seul adapté pour la prédiction du drainage minier sur les stériles. C'est l'essai le plus coûteux et le plus étalé dans le temps.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Cette liste de références concerne le chapitre introduction et discussion. Les références des chapitres 2 à 7 et se trouvent à la fin de chacun des chapitres.

- ASTM. (1998). D5744-96, Standard Test Method for Accelerated Weathering of Solid Materials Using Modified Humidity Cell. *Annual Book of ASTM Standards*.11.04: 259-271.
- ASTM. (2007). D5744-07, Standard Test Method for Accelerated Weathering of Solid Materials Using a Humidity Cell. *Annual Book of ASTM Standards*.
- Adam, K., Kourtis, A., Gazea, B., Kontopoulos, A., (1997). Evaluation of static tests used to predict the potential for acid drainage generation at sulfide mine sites. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, section A, mining industry*, 106, A1-A8.
- Alpers CN, Nordstrom DN (1990). *Stoichiometry of mineral reactions from mass balance computations of acid mine waters, Iron Mountain, California*. In: Gadsby JW, Malick JA, Day SJ (eds) *Acid mine drainage – designing for closure*. Geological Association of Canada/Mineralogical Association of Canada joint meeting, Vancouver, BiTech Publishers, Vancouver, pp 23–33
- Al-Jaroudi, S., Ul-Hamid, A., Mohammed, Abdul-Rachid I., Saner, S. (2007). Use of X-ray powder diffraction for quantitative analysis of carbonate rock reservoir samples. *Powder technology*, 175, 115-121.
- Aubertin, M., Bussière, B. and Bernier, L. (2002). *Environnement et gestion des résidus miniers*. Presses Internationales de Polytechnique, Corporation de l'École Polytechnique de Montréal, Montréal. Manuel sur cédérom.
- Awoh A.S. (2012). *Étude du comportement géochimique de résidus miniers hautement sulfureux*. Thèse de doctorat inédite, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Québec, Canada.
- Barnes, A., Thomas, D., Bowell, R.J., Sapsford, D.J., Kofoed, J., Dey, M., Williams, K.P., Annells, R., Grogan, J., (2009). *The Assessment of the ARD potential for a 'Climax' type porphyry molybdenum deposit in a high Arctic environment*. Conférence présentée au 8e International Conference of Acid Rock Drainage (ICARD), June 22-26, Skelleftea, Sweden
- Benzaazoua M., Bussière B. (1999). Effet du gonflement par les minéraux secondaires sur la qualité des remblais renfermant des sulfures. Actes du congrès APGGQ, Rouyn-Noranda, Québec, 55-77.

- Benzaazoua, M., Bussier, B., Dagenais, A.M., (2001). Comparison of kinetic tests for sulfide mine tailings. In: *Tailings and Mine Waste 01*. Fort Collins, Colorado, January 2001. Balkema Ed., Rotterdam, 263-272
- Benzaazoua M., Marion P., Picquet I., Bussière B. (2004a). The use of pastefill as a solidification and stabilization process for the control of acid drainage. *Minerals Engineering* 17 (2), pp. 233-243
- Benzaazoua, M., Bussiere, B., Dagenais, A.M., Archambault, M., (2004b). Kinetic test comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environmental Geology* 46(8):1086-1101
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Demers, I., Aubertin, M., Fried, E., Blier, A. (2008). Integrated mine tailings management by combining environmental desulphurization and cemented paste backfill: Application to mine Doyon, Quebec, Canada. *Minerals Engineering*, Vol. 21, Issue 4, Pages 330-340
- Blowes D.W., Jambor J. L., Hanton-Fong Ch. J. (1998). Geochemical, mineralogical and microbiological characterization of a sulphide-bearing carbonate-rich gold-mine tailings impoundment, Joutel, Québec. *Applied Geochemistry*, Vol. 13, No 6, pp. 687-705
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J. (1994). Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings. Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Waste, Jambor, J.L., Blowes, D.W. (eds). *Mineralogical Association of Canada*. Special Vol. 22, 272-292.
- Blowes, D.W., Ptacek, C. J. et Jurjovec, J. (2003). Chapter5. Mill tailings: hydrogeology and geochemistry. Environmental aspects of mine wastes. J. L. Jambor, D. W. Blowes et A. I. M. Ritchie, series editors. Vancouver, B.C., *Mineral Association of Canada*. 31.
- Bowell, R.J., Sapsford, D.J, Dey, B.M., and Williams, K.P (2006.) *Protocols affecting the reactivity of mine waste during laboratory-based kinetic test*. Conférence présentée à l'International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), St Louis, March 2006, 25P.
- Bouzhazah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B., (2013). Acid-generating potential calculation using mineralogical static test: modification of the Paktunc equation. Article accepté pour présentation orale à la 23ème World Mining Congress, Montreal, Qc, August 11-14.
- Bussière, B., Nicholson, R.V., Aubertin, M., and Benzaazoua, M. (1997). *Evaluation of the effectiveness of covers built with desulfurized tailings for preventing Acid Mine Drainage*. Conférence présentée au 50e Canadian Geotechnical Conference, Ottawa, Ont., 20–22 October 1997. Canadian Geotechnical Society, Richmond, B.C. Vol. 1. pp. 17–25.

- Bussière, B., and Aubertin, M. (1999a). *Clean tailings as cover material for preventing acid mine drainage: an in situ experiment*. Conférence présentée au Sudbury '99 Mining and the Environment II, Sudbury, Ontario, 13–17 September 1999. Edited by N.B.D. Goldstack, P. Yearwood, and G. Hall. Vol. 1. pp. 19–28.
- Bussière, B., Aubertin, M., Benzaazoua, M. et Gagnon, D. (1999b). Modèle d'estimation des coûts de restauration de sites miniers générateurs de DMA. Séminaire Mines écologiques présentés dans le cadre du congrès APGGQ 1999 : Les sciences de la terre : une vision planétaire, Rouyn-Noranda, Québec
- Bussière, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M., and Mbonimpa, M. (2004). A laboratory study of covers made of low sulphide tailings to prevent acid mine drainage. *Environmental Geology*, Vol. 45(5): 609–622.
- Bussière, B., Aubertin, M., Zagury, G.J., Potvin, P., Benzaazoua, M., (2005). Principaux défis et pistes de solution pour la restauration des aires d'entreposage de rejets miniers abandonnées. Symposium 2005 sur l'environnement et les mines. Rouyn-Noranda.
- Bussière, B., Aubertin, M., Mbonimpa, M., Molson, J.W., and 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.
- Broll, N. (1996). Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. Techniques de l'ingénieur. PE 1080.
- Cabri, L.J., Gaspar, O.C., Lastra, R. et McMahon, G. (1998). Distribution of gold in tin-rich samples from the Corvo orebody, Portugal, *The Canadian Minerologist*, 36: 1347-1360.
- Cosset, G. (2009). *Comportement hydrogéologique d'une couverture monocouche sur des résidus miniers sulfurés: essais en colonne et simulations numériques*. Mémoire de Maîtrise inédit en Sciences appliquées (Génie Minérale), École Polytechnique de Montréal, Québec, Canada.
- Criddle, A.J., Stanley, C.J. (1993). *Quantitative Data File for Minerals*, 3rd edition. Chapman & Hall. London, UK, 365p.
- Cropp, A.F., Butcher, A.R., French, D., Gottlieb, P., O'Brien, G., Pirrie, D. (2003) : Automated measurement of coal and mineral matter by QemSCAN – A new mineralogical tool based on proven QEM*SEM Technology. Helsinki, Proceedings, Applied mineralogy.
- Cruz, R., Bertrand, V., Monroy, M., Gonzalez, I., (2001). Effect of sulphide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi-tool approach. *Applied Geochemistry* (16) 803-819.
- Dagenais, A.-M. (2005). *Techniques du contrôle du drainage minier acide basées sur les effets capillaires*. Thèse de doctorat inédite., École Polytechnique de Montréal, Université de Montréal. Montréal-UQAT, Québec, Canada.

- Davé, N.K., Lim, T.P., Horne, D., Boucher, Y., and Stuparyk, R. (1997). Water cover on reactive tailings and wasterock: laboratory studies of oxidation and metal release characteristics. Conférence présentée au 4e International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), May 31-June 6, Vancouver, Canada, 779-794.
- Day, S.J., Hope, G. et Kuit, G. (1997). *Waste rock management planning for the Kudz Ze Kayah Project, Yukon Territory : 1. Predictive static and kinetic test work.* Communication présentée à la 4e International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), Vancouver, Canada, 1 : 83-98
- Demers, I., Bussière, B., Aachib, M. Aubertin, M., (211). Repeatability Evaluation of Instrumented Column Tests in Cover Efficiency Evaluation for the Prevention of Acid Mine Drainage. *Water Air Soil Pollut*, 219:113–128
- Doye I. (2005). *Évaluation de la capacité de matériaux industriels alcalins à neutraliser des et stériles miniers acides.* Thèse de doctorat inédite, Programme interuniversitaire en sciences de la terre. Faculté des sciences et de génie à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval. Québec, Canada.
- Demers, I., (2008a). *Performance d'une barrière à l'oxygène constituée de résidus miniers faiblement sulfureux pour contrôler la production de drainage minier acide.* Thèse de doctorat inédite, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Québec, Canada.
- Demers, I., Bussiere, 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, 317–329
- Demers, I., Bussière, B., Benzaazoua, M., Mbonimpa, M., Blier, A. (2009a). Preliminary optimisation of single-layer cover made of desulphurized tailings: Application to the Doyon mine tailings impoundment. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, SME Annual Transactions Volume 326: 21-33.
- Demers I., Bussière B., Mbonimpa M., Benzaazoua M., (2009b). Oxygen diffusion and consumption in low-sulphide tailings covers. *Canadian Geotechnical Journal*. 46: 454–469
- Dold B. (2005). Basic Concepts of Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Waste. XXIV Curso, Latinoamericano de Metalogenia (UNESCO-SEG) “Mineralogía, geoquímica y geomicrobiología para el manejo ambiental de desechos mineros”. Agosto – Septiembre, Lima, Perú
- Duncan, D.W. et Bruynesteyn, A. (1979). Determination of acid production potential of waste materials. Met. Soc. AIME, paper A79-29, 10p.
- Elberling, B., Nicholson, R.V., Reardon, E.J., Tibble, P. (1994). Evaluation of sulphide oxidation rates: a laboratory study comparing oxygen fluxes and rates of oxidation product release: *Canadian Geotechnical Journal*, 31: 375-383.

- Elberling, B., Nicholson, R.V., (1996). Field determination of sulphide oxydation rates in mine tailings. *Water Resources Research*. 32(6), 1773–1784.
- Evangelou, V.P. (1995). *Pyrite Oxidation and Its Control*. CRC Press. 285p.
- Fandrich, R., Gu Y., Burrows, D., Moeller, K. (2007). Modern SEM-based mineral liberation analysis. *Int. J. Miner. Process.* 84, 310–320
- Feret B., Feret C.F. (1999). CemQUANT® software Mathematical modeling in quantitative phase analysis of Portland cement. *Cement and concrete research*, 29, 1627-1633.
- Ferguson, K.D., Morin, K.A. (1991). The prediction of acid rock drainage - Lessons from the data base. Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Montréal, Canada, 3, 83-106.
- Frostd, S., Klein, B., Lawrence, R.W., (2002). Evaluation of Laboratory Kinetic Test Methods for Measuring Rates of Weathering. *Mine Water and the Environment*, vol 21, 183-192.
- Frostd, S.R., Price, W.A., Bent, H., (2003). Operational NP determination — accounting for iron manganese carbonates and developing a site-specific fizz rating. In: Spiers, G., Beckett, P., Conroy, H. (Eds.), *Mining and the environment, Sudbury 2003*. Laurentian University, Sudbury, Ontario, pp. 231–237.
- Godbout, J., Bussiere, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M., (2010). Influence of pyrrhotite content on the mechanical and chemical behaviour of cemented paste backfill. *Paste 2010*, Toronto CA; R.J. Jewell and A.B. Fourie (eds)
- Gosselin, M., (2007). *Étude de l'influence des caractéristiques hydrogéochimiques des résidus miniers réactifs sur la diffusion et la consommation de l'oxygène*. Mémoire de Maîtrise inédit en Sciences appliquées (Génie Minérale), École Polytechnique de Montréal. Québec, Canada
- Gosselin, M., Aubertin, M., Mbonimpa, M., (2007). Évaluation de l'effet du degré de saturation sur la diffusion et la consommation d'oxygène dans les résidus miniers sulfureux. Conférence présentée au 60e CGC and 8th Joint CGS, p. 1431-1438
- Gray N.F. (1996). Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. *Environmental Geology*, 30 (1/2) March 1997
- Gu, Y. (2003). Automated Scanning Electron Microscope Based Mineral Liberation Analysis. An Introduction to JKMRC/FEI Mineral Liberation Analyser. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 2, N°1, 33-41.
- Hamdi, J. (2011). *Mesures expérimentales des concentrations en oxygène sur le terrain et modélisations numériques pour évaluer le flux de diffusion dans la couverture du site minier LTA*. Mémoire de maîtrise inédit en Sciences appliquées (Génie Minéral), École Polytechnique de Montréal, Québec, Canada

- Holmström H., Ljungberg J., Öhlanderb, (1999). Role of carbonates in mitigation of metal release from mining waste. Evidence from humidity cells tests. *Environmental Geology* 37 (4) April 1999, pp. 267-280
- Hornberger, R.J., Brady, K.B.C., (1998). Kinetic Tests for the Prediction of Mine Drainage Quality in Coal mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania. The Pennsylvania Department of Environmental Protection, Report.5600-Bk-DEP2256.
- Jambor J.L. (1994). Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Waste, Jambor J.L., Blowes, D.W. (eds.). Mineralogical Association of Canada. Special Vol. 22, pp.59-102.
- Jambor, J. L., Blowes, D. W., (1998). Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine wastes. Modern approaches to ore and environmental mineralogy. Cabri, L. J. et Vaughan, D. J. Mineralogical Association of Canada, Short course series, 27 : 367-401
- Jambor, J.L., Dutrizac, J.E., Groat, L.A., Raudsepp, M., (2002). Static tests of neutralization potentials of silicates and aluminosilicaté minerals. *Environmental Geology*, 43: 1-17
- Jambor, J.L., Dutrizac, J.E., Raudsepp, M., Groat, L.A., (2003). Effect of Peroxide on Neutralization-Potential Values of Siderite and Other Carbonate Minerals. *Journal of Environmental Quality*. 32:2373–2378.
- Jambor, J.L., Dutrizac, J.E. Raudsepp, M., (2007). Measured and computed neutralization potential from static tests of diverse rock types. *Environmental Geology*, 52:1173-1185
- Jurjovec J. (2002). *Acid Neutralisation Mechanisms in Mine Tailings*. Thèse de doctorat inédite. University de Waterloo, Ontario, Canada.
- Knight, R.D., Klassen, R.A., Hunt, P. (2002). Mineralogy of fine-grained sediment by energy-dispersive spectrometry (EDS) image analysis – a methodology. *Environmental Geology*. 42, 32–40.
- Kwong, Y.T.J. (1993). Prediction and prevention of acid rock drainage from a geological and mineralogical perspective. MEND Report 1.32.1, CANMET, Ottawa), 47p.
- Kwong, Y.T.J., Ferguson, K.D., (1997). Mineralogical changes during NP determinations and their implications. In: Proc. 4th Int. Conf. on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, Canada. 31 May-6 June 1997. Vol. 1. Mine Environment Neutral Drainage, Nat. Resour. Canada, Ottawa, ON. pp. 435-447
- Kwong, Y.T.J. (2000). *Thoughts on Ways to Improve Acid Drainage and Metal Leaching Prediction for Metal Mines*. Communication présentée à la 5e International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), Denver, USA. 675-682

