

## **Tables des matières**

REMERCIEMENTS .....	III
TABLES DES MATIÈRES .....	V
LISTE DES FIGURES .....	X
LISTE DES TABLEAUX .....	XVI
RÉSUMÉ .....	XVIII
<b>CHAPITRE I : INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
I.1 PROBLÉMATIQUE .....	1
I.2 GESTION DES RÉSIDUS MINIERES .....	4
I.3 DÉPÔT DE PÂTE DE SURFACE .....	6
I.4 OBJECTIFS DU PROJET ET RÉSULTATS ATTENDUS .....	9
I.5 ORGANISATION DE LA THÈSE .....	11
RÉFÉRENCES .....	13
<b>CHAPITRE II : MISE EN CONTEXTE DE LA THÈSE .....</b>	<b>19</b>
II.1. LITTÉRATURE PERTINENTE .....	19
<i>II.1.1. Dépôt de pâte en surface .....</i>	<i>19</i>
II.1.1.1. Généralités .....	19
II.1.1.2. Propriétés environnementales des résidus miniers en pâte .....	21
II.1.1.3. Cas de la mine de Bulyanhulu .....	29
<i>II.1.2. Utilisation des liants hydrauliques pour la solidification/stabilisation .....</i>	<i>31</i>
II.1.2.1. Comparaison des RMP avec les méthodes classiques de stabilisation/solidification utilisant des liants hydrauliques .....	31
II.1.2.2. Généralités sur les liants .....	32
II.1.2.3. Comportement des métaux lourds dans les matrices cimentaires .....	36
II.1.2.4. Attaque sulfatique .....	38
<i>II.1.3. Modélisation numérique .....</i>	<i>40</i>
II.1.3.1. Généralités .....	40
II.1.3.2. modèles géochimiques .....	40
II.1.3.3. Transport réactif .....	43
II.1.3.4. Exemples d'application aux matériaux cimentaires .....	45
II.2. PRINCIPALES MÉTHODES UTILISÉES .....	49
<i>II.2.1. Porosimétrie à intrusion de Mercure (PIM) .....</i>	<i>49</i>

II.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS).....	51
II.2.3. Spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES).....	53
II.2.4. Potentiel d'acidification et potentiel de neutralisation.....	53
II.2.4. Diffraction au rayon X (DRX).....	54
II.2.5. Mesure de surface spécifique.....	55
II.2.6. Pycnométrie à l'hélium.....	56
II.2.7. Réflectométrie dans le domaine du temps.....	56
II.3. BESOINS EN RECHERCHE.....	57
RÉFÉRENCES.....	59
<b>CHAPITRE III : A LABORATORY STUDY OF THE HYDRO-GEOCHEMICAL BEHAVIOR OF PASTE TAILINGS DISPOSAL.....</b>	<b>72</b>
ABSTRACT.....	72
RESUME.....	73
III.1 INTRODUCTION.....	74
III.2. MATERIALS AND METHODS.....	74
III.2.1 Physical model.....	74
III.2.2 Tailings and paste characteristics.....	75
III.2.3 Experimental tests and analysis.....	76
III.3. RESULTS.....	78
III.3.1 Wetting and drying tests.....	78
III.3.1.1 Water flow.....	78
III.3.1.2. Geochemistry of the collected water.....	81
III.3.2 Post testing characterization.....	82
III.3.2.1 Microstructure characterization.....	83
III.3.2.2 Chemistry of the paste.....	85
III.4. CONCLUSION.....	86
REFERENCES.....	87
<b>CHAPITRE IV : SURFACE PASTE TAILINGS DISPOSAL: LEACHING WATER QUALITY ASSESSMENT.....</b>	<b>90</b>
ABSTRACT.....	90
RÉSUMÉ.....	91
IV.1 INTRODUCTION.....	92
IV.2 LITERATURE REVIEW.....	93
IV.3 MATERIALS AND METHODS.....	94

IV.3.1 <i>The tailings</i> .....	95
IV.3.2 <i>The different disposal configurations</i> .....	96
IV.3.3 <i>Watering and leachate analyses</i> .....	97
IV.4 RESULTS AND DISCUSSION .....	98
IV.4.1 <i>Drainage rates</i> .....	98
IV.4.2 <i>Results of leachate geochemical analyses</i> .....	100
IV.5 CONCLUDING REMARKS AND COMPLEMENTARY WORK.....	111
REFERENCES .....	112
<b>CHAPITRE V : MICROSTRUCTURAL AND GEOCHEMICAL EVOLUTION OF PASTE TAILINGS IN SURFACE DISPOSAL CONDITIONS.....</b>	<b>115</b>
ABSTRACT.....	115
RÉSUMÉ .....	116
V.1 INTRODUCTION.....	117
V.2. MATERIALS AND METHODS.....	119
V.2.1 <i>Experimental program</i> .....	119
V.2.2 <i>Characterisation methods</i> .....	121
V.3.3 <i>The tailings</i> .....	124
V.3. RESULTS .....	125
V.3.1 <i>Summary of column test results</i> .....	125
V.3.2 <i>Characterisation of the reference samples</i> .....	127
V.3.3 <i>Post-testing characterisation of the column samples</i> .....	130
V.4. ANALYSIS AND DISCUSSION.....	139
V.5. CONCLUSION .....	142
ACKNOWLEDGMENTS.....	142
REFERENCES .....	143
<b>CHAPITRE VI : LABORATORY STUDY OF SURFACE PASTE DISPOSAL FOR SULPHIDIC TAILINGS: PHYSICAL MODEL TESTING.....</b>	<b>149</b>
ABSTRACT.....	149
RÉSUMÉ .....	150
VI.1. INTRODUCTION.....	152
VI.2. MATERIALS, METHODS, AND EXPERIMENTAL PROGRAM.....	154
VI.2.1. <i>The physical model</i> .....	154
VI.2.2. <i>Characterization methods</i> .....	155
VI.2.3. <i>The tailings</i> .....	157

<i>VI.2.4. Paste preparation and deposition</i> .....	158
<i>VI.2.5. Wetting tests</i> .....	159
<i>VI.2.6. Core sampling and paste samples characterisation</i> .....	160
VI.3. RESULTS AND DISCUSSIONS .....	160
<i>VI.3.1. Paste behaviour during deposition</i> .....	160
<i>VI.3.2. Paste behaviour during wetting cycles</i> .....	165
VI.3.2.1. Leaching water chemistry .....	165
VI.3.2.2. Water content .....	168
VI.3.2.3. Surface observations .....	174
<i>VI.3.3. Comparison between the column and physical model testing</i> .....	177
<i>VI.3.4. Characterization before and after weathering</i> .....	178
VI.3.3.1. Characterization of the unleached samples .....	178
VI.3.3.2. Core sampling and visual observation .....	180
VI.3.3.3. Characterization of the core samples .....	181
VI.4. CONCLUSION .....	185
ACKNOWLEDGMENTS .....	187
REFERENCES .....	187
<b>CHAPITRE VII : DISCUSSION SUR LA MODÉLISATION DU COMPORTEMENT HYDROGÉOCHIMIQUE DES DÉPÔTS DE PÂTE EN SURFACE ET MODÉLISATION PRÉLIMINAIRE DE LEUR COMPORTEMENT HYDROGÉOCHIMIQUE</b> .....	<b>190</b>
RÉSUMÉ .....	190
VII.1. INTRODUCTION .....	192
VII.2. DIFFICULTÉS POUR MODÉLISER LES DPS .....	195
VII.3. MODÉLISATION NUMÉRIQUE .....	198
VII.4. MODÈLE CONCEPTUEL .....	200
VII.5. RÉSULTATS DES SIMULATIONS .....	202
VII.6. CONCLUSION.....	208
RÉFÉRENCES .....	209
<b>CHAPITRE VIII : CONCLUSION GÉNÉRALE</b> .....	<b>212</b>
VIII.1. SOMMAIRE.....	212
VIII.2. RÉSUMÉ DES PRINCIPAUX CHAPITRES DE LA THÈSE .....	213
VIII.4. SYNTHÈSE DES RÉSULTATS .....	216
VIII.5. DERNIÈRES REMARQUES.....	218
<b>ANNEXE A : COMPARAISON DES SONDES RTD ET ECHO DANS LES REJETS SULFUREUX.</b> .....	<b>220</b>

<b>ANNEXE B : MÉCANISMES DE RÉTENTION DES MÉTAUX LOURDS EN PHASE SOLIDE : CAS DE LA STABILISATION DES SOLS CONTAMINÉS ET DES DÉCHETS INDUSTRIELS.....</b>	<b>223</b>
<b>ANNEXE C : LES EFFETS D'AMENDEMENTS ALCALINS SUR DES RÉSIDUS MINIERS SULFUREUX ENTREPOSÉS EN SURFACE : CAS DES DÉPÔTS EN PÂTE.....</b>	<b>254</b>
<b>ANNEXE D : RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES.....</b>	<b>291</b>

## Liste des figures

FIGURE I.1. PHOTOGRAPHIES DE DRAINAGE MINIER ACIDE À PROXIMITÉ DE PARCS À RÉSIDUS ABANDONNÉS (ABITIBI-TEMISCAMINGUE, QUÉBEC).....	3
FIGURE I.2. EXEMPLE DE SCHÉMA DE PROCÉDÉ DE FABRICATION DE LA PÂTE POUR UNE MINE UTILISANT LE DÉPÔT DE RÉSIDUS EN PÂTE EN SURFACE ET LE REMBLAI MINIER EN PÂTE CIMENTÉ. ....	9
FIGURE I.3. SCHÉMA DES PRINCIPALES COMPOSANTES PARTIES DE LA PRÉSENTE THÈSE. ....	11
FIGURE II.1. (A) COURBE PIM DES RÉSIDUS SEUL ET EN PÂTE (AVEC 5% DE CIMENT ET APRÈS 28 JOURS DE CURAGE). (B) GRAPHIQUE MONTRANT L'ÉVOLUTION DU COEFFICIENT DE PERMÉABILITÉ PENDANT LE CURAGE DE LA PÂTE (5% DE CIMENT) (BELEM <i>ET AL.</i> , 2001).....	22
FIGURE II.2. (A) ÉVOLUTION DU pH ET(B) DU ZINC RÉSIDUEL DANS LE SOLIDE, POUR PLUSIEURS REMBLAIS SIMULÉS CONSTITUÉS DE PYRITE AVEC DIFFÉRENTS LIANTS (CP10 ET MÉLANGE DE CP10 ET LAITIER) ET AVEC DIFFÉRENTES EAUX DE MÉLANGE (0 : EAU SANS SULFATE ; M : EAU AVEC 10G/L DE SULFATE ET ENRICHIE EN CUIVRE ET ZINC) (D'APRÈS FRIED, 2006). ....	24
FIGURE II.3. ÉVOLUTION DE LA CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE SATURÉE PENDANT LE CURAGE DE RÉSIDUS MINIER EN PÂTE CIMENTÉS ET NON CIMENTÉS. LE LIANT CPSG EST COMPOSÉ DE 20% DE CP <sub>10</sub> ET DE 80% DE LAITIER ; CPFA EST COMPOSÉ DE 70% DE CP <sub>10</sub> ET DE 30 % DE CENDRES VOLANTES (GODBOUT, 2005). ....	25
FIGURE II.4. PHOTOGRAPHIE DU DISPOSITIF DE MESURE DE CONSOMMATION D'OXYGÈNE <i>IN SITU</i> (OUELLET <i>ET AL.</i> , 2006). ....	27
FIGURE II.5. IMAGE MEB BINAIRE DE LA ZONE OXYDÉE D'UNE SURFACE DE RMPC EXPOSÉ À L'AIR. LA POROSITÉ EST EN NOIR ET LES GRAINS EN BLANC. LA ZONE OXYDÉE EST À DROITE DE LA LIGNE NOIRE (OUELLET <i>ET AL.</i> , 2006). ....	27
FIGURE II.6. ÉVOLUTION DU pH DE LA PÂTE, POUR PLUSIEURS ÉCHANTILLONS DE RÉSIDUS EN PÂTE PRÉPARÉS AVEC DIFFÉRENTS AMENDEMENTS (CIMENT, CHAUX, BACTÉRICIDE) ET AVEC UN SLUMP DE 250 MM LORS DU DÉPÔT (VERBURG <i>ET AL.</i> , 2003). NOTE : LE SABLE DE SILICE SERT ICIDE RÉFÉRENCE. ....	28
FIGURE II.7. USINE ET SITE DE DÉPÔT PILOTES SUR LE SITE DE NEVES CORVO (VERBURG <i>ET AL.</i> , 2006).29	
FIGURE II.8. DÉPÔT DE RÉSIDUS MINIER EN PÂTE DE SURFACE, À LA MINE DE BULYANHULU, TANZANIE (PHOTO VINCENT MARTIN). ....	30
FIGURE II.9. STABILITÉ DES DIFFÉRENTES PHASES CIMENTAIRES SELON LE pH (ADAPTÉ DE BENZAAZOUA, 1996).....	35
FIGURE II.10. <i>EFFET DE LA CONCENTRATION EN SULFATES SUR LA RÉSISTANCE EN COMPRESSION UNIAXIALE DE REMBLAIS EN PÂTE FAITS DE CIMENT PORTLAND ET DES RÉSIDUS SULFURÉS APRÈS 28 JOURS DE CURE (D'APRÈS BENZAAZOUA ET AL., 2004A)</i> .....	39
FIGURE II.11. SCHÉMA MONTRANT : (A) LE DIAMÈTRE CRITIQUE $D_{cr}$ (LE DIAMÈTRE DE PORE LE PLUS FRÉQUENT) ; ET (B) LE DIAMÈTRE SEUIL $D_{th}$ (LE PLUS PETIT DIAMÈTRE DE PORES CONNECTÉS) (ALIGIZAKI, 2006). (C) EXEMPLE DE COURBE PIM D'INTRUSION INCRÉMENTALE POUR UN ÉCHANTILLON DE PÂTE. ....	50
FIGURE II.12. INTERACTIONS ENTRE LES ÉLECTRONS DU FAISCEAU PRIMAIRE DU MEB ET LES ATOMES DE L'ÉCHANTILLON (IMAGE WIKIPEDIA). ....	53
FIGURE II.13. SCHÉMA MONTRANT LA COUPE D'UN SITE D'ENTREPOSAGE DE RÉSIDUS MINIER UTILISANT LA TECHNIQUE DES DPS, ET LES DIFFÉRENTS PHÉNOMÈNES PHYSICO-CHIMIQUES S'Y PRODUISANT (AUBERTIN, 2004). ....	58
FIGURE III.1. A) PHOTOGRAPH OF THE EXPERIMENTAL SET-UP, B) DIAGRAM SHOWING THE TDR SENSORS AND TENSIO METERS LAYOUT AND LAYER THICKNESSES. ....	75
FIGURE III.2. VOLUMETRIC WATER CONTENT PROFILES DURING TEST 1 (WETTING AND DRYING). ....	78

FIGURE III.3. VOLUMETRIC WATER CONTENT PROFILES DURING TEST 2 (WETTING AND DRYING).....	79
FIGURE III.4. VOLUMETRIC WATER CONTENT PROFILES DURING TEST 3 (WETTING AND DRYING).....	80
FIGURE III.5. VOLUMETRIC WATER CONTENT IN LAYER 4 DURING THE THREE WETTING/DRYING TESTS.	81
FIGURE III.6. MIP CURVES OF THE PASTE FOR LAYERS 3, 4 AND 5. ....	83
FIGURE III.7. MIP THRESHOLD DIAMETER AND (B) MIP TOTAL POROSITY OF THE SEVEN PASTE LAYERS. .....	83
FIGURE III.8. MIP CURVES OF THE PASTE FOR MIP PORE SIZE BETWEEN 0.001 AND 0.1 $\mu$ M .....	84
FIGURE III.9. SULPHUR SPECIES DISTRIBUTIONS IN THE SEVEN PASTE LAYERS.....	86
FIGURE IV.1. PHOTOS ILLUSTRATING THE SET-UP: (A) THE COLUMNS (B) CRACKS AFTER PASTE DISPOSAL AND (C) SKETCH OF THE SET UP. ....	95
FIGURE IV.2. VOLUME OF LEACHATE COLLECTED AFTER EACH WETTING CYCLE FOR THE COLUMN REF. .....	98
FIGURE IV.3. CUMULATED VOLUME OF LEACHATE COLLECTED AFTER THE 30 WETTING CYCLES IN THE 9 COLUMNS (SEE TABLE IV.2 FOR DETAILS ON THE COLUMN COMPOSITIONS). ....	99
FIGURE IV.4. pH VALUES OF THE LEACHATES COLLECTED AT THE BASE OF THE 9 COLUMNS (SEE TABLE IV.2 FOR DETAILS ON THE COLUMN CONFIGURATIONS). ....	101
FIGURE IV.5. ELECTRICAL CONDUCTIVITY MEASURED IN THE LEACHATES FROM THE DIFFERENT COLUMNS. (SEE TABLE IV.2 FOR DETAILS ON THE COLUMN CONFIGURATIONS) .....	102
FIGURE IV.6. CUMULATED SULPHATE (SO <sub>4</sub> ) IN THE LEACHATE FROM THE DIFFERENT COLUMNS (SEE TABLE IV.2 FOR DETAILS ON THE COLUMN CONFIGURATIONS). ....	104
FIGURE IV.7. CONCENTRATION (A) AND CUMULATIVE AMOUNT (B) OF CA IN THE LEACHATES FOR THE DIFFERENT DISPOSAL CONFIGURATIONS ( $\mu$ G/KG OF TAILINGS). ....	105
FIGURE IV.8 CONCENTRATION (A) AND CUMULATIVE AMOUNT (B) OF MG IN THE LEACHATES FOR THE DIFFERENT DISPOSAL CONFIGURATIONS ( $\mu$ G/KG OF TAILINGS). ....	106
FIGURE IV.9. CONCENTRATION (A) AND CUMULATIVE AMOUNT (B) OF ZN IN THE LEACHATES FOR THE DIFFERENT DISPOSAL CONFIGURATIONS ( $\mu$ G/KG OF TAILINGS). ....	106
FIGURE IV.10. CONCENTRATION (A) AND CUMULATIVE AMOUNT (B) OF CU IN THE LEACHATES FOR THE DIFFERENT DISPOSAL CONFIGURATIONS ( $\mu$ G/KG OF TAILINGS). ....	107
FIGURE IV.11. CONCENTRATION OF VARIOUS ELEMENTS AS A FUNCTION OF THE pH IN THE LEACHATES COLLECTED AT THE BOTTOM OF THE COLUMNS. (SEE TABLE IV.2 FOR DETAILS ON THE COLUMN CONFIGURATIONS).....	108
FIGURE IV.12. OXIDATION-NEUTRALIZATION CURVES FOR THE DIFFERENT DISPOSAL CONFIGURATIONS (A, B, AND C). CLOSE UP OF THE EARLY PARTS FOR CONFIGURATIONS C1, L1, AND REF (D, E)...	110
FIGURE V.1. EXAMPLE OF INCREMENTAL AND CUMULATIVE MIP CURVES AND THE MAIN PARAMETERS DEDUCED: THRESHOLD DIAMETER, CRITICAL DIAMETER, AND TOTAL POROSITY (EXAMPLE SHOWN FOR THE REFERENCE SAMPLE WITH 2 WT.% BINDER AFTER 91 DAYS OF CURING). ....	122
FIGURE V.2. LEACHING TESTS RESULTS: (A) CUMULATED VOLUMES OF COLLECTED LEACHATES, (B) pH OF THE LEACHATES, AND (C) CUMULATED SULPHATE PRODUCTIONS.....	126
FIGURE V.3. (A)TOTAL MIP POROSITY AND (B) THRESHOLD DIAMETER FOR THE REFERENCE SAMPLES AFTER 28 AND 91 DAYS OF CURING. ....	128
FIGURE V.4. SEM-BSE IMAGES OF THE REFERENCE SAMPLES AFTER 28 DAYS OF CURING: UNCEMENTED (A AND B), WITH 1 WT.% CEMENT (C AND D), AND WITH 2 WT.% CEMENT (E AND F). ....	129
FIGURE V.5. (A) PHOTOGRAPH OF CRACKS AND LAYER INTERFACES IN CONFIGURATION C1. THE LAYER INTERFACES ARE REPRESENTED BY DASHED LINES AND THE CRACKS BY DOTTED LINES. THE OTHER WEATHERED ZONES TYPICALLY CORRESPOND TO CRACKS PARALLEL TO THE IMAGE PLAN. (B) PHOTOGRAPH OF A WEATHERED CRACK IN A 1 WT.% CEMENTED LAYER (CONFIGURATION C1). 131	

FIGURE V.6. COMPARISON OF THE THRESHOLD DIAMETERS OF THE REFERENCE SAMPLES AFTER 28 AND 91 DAYS OF CURING, AND THE TYPICAL THRESHOLD DIAMETERS OF THE SAMPLES FROM THE LEACHING COLUMNS. ....	134
FIGURE V.7. (A) MIP INCREMENTAL CURVE OF THE TOP LAYER FROM CONFIGURATION NW-REF AND (B) CORRESPONDING SEM-BSE IMAGE.....	135
FIGURE V.8. SEM-BSE IMAGE OF MATRIX DISSOLUTION IN LAYER 5 OF CONFIGURATION C1 (1 WT.% CEMENT): (A) THE ORIGINAL IMAGE AND (B) THE SAME IMAGE WITH DOTTED ZONES TO DRAW ATTENTION TO THE DISSOLUTION. ....	136
FIGURE V.9. (A) SEM-BSE IMAGE OF A WEATHERED CRACK ZONE, (B) SEM-SE IMAGE OF A SECONDARY MINERAL (CALCIUM SULPHATE) PRECIPITATED IN WEATHERED CRACK ZONE. X-RAY DOT MAPPING OF S (C), Fe (D), AND Ca (E) OF IMAGE (A). (F) BSE IMAGE OF A WEATHERING PROFILE, SHOWING THE WEATHERED ZONE NEAR THE CRACK, AND THE FRESH ZONE. (G) SEM-BSE IMAGES OF A WEATHERED CRACK ZONE COMPARE TO FRESH ZONE BEHIND THE WEATHERED ZONE (H). ....	137
FIGURE VI.1. PHOTOGRAPH ILLUSTRATING THE PHYSICAL MODEL USED IN THIS STUDY.....	154
FIGURE VI.2. DIAGRAM SHOWING THE TIME LINE OF A WETTING/DRYING CYCLE. ....	159
FIGURE VI.3. VOLUMETRIC WATER CONTENT OF THE FIRST DEPOSITED PASTE LAYER, CONTAINING 2 WT.% OF BINDER (IN FULL LINE) AND COMPARISON TO A PASTE LAYER MADE WITH DOYON MINE TAILINGS AND 2 WT.% OF BINDER (IN DOTTED LINE) UNDER THE SAME CONDITIONS (BENZAAZOUA ET AL., 2004B).....	161
FIGURE VI.4. VOLUMETRIC WATER CONTENT IN LAYERS 2, 4, AND 9 DURING LAYER 9 DEPOSITION. ....	162
FIGURE VI.5. VOLUME OF WATER COLLECTED DURING THE DEPOSITION OF THE 9 PASTE LAYERS.....	162
FIGURE VI.6. MEASURED VALUES OF THE pH (A) AND CONDUCTIVITY (B) OF THE LEACHATES COLLECTED DURING THE DEPOSITION OF THE 9 PASTE LAYERS.....	163
FIGURE VI.7. MEASURED VALUES OF pH, Eh, CONDUCTIVITY, AND VOLUME OF LEACHATE AFTER EACH WETTING/DRYING. THE LEACHATE COLLECTED AFTER THE FIRST DAY OF A WETTING/DRYING CYCLE (WHEN AVAILABLE) APPEARS IN DARK. THE LEACHATE COLLECTED AFTER THE SECOND WETTING DAYS APPEARS IN LIGHT-GREY. ....	165
FIGURE VI.8. (A) OXIDATION-NEUTRALIZATION CURVE FOR THE PHYSICAL MODEL. (B) PROJECTION OF THE OXIDATION-NEUTRALIZATION CURVE.....	167
FIGURE VI.9. VOLUMETRIC WATER CONTENT PROFILES DURING THE FIRST WETTING/DRYING CYCLE: (A) DURING THE WETTING PHASE AND (B) DURING THE DRYING PHASE. SEE EXPLANATIONS IN THE TEXT (SUBSECTION VI.3.2.2). ....	169
FIGURE VI.10. VOLUMETRIC WATER CONTENT PROFILES DURING THE THIRD WETTING/DRYING CYCLE: (A) DURING THE WETTING PHASE AND (B) DURING THE DRYING PHASE. SEE EXPLANATIONS IN THE TEXT (SUBSECTION VI.3.2.2). ....	169
FIGURE VI.11. VOLUMETRIC WATER CONTENT PROFILES DURING THE FIFTH WETTING/DRYING CYCLE: (A) DURING THE WETTING PHASE AND (B) DURING THE DRYING PHASE. SEE EXPLANATIONS IN THE TEXT (SUBSECTION VI.3.2.2). ....	170
FIGURE VI.12. VOLUMETRIC WATER CONTENT PROFILES DURING THE SEVENTH WETTING/DRYING CYCLE: (A) DURING THE WETTING PHASE AND (B) DURING THE DRYING PHASE. SEE EXPLANATIONS IN THE TEXT (SUBSECTION VI.3.2.2). ....	170
FIGURE VI.13. VOLUMETRIC WATER CONTENT PROFILES DURING THE NINTH WETTING/DRYING CYCLE: (A) DURING THE WETTING PHASE AND (B) DURING THE DRYING PHASE. SEE EXPLANATIONS IN THE TEXT (SUBSECTION VI.3.2.2). ....	171
FIGURE VI.14. GRAPH SHOWING THE EVOLUTION OF THE WATER CONTENT IN LAYER 9 (TOP LAYER, UNCEMENTED) DURING THE DRYING PHASE FOLLOWING THE DEPOSITION OF LAYER 9 (D9) AND DURING THE DRYING PHASES OF EACH WETTING/DRYING CYCLE (W1 TO W9). ....	173



FIGURE VI.15. GRAPH SHOWING THE EVOLUTION OF THE WATER CONTENT IN LAYER 5 (UNCEMENTED) DURING THE DRYING PHASE FOLLOWING THE DEPOSITION OF LAYER 9 (D9) AND DURING THE DRYING PHASES OF EACH WETTING/DRYING CYCLE (W1 TO W9). .....	173
FIGURE VI.16. GRAPH SHOWING THE EVOLUTION OF THE WATER CONTENT IN LAYER 2 (CEMENTED) DURING THE DRYING PHASE FOLLOWING THE DEPOSITION OF LAYER 9 (D9) AND DURING THE DRYING PHASES OF EACH WETTING/DRYING CYCLE (W1 TO W9). .....	174
FIGURE VI.17. PHOTOGRAPH OF THE SURFACE OF THE TOP LAYER OF THE MODEL, AT THE END OF THE DRYING PERIOD FOLLOWING THE DEPOSITION OF THE NINTH LAYER (D9) AND AT THE END OF THE FIRST (W1), FIFTH (W5), AND NINTH (W9), WETTING DRYING/CYCLES. ....	175
FIGURE VI.18. CRACK INTENSITY FACTOR (CIF) DETERMINED AT THE END OF THE DRYING PERIOD FOLLOWING THE DEPOSITION OF THE NINTH LAYER (D9) AND AT THE END OF EACH WETTING/DRYING CYCLE (W1 TO W9). .....	176
FIGURE VI.19 VOLUME AND PH OF THE LEACHATES COLLECTED AT THE BOTTOM OF THE PHYSICAL MODEL (IN DARK) AND AT THE BOTTOM OF THE COLUMN (IN LIGHT). FOR COMPARISON PURPOSE THE VOLUMES ARE SHOWN IN MILLIMETERS. ....	177
FIGURE VI.20. MIP INCREMENTAL CURVES FOR THE UNLEACHED UNCEMENTED PASTE AND THE UNLEACHED PASTE WITH 2 WT. % CEMENT AFTER 28 DAYS OF CURING. ....	179
FIGURE VI.21. (A) STRAIN (DUE TO CONSOLIDATION) OF THE PASTE, AFTER 7 DAYS, FOR PASTE SAMPLES PREPARED WITH 0, 0.5, 1, AND 2WT. % OF CEMENT AND (B) AND PH OF THE CORRESPONDING DRAINAGE WATER. ....	180
FIGURE VI.22. PHOTOGRAPHS OF CORE SAMPLES COLLECTED FROM THE PHYSICAL MODEL: (A) PART OF A CORE SAMPLE, (B) PART OF A CORE SAMPLE SHOWING A PREFERENTIAL OXIDATION PATHWAY, AND (C) PART OF A CORE SAMPLE LOCATED NEAR THE TOP OF MODEL (OXIDIZED ZONE). THE DIAMETER OF A CORE SAMPLE IS 5 CM. ....	180
FIGURE VI.23. PROPORTION OF Ca (A), SULPHATE-SULPHUR (B), Cu (C), AND Zn (D) IN THE CORE SAMPLES. THE VALUES OF THE UNLEACHED SAMPLES AFTER 28 DAYS CURING ARE SHOWN IN BOLD LINES. ....	182
FIGURE VI.24. NEUTRALIZATION POTENTIAL IN THE CORE SAMPLES. THE VALUES OF THE UNLEACHED SAMPLES AFTER 28 DAYS OF CURING ARE SHOWN IN BOLD LINE. ....	183
FIGURE VI.25. MIP CURVES FROM UNLEACHED SAMPLES (REFERENCE) AND SAMPLES FROM THE PHYSICAL MODEL (CORE), FOR UNCEMENTED PASTE (A) AND 2WT. % CEMENTED PASTE (B). ....	184
FIGURE VII.1. SCHÉMA DU MODÈLE CONCEPTUEL MONTRANT LES FRACTURES DE DESSICCATION, LE PROFIL DE TENEUR EN EAU, LE MODÈLE DU NOYAU RÉACTIF (« SHRINKING CORE MODEL ») ET LE MAILLAGE (MOLSON <i>ET AL.</i> , 2006). ....	193
FIGURE VII.2. SCHÉMA DU DEUXIÈME MODÈLE CONCEPTUEL QUI REPRÉSENTE DES REJETS ENTREPOSÉS SUR UN MILIEU FRACTURÉ (MOLSON <i>ET AL.</i> , 2006). ....	194
FIGURE VII.3. SCHÉMA DU MODÈLE AVEC L'EMPLACEMENT DES FRACTURES DANS LES SIMULATIONS 2 ET 4 (EN ROUGE) ET DÉTAIL DU MAILLAGE. ....	201
FIGURE VII.4. RÉSULTATS DE LA SIMULATION 1 POUR DES TEMPS DE 0.1, 1 ET 2 AN, EN TERMES DE PH, CONCENTRATION EN O <sub>2</sub> DANS L'EAU, RAYON DES GRAINS DE SULFURE, ET CONCENTRATION EN SO <sub>4</sub> . ....	204
FIGURE VII.5. RÉSULTATS DE LA SIMULATION 2 POUR DES TEMPS DE 0.1, 1 ET 2 AN, EN TERMES DE PH, CONCENTRATION EN O <sub>2</sub> DANS L'EAU, RAYON DES GRAINS DE SULFURE, ET CONCENTRATION EN SO <sub>4</sub> . ....	205
FIGURE VII.6. RÉSULTATS DE LA SIMULATION 3 POUR DES TEMPS DE 0.1, 1 ET 2 AN, EN TERMES DE PH, CONCENTRATION EN O <sub>2</sub> DANS L'EAU, RAYON DES GRAINS DE SULFURE, ET CONCENTRATION EN SO <sub>4</sub> . ....	206

FIGURE VII.7. RÉSULTATS DE LA SIMULATION 4 POUR DES TEMPS DE 0.1, 1 ET 2 AN, EN TERMES DE PH, CONCENTRATION EN O <sub>2</sub> DANS L'EAU, RAYON DES GRAINS DE SULFURE, ET CONCENTRATION EN SO <sub>4</sub> .....	207
FIGURE VII.8. SIMULATION 1 : PRÉCIPITATION DE GYPSE AU NIVEAU DES FRACTURES (MOL/L).....	208
FIGURE A.1. PHOTOGRAPHIES (A) DES SONDAS ECH <sub>2</sub> O, (B) DES RTD « COATED » ET (C) DU BOÎTIER TRASE D'ACQUISITION DE DONNÉES POUR LA RTD.....	220
FIGURE A.2. GRAPHIQUE MONTRANT LA TENEUR EN EAU MESURÉE PAR LES SONDE EC-20 ET TDR EN FONCTION DE LA TENEUR EN EAU MESURÉE PAR PRÉLÈVEMENT VOLUMIQUE ET PESÉES, POUR LE RÉSIDU A.....	221
FIGURE A.3. GRAPHIQUE MONTRANT LA TENEUR EN EAU MESURÉE PAR LES SONDE EC-20 ET TDR EN FONCTION DE LA TENEUR EN EAU MESURÉE PAR PRÉLÈVEMENT VOLUMIQUE ET PESÉES, POUR LE RÉSIDU B.....	222
FIGURE B.1. PRINCIPALES INTERACTIONS ENTRE UN ATOME OU UNE MOLÉCULE ET UN SOLIDE À L'INTERFACE SOLIDE/LIQUIDE (D'APRÈS MANCEAU <i>ET AL.</i> 2002).....	227
FIGURE B.2. DRAINAGE MINIER ACIDE À PROXIMITÉ D'UN PARC À RÉSIDUS MINIERS ABANDONNÉ.....	241
FIGURE B.3. DIGUE DE PARC À RÉSIDUS MINIER SERVANT POUR UN STOCKAGE SUBAQUATIQUE DES RÉSIDUS.....	243
FIGURE C.1. PHOTOGRAPHIES D'UN PARC À RÉSIDU ABANDONNÉ AFFECTÉ PAR LA PRODUCTION DE DRAINAGE MINIER ACIDE ET DE SES ENVIRONS (ABITIBI-TEMISCAMINGUE, QUÉBEC).....	257
FIGURE C.2. SCHÉMA SYNTHÉTIQUE ILLUSTRANT LE PROCÉDÉ DE FABRICATION DE RÉSIDUS EN PÂTE POUR UNE MINE UTILISANT LE DÉPÔT DE RÉSIDUS EN PÂTE EN SURFACE ET LE REMBLAI MINIER EN PÂTE CIMENTÉ.....	269
FIGURE C.3. PHOTOGRAPHIE MONTRANT LE DPS À LA MINE DE BULYANHULU, TANZANIE (OCTOBRE 2004, PHOTO VINCENT MARTIN).....	270
FIGURE C.4. (A) COURBE PIM DES RÉSIDUS SEULS ET DES RÉSIDUS EN PÂTE (AVEC 5 % DE CIMENT APRÈS 28 JOURS DE CURAGE); (B) GRAPHIQUE MONTRANT L'ÉVOLUTION DU COEFFICIENT DE PERMÉABILITÉ PENDANT LE CURAGE DE LA PÂTE (5 % DE CIMENT) (D'APRÈS BELEM <i>ET AL.</i> , 2001).....	272
FIGURE C.5. IMAGE MEB (MICROSCOPE À BALAYAGE ÉLECTRONIQUE) DE LA ZONE OXYDÉE D'UNE SURFACE DE RMPC EXPOSÉ À L'AIR. LA POROSITÉ APPARAÎT EN MAUVE ET LES GRAINS EN JAUNE ET ROSE. LA ZONE OXYDÉE EST À GAUCHE DE LA LIGNE NOIRE (OUELLET, 2006).....	274
FIGURE C.6. ÉVOLUTION DU PH DE LA PÂTE, POUR PLUSIEURS ÉCHANTILLONS DE RÉSIDUS EN PÂTE PRÉPARÉS AVEC DIFFÉRENTS AMENDEMENTS (CIMENT, CHAUX, BACTÉRICIDE) ET AVEC UN AFFAISSEMENT ( <i>SLUMP</i> ) DE 250 MM LORS DU DÉPÔT (VERBURG <i>ET AL.</i> , 2003). NOTE : LE SABLE DE SILICE SERT ICI DE RÉFÉRENCE.....	275
FIGURE C.7. (A) ÉVOLUTION DU PH ET(B) DU ZINC RÉSIDUEL DANS LE SOLIDE, POUR PLUSIEURS REMBLAIS SIMULÉS CONSTITUÉS DE PYRITE AVEC DIFFÉRENTS LIANTS (CP10 ET MÉLANGE DE CP10 ET LAITIER) ET AVEC DIFFÉRENTES EAUX DE MÉLANGE (0 : EAU SANS SULFATE ; M : EAU AVEC 10G/L DE SULFATE ET ENRICHIE EN CUIVRE ET ZINC) (D'APRÈS FRIED, 2006).....	276
FIGURE C.8. (A) PHOTOGRAPHIE DES FRACTURES ET DES INTERFACES ENTRE LES COUCHES, POUR DES COUCHES CONTENANT 1 % DE CP10. LES LIGNES TIRETÉES SOULIGNENT LES INTERFACES ET LES LIGNES POINTILLÉES LES FRACTURES. LES AUTRES ZONES ALTÉRÉES CORRESPONDENT À DES PLANS DE FRACTURES PARALLÈLES À L'IMAGE. (B) GROS PLAN D'UNE FRACTURE OXYDÉE DANS UNE COUCHE À 1% DE CP10 (DESCHAMPS <i>ET AL.</i> , 2008).....	278
FIGURE D.1. PROFIL DES TENEURS EN EAU VOLUMIQUES PENDANT LE PREMIER CYCLE DE MOUILLAGE/SÉCHAGE : (A) PENDANT L'ARROSAGE ET (B) PENDANT LE SÉCHAGE (VOIR LÉGENDES ET EXPLICATION DANS LA SECTION VI.3.2.2). .....	291

FIGURE D.2. PROFIL DES TENEURS EN EAU VOLUMIQUES PENDANT LE DEUXIÈME CYCLE DE MOUILLAGE/SÉCHAGE : (A) PENDANT L'ARROSAGE ET (B) PENDANT LE SÉCHAGE (VOIR LÉGENDES ET EXPLICATION DANS LA SECTION VI.3.2.2). .....	291
FIGURE D.3. PROFIL DES TENEURS EN EAU VOLUMIQUES PENDANT LE TROISIÈME CYCLE DE MOUILLAGE/SÉCHAGE : (A) PENDANT L'ARROSAGE ET (B) PENDANT LE SÉCHAGE (VOIR LÉGENDES ET EXPLICATION DANS LA SECTION VI.3.2.2). .....	292
FIGURE D.4. PROFIL DES TENEURS EN EAU VOLUMIQUES PENDANT LE QUATRIÈME CYCLE DE MOUILLAGE/SÉCHAGE : (A) PENDANT L'ARROSAGE ET (B) PENDANT LE SÉCHAGE (VOIR LÉGENDES ET EXPLICATION DANS LA SECTION VI.3.2.2). .....	292
FIGURE D.5. PROFIL DES TENEURS EN EAU VOLUMIQUES PENDANT LE CINQUIÈME CYCLE DE MOUILLAGE/SÉCHAGE : (A) PENDANT L'ARROSAGE ET (B) PENDANT LE SÉCHAGE (VOIR LÉGENDES ET EXPLICATION DANS LA SECTION VI.3.2.2). .....	293
FIGURE D.6. PROFIL DES TENEURS EN EAU VOLUMIQUES PENDANT LE SIXIÈME CYCLE DE MOUILLAGE/SÉCHAGE : (A) PENDANT L'ARROSAGE ET (B) PENDANT LE SÉCHAGE (VOIR LÉGENDES ET EXPLICATION DANS LA SECTION VI.3.2.2). .....	293
FIGURE D.7. PROFIL DES TENEURS EN EAU VOLUMIQUES PENDANT LE SEPTIÈME CYCLE DE MOUILLAGE/SÉCHAGE : (A) PENDANT L'ARROSAGE ET (B) PENDANT LE SÉCHAGE (VOIR LÉGENDES ET EXPLICATION DANS LA SECTION VI.3.2.2). .....	294
FIGURE D.8. PROFIL DES TENEURS EN EAU VOLUMIQUES PENDANT LE HUITIÈME CYCLE DE MOUILLAGE/SÉCHAGE : (A) PENDANT L'ARROSAGE ET (B) PENDANT LE SÉCHAGE (VOIR LÉGENDES ET EXPLICATION DANS LA SECTION VI.3.2.2). .....	294
FIGURE D.9. PROFIL DES TENEURS EN EAU VOLUMIQUES PENDANT LE NEUVIÈME CYCLE DE MOUILLAGE/SÉCHAGE : (A) PENDANT L'ARROSAGE ET (B) PENDANT LE SÉCHAGE (VOIR LÉGENDES ET EXPLICATION DANS LA SECTION VI.3.2.2). .....	295
FIGURE D.10. PROFIL DES TENEURS EN EAU VOLUMIQUES PENDANT LE DIXIÈME CYCLE DE MOUILLAGE/SÉCHAGE : (A) PENDANT L'ARROSAGE ET (B) PENDANT LE SÉCHAGE (VOIR LÉGENDES ET EXPLICATION DANS LA SECTION VI.3.2.2). .....	295

## Liste des tableaux

TABLEAU II.1. SYNTHÈSE DES LOGICIELS DE TRANSPORT RÉACTIF, D' APRÈS MCQUARRIE & MAYER (2005). .....	45
TABLEAU VII-1. CARACTÉRISTIQUES DES 4 SIMULATIONS EFFECTUÉES. ....	202
TABLEAU VII-2. PRINCIPAUX PARAMÈTRES DU MODÈLE, POUR LES DIFFÉRENTES SIMULATIONS PRÉSENTÉES.....	202
TABLEAU B.1. COMPORTEMENT DE AS, CD, CR, CU, HG, PB ET ZN DANS LES MATRICES CIMENTAIRES .....	239
TABLE III.1. TAILINGS MAIN PHYSICAL AND CHEMICALS PROPERTIES .....	76
TABLE III.2. CHEMICAL ANALYSIS OF THE COLLECTED WATER.....	82
TABLE III.3. ELEMENTAL ANALYSIS OF THE INITIAL PORE WATER AND THE COLLECTED WATERS. ....	82
TABLE III.4. ELEMENTAL ANALYSIS OF THE PASTE FOR THE 7 LAYERS AND THE CRUSTS.....	85
TABLE IV.1. MAIN PROPERTIES OF THE LARONDE MINE TAILINGS. ....	95
TABLE IV.2. PERCENTAGE BY WEIGHT (WT.%) OF CEMENT ADDED IN THE 9 LAYERS OF THE DIFFERENT DISPOSAL CONFIGURATIONS. ....	97
TABLE IV.3. TOTAL WEIGHT OF LEACHED METALS ( $\mu\text{G}/\text{KG}$ OF DRY TAILINGS) FOR THE REF COLUMN AND ATTENUATION PERCENTAGE FOR THE OTHER DISPOSAL CONFIGURATIONS, AFTER THE 30 WEEKS. ....	103
TABLE IV.4. COMPARISON OF THE ENVIRONMENTAL CHARACTERISTICS OF THE LEACHATE COLLECTED FROM THE DIFFERENT COLUMNS.....	111
TABLE V.1. WEIGHT PERCENTAGE OF CEMENT ADDED IN THE 9 LAYERS OF THE DIFFERENT COLUMNS CONFIGURATIONS. ....	120
TABLE V.2. MAIN PROPERTIES OF THE LARONDE MINE TAILINGS.....	124
TABLE V.3. RESULTS OF THE ELEMENTAL ANALYSES (FOR CA, ZN AND SULPHATE-SULPHUR) PERFORMED ON SOLID SAMPLES FROM THE COLUMNS AT THE END OF THE LEACHING TESTS. ....	132
TABLE V.4. RESULTS OF THE MIP TESTS (THRESHOLD DIAMETER AND MIP TOTAL POROSITY) FOR THE SAMPLES FROM THE LEACHING COLUMNS AFTER LEACHING TESTS CLOSURE. THE EVOLUTION OF THE TOTAL MIP POROSITY CORRESPONDS TO THE TOTAL MIP POROSITY OF THE MEASURED SAMPLE MINUS THE THE TOTAL MIP POROSITY OF THE REFERENCE SAMPLE AFTER 28 DAYS OF CURING.....	134
TABLE V.5. AMOUNT OF S, FE, SI, CA AND O IN VARIOUS SECONDARY MINERALS PRECIPITATED IN WEATHERED CRACK ZONES DETERMINED WITH EDS ANALYSIS (IN WT.%). ....	138
TABLE V.6. ELEMENTAL COMPOSITION MEASURED BY ICP-AES OF THE 1 WT.% CEMENTED REFERENCE SAMPLE AND THE WEATHERED MATERIAL FROM THE CRACKS IN 1 WT.% CEMENTED PASTE (CONFIGURATION C1). ....	139
TABLE VI.1. MAIN PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE TAILINGS.....	157
TABLE VI.2. MAIN CHARACTERISTICS OF THE TAILINGS PORE WATER. ....	158
TABLE VI.3. SUMMARY OF THE DEPOSITION SEQUENCE.....	158
TABLE VI.4. CONCENTRATION (MG/L) OF VARIOUS ELEMENTS IN THE LEACHING WATER COLLECTED AFTER THE DEPOSITION OF EACH LAYER. ....	164
TABLE VI.5. CONCENTRATION (MG/L) OF VARIOUS ELEMENTS IN THE LEACHING WATERS COLLECTED AFTER EACH WETTING CYCLE. ....	166

TABLE VI.6. MAIN CHARACTERISTICS OF THE UNLEACHED UNCEMENTED PASTE AND THE UNLEACHED PASTE WITH 2 WT. % CEMENT AFTER 28 DAYS OF CURING.....	178
TABLE VI.7. MINERALOGICAL COMPOSITION, DETERMINED BY XRD, OF THE TAILINGS AND OF SOME SAMPLES COLLECTED IN THE PHYSICAL MODEL.....	185

## **Résumé**

L'industrie minière génère chaque année une importante quantité de rejets solides que l'on peut classer en deux principales catégories : (i) les stériles : fragments de roche de granulométrie assez grossière et (ii) les rejets de concentrateur : minerai très finement broyé dont on a extrait les substances à intérêt économique. Une partie des rejets de concentrateur est retournée sous terre sous forme de remblais miniers (hydraulique ou en pâte) et une autre partie est stockée en surface dans des parcs à résidus. Ces parcs à résidus, souvent ceinturés d'importantes digues, sont des ouvrages difficiles à gérer et coûteux à restaurer; ils sont à la base de nombreuses catastrophes (on dénombre à peu près deux ruptures de digues de parcs à résidus par an dans le monde). Par ailleurs, le principal problème environnemental lié à l'exploitation minière et particulièrement à la gestion des rejets est le drainage minier acide (DMA). Il se produit quand des minéraux sulfureux sont exposés à l'eau et à l'air. L'oxydation libère alors de l'acidité dans le milieu favorisant ainsi la mise en solution de certains contaminants comme des métaux lourds.

Les résidus épaissis en pâte sont obtenus en épaississant des rejets de concentrateur jusqu'à la densité voulue (en général plus de 80 % par masse de solide), puis en les mélangeant avec de l'eau et un liant. Après le mélange des divers ingrédients, on obtient un matériau ayant la consistance d'une pâte et qui peut être transporté par pompage ou par gravité à l'aide d'un réseau de tuyauterie. Depuis une vingtaine d'années, ils étaient principalement utilisés pour remblayer les chantiers souterrains (remblais miniers en pâte cimentés). Mais, pour remplacer les parcs à résidus « traditionnels » et mieux gérer le DMA certaines exploitations minières utilisent cette méthode pour l'entreposage en surface (dépôt de pâte en surface ou DPS).

Le but de ce travail était d'étudier le comportement environnemental de résidus sulfureux stockés en utilisant la méthode des DPS. Plus particulièrement nous avons cherché à améliorer les propriétés de la pâte en ajoutant de faibles quantités de ciment. Pour cela nous avons réalisé des essais en colonnes, nous avons utilisé un modèle physique instrumenté et utilisé des outils de modélisation numérique. Les résultats montrent principalement que l'ajout de ciment peut fortement améliorer les propriétés environnementales de résidus sulfureux, cependant une mauvaise utilisation du ciment peut avoir l'effet inverse. Des tests en colonnes (préparées avec des résidus très générateurs d'acide contenant 54 % de pyrite) ont montré que l'intercalation de couches contenant 2 % de ciment entre des couches non cimentées permettait d'améliorer de manière significative le comportement environnemental du dépôt. L'ajout de couches contenant 1 % de ciment donnait de plus mauvais résultats que la configuration sans ciment.

Ce travail a aussi permis de mettre en évidence l'impact important des différentes discontinuités (fractures de dessiccation, interfaces entre les couches et fracturations

secondaires liée à l'attaque sulfatique). Ces différentes discontinuités peuvent créer un réseau d'oxydation et d'infiltration préférentiel favorisant la formation du DMA.

Mot-clés : dépôt de pâte en surface, drainage minier acide, ciment, essais en colonne, modèle physique, modélisation hydrogéochimique.

# Chapitre I : Introduction

## ***1.1 Problématique***

Le respect de l'environnement est devenu une préoccupation mais aussi une contrainte de plus en plus importante dans beaucoup de secteurs industriels. Le secteur des mines ne fait pas exception et de nouvelles techniques apparaissent régulièrement pour satisfaire les exigences environnementales qui, elles aussi, évoluent.

L'industrie minière, importante pour les économies de nombreux pays (comme le Canada), génère une quantité significative de rejets minéraux solides. On peut les classer en deux principales catégories :

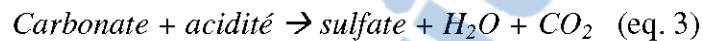
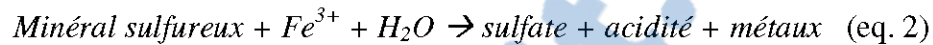
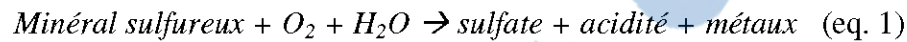
- (i) les roches stériles : fragments de roches de granulométrie étalée (de taille grossière à fine) représentant la partie sans valeur de la roche extraite; elles sont généralement stockées dans des haldes à stériles;
- (ii) les rejets de concentrateur : minerai finement broyé, dont on a extrait les substances à intérêt économique.

Une partie des rejets miniers peut être renvoyée sous terre, sous forme de remblais cimentés, rocheux, hydrauliques ou en pâte, pour remblayer des chantiers souterrains et servir de support de terrain (e.g. Hassani et Archibald, 1998; Benzaazoua *et al.*, 1999; Benzaazoua *et al.*, 2002). Le reste doit être entreposé en surface ou utilisé comme matériaux de construction (digues, couvertures...).

Le principal problème environnemental lié au stockage de surface des rejets de concentrateur et des roches stériles issus des exploitations métallifères (métaux de

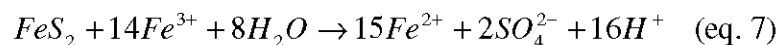
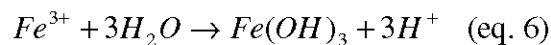
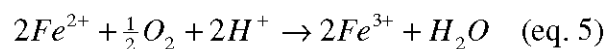
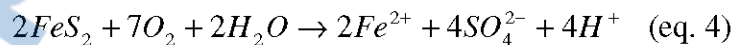


base et métaux précieux) est la contamination des eaux du drainage minier. Il peut alors s'agir d'un drainage neutre contaminé (DNC) ou d'un drainage minier acide (DMA), comme illustré par l'exemple de la Figure I.1. Le DMA peut être résumé de la manière suivante (Aubertin *et al.*, 2002) :



Le DMA se forme quand des minéraux sulfureux réactifs sont exposés à l'eau et à l'air. L'oxydation libère alors de l'acidité dans le milieu, favorisant ainsi la mise en solution des métaux lourds. L'oxydation peut être directe (eq.1), ou indirecte (eq.2) quand le pH est inférieur à 3. Lorsque présents, les carbonates se dissolvent pour neutraliser l'acidité produite (eq.3). Une fois le potentiel de neutralisation épuisé, le DMA prend place et le milieu s'acidifie. Il est à noter que, dans ces conditions le CO<sub>2</sub> sera sous la forme HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

La pyrite est le minéral sulfureux le plus commun dans les résidus miniers. Les équations ci-dessous présentent les réactions d'oxydation de ce minéral (Kleinman *et al.*, 1981). La pyrite peut s'oxyder en présence d'eau et d'oxygène (eq.4). Le Fe<sup>2+</sup> produit peut ensuite s'oxyder en Fe<sup>3+</sup> (eq.5). Pour un pH supérieur à environ 4,5, le Fe<sup>3+</sup> précipite sous forme d'hydroxyde (eq.6). À bas pH, le Fe<sup>3+</sup>, qui demeure en solution, peut oxyder la pyrite sans dioxygène (eq.7). Les réactions décrites par les équations 5, 6 et 7 peuvent catalysées par des bactéries.



Ces équations mettent en évidence le fait que le DMA peut être contrôlé en limitant la disponibilité de l'oxygène et/ou de l'eau. On peut aussi utiliser des matériaux alcalins (carbonates, chaux, etc.) pour neutraliser, au moins temporairement, l'acidité produite par le DMA. Les différentes stratégies de lutte contre le DMA sont présentées à la section 2 de ce chapitre.



**Figure I.1. Photographies de drainage minier acide à proximité de parcs à résidus abandonnés (Abitibi-Temiscamingue, Québec).**

Au début des années 1990, on estimait qu'il y avait au Canada 740 Mt de roches stériles et 1,9 Gt de rejets de concentrateurs acidogène, couvrant 12,5 millions d'hectares. Le coût total de cette restauration était estimé entre 3 et 5 G\$ (CND) pour les sites canadiens et à plus de 100 G\$ (US) dans le monde (Aubertin *et al.*, 2002). Aux États-Unis, plus de 20 000 km de cours d'eau sont affectés par le DMA, provenant en majorité de mines abandonnées. Il est à noter que la présence du DMA fait augmenter très fortement le coût de restauration d'un site d'entreposage de résidus miniers; la différence en terme de coûts de restauration entre un site acidogène et un site neutre est de l'ordre d'un facteur de 10 (Aubertin *et al.*, 2002).

## ***1.2 Gestion des résidus miniers***

Une partie des résidus miniers produits au concentrateur peut être renvoyée sous terre, sous forme de remblais cimentés, hydrauliques ou en pâte, pour remblayer des chantiers souterrains et servir de support de terrain. Le reste doit être entreposé en surface. Afin d'éviter la formation de drainage minier acide, et la libération de métaux lourds dans l'environnement, il faut empêcher l'oxydation des résidus miniers.

On distingue cinq approches principales pour aider à prévenir ou à contrôler la formation de drainage minier acide (SRK, 1989; Aubertin *et al.*, 2002) :

- (i) Élimination de l'action des bactéries : certaines bactéries, comme les *Thiobacilles*, peuvent augmenter très fortement le taux de production du drainage minier acide (e.g. Nordstrom, 2000). L'utilisation de bactéricides peut permettre de réduire temporairement la vitesse de formation de DMA, sans pour autant arrêter définitivement le processus.
- (ii) Conditionnement des résidus miniers : il est, par exemple, possible de retirer les sulfures des résidus de concentrateurs par des techniques de concentration. La flottation a été utilisée avec succès, permettant une désulfuration

environnementale efficace et économique (Bussière *et al.*, 1995; Benzaazoua *et al.*, 2000; Mermillod-Blondin, 2005; Benzaazoua *et al.*, 2008). On obtient alors un résidu non générateur d'acide et un concentré de sulfure que l'on peut retourner sous terre sous forme de remblais. Cette technique est par exemple utilisée à la mine Kemess en Colombie-Britannique, où les résidus ainsi désulfurés peuvent alors être utilisés comme matériaux de construction pour les digues du parc à résidus (Strogan *et al.*, 2004). Une autre technique consiste à passiver la surface des grains de sulfures en incorporant une substance qui réagit avec les sulfures et forme ainsi une couche protectrice (complexe métallique stable) qui empêche l'oxydation (e.g. Evangelou, 2001; Sorrenti, 2007).

- (iii) Exclusion de l'eau : une barrière étanche (géomembrane, géocomposite bentonitique, couche d'argile compactée, etc.) placée sur les résidus peut permettre d'empêcher les infiltrations d'eau et, donc, la formation de DMA ainsi que le transport d'éventuels contaminants (e.g. Gulec *et al.*, 2005; Lupo et Morrison, 2007). Cependant, une telle infrastructure ne peut être mise en place qu'à la fermeture du parc à résidus et peut être difficile à gérer à long terme (surtout en climat humide). L'exclusion de l'eau est une approche plus intéressante sous des climats arides où l'utilisation des effets de barrière capillaire peut permettre d'empêcher l'infiltration d'eau à court et long terme (e.g. Zhan *et al.*, 2001; Aubertin *et al.*, 2006).
- (iv) Exclusion de l'oxygène : une méthode couramment utilisée pour gérer les résidus miniers est de les stocker dans un parc à résidus, sous une couverture aqueuse afin de les priver d'oxygène (e.g. Amyot et Vézina, 1997; Romano *et al.*, 2001; Vigneault *et al.*, 2001; Peacey *et al.*, 2002). L'efficacité de cette technique repose sur le fait que la solubilité de l'oxygène dans l'eau est relativement faible, et que son coefficient de diffusion effectif dans l'eau est environ 10 000 fois plus faible que celui dans l'air. Il est possible de déposer les résidus frais directement dans l'eau (dépôt subaquatique) ou d'envoyer les

résidus après la vie de la mine (ce qui peut demander un ajout de matériaux neutralisants au préalable). Une autre méthode d'exclusion de l'oxygène consiste à construire, suite à la fermeture du parc à résidus (ou d'une de ses sections), un recouvrement multicouche fait de matériaux meubles d'origine géologique, dont une couche demeure saturée en eau (grâce aux effets de barrière capillaire), afin d'empêcher l'oxygène d'atteindre les résidus (e.g. Aubertin et al. 1995; Bussière *et al.*, 2003). Enfin, il est également possible de combiner le contrôle de la position de la nappe phréatique avec un recouvrement monocouche pour limiter la migration de l'oxygène; ce concept est appelé méthode de la nappe perchée (ou surélevée). La saturation des rejets limite alors la diffusion de l'oxygène et, par le fait même, la génération de DMA (e.g. Dagenais, 2005; Ouangrawa, 2007; Demers, 2008). Le stockage subaquatique, la méthode de la nappe perchée et les recouvrements multicouches s'utilisent surtout en climats humides.

- (v) Neutralisation : il est possible de maintenir le pH de l'eau interstitielle des résidus au dessus (ou près) de la neutralité, en y ajoutant des matériaux alcalins comme de la chaux ou de la pierre calcaire (e.g. Duchesne et Reardon, 1998 ; Lapakko *et al.*, 1997; Mehling *et al.*, 1997; Lapakko *et al.*, 2000; Mylona *et al.*, 2000). En général, il s'agit d'une méthode de contrôle temporaire, qui doit parfois être répétée périodiquement, en attendant une restauration du site (voir annexe C).

### **1.3 Dépôt de pâte de surface**

Une nouvelle approche a été proposée récemment afin de gérer les rejets de concentrateurs, soit les résidus en pâte. Dans la littérature spécialisée, on trouve de nombreux termes pour désigner les résidus épaissis en pâte. La terminologie est particulièrement variable quant à leur utilisation en surface. Nous proposons, dans le cadre de cette thèse, la terminologie suivante:

- « Résidus miniers en pâte (RMP) » (cimentés ou non) pour désigner le matériau,
- « Remblais miniers en pâte cimentés (RMPC) » pour l'utilisation en souterrain,
- « Dépôt en pâte en surface (DPS) » pour l'entreposage des résidus miniers en surface, cimenté ou non.

La technique des remblais miniers en pâte cimentée (RMPC) a fait son apparition il y a plus d'une vingtaine d'années comme une alternative aux remblais hydrauliques ou rocheux pour le remplissage des chantiers miniers souterrains (e.g. Hassani et Archibald, 1998; Benzaazoua *et al.*, 1999; Benzaazoua *et al.*, 2002). Cette méthode consiste à épaissir, puis à filtrer les rejets de concentrateur, dont la densité de pulpe massique (masse solide x 100 sur masse totale) qui varie typiquement entre 15 et 35 %, est rehaussée jusqu'à environ 80-85 %. On obtient alors un gâteau de filtration. L'eau récupérée pendant l'épaississement et la filtration peut être réutilisée par la mine comme eau de procédé. Le gâteau de filtration est alors mélangé avec du liant et une eau de mélange, pour obtenir un matériau ayant la consistance d'une pâte, avec une densité de pulpe d'environ 75 % (proportion de solide x100 sur la masse totale). Ce pourcentage solide peut varier selon les propriétés du résidu (granulométrie, densité des grains, minéralogie, etc.) La pâte ainsi obtenue est envoyée sous terre. La quantité de ciment ajoutée varie usuellement entre 2 et 7 %, selon le type d'utilisation que l'on désire en faire (i.e. chantier secondaire, chantier primaire ou bouchon). Le transport de la pâte se fait par pompage ou par gravité jusqu'aux chantiers souterrains. Les chantiers remblayés peuvent alors servir comme support de terrain et permettre d'optimiser l'extraction du minerai. La très grande majorité des études menées sur les RMPC s'orientent donc vers les problèmes liés à la résistance mécanique (e.g. Benzaazoua *et al.*, 2004a; Revell, 2004; Fall *et al.*, 2005; Belem *et al.*, 2007) et sur les pressions exercées par le remblai sur les parois des chantiers et sur les barricades (e.g. Aubertin *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2005; Aubertin *et al.*, 2008).

Depuis une décennie, alors que les exigences et les normes environnementales continuent à se resserrer, certaines entreprises minières ont proposé d'utiliser ce processus d'épaississement et de filtration des résidus pour entreposer les résidus en surface sous forme de pâte dans des aires d'entreposage dédiées à cet effet (dépôt de pâte en surface - DPS). Cette technique était déjà utilisée dans l'industrie de l'aluminium pour le dépôt des boues rouges. Le but principal est de créer un dépôt homogène et autoportant de résidus en pâte permettant le recyclage d'une grande partie de l'eau en eau de procédé.

Relativement peu d'études ont été menées à ce jour sur les DPS (e.g. Newman *et al.*, 2001; Cadden *et al.*, 2003; Theriault *et al.*, 2003; Benzaazoua *et al.*, 2004b; Landriault *et al.*, 2005; Shuttleworth *et al.*, 2005; Theron *et al.*, 2005; Martin *et al.*, 2006; Bussière, 2007) et de nombreux bénéfices lui sont associés : (i) il n'y a que peu ou pas d'eau libre, car c'est un matériau non ségréatif, (ii) il n'y a pas besoin de grandes digues de confinement des résidus et de rétention d'eau ; (iii) dans les climats arides, la filtration peut faciliter la réutilisation de l'eau, et (iv) les DPS pourraient constituer une méthode efficace pour aider à réduire le drainage minier acide.

L'ajout de liant, en faible proportion, pourrait entraîner d'autres avantages : (v) amélioration des propriétés de rétention d'eau (vi) amélioration des propriétés mécaniques, (vii) réduction de la conductivité hydraulique saturée ; (viii) et amélioration de la stabilisation des contaminants dans la matrice.

La figure I.2 montre un exemple de schéma de procédé d'une mine qui utilise la technique des RMPC pour le remblayage souterrain et des DPS pour l'entreposage en surface. Les résidus sont épaissis et filtrés. Ils peuvent être ensuite envoyés dans un mélangeur où l'on ajoute de l'eau et du liant pour le remblayage souterrain, ou dans un autre mélangeur où l'on ajoute de l'eau pour l'entreposage en surface.

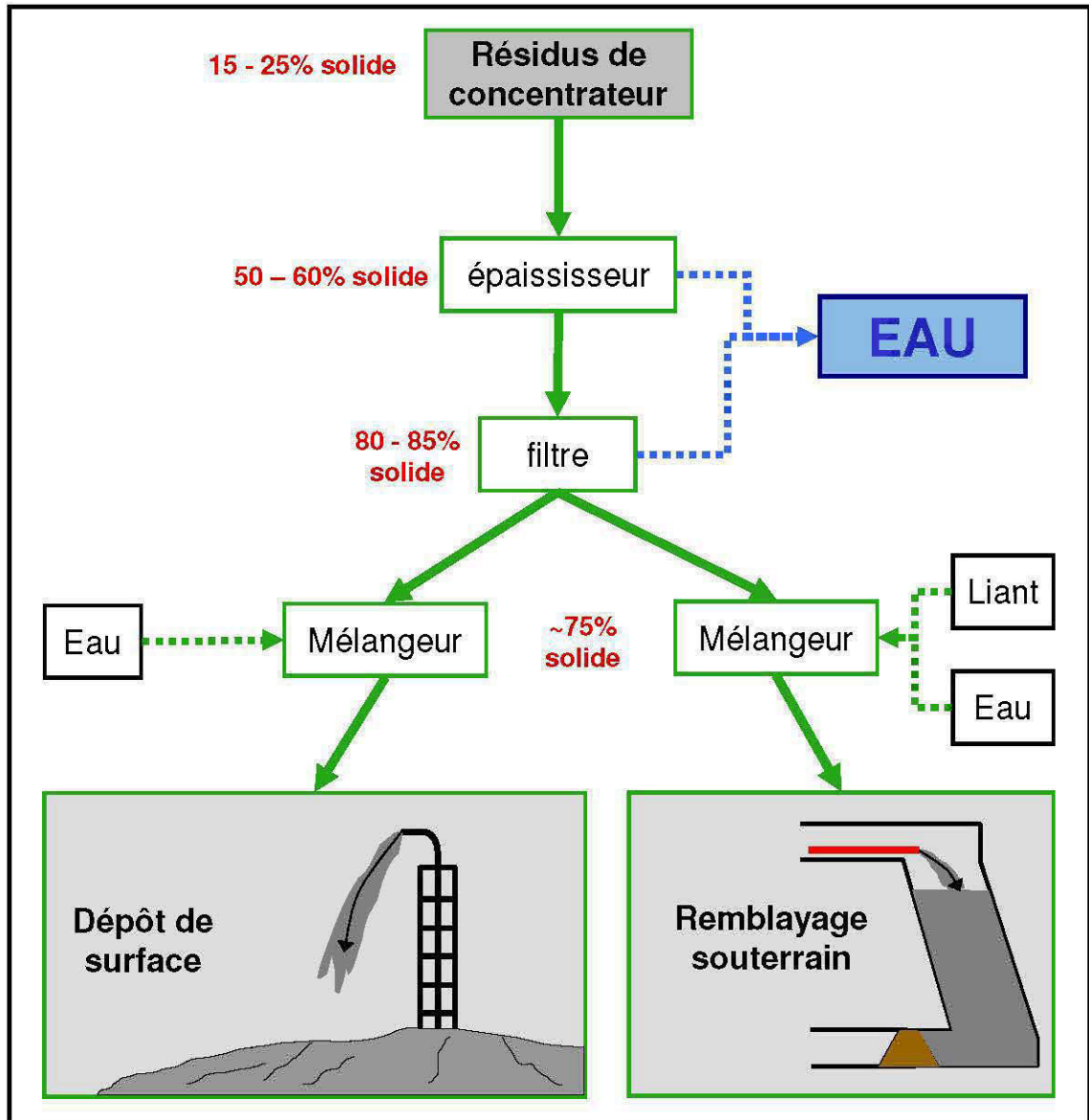


Figure I.2. Exemple de schéma de procédé de fabrication de la pâte pour une mine utilisant le dépôt de résidus en pâte en surface et le remblai minier en pâte cimenté.

#### ***1.4 Objectifs du projet et résultats attendus***

Bien que la technique des DPS soit souvent présentée comme une technique prometteuse, on ne connaît pas encore très bien son comportement environnemental.



Il n'y a encore que peu d'études sur les DPS, la plupart des connaissances sur le sujet sont en partie extrapolées à partir d'études sur les RMPC. De plus, l'impact de l'ajout de faibles quantités de ciment sur les propriétés environnementales des DPS est encore mal connu.

L'objectif de cette présente thèse est d'étudier le comportement environnemental des DPS et de voir s'il est possible de l'améliorer avec l'ajout de faibles quantités de liant. Nous espérons ainsi pouvoir réduire l'oxydation des sulfures et empêcher, ou ralentir, la formation de DMA. Plus spécifiquement, nous chercherons à déterminer, grâce à des tests en colonnes, quelle configuration d'ajout de liant (répartir le liant ou le concentrer dans certaines couches) permet d'obtenir les meilleurs résultats afin de pouvoir contribuer à proposer une méthodologie pour l'ajout de liant dans les DPS. Nous étudierons plus particulièrement, à l'aide d'un modèle physique, la configuration qui nous aura semblée la plus prometteuse. Nous chercherons à caractériser l'évolution des propriétés de rétention d'eau des différentes couches de pâte du dépôt (cimentée ou non). Un des objectifs spécifiques est aussi de contribuer au développement d'un modèle numérique hydrogéochimique des DPS.

Les liants permettent d'amener un effet alcalin et d'améliorer l'intégrité physique et les propriétés géotechniques de la pâte. On commence à comprendre l'effet de l'attaque sulfatique sur les propriétés mécaniques des RMPC, mais on ne connaît pas son effet sur ses propriétés environnementales. Il se pourrait que ce phénomène puisse amener à une détérioration du comportement environnemental de la pâte.

Cette étude comporte trois parties principales (tel que schématisé en Figure I.3) :

- Tests cinétiques en colonnes, pour évaluer les propriétés environnementales de différents scénarios de dépôts. Les tests en colonnes permettent d'étudier un grand nombre de configurations.
- Utilisation d'un modèle physique instrumenté (2m x 0,5m x 1m) : Pour étudier plus précisément les modes de dépôts les plus prometteurs.

- Modélisation numérique préliminaire : Pour essayer de prendre en compte les particularités inhérente à la pâte dans un modèle numérique (en particulier, le rôle de la fracturation dans l'oxydation).

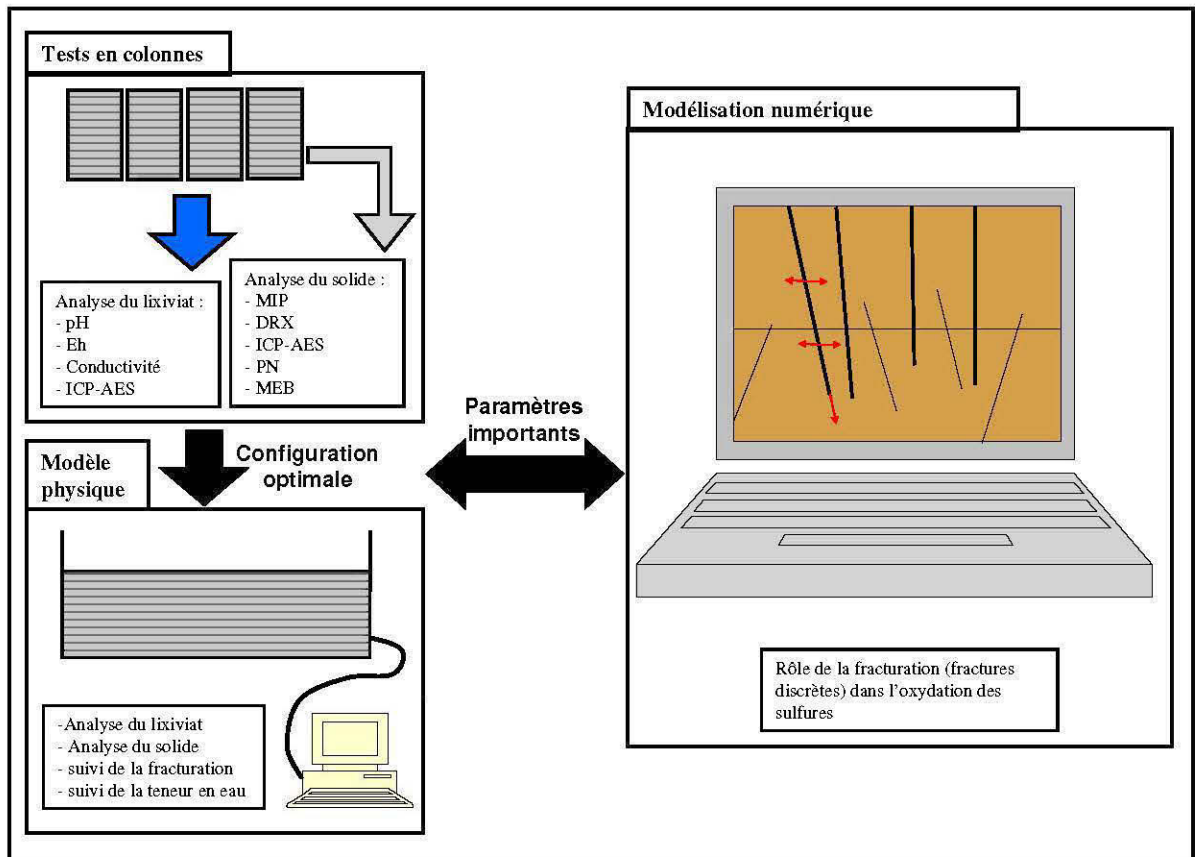


Figure I.3. Schéma des principales composantes parties de la présente thèse.

### ***1.5 Organisation de la thèse***

Cette thèse est divisée en différents chapitres répartis comme suit :

- La présente introduction constitue le premier chapitre de la thèse.
- Le second chapitre présente une revue de littérature sur les dépôts de pâte en surface, les liants hydrauliques, et la modélisation numérique. Les principales

méthodes d'analyses utilisées dans cette étude sont aussi décrites dans ce chapitre.

- Le chapitre 3 présente les résultats obtenus lors d'une étude préliminaire avec le modèle physique. Ce travail fait suite aux travaux de Benzaazoua *et al.* (2004b). Les résultats montrent la pertinence d'utiliser un modèle physique pour l'étude de DPS.
- Les chapitres 4 et 5 présentent les résultats des tests de lixiviation en colonne pour différentes configurations de dépôts, c'est-à-dire pour plusieurs scénarios d'ajouts de ciment. Le chapitre 4 met l'accent sur la chimie des eaux de lixiviation. Dans le chapitre 5, nous tenterons de comprendre les différents comportements environnementaux observés au chapitre 4, en étudiant plus précisément des échantillons solides de pâte prélevés lors du démantèlement de certaines colonnes.
- Dans le chapitre 6, nous étudierons plus en détail une configuration de dépôt à l'aide du modèle physique instrumenté. Cette portion de l'étude se divise en trois phases : (i) dépôt de la pâte, (ii) tests d'arrosage et de séchage et (iii) démantèlement et analyse de la pâte. Nous mesurerons, entre autres, l'évolution des propriétés hydriques de chaque couche du dépôt au cours du temps.
- Dans le chapitre 7, nous discuterons, dans un premier temps, des spécificités des DPS et des difficultés qui en découlent en terme de modélisation hydrogéochimique. Par la suite, nous proposerons un modèle numérique hydrogéochimique relativement simple qui tient compte de l'effet des fractures (fracturation discrète) sur l'oxydation des sulfures. Ce modèle constitue une première étape qui pourrait éventuellement mener vers une modélisation détaillée du comportement des DPS.
- Le huitième et dernier chapitre constitue la conclusion générale. Après avoir synthétisé les résultats des chapitres précédents, nous en tirerons des

conclusions quant à l'application de la méthode des DPS. Nous proposerons aussi d'autres pistes afin d'améliorer cette méthode et d'approfondir les connaissances.

À ces chapitres s'ajoutent les annexes suivantes :

- L'annexe A présente une comparaison entre les mesures prises avec des sondes TDR et des sondes ECH<sub>2</sub>O pour obtenir les teneurs en eau volumiques.
- L'annexe B présente un article sur les mécanismes de rétention des métaux en phase solide.
- L'annexe C présente un article sur les effets des amendements alcalins sur des résidus miniers sulfureux entreposés en surface, plus spécialement dans le cas des DPS.
- L'annexe D contient des données supplémentaires.

Il est à noter que chaque chapitre se veut indépendant, car la thèse a été écrite sous forme d'articles. C'est pourquoi on peut trouver quelques redondances entre les chapitres.

## ***Références***

- AMYOT, G. et VÉZINA, S. (1997). Flooding as a reclamation solution to an acidic tailings pond – the Solbec case, 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, vol. 2: 451-464.
- AUBERTIN, M., BUSSIÈRE, B. et BERNIER, L., (2002) Environnement et gestion des rejets miniers - Manuel sur CD-ROM. Presses internationales Polytechnique.
- AUBERTIN, M., CHAPUIS, R.P., AACHIB, M., BUSSIÈRE, B., RICARD, J.-F. et TREMBLAY, L. (1995). Évaluation en laboratoire de barrières sèches construites à partir de résidus miniers, Rapport MEND/NEDEM 2.22.2a.

- AUBERTIN, M., CIFUENTES, E., MARTIN, V., APITHY, S., BUSSIÈRE, B., MOLSON, J., CHAPUIS, R.P. et MAQSOU, A., (2006) An investigation of factors that influence the water diversion capacity of inclined covers with capillary barrier effects. In: *Proceedings of Unsaturated Soils 2006.*, ASCE Geotechnical Special Publication, No. 147 (Ed. by G.A. Miller, C.E. Zapata, S.L. Houston, D.G. Fredlund), pp. 613-624.
- AUBERTIN, M., LI, L., BELEM, T., SIMON, R. (2008) Évaluation des pressions dans les chantiers remblayés et sur les barricades. In: *Symposium 2008 sur l'environnement et les mines*, 2-5 novembre 2008, Rouyn-Noranda, Canada. CIM.
- AUBERTIN, M., LI, L., BELEM, T., SIMON, R., HARVEY, A., JAMES, M., BENZAAZOUA, M. et BUSSIÈRE, B., (2005) Méthodes d'estimation des pressions induites dans les chantiers remblayés. In: *Symposium Rouyn-Noranda: L'Environnement et les Mines*, Rouyn-Noranda, Canada.
- BELEM, T., EL AATAR, O., BENZAAZOUA, M., BUSSIÈRE, B. et YILMAZ, E., (2007) Hydro-geotechnical and geochemical characterization of column consolidated cemented paste backfill. In: *Proceeding of the 9th International Symposium on Mining with Backfill*, Montréal, Canada.
- BENZAAZOUA, M., BELEM, T., BUSSIÈRE, B. et OUELLET, S., (2002) Évolution des propriétés des remblais en pâte: principaux paramètres d'influence. In: *17e Colloque en Contrôle des Terrains*, Val-d'Or, Canada.
- BENZAAZOUA, M., BUSSIÈRE, B., DEMERS, I., AUBERTIN, M., FRIED, E. et BLIER, A., (2008) Integrated mine tailings management by combining environmental desulphurization and cemented paste backfill: Application to mine Doyon, Quebec, Canada. *Minerals engineering*, 21, 330-340.
- BENZAAZOUA, M., BUSSIÈRE, B., KONGOLO, M., MCLAUGHLIN, J. et MARION, P., (2000) Environmental desulphurization of four canadian mine tailings using froth flotation. *International journal of mineral processing*, 60, 57-74.