- Lapakko, K., (1994). *Evaluation of neutralization potential determination for metal waste and a proposed alternative*. Conférence présentée à l'International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and 3rd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburgh, 1 : 129-137
- Lapakko, K.A., White, III. WW., (2000). *Modification of the ASTM5744-96 kinetic test*. Conférence présentée à l'International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), SME, Littleton, CO, pp. 631-639.
- Lapakko K. (2000). Metal mine rock and waste characterization tools :an overview. Mining, minerals and sustainable development. N° 67.
- Lastra, R., Petruk, W. et Wilson, J.M.D. (1998). Image-analysis techniques and applications to mineral processing. Commission on Ore Mineralogy, International Mineralogical Association. L.J. Cabri et D.J. Vaughan, Ottawa : Mineralogical Association of Canada, 27 : 327-366
- Lawrence R.W., Poling G.W., Marchant P.B. (1989). Investigation of predictive techniques for acid mine drainage. MEND/NEDEM report 1.161a, Canadian Centre for Mineral and Energy Technology, Ottawa
- Lawrence, R.W., Wang, Y., 1996. Determination of neutralizing potential for acid rock drainage prediction. MEND/NEDEM report 1.16.3, Canadian Centre for Mineral and Energy Technology, Ottawa, Canada.
- Lawrence, R.W., Scheske, M., (1997). A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. *Environmental Geology*. (Berlin) 32:100-106.
- Lawrence, R.W., Wang, Y., (1997). Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. p. 451-464. In Proc. 4th Int. Conf. on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, Canada. 31 May-6 June 1997. Vol. 1. pp.449-464, Mine Environment Neutral Drainage, Nat. Resour. Canada, Ottawa, ON.
- Lawrence, R.E., (1990). *Laboratory procedures for the prediction of longterm Weathering characteristics of mining wastes*. Conférence présentée au Symposium on Acid Mine Drainage; Annual Meeting Geological Assoc. Canada and Mineralogical Assoc., VCH, Canada.
- Li, M.G. (1997). Neutralization Potential Versus Observed Mineral Dissolution in Humidity Cell Tests for Louvicourt Tailings. Communication présentée à la 4e International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), Vancouver, Canada
- Li, M.G., Bernier, L.R., (1999). *Contributions of carbonates and silicates to neutralization observed in laboratory tests and their field implications*. Conférence présentée au Mining and the Environment Conference, Sudbury. 1: 69-79.

- Liao, B., Huang, L.N., Lan Ye Z.H., Shu, W.S. (2007). Cut-off Net Acid Generation pH in Predicting Acid-Forming Potential in Mine spoils. *Journal of Environmental Quality*. 36: 887-891.
- Lowson R. T. (1982). Aqueous pyrite oxidation by molecular oxygen. *Chemical Reviews*. 82(5), 461–497.
- Mackenzie, A., (2010). Characterization of Drainage Chemistry in Fanny Creek Catchment and Optimal Passive AMD Treatment Options for Fanny Creek. Thesis of Master of Science in Geology, University of Canterbury, August 2010
- MEND (1989). Field sampling manual for reactive sulphide tailings. Mine Environment Neutral Drainage Program Report 4.1.1. Prepared by Canect Environmental Control Technologies Limited.
- MEND (1991). Acid Rock Drainage Prediction Manual. MEND Project 1.16.1b, report by Coastech Research. MEND, Natural Resources Canada.
- MEND (1994). Review of waste rock sampling techniques. Mine Environment Neutral Drainage (MEND). Program Report 4.5.1. Prepared by SENES Consultants Limited, “Golder Associates” and Laval University.
- MEND (2009). MEND report 1.20.1. Prediction manual for drainage chemistry from sulphidic geologic materials. By Price, W.A. CANMET, Natural resources Canada, Canada.
- 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.
- Mermillod-Blondin R. (2005) : Influence des propriétés superficielles de la pyrite et des minéraux sulfurés associés sur la rétention de molécules organiques soufrées et aminées : Application à la désulfuration environnementale. Thèse de doctorat inedited en cotutelle, en Géosciences de l'environnement à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France et Génie minéral à l'École Polytechnique de Montréal, Canada, 394 pp.
- Mermillod-Blondin, R., M. Benzaazoua, M., Kongolo, M., de Donato, P., Bussière, B., Marion P. (2011). Development and Calibration of a Quantitative, Automated Mineralogical Assessment Method Based on SEM-EDS and Image Analysis: Application for Fine Tailings *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 10, No.12, pp.1111-1130
- Miller S.D., Jeffery J.J., Wong J.W.C. (1991). Use and misuse of the acid-base account for AMD prediction. 2^{ème} Conférence Internationale sur la Réduction des Eaux de Drainage Acides, Montréal. Tome II, pp. 491-506
- Miller A., Robertson, A. et Donahue, T. avec EGI. (1997). *Advances in acid drainage prediction using the NAG test*. Conférence présentée au 4e Int. Conf. on Acid Rock

- Drainage, Vancouver, BC, Canada. 31 May-6 June 1997. Vol. 1. Mine Environment Neutral Drainage, Nat. Resour. Canada, Ottawa, ON., 533-549
- Miller, S.D., Stewart W.S., Rusdinar, Y., Schumann, R.E., Ciccarelli J.M. (2010). Methods for estimation of long-term non-carbonate neutralization of acid rock drainage. *Science of the Total Environment* 408 (2010) 2129–2135
- Morin KA, Cherry JA, Dave NK, Lim TP, Vivyurka AJ (1988). Migration of acidic groundwater seepage from uranium-tailings impoundments: 1, field study and conceptual hydrogeochemical model. *Journal of Contaminant Hydrology* 2 : 271–303
- Morin, K.A. et Hutt, N.M. (1994). Observed Preferential Depletion of Neutralization Potential Over Sulfide Minerals in Kinetic Tests: Site-Specific Criteria for Safe NP/AP ratios, presented at the international and Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the 3rd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburg, USA. 148-156
- Morin K.A., Hutt N.M., Ferguson K.D. (1995). Measured Rates of Sulfide Oxydation and Acid Neutralization in Kinetic Tests: Statistical Lessons from the Database, Proceedings from the Conference on Mining and the Environment, Sudbury, Canada. pp. 525-536.
- Morin, K.A., Hutt, N.M., (1997). Environmental geochemistry of minesite drainage : practical theory and case studies. MDAG Publishing, Vancouver. 333 p.
- Morin, K. A., Hutt, N.M., (1999). Comparison of NAG Results to ABA Results for the Prediction of Acidic Drainage. MDAG.com Internet Case Study #10: Minesite Drainage Assessment Group (MDAG)
- Motsi, T., (2010). *Remediation of acid mine drainage using natural zeolite*. Thèse de Doctorat inédite, University of Birmingham.
- Mylona E., Xenidis A., Paspaliaris I. (2000). Inhibition of acid generation from sulphidic wastes by the addition of small amounts of limestone. *Minerals Engineering*, Vol. 13, No. 10-1, pp. 1161-1175.
- Nicholson, R.V., Scharer, J.M. (1994). *Laboratory studies of pyrrhotite oxidation kinetics*. In: Alpers, C.N., Blowes, D.W. (Eds.), *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. ACS Symposium Series, vol. 550, pp. 14–30. Washington, DC.
- Nicholson, R.V., Gillham, R.W. and Reardon, E.J. (1988). Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 1077-1085.
- Norecol Environmental Consultants Ltd (1991). New methods for determination of key mineral species in acid generation prediction by acid base accounting. MEND/NEDEM report 1.161c, Canadian Centre for Mineral and Energy Technology, Ottawa

- Nordstrom, D. K. and Alpers, C. N. (1999). *Geochemistry of acid mine waters*. In *The environmental Geochemistry of mineral deposits Part A: Processes, Techniques, and Health Issues*. G. S. Plumlee and M. J. Logsdon, Society of Economic Geologists. 6A: 133-160.
- Ouangrawa, M., Molson, J.W., Aubertin, M., Zagury, G., and Bussière, B. (2006). *The effect of water Table elevation on acid mine drainage from reactive tailings: a laboratory and numerical modeling study*. Communication présentée à la 7e International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), St.Louis, Mo., 26–30 March 2006. Edited by R.I. Barnhisel. American Society of Mining and Reclamation, Lexington, Ky. pp. 1473–1482.
- Ouangrawa, M., Molson, M., Aubertin, M., Bussière, B., Zagury, G.J., (2009). Reactive transport modelling of mine tailings columns with capillarity-induced high water saturation for preventing sulfide oxidation. *Applied Geochemistry*, Volume 24, Issue 7, July 2009, Pages 1312-1323
- Paktunc, A.D., (1999a). Characterization of mine wastes for prediction of acid mine drainage. p. 19-40. In J.M. Azcue (ed.) *Environmental impacts of mining activities*. Springer-Verlag, New York.
- Paktunc, A. D. (1999b). Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. *Environmental Geology* 39 :2, 103-112.
- Parbhakar, A., Edraki, M., Walters, S., (2009). Developments in Acid Rock Drainage Prediction: A Case Study on the Abandoned Croydon Au-mines, Qld, Australia. In: Willams, P.J. et al, 10th Biennial Meeting of the Society for Geology Applied to Mineral Deposits. SGA 2009: Smart Science for Exploration, Townsville, Qld, Aust., (774-776). 17 - 20 August 2009.
- Pépin G. (2009). Évaluation du comportement géochimique des stériles potentiellement générateurs de drainage neutre contaminé à l'aide de cellules expérimentales in situ. Mémoire de Maîtrise inédit, Génie minéral, Université de Montréal, Québec, Canada
- Petruk W. (2000). *Applied Mineralogy in the Mining Industry*. Elsevier Science BV, Amsterdam, 268 p.
- Pirard, E. (2004). Image measurements. P. Francus (ed.) 2004. *Image Analysis, Sediments and Palaeoenvironments*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Plante B. (2004). *Comparaison des essais statiques et évaluation de l'effet de l'altération pour des rejets de concentrateur à faible potentiel de génération d'acide*. Mémoire de maîtrise inédit en sciences appliquées (Génie minéral) Département des génies civil, géologique et des mines. Université de Montréal, Québec, Canada.
- Plante, B. (2010). *Evaluation des principaux facteurs d'influence sur la prédiction du drainage neutre contaminé*. Thèse de doctorat inédite, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Québec, Canada.

- Plante, B. Benzaazoua, M., Bussière, B., (2011). Predicting Geochemical Behaviour of Waste Rock with Low Acid Generating Potential Using Laboratory Kinetic Tests. *Mine Water and Environment*, 30:2–21
- Plante B., Bussière B., Benzaazoua M., (2012). Static tests response on 5 Canadian hard rock mine tailings with low net acid-generating potentials. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 114, March 2012, Pages 57–69
- Price, W. A., Morin K. et Hutt, N. (1997). *Guidelines for the Prediction of Acid Rock Drainage and Metal Leaching for Mines in British-Columbia: Part II - Recommended Procedures for Static and Kinetic Testing*. Conférence présentée à la 4e International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), Vancouver, BC.
- Raudsepp, M., Pani, A. (2003). Application of Rietveld analysis to environmental mineralogy. In *Environmental Aspects of MINE WASTES*, Chapter 8. Editors J.L. Jambor, D.W. Blowes and A.I.M. Ritchie. Short Course Serie, Vol.31, 165-180
- Rimstidt, J.D. and Vaughan, D.J. (2003). Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Goechimica et Cosmochimica Acta* 67 (5), 873-880.
- Runnells, D.D., Shields, M.J., Jones, R.L. (1997). Methodology for adequacy of sampling of mill tailings and mine waste rock. In *Proc. Tailings and Mine Waste 97*. Balkema, Rotterdam. p.561-563.
- Ruffell, A., Wiltshire, P. (2004). Conjunctive use of quantitative and qualitative X-ray diffraction analysis of soils and rocks for forensic analysis. *Forensic science international*, 145, 13-23.
- Sapsford, D.J., Bowell, R.J., Dey, M., Williams, K.P., (2009). Humidity cell tests for the prediction of acid rock drainage. *Minerals Engineering*, Vol. 22, Issue 1, Pages 25-36
- Sherlock EJ, Lawrence RW, Poulin P (1995). On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals. *Environmental Geology* 25 :43–54
- Skousen, J., Renton, J., Brown, H., Evans, P., Leavitt, B., Brady, K., Cohen, L., Ziemkiewicz, P., (1997). Neutralization potential of overburden samples containing siderite. *Journal of Environmental Quality*. 26: 673-681.
- Smith, K.S., Ramsey, C.A., Hageman, P.L. (2000). Sampling strategy for the rapid screening of mine-waste dumps on abandoned mine lands. Conférence présentée à la 5e International Conference on Acid Rock Drainage. SME, Littleton, CO. p. 1453-1461.
- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R., Smith, R.M., (1978). Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils. EPA-600/2-78-054. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC.
- SRK (1989). Draft acid rock drainage. Technical Guide Vol. 1, British Columbia Acid Mine Drainage Task Force Report, Prepared by STEFFEN, ROBERTSON, KIRSTEN in

Association with Norecol Environmental Consultants and Gormely Process Engineering.