- BENZAAZOUA, M., FALL, M. et BELEM, T., (2004a) A contribution to understanding the hardening process of cemented pastefill. *Minerals engineering*, 17, 141-152.
- BENZAAZOUA, M., OUELLET, J., SERVANT, S., NEWMAN, P. et VERBURG, R., (1999) Cementitious backfill with high sulfur content. Physical, chemical and mineralogical characterization. *Cement and concrete research*, 29, 719-725.
- BENZAAZOUA, M., PEREZ, P., BELEM, T. et FALL, M., (2004b) A laboratory study of the behaviour of surface paste disposal. In: *Proceedings of the 8th Minefill 2004 symposium*, pp. 180-192, Beijing, China.
- BUSSIÈRE, B., LELIÈVRE, J., OUELLET, J. et BOIS, D., (1995) Utilisation de résidus miniers désulfurés comme recouvrement pour prévenir le DMA: analyse technico-économique sur deux cas réels. In: *Sudbury'95, Conference on mining and the environment*, Sudbury, Ontario.
- 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, 1019-1052.
- BUSSIÈRE, B., MAQSoud, A., AUBERTIN, M., MARTSCHUK, J., MCMULLEN, J. et JULIEN, M., (2003) Results from the monitoring program at the LTA site: Hydraulic behavior of the cover. In: *Conférence et salon commercial de l'industrie minière - Montréal 2003, ICM, 4-7 mai 2003. ICM/CIM. Comptes-Rendus sur CD-ROM*.
- CADDEN, A., NEWMAN, P. et FORDHAM, M., (2003) New development in surface paste disposal of mine wastes. In: *Processing & Disposal of Mineral Industry Wastes '03*, Falmouth, UK.
- DAGENAIS, A.M. (2005) Techniques de contrôle du drainage minier acide basées sur les effets capillaires. *Thèse de doctorat*. Université du Québec en Abitibi-Temiscamingue.

- DEMERS, I., (2008) Performance d'une barrière à l'oxygène constituée de résidus miniers faiblement sulfureux pour contrôler la production de drainage minier acide, *Thèse de doctorat*, pp. 307. UQAT.
- DUCHESNE J. et REARDON E.J. (1998) Determining controls on element concentrations in cement kiln dust leachate. *Wast Managment*, 18, 339-350.
- EVANGELOU, V.P., (2001) Pyrite microencapsulation technologies: Principles and potential field application. *Ecological Engineering*, 17, 165-178.
- FALL, M., BENZAAZOUA, M. et OUELLET, S., (2005) Experimental characterization of the influence of tailings fineness and density on the quality of cemented paste backfill. *Minerals engineering*, 18(1), 41-44.
- GULEC, S.B., BENSON, C.H. et EDIL, T.B., (2005) Effect of acidic mine drainage on the mechanical and hydraulic properties of three geosynthetics. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 131, 937-950.
- HASSANI, F. et ARCHIBALD, J., (1998) Mine backfill, CD-ROM. Canadian institute of mine, metallurgy and petroleum.
- KLEINMAN, R.P.L., CRERAR, D.A. et PACELLI, R.R., (1981) Biogeochemistry of Acid Mine Drainage and a Method to Control Acid Formation. *Mining Engineering*, March 1981.
- LANDRIAULT, D.A., JOHNSON, J.M. et PALKOVITS, F., (2005) Thickened tailings and paste technology: the future of industrial waste disposal. In: *Proceeding of the SME annual meeting*, Salt Lake City, Utah.
- LAPAKKO, K.A., ANTONSON, D.A. et WAGNER, J.R., (1997) Mixing of limestone with finely-crushed acid-producing rock. In: *Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage, Vol II*, pp. 953-970, Vancouver, BC.
- LAPAKKO, K.A., ANTONSON, D.A. et WAGNER, J.R., (2000) Mixing of limestone with finely-crushed acid-producing rock. In: *Proceedings of the Fifth International Conference on Acid Rock Drainage, Vol II*, pp. 901-910, Denver, Colorado.

- LI, L., AUBERTIN, M. et BELEM, T., (2005) Formulation of a three dimensional analytical solution to evaluate stress in backfilled vertical narrow openings. *Canadian Geotechnical Journal*, 42, 1705-1717 (with erratum 43, 338-339).
- LUPO, J.F. et MORRISON, K.F., (2007) Geosynthetic design and construction approaches in the mining industry. *Geotextiles and Geomembranes*, 25, 96-108.
- Martin, V., Aubertin, M. and McMullen, J., (2006) Surface Disposal of Paste Tailings. In: *5th International Congress on Environmental Geotechnics*. International Society for Soil Mechanics and Geotechnical Engineering., Cardiff, United Kingdom.
- MEHLING, P.E., DAY, S.J. et SEXSMITH, K.S., (1997) Blending and layering waste rock to delay, mitigate or prevent acid generation: a case review study. In: *Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage, Vol II*, pp. 951-969, Vancouver, BC.
- MERMILLOD-BLONDIN, R.(2005) Influence des propriétés superficielles de la pyrite sur la rétention de molécules organiques soufrées : Application à la désulfuration des résidus miniers. *Thèse de doctorat*. Université du Québec en Abitibi-Temiscamingue/Institut National Polytechnique de Lorraine.
- MYLONA, E., XENIDIS, A. et PASPALIARIS, I., (2000) Inhibition of acid generation from sulphidic wastes by the addition of small amounts of limestone. *Minerals engineerings*, 13, 1161-1175.
- NEWMAN, P., WHITE, R. et CADDEN, A., (2001) Paste - the future of tailings disposal. In: *International Conference on Mining and Environment*, Skelleftea, Sweden.
- NORDSTROM, D.K., (2000) Advances in the Hydrogeochemistry and Microbiology of Acid Mine Waters. *International geology review*, 42, 499-512.
- OUANGRAWA, M., (2007) Étude expérimentale et analyse numérique des facteurs qui influencent le comportement hydro-géochimique de résidus miniers



- sulfureux partiellement saturés, *Thèse de doctorat*. École Polytechnique de Montréal.
- PEACEY, V., YANFUL, E.K., LI, M. et PATTERSON, M., (2002) Water cover over mine tailings and sludge: Field studies of water quality and resuspension. *International Journal of Surface Mining, Reclamation and Environment*, 16, 289-303.
- REVELL, M.B., (2004) Paste - How strong is it? In: *Proceeding of the 8th International Symposium on Mining with Backfill*, pp. 286-294, Beijing, China.
- ROMANO, C.G., MAYER, K.U., JONES, D.R., ELLERBROEK, D.A. et BLOWES, D.W., (2001) Effectiveness of various cover scenarios on the rate of sulfide oxidation of mine tailings. *Journal of Hydrology*, 271, 171-187.
- SORRENTI, E., (2007) Étude de la passivation de la Pyrite: chimie de surface et réactivité, *thèse de doctorat*, pp. 245. Institut National Polytechnique de Lorraine.
- 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.
- STROGAN, S.W., BENT, H., DAVIDSON, S. et TUCKER, G., (2004) Waste material management at the Kemess South Mine to control environmental impacts. In: *B.C.'s 28<sup>th</sup> Annual Mine Reclamation Symposium*.
- VIGNEAULT, B., CAMPBELL, P.G.C., TESSIER, A. et DE VITRE, R., (2001) Geochemical changes in sulfidic mine tailings stored under a shallow water cover. *Water research*, 35, 1066-1076.
- ZHAN, G., AUBERTIN, M., MAYER, A., BURKE, K. et MCMULLEN, J., (2001) Capillary cover design for leach pad closure. *SME Transaction*, 310, 104-110.

## **Chapitre II : Mise en contexte de la thèse**

*Préambule : Ce chapitre présente une revue de littérature sur le dépôt de pâte en surface, sur les liants hydrauliques et la modélisation numérique. Les différentes méthodes d'analyses utilisées pendant la thèse sont aussi présentées dans ce chapitre. Le modèle physique et les colonnes seront présentés dans les chapitres suivants.*

### **II.1. Littérature pertinente**

La revue de littérature présentée dans ce qui suit vise à introduire le lecteur à la technique des résidus en pâte de surface et sur l'influence que pourrait avoir l'ajout de liant sur le comportement environnemental des dépôts en pâte de surface (DPS). Dans un premier temps nous présenterons la méthode du dépôt de pâte en surface, nous parlerons plus particulièrement des propriétés environnementales de la pâte et de l'exemple de la mine de Bulyanhulu en Tanzanie. Dans un second temps nous parlerons de l'utilisation des liants hydrauliques pour la stabilisation/solidification des déchets industriels, et ferons le parallèle avec l'utilisation de liant dans les résidus en pâte. Nous finirons en présentant une revue de littérature sur la modélisation hydro-géochimique, et de son utilisation pour des problèmes d'environnement minier. Il est à noter qu'une discussion sur les problématiques liées à la modélisation des dépôts de pâte en surface est présentée dans le chapitre VII.

#### **II.1.1. Dépôt de pâte en surface**

##### **II.1.1.1. Généralités**

Robinsky (1975) a été le premier à proposer de diminuer la teneur en eau des résidus de concentrateur afin d'augmenter la densité de pulpe en vue d'une déposition en

surface. Cela permet de réduire la ségrégation des particules, de mieux contrôler les tassements et de limiter les risques d'instabilités. On parle alors de « résidus densifiés ». Les RMP appartiennent à cette catégorie. Il existe une terminologie pour décrire les résidus miniers selon leur teneur en eau (Jewell *et al.*, 2002; Crowder, 2004; Martin *et al.*, 2006) (les définitions peuvent varier selon les auteurs) :

- Résidus en suspension : Quand les résidus n'ont pas été densifiés (ce qui est le cas avec la méthode conventionnelle de déposition), leur teneur en eau est élevée. La densité de la pulpe (P) est généralement inférieure à 45 %. Pour les rejets en suspension, il existe une vitesse d'écoulement critique en dessous de laquelle on observe une ségrégation avec sédimentation des particules solides. Les résidus en suspension (*slurry*) sont déposés dans des parcs à résidus « conventionnels » qui sont des aires d'entreposage ceinturées de digues servant à contenir les rejets;
- Résidus épaissis : ils ont une densité de pulpe P généralement entre 45 et 70 %. Ils présentent toujours une vitesse d'écoulement critique, mais la sédimentation se fait sans ségrégation des particules. Les résidus épaissis (*thickened tailings*) peuvent être utilisés pour l'entreposage en surface, comme par exemple à la mine Kidd Creek en Ontario ou dans de diverses mines australiennes (e.g. Robinsky, 1999; Williams et Seddon, 1999; Jewell *et al.*, 2002).
- Résidus en pâte : pour ces rejets, la valeur de P est entre 70 et 85 %. Ils ne montrent théoriquement plus de vitesse critique d'écoulement. On ne constate donc aucune ségrégation ni sédimentation pendant le transport. On n'observe pas non plus, théoriquement, d'eau de suintement après le dépôt. Ce matériau peut être utilisé pour le dépôt en pâte de surface (DPS) ou pour le remblayage souterrain (RMPC). Il n'existe pour le moment qu'un cas bien documenté, soit la mine Bulyanhulu (ce cas particulier sera traité plus loin dans ce chapitre).
- Résidus filtrés : dans ce cas, la valeur de P est supérieure à 85 %. On parle aussi de « gâteau de filtration ». Bien que coûteuse, cette technique est parfois utilisée pour l'entreposage des résidus en région aride ou nordique. Les résidus filtrés

sont alors transportés par camion, comme c'est le cas à la mine Raglan (Canada), où l'on profite du pergélisol pour réduire la réactivité des sulfures ou par convoyeur; comme à la mine La Coipa dans la région particulièrement sèche de l'Atacama (Chili) (Bussière, 2007).

Si les RMPC sont utilisés dans de nombreuses exploitations minières à travers le monde depuis une vingtaine d'années, l'idée d'utiliser les résidus en pâte pour des dépôts de surface est plus récente. Il n'existe pour l'instant que très peu d'études sur les DPS et leur comportement environnemental. Cependant, certaines études sur les RMPC peuvent nous informer sur le comportement environnemental des DPS. Par exemple, les phénomènes de cimentation qui sont à la base de l'amélioration des capacités mécaniques des RMP sont aussi responsables de la diminution de leur conductivité hydraulique et de leur porosité efficaces. C'est pourquoi il peut être intéressant de regarder les résultats obtenus dans ce domaine tout en gardant un œil critique, notamment sur les quantités de liant utilisées.

#### ***II.1.1.2. Propriétés environnementales des résidus miniers en pâte***

##### *Rôle du liant :*

De nombreux paramètres agissent sur la cimentation et il est très risqué de généraliser dans ce domaine. Un des paramètres les plus importants semble être la teneur en sulfate, elle-même liée à la teneur en sulfure du rejet. Lors d'une étude (Benzaazoua *et al.*, 2002), on a en effet remarqué que le remblai à base de résidus très sulfureux (32% de soufre) présentait de mauvaises performances mécaniques avec les ciments à base de laitier de haut-fourneau pour une période de curage de 180 jours au moins. Un mélange de ciments Portland CP10 et CP 50 permet d'atteindre de bonnes performances mécaniques avec ce même rejet. En effet, dans le cas de RMPC à base de rejets sulfureux, on peut observer une dissolution des phases calciques des hydrates de ciment et la formation de phases gonflantes (attaque sulfatique) ; tout cela a comme effet l'altération du remblai (Benzaazoua *et al.*, 1999). L'eau de gâchage

peut aussi avoir son influence (Benzaazoua *et al.*, 2002; Ouellet *et al.*, 2004). Elle peut notamment jouer comme retardateur de prise si elle est riche en sulfates, comme peut l'être par exemple une eau de procédé minier, mais elle peut aussi contribuer à la résistance mécanique par la précipitation de sulfates calciques (Benzaazoua *et al.*, 2004a).

Il a aussi été montré (Belem *et al.*, 2001) que, lors du curage d'un remblai en pâte cimenté (avec 5% de ciment), la diminution de la perméabilité se fait très rapidement et se stabilise après 7 jours de curage (voir Figure II.1.a). La pression d'entrée d'air augmente graduellement sur une période plus longue et se stabilise après environ 14 jours.

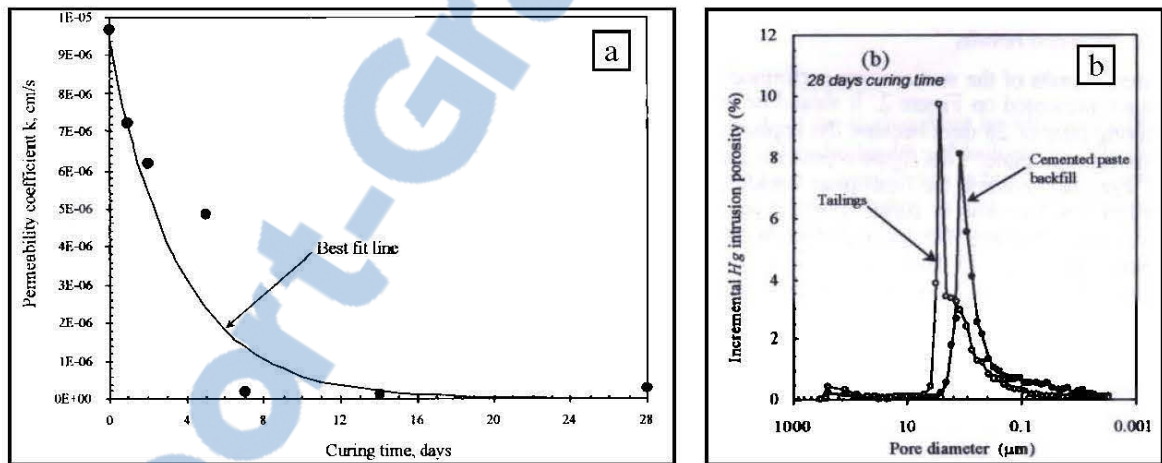


Figure II.1. (a) Courbe PIM des résidus seul et en pâte (avec 5% de ciment et après 28 jours de curage). (b) Graphique montrant l'évolution du coefficient de perméabilité pendant le curage de la pâte (5% de ciment) (Belem *et al.*, 2001).

Des mesures de porosité d'intrusion au mercure (PIM) permettent d'observer et de quantifier la baisse porosité entre le résidu seul et la pâte obtenue avec l'ajout de 5 % de ciment (Figure II.1.b).

La granulométrie et la densité des grains jouent elles aussi un rôle important sur les propriétés des remblais (Benzaazoua *et al.*, 2000); les particules fines (<20 µm) semblent jouer un rôle très important sur la porosité et la distribution de la taille des

pores et donc sur la capacité de drainage de la pâte et par conséquent sur la résistance mécanique.

En 1996, le « US bureau of mines » s'est intéressé à l'impact environnemental des remblais cimentés (Levens *et al.*, 1996), notamment à la pollution de l'eau souterraine. Une série d'analyses sur des échantillons prélevés sur le terrain a montré que les remblais cimentés permettaient de réduire l'oxydation des sulfures et donc la production de DMA. Toujours d'un point de vue environnemental, les RMPC semblent également être efficaces pour la stabilisation de l'arsenic (Benzaazoua *et al.*, 2004b). Dans ce cas, les sulfures (pyrite et arsénopyrite) s'oxydent et provoquent la dissolution des hydrates les plus vulnérables, notamment la portlandite. Le calcium ainsi libéré peut alors précipiter sous forme de gypse et d'arséniate de calcium (plus stables). Bien entendu, ce processus de stabilisation/solidification dépend du type de ciment utilisé.

L'ajout de liant peut aussi permettre de fixer les contaminants. Une étude a été menée en laboratoire (Fried, 2006; Fried *et al.*, 2007) à l'aide de mini colonnes, afin d'étudier la lixiviation et la dissolution sélective de différents échantillons de RMPC contenant 5% de liant hydraulique. L'eau de gâchage était dopée en métaux (Cu et Zn) et en sulfates dans certains échantillons. Dans cette étude, les résidus miniers étaient simulés par des poudres de quartz ou de pyrite. Après 100 jours de lixiviation, à raison d'un rinçage par jour, le pH du lixiviat était toujours basique. Une décalcification massive a été observée, de telle façon qu'à la fin du test, il ne restait plus qu'une petite portion de la matrice cimentaire initiale. Le cuivre n'a pas été libéré pendant la lixiviation.

Le relargage du zinc (Figure II.2) était associé à la dissolution des phases contenant de la silice, du calcium, du magnésium et de l'aluminium; il est donc probablement lié aux CSH et MSH (« calcium silicate hydrate » et « magnesium silicate hydrate », composés non stœchiométriques du ciment). Différents paliers de pH sont observables qui correspondent à la dissolution de différentes phases cimentaires. Ces résultats sont confirmés par des tests de dissolution sélective qui montrent aussi que

les échantillons préparés avec du CP10 comme liant résistent mieux à l'acidification que ceux préparés avec un mélange de CP10 et de laitiers. En effet, la dissolution de la portlandite a favorisé la précipitation de sulfates et d'hydroxydes de métaux.

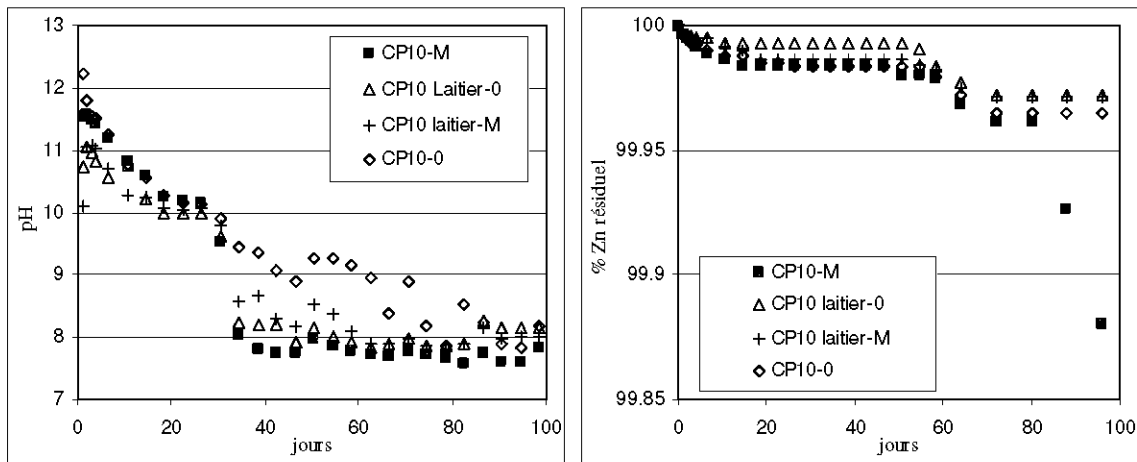


Figure II.2. (a) Évolution du pH et(b) du zinc résiduel dans le solide, pour plusieurs remblais simulés constitués de pyrite avec différents liants (CP10 et mélange de CP10 et laitier) et avec différentes eaux de mélange (0 : eau sans sulfate ; M : eau avec 10g/L de sulfate et enrichie en cuivre et zinc) (d'après Fried, 2006).

#### *Conductivité hydraulique :*

Les mesures de conductivité hydraulique saturée ( $k_{sat}$ ) et de la courbe de rétention d'eau (CRE) sont particulièrement difficiles à effectuer et à interpréter dans des résidus miniers en pâte cimentée. En effet, lors des mesures du  $k_{sat}$ , le matériau est à saturation, ce qui est peu représentatif du cas des DPS, où des phénomènes d'évaporation sont observés ; les conditions de curages sont donc différentes. De plus, le fluide ne devrait pas affecter les propriétés du solide pendant le test. Dans un milieu réactif, comme peuvent l'être les résidus miniers en pâte cimentés, il est tout fait envisageable que l'eau modifie (chimiquement et physiquement) les propriétés du matériau testé.

Godbout (2005) s'est intéressée aux propriétés hydriques ( $k_{sat}$  et CRE) de remblais miniers en pâte cimentés au cours du curage. Ses essais en laboratoire (voir Figure II.3) ont montrés que, d'une manière générale, la valeur  $k_{sat}$  diminue. De plus les propriétés de rétention d'eau s'améliorent pendant le curage. Ces changements dépendent alors de la quantité et du type de ciment rajouté dans le remblai.

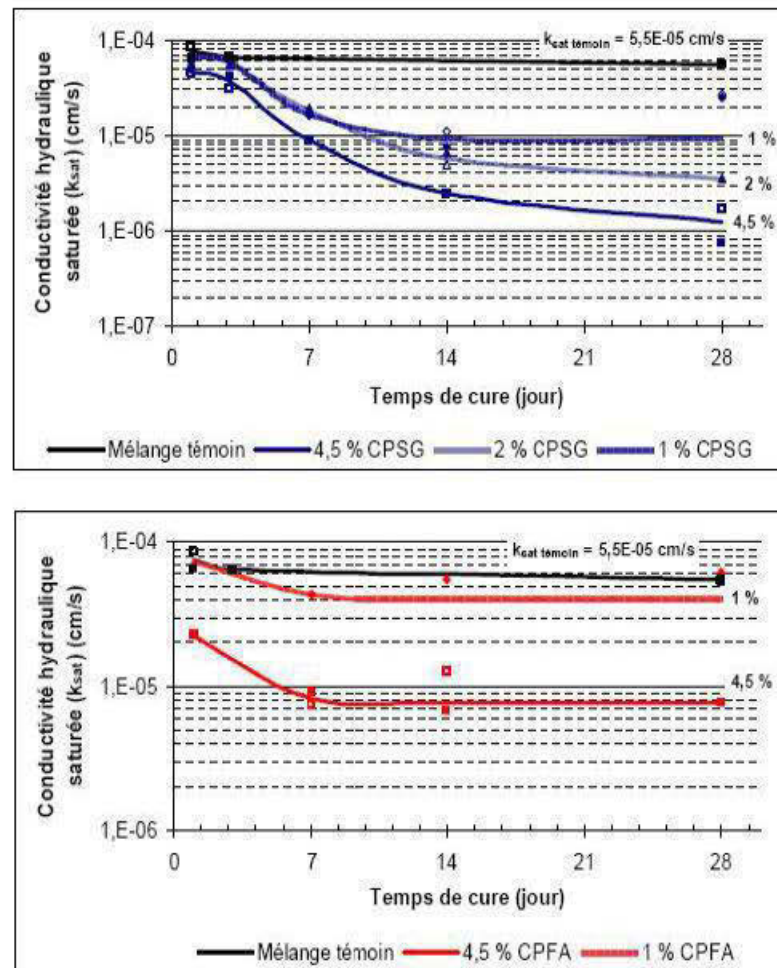


Figure II.3. Évolution de la conductivité hydraulique saturée pendant le curage de résidus minier en pâte cimentés et non cimentés. Le liant CPSG est composé de 20% de CP<sub>10</sub> et de 80% de laitier ; CPFA est composé de 70% de CP<sub>10</sub> et de 30% de cendres volantes (Godbout, 2005).



La plus forte réduction de  $k_{\text{sat}}$  a été obtenue en ajoutant 4,5 % de liant (composé de ciment Portland type 10 à 20 % et de laitier à 80 %) cette réduction était de 1,5 ordre de grandeur (par rapport aux rejets non cimentés) après 28 jours de curage. L'ajout de liant permet aussi d'améliorer les propriétés de rétention d'eau de la pâte, principalement en augmentant sa pression d'entrée d'air. Cette évolution peut être très différente selon le type de liant utilisé.

#### *Consommation d'oxygène :*

Des tests en laboratoire de consommations d'oxygène (Ouellet *et al.*, 2003) portant sur des rejets de concentrateurs à différentes teneurs en pyrite et aussi sur des remblais en pâtes formés à partir de ces mêmes rejets montrent, dans les deux cas, que leur réactivité est une fonction de la teneur en pyrite et du degré de saturation. Dans le cas des remblais en pâte cimentés, la réactivité est aussi fonction du type de liant utilisé ; la réactivité se stabilise alors après 28 jours de curage. En comparant les tests sur les rejets et ceux effectués sur les remblais en pâte, on remarque que les échantillons de remblais en pâte sont moins réactifs que les rejets de concentrateurs qui ont un degré de saturation inférieur à 70% (pour un même pourcentage de sulfure). Mais, pour des saturations en eau supérieures, les rejets de concentrateurs ont des réactivités similaires voir même inférieures au remblai en pâte. Il est à noter que la consommation d'oxygène est directement reliée à l'oxydation du matériau et donc à la production de drainage minier acide (DMA). D'autres tests de consommation d'oxygène ont été effectués *in situ* (Ouellet *et al.*, 2006), pendant 80 jours, sur la face exposé d'un RMPC contenant 53 % de pyrite (voir Figure II.4). Il a été observé que la consommation d'oxygène augmente fortement au début du test, lorsque le RMPC est fraîchement exposé, puis baisse progressivement pour atteindre 0,2 mol O<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>/jour après 80 jours.

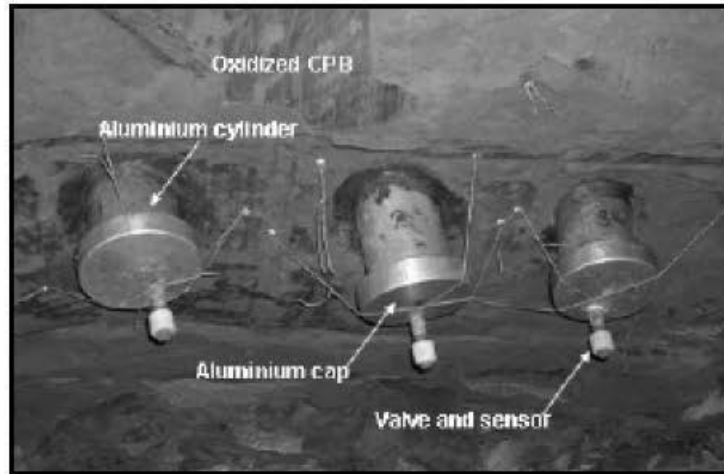


Figure II.4. Photographie du dispositif de mesure de consommation d'oxygène *in situ* (Ouellet *et al.*, 2006).

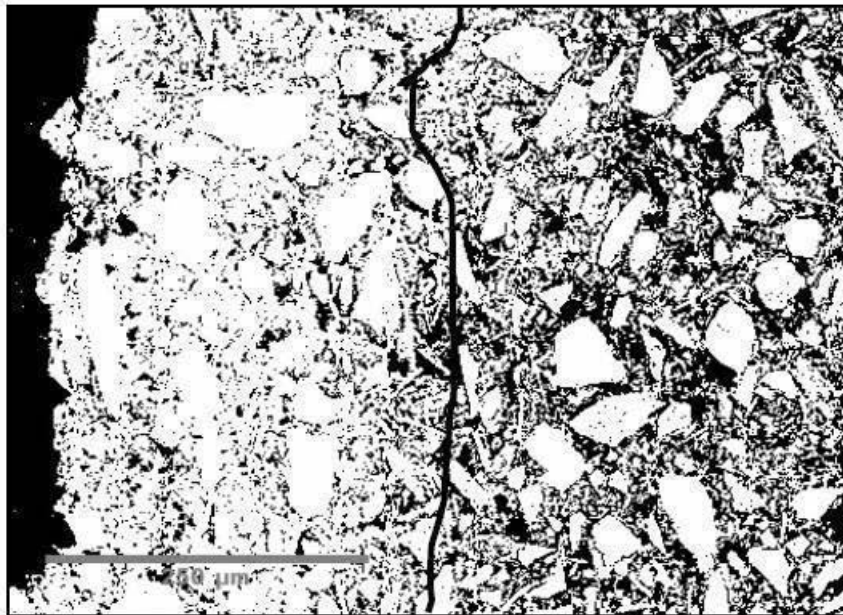


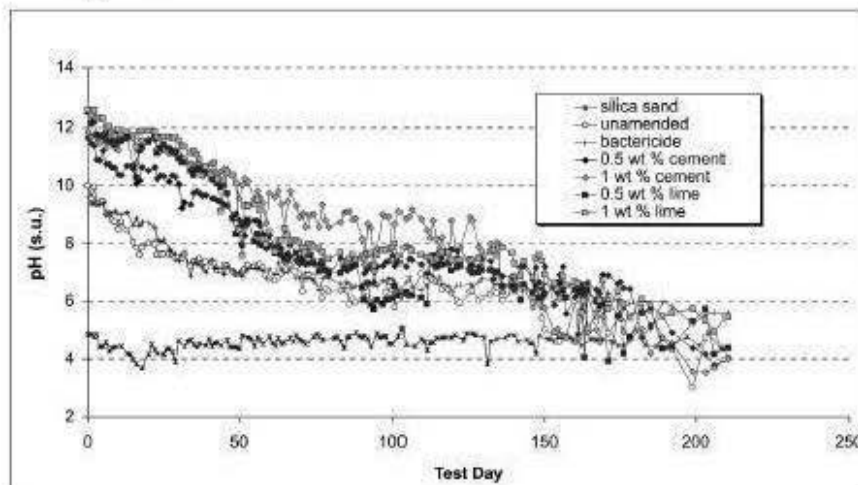
Figure II.5. Image MEB binaire de la zone oxydée d'une surface de RMPC exposé à l'air. La porosité est en noir et les grains en blanc. La zone oxydée est à droite de la ligne noire (Ouellet *et al.*, 2006).

*Exemple de Neves Corvo, du laboratoire au terrain :*

Depuis 2001, un programme d'étude vise à étudier la faisabilité d'utiliser la méthode des DPS à la mine de Neves Corvo au Portugal. Cette étude comprend trois phases :

(i) laboratoire, (ii) cellules de terrain et (iii) usine et site pilotes. Les rejets de la mine de Neves Corvo contiennent 29 % de soufre.

La première phase de cette étude a été effectuée en laboratoire, avec des rejets préparés sous plusieurs formes de rejets épais (pâte ou gâteau de filtration pour des teneurs en ciment de 0 à 1%). Le pH de chaque échantillon est alors mesuré en fonction du temps. Verburg et al. (2003) ont montré que dans tous les cas étudiés, le pH des pâtes tendait à converger vers une valeur proche de 5 sur une durée de six mois (Figure II.6). L'ajout d'une faible quantité de ciment (0,5 et 1 %) semble seulement permettre d'augmenter le pH initial et ainsi retarder l'acidification de la pâte. L'auteur parle alors de tampon chimique. Cependant, ces travaux ne tiennent pas compte du mode de dépôt (résidus déposés en continu), de la circulation des fluides, ni de la porosité.



**Figure II.6. Évolution du pH de la pâte, pour plusieurs échantillons de résidus en pâte préparés avec différents amendements (ciment, chaux, bactéricide) et avec un slump de 250 mm lors du dépôt (Verburg *et al.*, 2003). Note : le sable de silice sert ici de référence.**

Dans le même ordre d'idée, une étude menée sur des RMPC avec 8% de différents liants (ciment Portland et ciment Portland + slag) montre que le ciment Portland seul diminuait mieux l'oxydation initiale que le mélange, mais dans les deux cas on observait une importante augmentation de l'oxydation et, après 15 semaines, les taux d'oxydation sont devenus similaires avec les deux types de liants (Kwong, 2004).

Des cellules de terrain (de 3x3m) ont été installées sur le site de la mine de Neves Corvo au Portugal pour tester la technique des DPS avec des rejets sulfureux à plus grande échelle (Verburg *et al.*, 2006). Les résultats montrent qu'il existe une importante phase de latence (de l'ordre d'une année dans le cas de ces cellules de terrain) entre le dépôt et la génération de lixiviat acide. Cette phase de latence peut jouer un rôle important dans la séquence de dépôt ou la stratégie de fermeture à adopter.

Une usine pilote de pâte est aussi en opération depuis février 2005 sur le site, afin de tester la technique des DPS à l'échelle du terrain, sur un site d'un hectare (Figure II.7); les résultats ne sont pas encore publiés.



Figure II.7. Usine et site de dépôt pilotes sur le site de Neves Corvo (Verburg *et al.*, 2006).

#### ***II.1.1.3. Cas de la mine de Bulyanhulu***

La mine de Bulyanhulu (Tanzanie) est la première à avoir utilisé à grandeur réelle la technique des dépôts de pâte en surface. Dans ce cas, aucun agent liant n'est ajouté à la pâte. La pâte est déposée à partir de tours de déposition (Figure II.8) à un

pourcentage solide d'environ 73%, ce qui correspond à un affaissement de 250 mm au cône d'Abrams (norme ASTM-C143-90, 1998).



**Figure II.8. Dépôt de résidus miniers en pâte de surface, à la mine de Bulyanhulu, Tanzanie (Photo Vincent Martin).**

La pente du dépôt est de l'ordre de 5 degrés et de nombreuses fentes de dessiccation sont observées à la surface du dépôt à mesure que les couches sont déposées. Il a été déterminé que le rythme de déposition idéal est d'une couche tous les 5 jours ; chaque couche ayant une épaisseur maximale de 30 cm (Theriault *et al.*, 2003). Cela permet d'optimiser la dessiccation, ce qui augmente la résistance mécanique du dépôt. La pâte ainsi asséchée et consolidée resterait près de la saturation et offrirait une bonne résistance à l'oxydation et à l'érosion éolienne (Theriault *et al.*, 2003). Les observations visuelles sur le site montrent que quand la pâte est localement abîmée (c'est à dire mise dans un état plus meuble), elle tend à se désaturer et le taux d'oxydation augmente significativement, créant du DMA.

Le contrôle de la géométrie de la surface du dépôt est un paramètre important pour la gestion des eaux de ruissellement. La géométrie de la surface peut être contrôlée en orientant les dépôts de pâte vers les zones voulues, à partir des tours de dépositions (Shuttleworth *et al.*, 2005). La teneur en eau de la pâte ne dépend pas de la distance à partir du point de décharge, mais peut varier avec la profondeur : la perte d'eau dans le milieu d'une couche est moins importante qu'à la surface (Theron *et al.*, 2005).

## **II.1.2. Utilisation des liants hydrauliques pour la solidification/stabilisation**

Dans cette partie, après avoir discuté des différences entre les RMP et les techniques « classiques » de solidification/stabilisation des déchets, nous présenterons des généralités sur les liants hydrauliques et leur hydratation, nous parlerons ensuite du comportement des métaux lourds dans une matrice cimentaire puis des phénomènes d'attaques sulfatiques, qui pourraient jouer un rôle important dans le cas des DPS.

### ***II.1.2.1. Comparaison des RMP avec les méthodes classiques de stabilisation/solidification utilisant des liants hydrauliques***

La stabilisation est définie comme le procédé qui permet de réduire le potentiel dangereux et la lixivibilité d'un matériau (déchet, sol, etc.) en convertissant ses contaminants dans des formes moins solubles, mobiles ou toxiques (Conner et Hoeffner, 1998). La notion de stabilisation est souvent associée à la notion de solidification ; on parle alors de stabilisation/solidification (S/S). La solidification permet de transformer un matériau en un monolithe solide ayant une bonne intégrité physique et structurellement homogène (Conner et Hoeffner, 1998). La solidification n'implique pas forcément directement de réaction chimique entre le déchet et l'agent de solidification : cela peut être un piégeage mécanique du déchet dans le solide. De même pour la stabilisation, qui peut seulement être une modification de l'environnement (comme un changement de pH) (Wiles, 1987; Conner et Hoeffner,

1998). Il est important de souligner que la stabilisation n'implique pas forcément une solidification, mais que si la solidification n'implique pas forcément de stabilisation au sens strict du terme, elle peut permettre de réduire la lixivabilité du matériau en réduisant sa surface exposée ou en modifiant ses propriétés hydriques.

La technique des RMCP est souvent assimilée à un procédé de S/S par liant hydraulique. Cependant le rôle du liant est un peu différent. Outre le fait de fixer les contaminants et d'améliorer l'intégrité physique des résidus, le liant doit aussi modifier les propriétés géotechniques de la pâte afin d'améliorer ses propriétés de rétention d'eau. Si les RMCP restent à un haut degré de saturation en eau, la diffusion de l'oxygène est fortement ralentie et l'oxydation des sulfures devient donc négligeable.

L'hydratation du ciment dans les résidus miniers épaissis en pâte présente plusieurs différences avec une hydratation classique, (Benzaazoua *et al.*, 2004a) : (i) L'hydratation se fait dans des conditions saturées, (ii) le rapport eau/ciment y est plus important (>5 contre <0,5 dans les mortiers/bétons), (iii) la précipitation des phases secondaires y joue un rôle plus important dans le durcissement, au détriment de l'hydratation directe du clinker. En effet, dans une première étape on observe une importante dissolution des anhydres (jusqu'à 20%), puis il y a précipitation lorsque l'eau des pores atteint la saturation.

#### ***II.1.2.2. Généralités sur les liants***

Pour définir les différents constituants d'un ciment, nous utiliserons la notation cimentière qui est la suivante : C = CaO, S = SiO<sub>2</sub>, A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S = SO<sub>3</sub> et H = H<sub>2</sub>O.

Le ciment Portland est le liant le plus fréquemment utilisé dans beaucoup de domaines. Il est composé à plus de 97 % de clinker ainsi que de gypse. Le clinker est un produit obtenu par cuisson à haute température et broyage de roches calcaires (80 %) et argileuses (20 %). Le ciment Portland ordinaire est composé de quatre phases majeures : 40 à 60 % d'alite (silicate tricalcique - C<sub>3</sub>S) ; 15 à 30 % de bélite (silicate

bicalcique -  $C_2S$ ) ; 5 à 15 % de céliste (aluminat tricalcique -  $C_3A$ ) ; et 5 à 15 % de ferrite (ferroaluminat tétracalcique -  $C_4AF$ ). Il existe différents types de ciments Portland.

Certains sous-produits industriels possédant des propriétés hydrauliques, ou pouzzolaniques, peuvent être utilisés comme liant, alternativement au ciment Portland. Les laitiers de haut fourneau sont un sous-produit minéral du traitement du minerai de fer, qui présente des propriétés hydrauliques. Leur hydratation est plus lente que celle du ciment Portland et produit moins de portlandite (réaction pouzzolanique) ; elle dégage aussi moins de chaleur. Les laitiers possèdent une bonne résistance aux sulfates. Les cendres volantes sont des résidus de combustion provenant de centrales thermiques possédant des propriétés pouzzolaniques. Un réactif pouzzolanique peut s'hydrater en consommant de la chaux pour former des gels silico-calciques hydratés (C-S-H). Cette réaction est lente et fournit beaucoup de chaleur. L'ajout d'un réactif pouzzolanique dans le ciment permet d'améliorer sa résistance en milieu acide (Mehta, 1985). Il existe des réactifs pouzzolaniques naturels tels que des roches ou cendres volcaniques riches en silice, alumine et oxyde de fer (pouzzolanes) qui étaient déjà utilisées dans l'antiquité. Outre les cendres volantes et les laitiers, beaucoup de sous-produits industriels sont utilisés pour leurs effets pouzzolaniques comme, par exemple, la fumée de silice et les cendres de balle de riz.

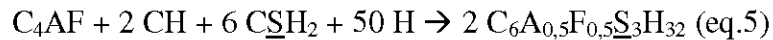
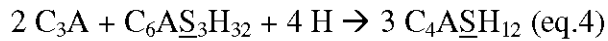
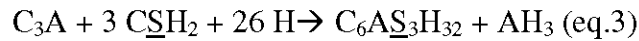
L'hydratation du ciment Portland a été la plus étudiée. On distingue deux mécanismes d'hydratation (Lea, 1970) :

- Dissolution des composés cimentiers en ion dans la solution, suivie de la précipitation des nouveaux composés.
- Réaction des composés cimentiers avec les précipités en phase solide.

Les principales réactions de l'hydratation peuvent être résumées par ces équations schématiques (en notation cimentière) (Lea, 1970; Taylor, 1990) :







Le  $\text{C}_3\text{S}$  s'hydrate pour donner du gel C-S-H et de la portlandite (eq.1). La majeure partie de l'hydratation se fait en 28 jours, mais la réaction complète peut durer plus d'un an. Le  $\text{C}_2\text{S}$  s'hydrate aussi pour donner du C-S-H et de la portlandite (eq.2), mais dans ce cas, il se forme moins de portlandite. En présence de gypse, le  $\text{C}_3\text{A}$  produit de l'ettringite (eq.3); en l'absence de gypse il produit diverses phases cristallines avec différents rapports C/A. Quand le gypse est consommé et qu'il reste encore des  $\text{C}_3\text{A}$  non hydratés, ils réagissent avec l'ettringite pour donner du monosulfate (eq.4). En présence de gypse, l'hydratation du  $\text{C}_4\text{AF}$  donne de l'ettringite où l'aluminium est partiellement remplacé par le fer (eq.5).

Les phases ainsi formées par un ciment Portland complètement hydraté (seul, dans des conditions normales) sont les suivantes :

- Gel C-S-H : ce sont des silicates de calcium, mal structurés et de stoechiométrie variable, ce qui les distingue des autres hydrates de ciment cristallins, tels que la portlandite (Guillon, 2004). Mais leur étude par diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence qu'il ne s'agit pas d'un matériau amorphe, car il existe quand même un ordre local sur plusieurs dizaines d'angström (Taylor, 1990). Il existe trois familles de C-S-H selon leur rapport Ca/Si ; cette composition dépend de la nature de la solution interstitielle (Damidot *et al.*, 1995). Cette phase représente 50 à 70 % de la masse totale des hydrates.
- Portlandite :  $(\text{Ca}(\text{OH})_2$  ou CH en notation cimentière) : Ce minéral se présente sous forme de fines plaquettes hexagonales qui s'empilent en amas compacts (10 à 20 % de la masse des hydrates).

- Ettringite et monosulfate : L'ettringite ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{C}_6\text{A}\underline{\text{S}}_3\text{H}_{32}$  en notation cimentière) est le premier minéral qui apparaît lors de l'hydratation ; on parle alors d'ettringite primaire. Elle peut aussi se former post durcissement (ettringite secondaire) (Benzaazoua, 1996). Elle se présente sous forme d'aiguilles. Les monosulfates ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{C}_4\text{A}\underline{\text{S}}\text{H}_{12}$  en notation cimentière) cristallisent sous forme de plaquettes hexagonales ou de roses des sables. Leur quantité dépend de la quantité de sulfate et de  $\text{C}_3\text{A}$  disponible initialement.
- Constituants mineurs et clinker non hydraté.

Pour d'autres compositions de ciment, les proportions des phases peuvent être différentes, et d'autres phases peuvent se former comme, par exemple, la gehlénite pour les laitiers.

La Figure II.9 montre la stabilité de différents constituants du ciment selon le pH. Les principales phases (portlandite, CSH, ettringite) ne sont stables qu'en milieu alcalin. Si le pH baisse, la portlandite, qui assure l'effet tampon, se dissout en premier libérant ainsi du calcium.

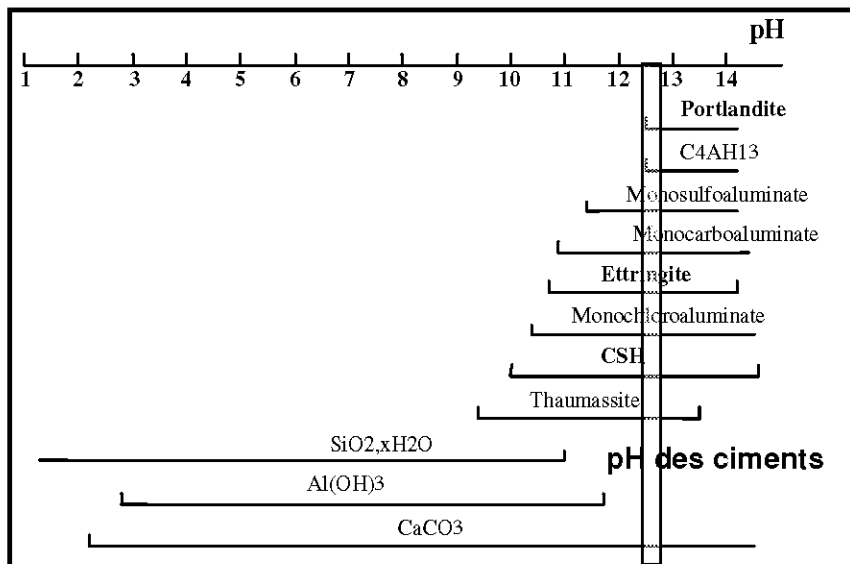


Figure II.9. Stabilité des différentes phases cimentaires selon le pH (adapté de Benzaazoua, 1996)

Lorsqu'il n'y a plus de portlandite, les autres hydrates assurent ensuite l'effet tampon. Dans le cas des remblais en pâte, si l'oxydation de la pyrite n'est pas maîtrisée, elle devrait donc entraîner rapidement la dissolution des hydrates.

L'utilisation de liant hydraulique permet donc, en plus de la stabilisation, de solidifier le matériau. La stabilisation se fait par divers mécanismes (voir annexe B pour plus de détails) :

- Piégeage mécanique : Des contaminants métalliques peuvent agir comme centre de nucléation et rester piégés dans les hydrates ainsi formés (Murat and Sadok, 1990; Roy *et al.*, 1992).
- Précipitation : La matrice cimentaire étant un milieu fortement alcalin, elle favorise la précipitation d'hydroxydes métalliques (Conner, 1990).
- Adsorption : Les hydrates de ciment possèdent une bonne capacité d'adsorption, et particulièrement les C-S-H (Cocke, 1990).
- Intégration dans les hydrates : Tous les hydrates peuvent intégrer des contaminants métalliques par substitution (de Al, Ca, Fe, Si, sulfates) dans le réseau cristallin. Mais les C-S-H ont, en plus, la capacité de piéger des contaminants dans leurs espaces interfoliaires (Bhatty, 1987).
- Effet Alcalin : L'alcalinité amenée par les liants peut diminuer la mobilité des métaux.

### ***II.1.2.3. Comportement des métaux lourds dans les matrices cimentaires***

Les principales interactions entre les métaux lourds et une matrice cimentaire sont décrites ci-après :

Arsenic : Ses états d'oxydation sont +3 (arsénite), +5 (arséniate) et -3. Il peut former des complexes de calcium-arsénite ( $\text{Ca-AsO}_3^{3-}$ ) ce qui limite sa mobilité et augmente la prise du ciment (Gress and El Korchi, 1992). En présence d'ions  $\text{As}^{5+}$ , l'hydratation est retardée à cause de la formation de  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ , très peu soluble, sur

les particules de clinker (Yousuf *et al.*, 1998). L'arsenic est donc immobilisé efficacement quand il est oxydé sous la forme +5 (Dutré *et al.*, 1999). Des arsénates de fer (III) peuvent aussi se former (Macphee and Glasser, 1993). L'arséniate peut se substituer partiellement au sulfate dans l'ettringite (Kumarathasan and McCarthy, 1990). Les ions  $As^{3+}$  peuvent être adsorbés de manière significative par les C-S-H ; cette capacité d'adsorption diminue quand le ratio Ca/Si augmente (Stronach *et al.*, 1997).

**Cadmium :** Son degré d'oxydation est +2 et il peut se substituer au calcium dans les hydrates. Au cours de l'hydratation, il peut se retrouver sous forme d'hydroxyde ( $Cd(OH)_2$ ) qui a une très faible solubilité en milieu alcalin (Macphee and Glasser, 1993) ou sous la forme  $CaCd(OH)_4$  (Cocke and Mollah, 1992b).  $Cd(OH)_2$  peut servir de centre de nucléation pour les C-S-H. De manière générale, les ciments et les agents pouzzolaniques sont efficaces pour stabiliser le cadmium (Heimann *et al.*, 1992) mais pas le laitier (Akhter *et al.*, 1990). La présence de cadmium augmente la formation d'ettringite (Poon *et al.*, 1986).

**Chrome :** On le trouve sous les formes +3 et +6, la forme +6 étant la plus toxique pour l'environnement. Son rôle sur la prise du ciment est encore mal cerné. Le chrome peut se substituer à l'aluminium, au calcium ou à la silice dans les hydrates ; dans les C-S-H,  $CrO_4^{5-}$  il peut se substituer à  $SiO_4^{4-}$  (Kindness *et al.*, 1994; Lin *et al.*, 1997). Au cours de l'hydratation, le  $Cr^{3+}$  est oxydé en  $Cr^{6+}$  (Fowler and Asavapisit, 1995; Diet, 1996). Pour stabiliser le chrome avec du ciment Portland, il faut donc utiliser des agents réducteurs pour favoriser la forme +3, la forme +6 n'étant pas stabilisée avec du ciment Portland (Zamorani *et al.*, 1988). La présence de chrome augmente la formation d'ettringite (Poon *et al.*, 1986).

**Cuivre :** Le cuivre a un effet retardateur sur l'hydratation. Les formes  $Cu(OH)_2$  et  $CuSiO_3.H_2O$  sont produites pendant l'hydratation (Kakali *et al.*, 1998).

**Mercure :** On peut le retrouver sous sa forme  $HgO$  (Kakali *et al.*, 1998). Il a été observé que sa présence est souvent accompagnée de carbonates (de calcium et autres), qui se forment avec le dioxyde de carbone atmosphérique, ce qui peut affecter

la structure cimentaire (Cocke, 1990; McWhinney *et al.*, 1990; Cocke and Mollah, 1992a). Le mercure est efficacement immobilisé par un ciment enrichi en sulfate.

**Plomb :** Il est présent sous les degrés d'oxydation +2 et +4. Il peut se substituer au calcium dans les hydrates. Le plomb retarde l'hydratation des ciments, car il précipite sous forme, très peu soluble, de sulfate ou de carbonate sur la surface des silicates de calcium et d'aluminium (Cocke *et al.*, 1989; Cartledge and Butler, 1990; Cocke and Mollah, 1992a; Macphee and Glasser, 1993; Fowler and Asavapisit, 1995). Cela forme une couche imperméable, qui gêne la diffusion de l'eau et par conséquent, l'hydratation. On le retrouve aussi sous les formes PbO ou Pb(OH)<sub>2</sub>. Il peut également être présent sous la forme de l'ion complexe Pb(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, qui forme des sels plus solubles que PbO ou Pb(OH)<sub>2</sub> (Cartledge and Butler, 1990). Dans des environnements très basiques, il peut se former des ions complexes pouvant contenir jusqu'à six atomes de Pb (par exemple [Pb<sub>6</sub>O(OH)<sub>6</sub>]<sup>4+</sup>) (Cocke and Mollah, 1992b).

**Zinc :** On le trouve sous le degré d'oxydation +2. L'oxyde de zinc est amphotère. ZnO ralentit fortement l'hydratation du ciment et Zn<sup>2+</sup> retarde la formation de la portlandite au début de l'hydratation (Ortego *et al.*, 1989; Kakali *et al.*, 1998). Il peut se substituer au calcium dans les hydrates. La présence de zinc diminue la perméabilité du ciment, probablement en favorisant la formation d'ettringite (Poon *et al.*, 1985; Poon *et al.*, 1986). Dans des conditions très basiques, on peut retrouver les hydroxydes complexes Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> et Zn(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, qui ne peuvent alors pas être adsorbés sur les C-S-H (Pourbaix, 1963; Cocke and Mollah, 1992b). D'autres études mettent en évidence le fait que, dans les C-S-H, le zinc ne semble pas se substituer au calcium mais plutôt être incorporé dans les espaces interfoliaires (Ziegler *et al.*, 2001a; Ziegler *et al.*, 2001b).

#### ***II.1.2.4. Attaque sulfatique***

Dans le domaine des mortiers et bétons, les sulfates sont connus pour avoir une influence sur l'hydratation. Dans le cas des RMP, il peut y avoir une présence

importante de sulfates dans l'eau de porosité si les résidus miniers sont sulfureux ou bien s'ils ont été décyanurés en utilisant la méthode  $\text{SO}_2$ -air.

Benzaazoua *et al.* (2004a) ont étudié en laboratoire le rôle des sulfates sur l'hydratation des ciments et la résistance mécanique dans les RMP. Plusieurs mélanges de RMP ont été réalisés avec des eaux de mélange contenant différentes concentrations en sulfate. Les résultats montrent (voir Figure II.10), que pour des concentrations en sulfate inférieures à 8000 ppm, les sulfates semblent inhiber l'hydratation des ciments car la résistance mécanique des mélanges en compression uniaxiale (UCS) après 28 jours de curage diminue.

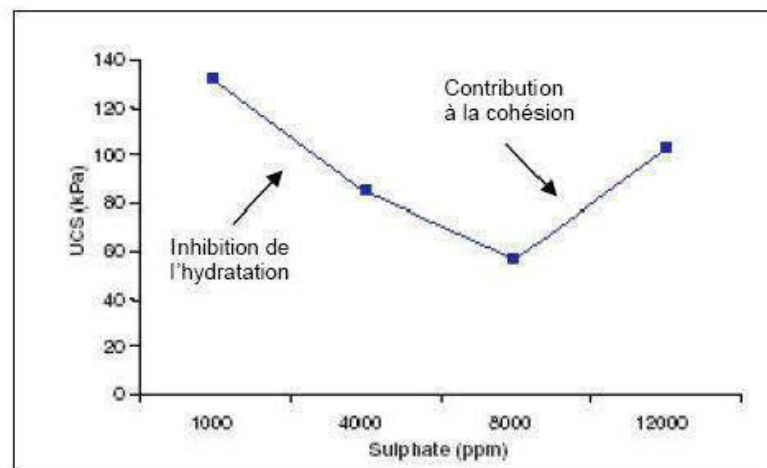


Figure II.10. Effet de la concentration en sulfates sur la résistance en compression uniaxiale de remblais en pâte faits de ciment Portland et des résidus sulfurés après 28 jours de cure (d'après Benzaazoua *et al.*, 2004a)

Pour des concentrations en sulfates plus élevées que 8000 ppm, la précipitation des sulfates dans les pores fait augmenter l'UCS à 28 jours de la pâte. On observe aussi qu'après 28 jours de curage et pour des fortes teneurs en sulfates, la précipitation des sulfates peut endommager la microstructure : c'est l'attaque sulfatique. Cette microfracturation peut alors favoriser la pénétration d'oxygène dans la pâte, ce qui peut augmenter l'oxydation des sulfures, libérant d'autres sulfates qui peuvent alors précipiter. Si on sait que l'attaque sulfatique peut réduire la résistance mécanique des

RMPC, on ne sait pas quel peut être son impact sur le comportement environnemental des DPS.

### **II.1.3. Modélisation numérique**

#### *II.1.3.1. Généralités*

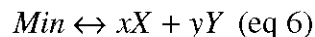
Un modèle est une simplification de la réalité dans le but de comprendre et/ou prédire l'évolution d'un système réel (Burnol *et al.*, 2004). On parle de modèle numérique pour désigner un code numérique comprenant un ensemble d'équations et de données qui représentent un système. Une simulation est une utilisation d'un modèle en lui appliquant diverses conditions, afin de prévoir les observations qui pourraient être faites sur le système réel.

Si la modélisation numérique est couramment utilisée pour les problématiques liées à l'environnement minier, il existe pour le moment peu de tentatives de modélisation prenant en compte les spécificités des RMP.

#### *II.1.3.2. modèles géochimiques*

*Modèles géochimiques dit « à l'équilibre chimique »*

Une réaction de précipitation d'un minéral peut s'écrire de la manière suivante (e.g. Appelo et Postema, 2005) (eq 6):



Où Min est le minéral solide, X et Y sont les éléments qui le composent et x et y les coefficients stœchiométriques correspondants.

Le produit d'activité ionique (Q) dans la solution, à un instant donné, s'écrit de la manière suivante (eq 7) :

$$Q = (a_x)^x \cdot (a_y)^y \text{ (eq 7)}$$

Où  $a_x$  est l'activité de l'élément X.

À l'équilibre, Q est égal à la constante d'équilibre K de la réaction (eq 8) :

$$Q_{\text{équilibre}} = K = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^0}{R \cdot T}\right) \text{ (eq 8)}$$

Où  $\Delta G_r^0$  est l'enthalpie libre associée à la réaction, R la constante des gaz parfaits et T la température. Les enthalpies libres associées aux réactions de précipitation/dissolution des différents minéraux peuvent être trouvées dans des bases de données thermodynamiques.

On peut alors calculer l'indice de saturation IS d'un minéral (eq 9). L'indice de saturation (IS) ainsi calculé permet de dire si un minéral précipite, se dissout, ou est à l'équilibre dans un environnement donné :

$$IS = \text{Log}\left(\frac{Q}{K}\right) \text{ (eq 9)}$$

Si IS = 0 : Le minéral est à l'équilibre (Q = K).

Si IS > 0 : Il y a sursaturation, le minéral précipite.

Si IS < 0 : Il y a sous saturation, le minéral se dissout ou absent.

#### *Le Modèle « Shinking core »*

Certaines réactions de précipitation/dissolution ne peuvent pas être adéquatement représentées par des modèles d'équilibre thermodynamique, il faut alors utiliser un modèle cinétique. C'est le cas de l'oxydation des sulfures, qui est souvent un paramètre très important dans les problèmes d'environnement minier. Le modèle « shrinking core » (Levenspiel, 1972) est couramment utilisé pour modéliser ce phénomène et il existe différentes versions de ce modèle (e.g. Davis et Ritchie, 1986; Nicholson *et al.*, 1990; Gerke *et al.*, 1998). Le Modèle shrinking core est une équation qui représente la réaction d'oxydation de la pyrite (ou des sulfures) qui est souvent une composante d'un modèle géochimique plus complexe. Les grains de pyrite sont considérés comme sphériques. Il se forme une couche de produit d'oxydation à la surface du grain. Plus cette couche est épaisse, plus il est difficile



pour l'oxygène d'atteindre la partie non oxydée du grain. Le taux d'oxydation des sulfures ( $R_k$ ) peut s'écrire de la manière suivante (eq 10):

$$R_k = -10^3 S_k D_k \left( \frac{r_i^p}{(r_i^p - r_i^r) - r_i^r} \right) \left( \frac{[O_2]_{aq}}{v_k} \right) \quad (\text{eq 10})$$

où  $S_k$  est la surface réactive des grains,  $D_k$  est le coefficient de diffusion effectif de la couche de produits d'oxydation,  $r_i^p$  est le rayon d'un grain de pyrite,  $r_i^r$  est le rayon de la partie non oxydée du grain de pyrite,  $[O_2]_{aq}$  est la concentration d'oxygène dissout dans le film d'eau à la surface du grain et  $v_k$  est le coefficient stœchiométrie d' $O_2$  dans la réaction d'oxydation.

### *Adsorption*

L'adsorption est définie comme l'accumulation de matière à l'interface entre la phase aqueuse et un adsorbant solide sans le développement d'un arrangement moléculaire tridimensionnel (Sposito, 1986).

Les phénomènes d'adsorption sont le plus souvent représentés par des isothermes d'adsorption. Ces isothermes sont obtenues en reportant le nombre de moles adsorbés ( $SM$ ) par kilogramme de substrat  $S$  en fonction de la concentration ( $M$ ) du métal  $M$  dans la solution (Burnol *et al.*, 2004). Dans cette approche on considère que l'élément considéré n'est présent que sous une seule forme (on néglige la spéciation) et que les conditions chimiques restent constantes. Il existe différentes formules mathématiques pour représenter les isothermes d'adsorption. Parmi les plus utilisées, on retrouve les isothermes de Langmuir (eq 11) ou de Freundlich (eq 12) :

$$(SM) = C_{sr} \frac{K_{ads}(M)}{1 + K_{ads}(M)} \quad (\text{eq 11})$$

$$(SM) = [K_{ads}(M)]^a \quad (\text{eq 12})$$

où ( $M$ ) est la concentration de l'espèce adsorbée dans la solution, ( $SM$ ) est le nombre de moles de  $M$  adsorbé par kg de substrat,  $C_{st}$  est la concentration en site d'adsorption par kg de substrat et  $K_{ads}$  et  $a$  sont des constantes d'adsorption.

Les isothermes de Langmuir se rapportent à des systèmes simples, avec un seul type de site d'adsorption et où l'adsorption reste proportionnelle à la concentration de  $M$ . Les isothermes de Freundlich peuvent décrire des systèmes plus complexes, avec plusieurs type de site d'adsorption (Burnol *et al.*, 2004).

### ***II.1.3.3. Transport réactif***

Les modèles de transport réactif sont en général articulés autour d'un module de calcul géochimique, couplé avec un module de transport de l'eau (saturé ou non-saturé). Appliqués aux remblais en pâte, ils pourraient permettre de modéliser le comportement de l'ensemble d'un dépôt. Ces modèles sont très utilisés pour étudier la mobilité des contaminants dans les sols, les sédiments ou les nappes phréatiques ; certains de ces modèles sont déjà aussi utilisés dans le cadre de l'environnement minier ou ont été développés spécifiquement pour cela. Dans cette section, nous allons présenter brièvement certains de ces modèles et donner quelques exemples d'applications (voir Tableau II.1 pour récapitulation).

Le modèle HYTEC (Van der Lee *et al.*, 2003) est constitué du code de calcul géochimique CHESS couplé à un code de transport. Différents outils de résolution des écoulements et du transport sont disponibles : R2D2 (en 2 dimensions) et METIS (en 3 dimensions). R2D2 permet la résolution des équations de l'écoulement, stationnaire ou non, en zone saturée ou non saturée, ainsi que le transport en solution en une ou deux dimensions. Un de ses points forts est qu'il peut aussi prendre en compte le transport colloïdal. Lions (2004) a utilisé le modèle HYTEC pour étudier la mobilité des contaminants inorganiques dans des sédiments de curage de canaux mis en dépôt. Un paramétrage croisé grâce à différents essais (batch, colonne) a permis d'aboutir à un seul jeu de paramètres capables de simuler l'ensemble de ces essais de manière satisfaisante. Le modèle a ensuite été utilisé pour modéliser l'impact à long

terme d'un dépôt de sédiments de curage sur la nappe phréatique. L'auteur a ensuite pu calculer le temps mis par les différents contaminants pour arriver à la nappe en tenant compte des phénomènes de réprécipitation.

Le modèle MIN3P (Mayer *et al.*, 2002) est un modèle de transport réactif en milieu poreux. Outre la chimie, le modèle prend en compte les écoulements saturés et non saturés, le transport du gaz dans la zone non saturée ainsi que les rétroactions des réactions de précipitation/dissolution sur la porosité et la perméabilité. Il peut aussi prendre en compte l'action des micro-organismes sur les réactions chimiques. Ce modèle est très utilisé pour les problèmes liés à l'environnement minier (e.g. Bain *et al.*, 2001; Molson *et al.*, 2004a).

Il existe de nombreux autres modèles de ce type ; chacun possède ses avantages et ses inconvénients, comme par exemple HYDROBIOGEOCHEM (HBGC123D) (Gwo *et al.*, 2001) qui peut prendre en compte les processus biogéochimiques ; PHT3D (Prommer *et al.*, 2003) qui utilise PHREEQC couplé à un module de transport saturé ; NUFT-C (Nitao, 1998) qui considère l'effet des réactions chimiques sur les propriétés physiques ou TOUGHREACT (Xu and Pruess, 2001) qui peut modéliser le remplissage des fractures par précipitations/dissolutions et l'oxydation de la pyrite.

Certains modèles ont été développés spécifiquement pour les problèmes liés à l'environnement minier et au drainage minier acide comme, par exemple, le modèle POLYMIN (Molson *et al.*, 2004b) qui est dérivé du modèle de transport réactif en deux dimensions MINTRAN (Walter *et al.*, 1994). Il est particulièrement adapté au drainage minier acide car il inclut des modules pour la diffusion de l'oxygène ou l'oxydation des sulfures. POLYMIN peut être couplé au modèle HYDRUS2D, pour les écoulements. POLYMIN et HYDRUS2D ont par exemple été utilisés pour montrer l'évolution hydrogéochimique d'une halde à stériles sur 20 ans (humidité, pH, phases minérales présentes...) selon plusieurs configurations de disposition (Molson *et al.*, 2005; Fala *et al.*, 2006).

**Tableau II.1. Synthèse des logiciels de transport réactif, d'après McQuarrie & Mayer (2005).**

Modèle	Dimensions	Fractures	Transport	Géochimie	Environnement minier
HYTEC	2D	-	non-saturé	équilibre & cinétique	-
MIN3P	3D	DFM, DCM	non-saturé	cinétique & équilibre	couramment utilisé
POLYMIN/ HYDRUS2D	2D	-	non-saturé	cinétique & équilibre	adapté à cette problématique
HBGC123D	3D	DFM	non-saturé	cinétique & équilibre	-
PHT3D	3D	-	saturé	cinétique & équilibre	-
NUFT-C	3D	DCM	non-saturé	cinétique & équilibre	-
TOUGHREACT	3D	DFM, DCM	non-saturé	cinétique & équilibre	couramment utilisé

#### *II.1.3.4. Exemples d'application aux matériaux cimentaires*

Dans le cas de DPS contenant une faible quantité de liants, on peut se demander de quelle manière les liants doivent pris en compte dans la modélisation. La modélisation numérique est souvent utilisée pour la stabilisation/solidification aux liants hydrauliques. Notamment pour étudier le relargage des polluants, la dégradation de la matrice cimentaire, l'hydratation du ciment, etc. Cette section montre quelques exemples de modélisation géochimique impliquant des liants hydrauliques.

Le Modèle DIFFUZON (Adenot, 1992) est un modèle de dégradation des matrices cimentaires qualifié de « dissolution-diffusion à front rentrant ». La zone lixiviée est découpée en plusieurs sous-zones de minéralogie constante contenant chacune de l'eau interstitielle de composition constante. Ce modèle est basé sur les équilibres chimiques locaux des différents hydrates (les équilibres chimiques sont respectés à tout instant et chaque réaction est régie par une constante dépendante de la température issue de tables thermodynamiques), pour lesquels on observe des fronts de dissolution différents dans la zone dégradée. Ce modèle permet de connaître l'épaisseur des zones de dégradation en fonction du temps. Ce modèle n'est valable que pour l'eau pure ; pour une lixiviation en milieu acide, il est nécessaire de prendre

en compte le pH, car la présence d'ions  $H_3O^+$  accélère la dissolution des hydrates. La diffusion d'acide dans le matériau peut également accélérer la dissolution des métaux piégés dans les hydrates ou précipités sous forme d'hydroxydes.

Imyim (2000) propose un modèle basé sur la diffusion et les équilibres chimiques locaux, pour la caractérisation du comportement à l'eau des matériaux, qu'il utilise pour étudier la lixiviation de déchets stabilisés avec des liants, afin de prévoir le devenir des matériaux et leur impact sur l'environnement dans un scénario de stockage/valorisation, au cours du temps. Selon son concepteur, ce modèle permet une meilleure prise en compte des points suivants (par rapports aux modèles déjà existants) : (i) de la complexité physico-chimique des espèces minérales suivies lors de la lixiviation, notamment par la prise en compte des principales réactions de dissolution/précipitation, complexations et acido-basiques dans les pores, (ii) de l'évolution physico-chimique du matériau, attribuable à l'effet de la lixiviation et (iii) du scénario (rapport liquide/solide, conditions de renouvellement du lixiviat). Cependant, ce modèle est limité par les points suivants : (i) il considère que la matrice est saturée en eau, (ii) la surface de contact n'évolue pas avec le temps, (iii) il ne considère pas la percolation, (iv) la microstructure n'est pas modifiée par la lixiviation.

Les ions majoritaires de l'eau interstitielle des ciments peuvent être représentés par un processus diffusionnel pur lors de la lixiviation de la matrice dans l'eau pure (e.g. Mainguy *et al.*, 2000). Mais pour étudier plus précisément le relargage des métaux lourds, il faut utiliser des modèles basés sur des courbes cinétiques de relargage obtenues expérimentalement. En effet, le relargage de ces métaux peut être régi par des mécanismes plus complexes que la diffusion pure. Les modèles basés sur les équilibres chimiques locaux ne permettent pas de bien prendre en compte les réactions lentes. Par exemple, Cote et Constable (1987) proposent un modèle cinétique semi-empirique qui prend en compte le transport diffusionnel pur, les phénomènes de relargage de surface et les réactions chimiques de dissolution qui deviennent prédominantes lorsqu'elles ont des cinétiques plus lentes que l'étape de

transport diffusionnel. La fraction cumulée lixiviée (F.C.L.) est alors exprimée de la manière suivante (eq 13) :

$$F.C.L.(t) = \frac{M_i(t)}{M_0} = [k_1 \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot t})] + [k_3 \sqrt{t}] + [k_4 \cdot t] \quad (\text{eq 13})$$

Les constantes  $k_1$  et  $k_2$  évaluent la composante de relargage de surface, la constante  $k_3$  évalue la composante diffusionnelle et  $k_4$ , la composante réactionnelle (précipitation/dissolution). Grâce à cette approche, il est possible d'évaluer la part relative de chaque mécanisme pour différents métaux. (Moudilou, 2000) a utilisé ce modèle pour étudier le relargage de divers métaux pour plusieurs ciments. Il arrive aux conclusions suivantes : (i) dans tous les ciments étudiés par l'auteur, le relargage du chrome peut être représenté par un modèle diffusionnel pur. Ce régime pourrait être lié à la libération du chrome par l'ettringite ; (ii) les cations divalents ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ) sont relargués selon une cinétique de dissolution linéaire en fonction du temps, que l'on peut rapprocher de celle des CSH.

Une étude montre que l'on peut utiliser un modèle « général » comme PHREEQC pour modéliser la lixiviation du plomb, du cadmium, de l'arsenic et du chrome dans un ciment contaminé par ces éléments (Halim *et al.*, 2005). Il est très difficile de développer un modèle universel capable de prédire la lixiviation des métaux dans tous les scénarios. Cependant, si la composition et le taux de dissolution des constituants principaux sont bien identifiés, la lixiviation et la spéciation des espèces métalliques peuvent être modélisées. Cette étude a montré que le logiciel PHREEQC avait une bonne aptitude à modéliser la lixiviation des ciments. Cela a, par exemple, permis de mettre en évidence l'importance des ions hydroxydes dans la dissolution des CSH. Les carbonates et les silicates régissaient la solubilité du plomb, alors que les ions hydroxydes ont une plus grande importance dans la solubilité du cadmium. Le modèle n'a été utilisé ici qu'à court terme (7 jours), mais selon les auteurs, les résultats obtenus sont encourageants et permettent de penser que des prédictions à long terme sont possibles.

Li *et al.*, (2001) ont utilisé MINTEQA2 pour étudier la lixiviation d'une boue métallique provenant d'une usine de circuits imprimés (riche en cuivre, zinc et plomb) stabilisée et solidifiée avec du ciment Portland et des cendres volantes. Pour le cuivre, les concentrations dans le lixiviat obtenues expérimentalement et calculées sont très proches. Ces résultats montrent que la ténorite (hydroxyde de cuivre, formé pendant l'hydratation) jouerait un rôle important dans le contrôle du comportement à la lixiviation. La lixiviation du zinc est plus complexe. Les valeurs expérimentales de concentration dans le lixiviat sont plus petites que celles prédites par MINTEQA2 pour ZnO. Le modèle a permis de mettre en évidence que le zinc se trouve sous des formes plus complexes que ZnO dans la matrice solidifiée/stabilisée.

Mijno *et al.* (2004) ont utilisé le modèle SOLTEQ-B pour étudier le comportement à la lixiviation du ciment Portland, additionné de nitrates de zinc, de plomb et de cuivre, et plus particulièrement les variations dans la composition des solides. Deux scénarios de modélisation numérique sont proposés : dans le premier scénario, les métaux sont stabilisés sous forme d'hydroxydes et, dans le second, ils sont stabilisés par substitution du calcium dans les CSH. Les concentrations de Ca, Si et S obtenus expérimentalement concordent bien avec les prédictions du modèle. Le scénario 2 s'est révélé efficace pour les concentrations d'Al, de Pb et de Zn. Le scénario 1 n'a donné que partiellement des bons résultats pour Cu, Pb et Zn (selon l'emplacement dans les CSH). Cependant, ce modèle ne tient pas compte du transport et de la recristallisation des métaux. Les auteurs concluent que le modèle peut être utilisé avec succès pour décrire les changements dans la composition solide à l'échelle microscopique.

CEMHYD3D (Bentz, 1997) est un modèle d'hydratation du ciment. Il simule les réactions entre le clinker et l'eau. La matrice cimentaire est représentée par des mailles de  $1 \mu\text{m}^3$ . Au début de la simulation, chaque maille représente de l'eau du gypse ou une phase du clinker. L'hydratation est décomposée en trois phases principales : (i) dissolution des phases anhydres du ciment, (ii) diffusion des espèces ainsi produites et (iii) réactions et précipitation des hydrates. Après chaque cycle, le

modèle peut calculer le degré d'hydratation, la porosité et la composition. Ce modèle a été modifié par Van Eijk et Brouwers (1998) pour étudier la résistance à la lixiviation du ciment et par Van Eijk et Brouwers (2001) pour étudier l'effet des métaux sur l'hydratation.

## **II.2. Principales méthodes utilisées**

Dans cette section, nous présentons les principales méthodes utilisées durant ces travaux de doctorat.

### **II.2.1. Porosimétrie à intrusion de Mercure (PIM)**

La porosimétrie à intrusion de mercure (voir Figure II.11) est une méthode permettant de mesurer la distribution de la taille des pores ainsi que la porosité totale d'un échantillon solide. Pour effectuer une mesure, un échantillon (de l'ordre de 1g) est séché à l'étuve, pesé et placé dans un pénétromètre. Le pénétromètre est alors scellé et introduit dans le porosimètre. Le pénétromètre est alors rempli de mercure et la pression monte graduellement jusqu'à 413.7 MPa (60 000 psi), pour l'équipement utilisé ici, forçant le mercure à s'introduire dans le réseau de pores de l'échantillon. À chaque incrément de pression le volume de mercure qui rentre dans l'échantillon est mesuré et la taille des pores correspondante à cette pression est calculée avec l'équation de Washburn (Washburn, 1921) (eq.14) :

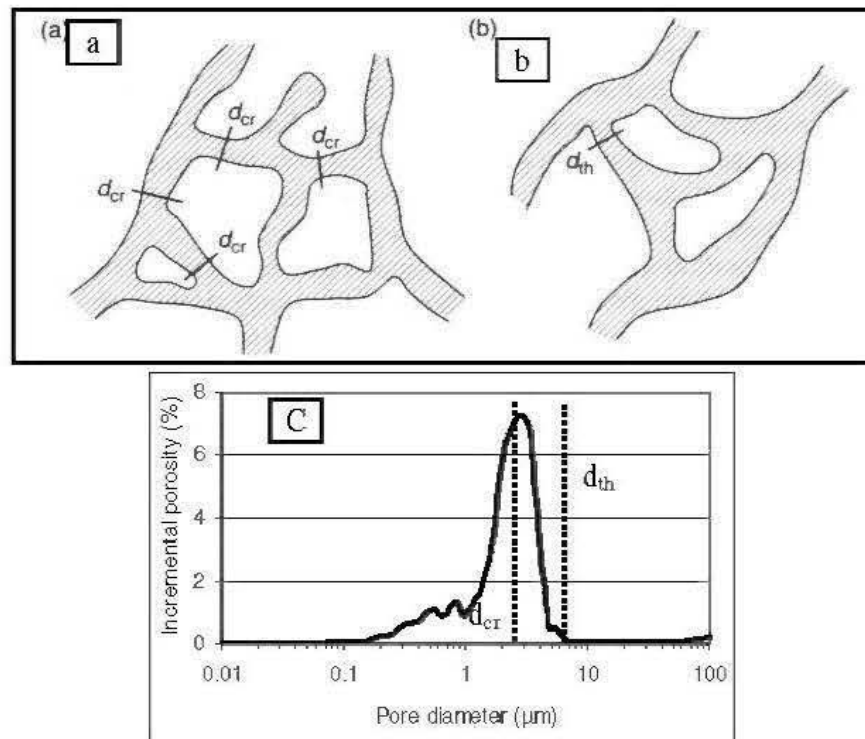
$$D = -\frac{4\gamma \cos \varphi}{P} \quad (\text{eq. 14})$$

où D est le diamètre des pores,  $\gamma$  la tension de surface et  $\varphi$  l'angle de contact.