- Stewart, W., Miller, S., Smart, R., Gerson, A., Thomas, J., Skinner, W., (2003). *Evaluation of the net acid generation (NAG) test for assessing the acid generating capacity of sulfide minerals*. In: Farrell T, Taylor G, editors. Conférence présentée à la 6e International Conference Acid Rock Drainage (ICARD); July 12–18; Cairns Australia. Victoria: Aus. Inst. Min. Met. Carlton 1 875776 98 2; p. 617–25
- Stewart, W.A., Miller, S.D., Smart, R., 2006. Advances in acid Rock drainage (ARD) Characterization of mine wates. 7th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), March 26-30, 2006, St. Louis MO. R.I. Barnhisel (ed.) Published by the American Society of Mining and Reclamation (ASMR), 3134 Montavesta Road, Lexington, KY 40502
- Strömberg, B. (1997). Weathering Kinetics of Sulphidic Mining Waste : an Assessment of Geochemical Process in the Aitik Mining Waste Rock Deposits. AFR-Report 159, Department of Chemistry, Inorganic Chemistry, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- Sverdrup, H. (1990). The kinetics of base cation release due to chemical weathering. Lund University Press, Lund
- Villeneuve, M., Bussière, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M., et Monroy, M. (2003). *The influence of kinetic test type on the geochemical response of low acid generating potential tailings*. Conférence présentée au Tailings and mine waste '03. Sweets & Zeitlinger, Vail, CO., USA, pp. 269-279.
- Xiao, Z., Laplante, A.R (2004). Characterizing and recovering the platinum group minerals: a review. *Minerals Engineering* 17, 961–979
- Weisener, C.G. (2003). Novel spectroscopic techniques to characterize mine waste. In *Environmental Aspects of MINE WASTES*, Chapter 9. Editors J.L. Jambor, D.W. Blowes and A.I.M. Ritchie. Short Course Serie, Vol.31, 181-202.
- Walder, I. and Schuster, P. (1998). Acid Rock Drainage. In: SARB Consulting, Inc. *Environmental geochemistry of ore deposits and mining activities*. Short course Notes, Albuquerque, New Mexico,
- Weber, P.A., Thomas, J.E., Skinner, W.M., Smart, R.St.C., (2004). Improved acid neutralisation capacity assessment of iron carbonates by titration and theoretical calculation. *Applied Geochemistry* 19: 687–694
- White, W.W., III, Jeffers, T.H. (1994). *Chemical predictive modeling of acid mine drainage from metallic sulfide-bearing rock*. Dans : *The Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*, C.N. Alpers and D. Blowes, eds., Conférence présentée au à l'American

Chemical Society Symposium Series 550, American Chemical Society, Washington, DC, 1994, pp. 608-630.

Villeneuve M. (2004). *Evaluation du comportement géochimique à long terme de rejets miniers à faible potentiel de génération d'acide à l'aide d'essais cinétiques*. Mémoire de maîtrise inédit en sciences appliquées (Génie minéral), Département des génies civil, géologique et des mines. Université de Montréal, Québec, Canada.

Villeneuve, M., Bussière, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M., (2009). *Assessment of interpretation methods for kinetic tests performed on tailings having a low acid generating potential*. Conférence présentée à la 8e International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), June 23-26, 2009, Skellefteå, Sweden

ANNEXES

ANNEXE 1 : TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION MINÉRALOGIQUE DES REJETS MINIERS

1. Caractérisation physique

1.1 Densité relative (D_r) ou gravité spécifique (G_s)

La masse volumique ρ_s des grains (dans un rejet minier) est le rapport de la masse des grains solides (M_s) au volume (V_s).

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s}$$

La mesure consiste à placer une masse connue de l'échantillon sous forme de poudre minérale dans un creuset en aluminium dont le volume est connu. Le creuset est introduit dans une chambre d'analyse. L'appareil mesure le volume occupé par l'échantillon dans le creuset en y injectant l'hélium et mesure la pression. Par la loi des gaz parfaits, il transforme cette pression en volume et déduit le volume de l'échantillon par différence. Connaissant la masse de l'échantillon, l'appareil calcule la densité du matériel avec une erreur de l'ordre de $\pm 0,01$ unité.

L'appareil utilisé dans cette thèse est un pycnomètre à Hélium AccuPyc 1330 de chez Micrometrics-Folio Instruments.

1.2 Surface spécifique BET :

Avant de procéder à la mesure de la surface spécifique, l'échantillon est préalablement pesé et mis dans un tube en verre. Ensuite, il est soumis à un vide et chauffé dans un dispositif pendant 24h. Dans l'appareil de mesure, un tube vide témoin et le tube contenant une masse connue de l'échantillon sont soumis à un vide. Ils sont ensuite plongés dans de l'azote liquide. Une pression de gaz (hélium ou azote) est alors appliquée aux deux tubes pour arriver à une pression identique. La quantité d'hélium entrant dans le tube contenant l'échantillon est supérieure à celle entrant dans le tube témoin pour pouvoir maintenir une pression identique dans les deux tubes. La différence entre les quantités d'hélium envoyées dans les deux tubes est reliée à la surface des grains de l'échantillon. La masse d'échantillon dans le tube étant connue, il est possible d'évaluer la surface par unité de masse, ou surface spécifique. Les calculs nécessaires sont décrits par Brunauer, Emmett et Teller (1938), d'où l'appellation surface spécifique BET. La surface spécifique est rapportée par l'appareil en mètres carrés par gramme (m^2/g) avec une erreur absolue de $\pm 0,01 m^2/g$.

1.3 Granulométrie Laser

La granulométrie laser est une technique qui permet la mesure de la taille des particules pour en déduire leur fréquence statistique. Elle est déduite de l'interaction entre les particules de l'échantillon et un rayonnement laser incident en exploitant le principe de la diffraction et/ou de la diffusion de la lumière. Lorsqu'un faisceau laser frappe une particule, il est dévié et des franges de diffraction (sous forme de couronnes concentriques alternativement claires et sombres sur le plan focal d'une lentille) sont formées. Une petite particule dévie le laser selon un grand angle, alors qu'une plus large particule le dévie avec un petit angle (Figure 1). Il existe donc une relation directe entre l'angle de déviation du laser et la taille des grains. L'angle de déviation du laser est inversement proportionnel à la taille d'une particule. Deux théories peuvent être exploitées selon la taille de la particule :

- *Théorie de Fraunhofer* (diffraction, Figure 2-A) :

La théorie de Fraunhofer est applicable quand les particules sont de taille supérieure à la longueur d'onde du rayon Laser. Pour cette théorie, on suppose que les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres et qu'elles ont le même pouvoir de diffraction quelle que soit leur taille.

- *Théorie de Mie* (diffusion – diffraction, Figure 2-B) :

Dans le cas où le diamètre des particules est inférieur à la longueur d'onde du rayon laser, il convient d'appliquer la théorie de Mie. Le modèle de Mie prend en considération les phénomènes de diffraction et de diffusion de la particule dans son milieu. Dans le cadre de cette théorie, on suppose que le faisceau laser est non seulement diffracté par les particules, mais qu'il est également réfléchi et diffusé.

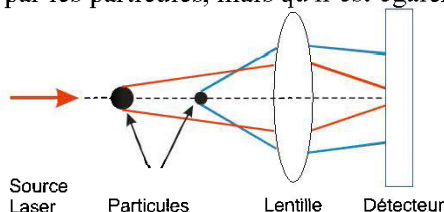


Figure 1 – modèle de diffraction du faisceau laser en fonction de la taille des particules.

Selon Malvern, la théorie de Fraunhofer donne de bons résultats si la taille des grains est supérieure à 50 μm alors que la théorie de Mie offre de meilleurs résultats si leur taille est inférieure à 50 μm . Les appareils Mastersizer S utilisent la théorie de Mie comme standard de calcul mais ils intègrent la théorie de Fraunhofer pour des calculs de comparaisons. La granulométrie par diffraction d'un rayon Laser repose sur les approximations suivantes:

- On considère que les particules sont de forme sphérique, non poreuse et non opaque. les formes irrégulières (particules aplaties ou fibreuses) sont donc appréhendées de manière erronée.
- Les particules sont animées d'un mouvement aléatoire
- Les particules diffractent la lumière avec la même efficacité quel que soit leur taille

Les principaux avantages de la granulométrie par diffraction laser sont :

- des mesures rapides d'environ 2 millisecondes, et quelques minutes par échantillon (entre préparation de l'appareil et mesure).
- une très faible quantité d'échantillon (moins d'un gramme).
- Les résultats sont reproductibles et l'appareil est d'une utilisation facile
- La distribution granulométrique est divisée en un grand nombre de classes

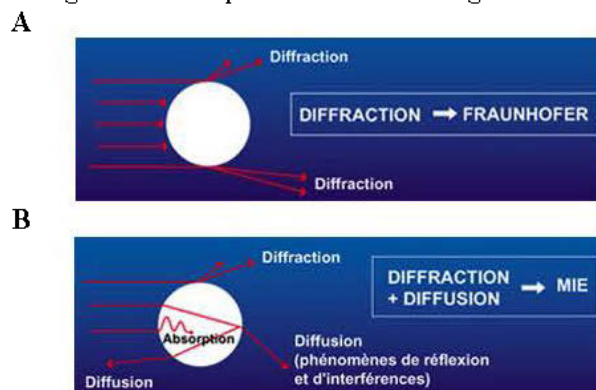


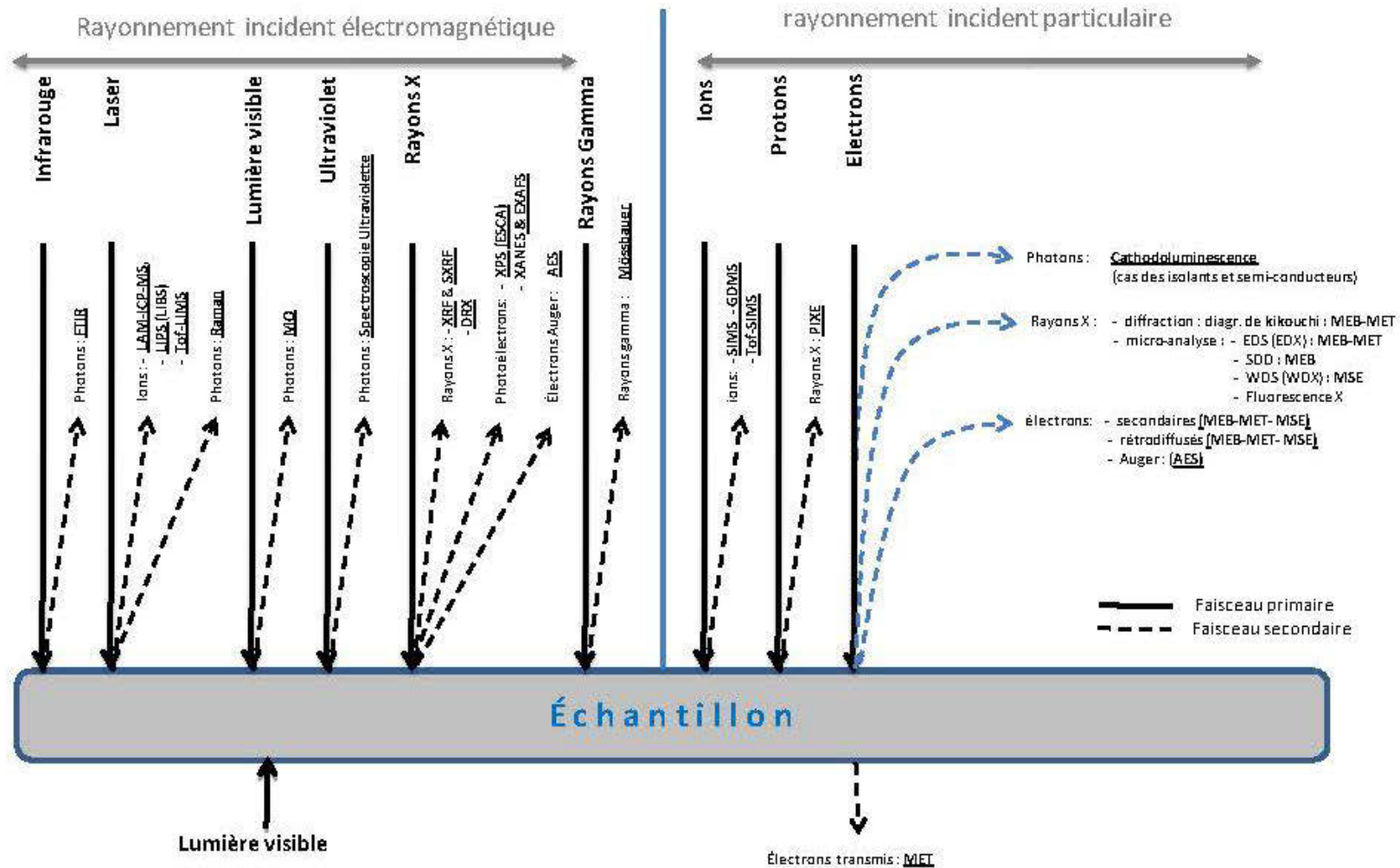
Figure 2 – A) Théorie de Fraunhofer (diffraction); B) Théorie de Mie (diffusion–diffraction)
(<http://laser.agmat.asso.fr/technologie/granulometrie.htm>)

Pour l'étude granulométrique des échantillons utilisés dans cette thèse, un diffractomètre Laser modèle Mastersizer S standard de *Malvern* a été utilisé. Une poudre de silice certifiée est utilisée avant la série d'analyse comme référence de la granulométrie. La vitesse de pompage, d'agitation et l'intensité des ultrasons ont été ajustées pour optimiser la dispersion des particules et favoriser un résultat optimal.

2. CARACTÉRISATION MINÉRALOGIQUE

La caractérisation minéralogique obtenue par une technique donnée repose sur l'interaction du minéral avec un rayonnement incident. De manière générale, lorsque ce dernier rentre en contact avec une surface minérale, il interagit avec elle et subit une absorption, réflexion, transmission et/ou diffraction. La distribution spectrale du rayonnement émis est caractéristique de la matière analysée. Il devient ainsi possible, pour certaines techniques, d'analyser de façon ponctuelle (surface de quelques microns) les phases minérales, de les identifier et de mettre en évidence, parfois, des variations de composition extrêmement fines (exsolution, substitution) insoupçonnables au microscope optique conventionnel. Le schéma de la Figure 3 montre les deux types de rayonnements incidents qui interagissent avec la matière et le Tableau 1² présente les méthodes d'analyse qui en découlent. On y distingue le rayonnement électromagnétique (photon) et le rayonnement particulaire (électrons, ions, protons).

² Le Tableau présente aussi les méthodes d'analyse chimiques couramment utilisées dans la caractérisation des rejets miniers.



FTIR : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier, LA-ICP-MS : Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, LIBS : Laser-Induced Breakdown (ou Plasma) Spectroscopy (LIPS), ToF-LIMS : time-of-flight laser-ionization mass spectrometry, MO : Microscopie Optique, XRF : X-ray Fluorescence, SXRF : Synchrotron X-ray Fluorescence, DRX : Diffraction aux Rayons X, XPS : X-Ray photoelectron spectroscopy = ESCA : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, XANES : X-ray absorption Near-Edge Structure, EXAFS : X-ray absorption Fine Structure, AES : Auger Emission Spectrometry, SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry, GDMS : Glow Discharge Mass Spectrometry, ToF-SIMS : Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, ToF-LIMS : Time of Flight Laser Ionisation Mass Spectrometry, PIXE : Particle Induced X-ray Emission, MEB : Microscopie Électronique à Balayage, MET : Microscopie Électronique à Transmission, MSE : Microscopie Électronique, EDS : Energy Dispersive Spectroscopy=EDX : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, SDD : Silicon Drift Detector, WDS : Wavelength Dispersive Spectrometry=WDX, ICP-MS : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.

Figure 3 – Schéma des différentes interactions rayonnement-matière et des méthodes d'analyse correspondantes (Bouzahzah 2008).

Tableau 6 - Complément d'information concernant les techniques de caractérisations chimiques et minéralogiques (avantages, inconvénients, résolution spatiale, limites de détection, etc.) (Bouzahzah 2008)

Méthodes d'analyses chimiques et minéralogiques		type d'échantillon	Avantage
Méthode d'analyse chimique	ICP-AES	Liquide	dosage de presque la totalité des éléments du Tableau périodique avec une haute précision, possibilité d'analyse programmée, coût d'analyse peu élevé
	ICP-MS	Liquide/solide	rapidité des analyses (7 minutes / échantillon pour 40 éléments), très haute précision (ppb, ppt), Il s'agit de spectrométrie de masse (séparation des éléments (isotopes) par leur masse). Pour séparer les masses, les éléments doivent être attirables par leur charges, donc ionisés, c'est le but du plasma. Les échantillons doivent être introduits soit en solution ou soit par une ablation laser (LAM-ICP-MS),
	XRF	liquide / solide	Non destructive, rapide, coût analytique peu élevé, multi-élémentaire, Na<2<Zn pour un détecteur à flux gazeux, et Z>Fe pour un détecteur à scintillation. La matière est bombardée par un faisceau de rayon X et réémet l'énergie reçue sous forme de rayons X dont le spectre est caractéristique de la composition chimique de l'échantillon (spectrométrie d'émission de rayons X)
	SXRF	solide	analyse d'éléments en trace, jusqu'à 15 ppm, analyse de la fluorescence X en utilisation un synchrotron qui améliore la précision des analyses grâce à un faisceau de rayons X incident très puissant
	Fournaise à induction	solide	dosage rapide du soufre et du carbone totaux dans l'échantillon. La fournaise à induction, chauffe l'échantillon jusqu'à en évaporer tout le contenu. L'analyse du soufre (SO ₂) et du carbone (CO ₂) par infrarouge se fait séparément après que l'échantillon soit brûlé à une température de 1500 à 1700°C dans une atmosphère d'oxygène,
Méthode d'analyses microscopiques	MO	solide	non destructive, identification minéralogique, quantification par analyse d'image
	MEB	solide, liquide (dans capsule adaptée) pression variable,	non destructive, identification minéralogique par microanalyses, rapide, très accessible, étude de forme et de surface, imagerie de très haute résolution avec une grande profondeur de champs, observation de l'échantillon parfois sans préparation, grossissement de 20X à 100000X,
	MET	solide	Principe de fonctionnement identique que le MEB, l'échantillon doit être transparent (de l'ordre du micromètre), imagerie est de très haute résolution, très bonne résolution spatiale, grossissement jusqu'à 100000X,
Méthode d'analyses par diffraction	DRX	solide cristallisé (poudre ou cristal)	étude de la cristallinité, analyse minéralogique qualitative et semi-quantitative rapide, accessible et pas cher
	diffraction électronique	solide	rapidité d'obtention des diagrammes de diffraction pour la détermination de la structure cristalline sur le MEB et le MET (diagramme de Kikouchi), la diffraction électronique peut avoir de très bon résultats comparée à la DRX (surtout pour les cristaux très fins) du fait de la longueur d'onde des électrons qui sont environ cent fois plus faible que celle des rayons X
Méthode d'analyses spectroscopiques	EDS(EDX)	Solide	analyse rapide et non destructive, détecteur type Si(Li) ou SDD non refroidi à l'azote, micro-analyse des éléments majeurs (de l'ordre de 1% massique), cartographie élémentaire, coût pas élevé, Z du Bore à l'Uranium, (spectrométrie d'émission de rayons X)
	WDS	solide, sous vide	analyse non destructive, spectromètre à plusieurs cristaux monochromateurs, micro-analyse très précise des éléments majeurs, mineurs (et en trace), la précision analytique avec WDS est 100 fois plus précise que celle avec EDS, cartographie élémentaire, (spectrométrie d'émission de rayons X)
	PIXE	lames minces ou sections polies, sous vide poussé	Non destructive, micro-analyse quantitative des éléments en trace, limite de détection très basse (ppm), mesure sans étalons, le pouvoir de pénétration est de l'ordre de 30 µm ce qui permet une analyse en profondeur, (spectrométrie d'émission de rayons X)
	SIMS	solide, sous vide poussé	micro-analyse et cartographie ionique des éléments en trace, profile en profondeur avec une résolution et une limite de détection excellente, détection de tous les éléments du Tableau périodique incluant l'hydrogène, détection des isotopes,
	LA-ICP-MS	solide, sous vide poussé	analyse quantitative multi-élémentaire à la surface ou en profondeur de l'échantillon pour les éléments majeurs, mineurs en trace, analyse les isotopes, échantillon de très petite taille, distribution élémentaire spatiale, très utile pour les minéraux difficile à mettre en solution (zircon, chromite...)
	LIBS ou LIPS	solide, liquide ou gaz	Méthode simple, rapide, assez sensible, préparation d'échantillon non nécessaire, possibilité d'une analyse <i>in situ</i> , c'est une technique de spectroscopie d'émission atomique assurant la détection simultanée de plusieurs éléments.
	GDMS	solide (poudre ou cristal), sous vide	analyse de tous les éléments sauf l'hydrogène avec une très haute précision (quelques ppb au %), pas d'interférence entre les signatures spectrales des éléments et effet de matrice. La surface de l'échantillon est vaporisée par une décharge d'argon (plasma d'Ar ⁺). Les atomes vaporisés sont ionisés dans le plasma et injectés dans le spectromètre de masse, qui les sépare par leur masse et les analyse.
	XPS	Très large variété de matériel, sous vide	distribution élémentaire et identification chimique de l'extrême surface d'un matériau, tous les éléments sont dosés sauf H et He, analyse quantitative, détermination du degré d'oxydation de la plus part des éléments, détermination des proportions de Fe ³⁺ et Fe ²⁺ dans un sulfure, distinction entre la forme sulfate et sulfure du soufre. >3 (spectrométrie d'émission de photoélectrons)
	Tof-SIMS	solide, sous vide poussé	non destructive, Analyse de surface, imagerie élémentaire, limite de détection très basse (ppm à ppb) pour la plus part des éléments,
	Tof-LIMS	solide, liquide (pore water), vide poussé	étude de surface et dosage des éléments en trace, l'analyse peut se faire sur une surface rugueuse ne nécessitant pas le polissage,
	AES	solide, sous vide	spécifique à l'étude de la composition chimique de surface (30 nm), excellente sensibilité, analyse quantitative des éléments légers (spectrométrie d'émission d'électrons)
	XANES - EXAFS	solide (poudre ou cristal, amorphe ou cristallin), liquide ou gazeux, sous vide poussé	information sur l'environnement structural d'un atome spécifique, nature des atomes entourant l'atome ciblé et le nombre de coordination, XANES est plus sensible à la géométrie des sites de coordination, (spectrométrie d'émission de photoélectrons)
Méthode d'analyses par spectroscopie nucléaire	Mössbauer	solide	état d'oxydation de certains éléments, coordination, le degrés de covalence des liens de certains atomes comme le Fe, Sn, Sb et Te, méthode très efficace pour les isotopes du fer.
Méthodes d'analyses par spectroscopie vibrationnelle	FTIR	solide (poudre ou cristal, amorphe ou cristallin), liquide, gaz, inorganique, à l'air ambiant	analyse non destructive, simple à mettre en œuvre, donne une information qualitative (identification des minéraux amorphes, carbonates, sulfates) et quantitative (l'intensité de l'absorption est proportionnelle à la concentration du groupement fonctionnel vibrant), faisceau incident Infrarouge (4000 cm ⁻¹ à 400 cm ⁻¹)
	Raman	solide (poudre ou cristal, amorphe ou cristallin), liquide, gaz, à l'air ambiant	analyse non destructive et rapide sur des échantillons de très petite taille et nécessite une très faible quantité (de l'ordre du µg), la matière est irradiée par un faisceau incident Laser (λ=1,064 nm), elle réémet une radiation de même énergie (diffusion Rayleigh) et en moindre quantité (1 photon sur 10 ⁵) des photons de longueur d'onde décalée (effet Raman), la différence des niveaux énergétique entre le rayonnement incident et réémis renseigne sur les énergies de vibration des molécules et donc sur la nature chimique,
Méthode d'analyse thermique	ATD-ATG	poudre, à l'air ambiant	Technique facile à mettre en œuvre, coût analyse peu élevé

Tableau 1 (suite)

	Inconvénients	Précision d'analyse (ppm)	résolution spatiale	résolution en profondeur
ICP-AES	destructive, préparation de digestion longue, dilutions, certains éléments sont volatils pendant la digestion (As, Be, Se)	ppm		
ICP-MS	destructive, préparation de digestion longue, possibilité d'interférence entre éléments	ppm à ppt		
XRF	faible précision, nécessité des standards pour des analyses précises, effet de matrice	% (massique)	30 µm	10 µm
SXRF	technique très rare, nécessite un accélérateur synchrotron	ppm		
Fournaise à induction	destructive, analyse seulement du S et du C	% (massique)		
MO	faible résolution spatiale donc distinction optique difficile à environ 5-10 µm et nécessite un excellent polissage, grossissement limité à 1000x		0,2 µm	
MEB	appareil très coûteux par rapport au microscope optique. En micro-analyse, les éléments légers (H, Li et Be) ne sont pas détectés, la micro-analyse est semi-quantitative et se fait sans étalon, possibilité d'interférence entre éléments (une raie d'un élément chimique peut être absorbée par une autre)		~1µm	~1µm
MET	appareil très coûteux et peu disponible par rapport au MEB	1000	0,2 nm	~1µm
DRX	destructive, non adaptée aux minéraux amorphes, analyse minéralogique semi-quantitative, limite de détection d'environ 1% massique, possible superposition des pics dans un mélange polyminéral	% (massique)		
MEB-EDS(EDX)	analyse semi-quantitative, en imagerie : confusion des phases minérales de masse atomique moyenne voisine en BSE, analyse sans étalon, la microanalyse ne permet pas de déterminer la valence des atomes, limite de détection d'environ 1% massique	~1% (massique)	~1µm	~1µm
WDS	Les mesures sont relativement longues (se font élément par élément), en imagerie : confusion des phases minérales de masse atomique moyenne voisine en BSE, coût d'analyse plus élevé que le MEB	~50 à 100 ppm	~1µm	~1µm
PIXE	épaisseur des faisceau : les grains <50µm ne peuvent pas être analysés, temps d'analyse ± 15 minutes, utilisation des spectromètre EDS donc confusion de AuLa et AsKa, nécessite un accélérateur de particules et donc un investissement coûteux, instrument très peu disponible.	~0,1 à 50 ppm	~50 à 80 µm	30 µm
SIMS	Analyse destructive de la surface analysée, analyse quantitative peu fiable et nécessite des standards et doit se faire élément par élément. Instruments très coûteux, complexes et d'un maniement difficile qui n'est pas à la portée de tous les laboratoires.	ppm-ppt	1µm=100 nm	0,3 à 1 nm
LA-ICP-MS	Analyse destructive de la surface analysée, possibilité d'interférence entre éléments, nécessite des standards pour le calibrage	ppm-ppt	5 à 100 µm	Variable selon le temps de l'ablation
LIBS-LIPS	effet de matrice et faible reproductibilité des analyses (il faut faire une moyenne des analyses ponctuelles d'un même échantillon)	ppm		
GDMS	nécessite des standards, non recommandée pour un matériel volatil ou organique	ppb		
XPS	taille de la sonde, technique peu disponible et difficile à interpréter les données (déconvolution)	100 ppm	10-50 µm	0,3 à 3 nm
Tof-SIMS	nécessite des standards pour la quantification,		~0,2 µm	
AES	nécessite des standards et un vide très poussé, technique peu disponible	100 ppm	10 nm	0,3 à 3 nm
XANES - EXAFS	techniques très peu disponible, nécessite un accélérateur synchrotron			
Mössbauer	ne concerne que très peu d'éléments chimique : Fe, Sn, Au	% (massique)		
FTIR	manque de bases de données des spectres pour minéraux, analyse semi-quantitative	% (massique)	~ 10 - 15 µm	~1 µm
Raman	manque de bases de données des spectres pour minéraux, analyse semi-quantitative, l'effet Raman est très faible et peut souffrir des problèmes de fluorescence.	% (massique)	~1 µm	~1 µm
ATD	Destructive, chevauchement des événements, réactions chimiques entre les minéraux, apparition de phases liquide qui entraîne une réaction secondaire avec les autres corps.	% (massique)		
ATG	Destructive	% (massique)		

2.1 Caractérisation minéralogique par diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet l'identification des minéraux et leur estimation semi-quantitative dans un échantillon préalablement broyé (~10µm). La DRX est particulièrement intéressante pour étudier les matériaux à grains très fins difficiles à étudier par microscopie optique. Le diffractomètre consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau de rayons X en faisant varier l'angle d'incidence (θ). Au contact de l'échantillon, les rayons X sont diffractés selon la loi de Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta^3$) et recueillis par le détecteur de l'appareil. Connaissant la longueur d'onde (λ) du faisceau incident et l'angle de diffraction (θ), on peut calculer les distances inter-atomiques (d) spécifique à chaque minéral, et ainsi identifier le ou les minéraux présents dans l'échantillon. En effet, un minéral est constitué d'un assemblage d'atomes disposés en plans qui sont séparés l'un de l'autre par une distance (d) caractéristique. L'ensemble des plans constitue la maille cristalline spécifique du minéral.

Les analyses DRX (dans cette thèse) ont été réalisées sur un appareil Bruker A.X.S Advance D8 en mode $\theta/2\theta$ pour les angles de diffraction de 5° à 70° . Les rayons X sont générés par un tube de cuivre. Le logiciel DiffracPlus EVA (V 9.0, release 2003, DIFFRAC^{plus}) a été utilisé pour l'identification des phases minérales. Le logiciel Topas (V 2.1 DIFFRAC^{plus}) basé sur la méthode Rietveld a été utilisé pour la quantification des phases minérales identifiées.

2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Son principe de fonctionnement consiste à envoyer sur l'échantillon, placé dans une chambre sous vide, un faisceau d'électrons qui sont arrachés à un filament de tungstène ou d'hexaborure de lanthane⁴ (LaB_6) en lui appliquant une haute tension. Quand le faisceau d'électrons pénètre dans l'échantillon, il diffuse dans un volume appelé poire de diffusion (~1µm³). Les électrons incidents peuvent subir deux types interactions: i) *élastique* où ils entrent en collision avec les atomes de l'échantillon et en ressortent sans perdre d'énergie (ou faible perte). Il s'agit d'électrons rétrodiffusés qui proviennent d'une zone assez profonde de l'échantillon (100 à 200 nm.). Les minéraux possédant un numéro atomique (Z) élevé sont plus brillants que ceux ayant un numéro atomique faible (minéraux de gangue). C'est ce contraste chimique qui est fortement apprécié pour la distinction des minéraux entre eux et sert à leur identification et quantification sous le MEB ; ii) *inélastique* : il se produit un transfert d'énergie des électrons incidents aux atomes de l'échantillon et on obtient: 1) les électrons secondaires qui proviennent des couches superficielles et permettent de visualiser la topographie de l'échantillon avec une grande profondeur de champ; 2) les électrons Auger et des Rayons X. En effet, lorsqu'un atome est bombardé par le faisceau d'électrons de forte énergie, il se produit une ionisation et un électron d'une couche profonde est éjecté. Ce dernier est remplacé par un électron d'une couche supérieure et un photon X est

³ n =ordre de diffraction (1,2,3), θ l'angle du faisceau diffracté, λ longueur d'onde des rayons X incidents.