On obtient alors une courbe du volume des pores en fonction de la taille des pores. La distribution de la taille des pores obtenue par PIM ne doit pas être considérée comme la véritable distribution des pores, mais plutôt comme une représentation de la distribution de la taille des pores. Cette technique se caractérise par sa répétitivité et donne de bon résultats quand elle est utilisée de manière comparative, par exemple pour suivre l'évolution d'un matériau (Diamond, 2000; Chatterji, 2001; Diamond,



2001a; Diamond, 2001b; Wild, 2001). La PIM s'est révélée un outil efficace pour observer l'affinage des pores causé par la cimentation dans les RMPC (Belem *et al.*, 2001; Ouellet *et al.*, 2004).



**Figure II.11. Schéma montrant : (a) Le diamètre critique  $d_{cr}$  (le diamètre de pore le plus fréquent) ; et (b) le diamètre seuil  $d_{th}$  (le plus petit diamètre de pores connectés) (Aligizaki, 2006). (c) Exemple de courbe PIM d'intrusion incrémentale pour un échantillon de pâte.**

Le paramètre le plus souvent utilisé pour caractériser la courbe obtenue par PIM est le diamètre seuil (threshold diameter) (voir Figure II.11.a et c) qui représente, selon Winslow et Diamond (1970), le plus petit diamètre des pores connectés. Plus expressément, ce diamètre représente la taille des pores en dessous de laquelle il n'y a que très peu d'intrusion de mercure ; et juste au dessus de laquelle commence l'intrusion principale de mercure. Le diamètre seuil peut aussi être défini comme le plus grand diamètre des pores auquel on observe une intrusion de mercure significative (Aligizaki, 2006). Certains auteurs utilisent aussi le diamètre de pore

critique (critical pore diameter) (voir Figure II.11.b et c) qui correspond au point de plus grande pente sur la courbe de porosité cumulative et au pic sur la courbe de porosité différentielle (Aligizaki, 2006). L'appareil utilisé dans le cadre de cette étude est un Autopore III 9420 de chez Micromeritics.

### **II.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS).**

Dans un microscope électronique à balayage (e.g. Goldstein *et al.*, 1992), un filament de tungstène produit un faisceau d'électrons (dit électrons primaires) qui sont accélérés et concentrés grâce à une série de lentilles électromagnétiques. Ce faisceau est dirigé vers l'échantillon à analyser. Quand le faisceau d'électrons rencontre l'échantillon, il interagit avec lui dans un volume, appelé « poire d'interaction », dans lequel les électrons du faisceau primaire rentrent en collision avec les atomes de l'échantillon. Ce dernier est situé dans une chambre sous vide (plus ou moins poussé, pour éviter le freinage des particules). Ces interactions produisent une série de radiations (voir Figure II.12) dont certaines peuvent être analysées pour obtenir une image de l'échantillon (l'image est obtenue point par point en balayant l'échantillon avec le faisceau d'électrons primaires) :

- **Électrons rétrodiffusés :** Les électrons rétrodiffusés possèdent une forte énergie. Ce sont des électrons du faisceau primaire qui, entrés en collision avec le noyau d'un atome de l'échantillon, ont été dispersés dans toutes les directions. L'image obtenue à partir des électrons rétrodiffusés est principalement sensible à la composition chimique de la cible : la quantité d'électrons rétrodiffusés augmente avec le numéro atomique des atomes de la cible ; les zones constitués d'atomes de faibles numéros atomiques apparaîtront en sombre, et les zones constituées d'atomes de fort numéros atomiques en clair.

- Électrons secondaires : Un électron secondaire est émis quand un électron primaire cède une partie de son énergie à un électron d'un atome de l'échantillon qui peut alors être éjecté. Les électrons secondaires possèdent une énergie beaucoup plus faible que les électrons rétro-diffusés. Par conséquent, les électrons secondaires qui arrivent jusqu'au détecteur proviennent des couches superficielles de l'échantillon. L'image obtenue avec les électrons secondaires permet donc d'obtenir des informations sur la topographie de l'échantillon.

L'analyse d'autres particules permet d'obtenir des informations sur la composition chimique de l'échantillon (voir Figure II.12) :

- Photons X : Les photons X peuvent être analysés grâce à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) couplé au MEB. Les photons X sont émis par les atomes quand ils reviennent à leur état fondamental après l'excitation provoqué par l'interaction avec les électrons du faisceau primaire. Ces photons X sont caractéristiques de chaque atome. Il est alors possible de les détecter, de mesurer leur énergie. Le spectre ainsi obtenu peut être traité informatiquement pour connaître la composition élémentaire du point analysé (la résolution spatiale de la mesure est d'environ  $1 \mu\text{m}^3$ ). Il est aussi possible de réaliser des cartographies élémentaires pour observer la répartition de certains éléments.

Plus rarement, certains MEB sont aussi équipés pour détecter les électrons Auger (spectrométrie Auger). Ce type d'électrons permet d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon et sur les liaisons chimiques.

Pour cette étude nous avons utilisé un microscope Hitachi S-3500N couplé à un détecteur EDS (Oxford Instrument LINK ISIS).

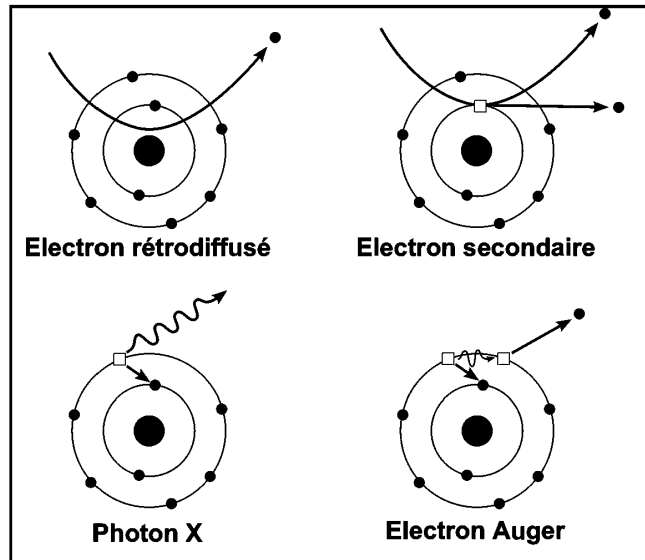


Figure II.12. Interactions entre les électrons du faisceau primaire du MEB et les atomes de l'échantillon (image Wikipedia).

### II.2.3. Spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES)

L'ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry) est une méthode qui permet de déterminer la composition chimique élémentaire (mais pas la spéciation) d'une solution ou d'un solide si celui-ci est dissout préalablement dans de l'acide (étape de digestion) (e.g. Montaser et Golightly, 1992).

La solution à analyser est nébulisée dans un plasma (autour de 6000 K), les atomes sont alors ionisés. Quand il revient à son état fondamental, chaque atome émet un photon de longueur d'onde caractéristique de l'élément. Le rayonnement émis peut être analysé et comparé à des étalons de référence pour déduire la composition élémentaire de l'échantillon.

### II.2.4. Potentiel d'acidification et potentiel de neutralisation

Pour déterminer de façon qualitative si un résidu minier risque de générer de l'acide, on peut utiliser des essais appelés statiques. Dans ce type de test, on mesure son

potentiel d'acidification (PA) et son potentiel de neutralisation (PN). L'unité utilisée pour ces deux paramètres est le nombre de kilogrammes de  $\text{CaCO}_3$  équivalent par tonne de matériaux testés.

Le PA est la capacité d'un résidu minier à générer de l'acide. Il est calculé à partir des données de teneur en soufre totale et en soufre-sulfates mesurés à l'ICP-AES (eq.15) :

$$PA = 31.25 \times S_{\text{sulfure}} \quad (\text{eq. 15})$$

où PA est le potentiel d'acidification et  $S_{\text{sulfure}}$  la teneur massique en soufre-sulfure de l'échantillon, calculé en soustrayant la teneur en soufre-sulfate ( $S_{\text{sulfate}}$ ) à la teneur en soufre totale ( $S_{\text{total}}$ ).

La teneur en soufre est obtenue par ICP-AES après une dissolution totale du solide et la teneur en soufre sulfate, après dissolution partielle (solution à 40% d'HCl). La teneur en soufre sulfure est obtenue à partir de ces deux mesures.

Le potentiel de neutralisation est la capacité du matériau à neutraliser l'acide. Dans cette étude, il est déterminé par un dosage acido-basique, selon la méthode de Lawrence modifiée (Lawrence and Wang, 1997).

A partir du PA et du PN, il est alors possible de calculer le potentiel net de neutralisation (PNN) (eq.16) :

$$PNN = PN - PA \quad (\text{eq. 16})$$

Le résidu est considéré comme générateur d'acide si le PNN (Miller et al., 1991) est supérieur à +20 kg  $\text{CaCO}_3/\text{t}$  et générateur d'acide si le PNN est inférieur à -20 kg  $\text{CaCO}_3/\text{t}$ . Si le PNN du matériau est compris entre -20 et +20 kg  $\text{CaCO}_3/\text{t}$ , on parle alors d'un résultat en zone d'incertitude.

#### II.2.4. Diffractométrie au rayon X (DRX)

L'analyse au DRX permet d'obtenir la composition minéralogique d'un échantillon (e.g. Cullity, 1978). Pour cela, l'échantillon à analyser est d'abord broyé pour obtenir un  $D_{90}$  de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  (un broyeur Micronizing Mill de la compagnie McCrone à été utilisé pour cette fin). Un faisceau de rayons X est envoyé sur l'échantillon à

analyser. Chaque minéral de l'échantillon diffracte ce faisceau selon la loi de Bragg (eq.17) :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \text{ (eq. 17)}$$

où  $n$  est l'ordre de réflexion ;  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,  $d$  est la distance interréticulaire (distance entre deux plans cristallographiques) et  $\theta$  est l'angle de diffraction.

Durant l'analyse, l'angle d'incidence du faisceau de rayons X varie et le détecteur de rayons X mesure l'intensité des rayons diffractés pour tous les angles de diffraction. On obtient un diffractogramme qui montre l'intensité du rayonnement reçu par le détecteur de rayons X en fonction de l'angle de diffraction. Chaque minéral présente une série de pics caractéristiques. L'intensité des pics dépend de la concentration du minéral dans l'échantillon analysé. On peut donc identifier les différentes phases minérales présentes dans l'échantillon mais aussi les quantifier en utilisant la méthode de Rietveld (Rietveld, 1993) (qui permet d'atteindre une précision de l'ordre 0,5 % p/p). Pour cette étude, nous avons utilisé un appareil de type Bruker A.X.S. Advance D8.

### **II.2.5. Mesure de surface spécifique**

La surface spécifique d'un matériau est la dimension totale de sa surface rapportée à sa masse, elle est généralement proportionnelle à la réactivité du matériau. En effet plus cette surface est importante, plus il peut se produire de réaction entre sa surface et le milieu environnant. L'échantillon, de masse connue, à analyser est préalablement séché sous vide à 50°C pendant 24 heures (avec un appareil de type Micromeritics VacPrep 061). Un appareil Micromeritics GEMINI III 2375 est ensuite utilisé pour mesurer la surface spécifique. Le tube contenant l'échantillon ainsi qu'un tube vide de référence sont refroidis dans l'azote liquide. Deux réservoirs sont remplis d'un adsorbant (ici de l'azote) ; chaque réservoir est relié à l'un des deux tubes. L'adsorbant est envoyé par incrément d'un réservoir vers l'échantillon, et de l'autre réservoir vers le tube de référence afin d'avoir la même pression dans chaque tube. Il est alors possible de calculer la quantité de gaz adsorbé sur l'échantillon, et

d'en déduire cette surface en utilisant la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller) qui prend en compte les adsorptions multicouches (Aligizaki, 2006).

## **II.2.6. Pycnométrie à l'hélium**

Le pycnomètre à hélium permet de mesurer la densité relative d'un solide. Pour cela, une masse connue d'échantillon (ici sous forme de poudre) est introduite dans une chambre de l'appareil de volume connue. La chambre est ensuite remplie d'hélium et il est alors possible de mesurer le volume de la chambre non occupé par l'échantillon. On peut donc en déduire le volume de l'échantillon et, connaissant sa masse, sa densité relative des grains. La densité relative des grains d'un résidu est un paramètre indispensable pour calculer les recettes de remblais.

D'autres fluides (liquides ou gaz) peuvent être utilisés en pycnométrie, mais, l'utilisation de l'hélium confère de nombreux avantages (Aligizaki, 2006) :

- L'hélium est le gaz monomoléculaire qui possède le plus petit diamètre atomique (0,22nm) il peut donc pénétrer le réseau poreux mieux que n'importe quel autre gaz ou fluide utilisé en pycnométrie.
- L'hélium n'interagit pas avec la plupart des matériaux et ne s'adsorbe pas sur leur surface.
- Le comportement de l'hélium est proche de celui d'un gaz parfait.

## **II.2.7. Réflectométrie dans le domaine du temps**

La réflectométrie dans le domaine du temps (RTD) permet de mesurer la teneur en eau volumique dans un sol (ou autre matériaux poreux) (e.g. O'Connor et Dowding, 1999). Pour mesurer la teneur en eau volumique d'un sol, une impulsion électromagnétique est envoyée dans un guide d'onde (sonde RTD insérée dans le sol) constitué d'au moins 2 électrodes (3 électrodes pour les sondes utilisées dans cette étude) d'une longueur connue (20 cm pour les sondes utilisées dans cette étude).

L'analyse du temps de parcours de cette impulsion permet d'estimer la constante diélectrique du sol. La constante diélectrique du sol dépend principalement de la quantité d'eau dans le sol. En effet la constante diélectrique de l'air est de 1, celle de la matrice solide varie généralement entre 2 et 5 tandis que celle de l'eau est d'environ 80. Un sol contenant des minéraux possédant une forte constante diélectrique et une eau de porosité fortement chargée en ions peuvent fausser la mesure ; la calibration de l'appareil est alors indispensable.

Outre la mesure de la teneur en eau, la RTD est utilisée dans plusieurs domaines. Elle était initialement utilisée pour localiser les défauts dans les câbles électriques métalliques et était aussi utilisée par l'industrie minière pour suivre les déformations dans la roche (O'Connor and Dowding, 1999). Des informations complémentaires sur cette méthode, notamment une comparaison entre la RTD et les sondes ECH<sub>2</sub>O peuvent être trouvées dans l'annexe A.

### **II.3. Besoins en recherche**

Au moment où ce présent projet de thèse a débuté, il n'y avait que très peu d'études sur le comportement environnemental des DPS pour des rejets sulfureux. Ce qui n'empêchait pas beaucoup d'acteurs industriels de considérer cette récente technologie comme prometteuse (e.g. Landriault *et al.*, 2005; Verburg, 2002; Cadden *et al.*, 2003). La majorité des informations sur le comportement environnemental des DPS provenait des retours d'expérience de la mine de Bulyanhulu ou d'études sur les RMPC (e.g. Theriault *et al.*, 2003; Theron *et al.*, 2005; Shuttleworth *et al.*, 2005).

Beaucoup de points restent encore à éclaircir avant que cette méthode puisse être utilisée de façon optimale. Basée sur la revue de littérature, les points qui semblent les plus importants à élucider sont les suivants :

- l'effet de faibles quantités de ciments sur les propriétés hydro-géotechniques et sur le comportement environnemental des DPS ;



- le rôle des sulfates : l'effet du phénomène d'attaque sulfatique, qui dégrade les propriétés des RMPC, sur le comportement environnemental des DPS;
- l'évolution de la fracturation et des différentes discontinuités (comme les interfaces entre les couches) et leur rôle sur l'infiltration d'eau et la diffusion d'oxygène.
- l'évolution à long terme et dans des conditions de terrain des propriétés de la pâte cimentée ou non cimentée ;
- l'effet de la formation de croûte de sel à la surface du dépôt sur les phénomènes d'évaporation et de dessiccation;
- L'évolution de la microstructure de la pâte.

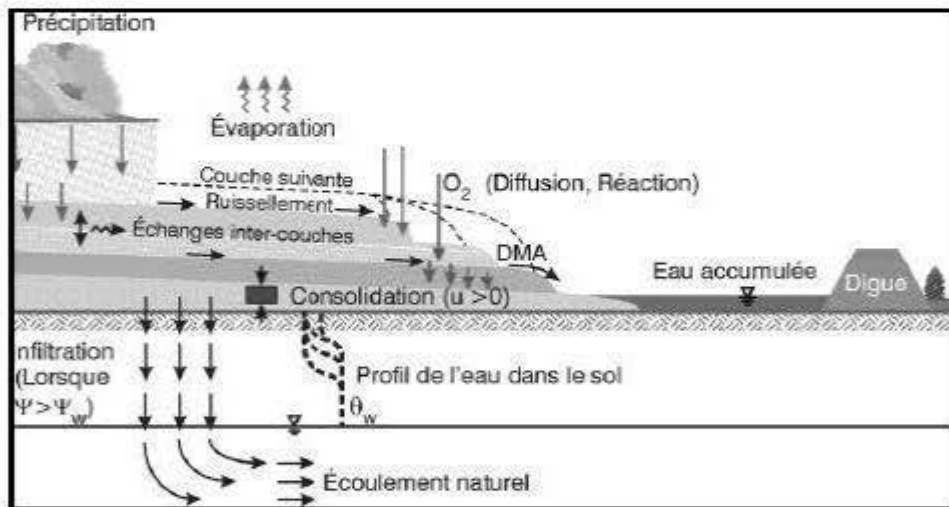


Figure II.13. Schéma montrant la coupe d'un site d'entreposage de résidus miniers utilisant la technique des DPS, et les différents phénomènes physico-chimiques s'y produisant (Aubertin, 2004).

Une meilleure connaissance de ces phénomènes physico-chimiques et propriétés spécifique aux DPS permettra aussi de mieux pouvoir modéliser l'évolution et le comportement environnemental des DPS.

La Figure II.13 (Aubertin, 2004) montre la coupe d'un site d'entreposage de résidus miniers qui utilise la technique des DPS, et les différents phénomènes physico-chimiques qui s'y produisent. Ce schéma de principe constitue une excellente base de travail ; on vise dans ce travail à apporter une contribution à l'état actuel des connaissances sur le DPS.

## **Références**

- Adenot, F., (1992) Caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradations du ciment, *Thèse de doctorat*. Université d'Orléans.
- Akhter, H., Butler, L.G., Branz, S., Cartledge, F.K. and Tittlebaum, M.E., (1990) Immobilization of As, Cd, Cr, and Pb- containing soils by using cement or pozzolanic fixing agents. *Journal of hazardous materials*, 24, 596-614.
- Aligizaki, A., K., (2006) *Pore structure of cement-based materials - testing, interpretation and requirement*. Taylor & Francis, New York.
- Apello C.A.J. and Postma, D. (2005) *Geochemistry, Groundwater and pollution*, 2<sup>nd</sup> edition. A.A. Balkema publishers, Leiden.
- ASTM-C143-90, 1998. Standard Test Method for Slump of Hydraulic Cement Concrete, vol. 04.02. Annual Book of ASTM Standards.
- Aubertin, M., (2004) Paste tailings disposal and management at the Bulyanhulu mine: Proposed investigation. *Document préparé pour Barrick Gold Corporation - non publié*.
- Bain, J.G., Mayer, K.U., Blowes, D.W., Frind, E.O., Molson, J.W., Kahnt, R. and Jenk, U., (2001) Modelling the closure-related geochemical evolution of groundwater at a former uranium mine. *Contaminant hydrology*, 52, 109-135.
- Belem, T., Bussière, B. and Benzaazoua, M., (2001) The effect of microstructural evolution on the physical properties of paste backfill. In: *Proceedings of the Tailings and Mine Waste '01*, pp. 365-374, Fort Collins, Colorado.

- Bentz, D.P., (1997) Three-dimensional computer simulation of Portland cement hydration and microstructure development. *Journal of American ceramist society*, 80, 3-20.
- Benzaazoua, M., (1996) Caractérisation physico-chimique et minéralogique de produits miniers sulfurés en vue de la réduction de leur toxicité et de leur valorisation, *Thèse de doctorat*, pp. 267. Institut national polytechnique de Lorraine. France.
- Benzaazoua, M., Belem, T., Bussière, B. and Ouellet, S., (2002) Évolution des propriétés des remblais en pâte: principaux paramètres d'influence. In: *17e Colloque en Contrôle des Terrains*, Val-d'Or, Canada.
- Benzaazoua, M., Belem, T. and Jollette, D., (2000) Investigation de la stabilité chimique et son impact sur la qualité des remblais miniers cimentés. In: *Études et recherches / Rapport R-260*, pp. 157. IRSST, Montréal.
- Benzaazoua, M., Fall, M. and Belem, T., (2004a) A contribution to understanding the hardening process of cemented pastefill. *Minerals engineering*, 17, 141-152.
- Benzaazoua, M., Marion, P., Picquet, I. and Bussière, B., (2004b) The use of paste fill as a solidification and stabilization process for the control of acid mine drainage. *Minerals engineering*, 17, 233-243.
- Benzaazoua, M., Ouellet, J., Servant, S., Newman, P. and Verburg, R., (1999) Cementitious backfill with high sulfur content. Physical, chemical and mineralogical characterization. *Cement and concrete research*, 29, 719-725.
- Bhatty, M.S.Y., (1987) Fixation of metallic ions in Portland cement. In: *Proceedings of the 4th National conference on hazardous waste and hazardous materials*, Washington DC, États-unis.
- Burnol, A., Blanc, P. and Guyonnet, D., (2004) Recommandations pour la modélisation des transferts métalliques dans les eaux souterraines. Rapport final BRGM/RP-52910-FR.

- 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, 1019-1052.
- Cadden A., Newman P., Fordham M. (2003). New developments in surface paste disposal of mine wastes. *Processing & Disposal of Mineral Industry Wastes '03*.
- Cartledge, F.K. and Butler, L.G., (1990) Immobilisation mechanisms in solidification/stabilization of Cd and Pb salts using Portland cement fixing agents. *Environmental science and technology*, 24, 867-873.
- Chatterji, S., (2001) A discussion of the paper "Mercury porosimetry--an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials" by S. Diamond. *Cement and Concrete Research*, 31, 1657-1658.
- Cocke, D.L., (1990) The binding chemistry and leaching mechanism of hazardous substances in cementitious solidification/stabilization systems. *Journal of hazardous materials*, 24, 231-253.
- Cocke, D.L. and Mollah, M.Y.A., (1992a) The chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidification/stabilization systems. In: R.D. Spense (Ed.), *Chemistry and microstructure of solidified waste forms* (Ed. by R.D. Spense), pp. 187-242. Lewis.
- Cocke, D.L. and Mollah, M.Y.A., (1992b) The chemistry and microstructure of solidified waste forms. In: R.D. Spense (Ed.), *The chemistry and microstructure of solidified waste forms* (Ed. by R.D. Spense), pp. 1-39. Lewis.
- Cocke, D.L., Ortego, J.D., McWhinney, H.G., Lee, K. and Shulka, S., (1989) A model for lead retardation of cement setting. *Cement and concrete research*, 19, 156-159.
- Conner, J.R., (1990) *Chemical fixation and solidification of hazardous wastes*. Van Nostrand Reinhold.

- Conner, J.R. and Hoeffner, S.L., (1998) The history of stabilization/solidification technology. *Critical reviews in environmental science and technology*, 28, 325-396.
- Cote, P.L. and Constable, T.W., (1987) An evaluation of cement-based waste forms using the results of approximately two years of dynamic leaching. *Nuclear and chemical waste management*, 28, 325-396.
- Crowder, J.J., (2004) Deposition, consolidation, and strength of a non-plastic tailings paste for surface disposal, *Thèse de doctorat*, pp. 162. Université de Toronto.
- Cullity, B.D. (1978). *Elements of X-Ray Diffraction* (2nd ed.). Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company
- Damidot, D., Nonat, A., Barret, P., Bertrandie, D., Zanni, H. and Rassem, R., (1995) C<sub>3</sub>S Hydration in diluted and stirred suspensions. NMR study of C-S-H precipitated during the two kinetics steps. *Advances in cement research*, 7, 1-8.
- Davis, G.B. and Ritchie, A.I.M., (1986) A model of oxidation in pyritic mine waste: Part 1. Equations and approximate solution. *Applied Mathematical modelling*, 10, 314-322.
- Diamond, S., (2000) Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 30, 1517-1525.
- Diamond, S., (2001a) Reply to the discussion by S. Chatterji of the paper "Mercury porosimetry--an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials". *Cement and Concrete Research*, 31, 1659.
- Diamond, S., (2001b) Reply to the discussion by S. Wild of the paper "Mercury porosimetry--an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials". *Cement and Concrete Research*, 31, 1655-1656.

- Diet, J.N., (1996) Stabilisation/solidification des déchets: perturbation de l'hydratation du ciment Portland par les substances contenues dans les boues d'hydroxydes métalliques, *Thèse de doctorat*, pp. 170. Institut national polytechnique de Lorraine. France.
- Dutré, V., Vandecasteele, C. and Opdenaker, S., (1999) Oxidation of arsenic bearing fly ash As pretreatment before solidification. *Journal of hazardous materials*, 68, 205-215.
- Fala, O., Molson, J., Aubertin, M., Bussière, B., Chapuis, R.P. (2006) Numerical simulations of long term unsaturated flow and acid mine drainage at waste rock piles. Proceedings of the 7th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), 26-30 March 2006, St. Louis, Missouri, R.I. Barnhisel (ed.). The American Society of Mining and Reclamation, pp. 582-597.
- Fowler, G.D. and Asavapisit, S., (1995) A study of the chemical effect of metal hydroxides upon cement hydration reaction. In: *International congress on wastes solidification-stabilization processes*, Nancy, France.
- Fried, E., (2006) Étude du phénomène d'hydratation et du comportement à la lixiviation des remblais miniers en pâte cimentés, *Mémoire de maîtrise*, pp. 224. École Polytechnique de Montréal.
- Fried, E., Benzaazoua, M., Bussière, B. and Belem, T., (2007) Leaching behaviour and metal fixation within cemented paste backfill materials. In: *Proceeding of the 9th International Symposium on Mining with Backfill*, Montréal, Canada.
- Gerke, H.H., Molson, J.W. and Frind, E.O., (1998) Modelling the effect of chemical heterogeneity on acidification and solute leaching in overburden mine spoils. *Journal of hydrology*, 209, 166-185.
- Godbout, J., (2005) Évolution des propriétés hydriques des remblais miniers cimentés en pâte durant le curage., *Mémoire de maîtrise*, pp. 213. École Polytechnique de Montréal.

- Goldstein, J., Newbury, D.E., Echlin, P., Lyman, C.E., Joy, D.C., Lifshin, E., Sawyer, L.C., Michael, J.R. (1992) *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Springer Verlag.
- Gress, D.L. and El Korchi, T., (1992) Microstructural characterisation of cement-solidified heavy metal wastes. In: R.D. Spense (Ed.), *The chemistry and microstructure of solidified waste forms* (Ed. by R.D. Spense), pp. 169-185. Lewis.
- Guillon, E., (2004) Durabilité des matériaux cimentaires - Modélisation de l'influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles, *Thèse de doctorat*, pp. 176. École normale supérieure de Cachan, France.
- Gwo, J.P., D'Azevedo, E.F., Frenzel, H., Mayes, M., Yeh, G.T., Jardine, P.M., Salvage, K.M. and Hoffman, F.M., (2001) HBGC123D: a high-performance computer model of coupled hydrogeological and biogeochemical processes. *Computer and Geosciences*, 27, 1231-1242.
- Halim, C.E., Short, S.A., Scott, J.A., Amal, R. and Low, G., (2005) Modelling the leaching of Pb, Cd, As, and Cr from cementitious waste using PHREEQC. *Journal of hazardous materials*, A125, 45-61.
- Heimann, R.B., Conrad, D., Florence, L.Z., Neuwirth, M., Ivey, D.G., Mikula, R.J. and Lam, W.W., (1992) Leaching of simulated heavy metal waste stabilized/solidified in different cement matrices. *Journal of hazardous materials*, 31, 39-57.
- Imyim, A., (2000) Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets stabilisés/solidifiés par liants hydrauliques, *Thèse de doctorat*. Institut national des sciences appliquées de Lyon.
- Jewell, R.J., Fourie, A.B. and Lord, E.R., (2002) *Paste and thickened tailings – A guide*. Nedlands, Australie: The Australian Center for Geomechanics. 173p.

- Kakali, G., Tsvivilis, S. and Tsialtas, A., (1998) Hydratation of ordinary Portland cements made from raw mix containing transition elements oxides. *Cement and concrete research*, 28, 335-340.
- Kindness, A., Marcias, A. and Glasser, F.P., (1994) Immobilization of chromium in cement matrices. *Waste management*, 14, 3-11.
- Kumarathasan, P. and McCarthy, G.J., (1990) Oxyanion substitution ettringites: Synthesis and characterisation and their potential role in immobilisation of As, B, Cr Se and V. *Materials research society symposium proceedings*, 178, 83-103.
- Kwong, J., (2004) Chemical stability of two tailings backfill materials with two types of binders. In: *Proceeding of the 8th International Symposium on Mining with Backfill*, pp. 286-294, Beijing, China.
- Landriault, D.A., Johnson, J.M. et Palkovits, F., (2005) Thickened tailings and paste technology: the future of industrial waste disposal. In: *Proceeding of the SME annual meeting*, Salt Lake City, Utah.
- Lawrence, R.W. and Wang, Y., (1997) Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. In: *Proceedings of the 4<sup>th</sup> international conference on acid rock drainage, vol. 1*, pp. 451-464. MEND, Natural Resources Canada, Vancouver, Canada.
- Lea, F.M., (1970) *The chemistry of cement and concrete*. Edward Arnold Ltd, Londres.
- Levens, R.L., Marcy, A.D. and Boldt, C.M.K., (1996) Environmental impacts of cemented mine waste backfill. *United States Bureau of Mine, Report of investigation 9599*.
- Levenspiel, O., (1972) *Chemical reaction engineering, 2nd ed.* J. Wiley and Sons, New York.
- Li, X.D., Poon, C.C., Sun, H., Lo, I.M.C. and Kirk, D.W., (2001) Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. *Journal of hazardous materials*, A82, 215-230.



- Lin, C.S., Chen, J.N. and Lin, C.C., (1997) An NMR, XRD and EDS study of solidification/stabilization of chromium with Portland cement and  $C_3S$ . *Journal of hazardous materials*, 56, 21-34.
- Lions, J., (2004) Étude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, études in situ et modélisation, *Thèse de doctorat*, pp. 248. École Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Macphee, D.E. and Glasser, F.P., (1993) Immobilization science of cement systems. *MRS bulletin*, Mars 1993, 66-71.
- Mainguy, M., Tognazzi, C., Torrenti, J.M. and Adenot, F., (2000) Modelling of leaching in pure cement paste and mortar. *Cement and concrete research*, 30, 83-90.
- Martin, V., Aubertin, M. and McMullen, J., (2006) Surface Disposal of Paste Tailings. In: *5th International Congress on Environmental Geotechnics*. International Society for Soil Mechanics and Geotechnical Engineering., Cardiff, United Kingdom.
- Mayer, K.U., Frind, E.O. and David, W., (2002) Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions. *Water resources research*, 38(9), 13.1-13.21.
- McQuarrie, K.T.B., Mayer, K.U., (2005) Reactive transport modeling in fractured rock: A state-of-the-science review. *Earth-science reviews*, 71, 189-227.
- McWhinney, H.G., Cocke, D.L., Balke, K. and Ortego, J.D., (1990) An investigation of mercury solidification and stabilization in Portland cement using x-ray photoelectron spectroscopy and energy dispersive spectroscopy. *Cement and concrete research*, 20, 79-91.
- Mehta, P.K., (1985) Studies on chemical resistance of low water/cement ratio concretes. *Cement and concrete research*, 14, 969-978.

- Mijno, V., Catalan, L.J.J., Martin, F. and Bollinger, J.C., (2004) Compositional changes in cement-stabilized waste during leach tests - comparison of SEM/EDX data with predictions from geological speciation modeling. *Journal of colloid and interface science*, 280, 465-477.
- Miller, S.D., Jeffery, J.J. and Wong, J.W.C. (1991). Use and misuse of the acidbase account for "AMD" prediction. Proc. of the Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Montreal, Canada, 3:489-506.
- Molson, J.W., Aubertin, M., Bussière, B. and Joanes, A.M., (2004a) Simulating acid mine drainage through mine wastes constructed with capillary barrier cover. In: *In: 5th joint IAH-CNC-CGS conference*, Québec City, Canada.
- Molson, J.W., Fala, O., Aubertin, M. and Bussière, B., (2005) Numerical simulations of pyrite oxidation and acid mine drainage in unsaturated waste rock piles. *Contaminant hydrology*, 78, 343-371.
- Molson, J.W., Frind, E.O., Aubertin, M. and Blowes, D.W., (2004b) *POLYMIN: A reactive mass transport and sulphide oxydation model, user guide*. Ecole polytechnique, Montréal.
- Montaser, A. and Golightly, D.W (1992) *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, VCH Publishers, Inc., New York.
- Moudilou, E., (2000) Cinétique et mécanismes de relargage des métaux lourds présents en traces dans les matrices cimentaires, *Thèse de doctorat*. Université d'Orléans.
- Murat, M. and Sadok, E.H., (1990) Role of foreign cations in solution on the hydratation kinetics of hight alumina cement. In: R. Mangabhai (Ed.), *Cement aluminate* (Ed. by R. Mangabhai), pp. 155-166. E. & F.N. Spon, Londres.
- Nicholson, R.V., Gillham, R.W. and Reardon, E.J., (1990) Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 2. Rate control by oxide coatings. *Geochimica et cosmochimica acta*, 54, 395-402.
- Nitao, J.J., (1998) *User's Manual for the USNT Module of the NUFT Code, Version 2.0*. UCRL-MA-130653. Lawrence Livermore National Laboratory.

- O'Connor, K.M. and Dowding, C.H., (1999) *GeoMeasurements by Pulsing TDR Cables and Probes*. CRC Press LLC.
- Ortego, J.D., Jackson, S., Yu, G.S., McWhinney, H.G. and Cocke, D.L., (1989) Solidification of hazardous substances - a TGA and FTIR study of Portland cement containing metal nitrates. *Journal of environmental science and health*, A24, 589-602.
- Ouellet, S., Bussière, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M. and Belem, T., (2004) Effect of binder type and mixing water chemistry on microstructural evolution of cemented paste backfill. In: *Proceedings of the 57<sup>th</sup> canadian geotechnical conference and the 5<sup>th</sup> joint CGS-LAH conference, Session G4*, pp. 23-30, Quebec, Canada.
- Ouellet, S., Bussière, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M., Fall, M. and Belem, T., (2003) Sulphide reactivity within cemented paste backfill: oxygen consumption test results. In: *56th Canadian Geotechnical Conference, 4th Joint IAH-CNC/CGS Conference, 2003 NAGS Conference.*, Winnipeg, Canada.
- Ouellet, S., Bussière, B., Mbonimpa, M. and Aubertin, M., (2006) Reactivity and mineralogical evolution of an underground mine sulphidic cemented paste backfill. *Minerals engineering*, 19, 407-419.
- Poon, C.S., Clark, A.I. and Perry, R., (1986) Permeability study on the cement based solidification process for the disposal of hazardous wastes. *Cement and concrete composites*, 16, 161-172.
- Poon, C.S., Peters, C.J., Perry, R., Barnnes, P. and Barker, A.P., (1985) Mechanisms of metal stabilization by cement based fixation processes. *Science of the total environment*, 41, 55-71.
- Pourbaix, M., (1963) *Atlas des équilibres électrochimiques à 25°C*. Gauthier - Villars & Cie.
- Prommer, H., Barry, D.A. and Zheng, C., (2003) MODFLOW/3DMS-based reactive multicomponent transport modeling. *Ground water*, 41, 247-257.

- Rietveld, H. M. 1993. *The Rietveld Method*, R.A Young, Editor, Oxford University Press.
- Robinsky, E.I., (1975) Thickened discharge – A new approach to tailings disposal. *CIM Bulletin*, 68:764, 47-56.
- Robinski, E.I. (1999) Thickened tailings disposal in the mining industry. Quebecor Printpak, Toronto.
- Roy, A., Eaton, H.C., Cartledge, F.K. and Tittlebaum, M.E., (1992) Solidification/stabilization of hazardous waste: evidence of physical encapsulation. *Environmental science and technology*, 26, 1349-1353.
- Shuttleworth, J.A., Thomson, B.J. and Wates, J.A., (2005) Surface paste disposal at Bulyanhulu - Practical lessons learned. In: *Proceedings of the 8th international seminar on paste and thickened tailings - Paste 2005*, Santiago, Chili.
- Sposito, G., (1986) Distinguishing adsorption from surface precipitation. In: *Geochemical Processes at Mineral Surfaces, ACS Symposium Series 323* (Ed. by J.A. Davis, K.F. Hayes), pp. 217-228.
- Stronach, A., Walker, N.L., Macphee, D.E. and Glasser, F.P., (1997) Reaction between cement and As(III) oxide: The system CaO-SiO<sub>2</sub>-As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O at 25°C. *Waste management*, 12, 9-13.
- Taylor, H.F.W., (1990) *Cement chemistry*. Academic press, Harcourt Brace Jovanovich publishers, Londres.
- Therriault, J., Frostiak, J. and Welch, D., (2003) Surface disposal of paste tailings at the Bulyanhulu gold mine, Tanzania. In: *Proceedings (CD-ROM) of Sudbury mining environment conference*, Sudbury, Ontario.
- Theron, M., Addis, P.C., Wates, J.A. and Martin, V., (2005) Bulyanhulu mine (Tanzania) paste tailings facility: Relating the unsaturated properties of gold tailings to rate of rise. In: *Proceedings of the 8th international seminar on paste and thickened tailings - Paste 2005*, Santiago, Chili.

- Van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V. and Gobelet, P., (2003) Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Computer and Geosciences*, 29, 265-275.
- Van Eijk, R.J. and Brouwers, H.J.H., (1998) Study of the relation between hydrated Portland cement composition and leaching resistance. *Cement and concrete research*, 28, 815-828.
- Van Eijk, R.J. and Brouwers, H.J.H., (2001) Modelling the effects of waste components on cement hydration. *Waste management*, 21, 279-284.
- Verburg R.B. (2002). Paste technology for disposal of acid-generating tailings. *Mining Environmental Management*, July 2002. p14-18.
- Verburg, R., Johnson, B., Fordham, M. and Logsdon, M., (2003) A rapid and cost-effective method for bench screening of geochemical performance and disposal options for high-sulfide tailings. In: *Proceedings of the 6th ICARD*, pp. 739-749, Cairns, QLD.
- Verburg, R., Newman, P. and Fordham, M., (2006) Surface paste disposal of high-sulfide tailings - Field cell monitoring and pilot plant testing. In: *7th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)* (Ed. by R.I. Barnhisel). American Society of Mining and Reclamation, St Louis, MO, USA.
- Walter, A.L., Frind, E.O., Blowes, D.W., Ptacek, C.J. and Molson, J.W., (1994) Modeling of multicomponent reactive transport in groundwater: 1. Model development and evaluation. *Water resources research*, 30, 3137-3148.
- Washburn, E.W., (1921) The Dynamics of Capillary Flow. *Physical Review*, 17, 273-283.
- Wild, S., (2001) A discussion of the paper "Mercury porosimetry--an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials" by S. Diamond. *Cement and Concrete Research*, 31, 1653-1654.
- Wiles, C.C., (1987) A review of solidification/stabilization technology. *Journal of hazardous materials*, 14, 5-21.

- Williams, M.P.A and Seddon, K.D. (1999) Thickened tailings discharge: A review of Australian experience. In: *Proceedings of the Tailings and Mine Waste '99*, pp. 125-135, Fort Collins, Colorado.
- Winslow, D.N. and Diamond, S., (1970) A mercury porosimetry study of the evolution of porosity in Portland cement. *Journal of Materials*, 5, 564-585.
- Xu, T. and Pruess, K., (2001) Modeling multiphase non-isothermal fluid flow and reactive geochemical transport in variably saturated fractured rock: 1. Methodology. *American journal of science*, 301, 16-33.
- Yousuf, M., Mollah, M.Y.A., Lu, F. and Cocke, D.L., (1998) An x-ray diffraction XRD and Fourier transform infrared spectroscopic FT-IR characterization of the speciation of arsenic V in Portland cement type-V. *Science of the total environment*, 224, 57-68.
- Zamorani, E., Sheikh, I.A. and Serrini, G., (1988) Physical property measurements and leaching behaviour of chromium compounds solidified in a cement matrix. *Waste management*, 8, 239-245.
- Ziegler, F., Giere, R. and Johnson, C.A., (2001a) Sorption Mechanisms of Zinc to Calcium Silicate Hydrate: Sorption and Microscopic Investigations. *Environmental science and technology*, 35, 4556-4561.
- Ziegler, F., Scheidegger, A.M., Johnson, C.A., Dahn, R. and Wieland, E., (2001b) Sorption Mechanisms of Zinc to Calcium Silicate Hydrate: X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) Investigation. *Environmental science and technology*, 35, 1550-1555.

## Chapitre III : A laboratory study of the hydro-geochemical behavior of paste tailings disposal

*Préambule : Ce chapitre présente les résultats préliminaires obtenus avec le modèle physique (test d'arrosage et analyse de la pâte). Il fait suite à l'article Benzaazoua, M., Pérez, P., Belem, T. and Fall, M. (2004) A laboratory study of the behaviour of surface paste disposal. Proceeding of the 8th international symposium on mining with backfill, Beijing (China) qui met l'accent sur le dépôt de la pâte.*

*Ce Chapitre a été publié avec la référence suivante : Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Belem, T., Aubertin, M., (2006) A laboratory study of the hydro-geochemical behaviour of paste tailings disposal. Paste 2006: Proceedings of the ninth international seminar on paste and thickened tailings, pp. 255-265. Limerick, Ireland, 3-7 April 2006 (conférence avec comité de lecture).*

### **Abstract**

Paste tailings disposal (PTD) has been recently proposed as a promising technique for the surface storage of densified mill tailings. This disposal method may constitute an advantageous alternative to “traditional” tailings impoundments. A small scale physical model was built to study the hydrogeological, geochemical, and physical behaviours of PTD. A sulphidic paste tailings mixture containing 2wt% of binder was deposited as seven layers in the model box. This paper evaluates the hydrogeological and hydrochemical behaviours of the PTD over short and long terms (i.e. 7 days vs. 20 months of curing time). Results of wetting-drying tests performed on the paste indicate that the volumetric water content of the paste decreased slower after 20 months compared with that observed after 7 days. The analyses, in terms of silicon and calcium, of the water collected at the bottom of the model indicate a loss of binder by dissolution after 20 months of curing. Post testing analyses carried out on

each layer suggest that some sulphide oxidation occurred. Mercury intrusion porosimetry tests showed a change in the microstructure of the three top layers.

## ***Résumé***

La technique des résidus en pâte de surface (RPS) est une méthode récente et prometteuse pour le stockage des rejets de concentrateur minier. Elle pourrait constituer une alternative intéressante aux parcs à résidus « traditionnels ». Un modèle physique a été conçu pour étudier les comportements hydrogéologique, géochimique et physique des RPS. Des résidus sulfureux ont été déposés sous forme de pâte (2% de ciments ont été ajoutés), en sept couches dans le modèle physique. Dans ce papier nous étudierons les comportements hydrogéologiques et hydrogéochimiques des RPS à court et à long terme (7 jours contre 20 mois de curage). Les résultats des tests de mouillage/séchage indiquent que la teneur en eau volumique diminue plus lentement après un arrosage effectué à 20 mois de curage qu'à 7 jours. Les teneurs en calcium et en silice de l'eau de lixiviation récoltée à la base du modèle indiquent qu'il y a pu avoir une perte de ciment après 20 mois de curage. Les analyses post-démantèlement indiquent que l'oxydation des sulfures a commencé. De plus, les résultats des tests de porosimétrie à intrusion de mercure montrent que la microstructure des couches supérieures est différente de celle des couches inférieures.



### ***III.1 Introduction***

Cemented paste tailings are used regularly for underground backfilling of open stopes. This technique allows returning acid generating tailings underground, where the backfill serves as ground support. Paste tailings disposal (PTD) on surface have been proposed for some time as an alternative to “traditional” tailings impoundments (e.g., Cincilla et al., 1997), which may be difficult to rehabilitate and responsible for many geotechnical and environmental problems (W.I.S.E., 2005). This technique is already used at the Bulyanhulu gold mine (Tanzania), where tailings are densified, pumped, and deposited as a paste in thin layers (Theriault et al., 2003; Shuttleworth and Thomson, 2005; Theron et al., 2005; McMullen et al., 2005). In this particular case, no binder is added to the paste tailings. However, even if the technique is promising, the interactions of the paste tailings in the disposal area with the local environment are still not well understood.

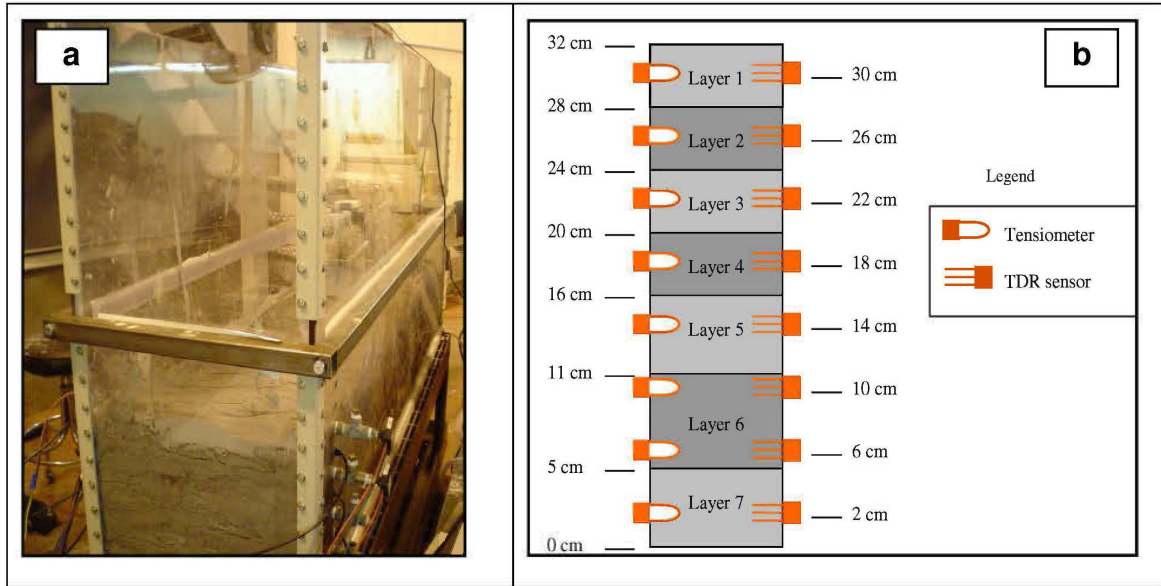
This paper presents complementary results ensuing from a study performed by Benzaazoua et al. (2004) which presented details on the experimental set-up and background information. More specifically, this paper focuses on: (i) the hydrogeological and geochemical behaviours of paste tailings disposal after a long curing time and (ii) the microstructural and chemical characterisation of the cemented paste tailings.

### ***III.2. Materials and methods***

#### **III.2.1 Physical model**

The physical model described in Benzaazoua et al. (2004) was designed to simulate the physical, geochemical, and hydrogeological behaviours of paste tailings in a

disposal facility. The model deposition area is 200 cm in length  $\times$  50 cm in width, with the bottom plate equipped with a drainage system and covered by a geotextile.



**Figure III.1. a) Photograph of the experimental set-up, b) Diagram showing the TDR sensors and tensiometers layout and layer thicknesses.**

The side-walls (100 cm in height) are made up of Lexan transparent plastic (see Figure III.1.a) and reinforced with a metal frame. The model is also equipped with 5 sprinklers to simulate wetting-drying cycles. The percolating water can be recovered at the bottom of the model for chemical analyses. Eight TDR (Time Domain Reflectometry) probes and tensiometers have been installed at different elevations (see Figure III.1.b) to measure volumetric water content and matric suction, respectively, during the wetting and drying tests. In this paper, only the results from the TDR probe measurements are presented. The tensiometers worked only at the beginning of the experiment (see Benzaazoua et al., 2004).

### III.2.2 Tailings and paste characteristics

The tailings used in this study were collected from the Doyon gold mine (Cambior Inc.), located in the Abitibi area (Quebec, Canada). Table III.1 shows their main

physical and chemical properties. The tailings grain-size distribution is relatively fine, which is typical of gold ore processing (the  $D_{10}$  is  $4.07 \mu\text{m}$  and the  $D_{50}$  is  $23.45 \mu\text{m}$ ). The fairly high value of the specific surface area ( $2460 \text{ m}^2/\text{kg}$ ) is due in part to its sericite (fine grained mica) content. The pore water has a relatively high conductivity ( $5390 \mu\text{mho}$ ). The tailings are acid generating ( $\text{NNP} = -65.2 \text{ kg CaCO}_3/\text{t}$ ) and their neutralizing potential is low ( $\text{NP} = 21.8 \text{ kg CaCO}_3/\text{t}$ ). The binder used for the mix preparation is similar to the one used by Doyon mine (i.e. 70% of slag and 30% of Portland cement type I) in their paste backfill. Additional details about the chemical composition of the binder can be found in Benzaazoua et al. (2004). The paste mixture has been prepared with a proportion of 2% binder (by dry solid mass of the total tailings) and tap water in order to obtain the desired paste consistency for surface disposal. A 250 mm slump was targeted according to the work of Theriault et al. (2003). This slump value corresponds to a solid content of only 66% due to the specific characteristics of the tailings (fineness and mineralogy).

**Table III.1. Tailings main physical and chemicals properties**

Parameter	Value	Parameter	Value
Specific gravity, $G_s$	2.82	$D_{10}$	$4.07 \mu\text{m}$
pulp density	79%	$D_{50}$	$23.45 \mu\text{m}$
pH of the pore water	8.23	$D_{90}$	$96.99 \mu\text{m}$
$\%S_{\text{sulphide}} = \%S_{\text{tot}} - \%S_{\text{sulphate}}$	2.78%	AP	$87.0 \text{ kg CaCO}_3/\text{t}$
Conductivity of the pore water	$5390 \mu\text{mho}$	NP (Lawrence & Wang, 1997)	$21.8 \text{ kg CaCO}_3/\text{t}$
Specific surface area, $S_s$	$2460 \text{ m}^2/\text{kg}$	NNP = NP-AP	$-65.2 \text{ kg CaCO}_3/\text{t}$

In the model cell, the cemented paste tailings have been deposited in seven thin layers (about 4 cm each). The deposition frequency was set at about one layer every 2 to 3 days. As can be seen on Figure III.1.b, layer 1 is the top layer and layer 7 is the bottom layer.

### III.2.3 Experimental tests and analysis

*Volumetric water content measurement:* The physical model is equipped with eight TDR sensors. They are installed on the side-walls of the box and spaced at intervals

of 4 cm (see Figure III.1.b). These sensors measure the paste volumetric water content during the wetting and drying cycles.

*Mercury intrusion porosimetry (MIP):* A small sample of paste tailings (about 1 g) is oven dried (50 degree Celsius), weighed and introduced into the chamber of the MIP apparatus (Micromeritics AutoPore III 9200). The chamber is then filled by mercury. The pressure is gradually increased, forcing mercury to intrude into the pores of the sample. At each pressure increment, the quantity of mercury intruding into the sample is monitored. The result is not the “true” pore size distribution of the sample, but must be understood as a quantitative representation of the actual pore size distribution (for more information see Diamond, 2000, and the following discussions of Wild, 2001; Chatterji, 2001; Diamond, 2001a and 2001b). The MIP is considered an effective tool to detect the pore filling caused by cementation in cemented paste backfill (CPB) (Belem et al, 2001; Ouellet et al., 2004). The most often used parameter to characterize MIP test results is the “threshold diameter”, usually defined as the minimum pore diameter that is geometrically continuous

*Water geochemistry:* the leachate (percolated water) collected at the bottom of the physical model was analysed by induced coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) (Perkin Elmer Optima 3100RL). The pH, Eh, and electrical conductivity of the leachate have been also analysed. These results will be compared to the composition of the initial tailings pore water and that of the water collected during the paste deposition.

*Paste geochemistry:* a sample of each layer (taken after 22 months) was digested (complete digestion by HNO<sub>3</sub>, Br<sub>2</sub>, HF and HCl) and analysed by ICP-AES. Analyses were also carried out on the crusts formed at the surface of layers 1 and 2.

### III.3. Results

#### III.3.1 Wetting and drying tests

##### III.3.1.1 Water flow

Three wetting and drying tests were carried out: (i) test 1, after 7 days of curing time, flow rate = 80 l/h during 57 minutes; (ii) test 2, after 20 months of curing time, flow rate = 84 l/h during 25 minutes, no water collected; and (iii) test 3, after 21 month of curing time, covered with 28 litres. Figure III.2, Figure III.3, and Figure III.4 show the results of test 1, test 2, and test 3 respectively. In these figures, bold lines represent the beginning (full line) and the end of the test (dashed line); the wetting begins at time reference = 0. During the first wetting/drying test, a saturated zone (layers 4 and 5) was observed where the water content remained high even after 2 days of drying (Figure III.2).

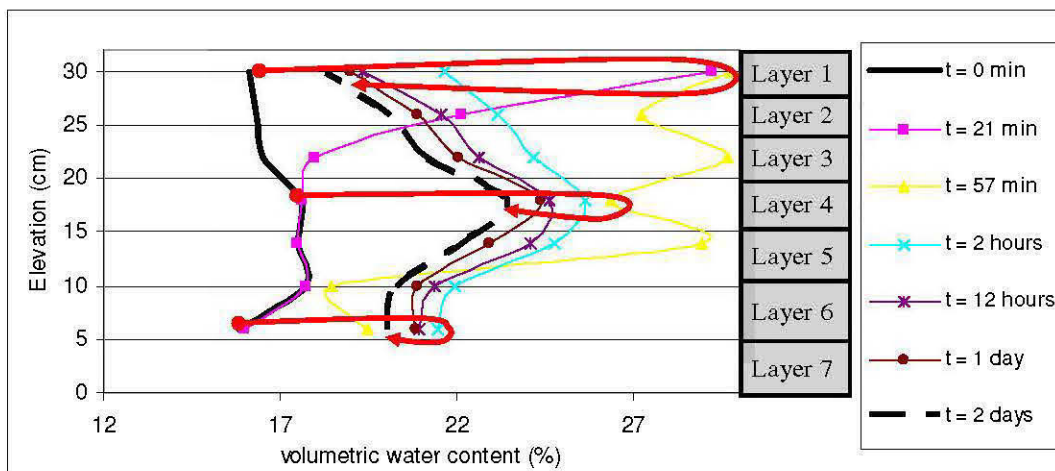
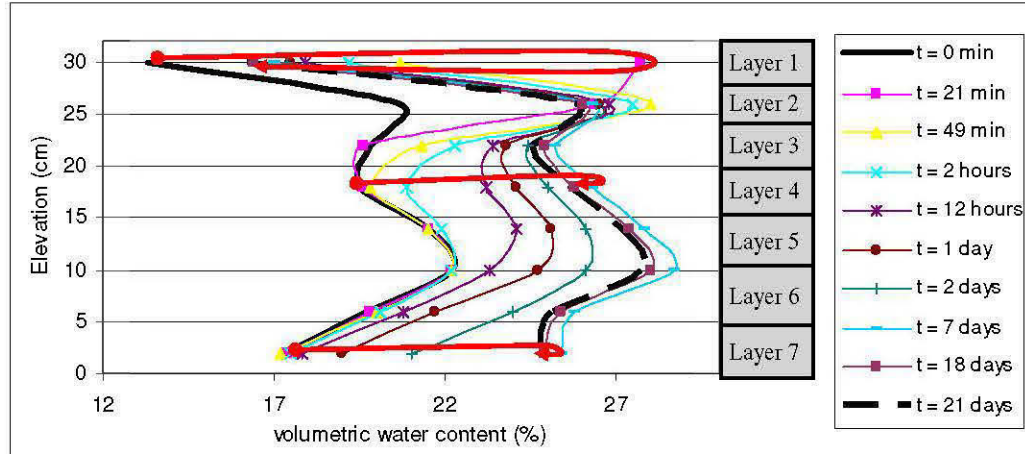


Figure III.2. Volumetric water content profiles during test 1 (wetting and drying).

During test 2 (Figure III.3), layers 1 and 2 very quickly (after 21 and 49 minutes respectively) reached their maximal volumetric water content value. However, the underneath layers reached their maximum water content values after about 7 days.

The shape of the final volumetric water content profile of test 2 is quite different compared to the one obtained after test 1. In the case of test 2, the volumetric water contents of layers 2 and 6 remained high (Figure III.3).



**Figure III.3. Volumetric water content profiles during test 2 (wetting and drying).**

During test 3, the paste was covered with 28 litres of water. Figure III.4 shows a first wetting stage where the TDR probe placed at an elevation of 6 cm (layer 6) indicated a high water content value (46%) after only 10 minutes. The TDR sensor placed at an elevation of 14 cm (layer 5) indicated a volumetric water content of about 38 % after 20 minutes. These high measured values do not provide the true volumetric water content of the paste, but it probably indicates that some water has penetrated quickly through existing cracks. During a second stage (after 20 minutes) the volumetric water content profile reached its “natural” shape, and then decreases slowly during the third stage (after 25 hours). It must be noticed that many cracks were observed in the paste during the post-testing phase, with some of them being more than 0.5 cm wide.

The volumetric water content of the paste decreases faster during test 1 than during tests 2 and 3. For instance, during test 1, layer 4 reached a maximum volumetric water content value of 29.7%. This value decreased to 25.9% after only 24 minutes

(after layer 4 has reached its maximum water content value), and to 24.4% after 15 hours. During test 2, layer 4 reached a maximum volumetric water content of 26.3%; this value decreased to 25.8% after 9 days and to 25.7% after 14 days. During test 3, the maximum water content value of layer 4 was 32.4%; this value then decreased to 31.9% after 2 days and reached 30.5% after 12 days. Hence, curing seems to slow down the desaturation process of the paste (see Figure III.5). The characterization of the solid supports some of these observations.

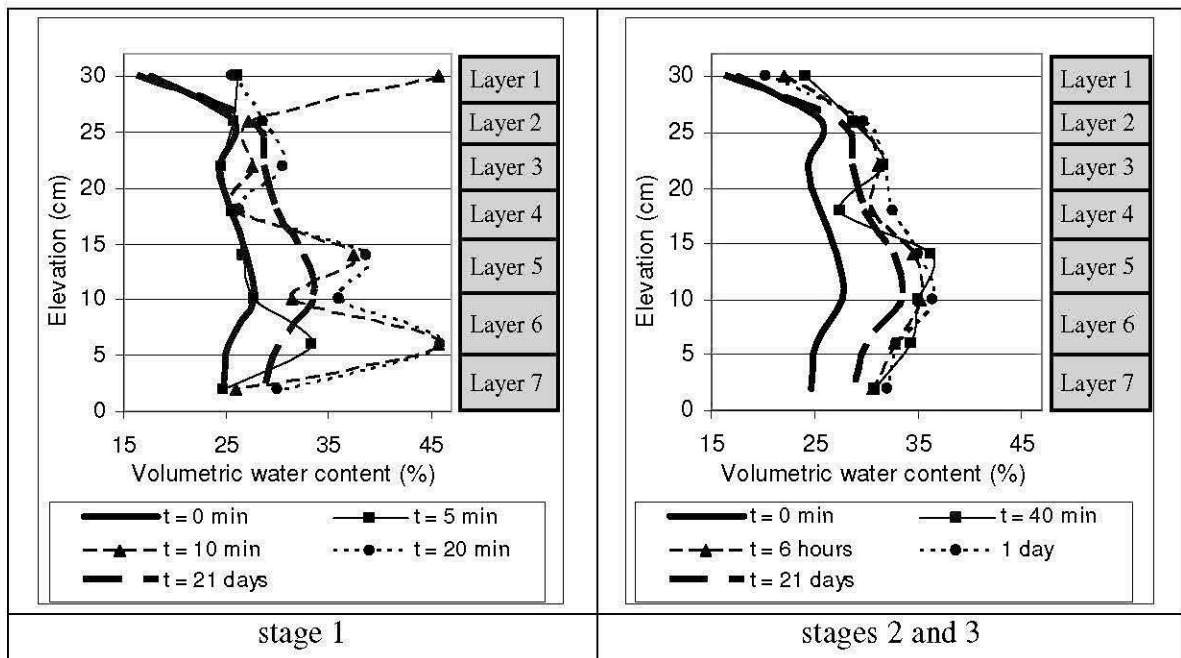


Figure III.4. Volumetric water content profiles during test 3 (wetting and drying).

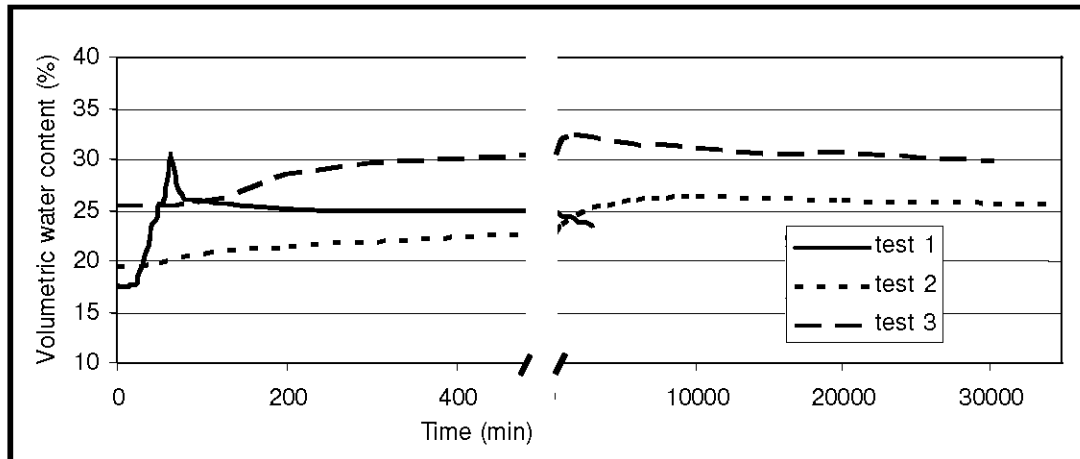


Figure III.5. Volumetric water content in layer 4 during the three wetting/drying tests.

### III.3.1.2. Geochemistry of the collected water

Analyses were carried out on four water samples: (i) tailings initial pore water: TPW; (ii) water collected after layer 1 deposition: L1W; (iii) water collected from test 1: M1W; and (iv) water collected from test 3: M3W. No water was collected after test 2. The electrochemical and elemental analyses carried out on the collected seeping waters are presented in Table III.2 and Table III.3.

Calcium and silicon contents were higher in L1W compared to their corresponding amounts in TPW. In addition, the pH of L1W is significantly higher than that of the other solutions, which is indicative of the dissolution of cement phases. This suggests that limited leaching of the binder is occurring (Benzaazoua et al., 2004). The pH value of M1W is the same as TPW, and its conductivity is only 2410  $\mu\text{mho}$  (vs. 5390  $\mu\text{mho}$  for TPW). These data suggest that most of mineral species are stabilized within the paste at this stage. However, the pH of M3W has decreased (pH=7.6) and its conductivity increased to 4810  $\mu\text{mho}$  (compared to 2410  $\mu\text{mho}$  for M1W). Moreover, the amounts of Ca, Mg, Mn, Mo, Si and Zn were higher in M3W. These may indicate additional loss of binder by hydrated cement phase dissolution or reduced stability of



other mineral phases due to changes in geochemical conditions within the paste. In particular, it appears that, sulphide oxidation may be occurring, as shown by the sulphate release (3655 ppm for M3W compared to 2060 ppm for M1W). This would explain the release of trace metals that are mobile under circumneutral conditions, such as Mn, Mo, and Zn, while other trace metals (e.g., Cu, Fe, Al) might be mobilized but then would be fixed or re-precipitated as secondary phases. Calcium and Mg would likely be released from neutralizing mineral phases (come mainly from cement) in response to the acidity generated by the sulphide oxidation.

**Table III.2. Chemical analysis of the collected water.**

Parameters	pH	Eh (mV)	Conductivity ( $\mu$ mho)
TPW	8.23	376	5390
L1W	12.05	169.5	6680
M1W	8.13	303.8	2410
M3W	7.6	324.2	4810

**Table III.3. Elemental analysis of the initial pore water and the collected waters.**

Element	Al	As	Ba	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	Na	SO <sub>4</sub>	Si	Zn
TPW	0.137	<0.03	0.069	578	0.076	0.767	1.63	0.014	0.197	644	3565	2.83	0.052
L1W	0.117	<0.03	0.139	744	<0.01	1.14	0.110	0.004	0.159	433	3475	24.3	0.055
M1W	0.204	<0.03	0.048	409	0.042	0.197	20.3	0.048	0.037	228	2060	9.35	0.039
M3W	0.062	<0.03	0.060	676	0.088	0.076	278	1.95	0.101	49.7	3655	95.8	0.175

### III.3.2 Post testing characterization

After the three wetting-drying tests, the side-walls of the physical model were removed in order to sample each paste layer. Afterwards, the samples were analysed (this stage is called “post-testing stage” in this paper). The main observations during the sampling are: a thin crust has formed at the surface of each paste layer (these thin crusts are blackish while the paste is beige); and there are many cracks in the paste, some of them are more than 0.5 cm in width.

### III.3.2.1 Microstructure characterization

Porosity of the paste samples obtained from the post-testing stage was measured by MIP. The results of the MIP measurements indicate that layers 5, 6, and 7 showed typical incremental MIP curves encountered in paste backfill, with a well-defined peak (Ouellet et al., 2004). The peaks of the incremental MIP curves of layers 1, 2, 3 and 4 where broader (see Figure III.6).

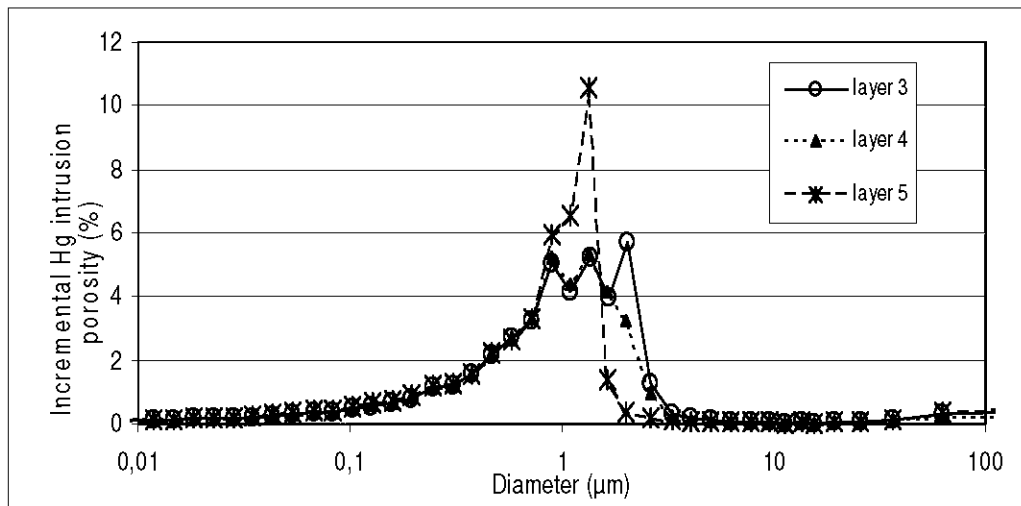


Figure III.6. MIP curves of the paste for layers 3, 4 and 5.

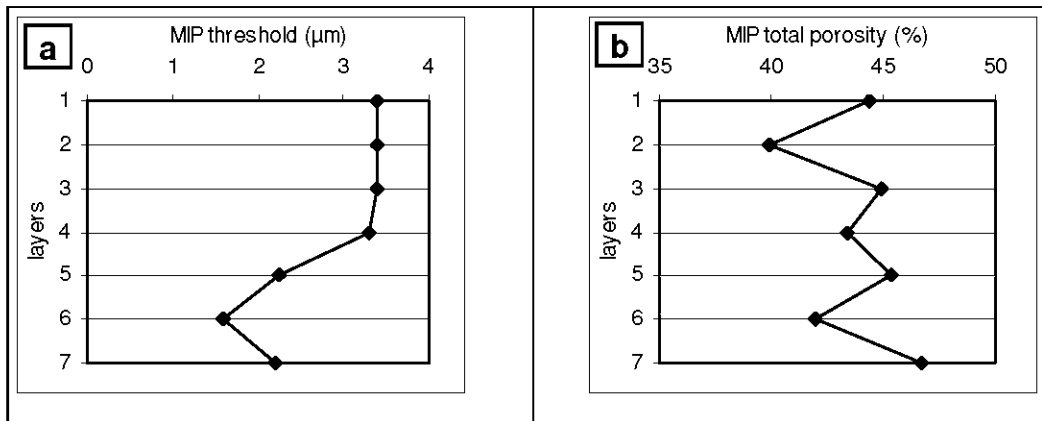


Figure III.7. MIP threshold diameter and (b) MIP total porosity of the seven paste layers.

More specifically, Layers 1, 2, and 3 have threshold values around  $3.4\ \mu\text{m}$ . This value decreases to  $2.2\ \mu\text{m}$  for layers 5 and 7; and to  $1.6\ \mu\text{m}$  for layer 6 (see Figure III.7.a). Figure III.7.b shows that layers 2 and 6 have a lower total MIP porosity than others layers: 38.9% for layer 2 and 42% for layer 6, while the average MIP porosity value for the other layers is about 45%. The shape of the incremental MIP curve of the 3 upper layers seems to indicate that there has been a change in the paste microstructure; average pore sizes are larger than the one of layers 5, 6, and 7. However there is no apparent relationship between the MIP total porosity and the threshold diameter (e.g. layer 2 has the lower total porosity but the same threshold as layers 1 and 3). Figure III.8 shows the incremental MIP porosity distribution for pore sizes between  $0.001\ \mu\text{m}$  and  $0.1\ \mu\text{m}$  (called “nano-porosity”). One can see that the top layers (layers 1 and 2) have a lower MIP nano-porosity than the other layers. Layer 2 has no MIP porosity under  $0.03\ \mu\text{m}$  and layer 1 has no MIP porosity under  $0.004\ \mu\text{m}$ . This difference seems to indicate a loss of binder in layers 1 and 2. In fact, the binder phases are entirely responsible for the existence of such small (nano-size) pores.

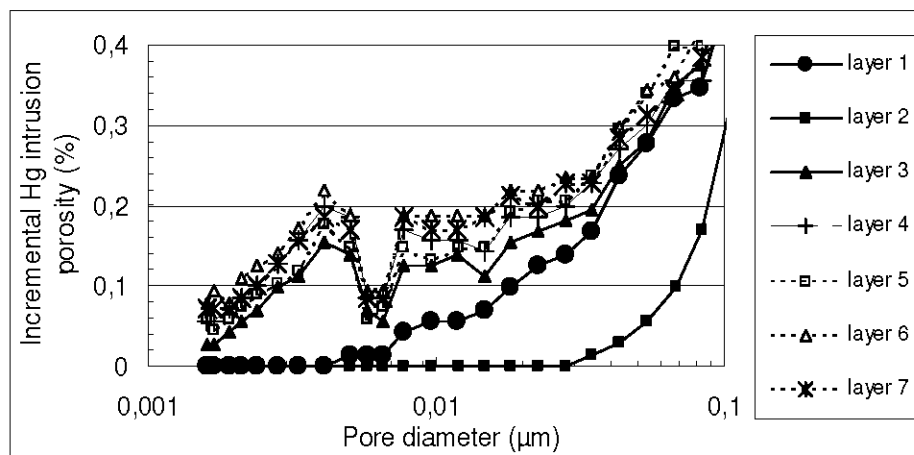


Figure III.8. MIP curves of the paste for MIP pore size between  $0.001$  and  $0.1\ \mu\text{m}$



### III.3.2.2 Chemistry of the paste

Table III.4 shows the results of the elemental analyses carried out, during the post-testing stage, on each layer and on the crusts encountered on top of the overall deposit (layer 1 crust) and on top of layer 2 (layer 2 crust).

**Table III.4. Elemental analysis of the paste for the 7 layers and the crusts.**

Elements	Al	B	Ba	Ca	Cu	Fe	Mg (wt%)	Mn	Na	P	S	S <sub>Sulphate</sub>	Zn
layer 1 crust	4.14	0.025	0.047	7.56	0.065	3.34	0.821	0.043	0.333	0.034	7.73	n.a.	0.013
layer 1	5.70	0.052	0.065	1.70	0.086	4.28	0.845	0.057	0.201	0.045	2.53	0.38	0.035
layer 2 crust	5.56	0.201	0.065	4.42	0.071	3.80	0.797	0.052	0.262	0.039	4.36	n.a.	0.017
layer 2	4.67	0.050	0.053	1.68	0.078	4.07	0.693	0.051	0.184	0.043	2.65	0,41	0.021
layer 3	5.99	0.038	0.070	1.84	0.080	4.22	0.839	0.057	0.192	0.043	2.72	0,46	0.021
layer 4	4.57	0.033	0.058	1.79	0.079	4.07	0.795	0.052	0.181	0.043	2.66	0,50	0.017
layer 5	5.98	0.046	0.070	2.03	0.077	4.17	0.835	0.057	0.188	0.043	2.71	0,56	0.015
layer 6	5.12	0.044	0.055	1.76	0.078	4.18	0.763	0.054	0.179	0.043	2.62	0,64	0.015
layer 7	4.91	0.046	0.057	1.91	0.075	4.07	0.715	0.054	0.182	0.042	2.76	0,70	0.015

n.a.: not analysed

The elemental compositions of the two analyzed crusts are different from the composition of the paste. The amount of Ca is higher in the crusts: 7.56 wt% (layer 1 crust) and 4.42 wt% (layer 2 crust) in comparison to values between 1.68 and 2.03 wt% for the seven paste layers. The same difference was observed in term of sulphur content: 7.73 wt% (layer 1 crust) and 4.36 wt% (layer 2 crust) versus values between 2.53 and 2.73 wt% in the paste layers. The higher amounts of calcium and sulphur in the crusts suggest the presence of secondary minerals such as gypsum, which is a very common occurrence on the surface of tailings that contain reactive sulphides.

Except for the sulphate, no meaningful trends can be detected in terms of the elemental analyses of the seven paste layers (Table III.4). The amount of sulphate increases with the depth (from 0.38 wt% at the top to 0.70 wt% at the bottom, Figure III.9). In the first layer, 15.1% of the total sulphur comes from the sulphate. This proportion increases to 25.2% in layer 7. This suggests that oxidation and leaching of the sulphate have started during the test. The increase of the sulphate amount with

depth may be explained by the re-precipitation of sulphate generated in the upper layers.

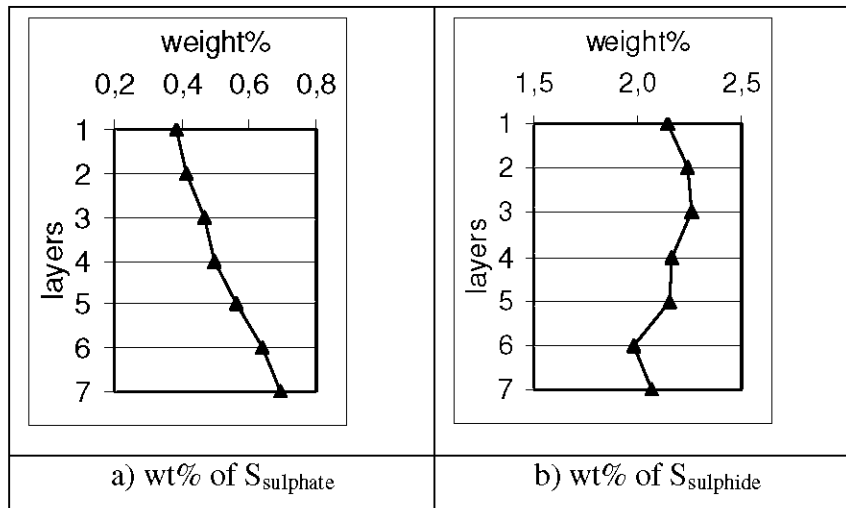


Figure III.9. Sulphur species distributions in the seven paste layers.

### III.4. Conclusion

This paper presents the results of an experimental study carried out with a physical model simulating surface paste disposal. The study shows that the volumetric water content of the cemented paste decreases slower after 21 month than after 7 days of curing time. During wetting-drying test 1, the water content remains high in layers 4 and 5 (of a total of 7 layers) while after wetting-drying tests 2 and 3, layers 2 and 6 have the highest water contents. Thus the ensuing shapes of the volumetric water content profiles are different depending on the age of the paste. Layers 2 and 6 have the lowest porosity, so there might be a relationship between water retention properties and total porosity (volumetric water content seems to remain higher in low-porosity layers) , but the threshold diameter seems to have no influence on the desaturation speed. The results of the MIP tests show that the three top layers and the bottom three layers microstructure are different. The near absence of nano-porosity in

layers 1 and 2 seems to indicate a loss of binder. Water geochemistry also confirms that there is some binder loss after 20 months of curing time. The sulphate distribution in the paste suggests that sulphide oxidation occurred. A thin crust forms at the top of each paste layer. The amounts of calcium and sulphur are elevated in these crusts, which may indicate an enhanced presence of secondary minerals such as gypsum. To complete this work, additional solid characterization (e.g., mineralogical analysis by x-ray diffraction) will be done. Also, other tests will be carried out using the same physical model with different deposition scenarios.

## ***References***

- Belem, T., Bussière, B. and Benzaazoua, M. (2001) The effect of microstructural evolution on the physical proprieties of paste backfill. Tailings and mine waste '01, Balkema, Rotterdam, pp365-374.
- Benzaazoua, M., Pérez, P., Belem, T. and Fall, M. (2004) A laboratory study of the behaviour of surface paste disposal. Proceeding of the 8th international symposium on mining with backfill, Beijing (China).
- Chatterji, S. (2001) A discussion of the paper "Mercury porosimetry – an inappropriate method for measurement of pore size distribution in cement-based materials". Cement and concrete Research 31(2001) pp1657-1658.
- Cincilla, W.A., Landriault, D.A., Verburg, R. (1997) Application of paste technology to surface disposal of mineral wastes. Proceeding of the 4<sup>th</sup> international conference on tailings and mine wastes '97, Fort Collins, Colorado, pp 343,356.
- Diamond, S. (2000) Mercury porosimetry - An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. Cement and concrete research 30(2000) pp1517-1525.

- Diamond, S. (2001a) Reply to the discussion by S. Wild of the paper “Mercury porosimetry – an inappropriate method for measurement of pore size distribution in cement-based materials”. *Cement and concrete research* 31(2001) pp1655-1656.
- Diamond, S. (2001b) Reply to the discussion by S. Chatterty of the paper “Mercury porosimetry – an inappropriate method for measurement of pore size distribution in cement-based materials”. *Cement and concrete research* 31(2001) pp1659.
- McMullen, J., Martin, V., Aubertin, M. (2005) Les résidus en pâte et la déposition en surface des rejets de concentrateur. Symposium 2005 sur l’environnement et les mines, Rouyn-Noranda.
- Ouellet, S., Bussière, B., Benzaazoua, M., Aubertin M. and Belem, T. (2004) Effect of binder type and mixing water chemistry on microstructural evolution of cemented paste backfill. 57th Canadian Geotechnical Conference and 5th joint IAH-CNC-CGS Conference, "Geo-engineering for society and its environment". 24-26 October 2004, Quebec city, Canada.
- Shuttleworth, J.A., Thomson, B.J. (2005) Surface paste disposal at Bulyanhulu – Practical lessons learned. Proceeding of the 6th International Seminar on Paste and Thickened Tailings – Paste 2005, Santiago Chile, April 20 to 22, 2005.
- Therriault, J.A., Frostiak, J., Welch, D. (2003). Surface disposal of past tailings at the Bulyanhulu gold mine, Tanzania. Proceedings of Sudbury Mining and Environment Conference.
- Theron, M., Addis, P.C., Wates, J.A., Martin, V (2005) Paste tailings facility: Relating the unsaturated properties of gold tailings to rate of rise. Proceeding of the 6th International Seminar on Paste and Thickened Tailings – Paste 2005, Santiago Chile, April 20 to 22, 2005.

Wild, S. (2001) A discussion of the paper “Mercury porosimetry – an inappropriate method for measurement of pore size distribution in cement-based materials”. Cement and concrete Research 31(2001) pp1653-1654.

World Information Service on Energy (W.I.S.E.) (updated 4 Aug 2005) Chronology of major tailings dam failures. <http://www.wise-uranium.org/mdaf.html>.



## Chapitre IV : Surface paste tailings disposal: Leaching water quality assessment

*Préambule : Ce chapitre présente les résultats des tests de lixiviation en colonnes de résidus miniers déposés à l'état de pâte. Il met l'emphasis sur la chimie des eaux de percolation pour neuf configurations de dépôt différentes.*

*Une partie de ce chapitre a été publiée dans un acte de conférence avec comité de lecture avec la référence suivante : Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Belem, T., Aubertin, M., (2007) The effect of disposal configuration on the environmental behavior of paste tailings. Proceedings of the Minefill 2007, 29 avril-2 mai 2007. Montreal, Canada.*

### **Abstract**

The main objective of this work was to investigate the effect of binder addition on the geochemical properties of surface paste tailings. Nine leaching columns were prepared following different disposal configurations: non-cemented, non-cemented with cemented layers, and cemented. The proportions of cement by total paste weight were between 0 and 1% for a whole column; the maximum amount of cement in a single layer was 2%. The material used was a sulphide-rich tailings sampled from a Canadian hard rock polymetallic mine. The columns have been wetted with water once a week, during 30 weeks. The recovered leachates were analyzed for pH, Eh, electrical conductivity, and a wide range of elements. The drainage rates were monitored during the initial disposal as well as after each column flush. The results show that binder addition can improve the environmental performances for some of the studied disposal configurations. The disposal configuration consisting of intercalation of three 2% cement paste layers within non-cemented layers, and the

configuration with 2% cement added only in the two bottom layers, showed the best results in terms of water quality and drainage rates.

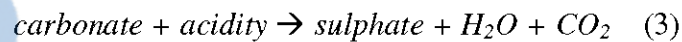
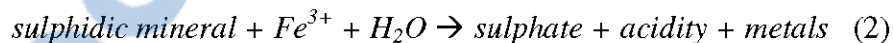
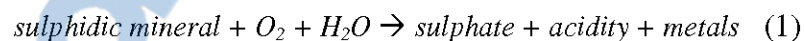
## ***Résumé***

L'objectif principal de ce travail était d'étudier l'effet d'ajouts de ciment sur les propriétés géochimiques des résidus cimentés en pâtes déposés en surface. Nous avons préparés neuf colonnes de lixiviation, selon différentes configurations lors du dépôts : non cimentées, non cimentées avec des couches cimentées et cimentées. Les proportions de ciment ajoutées variaient entre 0 et 1% (par masse) pour une colonne entière ; la quantité maximale de ciment dans une couche de résidus en pâte était de 2%. Pour cette étude, nous avons utilisé des résidus miniers riches en sulfure provenant d'une mine polymétallique canadienne. Les colonnes ont été arrosées une fois par semaine pendant 30 semaines. Les lixiviats récupérés au bas des colonnes ont été analysés (pH, Eh, conductivité électrique, analyse élémentaire). La vitesse de drainage a été mesurée pendant le dépôt des couches ainsi qu'à chaque arrosage. Les résultats montrent qu'un ajout de ciment peut améliorer les performances environnementales pour certaines des configurations étudiées. Les configurations de dépôt qui consistaient à intercaler trois couches avec 2% de ciment entre des couches non cimentées et la configuration qui consistait à ajouter 2% de ciment dans les deux couches inférieures ont donné les meilleurs résultats en terme de chimie des eaux et de drainage.

## IV.1 Introduction

Until recently, cemented paste tailings (CPS) have been mainly used in the mining industry for underground stope backfilling. This method allows potentially acid generating tailings to be returned underground while providing ground support to the openings (e.g. Hassani and Archibald, 1998; Benzaazoua *et al.*, 1999; e.g. Belem *et al.*, 2001; Benzaazoua *et al.*, 2002; Benzaazoua *et al.*, 2004b). Paste tailings have been proposed as an alternative to the “conventional” tailings disposal methods for surface storage. The main objective of surface paste tailings consists of creating a self-supporting homogenous tailings stack without the construction of costly water-retaining structures. This method is already used at the Bulyanhulu Mine (Tanzania), where the tailings are deposited in thin layers (Theriault *et al.*, 2003; Shuttleworth *et al.*, 2005; Theron *et al.*, 2005; Martin *et al.*, 2005; Martin *et al.*, 2006) In this case, no cement is added to the paste.

One of the most challenging environmental problem related to tailings storage (conventional or paste) is acid mine drainage (AMD). The formation of AMD is a complex process that can be summarized by the following equations (e.g. Aubertin *et al.*, 2002):



A sulphidic mineral (such as pyrite or pyrrhotite) is oxidized in the presence of oxygen and water (Eq.(1)). The acidity produced by the oxidation favours the release of metal ions in water. In acidic environments (pH<3), pyrite can be oxidized directly by  $Fe^{3+}$ , without oxygen (Eq.(2)). Some minerals (especially carbonates, but also some hydroxides and silicates) can neutralize the acidity produced by AMD and improve (at least temporarily) the water quality (Eq.(3)).

The aim of this study was to obtain a better understanding of the environmental behaviour of surface paste disposal and the eventual benefits of binder addition in the paste tailings. To reach this goal, nine leaching columns, corresponding to nine disposal configurations, were prepared and wetted once a week during a 30 week period. This paper presents the results of the analyses of leachates recovered from these columns during the experiment (in terms of pH, electrical conductivity, and chemical analyses).

#### ***IV.2 Literature review***

Laboratory oxygen consumption tests have shown that cemented paste tailings are less reactive than uncemented tailings (Ouellet *et al.*, 2003). This can be explained by the high degree of saturation of the paste tailings, which reduces oxygen diffusion (and AMD generation) within the paste.

Verburg *et al.* (2003) studied the evolution of paste tailings and filter cakes prepared with tailings containing 29% sulphur and different additives such as cement or lime (the proportions of additive by weight were between 0 and 1%). After 200 days, the paste pHs converged to values between 3 and 5, and to approximately 5 for paste samples deposited with a 250 mm slump. Addition of cement and lime (0.5 and 1%) increased temporarily the initial paste pH, and so provided a “chemical buffer”. However, the neutralisation potential is progressively consumed and the pH drops to low values.

Leaching tests carried out by Kwong (2004) on cemented paste tailings containing 8 % of two different binders (Portland cement and a mixture of 30 % Portland cement and 70 % slag) showed that Portland cement reduced sulphide oxidation better than the mixed binder for the first 15 weeks of testing. After 15 weeks, sulphide oxidation progressed at the same rate for the paste prepared with the two binder types.

An investigation of arsenic stability in cemented paste backfill with a Soxhlet extractor (Benzaazoua *et al.*, 2004c) showed that lime enriched cement is efficient to

stabilize arsenic within the paste, even though the dissolution of portlandite increased the paste porosity.

The behaviour of paste was also studied with a physical model developed by Benzaazoua *et al.* (2004d). The first disposal experiment carried out with this physical model (7 layers of paste tailings with 2 % cement in each layer) showed that, during drying/wetting tests on a 3-layer system, the intermediate layer retained more water than the top and bottom layers. This phenomenon is interesting for acid mine drainage (AMD) prevention because the highly saturated layer reduced oxygen diffusion to layers underneath. This study also showed that the crack intensity factor (CIF) (ratio of the cracks area and the total area of the studied surface) increased with the thickness of the deposit. Using the same physical model, Deschamps *et al.* (2006) showed that 20 months after deposition, the paste desaturation was slower (after a water addition) than it was just after the initial deposition; the shapes of the water content profiles were also different. The pore size (measured by Mercury Intrusion Porosimetry) was higher in the upper layers.

Despite these investigations, the environmental behaviour of surface paste tailings (with or without cement) remains largely unknown.

### ***IV.3 Materials and methods***

To investigate the environmental properties of surface paste tailings and the possible benefits of binder addition, nine leaching columns (Figure IV.1) were prepared with different disposal configurations. The columns were wetted once a week for 30 weeks and the leachates collected at the underside were analysed.

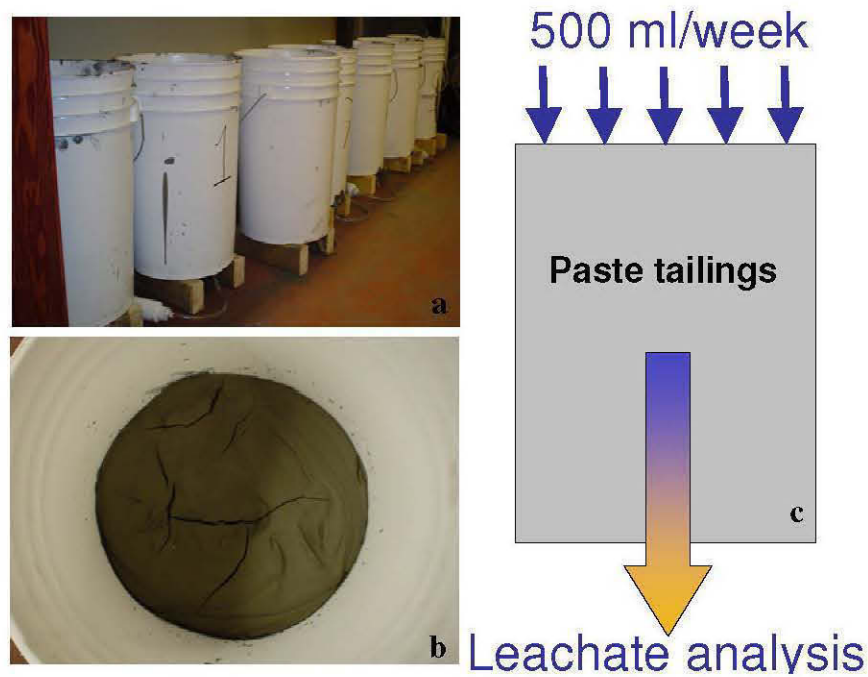


Figure IV.1. Photos illustrating the set-up: (a) the columns (b) cracks after paste disposal and (c) sketch of the set up.

### IV.3.1 The tailings

The sulphide-rich tailings used for this study were sampled from a Canadian hard rock polymetallic mine (Laronde gold, copper, and zinc mine in Abitibi, Québec, Canada).

Table IV.1. Main properties of the Laronde Mine tailings.

Parameter	Value	
Grain size :	$D_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	5
	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	34
	$D_{60}$ ( $\mu\text{m}$ )	48
	$D_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	156
Specific gravity, $G_s$	3.8	
Sulphur content (wt.%)	30.3	
Acidification potential (kg $\text{CaCO}_3/\text{t}$ )	953	
Neutralization potential. (kg $\text{CaCO}_3/\text{t}$ )	0	

The tailings main properties are listed in Table IV.2. These tailings contain 30.3 wt.% of sulphur with a specific gravity of 3.8; this high value is due to the high content of pyrite. These tailings are acid generating: their acid potential (AP) is 953 kg CaCO<sub>3</sub>/t and their neutralization potential (NP) is nil (0 kg CaCO<sub>3</sub>/t).

The grain size distribution is typical of tailings produced by ore treatment plants of base metal ore extracted from hard-rock mines (e.g. Aubertin et al. 2002; Bussière, 2007).

### **IV.3.2 The different disposal configurations**

Nine leaching columns (Table IV.2), corresponding to nine disposal configurations, were prepared with Laronde tailings (filter cake), Ordinary Portland Cement (OPC) and tap water (which is similar to the lake water used at the mine). The inside diameter of the columns was 30 cm. The deposition frequency was set at one layer every 2 or 3 days. Each disposal configuration consisted of nine paste layers with a thickness of 4 cm. The slump of the paste was set at 250 mm (with Abrams cone, ASTM C143-90) for the disposal. This slump value corresponds to a pulp density (solid content) of about 75 wt.%.

The different disposal configurations studied are presented in Table IV.2. These include:

- Uncemented (no cement added). This column is used as a reference case. Results from this column will be compared to the results from other columns; these are presented by a bold line in Figures 3 to 7.
- Cemented: the percentage of cement added is the same in each layer (0.5 and 1 wt % for C0.5 and C1, respectively).
- Uncemented with cemented layers: cement (0.5, 1, and 2 wt % for L0.5, L1 and L2, respectively) is added to one layer out of three.
- Other configurations: 2 wt.% of cement is added in the two top layers (T2), in the two base layers (B2), or in the top and the base layers (TB2).

The different columns are labelled using the names presented in Table IV.2. The top layer of each column corresponds to layer 1 and the bottom layer corresponds to layer 9.

Vacuum grease was used to avoid the problem of preferential flow along the sides of the columns, which may be partly due to shrinkage. The results suggest that this effect was not a factor in this experimental investigation.

Table IV.2. Percentage by weight (wt.%) of cement added in the 9 layers of the different disposal configurations.

Configuration type	Uncemented	Cemented (C)		Uncemented with cemented layers (L)			Other configurations		
Configuration name	Ref	C0.5	C1	L0.5	L1	L2	B2	T2	TB2
Layer 1 (top)	0	0.5	1	0	0	0	0	2	2
Layer 2	0	0.5	1	0	0	0	0	2	0
Layer 3	0	0.5	1	0.5	1	2	0	0	0
Layer 4	0	0.5	1	0	0	0	0	0	0
Layer 5	0	0.5	1	0	0	0	0	0	0
Layer 6	0	0.5	1	0.5	1	2	0	0	0
Layer 7	0	0.5	1	0	0	0	0	0	0
Layer 8	0	0.5	1	0	0	0	2	0	0
Layer 9 (base)	0	0.5	1	0.5	1	2	2	0	2
<b>Average</b>	<b>0</b>	<b>0.5</b>	<b>1</b>	<b>0.16</b>	<b>0.33</b>	<b>0.66</b>	<b>0.44</b>	<b>0.44</b>	<b>0.44</b>

### IV.3.3 Watering and leachate analyses

The columns were wetted once a week during 30 weeks, with 500 ml of deionised water at a pH of 7; the total quantity of water added in a column during the experiment is 15 L. After each wetting, the quantity of leachate is measured and the leachate is collected two days after the addition of water. Each leachate sample was analysed in terms of pH, Eh, and conductivity. Every two weeks, an elemental analysis was carried out on the collected leachate, when the leachate volume was sufficient (5ml); non-measured-values were interpolated. The elemental analyses were carried out using an induced coupled plasma-atomic emission spectroscope



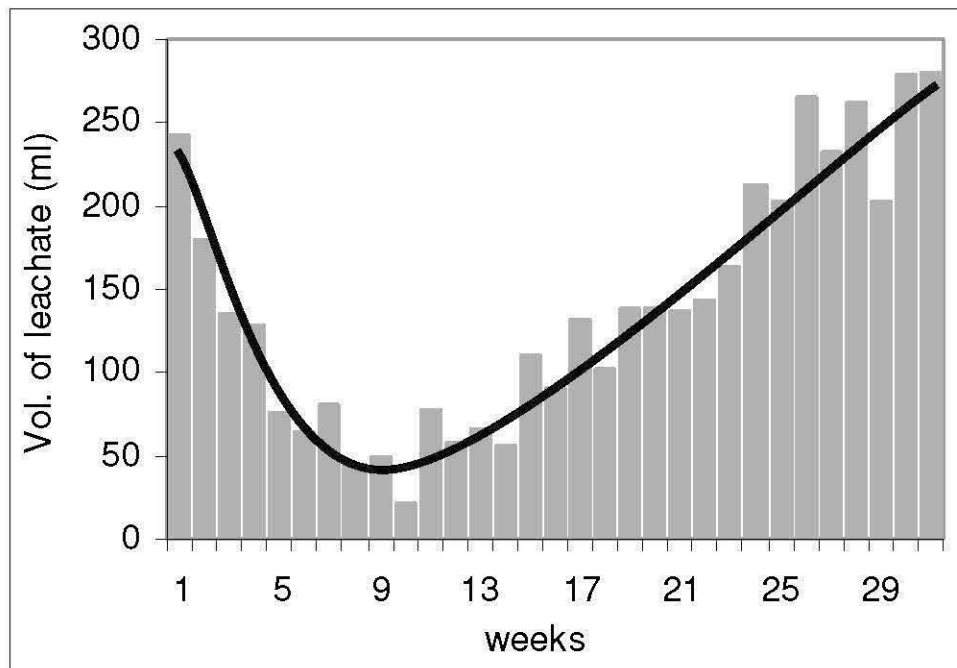
(ICP-AES); leachate samples were filtered (with 45  $\mu\text{m}$  filters) and a 2 % solution of  $\text{HNO}_3$  was added to 10 ml of each sample to ensure samples preservation.

#### ***IV.4 Results and discussion***

The drainage rate after wetting and the leachates' water chemistries are presented in the following sub-sections.

##### **IV.4.1 Drainage rates**

The Ref column shows a significant evolution during testing. During the first 10 weeks, the drainage rate decreases from 242 to 22 ml/cycle. After the 10<sup>th</sup> week, the drainage rate increased to about 280 ml/cycle at the 30<sup>th</sup> week (Figure IV.2). This increase of the drainage flow appears to be due to cracks formation that have been observed during the test. The initial decrease of the drainage may be due to the precipitation of secondary minerals.



**Figure IV.2. Volume of leachate collected after each wetting cycle for the column Ref.**

The accumulated volumes of leachate recovered after the wetting cycles during the 30 weeks are presented in Figure IV.3. For the Ref column, the accumulated volume of leachate collected during the 30 weeks was 4.1L. This value decreased to 1.33L for L0.5, 0.65L for L1, and 0.18L for L2. For the cemented disposal configurations (C0.5 and C1; Figure IV.3.b), less than 0.1L of leachate was collected during the first 15 weeks. Around the 15<sup>th</sup> week, one can observe an important modification in the hydrogeological behaviour in columns C0.5 and C1: the volume of collected water greatly increased. During the 30 weeks of the experiment, 0.8L of leachate was collected for C0.5 and 2.04L for C1. Hence, configuration C1 was less efficient than C0.5 in reducing the drainage rate, even though C1 contained more cement than C0.5. The results also indicate that for the uncemented configurations with cemented layers (L0.5, L1, and L2; Figure IV.3.a), the addition of cement reduced the drainage rate

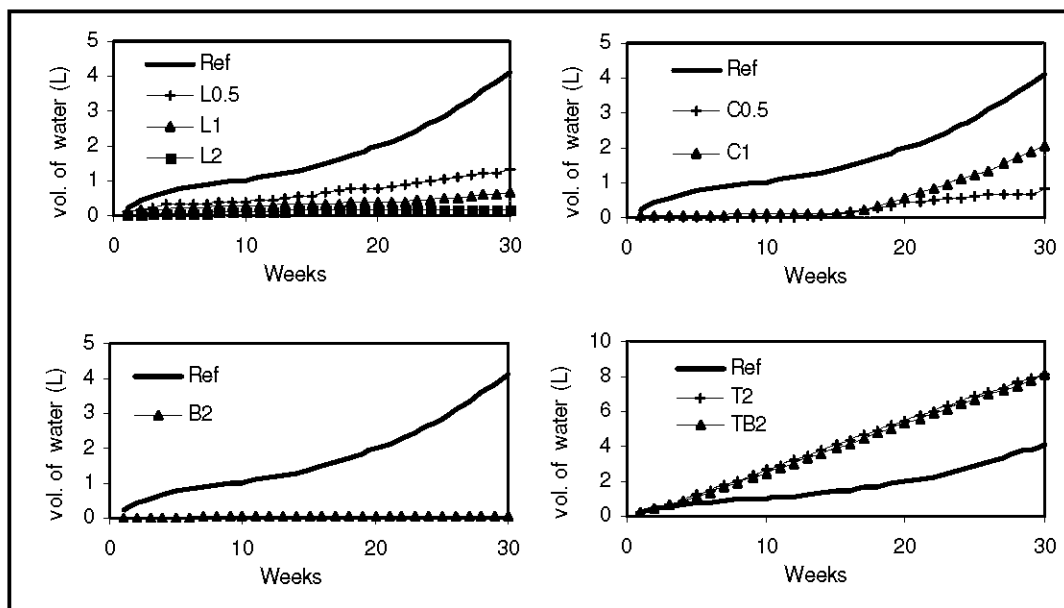


Figure IV.3. Cumulated volume of leachate collected after the 30 wetting cycles in the 9 columns (see Table IV.2 for details on the column compositions).

A volume of 8L of leachate was collected during the 30 weeks from columns T2 and TB2 (Figure IV.3.d) and the drainage rate was almost constant (i.e. the amount of collected leachate was about the same for each cycle). B2 was the most efficient configuration to reduce the drainage rate: no leachate was collected after the 11<sup>th</sup> week, and the total volume of collected leachate was 0.05L (Figure IV.3.c). Configuration L2 was also quite efficient (with 0.18L of leachate recovered). Notice that the top layer was cemented in disposal configurations T2 and TB2.

#### **IV.4.2 Results of leachate geochemical analyses**

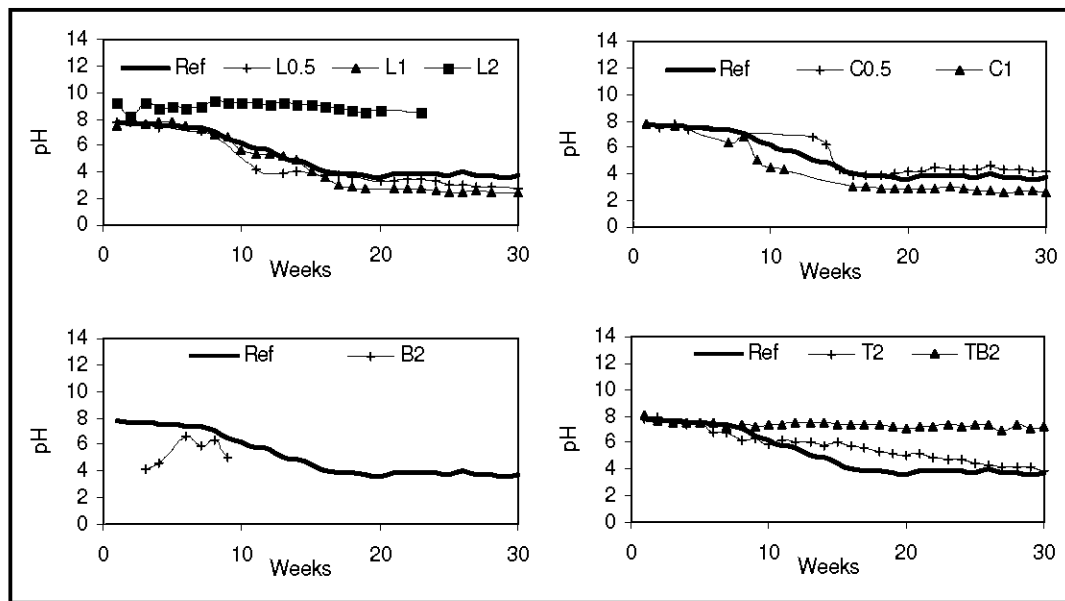
The pH values of the leachates are presented in Figure IV.4. During the 30 weeks of the experiment, the pH of the leachate from the Ref column decreased from 7.75 to about 4 in two main stages. During the first seven weeks, the pH decreased slowly from 7.75 to 7.32. From weeks 7 to 16, the pH abruptly decreased to approximately 4 and stayed constant afterward.

The pH of the leachate recovered from disposal configuration L0.5 (Figure IV.4.a) decreased slowly from 7.77 to 6.79 during the first 8 weeks and then dropped to 4.15 at the 11<sup>th</sup> week. Between weeks 11 and 30, the pH decreased progressively from 4.15 to 2.75. The pH of the leachate from column L1 (Figure IV.4.a) was close to the pH of the leachate from configuration Ref during the first sixteen weeks of the test, but it dropped to 3.0 at the 17<sup>th</sup> week, and then decreased slowly to 2.5 by the end of the test. The final pH (after 30 weeks) of the leachates for configuration L0.5 and L1 was lower than the final pH of the configuration Ref. On the other hand, the pH of the leachate collected from column L2 stayed above 8.5 during the entire duration of the test.

The pH of the leachate collected from configuration C0.5 (Figure IV.4.b) decreased progressively from 7.55 to 6.8 during the first 13 weeks and abruptly decreased from 6.8 to 3.9 between weeks 13 and 16. No water was recovered between weeks 5 and 12. After the 16<sup>th</sup> week, the pH stayed between 4 and 4.6 (just above the pH of the

Ref column). The pH of the leachate from configuration C1 (Figure IV.4.b) decreased progressively from 7.83 to 2.99 during the first sixteen weeks, and it then remained almost constant for the remainder of the test.

The pH of the leachate collected from configuration T2 (Figure IV.4.d) decreased from 7.81 to 3.9, with a plateau at pH 6 between weeks 8 and 15. The pH of column TB2 (Figure IV.4.d) stayed above 7 during the 30 weeks of the test. The pH value of the leachate from configuration B2 (Figure IV.4.c) was between 4.2 and 6.6, but there was enough leachate to measure the pH only between weeks 3 to 9. L2 and TB2 were the only disposal configurations that showed an almost constant pH for the entire duration of the tests. There was not enough data to draw any conclusion about the pH evolution for configuration B2.



**Figure IV.4. pH values of the leachates collected at the base of the 9 columns (see Table IV.2 for details on the column configurations).**

Figure IV.5 shows the electrical conductivity of the leachates collected from the different columns. The conductivity is often used as an indicator of total dissolved solids in aqueous media. The conductivity of the leachate collected from the Ref column was between 1000 and 1500  $\mu\text{mhos}$  during the first fifteen weeks, and then

increased to reach about 4000  $\mu\text{mhos}$  at the 19<sup>th</sup> week. The conductivity of the leachate from configuration L2 (Figure IV.5.a) decreased from 3640 to 1200  $\mu\text{mhos}$  during the first 4 weeks and stayed between 700 and 1200  $\mu\text{mhos}$  during the remainder of the experiment. The conductivity of the leachate from configuration L1 (Figure IV.5.a) abruptly increased after the 15<sup>th</sup> week to reach values between 15000 and 17000  $\mu\text{mhos}$  after the 22<sup>nd</sup> week. For the configuration L0.5 (Figure IV.5.a), the conductivity of the leachate increased progressively to reach about 5000  $\mu\text{mhos}$  after 20 weeks. One can also observe a decrease of the leachate conductivity for configurations L1 and L0.5 during the first weeks of the experiment, similarly to configuration L2; the evolution then becomes different after week 8 (for L0.5) and after week 16 (for the 2 others). Due to the lack of data, no trend in the conductivity can be detected during the first thirteen weeks for configuration C0.5, and during the first sixteen weeks for configuration C1 (Figure IV.5.b). Nonetheless, it can be seen that the conductivity of the leachate from configuration C0.5 was between 6000 and 7500  $\mu\text{mhos}$ , whereas the conductivity of the leachate from configuration C1 reached values between 10000 and 14000  $\mu\text{mhos}$  after week 16.

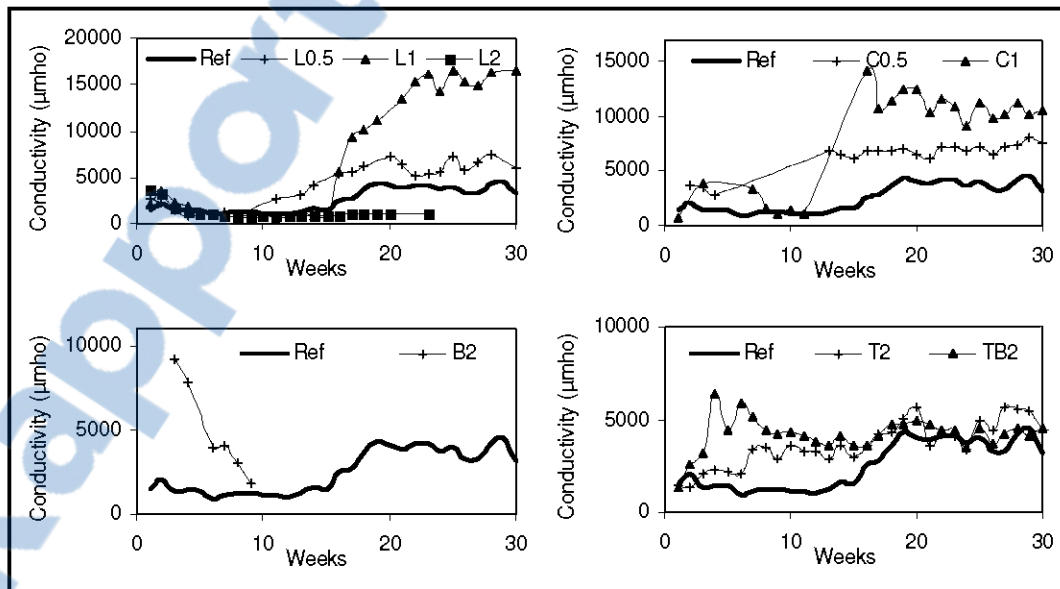


Figure IV.5. Electrical conductivity measured in the leachates from the different columns. (see Table IV.2 for details on the column configurations)

In the case of configuration B2, the conductivity of the leachate decreased from 9150 to 1850  $\mu\text{mhos}$  between the 3<sup>rd</sup> and the 9<sup>th</sup> week (Figure IV.5.c). Conductivities of the leachates from configurations T2 and TB2 (Figure IV.5.d) are similar to the conductivity values measured on the leachate from configuration Ref after the 19<sup>th</sup> week; and were higher before the 19<sup>th</sup> week. In this case, the higher conductivity during the first weeks of the experiment may be due to sulphate leaching from the cement or initially present in the tailings.

Table IV.3 shows the accumulated amount of leached metals for column Ref during the experiment, and the attenuation percentage for the other disposal configurations. The attenuation percentage is the percentage of the Ref Value. For example the total weight of leached Cd was 20.25  $\mu\text{g}/\text{kg}$  of dry tailings for the Ref configuration; and 6.16  $\mu\text{g}/\text{kg}$  of dry tailings for configuration C0.5. The attenuation percentage of Cd for configuration C0.5 is  $(6.16/20.25)/100 = 30.4\%$ . The attenuation percentage can be more than 100% if the total leached weight of a metal was lower for the Ref configuration than for another configuration

**Table IV.3. Total weight of leached metals ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  of dry tailings) for the Ref column and attenuation percentage for the other disposal configurations, after the 30 weeks.**

config.	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Ref	20.25	1.64	0.89	59.71	507.78	731.45	21.37	108.02	19627.93
C0.5	30.4%	38.6%	9.7%	4.8%	11.8%	22.6%	25.8%	15.9%	29.3%
C1	870 %	1046%	5316%	3949%	4519%	164.8%	498.9%	25.2%	575%
L0.5	75.0%	71.1%	236%	241%	129%	30.8%	56.1%	30.9%	52.9%
L1	358%	338.9%	1821%	1807%	807%	50.1%	178.9%	8.67%	223.8%
L2	0.05%	0.16%	0.00%	0.06%	0.01%	0.02%	0.04%	0.01%	0.02%
B2	0.27%	0.39%	0.25%	1.09%	0.05%	0.03%	0.16%	1.23%	0.12%
T2	121.7%	102.6%	83.5%	103.2%	56.9%	133.1%	104.3%	152.8%	106.1%
TB2	44.5%	58.9%	20.6%	1.30%	0.68%	51.4%	40.4%	1.60%	25%

One can observe that the two disposal configurations that produce the most metals are C1 and L1. Both configurations contain cemented layers with 1% of cement. Configurations L2 and B2 were the most efficient configurations to avoid metal leaching (but the quantity of collected leachate was very low for both of these

configurations). Configurations TB2 and C0.5 were also quite efficient in reducing metal leaching. The quantity of leached metals collected from disposal configurations T2 and L0.5 were close to the quantity of leached metal collected from configuration Ref. The results show that the addition of 0.5% or 2% of cement in the paste tailings can improve the stabilization of metals within the medium. However, adding 1% of binder appears to significantly hinder the metal stabilisation in the materials studied here.

Figure IV.6 shows the cumulative sulphate ( $\text{SO}_4$ ) concentration (weight) measured in the leachate that percolated through the different columns. For most of the configurations (Ref, L0.5, L1, L2, C0.5, and C1), the amount of sulphate started to increase around the 15<sup>th</sup> week. For configuration T2 and TB2, the rate of sulphate production was quasi constant during the entire experiment. Since sulphates come mainly from the sulphide oxidation, their production is an indicator of acid production in sulphide mine tailings.

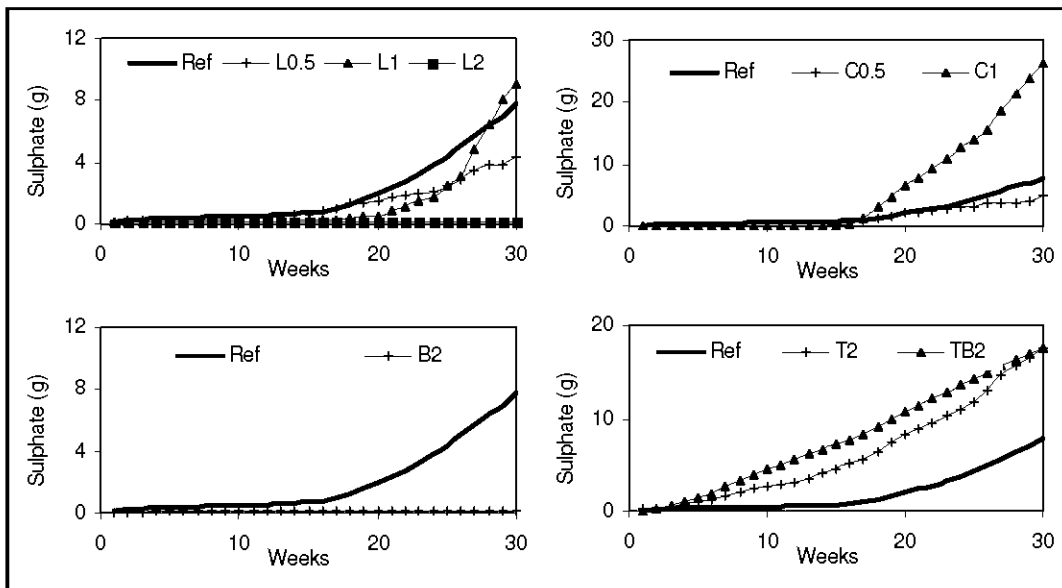
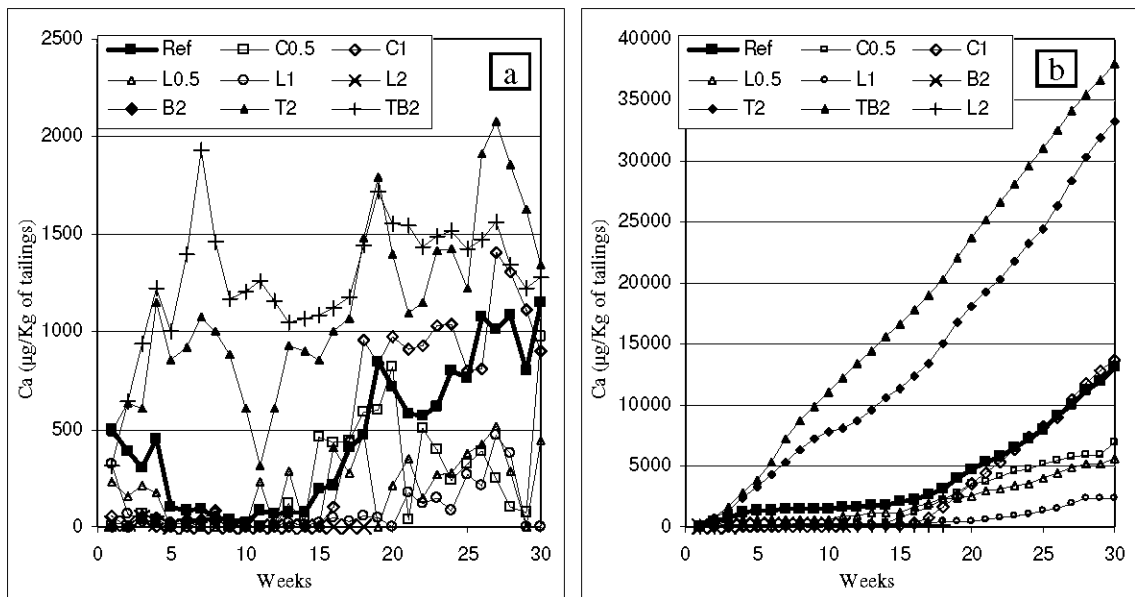


Figure IV.6. Cumulated sulphate ( $\text{SO}_4$ ) in the leachate from the different columns (see Table IV.2 for details on the column configurations).

Figures IV.7 to IV-10 show the incremental and cumulative amount of Ca, Mg, Zn, and Cu respectively recovered in the leachates. The amount of Ca (Figure IV.7)



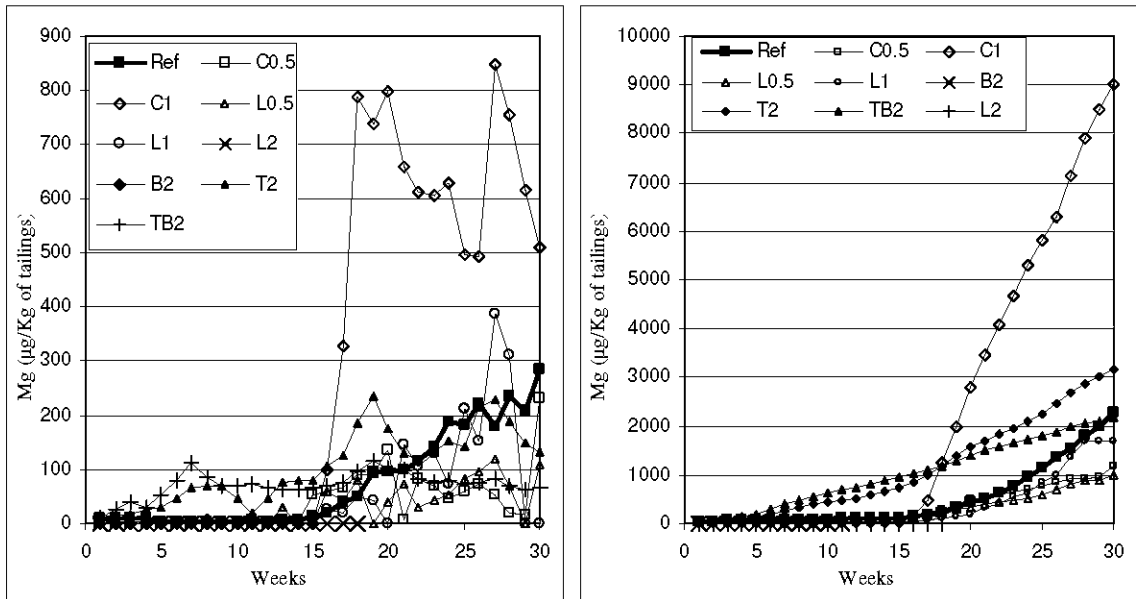
started to increase after 15 weeks for most of the configurations. However, its release rate was relatively constant during the 30 weeks of the experiment for T2 and TB2 (where the top layer was cemented); it is also seen that T2 and TB2 produced more Ca than the others configurations. No link was observed between the concentration of Ca and the total amount of cement in the columns; for example, the quantity of Ca produced by configurations C1 and Ref was similar (see Figure IV.7.b). The release (production) rate of Mg (Figure IV.8) was also quasi linear for configuration T2 and TB2, but the amount of Mg produced by these configurations was lower than the amount of Mg produced by all the other configurations.



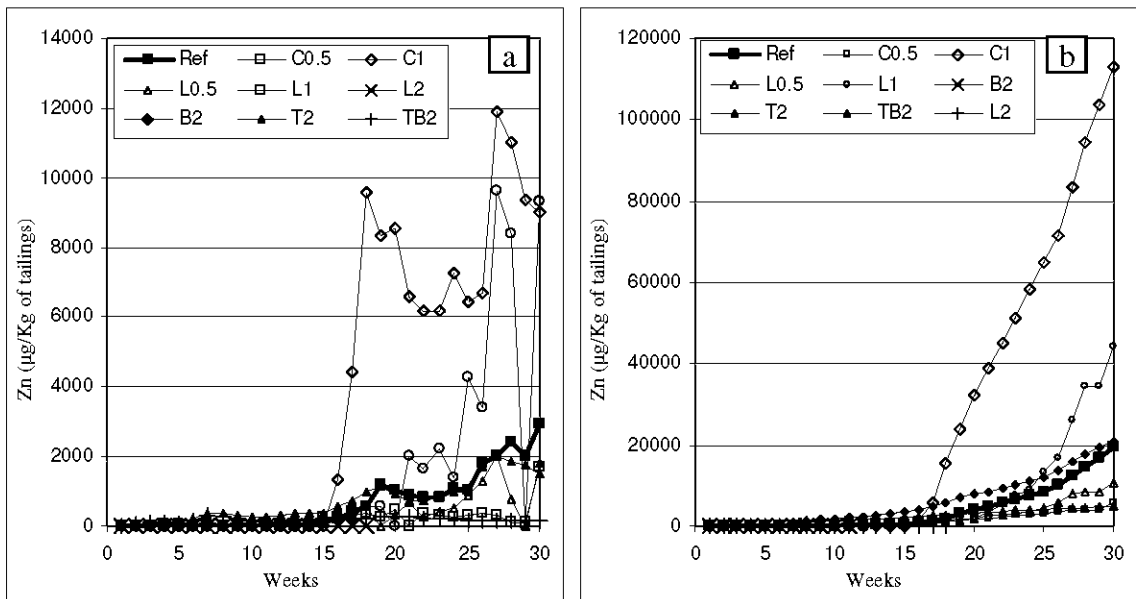
**Figure IV.7. Concentration (a) and cumulative amount (b) of Ca in the leachates for the different disposal configurations (µg/kg of tailings).**

The leaching rate of Zn (Figure IV.9) and Cu (Figure IV.10) began to increase around the 15<sup>th</sup> and the 20<sup>th</sup> weeks, respectively. The amount of Zn and Cu produced by configurations C1 and L1 (both containing layers with 1% cement) was higher than for the other configurations. The amount of Zn and Cu was very low before the increase. The grades of Zn and Cu in the tailings are similar (0.04 wt.% for Cu and 0.045 wt.% for Zn).

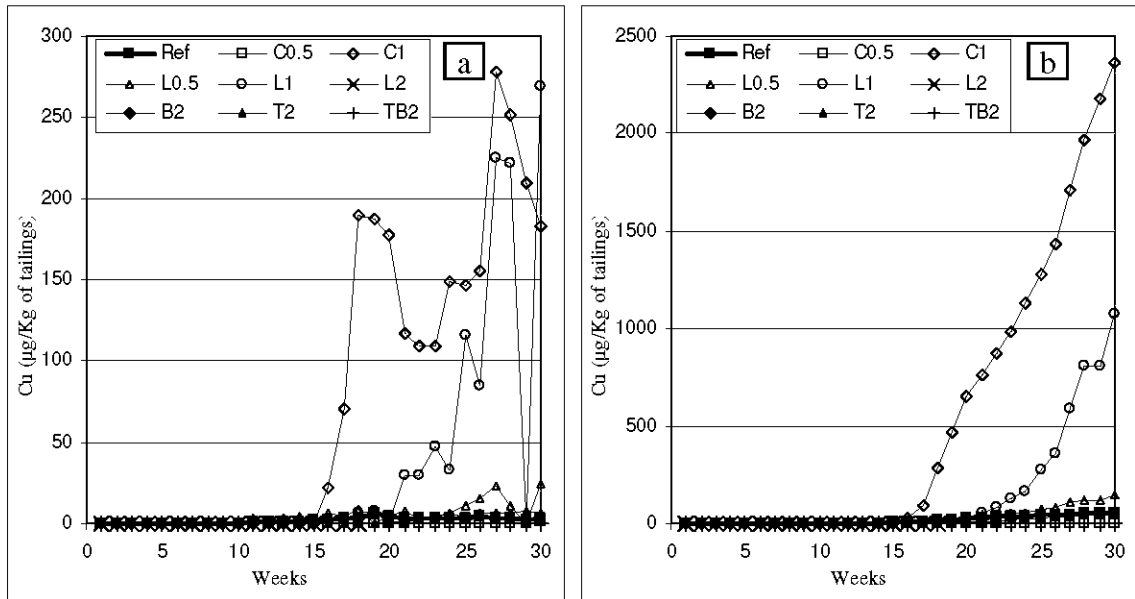




**Figure IV.8 Concentration (a) and cumulative amount (b) of Mg in the leachates for the different disposal configurations (µg/kg of tailings).**



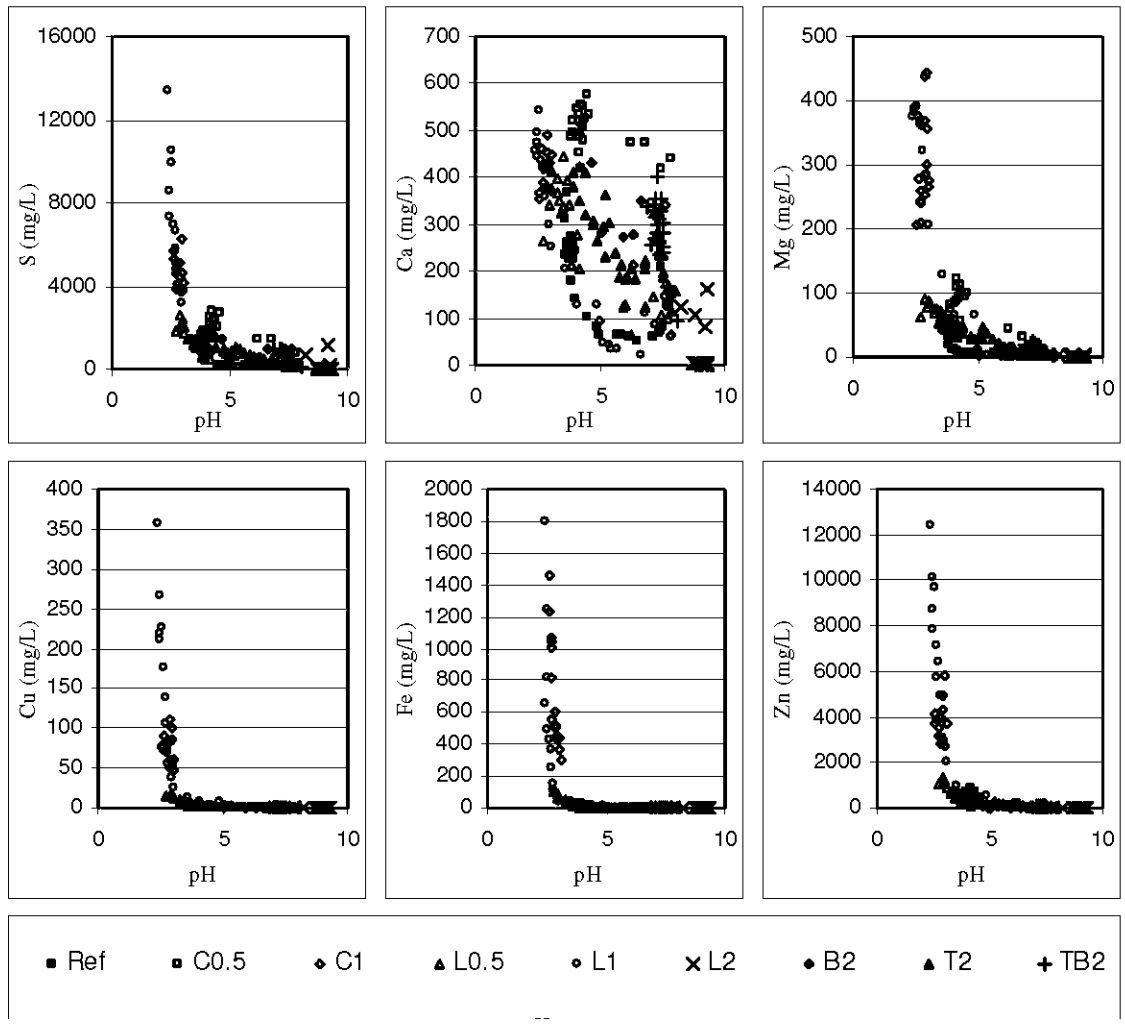
**Figure IV.9. Concentration (a) and cumulative amount (b) of Zn in the leachates for the different disposal configurations (µg/kg of tailings).**



**Figure IV.10. Concentration (a) and cumulative amount (b) of Cu in the leachates for the different disposal configurations (µg/kg of tailings).**

Figure IV.11 shows the concentration of various elements (S, Ca, Mg, Cu, Fe and Zn) in the leachates for the different disposal configurations as function of the pH of the recovered waters.

It appears clearly that for these elements, except Ca (and for most of the other elements which are not presented in Figure IV.11), the measured concentration in the leachate highly depends on the pH. It is seen also that the concentration of most of these elements increased more markedly when the pH became lower than about 4. However, the relationship between the concentration of Ca and the pH of the leachates is not as obvious. The observed results in this case tend to indicate that calcium release may be a response to sulphide oxidation within the deposits.



**Figure IV.11. Concentration of various elements as a function of the pH in the leachates collected at the bottom of the columns. (see Table IV.2 for details on the column configurations)**

Figure IV.12 shows the oxidation-neutralization curves for the different disposal configurations. The theoretical interpretation method based on this representation can be used to evaluate and predict the long term AMD potential for reactive tailings, including those with a marginal acid production potential (Benzaazoua *et al.*, 2004a). The approach relies on the assumption that the S, Ca, Mg, and Mn concentrations in the leachate are the results of the oxidation and neutralization mechanisms within the material (i.e. paste tailings in this case). It is also assumed that all of these elements,

liberated by oxidation and neutralization mechanisms, can be recovered in the leaching water, and that precipitation phenomena have a negligible contribution. The results presented in Figure IV-12 indicate that there is a quasi-linear correlation, with different slopes, for the observed oxidation-neutralization curves corresponding to the different configurations. Usually with these curves, different slopes indicate different oxidation and neutralization rates. However, in this study, all the configurations were prepared with the same tailing and binder (except for the configuration Ref, which is without binder). Thus, the distribution of the cement in the columns seems to have influenced the slope of the oxidation-neutralization curves.

It is seen also that most of the configurations showed a decrease of the slope in the early stages (see the examples of C1, Ref, and L1 in Figures IV.12.d and e); this decrease corresponds to the onset of the leachates acidification.

The slope of the oxidation-neutralization curves of configurations L1 and C1 is smaller than for the other configurations; it was shown earlier that the leachate pH for these two configurations was also lower. This behaviour could be explained by the preferential flow in the discontinuities network, with local oxidation, observed during the post testing dismantling of the columns (see Chapter V for more details). Moreover, the slope of the oxidation-neutralization curve of configuration Ref (uncemented) was higher than that of many cemented configurations (C1, L1, C0.5, L0.5). This was somewhat unexpected, because the cemented configurations initially contained a higher amount of Ca+Mg+Mn (compared to the Ref configuration). This phenomenon could also be explained by the appearance of a preferential network of oxidation, where the availability of Ca decreased rapidly. The slopes of the oxidation-neutralization curves of C1 and L1 seem to continue to decrease after the early stage. In the case of the configuration L2 (Figure IV.12.a), one can observe that negligible amounts of  $\text{SO}_4$  and Ca+Mg+Mn are collected in the leachate at the base of the column; this result may suggest that this configuration has attained a stabilized state.

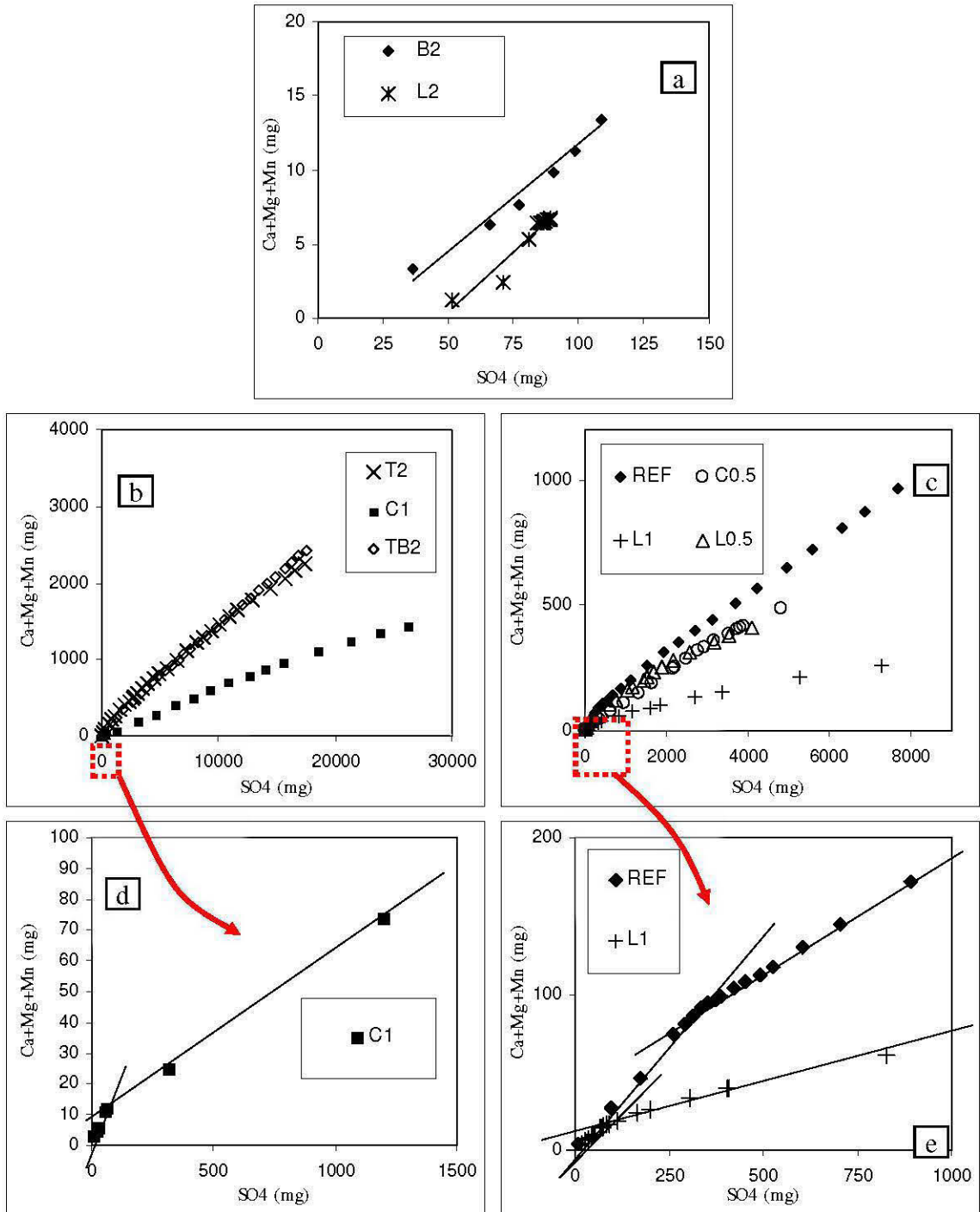


Figure IV.12. Oxidation-neutralization curves for the different disposal configurations (a, b, and c). Close up of the early parts for configurations C1, L1, and Ref (d, e).

An initial excess of SO<sub>4</sub> is observed for most of the oxidation-neutralization curves, this is due to the SO<sub>4</sub> contained in the tailings pore water

Table IV.4 summarizes the environmental characteristics of the different disposal configurations, by comparing them to the Ref configuration (without cement). The results indicate that configurations L2, B2, TB2, and C0.5 were the most efficient in reducing acid mine drainage. For the cases studied here, adding 1 % of cement in the paste has negatively affected the environmental properties of the paste tailings; this is illustrated for instance by the fact that configurations L1 and C1 produced the most acidic leachates. For all the tested configurations, the addition of cement reduced the drainage rate during the wetting cycles, except configurations T2 and TB2. The top layer was cemented in both of these configurations, and the leaching test didn't take into account the surface runoff that can happen in real cases. The surface runoff is expected to be more important for a cemented surface, so one can anticipate that downward water seepage could be reduced under field conditions (compared to that observed in the column tests).

**Table IV.4. Comparison of the environmental characteristics of the leachate collected from the different columns.**

Parameter	Configurations							
	C0.5	C1	L0.5	L1	L2	B2	T2	TB2
Volume of leachate lower than Ref	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
Leachate pH higher than Ref	✓				✓	?	✓	✓
Leachate conductivity lower than Ref					✓	?		
Sulphate production lower than Ref	✓		✓		✓	✓		
Acid production lower than Ref	✓				✓	✓	✓	✓
Metals production lower than Ref	✓		✓		✓	✓		✓

#### ***IV.5 Concluding remarks and complementary work***

This chapter presents the results from the leaching of 9 columns prepared with cemented and uncemented tailings paste, corresponding to 9 disposal configurations.

The results showed that, when acid production occurred, it started after approximately fifteen weeks. The best results in term of water quality and drainage rate were obtained for configurations containing 2wt.% cemented layers, especially L2 and B2.

Some configurations (i.e. L1 and C1) showed an environmental behavior that was worse than that of the Ref (uncemented) configuration.

Additional analyses of the paste have been performed; these include, water content, chemical analyses, mercury intrusion porosimetry, scanning electron microscopy, etc. The objective is to link the geochemical behaviour observed with the hydro-geotechnical properties of the different pastes (cemented and uncemented) used in the columns. As will be seen in Chap. V, the results tend to indicate that a large part of the oxidation occurred mainly in the cracks formed in the cemented layers

### **References**

- ASTM-C143-90, 1998. Standard test method for slump of hydraulic cement concrete. Annual book of ASTM Standards, Vol. 04.02.
- Aubertin, M., Bussière, B. and Bernier, L., (2002) Environnement et gestion des rejets miniers - Manual on CD-ROM. Presse internationales Polytechniques.
- Belem, T., Bussière, B. and Benzaazoua, M., (2001) The effect of microstructural evolution on the physical properties of paste backfill. In: *Proceedings of the Tailings and Mine Waste '01*, pp. 365-374, Fort Collins, Colorado.
- Benzaazoua, M., Belem, T. and Bussière, B., (2002) Chemical factors that influence the performance of mine sulphidic paste backfill. *Cement and Concrete Research*, 32, 1133-1144.
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A.M. and Archambault, M., (2004a) Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environmental geology*, 46, 1086-1101.
- Benzaazoua, M., Fall, M. and Belem, T., (2004b) A contribution to understanding the hardening process of cemented pastefill. *Minerals Engineering*, 17, 141-152.

- Benzaazoua, M., Marion, P., Picquet, I. and Bussière, B., (2004c) The use of paste fill as a solidification and stabilization process for the control of acid mine drainage. *Minerals engineering*, 17, 233-243.
- Benzaazoua, M., Ouellet, J., Servant, S., Newman, P. and Verburg, R.B.M., (1999) Cementious backfill with high sulfur content: physical, chemical and mineralogical characterization. *Cement and Concrete Research*, 29, 719-725.
- Benzaazoua, M., Perez, P., Belem, T. and Fall, M., (2004d) A laboratory study of the behaviour of surface paste disposal. In: *Proceedings of the 8th Minefill 2004 symposium*, pp. 180-192, Beijing, China.
- 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, 1019–1052.
- Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Belem, T. and Aubertin, M., (2006) A laboratory study of the hydro-geochemical behaviour of paste tailings disposal. In: *Proceedings of the 9th international seminar on paste and thickened tailings - Paste 2006*, pp. 255-265, Limerick, Ireland.
- Hassani, F. and Archibald, J., (1998) Mine backfill, CD-ROM. Canadian institute of mine, metallurgy and petroleum.
- Kwong, Y.T.J., (2004) Chemical stability of two tailings backfill materials with two types of binders. In: *Proceedings of the 8th Minefill symposium*, pp. 219-223, Beijing, China.
- Martin, V., Aubertin, M. and McMullen, J., (2006) Surface Disposal of Paste Tailings. In: *5th International Congress on Environmental Geotechnics*. International



Society for Soil Mechanics and Geotechnical Engineering., Cardiff, United Kingdom.

Martin, V., McMullen, J., Aubertin, M. (2005) Les résidus en pâte et la déposition en surface des rejets de concentrateur. Symposium 2005 sur l'environnement et les mines, 15-18 mai 2005, Rouyn-Noranda, Canada. CIM.

Ouellet, S., Bussière, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M., Fall, M. and Belem, T., (2003) Sulphide reactivity within cemented paste backfill: oxygen consumption test results. In: *56<sup>th</sup> Canadian geotechnical conference, 4<sup>th</sup> joint IAH-CNC/CGS conference, 2003 NAGS conference*, pp. 176-183.

Shuttleworth, J.A., Thomson, B.J. and Wates, J.A., (2005) Surface paste disposal at Bulyanhulu - Practical lessons learned. In: *Proceedings of the 8th international seminar on paste and thickened tailings - Paste 2005*, Santiago, Chili.

Therault, J., Frostiak, J. and Welch, D., (2003) Surface disposal of paste tailings at the Bulyanhulu gold mine, Tanzania. In: *Proceedings (CD-ROM) of Sudbury mining environment conference*, Sudbury, Ontario.

Theron, M., Addis, P.C., Wates, J.A. and Martin, V., (2005) Bulyanhulu mine (Tanzania) paste tailings facility: Relating the unsaturated properties of gold tailings to rate of rise. In: *Proceedings of the 8th international seminar on paste and thickened tailings - Paste 2005*, pp. 219-230, Santiago, Chili.

Verburg, R., Johnson, B., Fordham, M. and Logsdon, M., (2003) A rapid and cost-effective method for bench screening of geochemical performance and disposal options for high-sulfide tailings. In: *Proceedings of the 6th ICARD*, pp. 739-749, Cairns, QLD.

## Chapitre V : Microstructural and geochemical evolution of paste tailings in surface disposal conditions

*Préambule : Ce chapitre présente les résultats des tests de lixiviation en colonne en mettant l'accent sur le démantèlement des colonnes et les analyses de la pâte. Seule six colonnes sont présentées ici. Le but était de comprendre les différents comportements observés au chapitre précédent.*

*Il a été publié avec la référence suivante : Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Aubertin, M., Belem, T., (2008) Microstructural and geochemical evolution of paste tailings in surface disposal conditions. Mineral Engineering, volume 21-5, pages 341-353.*

### **Abstract**

Surface paste tailings disposal has recently been proposed in the mining industry for the management of mill tailings. This new disposal method can represent an advantageous alternative to traditional tailings impoundments, as it favours water recycling and the control of free water during deposition, reduces the need for costly water-retaining dykes, and facilitates site rehabilitation. In this paper, the microstructural and geochemical properties of surface paste tailings were assessed. Column leaching tests were conducted on sulphide-rich paste tailings deposited under different configurations (cemented and uncemented). The leached samples were characterized and the results were compared to those obtained on the reference (unleached) samples. The paste microstructure was characterized by mercury intrusion porosimetry (MIP) and scanning electron microscope (SEM) coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS) microanalysis. A part of the study focussed on the impact of cracks, which were found to influence the paste reactivity observed for

some disposal configurations. The paper illustrates how to use paste technology and a small amount of ordinary Portland cement (0.66 wt.% in configuration L2) to stabilize sulphide-rich acid generating tailings (AP = 953 kg CaCO<sub>3</sub>/t).

## ***Résumé***

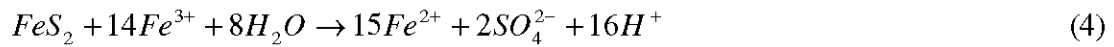
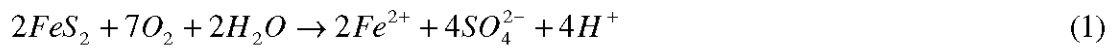
La méthode des résidus en pâte de surface (RPS) a récemment été envisagée par l'industrie minière pour l'entreposage des résidus de concentrateurs en surface. Cette nouvelle méthode pourrait être une bonne alternative aux parcs à résidus traditionnels. Elle permet, en effet, une meilleure réutilisation de l'eau, une réduction des coûts liés à la construction de digues et de faciliter la restauration du site. Dans cet article, nous étudierons en laboratoire les propriétés microstructurales et géochimiques des résidus en pâte de surface. Des tests de lixiviation en colonnes ont été effectués selon différentes configurations de dépôts. À la suite de ces tests, des échantillons solides ont été prélevés dans les colonnes afin d'être analysés, ces résultats seront comparés à ceux obtenus avec les échantillons de références (échantillons non lixiviés). La microstructure de la pâte a été étudiée par porosimétrie à intrusion de mercure ainsi que par microscopie à balayage électronique couplé à une sonde d'analyse dispersive en énergie. Une partie de ce travail se concentre sur la fracturation, qui semble jouer un rôle important dans la réactivité de la pâte. Ce papier montre comment il est possible de stabiliser, à l'échelle du laboratoire, un résidu riche en sulfures et potentiellement générateur d'acide (PA = 953 kg CaCO<sub>3</sub>/t) en utilisant la méthode des RPS et une faible quantité de ciment.

## **V.1 Introduction**

Cemented paste backfill (CPB) is a mix of concentrator tailings (thickened and filtered to obtain a solid content between 70 and 85 wt.%), a binding agent (Portland cement or alternative binder such as fly ash or slag), and mixing water used to reach the desired paste rheological behaviour. The paste mixture is homogeneous and does not segregate. CPB are frequently used for backfilling stopes in underground mines. This may allow a safer management of potentially acid generating tailings, while at the same time provide ground support to the surrounding rock mass (e.g. Hassani and Archibald, 1998; Benzaazoua *et al.*, 1999; Belem *et al.*, 2001; Benzaazoua *et al.*, 2002; Benzaazoua *et al.*, 2004a).

Surface paste tailings disposal (with or without binder) has recently been proposed in the mining industry as an alternative to “conventional” tailings disposal methods for above ground storage (e.g. Cincilla *et al.*, 1997; Verburg, 2002; Cadden *et al.*, 2003; Benzaazoua *et al.*, 2004b; Landriault *et al.*, 2005; Bussière, 2007). To date, surface paste disposal was used by a few mines only. The Bulyanhulu mine (Kahama, Tanzania) was the first gold mine to adopt this technology (Therriault *et al.*, 2003; Shuttleworth *et al.*, 2005; Theron *et al.*, 2005; Martin *et al.*, 2005; Martin *et al.*, 2006). In this case, the paste is deposited in thin layers (typically 10 to 30 cm thick) which are covered by a new layer after 5 to 30 days; no binder is added into the paste. Various benefits have been associated to surface paste disposal (e.g. Cadden *et al.*, 2003; Landriault *et al.*, 2005; Martin *et al.*, 2006). For instance, thickening of tailings improves re-use of water, which can be important particularly under dry climatic conditions. The use of paste tailings disposal could also make the mine rehabilitation easier due to the improved hydro-geotechnical properties of the paste. Another key advantage, from an environmental point of view, is the reduced leachate generation and production of acid mine drainage (AMD), because the paste may retain moisture and remain highly saturated (when properly managed).

AMD is the most important environmental problem related to tailings storage (especially in the cases of hard rock polymetallic mines). The generation of AMD is a complex process. Pyrite is the most common sulphide mineral in mine tailings and will be used here to explain the generation of AMD (e.g. Aubertin *et al.*, 2002). Pyrite can oxidize in the presence of oxygen and water (eq.1).  $Fe^{2+}$  produced by eq.1 can oxidize in  $Fe^{3+}$  (eq.2). When the pH is greater than approximately 4.5,  $Fe^{3+}$  tends to precipitate as a hydroxide (eq.3). At a lower pH,  $Fe^{3+}$  can oxidize pyrite (eq.4).



The acidity produced by the oxidation favours the release of metal ions in water. According to equations 1 to 4, the production of AMD can be controlled by limiting the availability of oxygen and/or water. Some neutralizing minerals (especially carbonated minerals and also some hydroxides and silicates) can neutralize the acidity produced by AMD and improve (at least temporarily) the water quality.

The environmental benefits of using surface paste tailings are regularly mentioned in the literature, but there are very few studies on the environmental behaviour of paste tailings. The aim of this paper is to present the main results of an investigation on the effect of adding small quantities of binder in the paste on its microstructure and its environmental behaviour. To achieve this goal, leaching tests were performed in columns with different configurations, which included 9 cemented or uncemented paste layers. After the leaching tests, paste samples were extracted from the leaching columns. The microstructure and the geochemistry of these paste samples were assessed and compared to those of unleached (reference) samples.

## ***V.2. Materials and methods***

### **V.2.1 Experimental program**

The paste was prepared in the laboratory using tailings (filter cake) sampled at the LaRonde Mine (Quebec, Canada) paste backfill plant, ordinary Portland cement (OPC), and tap water. The slump of the paste was set to 250 mm (slump test with Abrams cone, ASTM C143-90). This slump value corresponded to a pulp density (solid content) of approximately 75 wt.%.

Reference samples were prepared with 0, 0.5, 1.0, 1.5, and 2.0 wt.% of cement and then cast in 10 x 5 cm plastic moulds. Geochemical and microstructural characterizations were performed on the samples after 28 and 91 days of curing in a moisture controlled room. Five leaching columns, corresponding to different disposal configurations, were prepared. The disposal configurations refer to the layering patterns of the different material layers in the columns and will be explained with more details afterward (see Table V.1). The inner diameter of the columns was 30 cm. The deposition frequency was set at approximately one layer every 2 or 3 days. Each disposal configuration was made of nine paste layers, each approximately 4 cm thick. The columns were wetted once a week during 30 weeks, with 500 ml of deionised water (the total quantity of water added in a column during the experiment was 15 L). This corresponds to an average annual infiltration of about 370 mm. After each addition of water, the percolation rate was monitored and the leachate was collected for two days. Each leachate sample was analysed in terms of pH, Eh, and conductivity. Every two weeks, an elemental analysis was performed by ICP-AES on the collected leachate samples (when the leachate volume was sufficient to perform the test). The purpose of these column tests was to simulate kinetic tests for different paste tailings disposal configurations. Such kinetic tests, conducted in columns, are often used to characterize the chemical and environmental behaviour of mine tailings

(e.g. Aubertin *et al.*, 1995; Aubertin *et al.*, 1997; Aubertin *et al.*, 1999; Aachib *et al.*, 1998; Bussière *et al.*, 2004; Ouangrawa *et al.*, 2006). The results of percolated water quality evolution during the leaching tests are summarized in this paper; complementary information can be found in Deschamps *et al.* (2007).

**Table V.1. Weight percentage of cement added in the 9 layers of the different columns configurations.**

Configuration name	NW-Ref	Ref	C0.5	C1	L2	B2
Layer 1 (top)	0	0	0.5	1	0	0
Layer 2	0	0	0.5	1	0	0
Layer 3	0	0	0.5	1	2	0
Layer 4	0	0	0.5	1	0	0
Layer 5	0	0	0.5	1	0	0
Layer 6	0	0	0.5	1	2	0
Layer 7	0	0	0.5	1	0	0
Layer 8	0	0	0.5	1	0	2
Layer 9 (bottom)	0	0	0.5	1	2	2
<b>Whole column</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.5</b>	<b>1</b>	<b>0.66</b>	<b>0.44</b>

The different disposal configurations studied are summarized in Table V.1. These include the following configurations:

- Ref: paste without cement. This column is used as a base case; results from this column are compared to those from other columns.
- C0.5 and C1 (homogeneous columns): the percentage of cement added was the same in each layer (0.5 and 1 wt. % for C0.5 and C1 respectively).
- L2: 2 wt.% of cement was added in one layer out of three (see Table V.1).
- B2: 2wt.% of cement was added in the two base layers.
- NW-Ref: uncemented tailings; the column was not moistened during the experiment. This column was used to investigate the effect of long term drying on the paste microstructure.

## V.2.2 Characterisation methods

Different types of analyses were performed on the tailings, the reference samples (non-weathered cylinders) and on the samples from the leaching columns (weathered) to investigate the microstructural and geochemical evolution of the paste tailings.

### *Chemical analyses*

The paste samples were digested (complete digestion by HNO<sub>3</sub>, Br<sub>2</sub>, HF, and HCl) and elemental analyses were performed using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer (ICP-AES). ICP-AES analyses were performed on digested solid paste samples (except for elemental analyses presented below in section “Column tests results”, which was determined on the collected leachates). The neutralization potential (NP) was determined using the Lawrence modified method (Lawrence and Wang, 1997). The NP measurement precision for a standard sample (NBM-1 from CANMET, with NP = 39 kg CaCO<sub>3</sub>/t), is typically between 5-10% (Plante, 2004). The acidification potential (AP) was calculated with the following equation (eq.5):

$$AP = 31.25 \times S_{\text{sulphide}} \quad (5)$$

where AP is the acidification potential (in kg CaCO<sub>3</sub>/t) and S<sub>sulphide</sub> is the proportion (by weight) of sulphide-sulphur.

### *Mercury intrusion porosimetry*

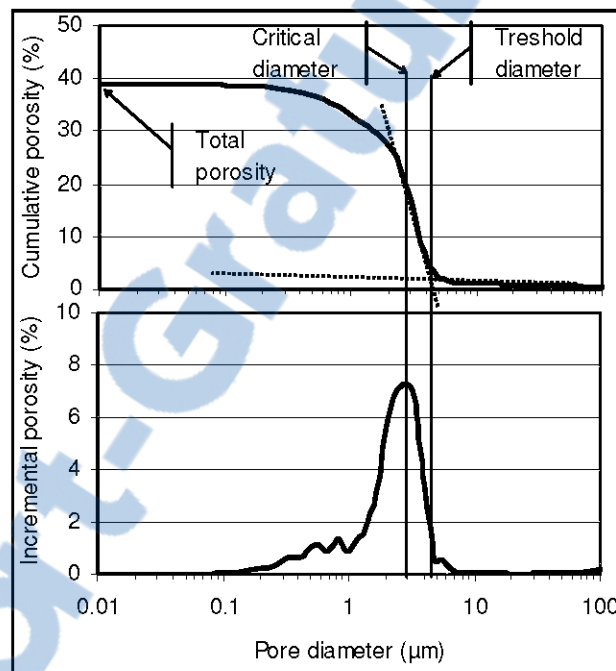
The pore size distribution was investigated by mercury intrusion porosimetry (MIP). A small sample of paste tailings is oven dried (at 50 °C), weighed, and placed into a penetrometer and introduced into the MIP apparatus pressure port. The penetrometer is then filled with mercury. The pressure is gradually increased up to 413.7 MPa (60 000 psi), forcing mercury to intrude into the pores of the sample. At each pressure increment, the volume of mercury intruded into the sample is monitored; the corresponding pore size is calculated using the Washburn equation (Washburn, 1921) (eq.6):

$$D = -(1/P) 4\gamma \cos \varphi \quad (6)$$



where  $D$  is the pore diameter,  $P$  is the applied pressure,  $\gamma$  the surface tension and  $\phi$  is the contact angle (all in consistent units).