⁴ Le cristal d'hexaborure de lanthane à une durée de vie plus longue par rapport au filament de tungstène (500 à 1000 heure contre 40 à 100). Pour pouvoir leur arracher des électrons, le cristal LaB_6 est chauffé uniquement à 1500°C contre 2700°C pour le filament de tungstène. Il existe une troisième et meilleure technologie appelée FEG (Field Emission Gun) ou Canons à émission de champ. Les électrons sont arrachés à une cathode métallique par application d'une tension de 2000 à 7000 volts. Le gros avantage des canons à émission de champ est une brillance théorique qui peut être 100 fois plus importante que celle des cathodes LaB_6 .

émis. L'analyse des rayons X permet d'obtenir des informations sur la composition chimique de l'échantillon. Parfois, une partie de l'énergie des photons X peut être transmise à un électron d'une orbite externe qui se retrouve éjecté, c'est un électron Auger. Il possède une très faible énergie et est caractéristique de l'atome qui l'a émis (exploité en Spectrométrie Auger AES). Le MEB devient un outil d'analyse chimique quand il est équipé d'un détecteur qui enregistre les rayons X (EDS et/ou WDS). L'acquisition de la composition chimique de l'échantillon peut se faire sur toute la surface de l'image (analyse chimique globale ou cartographie élémentaire de Rayons X) ou de manière ponctuelle (micro-analyse).

Le MEB utilisé dans cette thèse est un modèle S-3500N de Hitachi à pression de vide variable couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) Link-OXFORD® ISI-300, qui a été remplacé par un EDS de type Silicon Drift Detector (SDD) X-Max (20 mm²) d'Oxford. La distance de travail est de 15 mm. Le MEB est équipé d'un détecteur BSE à scintillation du type Robinson et d'une platine porte échantillon motorisée et automatisée.

3. Technique de micro-analyses chimique

3.1 Microsonde électronique (MSE)

Le principe de fonctionnement de la MSE est identique à celui du MEB et permet les mêmes types d'investigations en utilisant les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, et les rayons X permettant de dresser des cartographies élémentaires et des micro-analyses très précises. La MSE est essentiellement dédiée à l'analyse chimique élémentaire des minéraux avec une très bonne précision (environ 100 ppm) qui est liée à *i*) l'utilisation d'un détecteur WDS⁵ et *ii*) à l'utilisation d'étalons⁶ pour lesquels on effectue une acquisition juste avant l'analyse de l'échantillon pour calibrer la machine. Le spectromètre WDS exploite la loi de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$) qui permet de déterminer la longueur d'onde (λ) des rayons X émis par le minéral analysé, connaissant le (d) du crystal monochromateur et son angle (θ). Dans la caractérisation des rejets miniers, la MSE peut être sollicitée dans la détermination précise de la composition chimique élémentaire des phases minérales, qui pourraient être à la source de contaminations environnementales par les éléments toxiques qu'elles contiennent (Cd, As, Ni, Sb, etc.), surtout quand ils sont présents sous forme de traces.

Le MEB et la MSE permettent aujourd'hui, de connaître la structure et la composition des phases minérales avec une haute résolution et précision. Cependant, certains éléments peuvent être en quantité plus basses que la limite de détection permise par ces deux appareils. La microsonde protonique (PIXE) et ionique (SIMS) peuvent alors être sollicitées pour plus de précision par la détection des éléments en quantités extrêmement faibles. Ces outils sont rarement utilisés dans le domaine de la caractérisation des résidus miniers, mais très sollicités dans la recherche des éléments en trace (exploration minière et recherche de métaux précieux, procédés métallurgiques, etc.).

⁵ Certaines Microsondes possèdent jusqu'à quatre spectromètres WDS autour de la colonne électronique pour exploiter toutes les longueurs d'onde sans devoir changer le cristal analyseur.

⁶ Éléments purs : oxydes, sulfures ou fluorures monocristallins

3.2 Microsonde protonique (PIXE: Particle induced X-ray emission)

Le principe de fonctionnement de la PIXE est identique au MEB avec la seule différence que le faisceau primaire est constitué d'un flux de protons qui provoque l'émission de rayons X en contact avec le minéral. Les bons rendements d'émission X induits par un faisceau de protons (3 MeV) permettent d'augmenter la sensibilité des analyses EDS. La limite de détection de la technique sur une diode Si(Li) est de l'ordre de 0,1 à 50 ppm selon les éléments chimiques.

3.3 Microsonde ionique (SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry)

La SIMS, contrairement aux techniques citées plus haut, permet des analyses plus variées comme le degré d'oxydation des éléments à valence variable ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), les rapports isotopiques dans le minéral et les éléments légers jusqu'à l'hydrogène. L'échantillon est bombardé par un faisceau d'ion (Ar^+ , O_2^+ , Cs^+ et Ga^+) qui provoque la pulvérisation de la surface de l'échantillon et l'arrachement d'ions secondaires mono ou polyatomiques caractéristiques de sa composition chimique. Ils sont accélérés puis analysés par un spectromètre de masse. Le pouvoir de pénétration du faisceau ionique est plus important que celui d'un faisceau d'électrons, ce qui permet des analyses du minéral en profondeur (profile). La SIMS est capable de reproduire, par projection ionique, l'image de la distribution chimique élémentaire de la surface de l'échantillon et permet une analyse semi-quantitative d'un élément cible avec une sensibilité allant jusqu'au ppb.

3.4 - Autres techniques

Il existe d'autres techniques d'analyses chimiques ponctuelles très précises (quelques détails sont donnés au Tableau 1), comme:

LIBS (ou LIPS, Laser-induced breakdown (ou Plasma) spectroscopy): la technique consiste à créer, à l'aide d'un faisceau Laser, un plasma sur la surface du matériau, puis à mesurer la lumière émise. Pour connaître la composition chimique de l'échantillon, on analyse à l'aide d'un spectromètre, les raies caractéristiques suite à la désexcitation des ions fortement excités dans le plasma.

LA-ICP-MS (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry): la surface du minérale est bombardée par un faisceau Laser et la matière arrachée est entraînée dans un flux d'argon vers un spectromètre de masse. Tous les éléments du Tableau périodique peuvent être analysés avec une précision qui peut atteindre le ppb (voire ppt).

GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry): la surface de l'échantillon est vaporisée par un plasma d'argon. La matière arrachée est analysée par un spectromètre de masse pour la détermination des éléments chimiques qui la constituent.

SXRF : analyse de la fluorescence X dans un synchrotron

Les différentes techniques citées plus hauts, ne sont pas toutes capables, séparées ou réunies, de répondre à toutes les questions que la problématique environnementale pourrait soulever. La DRX n'est pas capable d'identifier et de quantifier les minéraux amorphes qui sont

généralement des minéraux de précipitations secondaires (sulfates, oxy-hydroxydes) dans le cas des rejets miniers oxydés. Certains de ces minéraux ne peuvent pas être identifiés non plus en microscopie optique à cause de leur finesse et parfois du manque des propriétés optiques nécessaires à leur identification (concrétion autour des minéraux primaires). Pour la caractérisation de ces minéraux secondaires, on fait appel à quelques techniques spécifiques, comme certaines décrites ci-dessous.

4. Techniques d'étude des minéraux secondaires

4.1 Spectrométrie vibrationnelle : FTIR et Raman

Quand les minéraux sont soumis à un rayonnement Laser (Raman) ou infrarouge (FTIR), ils en absorbent une partie selon les fréquences de vibration des groupements fonctionnels (CO_3^{2-} , OH , CO , Si-O-Si , ...) de leur structure cristalline. Les photons absorbés apportent l'énergie nécessaire à la vibration des liaisons atomiques dont la longueur d'onde sera absente (FTIR) ou décalée (Raman) du faisceau sortant de l'échantillon. L'analyse du spectre du rayonnement réfléchi (d'absorption ou de diffusion) indique les groupements fonctionnels présents dans l'échantillon et permet l'identification du minéral. On distingue la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectrométrie Raman qui utilisent respectivement un rayon incident infrarouge et un rayon Laser. L'inconvénient majeur des deux méthodes est le manque de bases de données des spectres de références pour les minéraux. La spectroscopie Raman peut être utilisée sur un microscope optique qui permet la focalisation du rayon Laser sur l'échantillon. La Société Française de Minéralogie et Cristallographie met à disposition de la communauté scientifique une base de données de spectres Raman qui permettent l'identification de plusieurs minéraux comme les silicates, oxydes, sulfures métalliques, carbonates, phosphates, et sulfates.

4.2 Méthodes d'analyses thermiques : ATD-ATG

Ces techniques consistent à observer les changements dans un échantillon solide en le soumettant à une augmentation de température. L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à comparer la température de l'échantillon avec un témoin inerte en mesurant les changements dans l'échantillon qui peuvent produire de la chaleur (exothermique) ou l'absorber (endothermique). L'analyse thermogravimétrie (ATG) consiste à mesurer les changements de masse de l'échantillon. Les changements dans l'échantillon peuvent résulter de phénomènes de décomposition (carbonates), de volatilisation (perte d'eau), d'oxydation et autres. Ces techniques permettent l'identification et la quantification des phases minérales après interprétation des phénomènes endothermiques, exothermiques et changement de masses enregistrés à des températures caractéristiques.

4.3 Microscope électronique à transmission (MET)

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à transmission (MET) est identique à celui du MEB, sauf que l'échantillon doit être de très faible épaisseur (0,5 à 1 μm). Les images sont obtenues par transmission des électrons et leur cartographie sur un écran cathodique. Le MET fournit des informations d'ordre chimique et cristallographiques

pour l'identification minéralogique, particulièrement adapté pour identifier des minéraux secondaires dans les rejets miniers oxydés.

4.4 Modélisation géochimique

La modélisation géochimique à l'aide de logiciels informatiques spécifiques (VMINTEQ, JCHESS, PHREEQC) peut renseigner sur la précipitation des minéraux en fonction des données géochimiques des effluents du drainage minier acide. Les logiciels calculent les indices de saturations des minéraux susceptibles de précipiter et qui peuvent être d'une grande utilité aux études minéralogiques par microscopie optique et électronique et par DRX.

5. Étude de surfaces et de la spéciation des éléments chimiques

La réactivité d'un minéral est liée à son état de surface qui contrôle les mécanismes de sa dissolution et de sorption des éléments chimiques. Plusieurs techniques sont disponibles pour la caractérisation de la surface des minéraux et permettent de connaître sa composition, sa morphologie, son état d'altération et les liaisons chimiques qu'elle peut engager.

5.1 Spectroscopie Mössbauer

L'effet Mössbauer consiste en l'émission sans recul et l'absorption raisonnée des rayons γ dans les solides. Un rayon γ qui est produit par la désexcitation d'un noyau émetteur (isotope) est absorbé par l'échantillon renfermant les noyaux du même isotope. La technique permet de connaître la structure cristallographique de l'échantillon et ses propriétés magnétiques, l'état de valence des atomes cibles (degré d'oxydation), les liaisons qu'ils forment avec les atomes voisins et leurs positions dans un réseau cristallin. Elle est cependant limitée à l'étude d'un certain nombre d'isotopes cibles, généralement le Fe, l'Sn, et l'Au. La Mössbauer est particulièrement adaptée à l'étude des minéraux de fer et renseigne sur le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et la substitution du fer par d'autres éléments (par l'Al dans les bauxites par exemple). La Mössbauer peut aider à l'étude qualitative des minéraux de précipitation secondaires dans le cas du drainage minier comme les oxy-hydroxydes de fer. L'étude de ces minéraux s'avère parfois extrêmement difficile par d'autres techniques à cause de leur faible cristallinité et leur forme en agrégat ou concrétion d'épaisseur nano à micrométrique pouvant contenir des métaux lourds. Simmons et Leidheiser (1976) répertorient les principaux paramètres Mössbauer des oxy-hydroxydes de fer.

5.2 X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS)

L'XPS est un outil d'étude de la surface des matériaux solides. L'échantillon est irradié sous vide poussé par des rayons X qui y pénètrent et interagissent avec ses atomes. L'échantillon émet des photoélectrons qui proviennent (sans perte d'énergie) de l'extrême surface avec une énergie cinétique d'émission reliée à leur énergie de liaison qui varie en fonction de la nature, de l'environnement chimique et du degré d'oxydation de l'atome émetteur. Les photoélectrons détectés sont analysés *i*) en énergie pour l'identification élémentaire sauf (H et He), la nature des liaisons et le degré d'oxydation de la plupart des éléments, et *ii*) en nombre pour la quantification élémentaire avec une limite de détection de 1000 ppm et une résolution spatiale de 1 à 3 nm. La technique peut être utilisée pour l'étude de l'état

d'oxydation des sulfures. L'étude de surface peut aussi se faire par spectrométrie Auger qui possède une limite de détection de 100 ppm et une résolution spatiale de quelques nanomètres.

5.3 Time of Flight Secondary Ions Mass Spectrometry (ToF-SIMS)

Le principe de fonctionnement de la ToF-SIMS est le même que la SIMS, sauf qu'ici, l'échantillon est bombardée très légèrement par le faisceau ionique pour avoir une caractérisation de l'extrême surface (les premières monocouches du matériel).

5.4 Time of Flight Laser Ionisation Mass Spectrometry (ToF-LIMS)

La ToF-LIMS est une autre variante pour l'étude de surface qui utilise deux faisceaux Laser au lieu d'un faisceau ionique. Le premier faisceau est envoyé perpendiculairement sur l'échantillon et procède à l'ablation de la surface (évaporation de la matière) et le deuxième faisceau est envoyé parallèlement à sa surface et sert à ioniser les éléments chimiques qui seront accélérés puis analysés par un spectromètre de masse. La technique permet de faire de l'imagerie chimique élémentaire de surfaces avec une résolution spatiale d'environ 0,1 μm .

5.5 Techniques d'études par synchrotron (XANES-EXAFS)

Ces techniques spectrométriques d'absorption des rayons X nécessitent un accélérateur d'électrons synchrotron et sont très peu répandues. Elles sont de loin, les plus précises pour déterminer la spéciation (état d'oxydation) et le mode de fixation des métaux aux minéraux. La technique consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau de rayon X très puissant généré dans un synchrotron. Lorsque le rayonnement X correspond à l'énergie de transition d'un électron depuis un niveau du cœur de l'atome vers un niveau du continuum, on observe un seuil d'absorption correspondant à l'éjection d'un électron. La région proche du maximum d'absorption est celle du XANES et est caractéristique de l'état électronique de l'élément. S'étendant sur plusieurs centaines d'électron-volts après le seuil, des oscillations sont observées, correspondant à la région de l'EXAFS. Ces oscillations contiennent des informations sur la distance entre l'atome excité et ses premiers voisins dans l'échantillon, ainsi que sur la nature de ces premiers voisins. Contrairement à des méthodes telles que la diffraction de rayons (DRX) qui nécessitent une structure régulière du matériau, la spectroscopie EXAFS est applicable dans tout type de milieu : solide, liquide et gaz.

6. Outils de quantifications minéralogiques basés sur l'Analyse d'Image (AI) par microscopie électronique

La quantification minéralogique basée sur la microscopie électronique tire son avantage de l'acquisition automatique des images par électrons rétrodiffusés (BSE) ou cartographie élémentaires par rayons X. Il existe deux systèmes commerciaux qui sont le QemScan et MLA dédiés à la caractérisation minéralogique est surtout au degré de libération des minéraux d'intérêt économique. Il existe une autre approche développée par Mermillod-Blondin (2005) et qui est similaire aux deux systèmes commerciaux.

6.1 Cartographie X : acquisition des images en EDS

En combinant le mode balayage du MEB à l'analyse spectrale des rayons X de chaque pixel, on peut tracer des images qui représentent la répartition des éléments chimiques dans un échantillon. La sélection des éléments chimiques d'intérêt est guidée par les analyses chimiques totales obtenues par ICP ou XRF. Les différentes cartes X élémentaires combinées entre elles permettent la reconstitution des phases minérales et leur quantification. Ce genre de traitement nécessite une connaissance préalable et exacte des phases minérales pour décider quelles combinaisons élémentaires choisir et qui soient représentatives de la minéralogie de l'échantillon. L'utilisateur intervient pour le paramétrage initial et l'examen critique des résultats. Une quantification adéquate et statistiquement représentatifs est assurée par l'acquisition de cartes X sur plusieurs plages. Les coûts d'opération peuvent donc être élevés et parfois, les résultats peu précis. En effet, il faut que tous les minéraux puissent être discriminés par une combinaison unique d'éléments chimiques. Cependant, pour des phases minérales qui possèdent exactement les mêmes éléments chimiques, la discrimination peut se faire en fonction de l'intensité du pixel (teinte de gris) qui est en rapport avec la concentration de l'élément dans le minéral.

6.2 QEMSCAN (Quantitative evaluation of mineralogy by scanning electron microscopy)

QemScan® est un système d'analyse minéralogique commercial développé par l'Australian Commonwealth Scientific and Research Organisation (CSIRO). C'est le premier système d'analyse minéralogique automatique développé pour l'industrie minière. Il est largement utilisé pour l'étude des minerais et les produits de broyage pour l'optimisation des procédés minéralurgiques dans l'industrie minière. Les informations fournies par le système sont d'ordre quantitatif et concernent aussi le degré de libération des minéraux avec un bon degré de précision. Le système standard est basé sur un MEB avec quatre détecteurs EDS qui réalisent l'acquisition automatique des images en BSE. À chaque pixel de l'image correspond une analyse spectrale des rayons X qui sera comparée à une base de données pour l'identification minéralogique. Le système peut traiter jusqu'à 10000 particules par heure en mode BSE et 2000 particules par heure en mode analyse ponctuelle (Rayons X).

6.3 - MLA (Mineral Liberation Analysis)

MLA est un système concurrentiel à QemScan® développé en 1997 par le Julius Kruttschnitt Mineral Research Center, (JKtech, Australie). Il est surtout orienté pour l'étude de la libération des minéraux pour l'amélioration des circuits de traitement et l'optimisation de la récupération des minerais. Le système fournit un certain nombre d'information comme la distribution granulométrique et chimique des éléments dans les minéraux, les associations minéralogiques, le degré de libération des minéraux, ainsi que leur identification et quantification. Le système est basé sur un MEB équipé d'un ou deux détecteurs EDS et permet l'acquisition d'image BSE de haute résolution de manière rapide et automatique. Les différents grains sur les images sont isolés par analyse d'image en fonction de leur teinte de gris (basée nombre atomique moyen du minéral) puis une micro-analyse identifie chaque grain par comparaison avec une base de donné. Quand deux minéraux possèdent une teinte de gris très voisine (ex pentlandite-chalcopyrite, pyrite-willemite), une cartographie X de ces

grains est faite puis enregistrée avec l'image BSE pour leur segmentation et ensuite leur quantification. Le système opère de manière automatique et est capable d'analyser une dizaine d'échantillons par jour.

6.4 MEB-EDS-AI et SEMIAD

Cette technique développée par Mermillod-Blondin (2005), est basée comme les deux précédentes, sur l'acquisition et le traitement automatique d'images sur un MEB en mode électrons rétrodiffusés (BSE). Après le seuillage⁷, tous les grains sont analysés à leur centre, par l'EDS pour en connaître la composition chimique. Toutes les analyses sont stockées dans un fichier de données puis traitées par le programme SEMIAD hors acquisition. Les résultats obtenus concernent, entre autres, la distribution granulométrique de l'échantillon et la quantification minéralogique globale. La technique a été validée sur trois échantillons qui ont été fabriqués par un mélange de cinq minéraux relativement purs. Chaque mélange a été caractérisé par DRX, calcul minéralogique, granulométrie Laser, et masse volumique pour connaître avec précision la composition minéralogique globale. Les résultats donnés par la méthode SEMIAD sont relativement bons pour la caractérisation des trois mélanges standards mais pas assez précis sur un vrai résidu minier qui se caractérise par une plus grande diversité minéralogique et une large distribution granulométrique. Pour cette dernière, les grains en dessous de 10 μm ne sont pas représentés suite au traitement informatique (érosion-dilatation), ni les particules grossières (150 -250 μm) suite à une correction du logiciel (pour le diamètre de la particule).

7. Sommaire

La nature très complexe des sites miniers, de leur état environnemental et de l'âge de leurs résidus, rendent difficile l'utilisation d'une combinaison typique de méthodes analytiques. Le choix des techniques se fait en fonction des objectifs visés où l'opérateur, aidé par le scientifique, doit s'orienter en fonction de l'information recherchée. Le Tableau 2 présente un outil d'aide au choix des techniques de caractérisation en fonction des objectifs visés. Les techniques de caractérisations physiques, chimiques et minéralogiques doivent être choisies et coordonnées pour se compléter l'une l'autre.

⁷ Extraction des contours des minéraux sur une image.

Tableau 2 : Outil aidant au choix des techniques de caractérisation en fonction de l'information recherchée (Bouzahzah 2008)

		ICP-AES	ICP-MS	XRF	SXRF	Fournaise à induction	MO	MEB (EDS)	MET (EDS)	DRX	MSE (WDS)	PIXE	SIMS	LA-ICP-MS	LIBP (LIPS)	GDMS	XPS	Tof-SIMS	Tof-LIMS	AES	XAFS	Möss	FTIR	Raman	ATD & ATG
Identification minéralogique							x	x	x	x	x	x										x	x	x	x
Quantification minéralogique							x	x	x	x ¹	x	x										x	x	x	x
Chimie globale		x	x	x		x		x ³	x ³		x ³														
Spéciation et mobilité													x				x	x	x		x	x			
Étude de surface								x	x								x	x	x	x	x	x			
Analyse en profondeur												x	x	x											
Micro-analyse	10000ppm							x ¹	x ¹																
	500-50 ppm										x						x			x		x			
	Quelques ppm					x						x	x ¹	x	x			x	x						
	ppb-ppt												x	x		x									
Minéraux amorphe								x													x	x	x	x	x
Imagerie					x	x	x	x		x	x	x	x	x				x	x	x				x	
Échantillon solide		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Échantillon liquide		x	x	x	x			x ²							x								x	x	
Coût	bas	x	x	x	x	x	x	x		x				x										x	
	élevée										x				x	x	x	x	x					x	
	très élevé											x	x									x			
Disponibilité	accessible	x	x	x		x	x	x	x	x	x			x									x	x	x
	rare											x	x		x		x	x	x	x					
	très rare				x											x					x	x			

*1 : analyse semi-quantitative, *2 : uniquement avec un microscope électronique environnemental, *3 : quand l'intégration du spectre se fait sur toute la surface.

ANNEXE 2 : TABLEAUX DES RÉACTIVITÉS DES SILICATES DE PAKTUNC (1999a)

Tableau 1 – Maximum neutralization capacity of some minerals

Table 3.1. Maximum neutralization capacity of some minerals^a

Neutralizing mineral	Formula	Moles needed to neutralize 1 mol sulfuric acid ($n_{M,i}$)
Calcite	CaCO_3	1
Dolomite	$\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3$	1
Ankerite	$\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.3}\text{CO}_3$	1.25
Chlorite	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	0.125
Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0.2
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	0.67
Olivine (Fo ₁₀₀)	Mg_2SiO_4	0.5
Hornblende	$\text{Ca}_{1.7}\text{Mg}_{3.5}\text{Fe}_{1.3}\text{Al}_{1.3}\text{Si}_7\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	0.11
K-feldspar	KAlSi_3O_8	0.5
Plagioclase (An ₀)	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	0.5
Plagioclase (An ₁₀₀)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	0.25
Goethite	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	0.67
Brucite	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	1
Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.67

^a It is assumed that mineral dissolves completely in solution and not accompanied by precipitation of secondary phases.

Tableau 2 – Taux de dissolution de différents minéraux neutralisation à pH 2 et 5 (Paktunc 1999a)

Table 3.2. Dissolution rates of various neutralizing minerals at pH 2 and 5.

Neutralizing mineral	@ pH = 2	R (mol cm ⁻² s ⁻¹) @ pH = 5	Reference ^a
Quartz		4.07E-18	1
K-feldspar	1.58E-15	3.16E-17 – 2.51E-16	1, 2
Plagioclase (An ₀)	3.16E-15 – 2.51E-16	1.00E-16 – 7.94E-17	2, 3
Plagioclase (An ₂₀)	4.79E-16	1.00E-16	4, 5
Plagioclase (An ₄₀)	1.00E-14 – 9.12E-16	1.58E-16 – 5.01E-16	2, 5
Plagioclase (An ₆₀)	1.74E-15		5
Plagioclase (An ₈₀)	2.00E-13 – 3.31E-15	1.58E-15	2, 5
Plagioclase (An ₁₀₀)	7.08E-10 – 1.00E-11	1.00E-12 – 2.82E-13	1, 2
Muscovite	5.01E-17	3.16E-17 – 8.51E-18	1
Biotite	1.70E-15 – 5.01E-16	2.75E-16 – 8.91E-17	6
Phlogopite		3.80E-17	7
Chlorite		3.00E-17	7
Olivine (Fo ₀)	3.98E-11	3.80E-11 – 4.60E-12	8, 9
Olivine (Fo ₉₃)	1.02E-12	8.32E-14 – 1.86E-13	10
Olivine (Fo ₁₀₀)	1.00E-12 – 1.58E-13		9, 10
Augite	5.62E-14	1.00E-16 – 1.58E-15	11
Diopside	1.00E-14 – 6.31E-13	7.94E-15 – 3.16E-15	1, 11
Enstatite	6.31E-15 – 2.00E-14	1.00E-16 – 1.00E-14	1, 11
Hornblende	5.62E-13	6.31E-16 – 5.01E-15	3, 11
Glaucophan	1.58E-12	1.58E-14	11
Jadeite	1.00E-12	5.01E-14	11
Spodumene	3.16E-10	1.78E-12	11
Anthophyllite	1.00E-17	1.00E-18	11
Wollastonite	6.31E-13 – 1.26E-12	1.58E-13 – 1.00E-12	1, 11
Epidote		2.45E-17	1
Nepheline		2.82E-13	1
Kaolinite	2.24E-17 – 1.00E-16	5.25E-18 – 3.55E-17	1, 7
Montmorillonite		4.00E-18	7
Serpentine (antigorite)		1.00E-15	8
Talc		1.00E-16	7
Brucite		6.00E-10	7
Magnetite	8.00E-13		8
Gibbsite		3.00E-17 – 3.55E-16	1, 7
Dolomite	1.12E-09	3.16E-11	13
Calcite	3.16E-07	1.78E-10 – 5.62E-10	12, 14

ANNEXE 3 : EXEMPLES DE RÉCONCILIATIONS MINÉRALOGIQUES

Exemple 1 :

- Informations disponibles
 - La DRX donne l'inventaire des minéraux présents dans l'échantillon et leur semi-quantification
 - La microscopie optique en lumière réfléchie confirme la présence abondante de la pyrite et de l'arsénopyrite. Elle révèle aussi la présence du rutile sous forme de trace
 - La chimie donne la concentration des différents éléments de l'échantillon (Tableau 1 et 2)
 - Les micro-analyses donnent la stœchiométrie des minéraux très indispensables aux calculs minéralogiques et aux tests statiques minéralogiques

- Calculs minéralogiques

La liste des éléments chimiques traceurs pour les calculs minéralogiques des différentes phases minérales et l'ordre des calculs sont donnés au Tableau 3

 - 1) la microscopie confirme que seule l'arsénopyrite est présente comme minéral porteur d'arsenic. Tout l'As est donc converti en arsénopyrite.
 - 2) le soufre restant est converti en pyrite après avoir retranché le soufre lié à l'arsénopyrite. Aucun autre sulfure n'est présent
 - 3) le Ti sert à calculer le rutile
 - 4) le Na est converti en albite car c'est le seul minéral qui en contient
 - 5) le K est converti en muscovite car c'est le seul minéral qui en contient
 - 6) l'Al est converti en chlorite après avoir retranché la quantité d'Al liée à l'albite et à la muscovite
 - 7) le Mg sert à calculer la dolomite après avoir retranché la quantité liée à la chlorite
 - 8) le C est converti en sidérite après avoir retranché la quantité liée à la dolomite
 - 9) le quartz pondère la masse totale à 100% (p/p)

Exemple 2 :

- Informations disponibles
 - La DRX donne l'inventaire des minéraux présents dans l'échantillon et leur semi-quantification
 - La microscopie optique en lumière réfléchie confirme la présence abondante de la pyrite. Elle révèle aussi la présence de l'arsénopyrite et de la chalcopyrite, ainsi que du rutile sous forme de traces ce qui complète la DRX
 - La chimie donne la concentration des différents éléments de l'échantillon (Tableau 1 et 2)
 - Les micro-analyses donnent la stœchiométrie des minéraux très indispensables aux calculs minéralogiques et aux tests statiques minéralogiques

- Calculs minéralogiques

La liste des éléments chimiques traceurs pour les calculs minéralogiques des différentes phases minérales et l'ordre des calculs sont donnés au Tableau 4.