In this study, a Micromeritics AutoPore III 9420 was used to determine the pore size distribution and the total porosity of the samples. The MIP pore size distribution is typically not the “true” distribution of the sample; it rather gives a relative representation of the pore size distribution which can be used on a comparative basis.



**Figure V.1.** Example of incremental and cumulative MIP curves and the main parameters deduced: Threshold diameter, critical diameter, and total porosity (example shown for the reference sample with 2 wt.% binder after 91 days of curing).

This technique has a good repeatability and gives useful results when used for comparison purposes (Diamond, 2000; Chatterji, 2001; Diamond, 2001a; Diamond, 2001b; Wild, 2001). MIP is an effective tool to detect pore filling caused by cementation in CPB (Benzaazoua, 1996; Belem *et al.*, 2001; Ouellet *et al.*, 2004). The parameter most often used to characterize MIP test results is the threshold (see Figure V.1) diameter that represents the minimum pore diameter that is geometrically

continuous (Winslow and Diamond, 1970). More specifically, this diameter represents the pore size above which there is comparatively little mercury intrusion, and below which occurs the main intrusion; it could also be defined as the largest pore diameter at which significant intruded mercury volume is detected (Aligizaki, 2006). Some authors also use the critical pore diameter (Figure V.1) corresponding to the onset of the steepest slope on the cumulative porosity curve, or to the peak value on the differential porosity curve (Aligizaki, 2006). In this study, only the threshold diameter will be used to characterize the MIP pore size distribution.

#### *Scanning electron microscopy*

Polished sections of paste samples were prepared for the scanning electron microscope (SEM-EDS) investigation. Samples were first impregnated using an epoxy resin in a vacuum system. Once hardened, the sections were polished using an ethanol and diamond suspension. A Hitachi 3500-N scanning electron microscope was used to investigate the microstructure of the samples. The accelerating voltage was 25 KeV, with a current emission of 160  $\mu$ A approximately. The working distance was 15 mm. The image acquisition was done at various magnifications: from  $\times 50$  to  $\times 5000$ . Most of the images were collected under backscattered electron (BSE) mode where the contrast (grey level) depends on the mean atomic number ( $Z$ ) of the observed phases. The epoxy resin used for the polished sections is rich in carbon ( $Z = 6$ ), so it is easily distinguished as dark zones in the BSE images. Epoxy filled zones also provide information on the connected porosity (Ouellet, 2006). The secondary electron (SE) mode was also used for some images, with contrasts that are related to the surface topography of the observed areas. The SEM was equipped with an energy dispersive spectrometry (EDS) detector (from Oxford Instrument LINK ISIS) to investigate the local chemical composition of the mineral phases.

#### *Specific surface area measurement*

The specific surface area of a granular material corresponds to the total area of the grains surface per unit of mass. A high specific surface is generally associated with a high reactivity. In this study, the specific surface area was determined using nitrogen adsorption isotherms carried out in a Micromeritics GEMINI III 2375. The samples were dried with a Micromeritics VacPrep 061 during 12 hours at 50°C in vacuum. The specific surface area was calculated from the nitrogen multi-point adsorption isotherms using the Brunauer, Emmett, and Teller (BET) method.

### V.3.3 The tailings

The sulphide-rich tailings used for this study were sampled from a hard rock polymetallic mine (i.e. LaRonde gold, silver, copper, and zinc mine, located in the Abitibi region, Quebec, Canada). The tailings main properties are listed in Table V.2. These tailings contain 30.3 wt.% of sulphur; the high sulphide content induces a fairly large specific gravity (3.8) for the solid grains.

**Table V.2. Main properties of the LaRonde mine tailings.**

Parameter	Value
Specific gravity, $G_s$	3.8
Sulphur content (wt.%)	30.3
Acidification potential (kg CaCO <sub>3</sub> /t)	953
Neutralization potential. (kg CaCO <sub>3</sub> /t)	0
$D_{10}$ (µm)	5
$D_{50}$ (µm)	34
$D_{90}$ (µm)	156
$C_u$	9.6

The tailings are acid generating, with an AP value of 953 kg CaCO<sub>3</sub>/t and a NP that is nil (as they have no neutralization potential). The grain size distribution (with  $D_{10}=5$  µm,  $D_{50}=34$  µm, and  $D_{90}=156$  µm) is typical of tailings produced by ore treatment plants of base metal ore extracted from hard rock mines (e.g. Aubertin *et al.*, 2002; Bussière 2007). From a mineralogical view point, these tailings are mainly composed of pyrite (approx 54 wt.%) and quartz (25 wt.%), with amounts of

paragonite (6.8 wt.%), muscovite (4.6 wt.%), albite (2.5 wt.%), chlorite (1.8 wt.%), gypsum (1.2 wt.%), ankerite (1 wt.%), sphalerite (0.8 wt.%), ettringite (0.7 wt.%), and goethite (0.2 wt.%).

### **V.3. Results**

The main results focussing on collected water quality from the leaching test are presented in this section. The characterization results for the reference samples (unleached) and the samples from the leaching columns follow.

#### **V.3.1 Summary of column test results**

For the configuration Ref (uncemented tailings), the accumulated volume of leachate collected during the 30 weeks was 4.10L. This value was 0.80L for configuration C0.5, 2.04L for configuration C1, 0.05L for configuration B2, and 0.18L for configuration L2 (see Figure V.2.a). In the case of configurations C0.5 and C1, almost no water was collected during the first few weeks of the experiment; after approximately 15 weeks, a significant modification in their hydrogeological behaviour occurred, as the volume of collected water greatly increased. The leachate pHs are presented in Figure V.2.b. for the 30 weeks of the experiment. The pH of leachate from configuration Ref decreased from 7.75 to approximately 4, in two main stages. During the first seven weeks, the pH decreased slowly from 7.8 to 7.3. From weeks 7 to 16, the pH dropped more abruptly to approximately 4 and stayed constant afterward.

The pH of the leachate collected from configuration C0.5 decreased progressively from 7.55 to 6.8 during the first 13 weeks, and then decreased rapidly to 3.9 between weeks 13 and 16. After the 16<sup>th</sup> week, the pH was between 4 and 4.6 (just above the pH of the Ref column). For configuration C1, the leachate pH decreased from 7.8 to 3 during the first 16 weeks, without any plateau early in the test. The measured pH values of the leachate collected from configuration B2 (column with 2 cemented

layers at the bottom) were between 4.2 and 6.6, but there was enough leachate to measure the pH only between weeks 3 to 9. L2 (2 wt.% cement added into one layer out of three) was the only disposal configuration where the pH was stable during the leaching test; the leachate pH remained above 8.5 for the entire duration of the test.

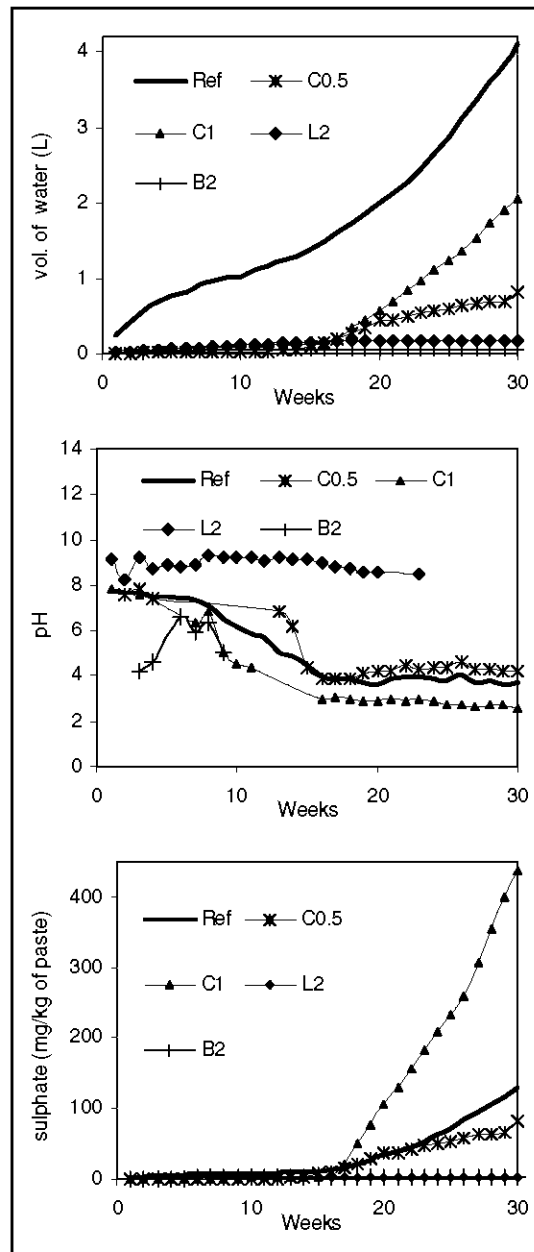


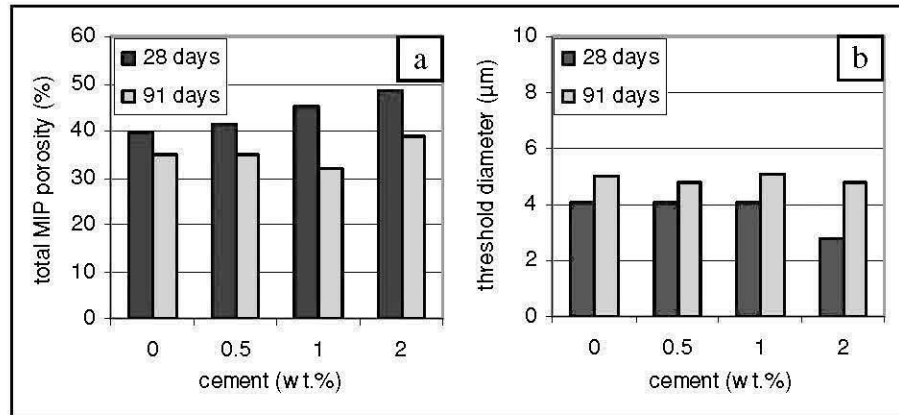
Figure V.2. Leaching tests results: (a) Cumulated volumes of collected leachates, (b) pH of the leachates, and (c) cumulated sulphate productions.

Figure V.2.c shows the cumulative sulphate production in mg/kg of dry tailings. Sulphate production is often used as an indicator of acid production in sulphidic mine tailings. When the sulphate production became significant (i.e. for all columns except configurations L2 and B2), the rate tended to increase around the 15<sup>th</sup> week. In some cases, the amount generated was quite high. For instance, configuration Ref produced 123 mg/kg of sulphate during the 30 weeks of the experiment, while configuration C1 produced 437 mg/kg and configuration C0.5 produced 81 mg/kg.

### **V.3.2 Characterisation of the reference samples**

Chemical and microstructural investigations were performed on the reference (non-weathered, unleached) samples. The addition of a binder (containing a high amount of Ca) increased the amount of calcium in the paste. The amount of Ca was 0.55 wt% in the uncemented paste (solid samples), and it increased to 1.32 wt.% in the paste with 2wt.% cement. The increase of NP due to the cement addition was not significant when compared to the AP of the tailings. The NP of the uncemented paste was null and it increased to about 4 kg CaCO<sub>3</sub>/t for the samples with 2 wt.% of cement.

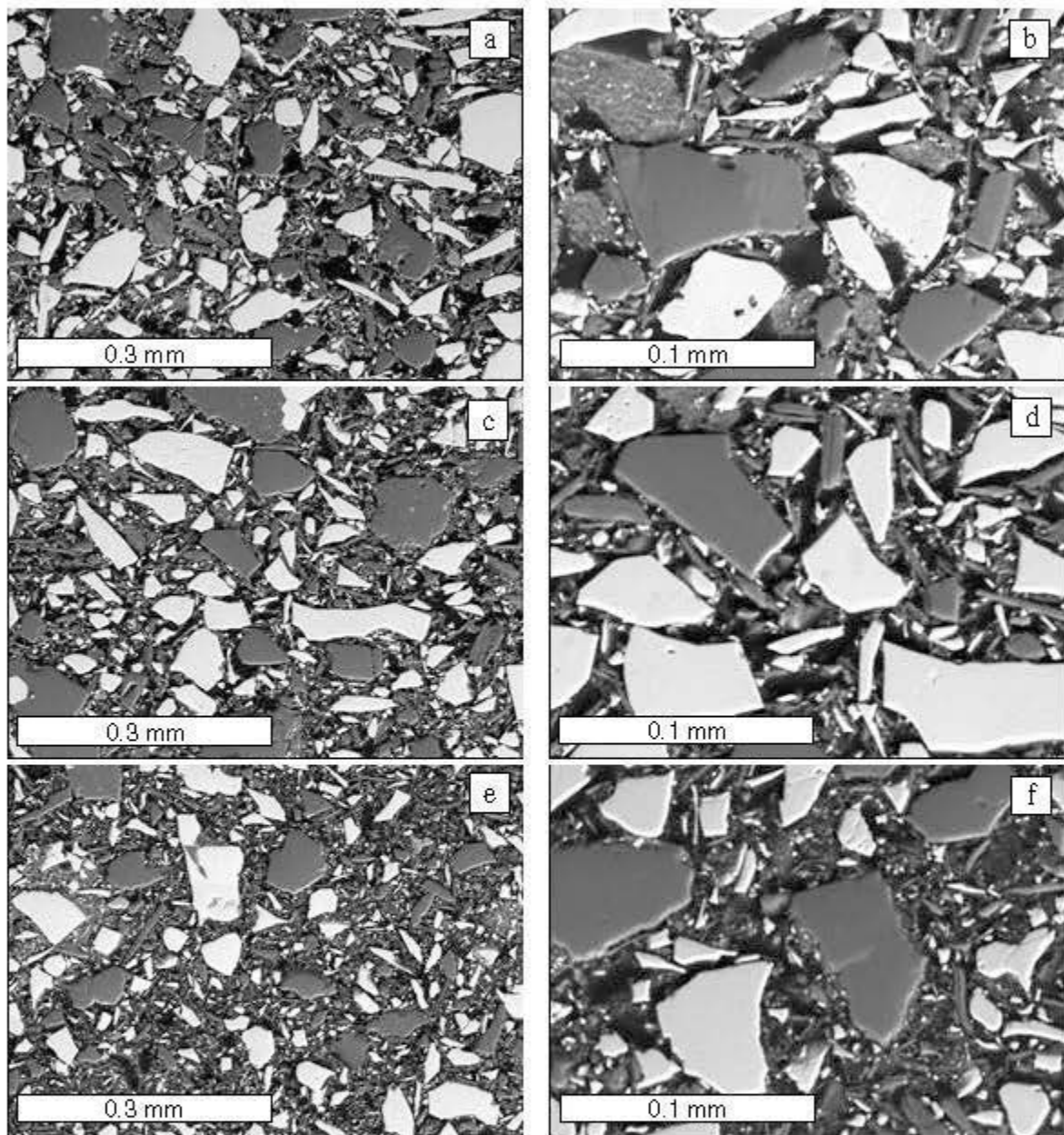
The amount of sulphate-sulphur after 28 days was approximately 0.4 wt.% for the uncemented paste while it progressively increased to approximately 0.85 wt.% for the samples with 2 wt.% cement. The increase of sulphate-sulphur due to a cement addition of 2 wt.% should be around 0.03 wt% (for a cement with 5 wt.% gypsum). This increase in sulphur content indicates that the presence of cement may have induced a reaction with the sulphidic minerals.



**Figure V.3. (a) Total MIP porosity and (b) Threshold diameter for the reference samples after 28 and 91 days of curing.**

The total MIP porosity of the reference samples after 28 curing days increased with the addition of binder, from 39.5% for the uncemented paste to 48.5% for the samples containing 2 wt.% of binder (Figure V.3.a). This can be explained by the settlement observed and which was less pronounced when adding binder within the paste. This increase of MIP porosity with the increase of binder content could explain (at least in part) the enhanced reactivity observed previously.

Figure V.4 shows SEM-BSE images obtained from the reference samples after 28 days of curing. The increase in total porosity with the cement addition in the paste pointed out by MIP results was confirmed by the BSE image analysis and by the determination of the corresponding area using the image analysis method developed by Ouellet (2006). The porosity measured on SEM images was 27 % for the uncemented paste and 34 % for the 2 wt.% cemented paste. In these cases, the total porosity values measured on SEM images were lower than those measured by MIP. It was also observed that the MIP total porosity values (for all binder contents) were smaller after 91 curing time than after 28 days of curing, probably due to the precipitation of some hydrate and precipitate phases during curing. This evolution of total porosity was also observed by Ouellet (2006) for cemented paste backfill containing 5 wt.% of binder. However, the cement proportion seems to have less influence on the total porosity after 91 days of curing.



**Figure V.4. SEM-BSE images of the reference samples after 28 days of curing: uncemented (a and b), with 1 wt.% cement (c and d), and with 2 wt.% cement (e and f).**

The MIP results shown in Figure V.3.b indicate that the pore size decreased only with the addition of 2 wt.% of binder (after 28 days of curing, but not after 91 days). After 28 days of curing, the threshold diameters were almost identical ( $4.1\ \mu\text{m}$ ) for the



samples containing 0, 0.5, 1, and 1.5 wt.% of cement. The threshold diameters of the samples containing 2 wt.% of binder were smaller (2.8  $\mu\text{m}$ ).

Hence, the addition of binder seems to have little influence on the threshold diameter of the paste until the proportion reaches approximately 2 wt.% (Figure V.3.b).

The specific surface area of the paste tailings samples (after 28 days) increased with the amount of binder, from 1.8  $\text{m}^2/\text{g}$  for the uncemented paste to near 5  $\text{m}^2/\text{g}$  for the paste with 2 wt.% cement. Such an increase was also observed by Benzaazoua *et al.* (2000) for various other tailings. It corresponds to an increase of material fineness due to the binder and its hydration products. Consequently, the specific surface of the mixture is indirectly related to the uniaxial compressive strength (UCS) of the paste containing Portland cement (Benzaazoua *et al.*, 2000). The higher the specific surface area, the higher the UCS value of the cement paste.

### **V.3.3 Post-testing characterisation of the column samples**

#### *Visual observations*

The interfaces between uncemented layers (columns Ref, L2 and B2) were not well defined and do not show any evidence of oxidation. The interfaces identified between the 1 wt.% cemented layers (configuration C1) and between the 2 wt.% cemented and uncemented layers (configurations B2 and L2) showed visible traces of oxidation. The cemented layers, especially with 1 wt.% cement, were typically more damaged by cracks than the uncemented layers. In the 1 and 2 wt.% cemented layers, most of the cracks were weathered. The cracks width was fairly large, reaching up to a few millimetres, particularly in the 1 wt.% cemented layers (see Figure V.5.b, where the weathered zones appear rusty). Most of the cracks are assumed not to be desiccation cracks formed just after the deposition of the layer, because they are much more abundant than these desiccation cracks observed in this experiment during the tailings deposition. Benzaazoua *et al.* (2004c) showed that most of the desiccation occurred in 150 minutes after deposition for 4 cm thick paste layers. Furthermore, the frequency

of these desiccation cracks observed during the layer deposition in the columns was quite similar for all the deposited paste layers (with or without binder), and these secondary cracks (not observed during the paste deposition and consequently formed more than 2 days after the deposition of the paste, when the desiccated layer was covered by another layer) appeared preferentially in specific layers.

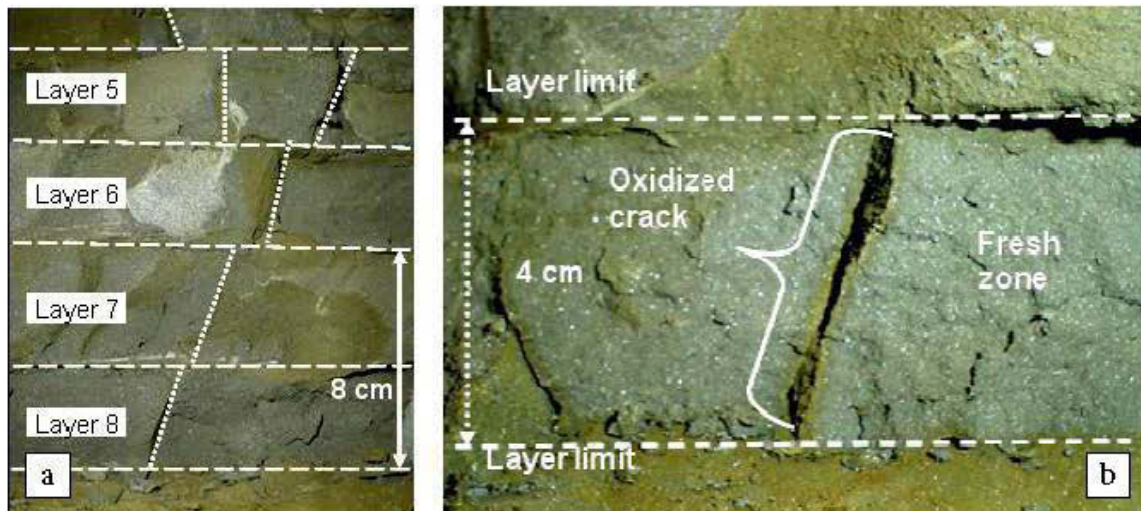


Figure V.5. (a) Photograph of cracks and layer interfaces in configuration C1. The layer interfaces are represented by dashed lines and the cracks by dotted lines. The other weathered zones typically correspond to cracks parallel to the image plan. (b) Photograph of a weathered crack in a 1 wt.% cemented layer (configuration C1).

In configuration C1, the observed cracks and interfaces between layers may provide preferential flow paths for water infiltration (see Figure V.5.a). This network seems also to be creating a preferential weathering pattern. In this regard, it is interesting to note that the cracks in the uncemented layers show very little oxidation. Due to the cracking network, the 1 and 2 wt.% cemented pastes were very brittle during column dismantling, and the samples split easily in pieces.

### Chemical profiles

Table V.3 presents the main results of the elemental analyses performed on digested solid paste samples taken from the dismantled columns after the leaching tests. All the neutralization potentials (NP) measured were consumed (equal to zero), even when the amount of Ca in the cemented layers was similar to that of the reference samples (e.g. around 1.3 wt.% in the 2% cemented layers).

**Table V.3. Results of the elemental analyses (for Ca, Zn and sulphate-sulphur) performed on solid samples from the columns at the end of the leaching tests.**

Column configuration	Cement (%)	Layer No.	Ca (wt.%)	Zn (wt.%)	S <sub>sulphate</sub> (wt.%)
NW-Ref	0	1	0.56	1.14	1.61
	0	5	0.53	0.25	1.11
	0	9	0.52	0.28	1.20
Ref	0	1	0.68	0.56	0.85
	0	5	0.59	0.49	0.49
	0	9	0.56	0.40	0.50
B2	0	1	0.59	0.76	1.26
	0	5	0.56	0.29	0.89
	2	8	1.4	0.27	2.01
	2	9	1.3	0.28	2.02
C0.5	0.5	1	0.96	0.79	1.33
	0.5	5	0.79	0.41	0.84
	0.5	6	0.79	0.55	0.68
C1	1	1	0.93	0.49	1.16
	1	5	1.03	0.41	0.98
	1	9	1.00	0.21	1.20
L2	0	1	0.62	0.71	1.27
	0	2	0.56	0.29	0.71
	2	3	1.29	0.63	1.53
	0	4	0.63	0.40	0.78
	0	5	0.58	0.34	0.72
	2	6	1.35	0.33	1.7
	0	7	0.79	0.32	1.12
	0	8	0.60	0.47	0.62
	2	9	1.41	0.47	1.31

The amount of sulphate-sulphur was higher in cemented layers ; the average was 0.9 wt.% in uncemented layers, 1.1 wt.% in 1 wt% cemented layers, and 1.7 wt.% in 2

wt.% cemented layers. The amount of sulphate-sulphur was also higher in the top layers (which were directly exposed to the atmosphere), except for configuration C1. This effect indicates that pyrite oxidation was more pronounced in the top layers. The amount of Zn was also higher in the top layers; this phenomenon was particularly important in the NW-ref configuration: 1.14 wt.% of Zn in the top layer, 0.25 wt% in layer 5, 0.28 wt.% in layer 9 (and 0.44 in the tailings). This concentration profile means that Zn ions may have risen with the water rise due to the upward gradient caused by the capillary forces and by evaporation. Molecular diffusion in the aqueous phase may also have played a role in Zn migration. However, no zinc-rich secondary mineral has been detected by SEM-EDS analyses. Zinc ions may be adsorbed on mineral surfaces or be trapped in the pore network.

#### *Porosity and specific surface area*

Table V.4 summarizes the results of MIP measurements performed on the samples from the leaching columns. The typical threshold diameters of these samples were approximately: 3.8  $\mu\text{m}$  for uncemented paste, 4.3  $\mu\text{m}$  for 0.5 wt.% cemented layers, 4.7  $\mu\text{m}$  for 1 wt.% cemented layers, and 3.2  $\mu\text{m}$  for 2 wt.% cemented layers. The threshold diameters increased with the amount of cement between 0 and 1 wt.%, but the threshold diameters for samples with 2 wt.% of binder were smaller (Figure V.6). In all cases, the threshold diameters of the samples from the leaching columns were smaller than those of the reference samples after 91 days curing, but they were larger than the diameter values of the reference samples after 28 days of curing (except for the uncemented paste where the threshold diameters from the leaching columns were smaller than the uncemented reference samples after 28 and 91 days curing).

The MIP total porosity was very low in columns B2 and L2 (see Table V.4): between 19 and 27 %; corresponding to a decrease in the total MIP porosity (compared to the reference samples after 28 days of curing) of 14.8 % to 28.7 % for configuration B2, and of 20.3% to 23.1% for configuration L2. Both of these configurations contained 2 wt.% cemented layers; but even the uncemented layers have a low total MIP porosity.

This decrease in the MIP total porosity may be caused by secondary minerals precipitation.

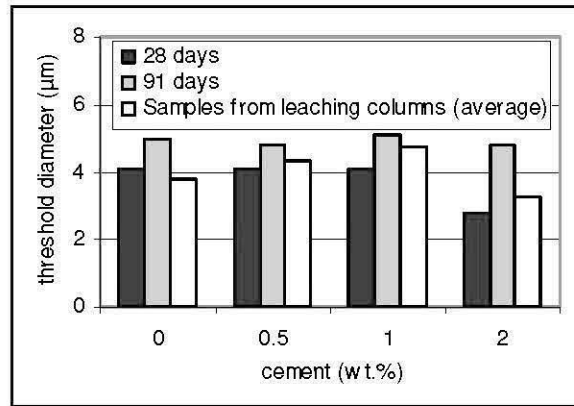


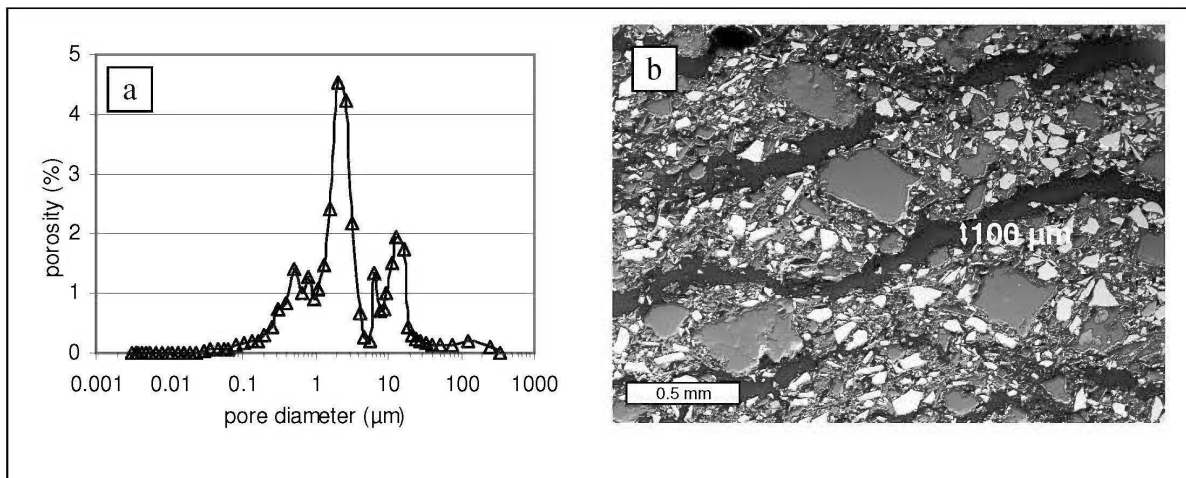
Figure V.6. Comparison of the Threshold diameters of the reference samples after 28 and 91 days of curing, and the typical Threshold diameters of the samples from the leaching columns.

Table V.4. Results of the MIP tests (Threshold diameter and MIP total porosity) for the samples from the leaching columns after leaching tests closure. The evolution of the total MIP porosity corresponds to the total MIP porosity of the measured sample minus the the total MIP porosity of the reference sample after 28 days of curing

Column configuration	Layer No.	Cement content (wt.%)	Threshold diameter (µm)	MIP total porosity (%)	Variation of the MIP total porosity (%)
NW-Ref	1	0	*	36	-3.5
	5	0	4.3	30.5	-9.0
Ref	1	0	4.0	31.8	-7.7
	5	0	3.7	36.7	-2.8
C0.5	1	0.5	4.3	38.1	-3.3
	5	0.5	4.4	38.2	-3.2
C1	1	1	4.8	38.9	-6.1
	5	1	4.7	38.2	-6.8
B2	1	0	3.7	19.9	-19.6
	5	0	4.0	24.7	-14,8
	8	2	3.2	21.5	-27.0
	9	2	3.2	19.8	-28.7
L2	1	0	3.8	19.2	-20.3
	3	2	3.2	26.9	-21,6
	5	0	3.4	18.7	-20.8
	6	2	3.4	25.4	-23.1

\* two pore size families were observed in this sample

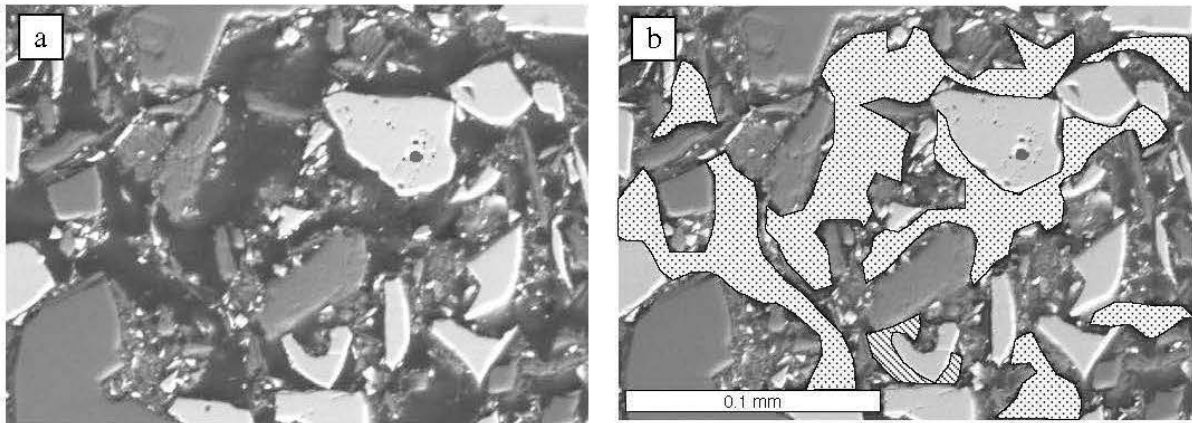
The samples from the top layer of the NW-Ref configuration showed a secondary pore family characterized by a threshold diameter of 25  $\mu\text{m}$  (see Figure V.7.a). This secondary pore family was also observed on the SEM-BSE images and appeared to be made of horizontal micro-cracks (Figure V.7.b). The width of these micro-cracks was about 100 $\mu\text{m}$  when measured on SEM images. As discussed in the paper Introduction, MIP pore size typically does not represent the real pore size. This additional pore family could be caused by paste drying. Specific surface analyses were performed on these samples from the leaching columns; the measured specific surface values were between 0.40 and 3.10  $\text{m}^2/\text{g}$ , but no clear trend was observed.



**Figure V.7. (a) MIP incremental curve of the top layer from configuration NW-ref and (b) corresponding SEM-BSE image.**

Some zones without the cemented matrix were seen in samples from configuration C1 (see Figure V.8). This phenomenon seemed to be localized rather than generalized for the whole sample. The MIP pore size distribution curve measured on the material from this layer is unimodal, and does not show two pore-size families. This result indicates that the zones affected by the matrix disappearance may not be frequent enough to form two detectable families with different pore sizes on the MIP curve. Nonetheless, as mentioned previously the samples from these layers had a higher

threshold diameter (of about 4.8  $\mu\text{m}$ ). For column configuration C1, the partial cemented matrix dissolution may also contribute to the increase of the leaching rate observed after 15 weeks of the leaching test.



**Figure V.8.** SEM-BSE image of matrix dissolution in layer 5 of configuration C1 (1 wt.% cement): (a) the original image and (b) the same image with dotted zones to draw attention to the dissolution.

#### *Characterisation of the cracks*

Figure V.9 shows various SEM images of weathered crack zones in 1 wt.% cemented layers. These weathered zones appear rusty to the naked eye (as seen in Figure V.5). The total porosity of the zone near the crack was lower compared to the bulk paste, as illustrated by Figure V.9.g and h; this porosity decrease was also observed on the weathering profile presented in Figure V.9.f. In this case, the original pores were filled with secondary minerals. Table V.5 shows some examples of chemical composition determined on these secondary minerals. These were mainly composed of calcium sulphate (see Figure V.9.a and b) with up to 20 wt.% of iron replacing calcium. Precipitates containing sulphur, iron, silica, and calcium (at less than 1 wt.% of Ca) were also detected. The silica may come from the dissolution of cement hydrates (e.g. CSH gels). Some secondary minerals have a high iron content, but the X-ray dot mapping (Figure V.9.c, d, and e) showed that most of the secondary minerals, rich in Ca, had relatively low iron content.

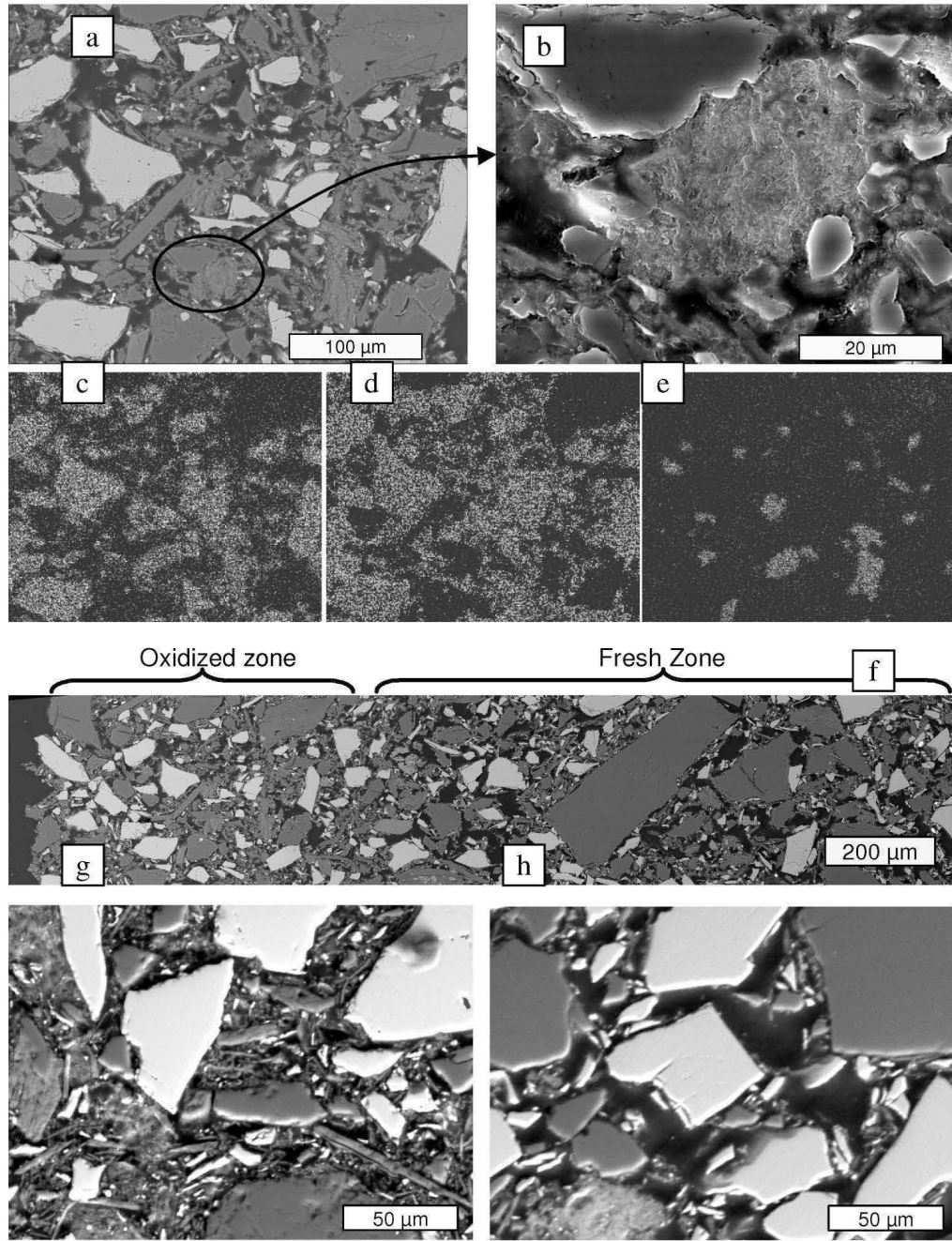


Figure V.9. (a) SEM-BSE image of a weathered crack zone, (b) SEM-SE image of a secondary mineral (calcium sulphate) precipitated in weathered crack zone. X-ray dot mapping of S (c), Fe (d), and Ca (e) of image (a). (f) BSE image of a weathering profile, showing the weathered zone near the crack, and the fresh zone. (g) SEM-BSE images of a weathered crack zone compare to fresh zone behind the weathered zone (h).



**Table V.5. Amount of S, Fe, Si, Ca and O in various secondary minerals precipitated in weathered crack zones determined with EDS analysis (in wt.%).**

Elements	Secondary minerals						
	1	2	2	4	5	6	7
S	14.8	18.4	19.6	19.3	18.2	13.2	3.7
Fe	18.5	4.3	1.5	1.4	1.1	24.3	43.8
Si	1.5	1.0	0.2	0.4	0.5	10.7	6.8
Ca	19.2	32.2	34.0	34.7	30.6	0.9	0.1
O	41.6	43.6	44.0	43.9	43.2	45.6	36.6

In a weathered crack zone observed in a 1 wt.% cemented layer, with a thickness near 1 mm, it was possible to collect a sample to perform a MIP analysis. The threshold diameter of this sample was 3.0  $\mu\text{m}$  while the one of the fresh paste was approximately 4.7  $\mu\text{m}$  (in the case of the 1 wt.% cemented leached paste).

Note that X-ray diffraction (XRD) analyses performed on the weathered zone did not show any secondary minerals. This was not unexpected as secondary minerals are often amorphous or poorly crystallized and therefore ignored by the XRD analysis. Moreover, the quantity of secondary minerals could often be under the detection limit of the XRD analysis.

Table V.6 shows some of the elemental composition of the weathered material collected from the cracks in configuration C1 (1 wt.% cement) and from the reference (unleached) sample containing 1 wt.% of cement. These results show that there are significant differences between the two. For instance, the arsenic amount was 0.15 wt.% in the weathered material and 0.04 wt.% in the tailings. The measured amounts of arsenic were between 0.03 and 0.04 wt.% for all samples from the leaching columns. The weathered material from the cracks was the only one showing such a large concentration of arsenic. Even if the precipitate was sometimes rich in calcium in a few places, the total proportion of calcium was lower in the weathered material taken from the cracks (0.65 wt.%) than in the reference material (0.95 wt.% of calcium for the 1 wt.% cemented paste). In the case of zinc, the content was 1.04 wt.% in the weathered material and 0.45 wt.% in the reference material.

**Table V.6. Elemental composition measured by ICP-AES of the 1 wt.% cemented reference sample and the weathered material from the cracks in 1 wt.% cemented paste (configuration C1).**

Studied material	As (wt.%)	Ca (wt.%)	Zn (wt.%)
Reference sample with 1 wt.% cement	0.04	0.95	0.45
Weathered material from the cracks in 1 wt.% cemented paste	0.15	0.65	1.04

#### ***V.4. Analysis and discussion***

The addition of small amounts of binder within the paste induced different leaching behaviour. From an environmental point of view, configuration C1 (1% of cement in each layer) gave the worst results, even when compared to the uncemented configuration (Ref). Configuration L2 (2% of cement in one layer out of three) gave results with the most stable pH (above 8) for the experiment duration, with a negligible percolation rate and sulphate production. Configuration B2 reduced the water flow so that no leachate was collected after the 10<sup>th</sup> week of the test. The NP measured on the reference (unleached) samples increased with the addition of cement and reached 4 kg CaCO<sub>3</sub>/t for the 2 wt.% cemented paste. This value nonetheless remained much lower than the AP of the tailings (953 kg CaCO<sub>3</sub>/t). All other NP values for the samples from the leaching columns were equal to zero. Hence, the stabilization observed in configuration L2 and the different behaviours observed during the leaching cannot be explained by an increase of NP due to the cement addition.

The MIP analyses of reference samples after 28 days of curing showed that the samples with 0, 0.5, and 1 wt.% of cement have the same threshold diameter (about 4.1 µm), even if their total MIP porosity tended to increase with the amount of

cement. The 2 wt.% cemented paste had a smaller threshold diameter: 2.8  $\mu\text{m}$  for the reference samples, and 3.2  $\mu\text{m}$  for the samples from the leaching columns. The low percolation rates observed in configurations L2 and B2 could be related to the smaller pore size of the 2 wt.% cement paste. The decrease in the total MIP porosity was more important in configuration B2 and L2 (see Table V.4), even for the uncemented layer. This decrease may be due to the precipitation of secondary minerals favoured by the low percolation rate and moisture retention. The low percolation rate (due to the smaller pore size in the 2 wt.% cemented layers) and the reduced total porosity may favour a high degree of saturation of the paste which would consequently hinder tailings oxidation. This could explain why the leachate pH from configuration L2 stayed above 8 during the 30 weeks of the leaching test. Adding 2% of binder appeared to improve the environmental properties of the paste by modifying its microstructure.

For the various binder dosages tested, the threshold diameters were larger after 91 days (around 5  $\mu\text{m}$  in all cases) than after 28 days of curing (which ranged between 2.8 and 4.1  $\mu\text{m}$ ). This tendency is more clearly observed in the case of paste samples containing 2 wt.% cement. Consequently, although the MIP total porosity decreased during curing, the corresponding pore size appeared to increase slightly. Such an increase of the threshold diameter could be due to sulphate reactions that may occur, consisting of the precipitation of expanding and highly hydrated phases leading to a modification of the microstructure and therefore to a modification of the MIP curves. Ouellet (2006) studied the microstructural evolution of different paste mixtures prepared with 5 wt.% of different binders. In his study, the author replaced the tailings by silica (to better isolate the effect of the mixing water composition), while the binder content was higher than in the present study. His results showed that in his case, the threshold diameter decreased with curing time. The threshold diameters of the samples from the leaching columns were smaller than those of the reference samples after 91 days of curing for similar cement content. The leaching of sulphate

may have partially prevented the microstructure from the damages caused by sulphate attack.

Three categories of discontinuities were observed in the samples after the leaching tests: (i) interfaces between layers, (ii) desiccation cracks formed just after the deposition of the paste, and (iii) secondary cracks that may be due to sulphate attack or to the water consumption of the cement. These discontinuities can form a network that increases water seepage. The crack network was particularly dense and weathered in configuration C1 (1 wt.% cement in each layer). The formation of secondary cracks could explain the increased percolation rate observed after 15 weeks (see Figure V.2). The discontinuities are also active oxidation zones, which can explain the lower pH of the leachate and the higher sulphate production observed in configuration C1. The total porosity of the cracked zone was lower than the fresh paste. Ouellet (2006) observed the same decrease in porosity on exposed faces of cemented paste backfill in an underground mine; he correlated this decrease in porosity to a reduction of the oxygen consumption by the reactive tailings in the paste backfill. The decrease in total porosity observed in the weathered crack zone indicates that the oxygen effective diffusion coefficient should also decrease, and consequently this may limit the effect of the crack network on the oxidation of the paste behind this low porosity zone in the long term.

The elemental composition of the weathered crack zone was different from the tailings composition. The amount of calcium was lower in the weathered material taken from the cracks (0.65 wt.%) than in the reference material (0.95 wt.% of calcium for the 1 wt.% cemented paste); this difference may be due to the dissolution of a portion of the cement compounds. The arsenic sulphide contained in the tailings may dissolve and then reprecipitate as calcium arsenate into the weathered crack zone, where calcium is more available because of the cement dissolution. This phenomenon was reported elsewhere by Benzaazoua *et al.* (2004). The zinc content was higher in the weathered material (1.04 wt.%) than in the reference material (0.45

wt.%). Zinc may be adsorbed on secondary mineral surfaces or be trapped because of the low porosity in this zone.

### ***V.5. Conclusion***

This paper showed that it was possible to stabilize sulphide-rich acid generating mine tailings (AP = 953 kg CaCO<sub>3</sub>/t) using surface paste technology and a small amount of ordinary Portland cement. The pH of the leachate from column test configuration L2 (containing 2 wt.% of ordinary Portland cement in one paste layer out of three, in other words 0.66 wt.% for the whole profile) remained stable (above 8) during the entire experiment duration. In comparison, the pH of the uncemented configuration (Ref) became acidic and reached approximately 4 at the end of the leaching test. However an incorrect use of binder does not improve the environmental behaviour of the tailings and can even enhance acid generation (case of configuration C1 which consisted of a homogeneous binder addition of 1 wt.% dosage).

Uncemented surface paste disposal is an interesting surface tailings management method for mine operators but not necessarily a good technique to prevent the formation of AMD. These results demonstrate that surface paste disposal could become an adequate method to manage acid generating tailings through local addition of small binder quantity. Nevertheless, after this laboratory scale experiment, more testing (field scale and long term tests) should be performed before field applications of this method.

### ***Acknowledgments***

The authors would like to acknowledge the Industrial NSERC Polytechnique–UQAT Chair in Environment and Mine Wastes Management and the Canada Research Chair on Integrated Management of Sulphidic Wastes using Backfill for the financial

support. The authors also thank the two anonymous reviewers for their constructive comments.

## **References**

- Aachib, M., Aubertin, M. Chapuis, R.P., 1998. Étude en laboratoire de la performance d'un système de recouvrement multicouche sur des rejets miniers. In Proc. CIM/CIMM/MICA Montreal'98, CIM Annual General Meeting (proceedings on CD-ROM).
- Aligizaki, A., K. 2006. Pore structure of cement-based materials - testing, interpretation and requirement. Modern concrete technology. Taylor & Francis, New York.
- ASTM-C143-90, 1998. Standard test method for slump of hydraulic cement concrete. Annual book of ASTM Standards, Vol. 04.02.
- Aubertin, M., Chapuis, R.P., Aachib, M., Bussière, B., Ricard, J-F., Tremblay, L., 1995. Évaluation en laboratoire de barrières sèches construites à partir de résidus miniers. Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Report, 2.22.2a.
- Aubertin, M., Aachib, M., Monzon, M., Joanes, A-M., Bussière, B., Chapuis, R.P., 1997 Étude de laboratoire sur l'efficacité des barrières de recouvrement construites à partir de résidus miniers. Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Report, 2.22.2b.
- Aubertin, M., Bussière, B., Joanes, A.-M., Monzon, M. Gagnon, D., Barbera, J. M., Bédard, C., Chapuis, R.P., Bernier, L., 1999. Projet sur les barrières sèches construites à partir de résidus miniers, Phase II: essais en place. Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Report, 2.22.2c.

- Aubertin, M., Bussière, B., Bernier, L., 2002. Environnement et gestion des rejets miniers - Manual on CD-ROM. Presse internationales Polytechniques.
- Belem, T., Bussière, B., Benzaazoua, M., 2001. The effect of microstructural evolution on the physical properties of paste backfill. In Proc. Tailings and Mine Waste '01. Fort Collins, Colorado, pp. 365-374.
- Benzaazoua, M., 1996. Caractérisation physico-chimique et minéralogique de produits miniers sulfurés en vue de la réduction de leur toxicité et de leur valorisation. Ph.D Thesis, Institut national polytechnique de Lorraine.
- Benzaazoua, M., Ouellet, J., Servant, S., Newman, P., Verburg, R.B.M., 1999. Cementious backfill with hight sulfur content: physical, chemical and mineralogical characterization. Cement and Concrete Research, 29, 719-725.
- Benzaazoua, M., Belem, T., Jollette, D., 2000. Investigation de la stabilité chimique et son impact sur la qualité des remblais miniers cimentés. IRSST, Études et recherches, Rapport R-260.
- Benzaazoua, M., Belem, T., Bussière, B., 2002. Chemical factors that influence the performance of mine sulphidic paste backfill. Cement and Concrete Research, 32, 1133-1144.
- Benzaazoua, M., Fall, M., Belem, T., 2004a. A contribution to understanding the hardening process of cemented pastefill. Minerals Engineering, 17, 141-152.
- Benzaazoua, M., Marion, P., Picquet, I., Bussière, B., 2004b. The use of paste fill as a solidification and stabilization process for the control of acid mine drainage. Minerals Engineering, 17, 233-243.
- Benzaazoua, M., Perez, P., Belem, T., Fall, M., 2004c. A laboratory study of the behaviour of surface paste disposal. In Proc. Minefill 2004, Beijing, China.

- Bussiere, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M., Mbonimpa, M., 2004, A laboratory study of covers made of low-sulphide tailings to prevent acid mine drainage. *Environmental Geology*, 45, 609-622.
- Bussière, B., 2007. Colloquium 2004: Hydro-geotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geo-environmental disposal approaches. *Canadian Geotechnical Journal*, in press.
- Cadden, A., Newman, P., Fordham, M., 2003. New development in surface paste disposal of mine wastes. In *Proc. Processing & Disposal of Mineral Industry Wastes '03*, Falmouth (UK).
- Chatterji, S., 2001. A discussion of the paper "Mercury porosimetry - an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials" by S. Diamond. *Cement and Concrete Research*, 31, 1657-1658.
- Cincilla, W.A., Landriault, D.A., Verburg, R.B.M., 1997. Application of paste technology to surface disposal of mineral wastes. In *Proc. fourth international conference on tailings and mine waste '97*, Fort Collins, Colorado, pp. 343-356.
- Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Belem, T., 2007. The effect of disposal configuration on the environmental behavior of paste tailings. In *Proc. Minefill 2007 (proceedings on CD-ROM)*, Montréal, Canada.
- Diamond, S., 2000. Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 30, 1517-1525.
- Diamond, S., 2001a. Reply to the discussion by S. Chatterji of the paper "Mercury porosimetry--an inappropriate method for the measurement of pore size



- distributions in cement-based materials". *Cement and Concrete Research*, 31, 1659.
- Diamond, S., 2001b. Reply to the discussion by S. Wild of the paper "Mercury porosimetry--an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials". *Cement and Concrete Research*, 31, 1655-1656.
- Hassani, F., Archibald, J., 1998. Mine backfill, CD-ROM. Canadian institute of mine, metallurgy and petroleum.
- Landriault, D.A., Johnson, J.M., Palkovits, F., 2005. Thickened tailings and paste technology: the future of industrial waste disposal. In Proc. SME annual meeting, Salt Lake City, Utah.
- Lawrence, R.W., Wang, Y., 1997. Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. In Proc. 4<sup>th</sup> international conference on acid rock drainage. MEND, Natural Resources Canada, Vancouver, Canada, pp. 451-464.
- Martin, V., McMullen, J., Aubertin, M., 2005. Les résidus en pâte et la déposition en surface des rejets de concentrateur. In Proc. Symposium 2005 on mining and the environment, Rouyn-Noranda, Canada.
- Martin, V., Aubertin, M., McMullen, J., 2006. Surface disposal of paste tailings. In Proc. 5th ICEG Environmental Geotechnics: Opportunities, Challenges and Responsibilities for Environmental Geotechnics, Cardiff, U.K., vol. 2, pp. 1471-1478.
- Ouangrawa, M., Molson, J., Aubertin, M., Zagury, G., Bussière, B., 2006. The effect of water table elevation on acid mine drainage from reactive tailings: a laboratory and numerical modeling study. In Proc. 7th International

- Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), St. Louis, Missouri, pp. 1473-1482.
- Ouellet, S., Bussière, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M., Belem, T., 2004. Effect of binder type and mixing water chemistry on microstructural evolution of cemented paste backfill. In Proc. 57<sup>th</sup> canadian geotechnical conference and 5<sup>th</sup> joint CGS-LAH conference, Quebec, Canada, pp. 23-30.
- Ouellet, S., 2006. Mineralogical characterization, microstructural evolution and environmental behaviour of mine cemented paste backfill. Ph.D. Thesis, UQAT.
- 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. Master Thesis, Université de Montréal, 270 pp.
- Shuttleworth, J.A., Thomson, B.J., Wates, J.A., 2005. Surface paste disposal at Bulyanhulu - Practical lessons learned. In Proc. 8th international seminar on paste and thickened tailings - Paste 2005, Santiago, Chili, pp. 207-218.
- Therriault, J., Frostiak, J., Welch, D., 2003. Surface disposal of paste tailings at the Bulyanhulu gold mine. In Proc. Sudbury mining environment conference, Sudbury, Ontario.
- Theron, M., Addis, P.C., Wates, J.A., Martin, V., 2005. Bulyanhulu mine (Tanzania) paste tailings facility: Relating the unsaturated properties of gold tailings to rate of rise. In Proc. 8th international seminar on paste and thickened tailings, Santiago, Chili, pp. 219-230.
- Verburg, R.B.M., 2002. Paste technology for disposal of acid-generating tailings. Mining environmental management, July 2002, 14-18.
- Washburn, E.W., 1921. The Dynamics of Capillary Flow. Physical Review, 17, 273-283.

- Wild, S., 2001. A discussion of the paper "Mercury porosimetry--an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials" by S. Diamond. *Cement and Concrete Research*, 31, 1653-1654.
- Winslow, D.N., Diamond, S., 1970. A mercury porosimetry study of the evolution of porosity in Portland cement. *Journal of Materials*, 5, 564-585.

## **Chapitre VI : Laboratory study of surface paste disposal for sulphidic tailings: physical model testing**

*Préambule : Ce chapitre présente les résultats obtenus lors des essais menés avec le modèle physique introduit au chapitre 3. Le modèle physique a été rempli avec 9 couches de résidus. Une proportion de 2% de ciment Portland a été ajoutée dans les deux couches inférieures ; les couches suivantes étaient non cimentées. Le tout a été arrosé toute les 4 semaines. Après 10 cycles d'arrosage, des carottes ont été prélevées sur le dépôt. L'expérimentation présentée ici se subdivise en trois parties : (i) dépôt des couches, (ii) arrosage et séchage de la pâte (iii) prélèvement de carottes pour analyse. Le chapitre est rédigé en version préliminaire d'un papier qui sera soumis pour publication au journal Mineral Engineering dans un avenir proche avec la référence suivante : « Deschamps, T., Benzazoua, M., Bussière B, Aubertin, M., Laboratory study of surface paste disposal for sulphidic tailings : physical model testing »*

### **Abstract**

Surface paste tailings disposal (SPD) is a recent technique for the management of milling waste. Its main objective consists in dewatering (by thickening and filtering) the tailings before deposition to obtain a self-supporting homogenous tailings stack. This method could be an advantageous alternative to conventional impoundments for surface disposal of tailings. It favours water recycling and the control of free water during deposition, reduces the needs for costly retaining dikes, and also facilitates the site rehabilitation. Many environmental benefits are also usually associated to this method. However there are only few studies on the subject.

A sulphidic tailings paste was deposited in a laboratory scale physical model (deposition area: 2m x 0.5m) in nine layers. A proportion of 2 wt.% of binder was added in the two bottom layers based on the results obtained in a previous disposal

optimization study. The model was wetted every 4 weeks with 40L of water. The water content was monitored in each layer during the wetting and the drying of the paste. Two samples were cored in the tailings after 10 repeated wetting/drying cycles, to collect solid paste specimens. This paper focus on the geochemical analyses of the leachate collected during the experiment, the evolution of the water retention in both cemented and uncemented paste layers, and the characterization of the solid paste samples. Results show that the pH of the leachate remained circum-neutral during the experiment, although some preferential oxidation pathways were observed in the paste samples. The measurements also showed that the evolution of the water content during the drying phases was different for cemented and uncemented layers.

## ***Résumé***

Le dépôt de pâte en surface est une méthode récente pour la gestion des rejets de concentrateurs. Cette technique consiste principalement à retirer de l'eau (par épaissement puis filtration) des résidus avant leur déposition afin d'obtenir un dépôt homogène et autoportant. Cette méthode pourrait constituer une alternative avantageuse aux méthodes de stockage dans les parcs à résidus « conventionnels ». Elle permet d'améliorer la réutilisation de l'eau, d'éviter la construction d'importantes digues de rétention et de faciliter la restauration du site. Du point de vue environnemental, de nombreux avantages sont souvent associés à cette méthode, bien qu'il n'y ait encore que très peu d'études sur le sujet.

Neuf couches de pâte préparée avec des résidus sulfureux ont été déposées dans un modèle physique à l'échelle du laboratoire (aire de déposition : 2m x 0.5m). Une proportion 2 % de ciment a été ajoutée dans les deux couches inférieures du modèle, basé sur les résultats d'une étude antérieure. Les résidus dans le modèle physique a été arrosé toutes les 4 semaines avec 40L d'eau. La teneur en eau a été mesurée pendant les arrosages et les périodes de séchage de la pâte. Des carottes furent prélevées, après 10 cycles de arrosage/séchage, pour analyser des échantillons solides

de pâte. Ce papier présente les résultats d'analyses géochimiques des lixiviats, l'évolution des propriétés de rétention d'eau dans les couches cimentées et non cimentées ainsi que la caractérisation des échantillons solides. Les résultats montrent que le pH des lixiviats reste autour de la neutralité pendant l'expérience, bien que des chemins d'oxydation préférentiels aient été observés. On a observé aussi que l'évolution de la rétention d'eau au cours des cycles d'arrosage/séchage était différente pour les couches de pâte cimentées et non cimentées.

## **VI.1. Introduction**

The mining industry is important for the economy of many countries around the world, including Canada. However it is facing many environmental challenges. One of the most important challenges is the management of solid wastes. There are two main types of mine waste: waste rock (moved to access economic ore) and tailings (non-economic material produced during ore processing). These mine wastes may become problematic, especially when they contain minerals with the potential to produce acid mine drainage (AMD) (e.g. *Aubertin et al.*, 2002; Akcil and Koldas, 2006).

During mine-life, tailings that are not returned underground are usually stored in tailings impoundments. These impoundments can be difficult to construct and involve large structures such as dikes. Surface paste disposal (SPD) is an alternative method for tailings management which is derived from the underground cemented paste backfill technology (CPB). The tailings are thickened and filtered to obtain a filter cake (around 80 wt.% solid) which is then mixed with water and binder to obtain a solid content typically between 70 and 75 wt.%, depending of the tailings grain-size and mineralogy. For surface disposal, the paste tailings (usually without binder) have a consistency that corresponds to a slump of about 250 mm (*Therriault et al.*, 2003).

One of the challenges that must be faced when proceeding with SPD is to prevent the potential reactivity of the tailings. It is well known that sulphide minerals can oxidize in the presence of water and oxygen. This oxidation produces sulphuric acid. Mine tailings rich in sulphide minerals often show a pH of leaching water that decreases considerably, which favours a release of various elements from the tailings.

The Bulyanhulu mine (Kahama, Tanzania) was the first gold mine to adopt the SPD technology for tailings management (*Therriault et al.*, 2003; *Shuttleworth et al.*, 2005; *Theron et al.*, 2005). In this case, uncemented paste is deposited as relatively thin layers using deposition towers. The solid content is set at about 73 wt.% for the deposition, which corresponds to a slump of 250 mm. The slope of the paste layers is

typically close to 5 degrees. Desiccation cracks are often visible at the surface of the paste. The deposition cycle is set at 1 layer every 5 days, with a maximum layer thickness of 30 cm (Therriault *et al.*, 2003). This optimisation of the desiccation phenomenon increases the mechanical strength of the paste. The desiccated paste stays highly saturated and this helps prevent the oxidation of the sulphidic minerals. Field observations show that when the paste is in a loose state, it tends to be less saturated and the oxidation rate increases (Therriault *et al.*, 2003). The paste water content is independent of the distance from the discharge point but it can vary with depth; moisture loss in the middle of a layer is typically less than that near the surface (Theron *et al.*, 2005).

In this paper, the environmental behaviour of paste tailings is studied using the physical model developed by Benzaazoua *et al.* (2004b). Nine paste tailings layers were deposited into the physical model. An amount of 2 wt.% of cement was added in the two bottom layers. This proportion is based on a previous disposal configuration optimization study carried-out using column tests (see chapters IV and V of this thesis). These results showed that the more efficient use of cement was obtained by adding locally 2wt.% cemented layers within a paste stack rather than distribute the cement in the whole stack.

During the model testing, the paste was wetted every 4 weeks with 40L of water. The volumetric water content was monitored in each paste layer and the leaching water collected at the base of the model was analysed. This paper presents the behaviour of the paste during the layer deposition and wetting tests. It also presents the paste characterisation carried out after the wetting tests.



## ***VI.2. Materials, methods, and experimental program***

### **VI.2.1. The physical model**

The physical model consists of a 200 cm length, 50 cm width and 100 cm height box made up of Lexan transparent plastic. The bottom plate is equipped of a draining system and covered with a geotextile to avoid solid particle loss. The side-walls of the model are equipped with 10 TDR probes to monitor the volumetric water content. The TDR probes were 20 cm length coated probes, manufactured by Soil Moisture. Also for comparison purpose, a column test according to the methodology described in chapters 4 and 5, was installed. The temperature in the laboratory was  $21.5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$  and the relative humidity  $32\% \pm 2$ .



**Figure VI.1. Photograph illustrating the physical model used in this study.**

It is sometime difficult to get accurate measurements with TDR in sulfidic tailings (e.g. see appendix A). In this study, precautions have been taken to improve measurement quality. The Coated TDR probes used here were designed for aggressive media (where salinity or environment may make it difficult to make accurate measurements). The probes have been calibrated for the studied tailings and

volumetric water content measurement have been carried out in the top layer during the experiment to evaluate the accuracy during the test period; the results confirmed the accuracy of the TDR measurements. The stability of the TDR readings is due to the fact that the elemental composition of the leaching water remained quite constant during the entire experiment. Also, the maximum (saturated) water contents measured in cemented and uncemented layers correspond well to the porosity measured by mercury intrusion porosimetry. More details on the physical model are given in Benzaazoua *et al.* (2004b).

## **VI.2.2. Characterization methods**

This section describes the main methods that were used to characterize the tailings and paste samples cored at the end of the testing in the physical model. (see chapter II for more details)

### *Mercury intrusion porosimetry*

The total porosity and the pore size distribution were determined by mercury intrusion porosimetry (MIP). In this study, a Micromeritics AutoPore III 9420 was used to determine the pore size distribution and the total porosity of the samples.

The MIP pore size distribution is typically not the “true” distribution of the sample. It rather gives a relative representation of the pore size distribution which can be used on a comparative basis (Diamond, 2000; Chatterji, 2001; Diamond, 2001a; Diamond, 2001b; Wild, 2001). Two parameters are often used to characterize the MIP pore size distribution curve: the threshold diameter and the critical diameter. The threshold diameter represents the narrowest path in interconnected pores. More specifically, this diameter represents the pore size above which there is comparatively little mercury intrusion, and below which occurs the main intrusion; it could also be defined as the largest pore diameter for which significant intruded mercury volume is detected (Aligizaki, 2006)). The critical pore diameter is the most frequently

occurring diameter in the interconnected pore and corresponds to the onset of the steepest slope on the cumulative porosity curve, or to the peak value on the differential porosity curve (Aligizaki, 2006).

#### *Chemical and elemental analysis*

The elemental composition of paste samples was analysed by ICP-AES (Perkin Elmer Optima 3100RL). Prior to elemental analyses, paste samples were digested (complete digestion by HNO<sub>3</sub>, Br<sub>2</sub>, HF, and HCl). The acidification potential (AP) of the paste samples was calculated with the following equation (eq.1):

$$AP = 31.25 \times S_{sulphide} \quad (1)$$

where AP is the acidification potential (in kg CaCO<sub>3</sub>/t) and S<sub>sulphide</sub> is the proportion (by weight) of sulphide-sulphur. The neutralization potential (NP) of the paste samples was determined using the Lawrence and Wang method (1997).

#### *X-Ray diffraction*

Selected paste samples were analysed by X-Ray diffraction to determine their mineralogical composition. The apparatus used for this study was a Bruker A.X.S. D8 Advance. The samples were previously grinded in isopropyl alcohol using a McCrone Micronizing Mill. Bruker's software TOPAS was used to quantify the mineral phases. The software TOPAS uses the Rietveld method (1993).

#### *Particle size and specific gravity*

The grain size of the tailings was measured with a particle size analyser based on laser diffraction; the apparatus used is a Mastersizer Standard Type S from Malvern Instrument. A helium pycnometer (AccuPyc 1330 from Micrometrics) was used to measure the specific gravity.

### VI.2.3. The tailings

This study targeted acid generating tailings to test SPD and cement amendment for the control of AMD production. The sulphide content must not be too high in order to obtain an accurate measurement with the TDR probes. Filter cake tailings free of cyanide were necessary to prepare the paste in the laboratory. To satisfy these requirements, the tailings used for this study were a well homogenized mixture of tailings from two hard rock polymetallic mines that use cemented paste for underground stope backfilling.

The grain size distributions are typical of tailings produced by processing plants of base metal ore extracted from hard rock mines (Aubertin *et al.*, 2002; Bussière, 2007). The physical and chemical characteristics of the mix tailings are summarized in Table VI.1). The  $D_{50}$  of the tailings is 27  $\mu\text{m}$ , the  $D_{10}$  is 2.9  $\mu\text{m}$  and the  $D_{90}$  is 105  $\mu\text{m}$ . The sulphur content is 6.1 wt.%, the acidity potential (AP) is 190 kg  $\text{CaCO}_3/\text{t}$  whereas the neutralization potential (NP) is 64 kg  $\text{CaCO}_3/\text{t}$  so that the tailings can be considered as acid generating (Net Neutralization Potential  $\text{NNP} = \text{NP} - \text{AP} = 64 - 190 = -126 \text{ kg CaCO}_3/\text{t}$ ). The tailings pore water (collected in the filter cake) contains 865 mg/L of sulphur and its pH is 8.17 (see Table VI.2 for more details).

**Table VI.1. Main physical and chemical characteristics of the tailings.**

Parameter	Value
<i>Chemical parameters</i>	
Sulphur content (wt.%)	6.1
Acidification potential (kg $\text{CaCO}_3/\text{t}$ )	190
Neutralization potential. (kg $\text{CaCO}_3/\text{t}$ )	64
<i>Physical parameters</i>	
Specific gravity, Gs	3.12
$D_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	2.9
$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	27
$D_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	105

The mineralogy of the tailings determined by XRD is: quartz (35.6%), muscovite (18.5%), chlorite (9.6%), pyrite (9.5%), paragonite (7.8%), albite (6.6%), dolomite (5.8%), calcite (5.0%), and gypsum (1.5%).

**Table VI.2. Main characteristics of the tailings pore water.**

Parameter	Value
pH	8.17
Eh (mV)	397
Conductivity ( $\mu\text{mho}$ )	4150
Sulphur content (as $\text{SO}_4$ ) (mg/L)	865
Ca content (mg/l)	596

#### VI.2.4. Paste preparation and deposition

The paste mix was prepared with tailings filter cake and tap water. In the first stage, 9 layers of paste were deposited in the box. The two bottom layers contained 2 wt.% (dry mass), of Portland cement (type CP10). Each paste layer was 4 cm thick. The TDR probes were spaced at 4 cm intervals; there is one TDR probe in the middle of each layer (placed horizontally). The solid content of the paste was set at 74% (250 mm slump) for the deposition. The deposition sequence and the time intervals between each layer deposition are summarized in Table VI.3.

**Table VI.3. Summary of the deposition sequence.**

Layer (n°)	Binder content (wt.% of CP10)	deposition time
9 (top)	0	$t_0 + 24$ days
8	0	$t_0 + 21$ days
7	0	$t_0 + 18$ days
6	0	$t_0 + 16$ days
5	0	$t_0 + 14$ days
4	0	$t_0 + 11$ days
3	0	$t_0 + 9$ days
2	2	$t_0 + 7$ days
1 (bottom)	2	$t_0$

The paste layers are numbered from 1 to 10; layer 1 is the bottom layer. The same configuration with the same tailings mixture was introduced in a column set-up to assess possible scaling effects between the large scale box and a column. Some paste (uncemented paste and 2 wt.% cement paste) material was also cast in cylindrical

mould and cured 28 days in humidity chamber. These samples are identified as “unleached samples” since they were not leached. The unleached samples were analysed in terms of pore size and elemental composition after 28 days curing. The results obtained from these unleached samples serves as a comparative basis for the samples collected by coring in the model after 10 leaching cycles. Paste tailings samples containing 0, 0.5, 1, and 2wt.% of cement were also prepared and cast in moulds (15 cm high) in order to measure settlement.

The drainage water that was collected at the bottom of the box after the deposition of each layer was sampled and monitored in term of pH, Eh, and conductivity. The elemental composition was also determined by ICP-AES.

### VI.2.5. Wetting tests

The paste in the physical model was wetted every 4 weeks with 40L of water. Each wetting/drying cycle consisted of (see Figure VI.2): (i) a wetting stage, carried-out over 2 days (20L/day, during 3 hours) and (ii) a drying period.

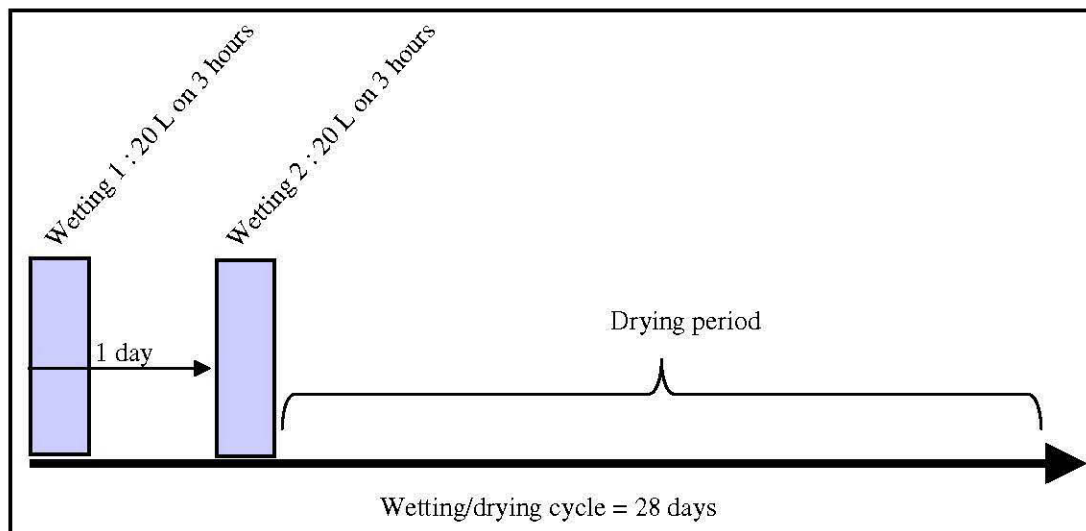


Figure VI.2. Diagram showing the time line of a wetting/drying cycle.

The first wetting cycle occurred 4 week after the deposition of layer 9. A total of 10 wetting/drying cycles were completed\*. The leachates collected after each wetting at the bottom of the model were analysed in term of pH, Eh, and conductivity, while the elemental composition was measured by ICP-AES. The volumetric water content was monitored in each layer during the wetting and the drying. Photographs of the of the surface of the paste were taken to measure the Crack Intensity Factor (CIF) (Miller *et al.*, 1998; Benzaazoua *et al.*, 2004b) at the end of each drying period. The CIF is defined as the ratio of the crack area on the total area of the surface.

#### **VI.2.6. Core sampling and paste samples characterisation**

After 10 wetting cycles, two samples were cored within all the layers of the weathered tailings stack in the physical model (in the middle of the surface). The cored samples and the unleached paste samples after 28 days curing were analysed in terms of pore size and elemental composition. The diameter of the cored samples was 5 cm.

### ***VI.3. RESULTS AND DISCUSSIONS***

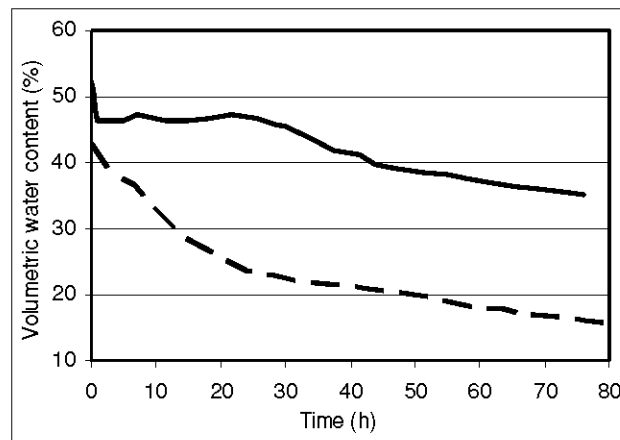
#### **VI.3.1. Paste behaviour during deposition**

Figure VI.3 shows the evolution of the volumetric water content in layer 1 (containing 2 wt.% of CP10) after its deposition in the box. During the first hour after the deposition, the volumetric water content decreased from 52% to approximately 47%. This rapid decrease was due to the dewatering caused by the settlement of the paste. The volumetric water content stayed relatively constant at around 47% for about 25 hours and then started to decrease. Figure VI.3 also shows a different curve

---

\* The results of the 10 first cycles are presented in this chapter. The experiment was continued after the core sampling.

drawn with dotted line which represents the evolution of the volumetric water content of a paste layer made with another mine tailing (Doyon mine tailings) and a proportion of 2 wt.% of binder (slag based) under the same conditions (Benzaazoua *et al.*, 2004b). The grain size of the Doyon tailings is very similar to the grain size of the tailings used in this study ( $D_{10} = 4.07\mu\text{m}$ ;  $D_{50} = 23.45\mu\text{m}$  and  $D_{90} = 96.99\mu\text{m}$ ). One can see that the volumetric water content decreased more quickly in the paste made with Doyon tailings. This shows that the mineral composition of the tailings can have an important effect on its water retention properties.



**Figure VI.3. Volumetric water content of the first deposited paste layer, containing 2 wt.% of binder (in Full line) and comparison to a paste layer made with Doyon mine tailings and 2 wt.% of binder (in dotted line) under the same conditions (Benzaazoua *et al.*, 2004b).**

Figure VI.4 shows the evolution of the volumetric water content measured by the TDR sensor located in layers 2, 4, and 9 during the deposition of layer 9. The volumetric water content started to increase earlier in layer 2 than in layer 4. These results shows that a proportion of the water flowed through the cracks network and reach the cemented layers before saturating the paste by penetration within the connected porosity network. One can notice here that even if paste tailings is not suppose to generate free water, a few millimetres of water were observed on the top of the deposited paste.



The leaching water was regularly sampled at the base of the model during drainage layer in order to be analysed. The conductivity and pH of the leaching water collected vary during the drainage for each layer. Figure VI.5 shows the volume of water collected during the deposition of the 9 paste layers and Figure VI.6 shows the pH and the conductivity at the beginning and at the end of the drainage for each paste layer.

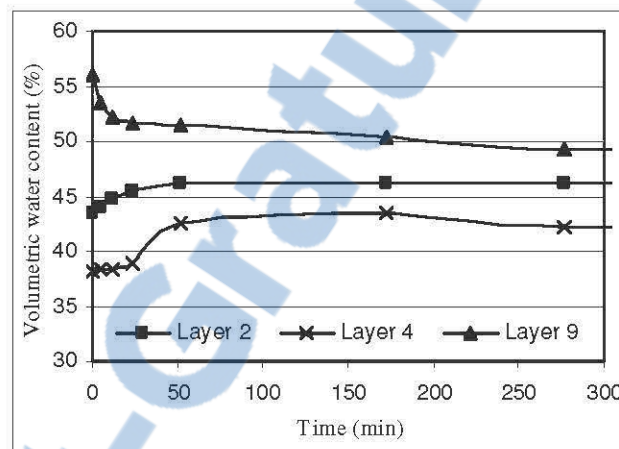


Figure VI.4. Volumetric water content in layers 2, 4, and 9 during layer 9 deposition.

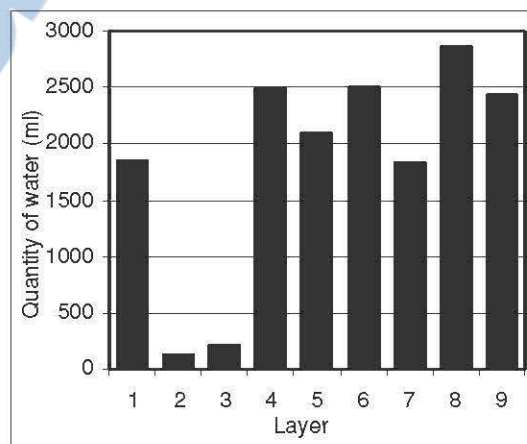
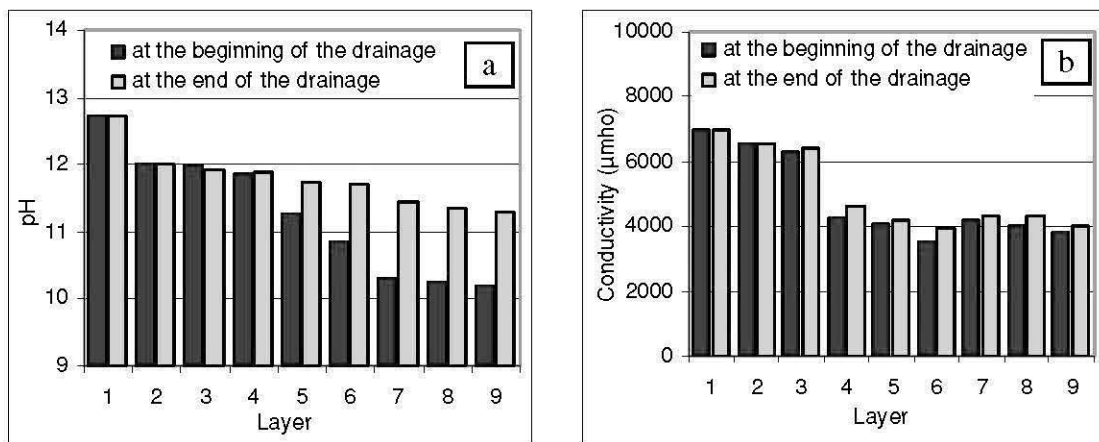


Figure VI.5. Volume of water collected during the deposition of the 9 paste layers.

A total of 1847 ml of water were collected after the deposition of the first layer, but less than 200 ml were collected after the deposition of layers 2 and 3. For layer 4 to 9, the amount of water collected after the deposition of each layer was between 1800 and 2800 ml. The low amount of water collected after the deposition of layer 2 and 3 can be explained by the fact than there was 7 days between the deposition of layer 1 and 2 so that the volumetric water content of layer 1 was about 35% when layer 2 was deposited. Consequently, the water from the drainage of layer 2 and 3 served mainly to resaturate the 1<sup>st</sup> layer. The difference between the volumes of water collected from layer 4 to 9 can be explained by two facts: (i) The time between the deposition of two layers was not constant (2-4days) and (ii) the volumetric water contents of the deposited paste may have varied slightly, it was difficult to ensure the same water content within the filter cake tailings required for each paste layer (about 90 kg) in the laboratory.

The pH of the leachates collected during the deposition of the 9 paste layers decreased progressively (from 12.7 to 10.2) (see Figure VI.6.a). The pH of the collected water after the 1<sup>st</sup> layer deposition is higher that the one measured after deposition of the following layers (for exemple 11.2 at he beginning and 10.1 at the end of the drainage for layer 9).



**Figure VI.6. Measured values of the pH (a) and conductivity (b) of the leachates collected during the deposition of the 9 paste layers.**

After the fourth layer, the difference between the pH collected at the beginning and at the end of the drainage of each layer increased. The pH of the leachate was higher at the end of the drainage than at the beginning. The pH of the all collected leachates were alkaline and higher than the initial pH of the tailings pore water (8.17), this is due to the addition of cement in the two bottom layers. The conductivity of the leachates collected after the deposition of the first 3 paste layers (see Figure VI.6.b) was higher (between 6000 and 7000 $\mu$ mho) than for the other layers (around 4000 $\mu$ mho). For each layer, the conductivity of the leachates collected after the deposition of the 9 paste layers was slightly higher at the end of the drainage than at the beginning. These results (in term of pH and conductivity) may be explained by the fact that the water collected at the end of a drainage cycles had a longer contact period with the paste. The water collected at the beginning of a drainage cycle may have flowed preferentially in the crack network, so that the contact time with the tailings was shorter.

Table VI.4 shows the concentration of various elements in the leaching water collected during the deposition of each layer.

**Table VI.4. Concentration (mg/L) of various elements in the leaching water collected after the deposition of each layer.**

Layer	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	S	Si	Zn
1 (bottom layer)	udl	0.044	963	0.013	0.083	0.020	udl	0.005	565	3.828	0.088
2	0.052	0.217	699	0.010	0.223	0.214	udl	0.030	1250	21.7	0.039
3	0.064	0.227	617	0.005	0.208	0.121	udl	0.042	973	52.9	0.047
4	0.073	0.300	533	0.010	0.176	0.101	udl	0.041	687	53.0	0.065
5	udl	0.231	564	udl	0.023	3.768	udl	0.046	822	40.8	0.041
6	udl	0.223	546	udl	0.004	16.135	udl	0.035	752	28.5	0.035
7	udl	0.249	568	udl	udl	27.807	udl	0.033	761	25.9	0.035
8	udl	0.200	545	udl	udl	29.590	udl	0.032	948	22.9	0.037
9 (top layer)	udl	0.194	554	udl	udl	35.900	udl	0.029	965	21.4	0.041

*udl = under detection limit*

The amount of Ca collected after the deposition of layer 1 was 963 mg/L; it then decreased to reach about 550 mg/L for layers 4 to 9. The higher amount of Ca for the

first layers may be due to calcium lost from the cement. The amount of S in the water collected after the deposition of each paste layers varied between 565 and 1250 mg/L.

## VI.3.2. Paste behaviour during wetting cycles

### VI.3.2.1. Leaching water chemistry

Figure VI.7 shows the pH, Eh, conductivity, and volume of the leachate collected after each wetting cycle for the model filled with the 9 paste layers.

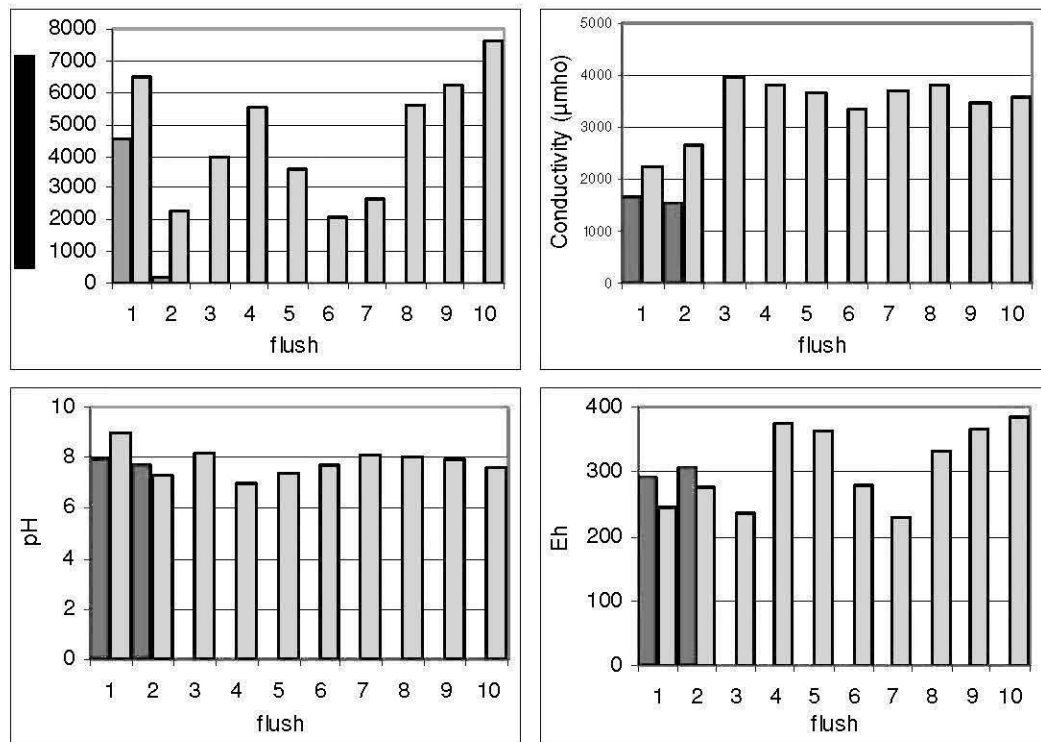


Figure VI.7. Measured values of pH, Eh, conductivity, and volume of leachate after each wetting/drying. The leachate collected after the first day of a wetting/drying cycle (when available) appears in dark. The Leachate collected after the second wetting days appears in light-grey.

The leaching water was collected after the first wetting day and after the second wetting day, for each wetting/drying cycle. However some water exit the model (and collected) after the first wetting day, only during the two first wetting/drying cycles.

Afterward, no water can be collected at the base the model between the two wetting days of each wetting cycle (see Figure VI.7). The volumes of water collected after each wetting were very different (Figure VI.7) so that it is difficult to distinguish a clear trend. The volume of collected water after each flush seemed to increase over the last few wetting/drying cycles\*.

The pH of the collected water was constant (between 7 and 8) during the wetting cycles, but it remains lower than the pH of the water samples collected during the deposition of the nine paste layers. The conductivity of the water collected during the two first wetting cycles was about 2000  $\mu\text{mho}$  and increased between 3000 and 4000  $\mu\text{mho}$  afterward. The measured Eh were between 200 and 400 mV during the wetting experiment.

**Table VI.5. Concentration (mg/L) of various elements in the leaching waters collected after each wetting cycle.**

Wetting	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	S	Si	Zn
1 first day	udl	0.012	233	udl	udl	31.0	0.333	0.014	217	1.21	0.037
1 second day	0.017	0.039	331	udl	udl	11.9	0.081	0.009	843	6.15	0.033
2 first day	udl	0.021	225	udl	udl	26.5	0.178	0.011	217	1.23	0.029
2 second day	0.021	0.078	439	0.005	udl	18.4	0.077	0.017	546	7.95	0.038
3	0.024	0.089	667	udl	udl	80.2	0.116	0.022	1040	16.9	0.042
4	udl	0.062	650	udl	0.007	121	0.379	0.042	907	17.0	0.065
5	udl	0.043	630	0.008	udl	142	0.656	0.055	818	15.2	0.056
6	udl	0.143	593	udl	0.018	161	0.877	0.066	792	15.2	0.126
7	udl	0.195	587	udl	0.073	172	0.899	0.083	813	16.1	0.119
8	udl	0.031	592	udl	udl	240	1.40	0.125	882	19.0	0.068
9	udl	0.032	595	udl	0.061	281	1.34	0.113	921	15.7	0.090
10	udl	0.029	592	udl	0.034	334	1.63	0.148	979	16.5	0.144

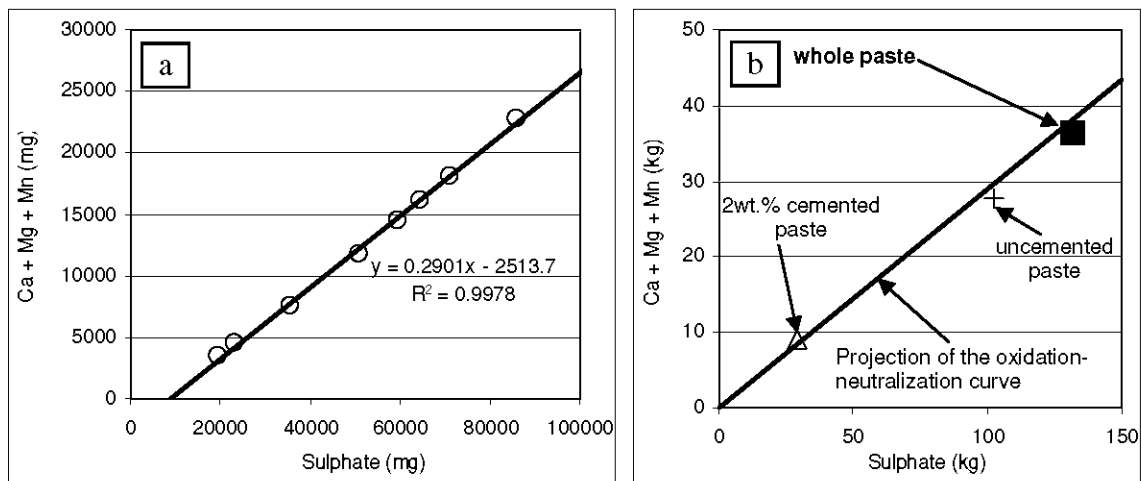
*udl = under detection limit*

Table VI.5 shows the quantity of various elements in the leachate collected after each wetting cycle. The concentration of iron is very low ( $<0.073$  mg/L) in every instance; this may be due to the precipitation of iron hydroxides in the paste. For the first two wetting/drying cycles, when water was also collected after the first wetting days, one can observe a difference between the elemental composition of the water collected

\* Cette tendance est confirmée par les résultats des arrosages suivants.

after the first day, and the wetting day. The concentrations in sulphur (as sulphates) and silicon were lower after the first day than after the second day. After the 3 first wetting cycles, the sulphur content remained steady between 800 and 1000 mg/L and the silicon content remained constant around 16 mg/L. The calcium content of the leachate also remained constant after the third wetting/drying cycle, but the magnesium and manganese content increased during the experiment.

Figure VI.8.a shows the oxidation-neutralization curve of the paste. This theoretical analysis is used to evaluate the long term AMD generation potential of the material (Benzaazoua *et al.*, 2004a).



**Figure VI.8. (a) Oxidation-neutralization curve for the physical model. (b) Projection of the oxidation-neutralization curve.**

It is assumed that all the S, Ca, Mg, and Mn in the leachate are produced by the oxidation and neutralization mechanisms. It is also assumed that all of the liberated elements are recovered in the leaching water. The oxidation-neutralization curve corresponding to the experiment is a straight line, with a slope of 0.29. This confirms that the neutralisation processes are due to carbonates and/or cementitious phases, as a response to the sulphide oxidation that produce acidity. One can observe an initial excess of sulphate on the oxidation-neutralization curve, which may come from the

cement (that contain sulphate phases) and/or sulphates contained in the initial pore water.

The initial composition of the material can be represented as a single point on an oxidation-neutralization curve. Theoretically, when this point is above the oxidation-neutralization curve, the material should not generate AMD because sulphides will be depleted before the neutralizing minerals consumption.

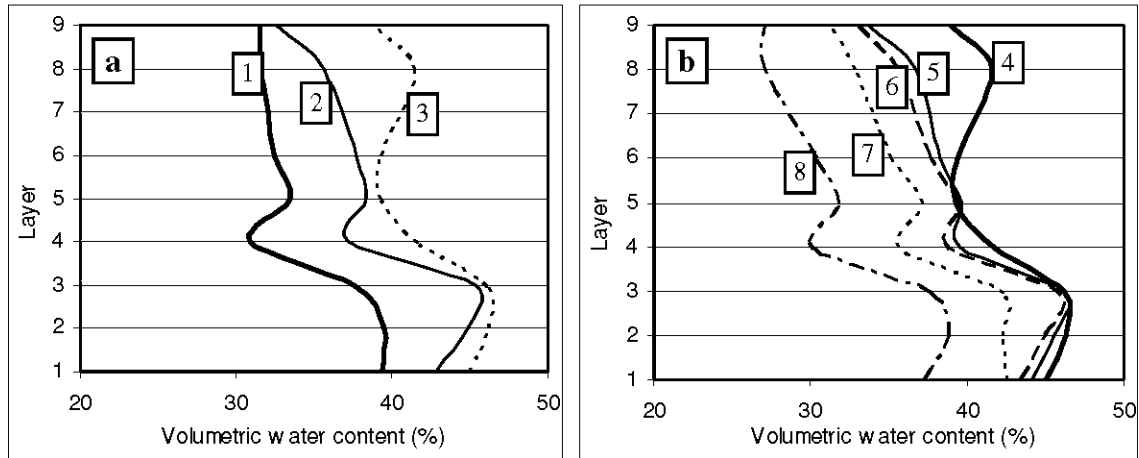
Figure VI.8.b shows the projection of the oxidation-neutralization curve and the different materials (uncemented paste, 2wt.% cemented paste, and the whole paste contained in the model) plotted as single points. The projection of the oxidation-neutralization curve is located above the point of the uncemented paste and just below the point of the 2wt.% cemented paste. The point representing the average composition of the whole paste contained in the model is also below but close to the projection of the oxidation-neutralization curve so that it is difficult to conclude on the long term AMD potential of the paste.

The neutralisation processes are due to the carbonates and/or binder phases, as a response to the sulphide oxidation that produces acidity. The oxidation may occur along preferential pathway (as observed in chapter 5) but a bulk oxidation, starting at the top of the paste stack, may also occur. The characterisation of the paste samples collected by core drilling will provide additional information.

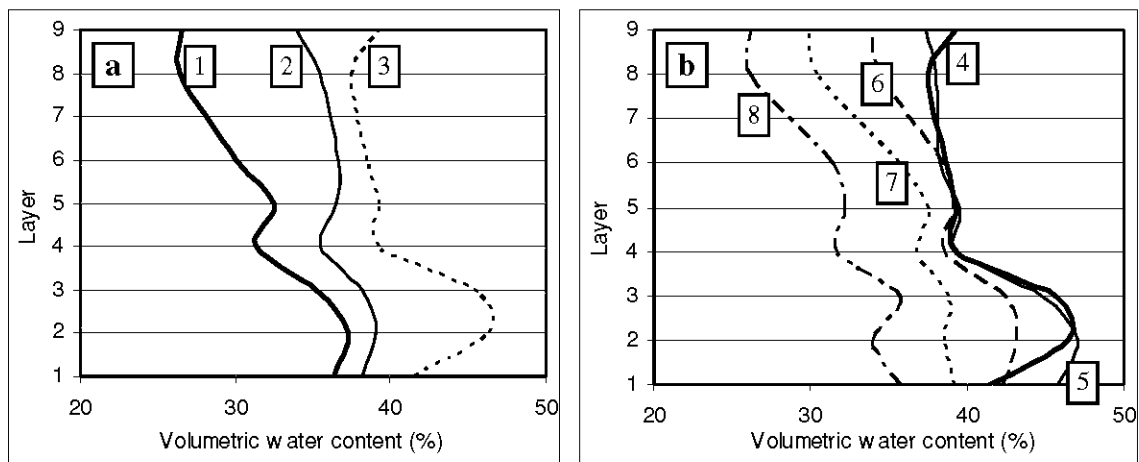
#### ***VI.3.2.2. Water content***

Figures VI.9 to VI.13 show the volumetric water content profiles measured during the wetting and drying periods of the wetting/drying cycles 1, 3, 5, 7, and 9. In order to facilitate data visualisation, only the results from these wetting/drying cycles are shown here. On each figure, the first graph (graph (a), on the left) shows the volumetric water content profiles (1) before the wetting (bold line), (2) at the end of the first wetting (thin solid line), and (3) at the end of the second wetting (dotted line). The second graph (graph b, on the right) shows the volumetric water content profiles: (4) at the end of the second wetting (bold line), (5) 1 day after the second

wetting (thin solid line), (6) 3 days after the second wetting (dashed line), (7) 10 days after the second wetting (dotted line), and finally (8) at the end of the drying period (dash-dotted line).

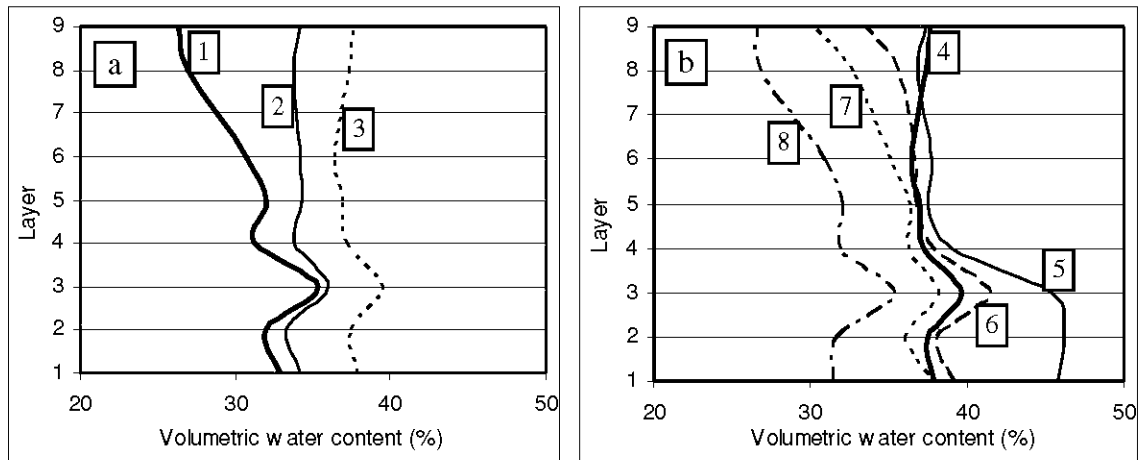


**Figure VI.9. Volumetric water content profiles during the first wetting/drying cycle: (a) during the wetting phase and (b) during the drying phase. See explanations in the text (subsection VI.3.2.2).**

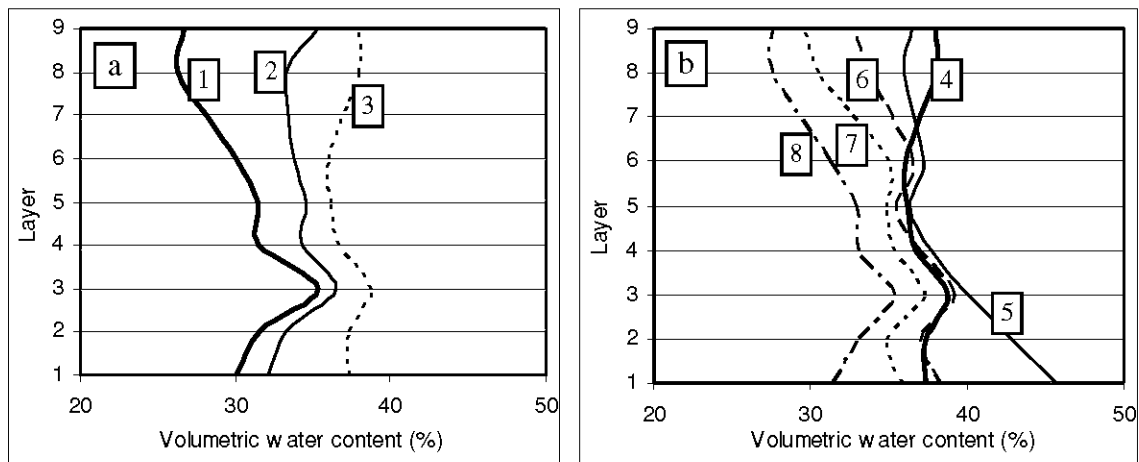


**Figure VI.10. Volumetric water content profiles during the third wetting/drying cycle: (a) during the wetting phase and (b) during the drying phase. See explanations in the text (subsection VI.3.2.2).**

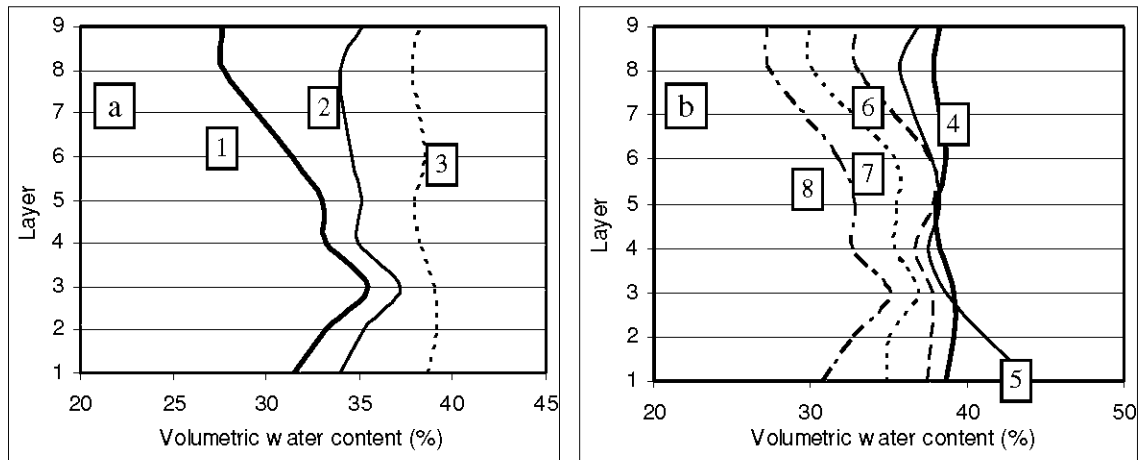




**Figure VI.11. Volumetric water content profiles during the fifth wetting/drying cycle: (a) during the wetting phase and (b) during the drying phase. See explanations in the text (subsection VI.3.2.2).**



**Figure VI.12. Volumetric water content profiles during the seventh wetting/drying cycle: (a) during the wetting phase and (b) during the drying phase. See explanations in the text (subsection VI.3.2.2).**



**Figure VI.13. Volumetric water content profiles during the ninth wetting/drying cycle: (a) during the wetting phase and (b) during the drying phase. See explanations in the text (subsection VI.3.2.2).**

The volumetric water content distribution at the end of a drying period evolved progressively over the cycles toward a lower volumetric water content; this change is especially noticeable in the bottom layers. During the first cycles the volumetric water content at the end of the wetting period of the 3 bottom layers remained higher. Notice that 2wt.% cement was added only in the two bottom layers. This may have changed the paste microstructure with the possible dissolution of cement compound. Layer 3 (uncemented) showed a behaviour close to the behaviour of layers 1 and 2 (cemented). After 10 wetting/drying cycles, one can observe that layer 3 (uncemented layer) showed the higher volumetric water content at the end of the drying period. This can be explained by a water accumulation over the 2 cemented layers

During the first wetting (Figure VI.9), one can observe that the volumetric water content in the bottom layers increased early. The maximum volumetric water content corresponded to the end of the second wetting day. At the end of the drying period, the 2 bottom layers were more saturated than the others. After the third wetting cycle, one can observe that the maximum volumetric water content profile did not match the end of the wetting. The maximum volumetric water content is reached about 1 day after the wetting. The volumetric water content in the bottom layers did not increase

right away at the beginning of the wetting. These results tend to indicate that the water seeped more slowly in the paste over 9 the wetting cycles. This was corroborated by visual observations: it was observed that the quantity of free water remaining after each wetting phase on top of the paste seemed to increase with the wetting cycles. This may be due to the evolution of surface cracking (see afterward) and microstructure.

Figures VI.14 to VI.16 show the evolution in the volumetric water content of layers 9, 5, and 2, respectively, during the drying phases for each wetting/drying cycle (from the end of the second wetting days) and during the drying phase following the deposition of layer 9. For layer 5 (Figure VI.15), the volumetric water content decreased nearly linearly over timer for all cycles. One can also observe an important decrease of volumetric water content caused by settlement during the drying period following the deposition of the 9<sup>th</sup> layer. Even if there is theoretically no free water, the paste is deposited at a water content just above the value of saturation of the consolidated paste, and there was a loss of excess water during the consolidation of the paste. The initial volumetric water content of layer 9 (top layer) after its deposition was about 50 % and it decreased to 32 % during the drying period following the deposition (see Figure VI.14). The evolution of the volumetric water content of layer 9 was similar during the drying phases for each cycle. However, the decrease of the volumetric water content was not always linear (as observed for layer 5). This may be due to the alteration of the top layer.

The maximum volumetric water content in layer 2 (Figure VI.16) was higher than the maximum volumetric water content of the uncemented layers (The total porosity was higher in cemented layers, see section VI.3.4). During the first wetting phase, the volumetric water content of layer 2 decreased linearly. As the cycles progressed, the shape of the volumetric water content curve changed: the first stage characterized by a quick decrease of the volumetric water content is followed by a linear decrease. The slope of the curves is practically the same for all the drying periods.

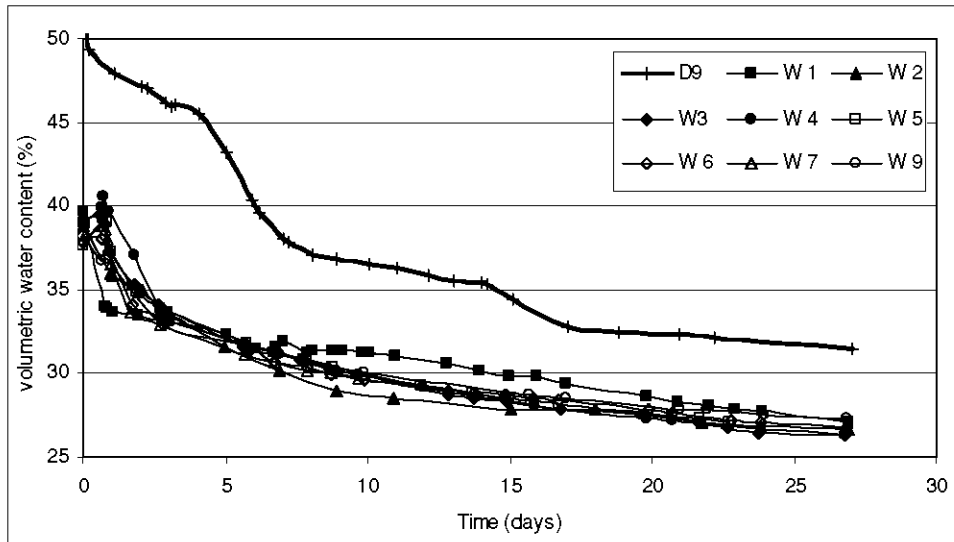


Figure VI.14. Graph showing the evolution of the volumetric water content in layer 9 (top layer, uncemented) during the drying phase following the deposition of layer 9 (D9) and during the drying phases of each wetting/drying cycle (W1 to W9).

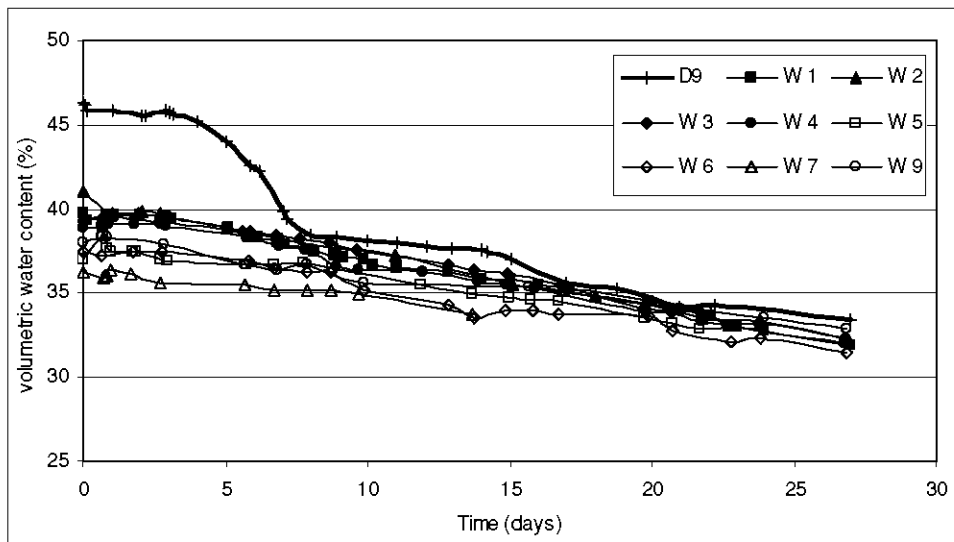


Figure VI.15. Graph showing the evolution of the volumetric water content in layer 5 (uncemented) during the drying phase following the deposition of layer 9 (D9) and during the drying phases of each wetting/drying cycle (W1 to W9).

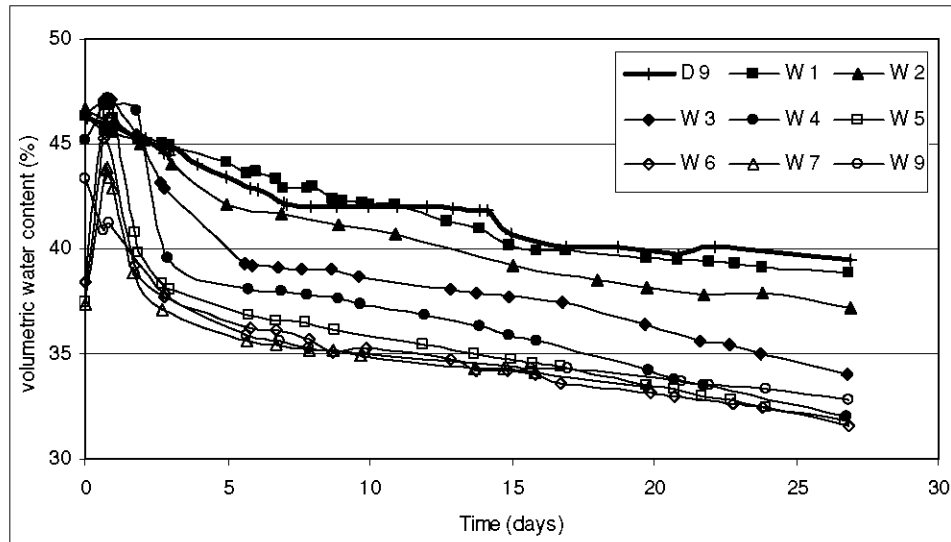


Figure VI.16. Graph showing the evolution of the volumetric water content in layer 2 (cemented) during the drying phase following the deposition of layer 9 (D9) and during the drying phases of each wetting/drying cycle (W1 to W9).

The volumetric water content at the end of a drying period decreased during the four first wetting/drying cycles to reach about 32 %. Such variations may be due to microstructural changes caused by the dissolution of the cemented matrix. This may be confirmed by the paste samples analysis (See section VI.3.4).

### VI.3.2.3. Surface observations

Figure VI.17 shows a photograph of the top layer surface, in the box, at the end of the drying period that followed the deposition of the ninth layer and at the end of the first, fifth, and ninth cycles. One can observe that the main cracks seem to reopen at the same location, even if the width of the cracks is getting thinner (the crack closed during the wetting).

Figure VI.18 gives the CIF values determined on top of the stack at the end of each drying period (after the deposition of layer 9 and at the end of each wetting/drying cycle).



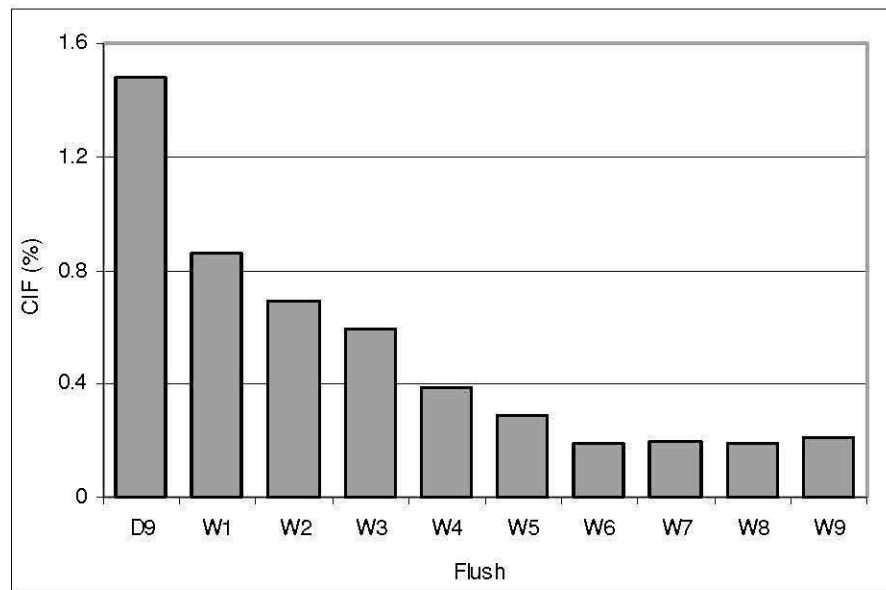
**Figure VI.17. Photograph of the surface of the top layer of the model, at the end of the drying period following the deposition of the ninth layer (D9) and at the end of the first (w1), fifth (w5), and ninth (w9), wetting drying/cycles.**

The CIP was 1.48 after the deposition of the ninth layer, 0.86 at the end of the first wetting/drying cycle and it decreased to about 0.2 after the sixth cycle (this value was maintained constant for the following cycles). However, It has been previously observed (see Figure VI.7) that the percolation rate seems to increase during the last

wetting cycles. This increase of the percolation might be the consequence of secondary cracks (as observed in chapter V).

The delay between the depositions of two layers was 2 to 3 days, consequently almost no cracking happened at this stage for most of the deposited layers.

Secondary phases precipitation was sometime observed on the surface of the paste at the end of a drying period. These phases seem to appear preferentially on asperity and disappeared after each flush due to dissolution. The precipitates were not observed after the sixth wetting/drying cycle. The surface of the paste turned from grey (after the deposition of the ninth layer) to rust-coloured (at the end of the experiments). This may be due to the oxidation of the paste tailings at the surface and iron precipitation.



**Figure VI.18. Crack intensity factor (CIF) determined at the end of the drying period following the deposition of the ninth layer (D9) and at the end of each wetting/drying cycle (w1 to w9)**

### VI.3.3. Comparison between the column and physical model testing

In order to better assess the hydro-geochemical behaviour of the stack tested in the physical model described above, a column test was carried out according to the methodology described in chapters 4 and 5, with the same material used to fill the box, with the same configuration.

Figure VI.19 shows the quantity as well as the pH of leachate collected at the bottom of the model and column after each cycle. The results show that the pH values of the leachates that drained from the model were quite similar to those measured for the leachates from the column during the experiment. Nevertheless, the amounts of water collected at the bottom of the model were very different than the amount of water collected at the bottom of the column (For comparison purpose the volumes are shown in millimeters). These differences in term of quantity of leachate may be explained by the formation and influence of the crack network. The surface of the column may not be large enough for the development of a representative crack network. These results indicate that the use of larger laboratory scale model, as used in this study, may be more representative than column to study paste tailings hydro-geochemical behaviour.

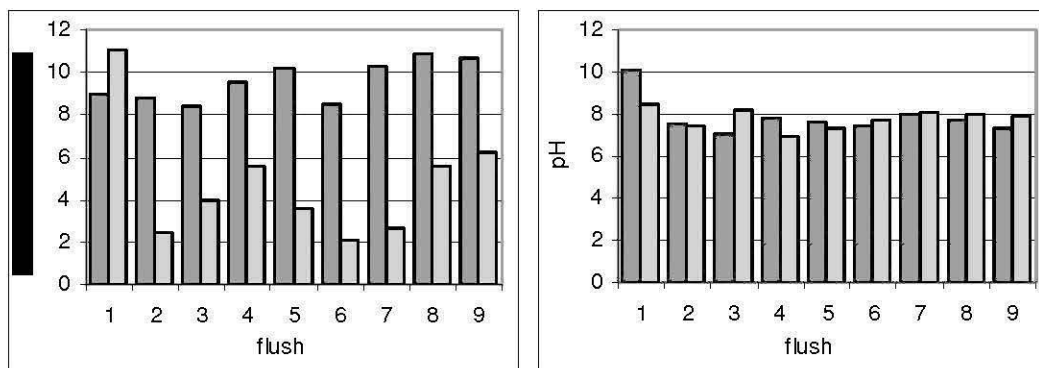


Figure VI.19 Volume and pH of the leachates collected at the bottom of the physical model (in dark) and at the bottom of the column (in light). For comparison purpose the volumes are shown in millimeters.



## VI.3.4. Characterization before and after weathering

### VI.3.3.1. Characterization of the unleached samples

Paste samples (uncemented and with 2wt.% cement) prepared in cylindrical moulds were characterized (elemental analysis and MIP) after 28 days of curing. The results are compared with the results from the core samples.

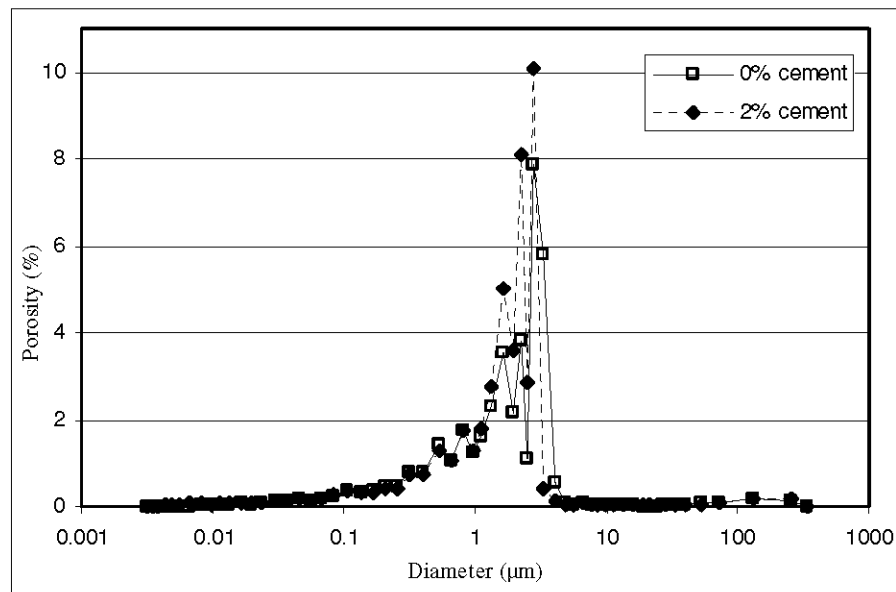
The paste sample with 2 wt.% cement has a higher total MIP porosity (46.6%) than the uncemented paste (40.3%). This is due to the fact that the addition of cement reduces significantly the settlement of the paste (see below in this subsection). Nevertheless, the threshold diameter is lower for the cemented paste (3.3  $\mu\text{m}$  versus 4.1  $\mu\text{m}$  for the uncemented paste, See Figure VI.20). This shows that the addition of 2wt.% of cement reduces the pore size of the paste (also observed by Ouellet *et al.*, 2006). The amount of sulphate-sulphur is also higher in the cemented paste. The NP is 64.4 kg  $\text{CaCO}_3/\text{t}$  for the uncemented paste and 80.7 kg  $\text{CaCO}_3/\text{t}$  for the cemented paste. In this case, the addition of 2wt.% of cement increased the NP of the paste by about 16.3 kg  $\text{CaCO}_3/\text{t}$ .

**Table VI.6. Main characteristics of the unleached uncemented paste and the unleached paste with 2 wt.% cement after 28 days of curing.**

	uncemented	2 wt.% cement
Ca (wt.%)	3.34	4.02
Sulphate-sulphur (wt.%)	0.375	0.469
NP (kg $\text{CaCO}_3/\text{t}$ )	64.4	80.7
MIP total porosity (%)	40.3	46.6
MIP threshold ( $\mu\text{m}$ )	4.1	3.3

Some paste tailings samples containing 0, 0.5, 1, and 2wt.% of cement were also prepared in moulds (15 cm high) to measure the settlement. The drainage water (collected at the base of the moulds) was analysed in all cases. All the settlement occurred within 7 days. After 7 days, the strain for the uncemented paste was 13.6%. This value decreased to 7.2% when 0.5wt.% of cement is added. Only 3.3% of strain

were measured for the 2wt% cemented paste. The addition of cement, even in small quantity, reduced significantly the settlement of the paste. The pH of the drainage water collected during the consolidation of the uncemented paste was 8.1. The addition of 0.5wt.% of cement increased the pH to 11.2; the addition of 2wt.% of cement increased the pH to 12.6. Hence, the addition of cement, even in small quantity, reduced the settlement of the paste and increased the pH of the drainage water.



**Figure VI.20. MIP incremental curves for the unleached uncemented paste and the unleached paste with 2 wt.% cement after 28 days of curing.**

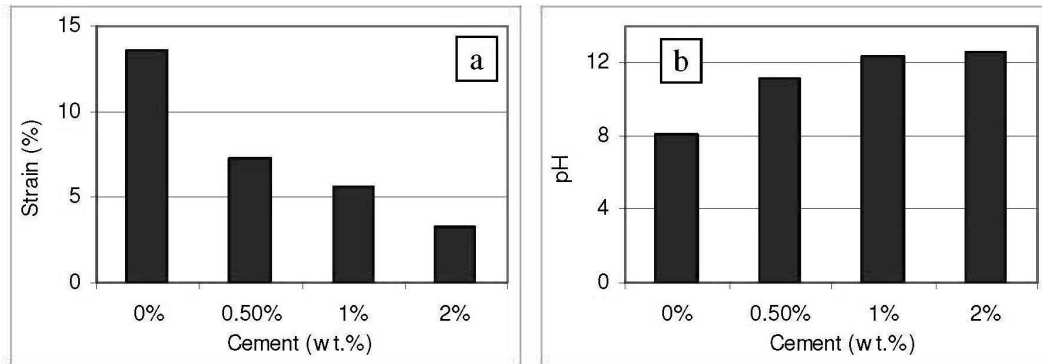


Figure VI.21. (a) strain (due to consolidation) of the paste, after 7 days, for paste samples prepared with 0, 0.5, 1, and 2wt.% of cement and (b) and pH of the corresponding drainage water.

### VI.3.3.2. Core sampling and visual observation

Two core samples were taken from the physical model after ten wetting/drying cycles. The diameter of a core sample is 5 cm. Small scale sampling was selected because it allows to continue the testing so the long-term paste behaviour could be studied. Once the paste was cored, the two holes were filled with the same paste material.

The macroscopic examination of the cored samples showed that the interfaces between the paste layers were not easily visible, as was the case in chapter V for the column tests (for paste made with more sulphidic tailings).



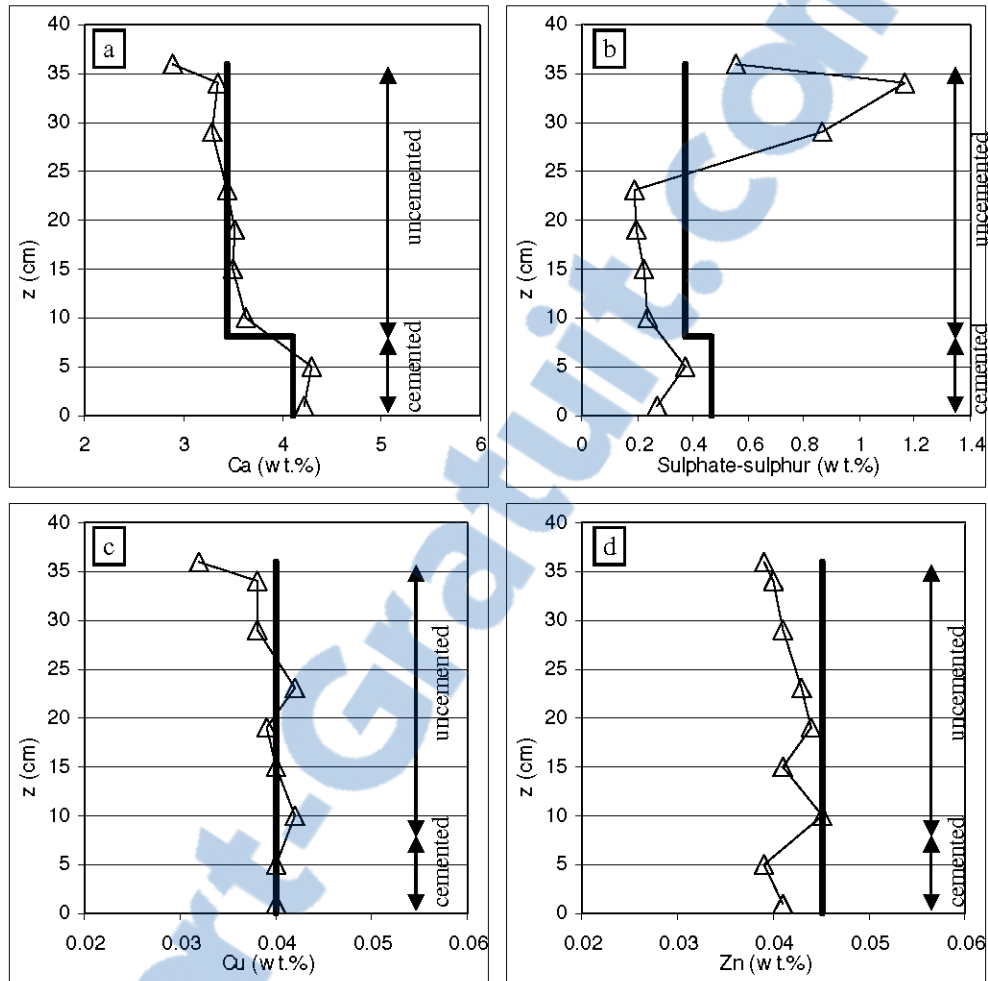
Figure VI.22. Photographs of core samples collected from the physical model: (a) part of a core sample, (b) part of a core sample showing a preferential oxidation pathway, and (c) part of a core sample located near the top of model (oxidized zone). The diameter of a core sample is 5 cm.

The physical integrity of the core samples was generally good (see Figure VI.22.a) except for the top 6-8 cm that seemed oxidized and weathered to a broken state (see Figure VI.22.c). Some oxidized cracks were also observed, showing that the oxidation occurred along preferential pathways (Figure VI.22.b). The visual observations indicated that the oxidation occurred both through preferential pathways and in the bulk matrix (starting at the surface of the stack).

#### ***VI.3.3.3. Characterization of the core samples***

The core samples were characterized in terms of their chemistry as well as their pore structure. Figure VI.23 shows the amount of Ca, sulphate-sulphur, Cu, and Zn in the core samples from the physical model. The amount of sulphate-sulphur is higher near the top of the model. The zone where the amount of sulphate-sulphur is higher corresponds to the oxidized zone observed near the surface (See Figure VI.17.c). The amount of Cu in the core samples was the same as in the unleached samples (around 0.04 wt.%) except near the surface of the paste (0.032 wt.%). The amount of Zn was slightly lower in the cores than in the unleached samples (see Figure VI.23.d). These observations correlate well with the elemental analyses of the leachates. These elemental analyses showed that there was nearly no copper in the leachate (under the detection limit in most cases). Zn was more mobile under these conditions; the amount of Zn in the leachate was between 0.029 and 0.144 mg/L.

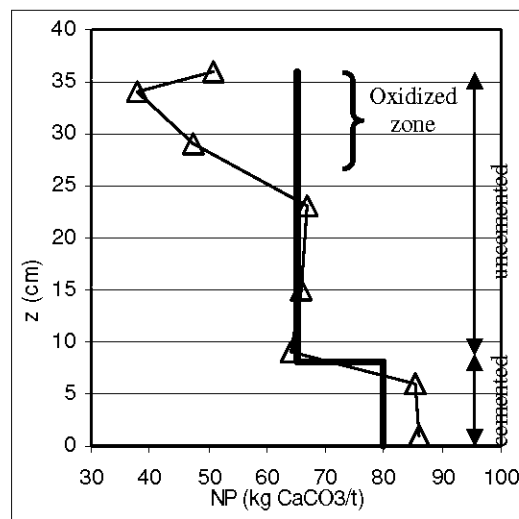
Figure VI.24 shows the neutralization potential in the paste samples collected from the core drilling. The PN was lower in the top 7 cm of the model (minimum of 37.9 kg CaCO<sub>3</sub>/t). For the 2wt.% cemented samples, the NP of the paste collected in the box physical model was slightly higher (of about 8 kg CaCO<sub>3</sub>/t) than the unleached samples after 28 days of curing. This could be explained by the precipitation of neutralizing minerals.



**Figure VI.23. Proportion of Ca (a), sulphate-sulphur (b), Cu (c), and Zn (d) in the core samples. The values of the unleached samples after 28 days curing are shown in bold lines.**

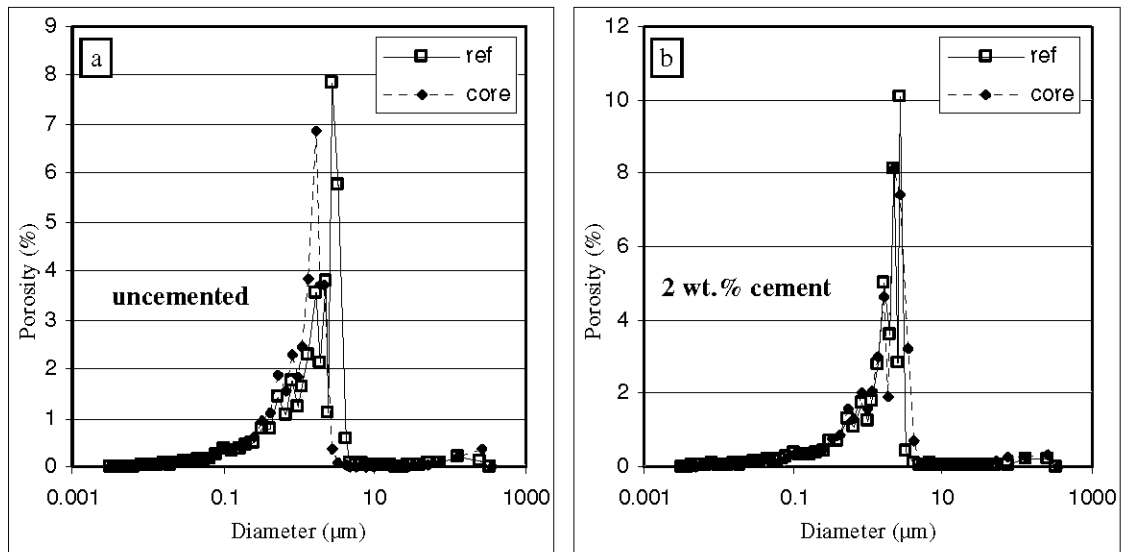
Figure VI.25 shows the MIP curves of the unleached samples and samples from the cored sample for cemented and uncemented paste. For the uncemented paste, the threshold diameter is lower for the sample taken from the model ( $2.3\mu\text{m}$ ) than from the unleached sample ( $4.1\mu\text{m}$ ). The total MIP porosity is also lower for the sample from the model ( $35.7\%$ ) than for the unleached sample ( $40.3\%$ ). On the other hand, the threshold diameter of the 2 wt.% cemented paste collected in the model is slightly higher ( $3.8\mu\text{m}$ ) than the unleached sample ( $3.3\mu\text{m}$ ). For these cemented samples, the

total porosities are quite similar (46.6 % for the unleached sample and 45.2 % for the sample from the box model). Even if the change in the microstructure is small, it may be a possible explication of the behaviour described in section VI.3.2.2: an evolution of the water retention properties of the 2wt.% cemented paste was observed. As the wetting/drying cycles progressed, desaturation of the paste during the drying phase evolved: one can observe a first stage characterized by a quick decrease of the volumetric water content during the first days of the drying phase, followed by a quasi-linear decrease. Moreover the volumetric water content at the end of a drying period decreased during the first four wetting/drying cycles (see Figure VI.16).



**Figure VI.24. Neutralization potential in the core samples. The values of the unleached samples after 28 days of curing are shown in bold line.**

The MIP results for the 2wt.% cemented (threshold diameter is 3.8  $\mu\text{m}$  versus 3.3  $\mu\text{m}$  for the unleached sample) paste may indicate a slight deterioration of the cementitious matrix in the samples collected in the model. Nevertheless, the elemental analysis doesn't show a significant loss in Ca or Mg, which could indicate a loss of cement. This may be explained by the dissolution of cement hydrates and precipitation of other more stable phases.



**Figure VI.25. MIP curves from unleached samples (reference) and samples from the physical model (core), for uncemented paste (a) and 2wt.% cemented paste (b)**

Table VI.7 shows the mineralogical composition of the tailings and of three samples collected in the physical model. Sample 1 has been collected in layer 5, sample 2 has been collected in the top layer (layer 9) of the model, and sample 3 correspond to weathered material collected near a crack zone in layer 5.

The calcite content is 5.01% in the tailings. In sample 2 (collected in the top layer), the calcite content is 0.83, showing that most of the calcite has been dissolved due to AMD generation. However, the NP remained over 35 kg CaCO<sub>3</sub>/t (see Figure VI.24). Other minerals may be involved in the neutralization process. In Sample 3 (collected in a cracked zone), the calcite content is 3.11%. The gypsum content is 7.82% in sample 2 (top layer) and only 1.51 in the tailings, showing that gypsum precipitation occurred in the top of the model. The gypsum content is 3.18 % in sample 1 (collected in layer 5), gypsum precipitation may also have occurred in the middle layer of the model.

**Table VI.7. Mineralogical composition, determined by XRD, of the tailings and of some samples collected in the physical model.**

	sample 1 (layer 5)	sample 2 (layer 9)	sample 3 (layer 5, weathered)	tailings
Quartz	31.68	35.25	33.69	35.59
Chlorite	11.78	13.20	8.90	9.62
Albite	7.78	8.15	7.82	6.60
Muscovite	16.70	14.81	13.47	18.52
Pyrite	9.49	8.08	10.97	9.55
Gypsum	3.18	7.08	0.68	1.51
Paragonite	10.78	8.20	15.26	7.82
Calcite	4.70	0.83	3.11	5.01
Dolomite	3.91	4.40	6.10	5.79

#### ***VI.4. Conclusion***

A physical model was filled with 9 layers of paste tailings. The two bottom layers were cemented and contained 2wt.% of cement (type CP10). The model was wetted every 4 weeks with 40L of tap water. After 10 wetting/drainage cycles two core sampling were carried out within the physical model. The results of the study were separated in three different categories: (i) deposition of 9 layers of paste, (ii) wetting/drying cycles of the paste, and (iii) core sampling and sample analyses after ten leaching cycles.

The main conclusions of this study are listed below:

- During the deposition and the first wetting cycles, the crack network seemed to have an important effect on water flow. After each wetting cycle, the surface cracks closed and reopened at the same place during the drying period. However, the CIF (crack intensity factor) decreased over the wetting from 1.48% to about 0.2% after the 6<sup>th</sup> wetting. The volumetric water content measurements and the volume of collected leachate during deposition and wetting also seemed to indicate that the effect of the cracks network on water infiltration became less important, so the water percolated more slowly over time.



- The pH and of the leaching water remained quite steady over the wettings (between 7 and 8).
- The water retention properties of the two bottom 2wt.% cemented layers changed: the volumetric water content at the end of a drying period decreased over the 4 first wetting/drying cycles to reach 32% (this correspond to a water saturation of about 70%). This could be explained by the microstructural evolution of the 2wt.% paste: MIP tests showed that the threshold diameter, consequently the pore size, of the 2 wt.% cemented paste collected during the core sampling was slightly higher than in the unleached samples. The chemical analysis didn't show an important loss of Ca or Mg in the cemented bottom layers, consequently the cementitious matrix may have been dissolved and reprecipitated as other more stable phases.
- The top 7 cm (approximately) of the paste were oxidized and brittle. The maximum amount of sulphate-sulphur was 1.16wt.% (approximately 0.2wt.% elsewhere). The neutralisation potential decreased to 38 kg CaCO<sub>3</sub>/t. The NP of the 2wt.% cemented paste samples was higher in the samples collected in the model than in the unleached samples. The decrease in the amount of Ca was noticeable only near the surface of the paste, and not in the whole oxidized zone.

This experiment was conducted at the laboratory scale, and was carried out in a controlled environment (constant temperature, controlled recharge). Field testing should also be carried out to complete this study and see the effect of climatic conditions on the hydro-geochemical behaviour of SPD (cemented and uncemented).

## **Acknowledgments**

The authors would like to thank the Industrial NSERC Polytechnique–UQAT Chair in Environment and Mine Wastes Management and the Canada Research Chair on Integrated Management of Sulphidic Wastes using Backfill for their financial support.

## **References**

- Akcil, A., Koldas, S. (2006) Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14, 1139-1145.
- Aligizaki, A., K., (2006) *Pore structure of cement-based materials - testing, interpretation and requirement*. Taylor & Francis, New York.
- Aubertin, M., Bussière, B. and Bernier, L., (2002) Environnement et gestion des rejets miniers - Manual on CD-ROM. Presses internationales Polytechnique.
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A.M. and Archambault, M., (2004a) Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environmental geology*, 46, 1086-1101.
- Benzaazoua, M., Perez, P., Belem, T. and Fall, M., (2004b) A laboratory study of the behaviour of surface paste disposal. In: *Proceedings of the 8th Minefill 2004 symposium*, pp. 180-192, Beijing, China.
- 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, 1019-1052.
- Chatterji, S., (2001) A discussion of the paper "Mercury porosimetry--an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials" by S. Diamond. *Cement and Concrete Research*, 31, 1657-1658.

- Diamond, S., (2000) Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 30, 1517-1525.
- Diamond, S., (2001a) Reply to the discussion by S. Chatterji of the paper "Mercury porosimetry--an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials". *Cement and Concrete Research*, 31, 1659.
- Diamond, S., (2001b) Reply to the discussion by S. Wild of the paper "Mercury porosimetry--an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials". *Cement and Concrete Research*, 31, 1655-1656.
- Lawrence, R.W. and Wang, Y., (1997) Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. In: *Proceedings of the 4<sup>th</sup> international conference on acid rock drainage, vol. 1*, pp. 451-464. MEND, Natural Resources Canada, Vancouver, Canada.
- Miller, C.J., Mi, H. and Yesiller, N., (1998) Experimental analysis of desiccation crack propagation in clay liners. *Journal of the American Water Resources Association*, 34, 677-686.
- Ouellet, S., (2006) Mineralogical characterization, microstructural evolution and environmental behaviour of mine cemented paste backfill, *Ph.D. thesis*, pp. 311. UQAT.
- Rietveld, H. M. 1993. *The Rietveld Method*, R.A Young, Editor, Oxford University Press.
- Shuttleworth, J.A., Thomson, B.J. and Wates, J.A., (2005) Surface paste disposal at Bulyanhulu - Practical lessons learned. In: *Proceedings of the 8th*

*international seminar on paste and thickened tailings - Paste 2005, Santiago, Chili.*

Therriault, J., Frostiaik, J. and Welch, D., (2003) Surface disposal of paste tailings at the Bulyanhulu gold mine, Tanzania. In: *Proceedings (CD-ROM) of Sudbury mining environment conference*, Sudbury, Ontario.

Theron, M., Addis, P.C., Wates, J.A. and Martin, V., (2005) Bulyanhulu mine (Tanzania) paste tailings facility: Relating the unsaturated properties of gold tailings to rate of rise. In: *Proceedings of the 8th international seminar on paste and thickened tailings - Paste 2005, Santiago, Chili.*

Wild, S., (2001) A discussion of the paper "Mercury porosimetry--an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials" by S. Diamond. *Cement and Concrete Research*, 31, 1653-1654.

## **Chapitre VII : Discussion sur la modélisation du comportement hydrogéochimique des dépôts de pâte en surface et modélisation préliminaire de leur comportement hydrogéochimique**

*Préambule : Ce chapitre traite de la modélisation numérique du comportement hydrogéochimique des DPS (dépôt de résidus en pâte en surface). Il est à noter que la modélisation porte sur le comportement des résidus et non sur celle du dépôt. La modélisation à l'échelle du dépôt nécessiterait de travailler à une plus grande échelle et la prise en compte des conditions climatiques.*

*Ce chapitre se divise en deux parties. La première partie constitue une discussion sur les difficultés spécifiques à la modélisation des DPS qui se base sur la littérature et sur les résultats présentés dans les chapitres précédents. Dans la seconde partie, nous proposons un modèle d'oxydation des résidus en milieu fracturé. Ce modèle n'est pas une fin en soi, il est voué à être couplé à d'autres modèles, pour représenter l'écoulement et l'évaporation de l'eau (cf. chapitre VII.1).*

*Une version modifiée de ce chapitre sera soumise à la conférence canadienne de géotechnique (avec les auteurs suivants : Deschamps, T., Molson, J.W., Aubetin, M., Benzaazoua, M., Bussière, B).*

### **Résumé**

La modélisation hydrogéochimique est couramment utilisée pour analyser les problèmes liés à l'environnement minier. Cependant, la modélisation des dépôts de pâte en surface (DPS) pose de nombreux problèmes. Dans ce chapitre, nous présenterons, dans un premier temps, différents modèles numériques présentés dans la littérature et portant sur des cas similaires aux DPS. Dans un deuxième temps, nous discuterons des difficultés à modéliser les DPS et des défis à relever pour progresser dans cette voie. Par la suite nous proposerons un modèle préliminaire pour simuler l'oxydation des minéraux sulfureux dans les résidus en pâte considérés ici comme

formant un milieu poreux fracturé. Cette dernière étape constitue une contribution à l'avancement de la modélisation hydrogéochimique des DPS.

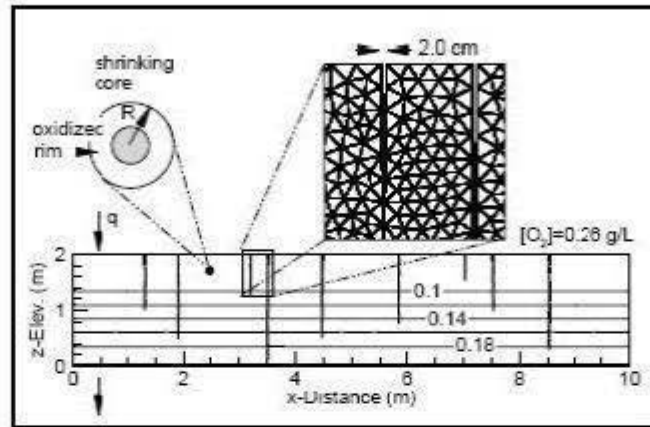
## **VII.1. Introduction**

La technique des DPS (dépôt de pâte en surface) est une technique récente de stockage des résidus miniers en surface. Cette technique consiste à déposer les rejets de concentrateurs sous forme de pâte dans laquelle une partie de l'eau du procédé minéralurgique a été retirée par épaissement et filtration. Même si la modélisation hydrogéochimique est couramment employée pour les problématiques liées à l'environnement minier (Bain *et al.*, 2000; Jurjovec *et al.*, 2004; Molson *et al.*, 2004; Molson *et al.*, 2005), il existe pour l'instant peu de tentatives de modélisation de DPS prenant en compte les particularités de cette méthode.

Simms *et al.* (2005; 2007; 2008) ont mené une série d'essais en laboratoire (modèle physique et colonne) ainsi que sur le terrain (à la mine de Bulyanhulu) pour étudier l'évaporation et les écoulements non saturés dans des résidus entreposés en surface selon la méthode des DPS. Ils se sont servis des données récoltées sur le terrain (teneur en eau et albédo) et en laboratoire (albédo, changement de volume, degré de fissuration, succion matricielle, teneur en eau et vitesse de séchage) pour effectuer des simulations numériques en utilisant le modèle d'écoulement non saturé unidimensionnel (1D) SoilCover. Selon les résultats présentés, ce modèle donnerait de bons résultats si l'on inclus l'effet de la consolidation hydrodynamique sous le poids propre et du changement de volume sur la perméabilité. Cependant, ces auteurs ont noté qu'il se formait progressivement une croûte de sel à la surface du dépôt, ce qui semble ralentir le taux d'évaporation. Ce phénomène n'est pas pris en compte par cette modélisation, de sorte que le modèle devient inefficace lorsque cette croûte se forme.

Molson *et al.* (2006) ont proposé deux approches pour modéliser la génération et le transport de drainage minier acide en milieu poreux fracturé. Dans ces deux approches, on combine un modèle cinétique pour l'oxydation des sulfures et les équilibres géochimiques pour les autres minéraux.

Le premier modèle conceptuel (Figure VII.1) est basé librement sur le cas Bulyanhulu, où des résidus sulfureux sont déposés en utilisant la méthode des DPS.

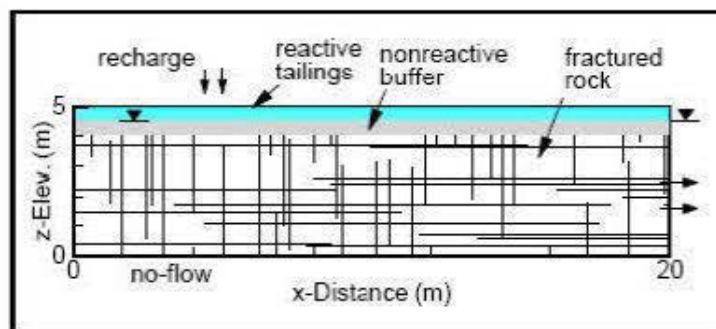


**Figure VII.1.** Schéma du modèle conceptuel montrant les fractures de dessiccation, le profil de teneur en eau, le modèle du noyau réactif (« shrinking core model ») et le maillage (Molson *et al.*, 2006).

Dans ces simulations, les fentes de dessiccation ont une largeur de quelques millimètres, une profondeur pouvant atteindre environ 1 mètre (selon l'épaisseur des couches déposées) et sont espacées de 0,2 à 2 mètres. HYDRUS 2D a été utilisé pour simuler les écoulements non-saturés et le logiciel POLYMIN a été utilisé pour simuler la diffusion de l'oxygène, l'oxydation des sulfures (selon le modèle du noyau réactif, ou « shrinking core model »; Davis et Ritchie, 1986) et le transport réactif. Après le calcul d'un profil de teneur en eau à l'équilibre, les calculs géochimiques ont été menés en régime permanent.

Le deuxième modèle conceptuel (Figure VII.2) représente des résidus réactifs entreposés au dessus d'un milieu fracturé (comme un massif rocheux) et saturé. Le réseau de fracture a été généré avec le modèle NETWORK (Molson, 2006), et leur ouverture moyenne a été fixée à 500µm. Le taux de recharge imposé est de 250mm/an à la surface du dépôt. Il y a aussi un écoulement de gauche à droite avec un gradient hydraulique régional de 0,00025. La source de DMA du rejet a été simulée avec le modèle PYROX (Wunderly *et al.*, 1996). Le code HEATFLOW (Molson and Frind, 1994) est utilisé pour le transport réactif.





**Figure VII.2.** Schéma du deuxième modèle conceptuel qui représente des rejets entreposés sur un milieu fracturé (Molson *et al.*, 2006)

À travers ces deux séries de simulations, les résultats présentés par Molson *et al.* (2006) ont démontré que la présence des fractures avait un effet considérable sur la génération et la migration du DMA. Bien que ces simulations étaient avant tout de nature conceptuelle (elles ne cherchaient pas à représenter des cas réels), les résultats préliminaires ont démontré que les approches proposées avaient un potentiel prometteur pour représenter les conditions propres aux DPS.

Parmi les limitations propres à ces modèles, on note en particulier, pour le modèle 2 (Fig. VII-2), l'utilisation d'une représentation basées uniquement sur les équilibres géochimiques. Puisque les vitesses rapides d'écoulement à travers les fractures empêcheraient probablement d'atteindre l'équilibre dans un cas réel, il serait préférable d'utiliser une approche cinétique pour représenter les réactions plus lentes, telles celles qui impliquent les minéraux silicatés. D'autres limitations des modèles existants sont discutées dans ce qui suit.

Après cette brève bibliographie, ce chapitre présente une discussion sur les difficultés spécifiques à la modélisation des DPS qui se base sur la littérature et sur les résultats présentés dans les chapitres précédents. Par la suite, nous proposons un modèle d'oxydation des résidus en milieu fracturé. Ce modèle n'est pas une fin en soi, il est voué à être couplé à d'autres modèles, pour représenter l'écoulement et l'évaporation de l'eau (cf. chapitre VII.1).

## ***VII.2. Difficultés pour modéliser les DPS***

Les DPS présentent certaines spécificités qu'il faudrait pouvoir prendre en compte afin de modéliser adéquatement leur comportement hydrogéochimique, mais certaines de ces spécificités sont encore mal comprises. Les principaux points qu'il faudrait idéalement pouvoir inclure dans une modélisation sont décrits ci-après; on verra qu'ils sont parfois intimement liés entre eux.

### *Fracturation et discontinuités*

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, trois différentes catégories de discontinuités peuvent apparaître dans les DPS :

1. Fractures de dessiccation : Fractures ouvertes en surface causées par le dessèchement ;
2. Interfaces entre les couches : Dans certains cas, l'interface entre 2 couches de résidus en pâte peut être ouverte et fortement oxydée ;
3. Fracturation secondaire : De petites fissures causées par l'attaque sulfatique semblent apparaître tardivement et préférentiellement pour certaines quantités de liant.

Ces différentes discontinuités peuvent former un réseau d'infiltration et d'oxydation préférentielle qui peut jouer un rôle important dans la formation du drainage minier acide et donc dans les propriétés environnementales du DPS.

Actuellement, on comprend mal les processus qui causent l'apparition des ces discontinuités, et on ne dispose pas de modèles qui puissent prédire leur apparition et leur évolution dans le temps et l'espace. On doit donc adopter des approches simplificatrices afin de modéliser l'effet de leur présence dans les résidus en pâte.

Une approche de simulation simplifiée consiste à considérer les différentes discontinuités comme préexistantes dans le modèle numérique; c'est le cas des modélisations présentées ci-après. Pour aller plus loin, il faudrait mieux définir (et comprendre) les mécanismes qui sont à la base de leur formation ; mais cela est complexe car chacune de ces discontinuités peut être créée par des causes différentes

qui peuvent interagir entre elles. Il faudrait ainsi définir dans quelles conditions (de teneur en eau ou de succion matricielle) les fentes de dessiccation apparaissent selon les propriétés (granulométrie, minéralogie...) du résidu. Il serait aussi important de mieux comprendre l'effet des différents paramètres (teneur en ciment, minéralogie, sulfates, granulométrie...) qui sont à l'origine du développement de la fracturation secondaire dans les résidus cimentés en pâte.

#### *Évolution des propriétés du matériau*

Godbout (2005) a montré que la courbe de rétention d'eau et la conductivité hydraulique saturée ( $k_{sat}$ ) du résidu en pâte cimentée évoluaient pendant le curage (28 jours). De plus, nous avons vu dans le chapitre VI de cette présente thèse (avec le modèle physique) que, pour les couches du modèle qui contenaient 2% de ciment, la teneur en eau résiduelle à la fin de chaque cycle d'arrosage/drainage/séchage (de 4 semaines) était de plus en plus basse. Cela montre que les propriétés de rétention d'eau de la pâte cimentée peuvent aussi évoluer à plus long terme. Les travaux de Godbout (2005) suggèrent que, pour la pâte non cimentée, la courbe de rétention d'eau et le  $k_{sat}$  n'évoluent pas pendant le temps de mesure. Il est à noter que ces mesures ont été réalisées dans des conditions saturées. Dans le chapitre IV, on a observé que, pour la colonne contenant de la pâte non cimentée, la quantité de lixiviat récoltée après chaque arrosage variait fortement (diminution pendant 15 semaines, puis augmentation). Dans le même ordre d'idée, on a observé que, pour plusieurs colonnes contenant du résidu cimenté, la vitesse de drainage était, dans un premier temps faible, puis augmentait après 15 semaines. Ces changements, probablement causés par la fracturation secondaire ou d'autres changements dans la microstructure, jouent un rôle très important dans le comportement hydrogéochimique du matériau.

De plus, les phénomènes de précipitation/dissolution peuvent jouer un rôle important. Au niveau des fractures, on observe (cf. chapitre V et Ouellet *et al.*, 2006) par exemple une baisse de la porosité qui pourrait ralentir la migration de l'eau et la

diffusion de l'oxygène. Plusieurs travaux portent sur les problèmes liés à l'évolution de la porosité (e.g. Cochepein *et al.*, 2008).

#### *Représentation de l'apport des liants*

Dans le cas d'ajouts cimentaires dans des couches du DPS, on peut se demander de quelle manière ils doivent être pris en compte dans le modèle. L'ajout de ciment, même en faible quantité, joue un rôle important au niveau de l'évolution des propriétés du matériau et de la formation de fractures. De plus, le ciment apporte des minéraux neutralisant qui augmentent le potentiel de neutralisation du matériau ; cet aspect est plus aisé à prendre en compte dans la modélisation.

L'ajout de ciment modifie aussi la microstructure (et donc les propriétés hydrogéologiques et géotechnique du matériau) en diminuant le tassement et remplit des pores. De plus, la modification de la microstructure liée à la dissolution des hydrates de ciment affecte fortement les propriétés hydrogéologiques du matériau. L'hydratation des ciments dans les RMP est différente des conditions usuelles qui prévalent dans les mortiers et bétons (Benzaazoua *et al.*, 2004). Si on commence à comprendre les phénomènes d'hydratation dans les RMPC, il n'y a pas, à la connaissance de l'auteur, d'étude sur l'hydratation des ciments dans le cas spécifique des dépôts de pâte en surface.

#### *Formation d'une croûte superficielle*

On a vu aussi qu'il peut se former une couche de précipités superficielle sur la surface (exposée à l'air) d'un DPS. Cette couche indurée semble ralentir l'évaporation. Le modèle d'évaporation mentionné précédemment (Simms *et al.*, 2007; Simms *et al.*, 2008) semble prédire convenablement le comportement d'un DPS jusqu'à la formation de cette croûte de sel. En effet, le modèle ne permet pas encore de prendre en compte la formation d'une telle couche de sel, et d'en modéliser les effets.

### VII.3. Modélisation numérique

Pour cette étude nous avons utilisé le modèle numérique POLYMIN (Molson *et al.*, 2008), qui a été modifié spécifiquement pour ce travail (Molson, 2008) afin de prendre en compte l'oxydation dans les fractures.

#### *Transport de masse*

Les espèces en solution sont transportées par advection et dispersion dans la phase aqueuse dans le milieu poreux suivant l'équation suivante (pour une espèce k) :

$$\frac{\partial \theta_w C_k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \theta_w D_{ij} \frac{\partial C_k}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (q_i C_k) + R_k \quad (\text{eq.1})$$

où  $C_k$  est la concentration du  $k^{\text{ième}}$  composant dans l'eau des pores [ $\text{ML}^{-3}$ ],  $\theta_w$  est la porosité remplie d'eau (ou teneur en eau volumique),  $q_i$  est le  $i^{\text{ième}}$  composant du flux de Darcy [ $\text{LT}^{-1}$ ],  $D_{ij}$  est le tenseur du coefficient de dispersion [ $\text{L}^2\text{T}^{-1}$ ],  $R_k$  est un terme source/puit du  $k^{\text{ième}}$  élément qui résulte des réactions géochimiques [ $\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$ ],  $x_{ij}$  représente les coordonnées spatiales [L] et  $t$  est le temps [T].