 - 1) la microscopie confirme que seule l'arsénopyrite est présente comme minéral porteur d'arsenic. Tout l'arsenic est donc converti en arsénopyrite
 - 2) la microscopie confirme que seule la chalcopyrite est présente comme minéral porteur du cuivre. Tout le Cu est converti en chalcopyrite
 - 3) le soufre restant est converti en pyrite après avoir retranché le soufre lié à l'arsénopyrite et à la chalcopyrite. Aucun autre sulfure n'est présent
 - 4) le Ti sert à calculer le rutile
 - 5) le K est converti en muscovite car c'est le seul minéral qui en contient
 - 6) le Na sert à calculer l'oligoclase
 - 7) le C est converti en ankérite car c'est le seul minéral qui en contient
 - 8) le Ca est converti en actinolite après avoir retranché la quantité liée à l'oligoclase et à l'ankérite. Pour que le calcul de l'actinolite soit le plus précis possible, il faudrait connaître la stœchiométrie de l'ankérite car la teneur en Ca dans l'ankérite est variable (solution solide ankérite-dolomite)
 - 9) le quartz pondère la masse totale à 100% (p/p)

Exemple 3 :

- Informations disponibles
 - La DRX donne l'inventaire des minéraux présents dans l'échantillon et leur semi-quantification
 - La microscopie optique en lumière réfléchie confirme la présence abondante de la pyrite et de l'arsénopyrite. Elle révèle aussi la présence de la pyrrhotite et de la chalcoppyrite sous forme de traces ce qui complète les informations de la DRX
 - La chimie donne la concentration des différents éléments de l'échantillon (Tableau 1 et 2)
 - Les micro-analyses donnent la stœchiométrie des minéraux très indispensables aux calculs minéralogiques et aux tests statiques minéralogiques

- Calculs minéralogiques

La liste des éléments chimiques traceurs pour le calcul minéralogique des différentes phases minérales et l'ordre des calculs sont donnés au Tableau 5.

 - 1) la microscopie confirme que seule l'arsénopyrite est présente comme minéral porteur d'arsenic. Tout l'arsenic est donc converti en arsénopyrite
 - 2) la microscopie confirme que seule la chalcoppyrite est présente comme minéral porteur du cuivre. Tout le Cu est donc converti en chalcoppyrite
 - 3) le soufre restant est converti en pyrite et en pyrrhotite après avoir retranché le soufre lié à l'arsénopyrite et à la chalcoppyrite. Le soufre est départagé entre la pyrite et la pyrrhotite selon le ratio obtenu par la DRX (88% pyrite, 12% pyrrhotite)
 - 4) le Na sert à calculer l'albite
 - 5) Les pourcentages de la muscovite et de l'orthose doivent être ajustés de manière à ce que les concentrations de l'Al et du K calculés sur la base de la minéralogie soit identique à celles obtenue par la chimie (ICP et XRF). Cet ajustement est facilement obtenu dans le fichier Excel (Annexe 3)
 - 6) le C est converti en calcite car c'est le seul minéral qui en contient
 - 7) le quartz pondère la masse totale à 100% (p/p)

Tableau 1 – Résultats des analyses chimiques obtenues par ICP-AES et four à induction

	Éléments (% p/p)	Échantillon 1	Échantillon 2	Échantillon 3
ICP-AES	Al	4.86	1.83	1.36
	Ca	5.66	2.10	10.38
	Fe	16.38	5.95	9.03
	Mg	3.10	6.89	0.00
	Na	0.21	0.23	0.22
	Ti	0.16	0.60	0.00
	Zn	0.00	0.01	0.00
	As	1.62	0.33	5.66
	Cu	0.01	0.23	0.17
	S _{total}	10.12	4.33	7.44
Four à induction	S _{total}	10.21	4.31	7.42
	C _{inorganique}	4.60	2.41	3.1

Tableau 2 – Résultats des analyses chimiques obtenues par fluorescence X

Oxydes (% p/p)	Échantillon 1	Échantillon 2	Échantillon 3
SiO ₂	24.9	60.2	48.4
Al ₂ O ₃	10.5	3.5	2.59
Fe ₂ O ₃	23.3	8.55	12.9
MgO	6.4	11.49	0.00
CaO	7.9	2.94	14.55
Na ₂ O	0.3	0.29	0.29
K ₂ O	2.68	0.79	1.09
TiO ₂	0.81	0.99	0.00
P ₂ O ₅	0.01	0.08	0.00
MnO	0.15	0.14	0.00
Cr ₂ O ₃	0.03	0.03	0.00
V ₂ O ₅	0.04	0.05	0.00

Tableau 3 – Composition minéralogique de l'échantillon servant à l'exemple 1 et correction de sa minéralogie

Minéraux	Formules chimiques	Quantification DRX (% p/p)	MO en réflexion	Éléments Traceurs	Ordre de calcul	Correction DRX (% p/p)
Quartz	SiO ₂	6.7			9	11.06
Muscovite	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	20.49		K	5	22.9
Chlorite	(Fe,Mg) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,O)	8.3		Al	6	4.5
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	3.23		Na	4	2.5
Dolomite	Ca _{0.5} Mg _{0.5} (CO ₃) ₂	26		Mg	7	26
Sidérite	FeCO ₃	13.2		C	8	11.7
Pyrite	FeS ₂	21.03	abondant	S*	2	17.56
Arsénoxyrite	FeAsS	1.05	abondant	As	1	3.52
Rutile	TiO ₂	-	traces	Ti	3	0.26
Total		100				100

*S restant après avoir retranché le soufre lié à l'arsénoxyrite

Tableau 4 – Composition minéralogique de l'échantillon servant à l'exemple 2 et correction de sa minéralogie

Minéraux	Formules chimiques	Quantification DRX (% p/p)	MO en réflexion	Éléments Traceurs	Ordre de calcul	Correction DRX (% p/p)
Quartz	SiO ₂	45.63			9	49.41
Muscovite	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	12.35		K	5	6.7
Actinolite	Ca ₂ (Mg,Fe) ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	12.36		Ca	8	9.78
Oligoclase	(Na,Ca)(Si,Al) ₄ O ₈	3.99		Na	6	3.8
Ankérite	Ca _{0.5} (Fe _{0.06} ,Mg _{0.29} ,Mn _{0.15})(CO ₃) ₂	18.27		C	7	20.56
Pyrite	FeS ₂	6.3	abondant	S*	3	7.4
Arsénopyrite	FeAsS		traces	As	1	0.72
Chalcopryrite	CuFeS ₂		traces	Cu	2	0.65
Rutile	TiO ₂	1.1	traces	Ti	4	0.98
Total		100				100

*S restant après avoir retranché le soufre lié à l'arsénopyrite et la chalcopryrite

Tableau 5 – Composition minéralogique de l'échantillon servant à l'exemple 3 et correction de sa minéralogie

Minéraux	Formules chimiques	Quantification DRX (% p/p)	MO en réflexion	Éléments Traceurs	Ordre de calcul	Correction DRX (% p/p)
Quartz	SiO ₂	50.69			7	41.9
Muscovite	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	6.5		K	5	3.5
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	3.2		Na	4	2.5
Orthose	KAlSi ₃ O ₈	2.3		Al	5	3.9
Calcite	CaCO ₃	21.35		C	6	25.9
Pyrrhotite	FeS	1.03	traces	S**	3	1.55
Pyrite	FeS ₂	7.5	abondant	S**	3	7.95
Arsénopyrite	FeAsS	7	abondant	As	1	12.3
Chalcopryrite	CuFeS ₂	0.43	traces	Cu	2	0.52
Total		100				100

**S restant partagé entre la pyrite et la pyrrhotite après avoir retranché le soufre lié à l'arsénopyrite et la chalcopryrite

ANNEXE 4 : FABRICATION DES SECTIONS POLIES

Les observations minéralogiques aux microscopes optiques et électroniques des rejets de concentrateur, toujours en poudre, nécessitent la préparation de sections polies. Le protocole standard de la préparation des sections polies consiste à mélanger le rejet avec une résine Époxy et un durcisseur. Le mélange résine-durcisseur est ajouté à l'échantillon dans un moule en plastique (Figure 1). Le tout est mélangé de manière homogène et laissé reposer pendant 8 heures pour le durcissement de la résine. Après le durcissement, l'échantillon est démoulé, puis poli (Figure 1). Il a été constaté qu'il y se produit une sédimentation des particules minérales les plus grandes et les plus denses au fond de la section polie, alors que les plus petites et plus légères restent en suspension dans la résine (Figure 2) (Mermillod-Blondin 2005). L'autre inconvénient majeur, comme conséquence de cette sédimentation, est l'élimination des minéraux denses, comme l'or, qui se déposent au fond de la SP et sont les premiers à être arrachés pendant les premiers stades de polissage qui sont très agressifs.

Pour remédier à ce problème, un protocole de préparation des sections polies a été développé. Il s'agit d'ajouter du nano-carbone à la résine Epoxy pour la densifier. La Figure 3 montre une coupe longitudinale d'une SP préparée avec le protocole modifié et illustre clairement comment le phénomène de la sédimentation est résolu. L'élimination de la sédimentation des minéraux rend la surface observable de la SP représentative de la minéralogie de l'échantillon. D'autre part, les observations au microscope optique ont montré que la SP préparée avec une résine densifiée montre un très bon poli et une très bonne dispersion spatiale des grains (Figure 4). Une bonne dispersion spatiale des particules minérales (qui ne se touchent pas) permettent de diminuer les traitements informatiques pour les techniques de quantification minéralogiques basées sur l'analyse d'image (Qemscan, MLA et SEMIAD).

Les observations au microscope électronique ont également permis de voir que la résine densifiée est conductrice et qu'il n'est pas nécessaire de métalliser les SP avant les observations au MEB (Figure 5). Et enfin, pour améliorer la conduction des SP sous le protocole modifié, elles sont coulées dans un anneau en cuivre muni d'une rainure interne qui empêche la résine, une fois solidifiée, de glisser en dehors de l'anneau (Figure 6). Ce dernier sert également à calibrer le spectromètre avant chaque série d'analyses (Figure 6).

Une fois que tous les avantages de la nouvelle préparation des SP ont été identifiés et énumérés, il a fallu faire plusieurs essais pour optimiser la quantité minimale de nano-carbone à ajouter pour rendre la résine suffisamment conductrice; et trouver la meilleure procédure pour l'incorporer à la résine sans laisser de grumeaux.

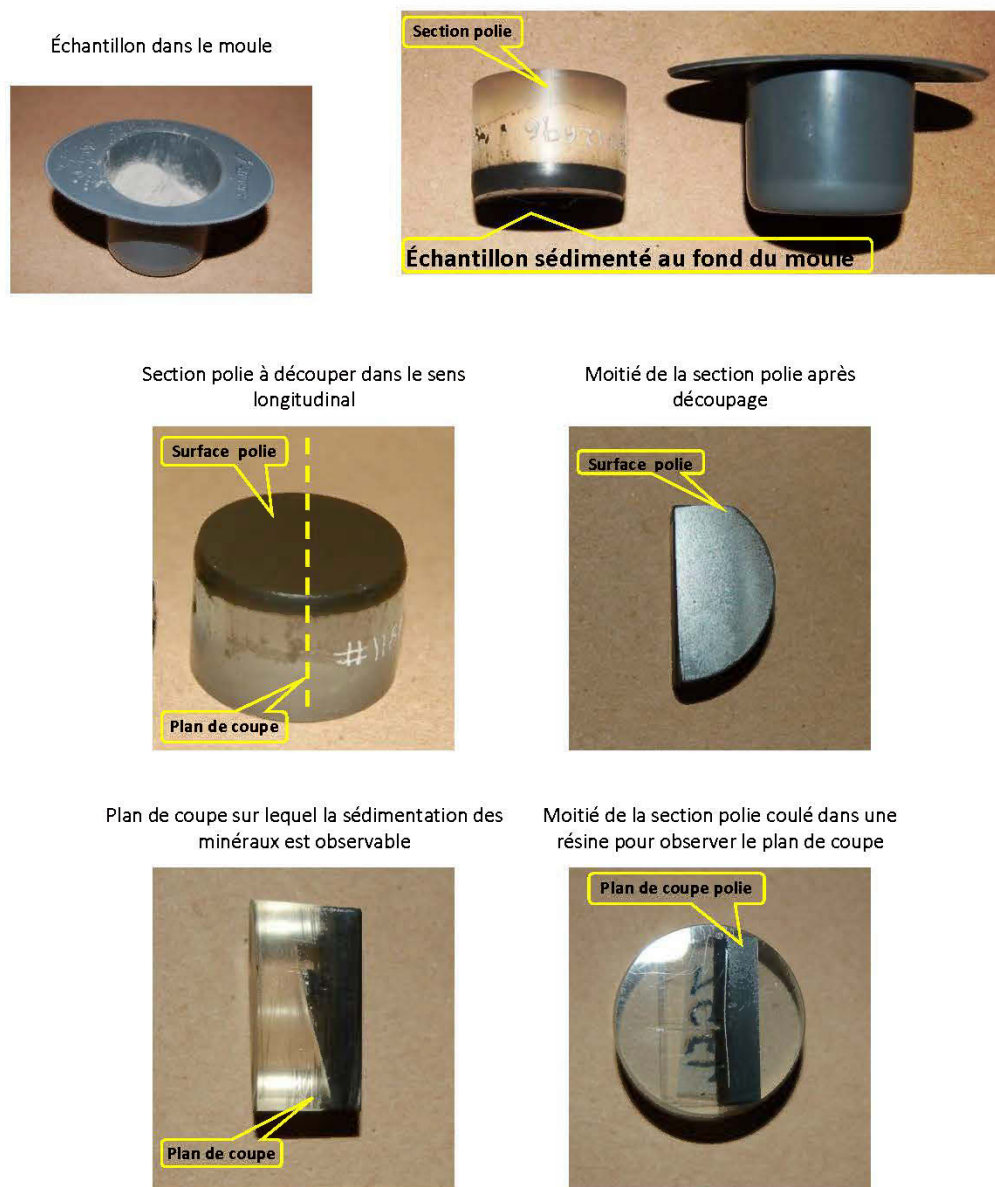


Figure 1 – Préparation d'une section polie pour la mise en évidence de la sédimentation des grains dans une section polie