#### *Transport de l'oxygène*

La convection de l'oxygène est considérée comme négligeable ici. Le transport de l'oxygène en milieu poreux non saturé est donc décrit par les équations de diffusion en milieu poreux :

$$\theta_{eq} \frac{\partial [O_2]_a}{\partial t} = D_e \left( \frac{\partial^2 [O_2]_a}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 [O_2]_a}{\partial z^2} \right) - Q_{O_2} \quad (\text{eq.2})$$

où  $[O_2]_a$  est la concentration d'oxygène en phase gazeuse [ $\text{ML}^{-3}$ ],  $\theta_{eq}$  est la teneur en air équivalente [ $\text{L}^3\text{L}^{-3}$ ],  $D_e$  est le coefficient effectif de diffusion de l'oxygène dans les résidus [ $\text{L}^2\text{T}^{-1}$ ] et  $Q_{O_2}$  est le taux de consommation d'oxygène [ $\text{M}_{O_2}\text{L}^{-3}\text{T}^{-1}$ ] (voir équation 8). On otera que  $D_e$  est considéré égal en  $x$  et en  $z$ .

Dans l'équation 2, la teneur en eau équivalente  $\theta_{eq}$  est définie comme suit (Aubertin *et al.*, 1999; Aubertin *et al.*, 2000):

$$\theta_{eq} = \theta_a + \theta_w / H \quad (\text{eq.3})$$

où  $\theta_a$  est la porosité remplie par l'air,  $\theta_w$  est la porosité remplis par l'eau et H est la constante de Henry pour la répartition de l'oxygène entre l'air et l'eau (ici 33.2 (Aubertin *et al.*, 1999; Aubertin *et al.*, 2000)).

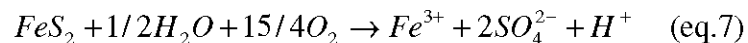
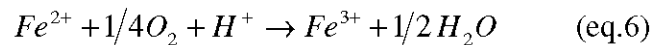
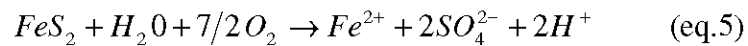
Le coefficient effectif de diffusion de l'oxygène  $D_e$  est calculé de la manière suivante (Aachib *et al.*, 2002) :

$$D_e = \frac{1}{\theta_s^2} \left[ D_a \theta_a^{p_a} + \frac{D_w}{H} \theta_w^{p_w} \right] \quad (\text{eq.4})$$

où  $D_a$  et  $D_w$  sont les coefficients de diffusion libre dans l'air et dans l'eau,  $p_a$  et  $p_w$  sont des paramètres d'ajustement du modèle qui dépendent de la tortuosité du milieu (ici  $p_a = p_w = 3.3$  (Aachib *et al.*, 2002)), H est la constante de Henry et  $\theta_s$  est la porosité.

### *Oxydation des sulfures*

L'oxydation des minéraux sulfureux est à la base de la formation du drainage minier acide dans les résidus miniers. La pyrite est le sulfure le plus commun; son oxydation peut s'écrire de la manière suivante (Wunderly *et al.*, 1996) (eq.5, 6 et 7)



La pyrite s'oxyde en présence d'eau et d'oxygène selon l'équation 5 ou selon l'équation 7 (selon la quantité de  $Fe^{2+}$  oxydé en  $Fe^{3+}$  (eq.6)).

Dans le modèle POLYMIN, l'oxydation des sulfures est décrite par un modèle de type noyau réactif. Le taux de consommation (réaction) de l'oxygène  $Q_{O_2}$  devient alors:

$$Q_{O_2} = D_g \frac{3(1-\theta_s)}{R^2} \left( \frac{r_c}{R-r_c} \right) \frac{[O_2]_a}{H} \quad (\text{eq.8})$$

où  $D_g$  est le coefficient de diffusion de l'oxygène à travers les grains [ $L^2T^{-1}$ ] qui tient compte des propriétés de diffusion du film d'eau et de la partie déjà oxydée du grain de sulfure,  $R$  est le rayon moyen d'un grain [ $L$ ],  $r_c$  est le rayon moyen du noyau non oxydé du grain [ $L$ ],  $\theta_s$  est la teneur en eau à saturation (=  $n$ , la porosité),  $H$  est la constante d'Henry pour l'O<sub>2</sub> et  $[O_2]_a$  est la concentration en oxygène dans la phase gazeuse.

La diminution du rayon du noyau non oxydé du grain ( $r_c$ ) est décrite par l'équation suivante:

$$\frac{dr_c}{dt} = \frac{D_w(1-\theta)}{\epsilon \rho_s} \frac{R}{r_c(R-r_c)} \frac{[O_2]_a}{H} \quad (\text{eq.9})$$

où  $\epsilon$  est la masse d'oxygène sur la masse de soufre consommé dans les équations 5, 6 et 7 ;  $\rho_s = f_s \cdot \rho_b$  (sans unité), où  $f_s$  est la masse de sulfure sur la masse des solides et  $\rho_b$  est la densité apparente du matériau (sans unité).

### *Fractures*

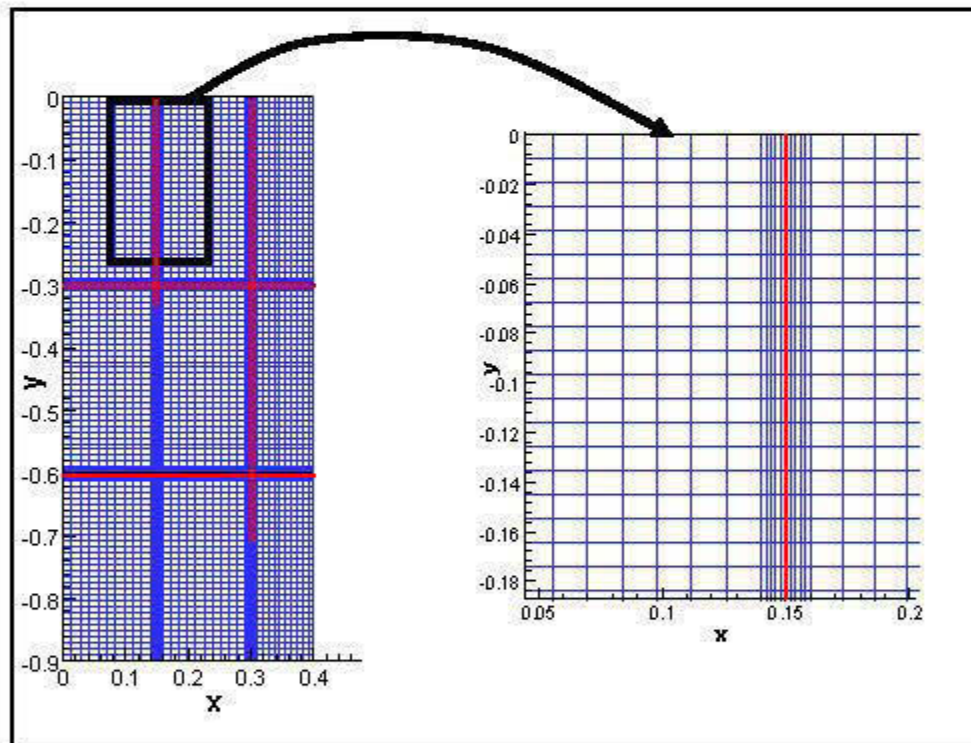
La surface des fractures est représentée par des points où la teneur en oxygène est égale à la teneur en oxygène atmosphérique. Dans la présente version du modèle, on considère que tout le réseau de fractures est relié à la surface et que le renouvellement de l'air dans les fractures est suffisamment important pour maintenir la quantité d'oxygène constante (à sa valeur atmosphérique).

## **VII.4. Modèle conceptuel**

Quatre simulations ont été effectuées dans le cadre de ce projet; les conditions sont décrites au Tableau VII-1. Le modèle en 2D mesure 0.9 m de haut et 0.4 m de large; le maillage est représenté par une grille de 50 x 100 éléments rectangulaires (soit

51x101 nœuds). Le pas de temps du modèle a été fixé à 0.01 an (POLYMIN ne permet pas d'ajuster automatiquement le pas de temps).

Comme le montre la Figure VII.3, les éléments de la grille sont plus petits autour des fractures. Deux types de profil de teneur en eau sont testés : (i) dans le premier cas (simulations 1 et 2), on considère une pâte proche de la saturation en eau ( $\theta_w = 0.37$  pour une porosité de 0.4), (ii) dans le deuxième cas (simulations 3 et 4), on considère un matériau partiellement désaturé (selon un profil qui va d'une teneur en eau  $\theta_w$  de 0.25 en haut à 0.35 en bas).



**Figure VII.3. Schéma du modèle avec l'emplacement des fractures dans les simulations 2 et 4 (en rouge) et détail du maillage.**

Pour chacun de ces cas, on effectuera une simulation sans discontinuités et une avec des fractures. Les différentes discontinuités (fentes de dessiccation et interfaces entre les couches) prises en compte dans le modèle sont montrées à la Figure VII.3. Le Tableau VII-2 résume les principaux paramètres du modèle commun à toutes les



simulations. On remarque notamment que la porosité dans le dépôt de pâte est de 0.4, la taille moyenne des grains est de 34  $\mu\text{m}$  et la teneur en pyrite est de 10%.

En ce qui concerne les conditions frontières, on considère des parois imperméables à gauche et à droite du modèle; le taux de recharge en eau par le haut est  $0.1 \times 10^{-2}$  m/j.

**Tableau VII-1. Caractéristiques des 4 simulations effectuées.**

	teneur en eau	fracture
simulation 1	0.37	non
simulation 2	0.37	oui
simulation 3	désaturé*	non
simulation 4	désaturé*	oui

\* profil de teneur en eau : de 0.25 en haut à 0.35 en bas

**Tableau VII-2. Principaux paramètres du modèle, pour les différentes simulations présentées.**

Paramètres	valeurs
Porosité	0.4
Taille moyenne des grains (pour le noyau réactif)	34 $\mu\text{m}$
Teneur en pyrite	10%
Constante d'Henry pour la concentration en oxygène (proportion entre l'air et l'eau)	33,2
Température	10°C
Coefficient de diffusion de l'oxygène dans les grains	$10^{-8}$ m <sup>2</sup> /an
Dispersivité	0,05 m
Teneur en pyrite	10%

### **VII.5. Résultats des simulations**

Les Figures VII.4 à 7 montrent les principaux résultats (en termes de pH, concentration en oxygène et en sulfate, et rayon des grains de sulfure) des 4 simulations pour des temps de 0.1, 1 et 2 ans. Ces résultats permettent de se rendre compte de l'importance des discontinuités dans la formation du DMA.

Dans le cas de la simulation 1 (cf. Figure VII.4, cas sans fracture, teneur en eau = 0,37), la baisse du pH reste peu marquée. Lorsqu'on ajoute un réseau de fractures (simulation 2, Figure VII.5), on observe une importante production d'eaux acide le long des discontinuités.

Pour un milieu partiellement saturé et sans fracture (simulation 3, Figure VII.6), on note que les 20 cm supérieures sont oxydés après 2 ans. Si on ajoute le réseau de fracturation (simulation 4, Figure VII.7), la zone oxydée s'étend alors sur une profondeur de 60-70 cm après 2 ans. Il est à noter que dans le cas de la simulation 4, des problèmes de stabilité numérique du programme sont apparues après 2 ans (voir Figure VII.7 à t=2ans, particulièrement le pH, on peut voir de fortes hétérogénéités principalement dans la partie supérieure). Ces instabilités sont apparues en dépit du fait que les différents paramètres de la simulation ont été optimisés pour limiter l'apparition de ces instabilités.

La Figure VII.8 montre l'évolution de la quantité de gypse présente dans la pâte. On observe que les zones de fractures, ainsi que la surface supérieure des résidus en pâte sont des lieux favorables à la précipitation de gypse et pour d'autres minéraux comme les hydroxydes de fer. En réalité, on peut penser que cette précipitation remplirait les pores des zones oxydées, comme observé par Ouellet *et al.* (2006) et dans le chapitre V, ce qui pourrait limiter l'expansion de ce phénomène.

Dans le cas des tests en colonnes présentées dans le chapitre 5, les résidus étaient arrosés toutes les semaines, ce qui leur permettait de demeurer à une saturation en eau élevée (sauf pour la colonne non-arrosée). On a cependant observé que l'oxydation se produisait par le réseau de discontinuités formé par les fractures et les interfaces entre les couches. La partie supérieure des colonnes ne présentait que des signes d'oxydation superficiels. Ces tendances sont également observées dans nos simulations (voir en particulier la simulation 2, Figure VII.5).

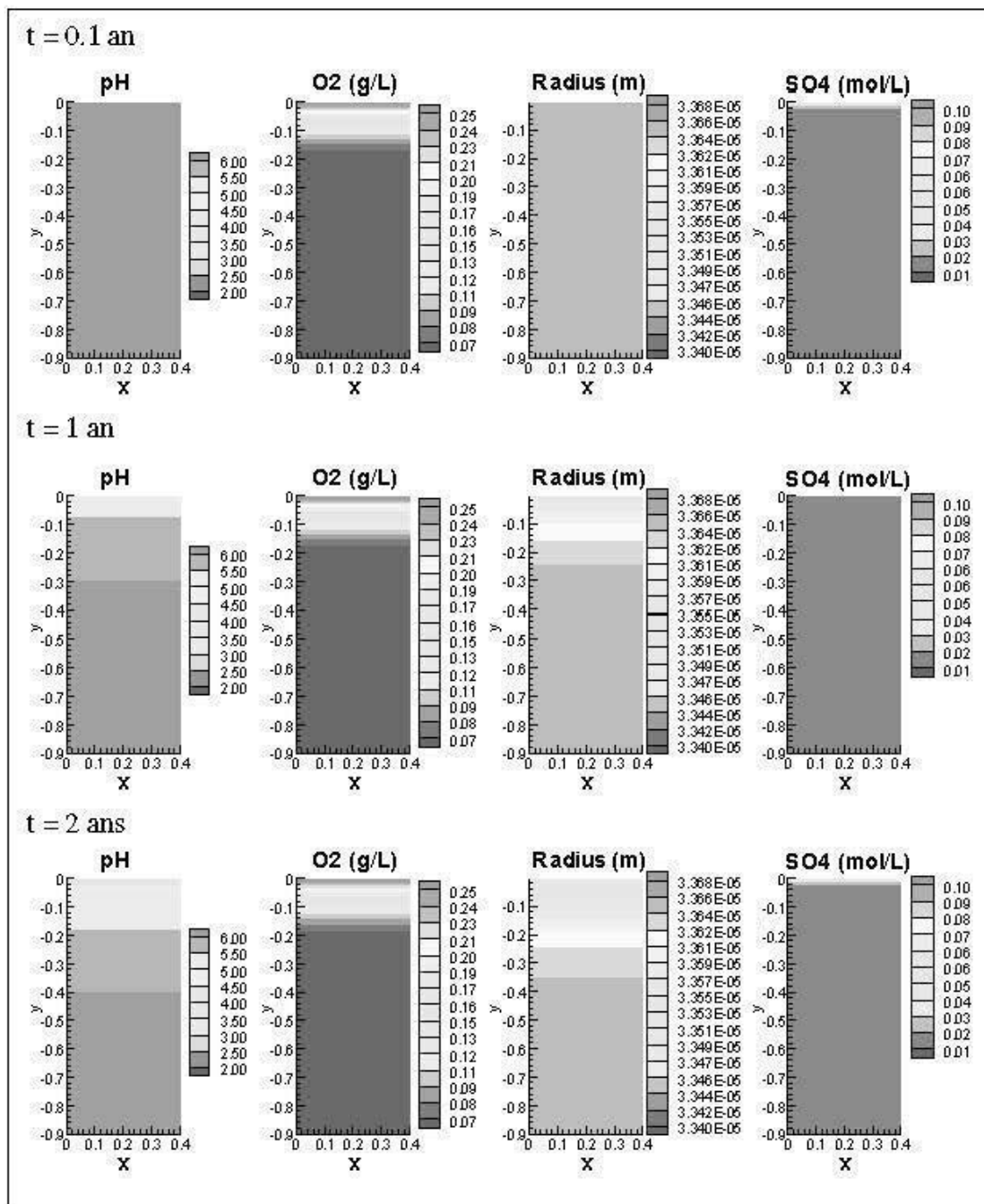


Figure VII.4. Résultats de la simulation 1 pour des temps de 0.1, 1 et 2 an, en termes de pH, concentration en O<sub>2</sub> dans l'eau, rayon des grains de sulfure, et concentration en SO<sub>4</sub>.

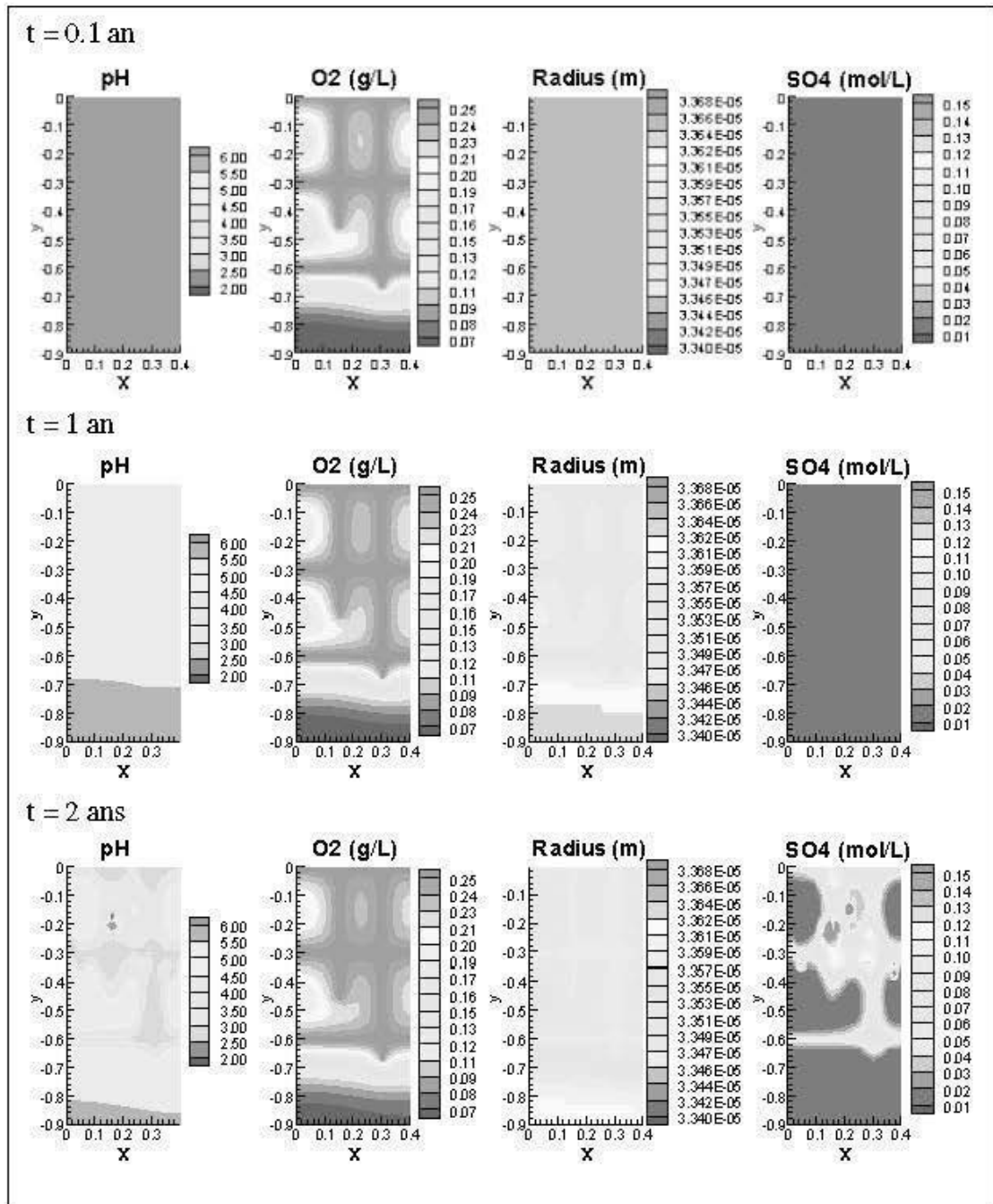


Figure VII.5. Résultats de la simulation 2 pour des temps de 0.1, 1 et 2 an, en termes de pH, concentration en O<sub>2</sub> dans l'eau, rayon des grains de sulfure, et concentration en SO<sub>4</sub>.

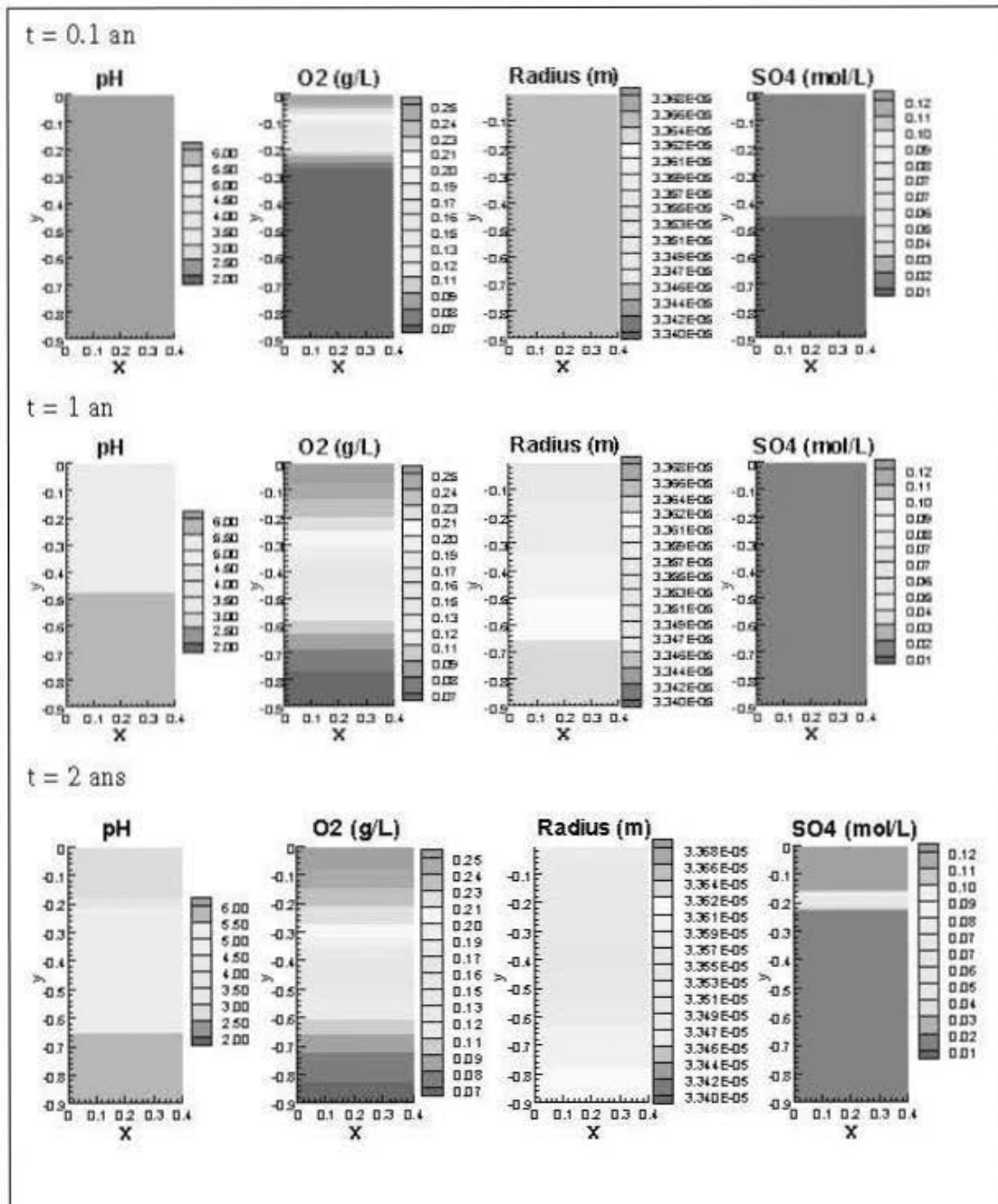


Figure VII.6. Résultats de la simulation 3 pour des temps de 0.1, 1 et 2 an, en termes de pH, concentration en  $O_2$  dans l'eau, rayon des grains de sulfure, et concentration en  $SO_4$ .

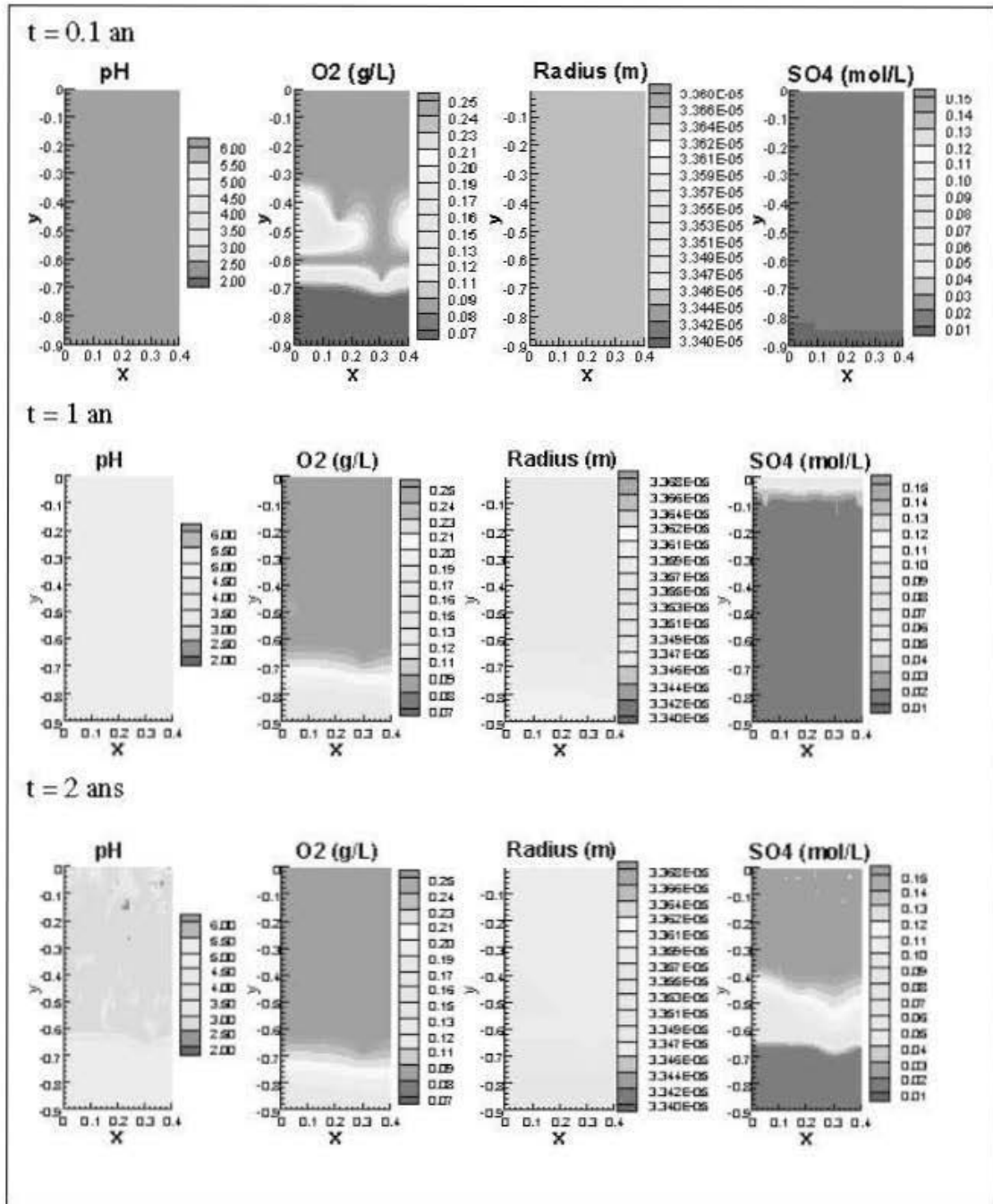


Figure VII.7. Résultats de la simulation 4 pour des temps de 0.1, 1 et 2 an, en termes de pH, concentration en O<sub>2</sub> dans l'eau, rayon des grains de sulfure, et concentration en SO<sub>4</sub>.

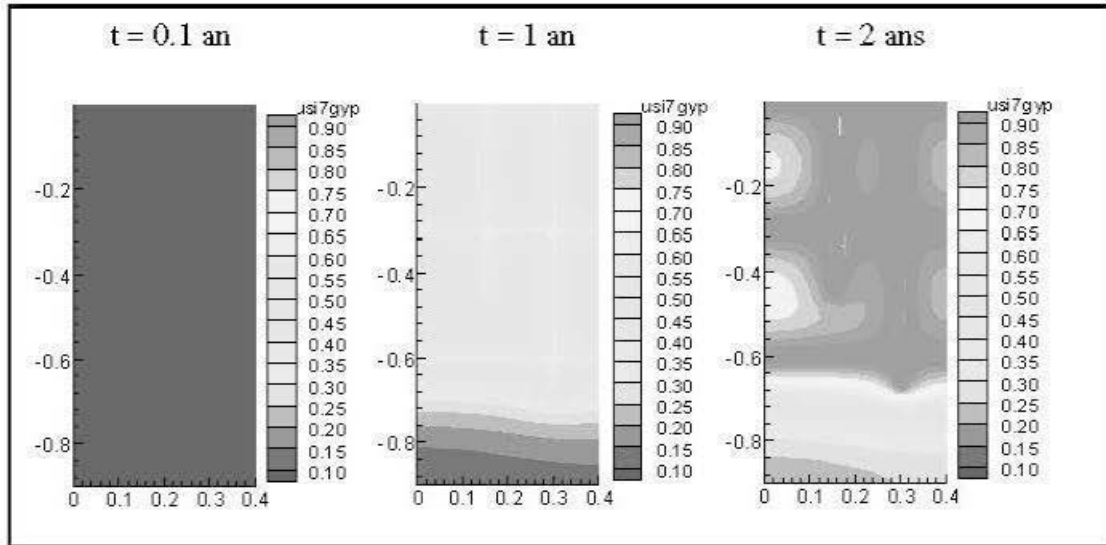


Figure VII.8. Simulation 2 : précipitation de gypse au niveau des fractures (mol/L).

Le modèle physique (chapitre 7) était arrosé toutes les quatre semaines et il subissait par conséquent une certaine désaturation. Dans ce cas, on a aussi observé une oxydation dans le réseau de discontinuités formé par les fractures et les interfaces entre les couches, ainsi que dans la partie supérieure du dépôt (c'était aussi le cas de la colonne non arrosée présentée au chapitre 5). Ces observations concordent bien avec nos simulations (voir en particulier la simulation 4, Figure VII.7).

Il est à noter que l'impact du réseau de fracturation est d'autant plus important que la saturation des résidus est élevée.

### **VII.6. Conclusion**

La modélisation du comportement hydrogéochimique des DPS soulève plusieurs difficultés et implique plusieurs défis. Nous avons évoqués quatre points problématiques (qui peuvent être intimement liés) : (i) la prise en compte des différentes discontinuités, (ii) les problèmes liés à l'évolution des propriétés du matériau, (iii) l'éventuelle action des ciments, et (iv) la formation d'une croûte de précipités à la surface des couches exposées. Les différentes simulations effectuées ici avec le modèle POILYMIN permettent de se rendre compte de l'importance de la

fracturation dans la formation de drainage minier acide. Une prochaine étape pourrait consister à prendre en compte l'effet des phénomènes de précipitation/dissolution sur la porosité (et donc la diffusion d'oxygène et la circulation de l'eau), principalement autour des fractures.

## **Références**

- Aachib, M., Aubertin, M. and Mbonimpa, M., (2002) Laboratory measurements and predictive equations for gas diffusion coefficient of unsaturated soils. In: *Proceedings of the 55th Canadian Geotechnical and Joint IAH-CNC and CGS Groundwater Speciality Conference*, pp. 163-171, Niagara Falls (Ontario).
- Aubertin, M., Aachib, M. and Authier, K., (2000) Evaluation of diffusive gas flux through covers with a GCL. *Geotextiles and geomembranes*, 18, 215-233.
- Aubertin, M., Bussière, B., Joanes, A.-M., Monzon, M., Gagnon, D., Barbera, J.-M., Bédard, C., Chapuis, R.P. and Bernier, L., (1999) Projet sur les barrières sèches construites à partir de résidus miniers, Phase II: essais en place. *Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Report 2.22.2c*.
- Bain, J.G., Blowes, D.W., Robertson, W.D. and Frind, E.O., (2000) Modelling of sulfide oxidation with reactive transport at a mine drainage site. *Journal of Contaminant Hydrology*, 41, 23-47.
- Benzaazoua, M., Fall, M. and Belem, T., (2004) A contribution to understanding the hardening process of cemented pastefill. *Minerals engineering*, 17, 141-152.
- Cochepin, B., Trotignon, L., Bildstein, O., Steefel, C.I., Lagneau, V. and Van der Lee, J., (2008) Approaches to modelling coupled flow and reaction in a 2D cementation experiment. *Advances in water resources*, 31, 1540-1551.



- Godbout, J., (2005) Évolution des propriétés hydriques des remblais miniers cimentés en pâte durant le curage, *Mémoire de maîtrise*, pp. 213. École Polytechnique de Montréal.
- Jurjovec, J., Blowes, D.W., Ptacek, C.J. and Mayer, K.U., (2004) Multicomponent reactive transport modeling of acid neutralization reactions in mine tailings. *water resources research*, 40, 123-145.
- Molson, J.W., (2006) *The NETWORK model for random orthogonal fracture networks - User guide*. Ecole polytechnique, Montréal.
- Molson, J.W., (2008) Polymin-O2fracture Guide for Simulating O2 Diffusion from Fractures.
- Molson, J.W., Aubertin, M., Bussière, B. and Joanes, A.M., (2004) Simulating acid mine drainage through mine wastes constructed with capillary barrier cover. In: *In: 5th joint IAH-CNC-CGS conference*, Québec City, Canada.
- Molson, J.W., Aubertin, M., Martin, V. and Bussière, B., (2006) Conceptual and numerical models of oxygen diffusion, sulphide oxidation and acid mine drainage within discretely fractured porous media. In: *Sea to Sky Geotechnique 2006: Proceedings of 59th Canadian Geotechnical Conference and 7th Joint CGS/IAH Groundwater Specialty Conference*, Vancouver, B.C., Canada.
- Molson, J.W., Fala, O., Aubertin, M. and Bussière, B., (2005) Numerical simulations of pyrite oxidation and acid mine drainage in unsaturated waste rock piles. *Contaminant hydrology*, 78, 343-371.
- Molson, J.W. and Frind, E.O., (1994) Predicting the behaviour of thermal energy in porous and discretely fractured porous media. In: *Vol II of Proceedings: Eighth International Conference of the Association for Computer Methods*

*and Advances in Geomechanics* (Ed. by H.J. Siriwardane, M.M. Zaman), pp. 1237-1242. A.A. Balkema, Rotterdam.

- Molson, J.W., Frind, E.O., Aubertin, M. and Blowes, D.W., (2008) Polymin version 4.0: 2D reactive mass transport model with oxygen diffusion, sulphide oxidation & geochemical speciation - user guide.
- Ouellet, S., Bussière, B., Mbonimpa, M. and Aubertin, M., (2006) Reactivity and mineralogical evolution of an underground mine sulphidic cemented paste backfill. *Minerals engineering*, 19, 407-419.
- Simms, P., Grabinsky, M.W. and Zhan, J., (2005) Laboratory evaluation of evaporative drying from surface deposited tailings at the Bulyanhulu gold mine. In: *58th Canadian Geotechnical Conference*, Saskatoon, Canada.
- Simms, P., Grabinsky, M.W. and Zhan, J., (2007) Modelling evaporation of paste tailings from the Bulyanhulu mine. *Canadian Geotechnical Journal*, 44, 1417-1432.
- Simms, P., Grabinsky, M.W., Zhan, J. and Martin, V., (2008) Modelling evaporation and unsaturated flow in surface deposited paste tailings. In: *Réunion annuelle conjointe de l'AGC - AMC - SEG - SGA*, Québec City, Canada.
- Wunderly, M.D., Blowes, D.W., Frind, E.O. and Ptacek, C.J., (1996) Sulfide mineral oxidation and subsequent reactive transport of oxidation products in mine tailings impoundments: A numerical model. *Water resources research*, 30, 3173-3187.

## Chapitre VIII : Conclusion générale

### **VIII.1. Sommaire**

L'industrie minière est toujours à la recherche de solutions innovantes pour gérer ses rejets dans le respect des contraintes environnementales. La technique du dépôt de pâte en surface (DPS) pourrait être une alternative avantageuse aux parcs à résidus miniers « classiques » pour la gestion des résidus de concentrateurs en surface. Bien que la technique des DPS soit déjà utilisée avec succès ou en projet dans plusieurs exploitations minières, on connaît peu de choses sur les différents paramètres pouvant affecter leur comportement environnemental à long terme. La technique des DPS consiste à retirer une partie de l'eau des résidus de concentrateur (par des processus d'épaississement et de filtration) et à les transporter par pompage et les déposer sous forme de pâte. Il n'y a alors, théoriquement, plus d'eau libre. La finalité est de créer un dépôt autoportant qui ne nécessite pas la construction, et l'entretien, d'importantes digues de retenue. Cela permet aussi de récupérer une partie plus importante de l'eau qui peut être réutilisée comme eau de procédé.

L'objectif de cette présente thèse était d'étudier le comportement environnemental de résidus de concentrateurs stockés en utilisant la méthode des DPS. Plus particulièrement, nous avons étudié la possibilité d'améliorer les propriétés environnementales des DPS avec l'ajout de faibles quantités de ciment. Pour répondre à cette question, nous avons effectués des tests en colonnes, ensuite utilisé un modèle physique instrumenté ainsi que des outils de modélisation numérique. Les résultats de ces travaux sont résumés ci-dessous.

## ***VIII.2. Résumé des principaux chapitres de la thèse***

### *Chapitre 3*

Ce chapitre présente une étude préliminaire qui consiste à tester un modèle physique de lixiviation instrumenté. Le modèle est composé d'une boîte en Lexan de 200 cm (longueur) x 50 cm (largeur) x 100 cm (hauteur) équipé d'une plaque drainante, recouverte d'un géotextile, à la base. Le modèle est aussi équipé de sondes RDT (réflectométrie dans le domaine du temps) pour suivre la teneur en eau et de tensiomètres pour mesurer la succion matricielle. Pour cette étude, le modèle a été rempli avec 7 couches de pâte cimentée (2 % de ciment) à base de résidus de la mine Doyon (Québec), et a été arrosé après 7 jours et 20 mois de curage. Le modèle a ensuite été démantelé pour que la pâte soit analysée.

Il a été observé que la teneur en eau après un arrosage décroît plus rapidement après 20 mois de vieillissement de la pâte qu'après 7 jours. De plus, les formes des profils de teneur en eau sont assez distinctes dans ces deux cas. Les trois couches supérieures ont un diamètre seuil (threshold diameter), mesuré par porosimétrie au mercure, plus grand que les couches inférieures, et la nano porosité est presque inexistante dans les deux couches supérieures. Cela semble indiquer une perte de ciment dans les couches supérieures. Une croûte plus riche en S et Ca que le reste du remblai a été observée au dessus de chaque couche de pâte. Il est à noter que les résidus utilisés pour cette étude n'ont pas un comportement typique des mines polymétalliques d'Abitibi.

### *Chapitre 4*

Le chapitre 4 présente les résultats de tests de lixiviation en colonnes. Neuf colonnes ont été préparées. Chaque colonne contient 9 couches de pâte préparées avec des résidus sulfureux issus de la mine LaRonde (Québec) (30.3 % de soufre) et du ciment de type CP10. Chaque colonne correspondait à une configuration de dépôt : non cimenté, uniformément cimenté (à 0.5 et 1% dans toutes les couches) et enfin avec intercalations de couches cimentés (à 0.5, 1 et 2%). Pour une contrainte économique

dictée par le prix du ciment, la proportion totale de ciment dans une colonne était de 1% au maximum. Ces colonnes ont été arrosées pendant 30 semaines avec 500 ml/semaine. Les lixiviats ont été récoltés pour être analysés.

Les résultats montrent que l'ajout de ces faibles quantités de ciment peut fortement modifier les propriétés hydrogéochimiques de la pâte. L'ajout de couches contenant 2% de ciment intercalées entre des couches non cimentées (configuration L2) a permis de maintenir le pH à la neutralité pendant les 30 semaines de l'expérience et de réduire considérablement la quantité de lixiviat récolté en bas de la colonne. La configuration B2 (les 2 couches du bas sont cimentées) a permis de réduire très fortement le drainage, si bien qu'il n'a pas été possible de collecter de lixiviat après le 10<sup>ème</sup> cycle et donc de suivre l'évolution du pH. Cependant, certaines configurations ont données des mauvais résultats (plus d'acidité et de métaux en solution) que la colonne référence non cimentée : ce fut le cas des configurations C1 (1% de ciment dans toutes les couches) et L1 (couches contenant 1% de ciment intercalées entre des couches non cimentées).

### Chapitre 5

Ce chapitre présente le démantèlement de certaines colonnes présentées au chapitre 4 et l'analyse des échantillons solides collectés dans ces colonnes qui seront comparés à des échantillons non altérés (après 28 jours de curage)

Les tests de porosité montrent que la taille des pores de la pâte est sensiblement la même pour les échantillons non altérés contenant 0, 0.5 et 1 % ; celle des échantillons de pâte contenant 2% de ciment est plus petite. Trois catégories de discontinuités ont été observées dans les colonnes : (i) les fentes de dessiccations, (ii) les interfaces entre les couches (entre 2 couches cimentés ou entre une couche cimentée et une couche non cimentée) et (iii) fracturation secondaire liée à l'attaque sulfatique. L'ensemble de ces discontinuités forme un réseau d'oxydation préférentiel. Les fractures secondaires étaient particulièrement fréquentes dans les couches cimentées, spécialement celles contenant 1% de ciment.

## Chapitre 6

Le chapitre 6 présente une étude réalisée avec le modèle physique présenté au chapitre 3. Neuf couches de pâte d'un rejet contenant 6% de soufre (mélange de résidus des concentrateurs des mines LaRonde et Copper-Rand (Québec)) ont été déposées dans le modèle physique, 2% de ciment Portland type 10 ont été ajoutés dans les deux couches inférieures. Le programme expérimental comportait trois phases : (i) dépôt de la pâte, (ii) arrosage de la pâte (à raison de 20 L toutes les 4 semaines) et (iii) prélèvement de carottes pour analyses. Pendant les phases (i) et (ii), la teneur en eau était suivie dans chaque couche de pâte. Les eaux de drainage des couches déposées et les lixiviats récoltés après chaque arrosage furent analysés.

Les résultats montrent que le pH du lixiviat reste stable pendant la durée de l'étude, bien que la partie supérieure du dépôt présente d'importants signes d'oxydation. La désaturation des couches de pâte non cimentées n'évolue pas au fur et à mesure des arrosages, ce qui n'est pas le cas des couches cimentées. En effet, la teneur en eau résiduelle dans les couches cimentées à la fin de chaque période de séchage est de plus en plus faible au cours des arrosages. Les fentes de dessiccation se referment après chaque arrosage et se rouvrent au même emplacement mais l'indice CIF (crack intensity factor : pourcentage de surface fracturée sur surface totale) diminue fortement au cours des six premiers arrosages. Les interfaces entre les couches ne sont pas ici oxydées ni même distinguables. On observe cependant une fracturation secondaire, le long desquelles une altération est visible, mais les carottes n'ont pas permis de déterminer si on les observe préférentiellement dans les couches cimentées.

## Chapitre 7

Ce chapitre présente une discussion sur la modélisation numérique des DPS et des essais de modélisation hydrogéochimique qui tiennent compte de l'effet de la fracturation sur l'oxydation des sulfures et donc sur la formation de DMA.

Les principales difficultés spécifiques à la modélisation du comportement environnemental des DPS sont les suivants : (i) prises en compte des différents types de discontinuités, (ii) prise en compte des éventuels ajouts de liants hydrauliques, (iii) évolutivité des matériaux dans le temps et (iv) formation d'une croûte de sel au dessus du dépôt.

Après diverses tentatives, les modélisations hydrogéochimiques ont été effectuées avec le model POLYMIN qui a été modifié spécifiquement pour l'adapter à la problématique de ce travail, notamment pour tenir compte de l'impact des différentes discontinuités dans l'oxydation des sulfures. Les résultats montrent entre autres que les fractures jouent un rôle très important dans la création de DMA.

#### ***VIII.4. Synthèse des résultats***

L'objectif de cette présente thèse était d'étudier le comportement environnemental des DPS et de voir s'il est possible de l'améliorer avec l'ajout de faibles quantités de liant. Il est important de préciser que ces travaux ont été effectués en laboratoire, dans un environnement contrôlé (la température était de  $21,5^{\circ}\text{C} \pm 1$ , et l'humidité relative dans l'air de  $32\% \pm 2$ ). Nous n'avons pas étudié les effets des conditions météorologiques dans le cadre ce présent travail.

Parmi la multitude de résultats obtenus, certains étaient inattendus : nous avons notamment observé que l'ajout de ciment pouvait dans certains cas engendrer de plus mauvais résultat d'un point de vue environnemental que de ne pas ajouter de ciment dans la pâte. Avec les résidus Laronde, l'ajout de 1% de ciment (configuration C1 et L1 des tests en colonnes) a donné de très mauvais résultats, alors que l'intercalation de couches contenant 2% de ciment s'est avérée très positive (configurations L2 et B2 des tests en colonnes). Ces observations semblent difficiles à expliquer à première vue.

A la vue des différents résultats et observations présentés dans cette thèse, nous pouvons tenter d'expliquer qualitativement l'effet de l'ajout d'une faible quantité de

ciment sur la microstructure, et donc sur les propriétés environnementales des DPS. Comme nous l'avons observé, l'ajout d'une très faible quantité de ciment suffit à réduire très fortement le tassement, mais pour de faibles quantités de ciment (2% et moins), la porosité augmente avec l'ajout de ciment, contrairement à ce qui est observé pour des résidus en pâte avec de plus fortes teneurs en ciment. Nous pouvons aussi dire que si l'ajout de ciment permet d'améliorer la cohésion de la pâte, il lui fait perdre ces « propriétés cicatrisantes » (les fractures une fois ouvertes ne peuvent plus se refermer réellement, exposant alors de nouvelles surfaces à l'oxydation). L'ajout de ciment peut aussi mener à des phénomènes d'attaques sulfatiques (précipitation d'étringite) qui contribuent à la détérioration de la microstructure du matériau.

Dans le cas de notre résidu Laronde, on peut imaginer que l'ajout de 1% de ciment à permis de « durcir » la pâte suffisamment pour lui faire perdre ses propriétés cicatrisantes, mais n'apporte pas encore assez de cohésion pour lutter contre la formation de fracturation secondaire (causée par l'attaque sulfatique). Cela pourrait expliquer le fait que les échantillons de pâte contenant 1% de ciment (dans les configurations C1 et L1) présentaient beaucoup plus de fractures que les autres.

Ces travaux montrent que les différentes discontinuités observées (fentes de dessiccation, interfaces entre les couches et fracturation secondaire) peuvent avoir un impact très important sur le comportement environnemental d'un DPS. Une meilleure compréhension de ces discontinuités (notamment la formation de la fracturation secondaire et l'évolution des fentes de dessiccation) semble être un point clef pour pouvoir prédire à long terme le comportement environnemental d'un DPS.

A la vue de ces résultats nous pouvons maintenant tenter de répondre à la question suivante : « *que faut-il conseiller aux opérateurs miniers qui veulent utiliser la technique des DPS?* ».

La première observation est que la technique des DPS sans ciment ne permet pas de lutter directement contre le DMA ; cependant cette technique peut être utile indirectement pour lutter contre le DMA en favorisant la restauration du site.



Dans un climat très sec où il est vain de vouloir garder les résidus saturés l'ajout de ciment ne devrait pas être une technique très utile. Dans un climat humide, nous pouvons dire, à la vue de ces résultats, que l'ajout de couches de pâte cimentées intercalées entre des couches non cimentées, pourrait donner de bons résultats pour limiter la formation de DMA. Cependant, chaque résidu étant différent il est important d'effectuer des études préliminaires pour déterminer la quantité optimale de ciment à ajouter.

Avant d'utiliser la technique du DPS avec ajout de ciment dans un climat froid, comme au Québec, il serait important de connaître l'impact potentiel des cycles de gel/dégel sur l'intégrité physique de la pâte.

### ***VIII.5. Dernières remarques***

Ces travaux montrent que la méthode des dépôts de pâte en surface combinée à des ajouts de faible quantité de ciment peut aider à limiter la formation de DMA. Cependant une mauvaise utilisation du ciment peut engendrer plus de drainage minier acide que le fait de ne pas en rajouter.

Les différents résultats expérimentaux présentés dans cette thèse sont issus de tests en laboratoire. Il est donc, pour le moment, encore imprudent de vouloir les extrapoler à l'échelle du terrain sans une bonne compréhension des mécanismes physico-chimiques mis en jeu. Les problèmes liés au changement d'échelle constituent un thème récurrent en géotechnique. De plus, chaque résidu minier possède des caractéristiques physiques et chimiques différentes qui peuvent mener à différents comportements géotechniques et environnementaux. Il est donc aussi risqué de vouloir extrapoler les résultats obtenus avec un résidu, à un autre résidu.

Suite à cette étude, nous proposons plusieurs pistes de recherche. L'essai en modèle physique a été poursuivi et les résultats qui en seront issus livreront d'autres informations sur le comportement environnemental à long terme des DPS. Par ailleurs, il serait important de comprendre les paramètres les plus propices à

l'apparition de fracturation secondaire. On pourrait, par exemple effectuer une étude paramétrique avec différents résidus (contenant différentes teneurs en sulfure) et différentes teneurs en liants hydrauliques. On pourrait aussi penser à utiliser d'autres amendements que les liants hydrauliques, afin de ne pas perdre les effets « cicatrisant » de la pâte, et pour éviter la fracturation. Il serait aussi intéressant d'effectuer des tests à l'échelle du terrain pour compléter cette étude.

## Annexe A : Comparaison des sondes RTD et Echo dans les rejets sulfureux.

Cette annexe présente les essais de calibration d'une sonde RTD (réflectométrie dans le domaine du temps) « coated » de 20 cm, fabriqués par Soilmoisture Equipment Corp, et d'une sonde ECH<sub>2</sub>O EC-20, fabriquées pas Decagon Devices (toute deux destinées à mesurer les teneurs en eau volumiques) dans deux résidus miniers sulfureux : l'un contenant 3 % de soufre (résidu A) et l'autre 30 % (résidu B).



Figure A.1. Photographies (a) des sondes ECH<sub>2</sub>O, (b) des RTD « coated » et (c) du boîtier Trase d'acquisition de données pour la RTD.

Des mesures ont été effectuées dans chacun de ces résidus pour divers teneurs en eau. Après chaque mesure, des prélèvements de volume connus ont été effectués (en triplicatas). L'échantillon ainsi récolté est pesé, mis à l'étuve puis repesé 48h plus

tard. À l'aide des relations poids-volumes, on peut alors calculer la teneur en eau volumique de l'échantillon.

La Figure A.2 montre la courbe de calibration des 2 sondes dans le résidu A (3% de soufre). Les résultats de la sonde RTD sont légèrement sous évalués et ceux de la sonde EC-20 légèrement surévalués. Cependant, les résultats de la sonde RTD montrent une évolution linéaire.

Pour le résidu B (Figure A.3), les résultats sont très sur évalués pour les deux sondes. Cependant, la pente de la droite obtenue par régression linéaire pour la sonde EC-20 est très faible, ce qui rend la correction des valeurs très peu fiable, ce qui n'est pas le cas des TDR.

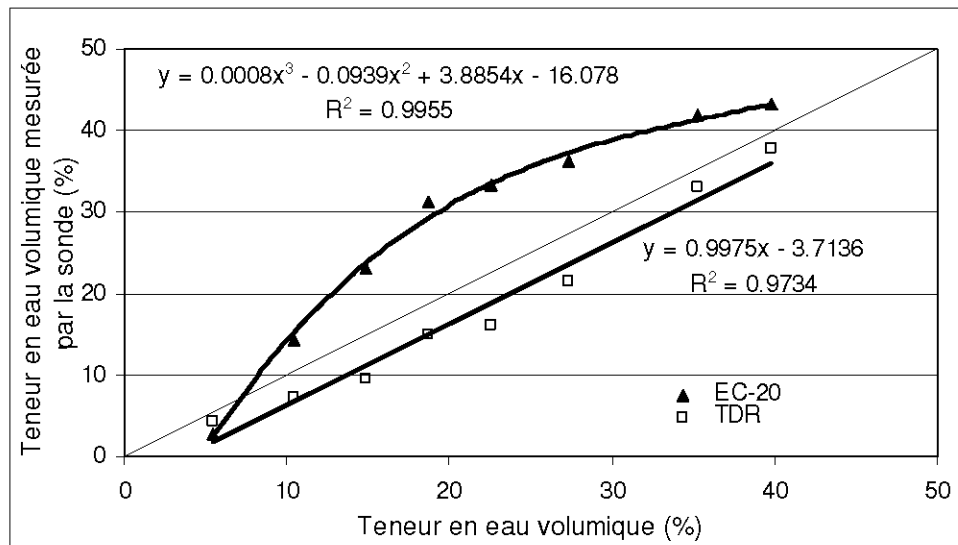


Figure A.2. Graphique montrant la teneur en eau mesurée par la sonde EC-20 et TDR en fonction de la teneur en eau mesurée par prélèvement volumique et pesées, pour le résidu A.

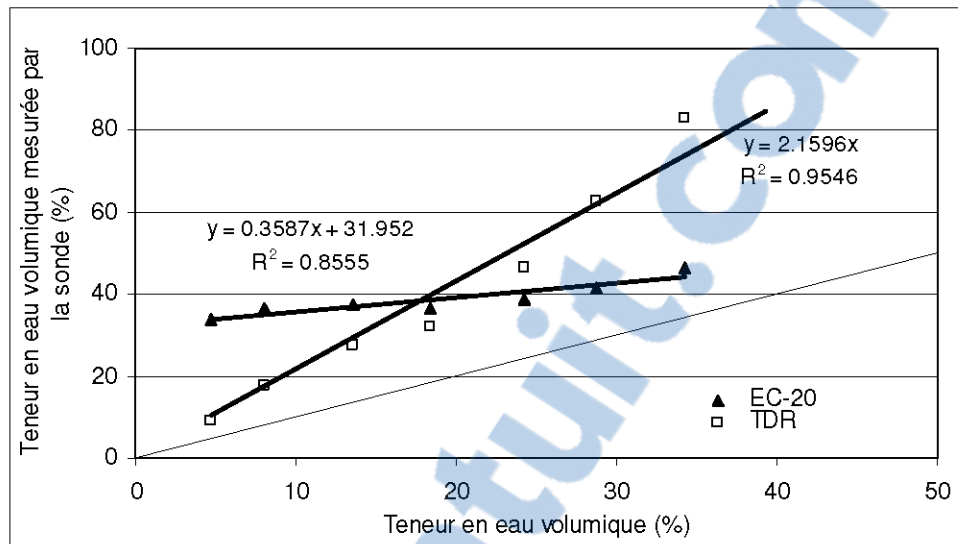


Figure A.3. Graphique montrant la teneur en eau mesurée par les sondes EC-20 et TDR en fonction de la teneur en eau mesurée par prélèvement volumique et pesées, pour le résidu B.

Ces résultats confirment l'influence des minéraux sulfureux sur ces deux méthodes indirectes d'évaluation de la teneur en eau volumique. Il faut donc obligatoirement procéder à un calibrage pour chaque matériau lorsque l'on planifie les utiliser sur des rejets miniers sulfureux. Aussi, il faut rappeler que la contamination éventuelle de l'eau peut affecter la courbe de calibration.

## **Annexe B : Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels<sup>†</sup>**

### **RÉSUMÉ**

Ce papier présente une synthèse sur les principaux mécanismes physico-chimiques responsables de la rétention des métaux lourds dans les solides. À partir de ces mécanismes, nous présenterons diverses méthodes de stabilisation des métaux lourds dans les sols contaminés, ainsi que la stabilisation par les liants hydrauliques des rejets industriels riches en métaux lourds. Le cas particulier des rejets de concentrateurs miniers sera aussi abordé. Dans cet article, nous nous intéresserons plus particulièrement aux éléments suivants : As, Cd, Cr, Cu Hg, Pb, Zn.

### **ABSTRACT**

This paper presents a review of the main physico-chemical mechanisms responsible for heavy metals retention in solids. From this, various heavy metals stabilization methods for contaminated soils, as well as stabilization of industrial wastes using binder will be introduced. The particular case of mine tailings will be also addressed.

---

<sup>†</sup> Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Belem, T., Mbonimpa, M., (2007) Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *Vertigo*, vol7no2.

## 1. Introduction

Bien que le terme « métaux lourds » soit abondamment utilisé, et ce même dans la littérature scientifique, il n'a pas de réelle définition scientifique ou juridique unanimement reconnue. Dans un article intitulé "*Heavy metals*"-a meaningless term? (« Métaux lourds » - un terme sans signification ?), Duffus (2002) recense les diverses utilisations du terme métal lourd : certains auteurs définissent les métaux lourds selon leur densité minimum (de 3,5 à 6 g/cm<sup>3</sup>) ; d'autres en fonction de leur masse atomique ou de leur numéro atomique. Le terme métal lourd impliquant une notion de toxicité, il est souvent utilisé pour l'arsenic (métalloïde) ou le sélénium (non-métal). Parmi les éléments les plus couramment désignés par le terme métal lourd on retrouve : le vanadium, le chrome, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, l'arsenic, le sélénium, le plomb, le cadmium, le mercure, etc. Le terme « éléments traces » est aussi souvent utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans les solides. Dans ce texte, nous utiliserons le terme métaux lourds dans son sens usuel.

Par ailleurs, la stabilisation est définie comme le procédé qui permet de réduire le potentiel dangereux et la lixivabilité d'un matériau (déchet, sol...) en convertissant ses contaminants dans des formes moins solubles, mobiles ou toxiques. La notion de stabilisation est souvent associée à la notion de solidification ; on parle alors de stabilisation/solidification (S/S). La solidification permet de transformer un matériau en un monolithe solide ayant une bonne intégrité physique et structurellement homogène. La solidification n'implique pas forcément directement de réaction chimique entre le déchet et l'agent de solidification : cela peut être un piégeage mécanique du déchet dans le solide. De même pour la stabilisation, qui peut seulement être une modification de l'environnement (comme un changement de pH) (Conner & Hoeffner, 1998 ; Wiles, 1987). Il est important de souligner que la stabilisation n'implique pas forcément une solidification ; mais que si la solidification n'implique pas forcément de stabilisation au sens strict du terme, elle peut permettre

de réduire la lixivabilité du matériau en réduisant sa surface exposée ou en modifiant ses propriétés hydriques.

Dans cet article, nous allons décrire, dans un premier temps, les mécanismes physico-chimiques responsables de la rétention des métaux lourds dans le solide. Dans un deuxième temps, nous donnerons des exemples d'applications dans le domaine de la stabilisation des métaux lourds dans les sols contaminés ainsi que dans les déchets industriels. Nous ne parlerons ici que des méthodes de stabilisation *in situ* des contaminants, mais pas des méthodes de dépollution qui consistent à retirer les contaminants du matériau par le biais de procédés dynamiques.

## **2. Mécanismes de rétention**

Dans cette section, nous allons présenter les principaux mécanismes physico-chimiques responsables de la rétention des métaux lourds (ainsi que d'autres atomes ou molécules) dans les solides.

### *2.1 Les différents mécanismes*

La Figure B.1 (d'après Manceau *et al.* 2002) illustre les principales interactions entre un atome (ou une molécule) et un solide. Les processus physico-chimiques à l'interface solide/liquide, qui peuvent permettre le piégeage des métaux lourds, sont les suivants :

- Adsorption : phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. Certains minéraux, comme les argiles ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat. On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu :



- Adsorption physique (ou physisorption) : Elle est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type force de Van der Waals. Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière. L'adsorption physique est généralement facilement réversible (Manceau *et al.*, 2002). La faculté d'un matériau à retenir des cations par adsorption physique est appelée C.E.C. (capacité d'échange cationique).
- Adsorption chimique (ou chimisorption) : Dans ce cas, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire. Cette liaison est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée (Sigg *et al.*, 2000). On parle de complexation de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) ; ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution.
- Précipitation : C'est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides. Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxyde, de carbonates, de phosphates ou de sulfures. Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits de solubilité ( $K_s$ ) :

$$K_s = (A)^x.(B)^y \text{ (eq.1)}$$

où (A) et (B) représentent les activités des espèces dans le liquide et x et y leur stoechiométries respectives. Le solide précipite quand le produit de solubilité est dépassé.

- Substitution dans le réseau cristallin : Un atome peut se substituer à un autre dans le réseau cristallin ; sa charge et sa taille doivent alors être similaires. C'est, par exemple, le cas d'un ion métallique incorporé dans le réseau cristallin lors de sa précipitation, ou bien qui diffuse dans le solide pour combler un vide ou remplacer un atome du solide.
- Inclusion (piégeage mécanique) : Il s'agit d'impuretés piégées mécaniquement dans des pores non débouchant lors de la croissance des minéraux. Cela peut être sous forme dissoute ou solide.

Un élément métallique retenu à la surface d'un matériau (physisorption, complexation, précipitation, chimisorption) sera plus rapidement mis en solution et donc présentera davantage de risques de toxicité que s'il est inséré dans le réseau cristallin du matériau (Benard, 2003)

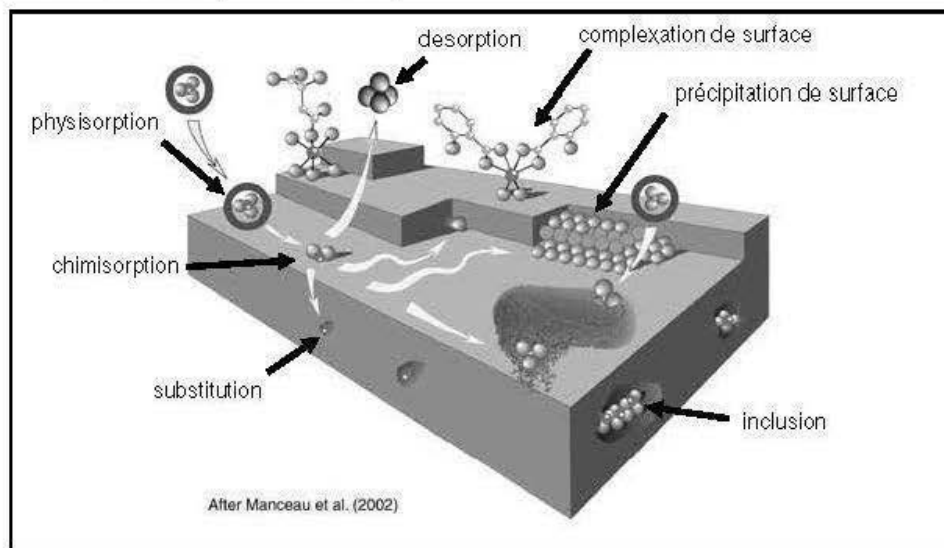


Figure B.1. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide (d'après Manceau *et al.* 2002).

## 2.2 Rôle des paramètres physico-chimiques

Le pH joue un rôle très important dans la mobilité des métaux. Un pH acide entraîne la mise en solution des sels métalliques, la mise en solution des phases de rétention,

la désorption des cations et l'adsorption des anions (Lions, 2004). La solubilité diminue donc lorsque le pH augmente, passe par un minimum, puis augmente quand l'élément se retrouve sous forme anionique. Certains métaux sont plus ou moins mobiles selon leur état d'oxydo-réduction. Par exemple, le chrome est considéré comme toxique et mobile sous sa forme Cr(VI), mais pas sous sa forme Cr(III). Les conditions d'oxydo-réduction peuvent influencer la mobilité d'un élément de trois manières différentes (Blanchard, 2000) : (i) changement du degré d'oxydation de l'élément lui-même, (ii) changement du degré d'oxydation d'éléments se liant avec l'élément lui-même pour former un complexe et (iii) formation ou dissolution de phases porteuses de l'élément trace (ex : hydroxyde). Entre 10 et 30°C, la température n'a qu'un effet direct négligeable sur la mobilité des métaux (Serpaud *et al.*, 1994). Mais, en présence de matière organique, elle peut avoir un rôle indirect, par exemple en augmentant sa dégradation, ce qui peut produire des substances acides et complexantes (Lions, 2004). Elle peut aussi jouer sur l'activité bactérienne. L'action des micro-organismes peut aller dans le sens de la solubilisation (production d'acide et de composés complexants etc.) ou de l'insolubilisation (formation de sulfures métalliques insolubles, bioaccumulation et biosorption par les micro-organismes) des métaux lourds. L'effet de compétition sur les sites de surface entre métaux ou entre métaux et cations majeurs peut aussi jouer un rôle important. Par exemple, il a été mis en évidence que la présence de calcium réduit fortement la rétention du fer et du manganèse sur les zéolites (Jacobs et Waite, 2004).

### **3. Cas des sols contaminés**

#### *3.1 Comportement des métaux lourds dans les sols, rôle des principaux constituants du sol*

Le comportement des métaux lourds dans les sols dépend fortement de la nature et de la proportion des différents composants de ce sol. Les principaux composants du sol pouvant influencer la rétention des métaux sont décrits ci-après :

Les argiles sont des silicates, en général d'aluminium, plus ou moins hydratés, qui présentent une structure feuilletée (phyllosilicates), ou bien fibreuse (comme la sépiolite ou la palygorskite). Il existe trois grandes familles d'argile que l'on classe selon le nombre de couches tétraédriques et octaédriques qui constituent leurs feuillets. Les interstices entre les feuillets peuvent contenir des molécules d'eau ou des ions. Les minéraux argileux possèdent de grandes surfaces spécifiques (jusqu'à 800 m<sup>2</sup>/g) et de grandes capacités d'échange cationique. Les argiles peuvent donc retenir une importante quantité de métaux lourds par adsorption. La dissolution des carbonates joue un rôle important dans le contrôle du pH du sol. Une forte teneur en carbonate relève le pH du sol. Les carbonates peuvent incorporer des cations métalliques dans leur maille cristalline (Bourg, 1988). La silice est abondamment présente dans les sols sous forme cristalline ou amorphe. Des groupements hydroxyles de surface se forment par hydratation, cela permet l'adsorption de cations métalliques (Bourg, 1983). Sous sa forme cristalline, la silice possède une faible surface qui limite fortement son rôle dans les capacités de rétention des métaux du sol. Étant de bons adsorbants, les différents oxydes et hydroxydes métalliques présents dans les sols (fer, aluminium, manganèse, etc.) jouent aussi un rôle important dans la rétention des ions métalliques. La quantité d'ions ainsi adsorbés dépend fortement du pH du milieu. Les principaux oxydes de fer présents dans les sols sont : l'hématite, la maghémite, la goéthite, la lepidocrocite et la ferrihydrite (Blanchard, 2000). Le principal oxyde d'aluminium présent dans les sols est la gibbsite ; on peut aussi retrouver la boémite et la nordstrandite. Bien que plus rares, les oxydes de manganèse jouent un rôle important car ils possèdent une affinité particulière pour certains métaux lourds (Cu, Zn, Ni, Pb...) qu'ils peuvent adsorber en grande quantité (Blanchard, 2000).

On peut diviser la matière organique présente dans le sol en une fraction vivante et une autre morte. La fraction vivante est composée de la faune, la microflore, les racines etc. La fraction morte est composée de débris organiques plus ou moins décomposés. La matière organique des sols possède une grande surface spécifique et

peut aussi jouer un rôle important dans le contrôle de l'acidité du sol. Les substances humiques peuvent fixer les ions métalliques par complexation. La matière organique des sols peut chimisorber efficacement les ions métalliques avec un haut degré de sélectivité, il peut alors se former de fortes liaisons ioniques ou covalentes. La force et la réversibilité de la liaison dépendent alors du ligand organique mis en jeu. Dans les sols, il existe de nombreux ligands organiques capables de se lier aux métaux lourds : carboxylique, phénolique, carbonyle, etc (McBride, 2000).

### 3.2 Exemples de méthodes de stabilisation des métaux lourds dans les sols

Comme précisé en introduction, nous ne parlerons ici que des méthodes de stabilisation *in situ*. L'utilisation des phosphates est une méthode courante pour réduire la mobilité des métaux lourds dans les sols contaminés. Elle est notamment considérée comme une méthode peu chère et très efficace pour le traitement des sols contaminés au plomb (Ruby *et al.*, 1994 ; Shi & Erickson, 2000), mais elle peut aussi être très efficace pour les autres métaux lourds. Des expériences menées dans des sols contaminés aux métaux lourds montrent qu'un ajout d'apatite permet la précipitation de minéraux phosphato-métalliques, ce qui réduit fortement la mobilité de ces métaux. Par exemple, la solubilité du plomb est contrôlée par les minéraux de la famille des pyromorphites (très peu solubles et géochimiquement stables), comme l'hydroxypyromorphite  $[Pb_5(PO_4)_3OH]$  (Chen *et al.*, 1997 ; Laperche *et al.*, 1996 ; Ma *et al.*, 1995). Cependant, une quantité trop importante de phosphate peut augmenter la mobilité de l'arsenic et relâcher du phosphore (qui est lui-même considéré comme un agent polluant) dans l'environnement. De plus, cette méthode a tendance à acidifier les sols, ce qui peut être contrebalancé par l'ajout de chaux (Basta & McGowen, 2004).

D'autres amendements permettent de retenir les métaux lourds dans les sols par adsorption. Les zéolites constituent une famille de minéraux appartenant aux alumino-silicates. Elles sont structurellement complexes ; ce sont des polymères inorganiques cristallins de formule chimique très variable. L'utilisation des zéolites

est devenue très populaire pour lutter contre la pollution des sols aux métaux lourds, mais aussi contre la pollution à l'ammoniaque, la pollution radioactive ou pour le traitement de l'eau (Shanableh & Kharabsheh, 1996). Les zéolites possèdent d'importantes surfaces spécifiques, de grandes C.E.C., et aussi une très forte sélectivité pour certains métaux lourds (Babel & Kurniwan, 2003); ces paramètres dépendent de la variété de zéolite utilisée. Les zéolites possèdent aussi un pouvoir alcalin qui peut permettre de réguler le pH du sol (García-Sánchez *et al.*, 1999 ; Lin *et al.*, 1998 ; Querol *et al.*, 2006). Les quantités de zéolite à utiliser sont très variables selon le matériau à stabiliser et les métaux ciblés, mais une étude portant sur la stabilisation du cadmium dans six sols taiwanais (Lin *et al.*, 1998) conclut que la quantité adéquate est 0,1-0,2 g/mg Cd/100g de sol. Une autre étude (Catalfamo *et al.*, 2006) conclut que 1 g de zéolite synthétisée peut adsorber de 100 à 500 mg de métaux lourds.

Les argiles sont souvent utilisées comme une alternative économique au charbon actif, pour le traitement des eaux. Mais elles peuvent aussi être utilisées comme amendement pour augmenter la C.E.C. du sol. Il existe de nombreux minéraux argileux qui peuvent être utilisés pour leur capacité à retenir les métaux lourds. Parmi les différents minéraux argileux existants, les regards se sont tournés vers la palygorskite car des symptômes de déficience en zinc ont été observés sur des plantes poussant sur des sols riches en palygorskite (Álvarez-Ayuso & García-Sánchez, 2003). Une étude a montré que ce minéral permet d'adsorber efficacement le plomb, le nickel, le chrome, et le cuivre à partir d'une solution aqueuse (Potgieter *et al.*, 2006). L'adsorption des métaux dans des solutions monométalliques se fait alors dans l'ordre d'efficacité suivant : Pb > Cr > Ni > Cu. De plus, ces capacités d'adsorption ne varient pas beaucoup avec le pH (pH testé : de 3 à 10), sauf pour le plomb qui est difficilement adsorbable à des pH inférieurs à 7. D'autres auteurs (Álvarez-Ayuso & García-Sánchez, 2003) pointent la taille des particules de palygorskite comme facteur de première importance pour ses capacités de sorption. Cette étude montre que la taille des particules peut faire varier les capacités de sorption de la palygorskite d'un

facteur supérieur à 3 pour certains métaux, les particules fines étant plus efficaces. La même étude montre à l'aide d'essais en mode cuvée et de tests de lixiviation qu'un ajout de 1 à 4% de palygorskite permet de réduire grandement la mobilité de Pb, Cu, Zn et Cd dans les sols contaminés.

Naturellement présent en petite quantité dans les sols, les oxydes métalliques peuvent être de bons adsorbants. Ils peuvent être utilisés comme amendements pour augmenter la capacité de rétention des métaux lourds d'un sol. Une première étude menée par Gupta et Tiwari (1985) montre qu'il est possible de retirer les ions Cr(VI) d'une eau usée grâce à des oxydes d'aluminium. Une autre étude compare les capacités de sorption de l'oxyde d'aluminium, de l'oxyde de fer et de la goéthite pour  $Pb^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  (Srivastana *et al.*, 1988) ; la goéthite donna de meilleurs résultats pour ces deux ions. Mais les oxydes ont surtout été utilisés pour stabiliser l'arsenic. L'oxyde de manganèse donne de bons résultats pour la sorption des ions As(III) et As(V) dans une gamme de pH de 2 à 8 (Chakravarty *et al.*, 2002). Les oxydes de fer sont aussi connus pour adsorber l'arsenic dans les sols (Jacobs *et al.*, 1970). Un sol de jardin contaminé traité avec des oxydes de fer permet de réduire de moitié la quantité d'arsenic extractable (Mench *et al.*, 1998). Une étude plus récente menée par Hartley *et al.* (2004) compare les capacités de la goéthite, de la limaille de fer ainsi que du sulfate de fer (2+) et (3+) à immobiliser l'arsenic dans trois sols contaminés. Ces additifs à base de fer ont permis de réduire la mobilité de l'arsenic ; l'ordre d'efficacité est le suivant : fer (3+) > fer (2+) > limaille > goéthite. Mais ce traitement fait aussi augmenter la mobilité des autres métaux ; cet effet indésirable est surtout visible dans les tests d'extraction et peu marqué dans les tests de lixiviation dynamique.

Les boues rouges (red mud) sont un sous produit du raffinage de la bauxite en alumine. Elles sont riches en silice et en oxydes et hydroxydes métalliques (aluminium, fer, titane...), ce qui leur confère une grande réactivité de surface (Chvedov *et al.*, 2001). La production d'une tonne d'alumine génère 1 à 2 tonnes de boue rouge selon la composition chimique et minéralogique de la bauxite. Une fois entreposées, elles deviennent un problème environnemental à cause de leur forte

alcalinité (pH = 10-12,5) (Brunori *et al.*, 2005 ; Lombi *et al.*, 2002). Les boues rouges sont de bons sorbants pour les métaux lourds ; une étude montre que ce matériau peut adsorber efficacement le plomb, le cadmium et le zinc. La quasi-totalité de ces métaux sont alors fortement liés et ils ne pourront pas être relâchés dans les conditions naturelles (Santona *et al.*, 2006). L'ajout de 2% de boue rouge dans un sol contaminé permet d'augmenter le pH du sol et de diminuer durablement l'extractabilité des métaux lourds ; les résultats montrent que l'adsorption chimique et la diffusion des métaux lourds dans les oxydes sont les principaux mécanismes mis en jeu (Lombi *et al.*, 2002).

La chaux, tout comme le MgO, peut être employée avec d'autres additifs ou seule, pour son effet alcalin. L'utilisation de MgO est très efficace dans les sols fortement contaminés. Elle permet de garder le sol à des pH de 9 à 11, minimise la solubilité des métaux qui s'y trouvent, et évite la redissolution rencontrée quand on utilise de la chaux (García *et al.*, 2004). Le rôle de la chaux vis-à-vis de la mobilité de l'arsenic est controversé. Selon certains auteurs, la chaux peut augmenter la mobilité de l'arsenic (Mench *et al.*, 2003 ; Seaman *et al.*, 2003). Selon d'autres auteurs, elle permet de diminuer la lixivibilité de l'arsenic par la formation de complexes As-Ca (Porter *et al.*, 2004).

#### **4. Cas des déchets industriels**

Bien que les méthodes de stabilisation vues dans la section 3 puissent parfois être utilisées pour des déchets industriels, la stabilisation aux liants hydrauliques est une des méthodes les plus courantes pour stabiliser et solidifier divers déchets industriels riches en métaux lourds (comme les boues métalliques).

##### *4.1 Stabilisation par liants hydrauliques*

###### *a. Généralité sur les liants*

Pour définir les différents constituants d'un ciment, nous utiliserons la notation cimentière qui est la suivante : C = CaO, S = SiO<sub>2</sub>, A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S = SO<sub>3</sub> et H = H<sub>2</sub>O.



Le ciment Portland est le liant le plus fréquemment utilisé dans beaucoup de domaines. Il est composé à plus de 97 % de clinker ainsi que de gypse. Le clinker est un produit obtenu par cuisson à haute température et broyage de roches calcaires (80 %) et argileuses (20 %). Le ciment Portland ordinaire est composé de quatre phases majeures : 40 à 60 % d'alite (silicate tricalcique -  $C_3S$ ) ; 15 à 30 % de bélite (silicate bicalcique -  $C_2S$ ) ; 5 à 15 % de céliste (aluminat tricalcique -  $C_3A$ ) ; et 5 à 15 % de ferrite (ferroaluminat tétracalcique -  $C_4AF$ ). Il existe différents types de ciments Portland.