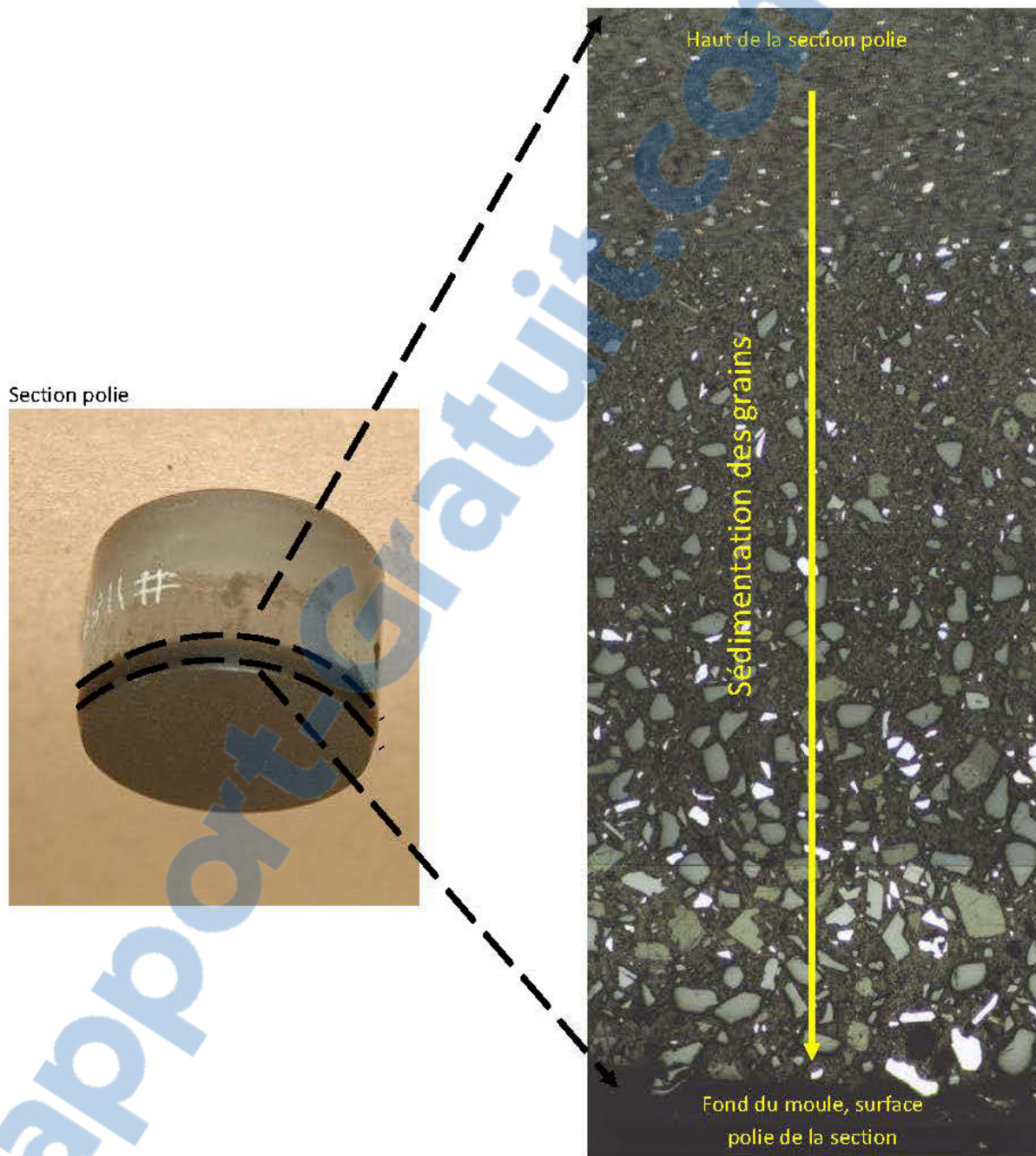


Figure 2 – Mise en évidence de la sédimentation des minéraux dans une section polie

Préparation standard de la section polie :
sédimentation des grains dans le fond de la SP

Préparation améliorée de la section polie avec
ajout du nano-carbone : aucune
sédimentation

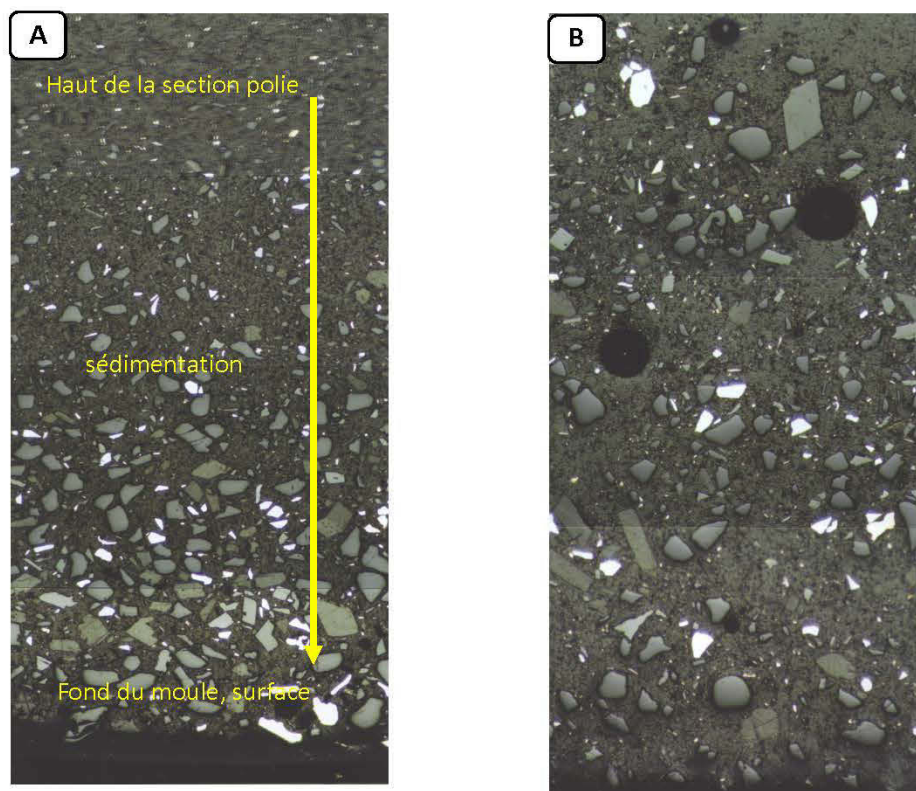


Figure 3 – B) Disparition de la sédimentation des grains dans la SP préparée avec une résine densifiée au nano-carbone

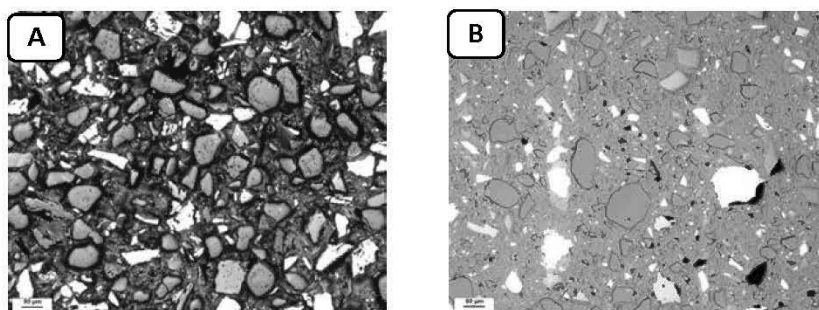


Figure 4 – A) Mauvaise disposition des grains dans une SP préparée sous le protocole standard avec un fort relief autour des grains. B) SP avec une résine mélangée au nano-carbone : très bonne dispersion spatiale et très bon poli avec un relief très faible autour des grains.

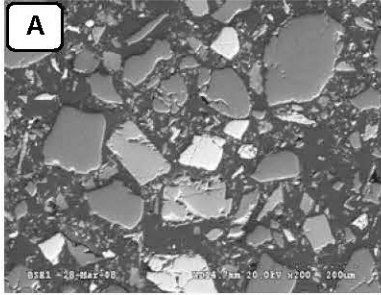

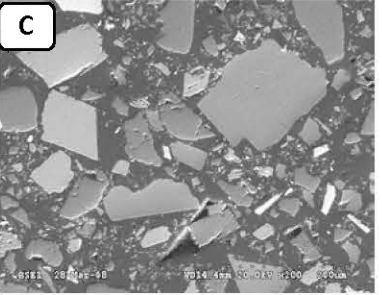
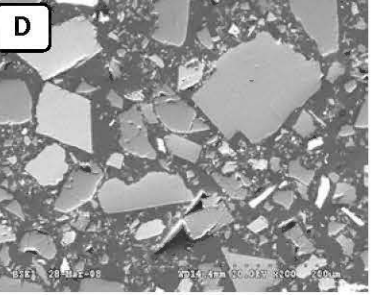
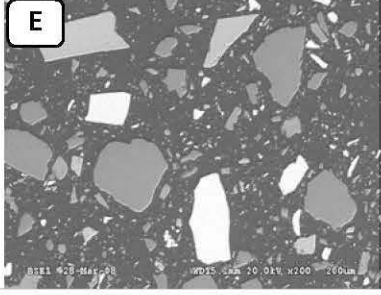
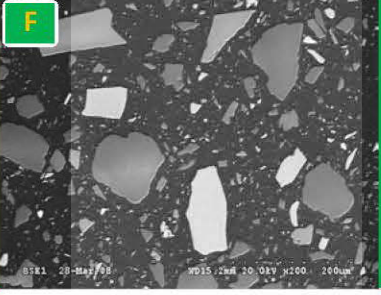
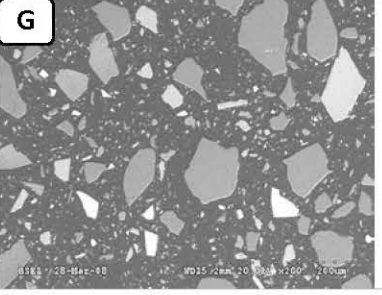
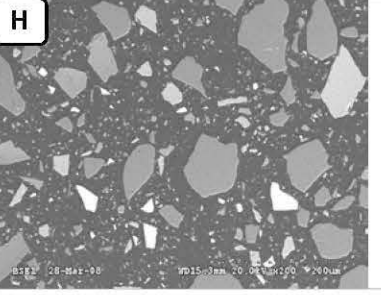
Préparation		Section polie non métallisée		Section polie métallisée	
		Mode VP-SEM (pression à 25 Pa)	Mode SEM (pression < 1Pa)	Mode VP-SEM (pression à 25 Pa)	Mode SEM (pression < 1Pa)
polissage Manuel	Résine seule				
					

Figure 5 – la SP polie préparée sous le protocole modifié (F) présente la meilleure condition de travail au microscope électronique (VP : variable pression)

À éviter

- A, C, E et G car - le spectre EDS d'un minéral donné peut être contaminé par les rayons X provenant des minéraux avoisinant sous les conditions de travail en VP-SEM
 - le polissage est manuel pour A et C, donc une mauvaise dispersion spatiale des particules minérales
- B car la surface de l'échantillon est chargée en électrons sous le mode SEM (vide poussé)
- D car une mauvaise dispersion spatiale des grains même si les conditions d'observation sont optimales (mode SEM : vide poussé garantissant des spectres EDS parfaits)

À considérer

- F et H car offrent une très bonne dispersion spatiale des grains et sous le meilleur mode d'observation en SEM.
- F est offert par le nouveau protocole de la préparation des SP et ne nécessite aucune métallisation offrant ainsi le même résultat que H avec métallisation.

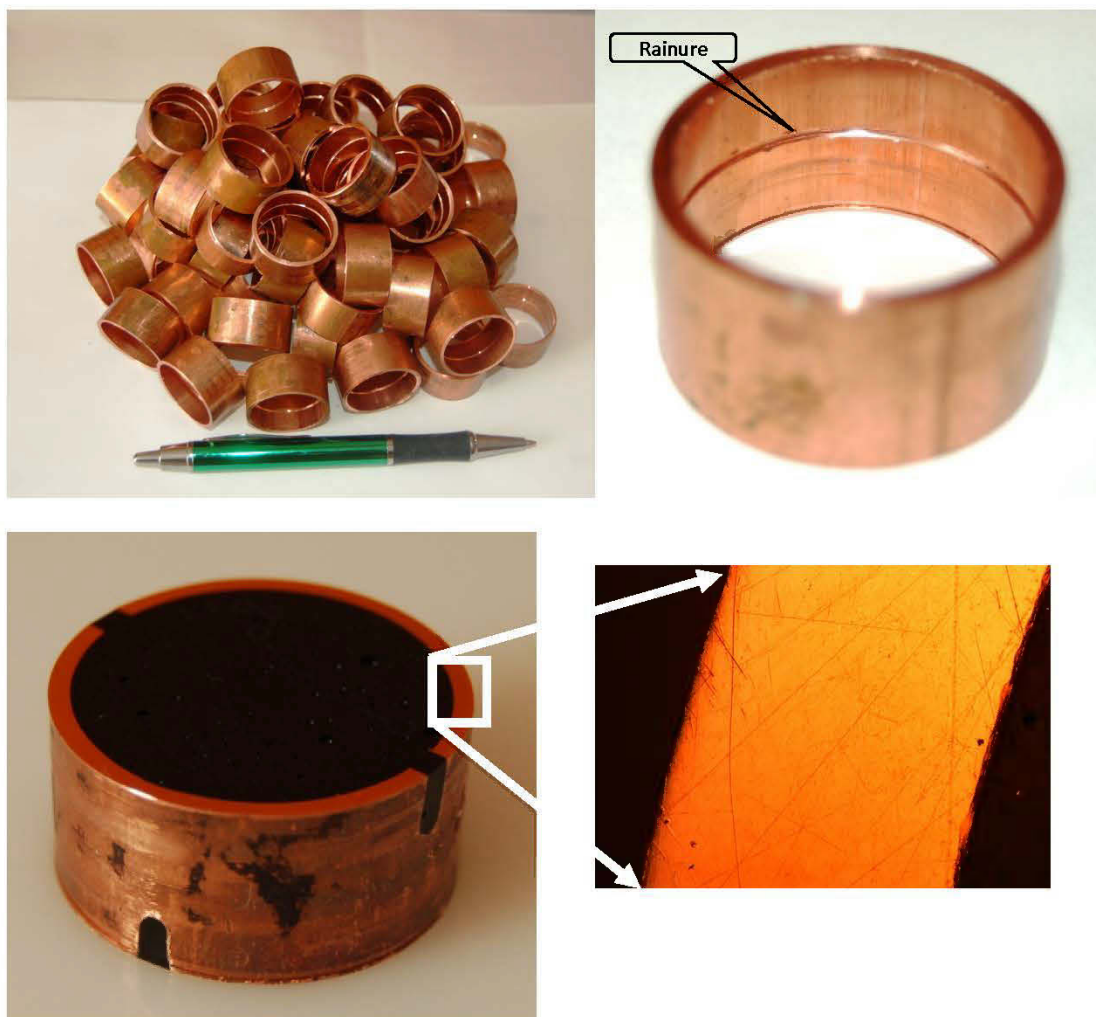


Figure 6 – Montage de la SP dans un anneau de cuivre pour améliorer sa conductivité et faciliter la calibration du spectromètre EDS

ANNEXE 5 : FICHIERS EXCELS

Les deux fichiers sont sur le CD-ROM annexé à la thèse

ANNEXE 6 : PLANS DE CONSTRUCTION DE LA CHAMBRE EN PLEXYGLASSE POUR LES MINI-CELLULES D'ALTÉRATION