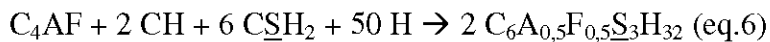
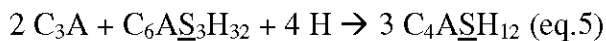
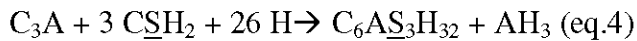
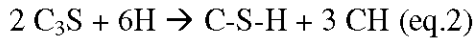
Certains sous-produits industriels possédant des propriétés hydrauliques, ou pouzzolaniques, peuvent être utilisés comme liant, alternativement au ciment Portland. Les laitiers de haut fourneau sont un sous-produit minéral du traitement du minerai de fer, qui présente des propriétés hydrauliques. Leur hydratation est plus lente que celle du ciment Portland et produit moins de portlandite (réaction pouzzolanique) ; elle dégage aussi moins de chaleur. Les laitiers possèdent une bonne résistance aux sulfates. Les cendres volantes sont des résidus de combustion provenant de centrales thermiques possédant des propriétés pouzzolaniques. Un réactif pouzzolanique peut s'hydrater en consommant de la chaux pour former des gels silico-calciques hydratés (C-S-H). Cette réaction est lente et fournit beaucoup de chaleur. L'ajout d'un réactif pouzzolanique dans le ciment permet d'améliorer sa résistance en milieu acide (Mehta, 1985). Il existe des réactifs pouzzolaniques naturels tels que des roches ou cendres volcaniques riches en silice, alumine et oxyde de fer (pouzzolanes) qui étaient déjà utilisées dans l'antiquité. Outre les cendres volantes et les laitiers, beaucoup de sous-produits industriels sont utilisés pour leurs effets pouzzolaniques tels que la fumée de silice et les cendres de balle de riz.

L'hydratation du ciment Portland a été la plus étudiée. On distingue deux mécanismes d'hydratation (Lea, 1970) :

- Dissolution des composés cimentiers en ion dans la solution, suivie de la précipitation des nouveaux composés.

- Réaction des composés cimentiers avec les précipités en phase solide.

Les principales réactions de l'hydratation peuvent être résumées par ces équations schématiques (en notation cimentière) (Lea, 1970 ; Taylor, 1990) :



Le  $C_3S$  s'hydrate pour donner du gel C-S-H et de la portlandite (eq.2). La majeure partie de l'hydratation se fait en 28 jours, mais la réaction complète peut durer 1 an. Le  $C_2S$  s'hydrate aussi pour donner du C-S-H et de la portlandite (eq.3), mais dans ce cas, il se forme moins de portlandite. En présence de gypse, le  $C_3A$  produit de l'ettringite (eq.4) ; en l'absence de gypse il produit diverses phases cristallines avec différents rapports C/A. Quand le gypse est consommé et qu'il reste encore des  $C_3A$  non hydratés, il réagit avec l'ettringite pour donner du monosulfate (eq.5). En présence de gypse, l'hydratation du  $C_4AF$  donne de l'ettringite où l'aluminium est partiellement remplacé par le fer (eq.6).

Les phases ainsi formées par un ciment Portland complètement hydraté (seul, dans des conditions normales) sont les suivantes :

- Gel C-S-H : ce sont des silicates de calcium, mal structurés et de stoechiométrie variable, ce qui les distingue des autres hydrates de ciment cristallins, tels que la portlandite (Guillon, 2004). Mais leur étude par diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence qu'il ne s'agit pas d'un matériau amorphe, car il existe quand même un ordre local sur plusieurs dizaines d'angström (Taylor, 1990). Il existe trois familles de C-S-H selon leur rapport Ca/Si ; cette composition dépend de la nature de la solution interstitielle (Damidot *et al.*, 1995). Cette phase représente 50 à 70 % de la masse totale des hydrates.

- Portlandite : ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ou CH en notation cimentière) : Ce minéral se présente sous forme de fines plaquettes hexagonales qui s'empilent en amas compacts (10 à 20 % de la masse des hydrates).
- Ettringite et monosulfate : L'ettringite ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{C}_6\text{A}\underline{\text{S}}_3\text{H}_{32}$  en notation cimentière) est le premier minéral qui apparaît lors de l'hydratation ; on parle alors d'ettringite primaire. Elle peut aussi se former post durcissement (ettringite secondaire) (Benzaazoua, 1996). Elle se présente sous forme d'aiguilles. Les monosulfates ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{C}_4\text{A}\underline{\text{S}}\text{H}_{12}$  en notation cimentière) cristallisent sous forme de plaquettes hexagonales ou de roses des sables. Leur quantité dépend de la quantité de sulfate et de  $\text{C}_3\text{A}$  disponible initialement.
- Constituants mineurs et clinker non hydraté.

Pour d'autres compositions de ciment, les proportions des phases peuvent être différentes, et d'autres phases peuvent se former comme, par exemple, la gehlénite pour les laitiers.

L'utilisation de liant hydraulique permet donc, en plus de la stabilisation, de solidifier le matériau. La stabilisation se fait par divers mécanismes :

- Piégeage mécanique : Des contaminants métalliques peuvent agir comme centre de nucléation et rester piégés dans les hydrates ainsi formés (Murat & Sadok, 1990 ; Roy *et al.*, 1992).
- Précipitation : La matrice cimentaire étant un milieu fortement alcalin, elle favorise la précipitation d'hydroxydes métalliques (Conner, 1990).
- Adsorption : Les hydrates de ciment possèdent une bonne capacité d'adsorption, et particulièrement les C-S-H (Cocke, 1990).
- Intégration dans les hydrates : Tous les hydrates peuvent intégrer des contaminants métalliques par substitution (de Al, Ca, Fe, Si, sulfates) dans le réseau cristallin. Mais les C-S-H ont, en plus, la capacité de piéger des contaminants dans leurs espaces interfoliaires (Bhatty, 1987).

### *b. Comportement des métaux lourds dans les matrices cimentaires*

Les principales interactions entre les métaux lourds et une matrice cimentaire sont décrites ci-après. Ces informations sont résumées dans le Tableau B.1.

**Arsenic :** Ses états d'oxydation sont +3 (arsénite), +5 (arséniate) et -3. Il peut former des complexes de calcium-arsénite ( $\text{Ca-AsO}_3^{3-}$ ) ce qui limite sa mobilité et augmente la prise du ciment (Gress & El Korchi, 1992). En présence d'ions As(V), l'hydratation est retardée à cause de la formation de  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ , très peu soluble, sur les particules de clinker (Yousuf *et al.*, 1998). L'arsenic est donc immobilisé efficacement quand il est oxydé sous la forme +5 (Dutré *et al.*, 1999). Des arséniates de fer (III) peuvent aussi se former (Macphee & Glasser, 1993). L'arséniate peut se substituer partiellement au sulfate dans l'ettringite (Kumarathasan & McCarthy, 1990). Les ions As(III) peuvent être adsorbés de manière significative par les C-S-H ; cette capacité d'adsorption diminue quand le ratio Ca/Si augmente (Stronach *et al.*, 1997).

**Cadmium :** Son degré d'oxydation est +2 et il peut se substituer au calcium dans les hydrates. Au cours de l'hydratation, il peut se retrouver sous forme d'hydroxyde ( $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ) qui a une très faible solubilité en milieu alcalin (Macphee & Glasser, 1993) ou sous la forme  $\text{CaCd}(\text{OH})_4$  (Cocke & Mollah, 1992).  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  peut servir de centre de nucléation pour les C-S-H. De manière générale, les ciments et les agents pouzzolaniques sont efficaces pour stabiliser le cadmium (Heimann *et al.*, 1992) mais pas le laitier (Akhter *et al.*, 1990). La présence de cadmium augmente la formation d'ettringite (Poon *et al.*, 1986).

**Chrome :** On le trouve sous les formes III et VI, la forme IV étant la plus toxique pour l'environnement. Son rôle sur la prise du ciment est encore mal cerné. Le chrome peut se substituer à l'aluminium, au calcium ou à la silice dans les hydrates ; dans les C-S-H,  $\text{CrO}_4^{5-}$  il peut se substituer à  $\text{SiO}_4^{4-}$  (Kindness *et al.*, 1994 ; Lin *et al.*, 1997). Au cours de l'hydratation, le  $\text{Cr}^{3+}$  est oxydé en  $\text{Cr}^{6+}$  (Diet, 1996 ; Fowler & Asavapisit, 1995). Pour stabiliser le chrome avec du ciment Portland, il faut donc

utiliser des agents réducteurs pour favoriser la forme +3, la forme +6 n'étant pas stabilisée avec du ciment Portland (Zamorani *et al.*, 1988). La présence de chrome augmente la formation d'ettringite (Poon *et al.*, 1986).

Cuivre : Le cuivre a un effet retardateur sur l'hydratation. Les formes  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et  $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sont produites pendant l'hydratation (Kakali *et al.*, 1998).

Mercure : On peut le retrouver sous sa forme  $\text{HgO}$  (Kakali *et al.*, 1998). Il a été observé que sa présence est souvent accompagnée de carbonates (de calcium et autres), qui se forment avec le dioxyde de carbone atmosphérique, ce qui peut affecter la structure cimentaire (Cocke, 1990 ; Cocke & Mollah, 1993 ; McWhinney *et al.*, 1990). Le mercure est efficacement immobilisé par un ciment enrichi en sulfate.

Plomb : Il est présent sous les degrés d'oxydation +2 et +4. Il peut se substituer au calcium dans les hydrates. Le plomb retarde l'hydratation des ciments, car il précipite sous forme, très peu soluble, de sulfate ou de carbonate sur la surface des silicates de calcium et d'aluminium (Cartledge & Butler, 1990 ; Cocke & Mollah, 1993 ; Cocke *et al.*, 1989 ; Fowler & Asavapisit, 1995 ; Macphee & Glasser, 1993). Cela forme une couche imperméable, qui gêne la diffusion de l'eau et par conséquent, l'hydratation. On le retrouve aussi sous les formes  $\text{PbO}$  ou  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ . Il peut également être présent sous la forme de l'ion complexe  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ , qui forme des sels plus solubles que  $\text{PbO}$  ou  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  (Cartledge & Butler, 1990). Dans des environnements très basiques, il peut se former des ions complexes pouvant contenir jusqu'à six atomes de Pb (par exemple  $[\text{Pb}_6\text{O}(\text{OH})_6]^{4+}$ ) (Cocke & Mollah, 1992).

Zinc : Le zinc (degré d'oxydation +2) est un métal amphotère.  $\text{ZnO}$  ralentit fortement l'hydratation du ciment et  $\text{Zn}^{2+}$  retarde la formation de la portlandite au début de l'hydratation (Kakali *et al.*, 1998 ; Ortego *et al.*, 1989). Il peut se substituer au calcium dans les hydrates. La présence de zinc diminue la perméabilité du ciment, probablement en favorisant la formation d'ettringite (Poon *et al.*, 1986 ; Poon *et al.*, 1985).

**Tableau B.1. Comportement de As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb et Zn dans les matrices cimentaires**

Élément	État d'oxydation	Effet sur l'hydratation	Précipitation	Substitution dans les hydrates	Notes
As	-3, +3, +5	Augmente la prise sous forme +3. Retarde l'hydratation sous forme +5.	Complexe calcium-arsénite, arséniate de calcium et de fer.	L'arséniate peut se substituer au sulfate des ettringites.	As <sup>3+</sup> peut être adsorbé de manière significative par les CSH, l'adsorption dépend du rapport Ca/si.
Cd	+2	Augmente la formation d'ettringite	Cd(OH) <sub>2</sub> , CaCd(OH) <sub>4</sub>	Peut se substituer au calcium	
Cr	+3, +6	Accélérateur ou retardateur de prise selon les auteurs. Augmente la formation d'ettringite.	Cr(OH) <sub>3</sub> , CaCrO <sub>5</sub> .3H <sub>2</sub> O	CrO <sub>4</sub> <sup>5-</sup> peut se substituer à SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> , Cr <sup>3+</sup> à Ca <sup>2+</sup> et Si <sup>4+</sup> .	
Cu	2+	Retarde l'hydratation.	Cu(OH) <sub>2</sub> , CuSiO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O		
Hg	2+		HgO		HgO souvent accompagné de carbonates.
Pb	+2, +4	Retarde l'hydratation.	Sulfate, carbonate, PbO, Pb(OH) <sub>2</sub> , ions complexes en environnement très basique (ex : [Pb <sub>6</sub> O(OH) <sub>6</sub> ] <sup>4+</sup> )	Peut se substituer au calcium.	
Zn	+2	ZnO ralentit l'hydratation, Zn <sup>+2</sup> retarde la formation de portlandite. Augmente la formation d'ettringite.	Zn(OH) <sub>2</sub> , dans des conditions très basique on peut aussi trouver Zn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> et Zn(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> .	Peut se substituer au calcium.	Zn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> et Zn(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> ne peuvent pas être adsorbés.

Dans des conditions très basiques, on peut retrouver les hydroxydes complexes  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ , qui ne peuvent alors pas être adsorbés sur les C-S-H (Cocke & Mollah, 1992 ; Pourbaix, 1963). D'autres études mettent en évidence le fait que, dans les C-S-H, le zinc ne semble pas se substituer au calcium mais plutôt être incorporé dans les espaces interfoliaires (Ziegler *et al.*, 2001a ; Ziegler *et al.*, 2001b).

## 4.2 Les rejets miniers

### a. Drainage minier acide

Parmi les différents déchets industriels, les résidus de concentrateur minier et les stériles miniers peuvent être une source importante de pollution aux métaux lourds dû au phénomène de drainage minier acide (DMA) (voir Figure B.2). Ce dernier peut être représenté par les réactions suivantes (Aubertin *et al.*, 2002) :

Minéral sulfureux +  $\text{O}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}$  → sulfate + acidité + métaux (eq.7)

Minéral sulfureux +  $\text{Fe}^{3+}$  +  $\text{H}_2\text{O}$  → sulfate + acidité + métaux (eq.8)

Carbonate + acidité → sulfate +  $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{CO}_2$  (eq.9)

Le DMA se déclenche quand des minéraux sulfureux sont exposés à l'eau et à l'air. L'oxydation libère alors de l'acidité dans le milieu, favorisant ainsi la mise en solution des métaux lourds. L'oxydation peut être directe (eq.7), ou indirecte (eq.8) quand le pH est inférieur à 3. Les carbonates se dissolvent pour neutraliser l'acidité produite (eq.9). Une fois le potentiel de neutralisation épuisé, le milieu s'acidifie et le DMA s'amplifie.

### b. Aperçu sur les méthodes de gestion des rejets miniers

Une partie des résidus miniers peut être renvoyée sous terre, sous forme de remblais cimentés hydraulique ou en pâte, pour remblayer des chantiers souterrains et servir de support de terrain. Le reste doit être entreposé en surface. Afin d'éviter la formation de drainage minier acide et donc le relargage de métaux lourds dans l'environnement, il faut empêcher l'oxydation des résidus miniers.



**Figure B.2. Drainage minier acide à proximité d'un parc à résidus miniers abandonné**

Aubertin *et al.*, (2002) distinguent cinq approches différentes pour prévenir la formation de drainage minier acide :

- Élimination de l'action des bactéries : certaines bactéries, comme *Acidithiobacillus ferrooxidans*, peuvent augmenter très fortement le taux de production du drainage minier acide. L'utilisation de bactéricide peut donc permettre de réduire temporairement la formation de DMA, mais ne peut pas permettre pour autant d'arrêter définitivement le processus.
- Conditionnement des résidus miniers : il est, par exemple, possible de retirer les sulfures du résidu par des techniques de concentration. On obtient alors un résidu non générateur d'acide et un concentré de sulfure que l'on peut retourner sous terre. Une autre technique consiste à passiver la surface des grains de sulfure en incorporant une substance qui réagit avec les sulfures et forme ainsi une couche protectrice (complexe métallique stable) qui empêche l'oxydation.
- Neutralisation : il est possible de maintenir le pH de l'eau interstitielle des résidus au dessus, ou près, de la neutralité en y ajoutant des matériaux alcalins, comme de la chaux.



- Exclusion de l'eau : une barrière étanche (géomembrane, géocomposite...) peut permettre d'empêcher les infiltrations d'eau et donc la formation de DMA ainsi que le transport d'éventuels contaminants. Cependant une telle infrastructure ne peut être mise en œuvre qu'à la fermeture du parc à résidus et peut être difficile à gérer à long terme. L'exclusion en eau est une approche plus intéressante sous des climats arides.
- Exclusion de l'oxygène : la méthode la plus courante pour gérer les résidus miniers est de les stocker dans un parc à résidus, sous une couverture aqueuse, afin de les priver d'oxygène. En effet, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau est environ 10 000 fois plus faible que celui dans l'air. Il est possible de déposer les résidus frais directement dans l'eau (dépôt subaquatique) ou bien d'envoyer les résidus après la vie de la mine. Aussi, après la fermeture du parc à résidus, il est possible de construire un recouvrement multicouche fait de matériaux naturels, dont une couche se doit de rester saturée en eau afin d'empêcher l'oxygène d'atteindre le résidu. Le stockage subaquatique et le recouvrement multicouches s'utilisent surtout en climats humides. L'utilisation de parcs à résidus nécessite, le plus souvent, la construction d'importantes digues (voir Figure B.3) ; de tels ouvrages sont coûteux à entretenir et peuvent causer des problèmes de stabilité à long terme. De nombreux incidents majeurs relatifs aux digues de parcs à résidus miniers sont recensés (W.I.S.E., 2006).

Plus récemment, la technique des résidus épaissis en pâte a été proposée comme une alternative aux parcs à résidus traditionnels. Les résidus épaissis en pâte sont obtenus en épaississant des résidus de concentrateur jusqu'à la densité voulue (en général plus de 80 % par masse de solide). Un liant peut être rajouté pour améliorer la solidification et la stabilisation des métaux lourds.



**Figure B.3. Digue de parc à résidus minier servant pour un stockage subaquatique des résidus**

On obtient un matériau ayant la consistance d'une pâte et qui peut être transporté par pompage ou par gravité, à l'aide d'un réseau de tuyauterie. Depuis une vingtaine d'années, cette technique a été principalement utilisée pour remblayer les chantiers souterrains (remblais miniers en pâte cimentés), mais elle peut aussi être utilisée pour des dépôts en surface. La pâte ainsi obtenue possède de bonnes propriétés hydriques qui lui permettent de rester saturée en eau, donc de ralentir la diffusion de l'oxygène et par conséquent la formation de DMA. La pâte étant un fluide non ségrégatif, il n'y a pas (ou très peu) d'eau libre et il n'y a donc pas besoin de digue de rétention d'eau. Elle possède aussi de bonnes capacités mécaniques qui peuvent faciliter la restauration du site.

L'hydratation du ciment dans les résidus miniers épaissis en pâte présente plusieurs différences avec une hydratation classique, telle qu'on la connaît dans les mortiers/bétons (Benzaazoua *et al.*, 2004a) :

- L'hydratation se fait dans des conditions saturées.
- Le rapport eau/ciment  $y$  est plus important ( $>5$  contre  $<0,5$  dans les mortiers/bétons).

- La précipitation y joue un rôle plus important, au détriment de l'hydratation directe du clinker. En effet, dans une première étape on observe une importante dissolution des anhydres (jusqu'à 20%), puis il y a précipitation lorsque l'eau des pores atteint la saturation.

Ces différences de processus d'hydratation peuvent impliquer des différences au niveau de la stabilisation des contaminants par les hydrates de ciment. Une étude menée par Benzaazoua *et al.* (2004b) sur la stabilité de l'arsenic dans les remblais en pâte, conclut que les ciments enrichis en chaux peuvent adéquatement y stabiliser l'arsenic sous forme d'arséniate de calcium. Cependant, on observe une augmentation de la porosité par dissolution de la portlandite. Les propriétés de rétention d'eau jouent aussi un rôle très important dans la stabilisation des contaminants inorganiques dans les remblais en pâte. Si le remblai reste saturé en eau, cela a pour effet de ralentir très fortement la diffusion de l'oxygène et donc de contenir l'oxydation des sulfures. L'ajout de liant permet de réduire la migration et donc la consommation d'oxygène, ce qui permet d'améliorer les propriétés environnementales du remblai (Ouellet *et al.*, 2006). L'importance de l'oxydation des sulfures sur la stabilité des contaminants est une différence capitale avec les autres cas de S/S.

## 5. Conclusion

Dans ce texte, nous avons présenté les différents mécanismes physico-chimiques responsables de la rétention des métaux lourds dans le solide ainsi que différentes méthodes de stabilisation des métaux lourds dans les sols contaminés et les déchets industriels. D'autres méthodes permettent de retirer les contaminants du matériau à traiter, mais ces méthodes sont généralement plus coûteuses. Les résidus miniers sont une importante source de pollution aux métaux lourds, surtout s'ils sont générateurs de drainage minier acide. Les techniques utilisées pour les stabiliser diffèrent des techniques utilisées pour les sols ou les déchets industriels : on cherche principalement à éviter l'oxydation des sulfures. Cependant certaines méthodes,

comme l'utilisation de phosphates, peuvent aussi être utilisées pour stabiliser les métaux lourds dans des anciens parcs à résidus miniers.

### **Bibliographie**

- Akhter, H., Butler, L.G., Branz, S., Cartledge, F.K., Tittlebaum, M.E., (1990) Immobilization of As, Cd, Cr, and Pb- containing soils by using cement or pozzolanic fixing agents. *Journal of hazardous materials*, 24, 596-614.
- Álvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A., (2003) Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils. *Environmental pollution*, 125, 337-344.
- Aubertin, M., Bussière, B., Bernier, L., (2002) Environnement et gestion des rejets miniers - Manuel sur cédérom. Presses internationales Polytechnique.
- Babel, S., Kurniawan, T.A., (2003) Low-cost adsorbent for heavy metal uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, B97, 219-243.
- Basta, N.T., McGowen, S.L., (2004) Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Environmental pollution*, 127, 73-82.
- Benard, A., (2003) Le plomb et le chrome dans les ciments: Spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation, *Thèse de doctorat*, Université de droit, d'économie et des sciences de Marseille. France, 296p
- Benzaazoua, M., (1996) Caractérisation physico-chimique et minéralogique de produits miniers sulfurés en vue de la réduction de leur toxicité et de leur valorisation, *Thèse de doctorat*, Institut national polytechnique de Lorraine. France, 267p.
- Benzaazoua, M., Fall, M., Belem, T., (2004a) A contribution to understanding the hardening process of cemented pastefill. *Minerals engineering*, 17, 141-152.
- Benzaazoua, M., Marion, P., Picquet, I., Bussière, B., (2004b) The use of paste fill as a solidification and stabilization process for the control of acid mine drainage. *Minerals engineering*, 17, 233-243.

- Bhatty, M.S.Y., (1987) Fixation of metallic ions in Portland cement, *Proceedings of the 4<sup>th</sup> National conference on hazardous waste and hazardous materials*, pp. 140-145. Washington DC, États-unis.
- Blanchard, C., (2000) Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués, *Thèse de doctorat*, Institut national des sciences appliquées de Lyon. France, 301p.
- Bourg, A.C.M., (1983) Modélisation du comportement des métaux traces à l'interface solide - liquide dans les systèmes aquatiques, *Thèse de doctorat*, Université Bordeaux 1. France, 171 p.
- Bourg, A.C.M., (1988) Metal in aquatic and terrestrial systems: sorption, speciation, and mobilisation. In: W. Salmons, U. Forstener (éditeur.), *Chemistry and biology of solid waste*, pp. 3-30. Springer Verlag, New York.
- Brunori, C., Cremisini, C., Massanisso, P., Pinto, V., Torricelli, L., (2005) Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. *Journal of hazardous materials*, B117, 55-63.
- Cartledge, F.K., Butler, L.G., (1990) Immobilisation mechanisms in solidification/stabilization of Cd and Pb salts using Portland cement fixing agents. *Environmental science and technology*, 24, 867-873.
- Catalfamo, P., Arrigo, I., Primerano, P., Corigliano, F., (2006) Efficiency of a zeolitized pumice waste as a low cost heavy metal adsorbent. *Journal of hazardous materials*, 134, 140-143.
- Chakravarty, S., Dureja, V., Bhattacharjee, G., Maity, S., Bhattacharjee, S., (2002) Removal of arsenic from groundwater using low cost ferruginous manganese ore. *Water research*, 36, 625-632.
- Chen, X., Wright, J.V., Conca, J.L., Peurrung, L.M., (1997) Evaluation of heavy metal remediation using mineral apatite. *Water air soil pollution*, 98, 57-78.
- Chvedov, D., Ostap, S., Le, T., (2001) Surface properties of red mud particles from potentiometric titration. *Colloids and surfaces*, A 182, 131-141.

- Cocke, D.L., (1990) The binding chemistry and leaching mechanism of hazardous substances in cementitious solidification/stabilization systems. *Journal of hazardous materials*, 24, 231-253.
- Cocke, D.L., Mollah, M.Y.A., (1992) The chemistry and microstructure of solidified waste forms. In: R.D. Spence (Ed.), *Chemistry and microstructure of solidified waste forms* (Ed. by R.D. Spence), pp. 1-39. Lewis.
- Cocke, D.L., Mollah, M.Y.A., (1993) The chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidification/stabilization systems. In: R.D. Spence (Ed.), *Chemistry and microstructure of solidified waste forms* (Ed. by R.D. Spence), pp. 187-242. Lewis.
- Cocke, D.L., Ortego, J.D., McWhinney, H.G., Lee, K., Shulka, S., (1989) A model for lead retardation of cement setting. *Cement and concrete research*, 19, 156-159.
- Conner, J.R., (1990) *Chemical fixation and solidification of hazardous wastes*. Van Nostrand Reinhold, New York. 692p.
- Conner, J.R., Hoeffner, S.L., (1998) The history of stabilization/solidification technology. *Critical reviews in environmental science and technology*, 28, 325-396.
- Damidot, D., Nonat, A., Barret, P., Bertrandie, D., Zanni, H., Rassem, R., (1995) C<sub>3</sub>S Hydration in diluted and stirred suspensions. NMR study of C-S-H precipitated during the two kinetics steps. *Advances in cement research*, 7, 1-8.
- Diet, J.N., (1996) Stabilisation/solidification des déchets: perturbation de l'hydratation du ciment Portland par les substances contenues dans les boues d'hydroxydes métalliques, *Thèse de doctorat*, INSA Lyon. France, 170p.
- Duffus, J.H., (2002) "Heavy metals"-A meaningless term? *Pure and applied chemistry*, 74, 793-807.
- Dutré, V., Vandecasteele, C., Opdenaker, S., (1999) Oxidation of arsenic bearing fly ash As pretreatment before solidification. *Journal of hazardous materials*, B68, 205-215.

- Fowler, G.D., Asavapisit, S., (1995) A study of the chemical effect of metal hydroxides upon cement hydration reaction. In: *International congress on wastes solidification-stabilization processes*, Nancy, France.
- García-Sánchez, A., Alastuey, A., Querol, X., (1999) Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. *Science of the total environment*, 242, 179-188.
- García, M.A., Chimenos, J.M., Fernández, A.I., Miralles, L., Segarra, M., Espeill, F., (2004) Low-grade MgO used stabilize heavy metals in highly contaminated soils. *Chemosphere*, 56, 481-491.
- Gress, D.L., El Korchi, T., (1992) Microstructural characterisation of cement-solidified heavy metal wastes. In: R.D. Spense (Ed.), *Chemistry and microstructure of solidified waste forms* (Ed. by R.D. Spense), pp. 169-185. Lewis.
- Guillon, E., (2004) Durabilité des matériaux cimentaires - Modélisation de l'influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles, *Thèse de doctorat*. École normale supérieure de Cachan. France, 176p.
- Gupta, D.C., Tiwari, U.C., (1985) Aluminium oxide as adsorbent for removal of hexavalent chromium from aqueous waste. *Indian journal of environmental health*, 27, 205-215.
- Hartley, W., Edwards, R., Lepp, N.W., (2004) Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environmental pollution*, 131, 495-504.
- Heimann, R.B., Conrad, D., Florence, L.Z., Neuwirth, M., Ivey, D.G., Mikula, R.J., Lam, W.W., (1992) Leaching of simulated heavy metal waste stabilized/solidified in different cement matrices. *Journal of hazardous materials*, 31, 39-57.
- Jacobs, L.W., Syere, J.K., Keeney, D.R., (1970) Arsenic sorption by soils. *Soil science society america proceedings*, 34, 750-754.

- Jacobs, P.H., Waite, T.D., (2004) The role of aqueous iron (II) and manganese (II) in sub-aqueous active barrier systems containing natural clinoptilolite. *Chemosphere*, 54, 313-324.
- Kakali, G., Tsivilis, S., Tsialtas, A., (1998) Hydratation of ordinary Portland cements made from raw mix containing transition elements oxides. *Cement and concrete research*, 28, 335-340.
- Kindness, A., Marcias, A., Glasser, F.P., (1994) Immobilization of chromium in cement matrices. *Waste management*, 14, 3-11.
- Kumarathasan, P., McCarthy, G.J., (1990) Oxyanion substitution ettringites: Synthesis and characterisation and their potential role in immobilisation of As, B, Cr Se and V. *Materials research society symposium proceedings*, 178, 83-103.
- Laperche, V., Traina, S.J., Gaddam, P., Logan, T.J., (1996) chemical and mineralogical characterization of Pb in a contaminated soil: Reaction with synthetic apatite. *Environmental science and technology*, 30, 3321-3326.
- Lea, F.M., (1970) *The chemistry of cement and concrete*. Edward Arnold Ltd, London. 1092p.
- Lin, C.F., Lo, S.S., Lin, H.W., Lee, Y., (1998) stabilization of cadmium contaminated soils using synthesised zeolite. *Journal of hazardous materials*, 60, 217-226.
- Lin, C.S., Chen, J.N., Lin, C.C., (1997) An NMR, XRD and EDS study of solidification/stabilization of chromium with Portland cement and C<sub>3</sub>S. *Journal of hazardous materials*, 56, 21-34.
- Lions, J., (2004) Étude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, études in situ et modélisation, *Thèse de doctorat*. École Nationale Supérieure des Mines de Paris. France 248p.
- Lombi, E., Zhao, F.-J., Zhang, G., Sun, B., Filtz, W., Zhang, H., McGrath, S.P., (2002) In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment. *Environmental pollution*, 118, 435-443.



- Ma, Q.Y., Logan, T.J., Traina, S.J., (1995) Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks. *Environmental science and technology*, 29, 1118-1126.
- Macphee, D.E., Glasser, F.P., (1993) Immobilization science of cement systems. *MRS bulletin*, March 1993, 66-71.
- Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N., (2002) Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America*, 49, 341-428.
- McBride, M.B., (2000) Chemisorption and precipitation Reactions. In: M.E. Summer (éditeur), *Handbook of soil science*, B265-B303. CRC Press LLC, Boca Raton.
- McWhinney, H.G., Cocke, D.L., Balke, K., Ortego, J.D., (1990) An investigation of mercury solidification and stabilization in Portland cement using x-ray photoelectron spectroscopy and energy dispersive spectroscopy. *Cement and concrete research*, 20, 79-91.
- Mehta, P.K., (1985) Studies on chemical resistance of low water/cement ratio concretes. *Cement and concrete research*, 14, 969-978.
- Mench, M., Bussiere, M., Boisson, J., Castaing, E., Vangronsveld, J., Ruttents, A., De Koe, T., Bleeker, P., Assuncao, A., Manceau, A., (2003) Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after in situ treatment. *Plant and soil*, 249, 187-202.
- Mench, M., Vangronsveld, J., Lepp, N.W., Edwards, R., (1998) Physico-chemical aspects and efficiency of trace elements immobilization by soil amendments. In: J. Vangronsveld, S.D. Cunningham (éditeur), *Metal-contaminated soils: in situ inactivation and phytoremediation*, pp. 151-182. Springer-Verlag.
- Murat, M., Sadok, E.H., (1990) Role of foreign cations in solution on the hydration kinetics of high alumina cement. In: R. Mangabhai (Ed.), *Cement aluminate* (Ed. by R. Mangabhai), pp. 155-166. E. & F.N. Spon, London.

- Ortego, J.D., Jackson, S., Yu, G.S., McWhinney, H.G., Cocke, D.L., (1989) Solidification of hazardous substances - a TGA and FTIR study of Portland cement containing metal nitrates. *Journal of environmental science and health*, A24, 589-602.
- Ouellet, S., Bussière, B., Mbonimpa, M., Benzaazoua, M., Aubertin, M., (2006) Reactivity and mineralogical evolution of an underground mine sulphidic cemented paste backfill. *Minerals engineering*, 19, 407-419.
- Poon, C.S., Clark, A.I., Perry, R., (1986) Permeability study on the cement based solidification process for the disposal of hazardous wastes. *Cement and concrete composites*, 16, 161-172.
- Poon, C.S., Peters, C.J., Perry, R., Barnes, P., Barker, A.P., (1985) Mechanisms of metal stabilization by cement based fixation processes. *Science of the total environment*, 41, 55-71.
- Porter, S.K., Scheckel, K.G., Impellitteri, C.A., Ryan, J.A., (2004) Toxic metals in the environment: Thermodynamic considerations for possible immobilisation strategies for Pb, Cd, As and Hg. *Critical reviews in environmental science and technology*, 34, 495-604.
- Potgieter, J.H., Potgier-Vermaak, S.S., Kalibantonga, P.D., (2006) Heavy metals removal from solution by palygorskite clay. *Minerals engineering*, 19, 463-470.
- Pourbaix, M., (1963) *Atlas des équilibres électrochimiques à 25°C*. Gauthier - Villars & Cie. France, 393p.
- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, N., Alvarez-ayuso, E., García-Sánchez, A., Cama, J., Ayora, C., Simón, M., (2006) Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere*, 62, 171-180.
- Roy, A., Eaton, H.C., Cartledge, F.K., Tittlebaum, M.E., (1992) Solidification/stabilization of hazardous waste: evidence of physical encapsulation. *Environmental science and technology*, 26, 1349-1353.

- Ruby, M.V., Davis, A., Nicholson, A., (1994) In situ formation of lead phosphate as a method to immobilize lead. *environmental science and technology*, 28, 646-654.
- Santona, L., Castaldi, P., Melis, P., (2006) Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals. *Journal of hazardous materials*, 136, 324-329
- Seaman, J.C., Hutchinson, J.M., Jackson, B.P., Vulava, V.M., (2003) In situ treatment of metals in contaminated soils with phytate. *Journal of environmental quality*, 32, 153-161.
- Serpaud, B., Al-Shukry, M., Casteigneau, M., Matejka, G., (1994) Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des sciences de l'eau*, 7, 343-365.
- Shanableh, A., Kharabsheh, (1996) Stabilization of Cd, Ni, and Pb in soil using natural zeolite. *Journal of hazardous materials*, 45, 207-217.
- Shi, Z., Erickson, L.E., (2000) Model development and simulation of in situ stabilization in lead-contaminated soils. In: *2000 conference on hazardous waste research*, Denver (Colorado).
- Sigg, L., Behra, P., Stumm, W., (2000) *Chimie des milieux aquatiques (3ème ed.)*. Dunod. France, 567p.
- Srivastana, S.K., Bhattacharjee, G., Tyagi, R., Pant, N., Pal, N., (1988) Studies on the removal of some toxic metal ions from aqueous solutions and industrial waste. Part I (Removal of lead and cadmium by hydrous iron and aluminium oxide). *Environmental technology letters*, 9, 1173-1185.
- Stronach, A., Walker, N.L., Macphee, D.E., Glasser, F.P., (1997) Reaction between cement and As(III) oxide: The system CaO-SiO<sub>2</sub>-As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O at 25°C. *Waste management*, 12, 9-13.
- Taylor, H.F.W., (1990) *Cement chemistry*. Academic press, Harcourt Brace Jovanovich publishers, London, 475p.

- W.I.S.E., (2006) Chronology of major tailings dam failures. <http://www.wise-uranium.org/mdaf.html>.
- Wiles, C.C., (1987) A review of solidification/stabilization technology. *Journal of hazardous materials*, 14, 5-21.
- Yousuf, M., Mollah, M.Y.A., Lu, F., Cocke, D.L., (1998) An x-ray diffraction XRD and Fourier transform infrared spectroscopic FT-IR characterization of the speciation of arsenic V in Portland cement type-V. *Science of the total environment*, 224, 57-68.
- Zamorani, E., Sheikh, I.A., Serrini, G., (1988) Physical property measurements and leaching behaviour of chromium compounds solidified in a cement matrix. *Waste management*, 8, 239-245.
- Ziegler, F., Giere, R., Johnson, C.A. (2001a) Sorption Mechanisms of Zinc to Calcium Silicate Hydrate: Sorption and Microscopic Investigations. *Environmental science and technology*, 35, 4556-4561.
- Ziegler, F., Scheidegger, A.M., Johnson, C.A., Dahn, R. Wieland, E. (2001b) Sorption Mechanisms of Zinc to Calcium Silicate Hydrate: X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) Investigation. *Environmental science and technology*, 35, 1550, 1555.

## **Annexe C : Les effets d'amendements alcalins sur des résidus miniers sulfureux entreposés en surface : cas des dépôts en pâte<sup>‡</sup>**

### **RÉSUMÉ**

Les rejets de concentrateur qui ne sont pas retournés sous terre sous forme de remblais pendant l'exploitation d'une mine sont entreposés en surface dans des parcs à résidus. Ces derniers, souvent ceinturés de digues, peuvent être complexes à gérer et coûteux à restaurer. Pour leur part, les résidus entreposés sous terre peuvent être utilisés pour former des remblais miniers en pâte cimentés. Dans ce cas, les résidus sont mélangés avec un liant, et ils peuvent servir au remblayage de chantiers souterrains. Une technique analogue constitue maintenant l'une des alternatives à l'entreposage conventionnel en surface des rejets de concentrateur; on parle alors de « dépôt en pâte de surface » (DPS), ou de résidus en pâte. Les DPS sont obtenus en épaississant les rejets de concentrateur jusqu'à une consistance permettant leur transport de l'usine de fabrication jusqu'au lieu de l'entreposage. La technique des DPS offre de nombreux bénéfices potentiels, découlant entre autres du fait qu'il n'y a pas (ou peu) d'eau libre. Il n'est donc pas nécessaire de construire d'importantes digues de confinement. Un autre avantage de l'épaississement des résidus est d'augmenter la recirculation de l'eau au concentrateur. De plus, les propriétés

---

<sup>‡</sup> Thomas Deschamps, Mostafa Benzaazoua, Bruno Bussière, Michel Aubertin, Hassan Bouzahzah, Vincent Martin (2008) Les effets d'amendements alcalins sur des résidus miniers sulfureux entreposés en surface : cas des dépôts en pâte. Symposium sur l'environnement et les mines, Rouyn-Noranda (Québec), novembre 2008. Une version modifiée de cet article sera aussi publiée dans la revue Déchets sciences et techniques. Une version modifiée de cet article à été publié dans le numéro 54 de déchets sciences & techniques (2009).

mécaniques supérieures des résidus en pâte peuvent faciliter la gestion et la restauration du site. Les DPS pourraient aussi constituer une méthode efficace pour réduire la production de DMA, en aidant à maintenir un degré de saturation plus élevé dans les résidus, ce qui limite l'accessibilité de l'oxygène et, par conséquent, la génération d'eau acide. Rappelons que le DMA se produit lorsque des minéraux sulfureux sont exposés à l'eau et à l'air (oxygène). Les résidus en pâte sont habituellement déposés sans ajout cimentaire. Toutefois, des études récentes montrent que l'ajout de ciment ou d'autres amendements alcalins, peut réduire la génération de DMA par l'amélioration du comportement hydrogéochimique et géotechnique des rejets. Cet article présente, dans un premier temps, une revue sur les effets d'amendements alcalins dans les résidus miniers générateurs de DMA. Ensuite, on fera un rapprochement avec les DPS, en particulier lorsque des ajouts cimentaires sont utilisés. L'accent sera mis sur le comportement hydrogéochimique de la pâte, suite à des essais menés au laboratoire à différentes échelles. Les principaux résultats démontrent que l'effet de l'ajout cimentaire peut être bénéfique dans certaines conditions, mais qu'il doit se faire selon certaines configurations. Des suggestions et recommandations sont proposées comme suite à cette étude sur l'utilisation de ciment dans les DPS.

## **ABSTRACT**

Tailings that cannot be returned underground as backfill during the mining operation are deposited at the surface, generally in tailings ponds. These structures, often surrounded by large embankments, can be difficult to manage and costly to restore. When tailings are used as cemented paste backfill destined to backfilling underground stopes, they are mixed with a binder. One of the alternatives to conventional surface storage of tailings is the disposal of these materials in a paste-like consistency, known as surface paste tailings (SPT). SPTs are obtained by thickening the tailings to a pulp

density that still allows transportation to the storage location. SPTs are typically deposited without any amendment. However, cement or other alkaline amendments can be a solution to prevent generation of acid mine drainage (AMD), and to improve the hydrogeochemical and geotechnical performance of the tailings. Surface disposal of paste tailings has many advantages, as there is little or no free water, which, for instance, may limit the need to build large containment embankments. Another advantage of thickening tailings is increasing water recirculation to the process plant. The mechanical properties of the paste tailings can also simplify site restoration. In certain conditions, SPTs could constitute an efficient way of reducing AMD due to their capacity to maintain a high saturation level, thus limiting oxygen ingress and consequently the generation of acidic water. Let us recall that AMD occurs when sulphide minerals are exposed to water and air (oxygen). This presentation first reviews the effects of alkaline amendments in AMD-generating mine tailings. It then compares them to SPTs, with a focus on cement addition to these materials. The hydrogeochemical performance of the surface paste tailings is presented at two laboratory scales: column and physical intermediate model. The results show that adding cement can be beneficial under certain conditions but that it must be carried out according to certain specifications. Suggestions pertaining to the use of cement in SPTs are also discussed.

## 1 - INTRODUCTION

L'industrie minière, importante pour les économies de nombreux pays (comme le Canada), génère une importante quantité de rejets minéraux solides. On peut les classer en deux principales catégories :

- les roches stériles : fragments de roches de granulométrie étalée (de grossière à fine) représentant la partie sans valeur de la roche extraite; elles sont généralement stockées dans des haldes à stériles;
- les rejets de concentrateur : minerai finement broyé, dont on a extrait les substances à intérêt économique.

Une partie des rejets miniers peut être renvoyée sous terre, sous forme de remblais cimentés, rocheux, hydrauliques ou en pâte, pour remblayer des chantiers souterrains et servir de support de terrain (e.g. Hassani et Archibald, 1998; Benzaazoua *et al.*, 1999; Benzaazoua *et al.*, 2002). Le reste doit être entreposé en surface.



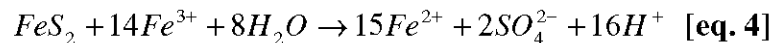
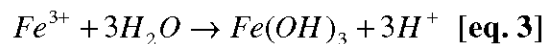
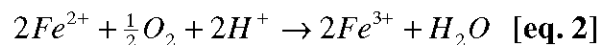
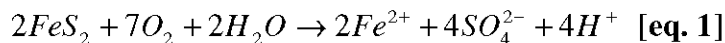
Figure C.1. Photographes d'un parc à résidu abandonné affecté par la production de drainage minier acide et de ses environs (Abitibi-Temiscamingue, Québec).



Le principal problème environnemental lié au stockage de surface des rejets de concentrateur et des roches stériles issus des exploitations métallifères (métaux de base et métaux précieux) est la contamination du drainage minier. Il peut alors s'agir d'un drainage neutre contaminé (DNC) ou d'un drainage minier acide (DMA), comme illustré par l'exemple de la Figure C.1.

Le DMA se forme lorsque des minéraux sulfureux acidogènes (pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite, etc.) sont exposés à l'eau et à l'air. L'oxydation libère alors de l'acidité dans le milieu, favorisant ainsi la mise en solution des métaux lourds solubles à bas pH. La production de DMA peut être atténuée par les carbonates (et autres minéraux acidivores), qui se dissolvent pour neutraliser l'acidité produite. Une fois le potentiel de neutralisation épuisé, le DMA prend place et le milieu s'acidifie.

La pyrite est le sulfure le plus commun dans les résidus miniers. Les équations ci-dessous présentent les réactions d'oxydation de ce minéral (Kleinman *et al.*, 1981). La pyrite peut s'oxyder en présence d'eau et d'oxygène (eq.1). Le  $Fe^{2+}$  produit peut ensuite s'oxyder en  $Fe^{3+}$  (eq.2). Pour un pH supérieur à environ 4,5, le  $Fe^{3+}$  précipite sous forme d'hydroxyde (eq.3). À bas pH, le  $Fe^{3+}$ , qui demeure en solution, peut oxyder la pyrite sans dioxygène (eq.4).



À la lumière de ces équations, on constate que l'on peut contrôler la production initiale de DMA (éq. 1) en limitant la disponibilité de l'oxygène et/ou de l'eau, de façon à empêcher l'oxydation directe des sulfures contenus dans les rejets miniers. On peut aussi utiliser des matériaux alcalins (principalement les carbonates) pour neutraliser, au moins temporairement, l'acidité intrinsèque associée au DMA.

On distingue cinq approches principales pour aider à prévenir ou à contrôler la formation de drainage minier acide (SRK, 1989; Aubertin *et al.*, 2002a) :

- Élimination de l'action des bactéries : certaines bactéries, comme les *Thiobacilles*, peuvent augmenter très fortement le taux de production du drainage minier acide (e.g. Nordstrom, 2000). L'utilisation de bactéricides peut permettre de réduire temporairement la vitesse de formation de DMA, sans pour autant arrêter définitivement le processus;
- Conditionnement des résidus miniers : il est, par exemple, possible de retirer les sulfures des résidus de concentrateurs par des techniques de concentration. La flottation a été utilisée avec succès, permettant une désulfuration environnementale efficace et économique (Bussière *et al.*, 1995; Benzaazoua *et al.*, 2000; Benzaazoua *et al.*, 2008). On obtient alors un résidu non générateur d'acide et un concentré de sulfure que l'on peut retourner sous terre sous forme de remblais. Cette technique est par exemple utilisée à la mine Kemess en Colombie-Britannique, où les résidus ainsi désulfurés peuvent alors être utilisés comme matériaux de construction pour les digues de parc à résidus (Strogan *et al.*, 2004). Une autre technique consiste à passiver la surface des grains de sulfures en incorporant une substance, qui réagit avec les sulfures et forme ainsi une couche protectrice (complexe métallique stable) qui empêche l'oxydation (e.g. Evangelou, 2001; Sorrenti, 2007);
- Exclusion de l'eau : une barrière étanche (géomembrane, géocomposite bentonitique, couche d'argile compactée, etc.) peut permettre d'empêcher les infiltrations d'eau et, donc, la formation de DMA ainsi que le transport d'éventuels contaminants (e.g. Gulec *et al.*, 2005; Lupo et Morrison, 2007). Cependant, une telle infrastructure ne peut être mise en place qu'à la fermeture du parc à résidus et peut être difficile à gérer à long terme. L'exclusion de l'eau est une approche plus intéressante sous des climats arides

où l'utilisation des effets de barrière capillaire peut permettre d'empêcher l'infiltration d'eau à court et long termes (Zhan *et al.*, 2001; Aubertin *et al.*, 2006);

- Exclusion de l'oxygène : une méthode couramment utilisée pour gérer les résidus miniers est de les stocker dans un parc à résidus, sous une couverture aqueuse, afin de les priver d'oxygène (e.g. Romano *et al.*, 2001; e.g. Vigneault *et al.*, 2001; Peacey *et al.*, 2002). L'efficacité de cette technique repose sur le fait que la solubilité de l'oxygène dans l'eau est relativement faible, et que son coefficient de diffusion effectif dans l'eau est environ 10 000 fois plus faible que celui dans l'air. Il est possible de déposer les résidus frais directement dans l'eau (dépôt subaquatique) ou bien d'envoyer les résidus après la vie de la mine (ce qui peut demander un ajout de matériaux neutralisants au préalable). Une autre méthode d'exclusion de l'oxygène consiste à construire, suite à la fermeture du parc à résidus (ou d'une de ses sections), un recouvrement multicouche fait de matériaux naturels, dont une couche demeure saturée en eau (grâce aux effets de barrière capillaire), afin d'empêcher l'oxygène d'atteindre les résidus (e.g. Bussière *et al.*, 2003). Enfin, il est également possible de combiner le contrôle de la position de la nappe phréatique avec un recouvrement monocouche pour limiter la migration de l'oxygène; ce concept est appelé méthode de la nappe perchée (ou surélevée). La saturation des rejets limite alors la diffusion de l'oxygène et, par le fait même, la génération de DMA (e.g. Ouangrawa, 2007; Demers, 2008). Le stockage subaquatique, la méthode de la nappe perchée et les recouvrements multicouches s'utilisent surtout en climats humides;
- Neutralisation : il est possible de maintenir le pH de l'eau interstitielle des résidus au dessus (ou près) de la neutralité, en y ajoutant des matériaux alcalins comme de la chaux ou de la pierre calcaire. En général, il s'agit d'une méthode de contrôle temporaire, qui doit être répétée périodiquement.

Dans ce papier, qui se veut une synthèse de la littérature, nous allons approfondir la notion de l'utilisation d'amendements alcalins pour lutter contre le DMA dans les parcs à résidus, avant d'aborder plus spécifiquement la technique de déposition en surface des résidus miniers en pâte (DPS). Enfin, l'utilisation possible d'amendements alcalins, principalement des ajouts cimentaires, combinée avec la méthode DPS, sera discutée.

## **2 - MÉTHODES POUR LE STOCKAGE EN SURFACE**

### ***Entreposage conventionnel en parcs à résidus***

Dans la plupart des cas, les rejets de concentrateur sont stockés dans des parcs à résidus « conventionnels ». L'utilisation de parcs à résidus nécessite souvent la construction d'importantes digues. Les résidus y sont déposés sous forme de pulpe (avec un pourcentage solide entre 25 et 45 %; (Aubertin *et al.*, 2002a; Bussière, 2007). Une fois drainés, les résidus réactifs sont exposés à l'air et peuvent alors générer du DMA. Les digues de retenue sont des ouvrages assez complexes et coûteux à construire et à entretenir, surtout si la topographie n'est pas favorable (Bois *et al.*, 2005). De plus, les propriétés hydrogéotechniques des rejets de concentrateurs (ex. : teneur en eau très élevée) peuvent, dans certains cas, favoriser l'apparition de problèmes de stabilité à long terme. De nombreux incidents majeurs relatifs aux digues de parcs à résidus miniers ont d'ailleurs été recensés au fil des ans (Aubertin *et al.*, 2002b; W.I.S.E., 2006).

Il est possible d'ajouter des amendements aux rejets pour réduire l'impact environnemental du dépôt. On peut aussi ajouter des amendements comme traitement préliminaire, avant de restaurer un parc à résidus qui a été exposé pendant une longue durée. En effet, le DMA présent dans les résidus peut, s'il n'est pas neutralisé, entretenir la réactivité des rejets même après la mise en place d'une barrière à

l'oxygène. La présence de fer ferrique (éq. 4) et la catalyse bactérienne peuvent, dans ce cas, entretenir le phénomène pendant de nombreuses années (Bussière *et al.*, 2005; Gleisner *et al.*, 2006). La neutralisation avant la restauration vise à réduire l'activité bactérienne et à faire précipiter le fer ferrique.

### ***Amendements alcalins***

Une des techniques couramment utilisées pour lutter contre la formation du DMA dans les résidus miniers est l'utilisation d'amendements alcalins (e.g. Lapakko *et al.*, 1997; Mehling *et al.*, 1997; Skousen *et al.*, 1998; Lapakko *et al.*, 2000; Barrie et Hallberg, 2005). Cette technique, qui consiste à mélanger les résidus générateurs de DMA avec des matériaux alcalins, ne vise pas à arrêter l'oxydation des sulfures, mais à l'atténuer et à neutraliser les eaux de drainage. Les carbonates de calcium (et de magnésium, dans une moindre mesure) sont les matériaux les plus communément utilisés comme amendement alcalin (e.g. Lapakko *et al.*, 1997; Mylona *et al.*, 2000). Cependant, le calcaire est une ressource coûteuse, et son efficacité peut être limitée dans le temps par sa faible solubilité et le développement d'une couche d'hydroxydes sur les surfaces, suite aux réactions de neutralisation (Skousen, 2001; Pérez-López *et al.*, 2007). D'une manière générale, les matériaux cimentaires, qu'ils soient des sous-produits industriels ou non, peuvent être utilisés pour leurs effets alcalins pour lutter contre le DMA (pour plus de détails, voir Nehdi et Tariq, 2007). Comme les matériaux utilisés pour l'amendement devraient être efficaces et économiques, des sous-produits industriels peuvent s'avérer une alternative intéressante. Parmi ces sous-produits, on retrouve les cendres volantes produites par la combustion du charbon dans les centrales électriques (Doye, 2005; Pérez-López *et al.*, 2005; Bertoccho *et al.*, 2006; Pérez-López *et al.*, 2007; Yeheyis *et al.*, 2008). Elles augmentent le pH, réduisent la teneur en sulfates et immobilisent les métaux lourds *in situ*. L'addition des cendres volantes aux résidus miniers réduit, voire même arrête, l'oxydation de la pyrite en l'encapsulant par la précipitation du fer sous forme de

ferryhydrite sur sa surface (Pérez-López *et al.*, 2005). Cependant, Pérez-López *et al.* (2007) constatent que la capacité des cendres volantes à retenir les métaux diminue quand le pH est plus faible, ce qui peut causer un relargage. Les poussières de four de cimenterie (CKD *Cement Kiln Dusts*) produites lors de la fabrication du ciment portland peuvent aussi être utilisées comme amendement pour lutter contre le DMA (Mehling *et al.*, 1997; Lapakko *et al.*, 2000; Doye, 2005). Elles réduisent plus efficacement l'acidité que la pierre calcaire broyée, vraisemblablement en raison de la finesse des grains et la plus grande réactivité de la chaux (CaO) qu'elles contiennent (Mehling *et al.*, 1997). Bellaloui *et al.* (1996) ont utilisé les CKD comme produit d'amendement (mêlé à la couche supérieure des résidus) et de recouvrement des résidus miniers. Ils ont constaté, au laboratoire et sur le terrain, que l'hydratation des CKD en couverture conduit à la formation d'une couche imperméable qui empêche la diffusion de l'oxygène aux résidus amendés sous-jacents. L'efficacité de cette couche imperméable à long terme n'a pas été validée. Le caractère alcalin des CKD mélangés aux résidus générateurs du DMA induit une augmentation du pH, aboutissant à une réduction de la lixiviation des métaux.

Les boues rouges sont des sous-produits alcalins de l'industrie de l'aluminium. Leur ajout aux rejets de concentrateur potentiellement générateurs de DMA peut engendrer une neutralisation de l'acidité à court terme, mais leur efficacité à plus long terme est incertaine (Doye et Duchesne, 2003). Paradis *et al.* (2007) ont démontré que l'ajout de saumures (salinité de 33 %) aux boues rouges permet une neutralisation de l'acidité à plus long terme. En plus de leur capacité de neutralisation, les boues rouges possèdent une grande capacité de rétention des métaux par adsorption, ce qui est vraisemblablement lié aux quantités importantes d'oxydes et d'hydroxydes de fer et d'aluminium qu'elles contiennent (e.g. Bertocchi *et al.*, 2006). Cependant, il n'est pas fait mention de la stabilité à long terme des métaux contenus originellement dans les boues elles-mêmes.

L'addition de boues alcalines de l'industrie papetière aux résidus miniers peut aussi être une alternative envisageable. Cela permet d'augmenter l'alcalinité et le pH, de réduire l'activité bactérienne et la lixiviation des métaux lourds ainsi que d'immobiliser ces derniers (Chtaini *et al.*, 1996a; Chtaini *et al.*, 1997). Une étude sur le terrain, au moyen de cellules expérimentales (Chtaini *et al.*, 1996b), a démontré que l'incorporation de boues alcalines aux résidus et leur mise en place sous forme de couverture pourrait permettre de contrôler le DMA.

Les phosphates peuvent aussi être utilisés comme amendement pour la stabilisation *in situ* des métaux lourds dans les sols contaminés. Ils permettent la précipitation (par complexation) de minéraux phosphato-métalliques. Même s'ils ne sont pas typiquement utilisés pour leurs effets neutralisants, ils peuvent être utilisés pour la stabilisation des métaux lourds dans les résidus miniers, souvent en complément d'un amendement alcalin. Une étude menée par Eusden *et al.* (2002) avait pour but d'évaluer l'utilisation de phosphate et de chaux pour stabiliser des résidus produits par une mine du Colorado. Cette étude a démontré qu'il se forme diverses phases phosphato-métalliques, ce qui tend à réduire fortement la concentration des métaux lourds dans l'eau interstitielle (principalement  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , et  $Cu^{2+}$ ). Les phosphates précipitent aussi le fer ferrique ( $Fe^{3+}$ ) sous forme de phosphates de fer, ce qui mène à la réduction de l'oxydation indirecte de la pyrite par le  $Fe^{3+}$  (Evangelou, 1995; Skousen *et al.*, 1998; Barrie et Hallberg, 2005).

La neutralisation de l'acidité par la dissolution des minéraux alcalins conduit généralement à la formation de phases minérales secondaires (sulfates, carbonates, hydroxydes), qui immobilisent les métaux dissous par co-précipitation ou adsorption (Lapakko *et al.*, 1997; Bertocchi *et al.*, 2006; Pérez-López *et al.*, 2007). Ces minéraux secondaires, essentiellement des hydroxydes, précipitent souvent à la surface des sulfures générateurs de DMA, ce qui peut aboutir à leur passivation (Lapakko *et al.*, 1997). Avec certains amendements, comme les cendres volantes et les poussières de

cimenterie, la précipitation de minéraux secondaires (comme le gypse, l'aragonite, la jarosite et les hydroxydes de fer) favorise la formation d'une couche dure (*hard pan*). Cette couche joue le rôle d'une barrière contre l'infiltration de l'eau et la diffusion de l'oxygène, qui sont les deux principaux agents d'oxydation des sulfures (Blowes *et al.*, 1991; Schippers *et al.*, 1998; Pérez-López *et al.*, 2007; Yeheyis *et al.*, 2008). Pour que la barrière soit efficace, il ne faut pas qu'elle soit discontinue sur toute la surface des résidus sous-jacents.

Pour qu'un amendement soit efficace, il faut qu'il soit mélangé aux résidus miniers dans des proportions optimales pour assurer une neutralisation de l'acidité à long terme. Il faut également que les phases secondaires soient chimiquement stables pour assurer une immobilisation *in situ* des métaux à long terme (Mehling *et al.*, 1997; Doye, 2005). De façon pratique, l'amendement peut être réalisé sur le terrain à l'aide de machinerie d'épandage et de retournement (scarification) des sols, ou d'un engin de mélange en chantier, pour assurer des bons mélanges à la surface des tas de résidus. La technique d'incorporation des matériaux alcalins aux résidus et la machinerie doivent être choisis pour assurer un amendement optimal et efficace.

### **3 - DÉPÔT DE PÂTE EN SURFACE**

#### ***Historique de la méthode***

La technique des remblais miniers en pâte cimentée (RMPC) a fait son apparition il y a plus d'une vingtaine d'années comme une alternative aux remblais hydrauliques ou rocheux pour le remplissage des chantiers miniers souterrains. Cette méthode consiste à épaissir, puis à filtrer les rejets de concentrateur, dont la densité de pulpe massique initiale varie typiquement entre 15 et 35 %, jusqu'à une densité d'environ 80-85 %. On obtient alors un gâteau de filtration. L'eau récupérée pendant l'épaississement et la filtration peut être réutilisée par la mine comme eau de procédé. Le gâteau de



filtration est alors mélangé avec du liant et une eau de mélange, pour obtenir un matériau ayant la consistance d'une pâte, avec une densité de pulpe d'environ 75 % (proportion de solide sur la masse totale). Ce pourcentage solide peut varier selon les propriétés du résidu (granulométrie, densité des grains, minéralogie...) La pâte ainsi obtenue est envoyée sous terre. La quantité de ciment ajoutée varie usuellement entre 2 et 7 %, selon le type d'utilisation que l'on désire en faire (i.e. chantier secondaire, chantier primaire ou bouchon). Le transport de la pâte se fait par pompage ou par gravité jusqu'aux chantiers souterrains. Les chantiers remblayés peuvent alors servir comme support de terrain et permettre d'optimiser l'extraction du minerai. La très grande majorité des études menées sur les RMPC s'orientent donc vers les problèmes liés à la résistance mécanique (e.g. Benzaazoua *et al.*, 2004a; Benzaazoua *et al.*, 2004b; Revell, 2004; Fall *et al.*, 2005; Belem *et al.*, 2007) et sur les pressions exercées par le remblai sur les parois des chantiers et sur les barricades (e.g. Aubertin *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2005).

Depuis une décennie, alors que les exigences et les normes environnementales continuent à se resserrer, certaines entreprises minières ont proposé d'utiliser ce processus d'épaississement et de filtration des résidus pour entreposer les résidus en surface sous forme de pâte (dépôt de pâte en surface - DPS). Le but principal est de créer un dépôt homogène et autoportant de résidus en pâte permettant le recyclage d'une grande partie de l'eau en eau de procédé.

### ***Présentation de la méthode***

Dans la littérature, on trouve de nombreux termes pour désigner les résidus en pâte. La terminologie est particulièrement variable quant à leur utilisation en surface. Nous proposons la terminologie suivante en langue française :

- « Résidus miniers en pâte (RMP) », cimentés ou non, pour désigner le matériau,
- « Remblais miniers en pâte cimentés (RMPC) » pour l'utilisation en souterrain,

- « Dépôt en pâte en surface (DPS) » pour l'entreposage des résidus miniers en surface sous forme de pâte, cimenté ou non.

Robinsky (1975) a été le premier à proposer de diminuer la teneur en eau des résidus de concentrateur, afin d'augmenter la densité de pulpe en vue d'une déposition en surface. Cela permet de réduire la ségrégation des particules, de mieux contrôler les tassements et de limiter les risques d'instabilités. On parle alors de « résidus densifiés ». Les RMP appartiennent à cette catégorie. Il existe une terminologie pour décrire les résidus miniers selon leur teneur en eau (Jewell *et al.*, 2002; Crowder, 2004; Martin *et al.*, 2006) (les définitions peuvent varier selon les auteurs) :

- Résidus en suspension : Quand les résidus n'ont pas été densifiés (ce qui est le cas avec la méthode conventionnelle de déposition), leur teneur en eau est élevée. La densité de la pulpe (P) est généralement inférieure à 45 %. Pour les rejets en suspension, il existe une vitesse d'écoulement critique en dessous de laquelle on observe une ségrégation avec sédimentation des particules solides. Les résidus en suspension (*slurry*) sont déposés dans des parcs à résidus « conventionnels »;
- Résidus épaissis : ils ont une densité de pulpe P généralement entre 45 et 70 %. Ils présentent toujours une vitesse d'écoulement critique, mais la sédimentation se fait sans ségrégation des particules. Les résidus épaissis (*thickened tailings*) peuvent être utilisés pour l'entreposage en surface.
- Résidus en pâte : pour ces rejets, la valeur de P est entre 70 et 85 %. Ils ne montrent théoriquement plus de vitesse critique d'écoulement. On ne constate donc aucune ségrégation ni sédimentation pendant le transport. On n'observe pas non plus, théoriquement, d'eau de suintement après le dépôt. Ce matériau peut être utilisé pour le dépôt en surface (DPS) ou pour le remblayage souterrain (RMPC).

- Résidus filtrés : dans ce cas, la valeur de P est supérieure à 85 %. On parle aussi de « gâteau de filtration ». Cette technique est parfois utilisée pour l'entreposage des résidus en région aride ou nordique. Les résidus filtrés sont alors transportés par camion ou par convoyeur; on parle alors de l'empilement à sec (*dry stacking*), comme c'est le cas à la mine Raglan (Canada), où l'on profite du pergélisol pour réduire la réactivité des sulfures (Bussière, 2007).

Bien que peu d'études portent encore sur les DPS, de nombreux bénéfices lui sont associés (Newman *et al.*, 2001; Cadden *et al.*, 2003; Benzaazoua *et al.*, 2004c; Landriault *et al.*, 2005) : (i) il n'y a que peu ou pas d'eau libre et les résidus ont une meilleure résistance mécanique (que les résidus conventionnels), ce qui réduit la taille des digues de confinement des résidus et de rétention d'eau; (ii) la filtration facilite la récupération et la réutilisation de l'eau; (iii) la technique pourrait aider à réduire la production de drainage minier acide, en améliorant les propriétés hydriques des résidus. L'ajout de liant, en faible proportion, pourrait entraîner d'autres avantages ; (iv) amélioration de la capacité de rétention d'eau; (v) amélioration des propriétés mécaniques en ajoutant une cohésion aux résidus; (vi) réduction de la conductivité hydraulique saturée suite à une baisse de la porosité effective; (vii) augmentation du potentiel neutralisant en présence de ciment et d'autres agents liants; et (viii) amélioration de la stabilisation des contaminants par fixation dans la matrice. D'un point de vue environnemental, on croit que les résidus en pâte cimentés devraient rester à un haut degré de saturation en eau et, ainsi, ralentir la diffusion d'oxygène dans le milieu (et, donc, l'oxydation des minéraux sulfureux).

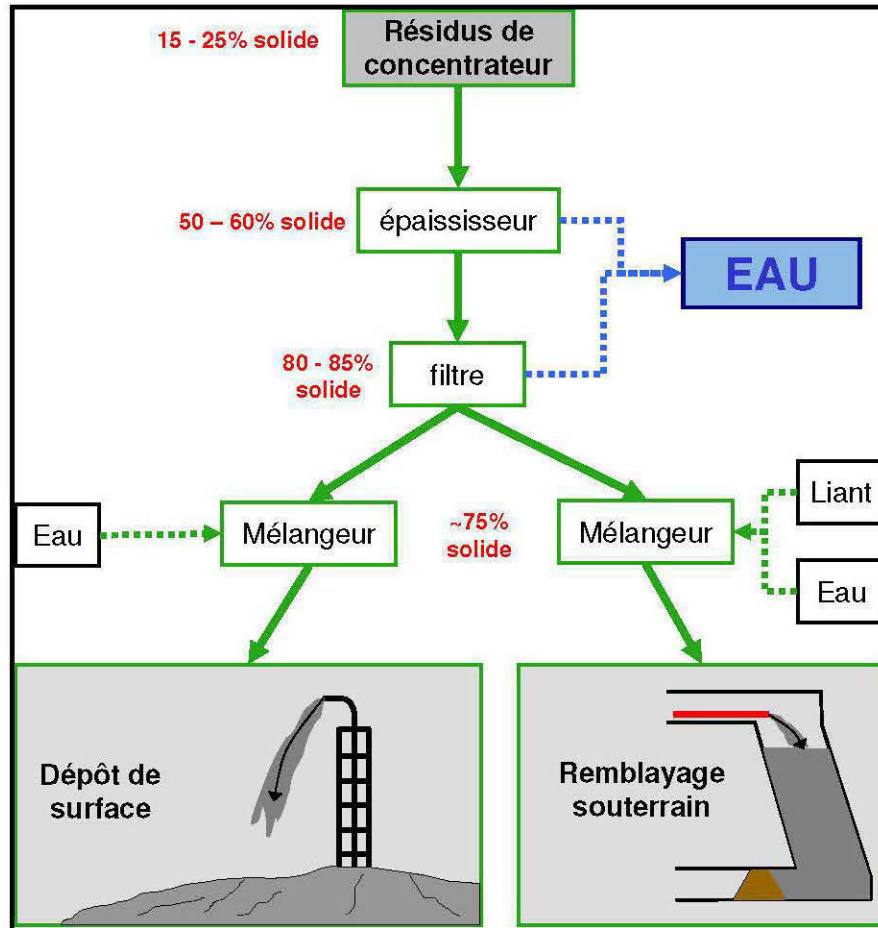


Figure C.2. Schéma synthétique illustrant le procédé de fabrication de résidus en pâte pour une mine utilisant le dépôt de résidus en pâte en surface et le remblai minier en pâte cimenté

### *Exemple de Bulyanhulu*

La mine de Bulyanhulu (Tanzanie) est une des premières opérations minières à avoir utilisé à grande échelle la technique des dépôts de pâte en surface (voir Figure C.3). Dans ce cas, aucun agent liant n'est ajouté aux résidus. La pâte est déposée à partir de tours de déversement à un pourcentage solide de 73 %, ce qui correspond à un affaissement de 250 mm au cône d'Abrams. La pente du dépôt (loin des tours de déversement) est de l'ordre de 5 degrés. De nombreuses fentes de dessiccation sont observées à la surface du dépôt à mesure que les couches sont déposées, surtout en

période sèche. Au début du dépôt, il a été déterminé que le cycle de déposition idéal était d'une couche tous les 5 jours ; chaque couche ayant une épaisseur maximum de 30 cm (Theriault *et al.*, 2003). Le cycle de déposition permet d'optimiser le drainage et la dessiccation, ce qui augmente la résistance mécanique du dépôt sans affecter indûment la désaturation en surface. La pâte offre ainsi une bonne résistance à l'oxydation et à l'érosion éolienne (Theriault *et al.*, 2003).



**Figure C.3. Photographie montrant le DPS à la mine de Bulyanhulu, Tanzanie (Octobre 2004, photo Vincent Martin)**

Les observations visuelles sur le site montrent que, lorsque la pâte est localement fissurée, elle tend à se désaturer et le taux d'oxydation augmente significativement en surface. Le contrôle de la géométrie de la surface du dépôt est un paramètre important pour la gestion des eaux de ruissellement. La géométrie de la surface peut être

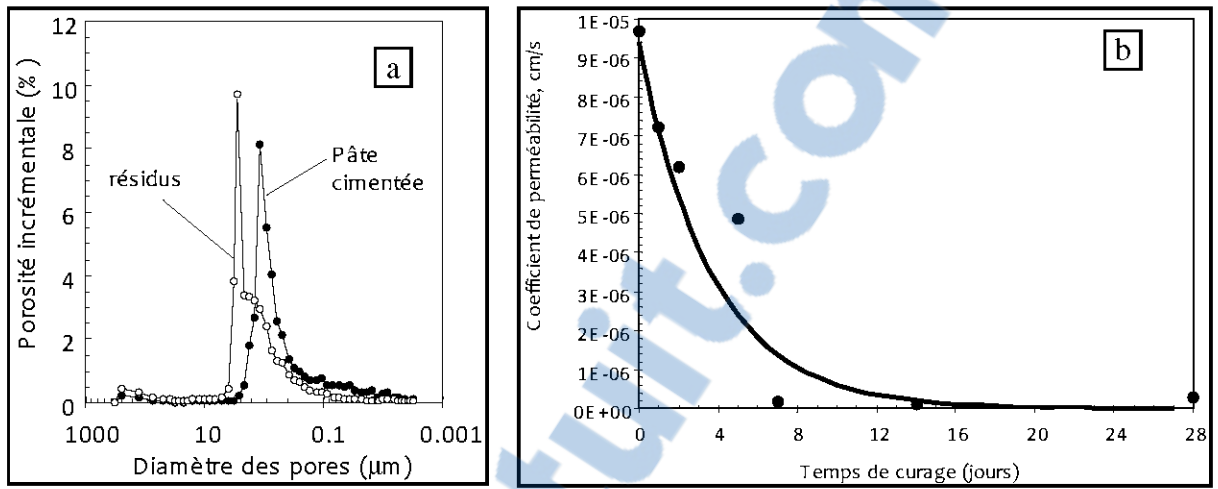
contrôlée en orientant la déposition des résidus vers des zones voulues, à partir des tours de déversement (Shuttleworth *et al.*, 2005). La teneur en eau de la pâte ne dépend pas de la distance à partir du point de décharge, du moins à court terme, mais elle peut varier avec la profondeur : la teneur en eau au milieu d'une couche est habituellement plus grande qu'à la surface (Theron *et al.*, 2005).

#### **4 - AJOUTS CIMENTAIRES**

L'ajout de liant dans les RMPC sert principalement à améliorer les propriétés géotechniques. Pour les DPS, les liants peuvent être utilisés pour leurs effets alcalins, mais aussi pour modifier les propriétés géotechniques et hydrogéologiques de la pâte afin d'améliorer ses performances environnementales. Il n'existe pour l'instant que très peu d'études publiées (e.g. Verburg *et al.*, 2003; Deschamps *et al.*, 2007; e.g. Deschamps *et al.*, 2008) sur les DPS et leur comportement environnemental. Cependant, certaines études sur les RMPC peuvent nous informer sur le comportement environnemental des DPS cimentés. Par exemple, les phénomènes de cimentation qui sont à la base de l'amélioration des capacités mécaniques de la pâte peuvent aussi être responsables de la diminution de sa conductivité hydraulique et de la modification de sa porosité.

##### ***Influence des liants sur les propriétés hydrogéotechniques des RMPC***

Belem *et al.* (2001) ont observé la microstructure et ont quantifié la diminution de la taille des pores entre le résidu seul et la pâte cimentée, obtenue avec l'ajout de 5 % de ciment, sur des échantillons de RMP préparés en laboratoire, en utilisant la porosimétrie d'intrusion au mercure (PIM) (Figure C.4.a).



**Figure C.4. (a) Courbe PIM des résidus seuls et des résidus en pâte (avec 5 % de ciment après 28 jours de curage); (b) Graphique montrant l'évolution du coefficient de perméabilité pendant le curage de la pâte (5 % de ciment) (d'après Belem *et al.*, 2001)**

Ces changements dans la porosité influent sur la perméabilité du matériau : lors du curage de la pâte cimentée, la diminution de la conductivité hydraulique saturée se fait très rapidement et se stabilise après 7 jours de curage (voir Figure C.4.b). La pression d'entrée d'air augmente graduellement sur une période plus longue et se stabilise après environ 14 jours. Cependant, l'ajout d'une faible quantité de liant (moins de 2 %) à un DPS peut aussi, paradoxalement, faire augmenter la porosité finale totale du matériau (Deschamps *et al.*, 2008). Il semblerait en effet qu'une petite quantité de liant réduise très fortement le tassement durant le curage, sans pour autant remplir la porosité de manière significative.

Godbout (2005) s'est intéressée aux propriétés hydriques (conductivité hydraulique saturée ou  $k_{sat}$  et courbe de rétention d'eau [CRE]) de remblais miniers en pâte cimentés au cours du curage. Ses essais en laboratoire ont démontré que, de manière générale, la valeur de  $k_{sat}$  diminue et la capacité de rétention d'eau s'améliore pendant le curage; le changement dépend alors de la quantité et du type de ciment ajouté au

remblai. La plus forte réduction de  $k_{sat}$  a été obtenue en ajoutant 4,5 % de liant (composé de ciment Portland type 10 à 20 % et de laitier à 80 %); cette réduction était de plus d'un ordre de grandeur (par rapport aux rejets non cimentés) après 28 jours de curage. L'ajout de liant permet aussi d'améliorer les propriétés de rétention d'eau de la pâte, notamment en augmentant sa pression d'entrée d'air et la teneur en eau résiduelle. Cette évolution peut être très différente selon le type de liant utilisé (Godbout *et al.*, 2004).

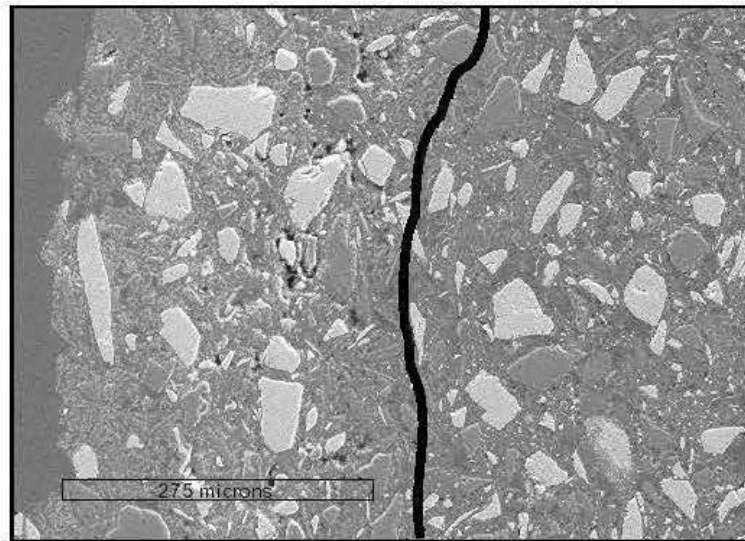
### ***Influence des liants sur la réactivité des RMPC***

En modifiant la porosité, l'ajout de liant influence aussi la diffusion et la consommation de l'oxygène (CO) et, donc, la réactivité du matériau. Des tests de consommation d'oxygène en laboratoire ont été effectués sur des rejets de concentrateur avec différents teneurs en pyrite ainsi que sur des RMP (contenant 4,5 % de différents liants) formés à partir de ces mêmes rejets (Ouellet *et al.*, 2003). Les résultats démontrent que, dans les deux cas, leur réactivité est une fonction de la teneur en pyrite et du degré de saturation. Dans le cas des remblais en pâte cimentés, la réactivité est aussi fonction du type de liant utilisé et se stabilise alors après 28 jours de curage. En comparant les tests sur les rejets et ceux effectués sur les remblais en pâte cimentés, on remarque que les échantillons de remblais sont moins réactifs que les rejets de concentrateurs pour des degrés de saturation inférieur à 70 % (pour un même pourcentage de sulfure). Pour des degrés de saturation supérieurs, les rejets de concentrateurs ont des réactivités similaires, voire même inférieures, aux remblais en pâte.

D'autres tests de consommation d'oxygène (CO) ont été effectués *in situ* (Ouellet *et al.*, 2006), pendant 80 jours, sur la face exposée d'un RMPC (5 % de ciment, mélange 50 :50 de CP10 et CP50) contenant 53 % de pyrite. Il a été observé que la CO est élevée au début du test, lorsque le RMPC est fraîchement exposé, puis elle baisse progressivement pour atteindre 0,2 mol O<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>/jour après 80 jours. Une couche



oxydée, au niveau des surfaces exposées du remblai, a été examinée (Figure C.5). Il s'est avéré que celle-ci possède une porosité plus faible (21 %) que le remblai non oxydé (39%).



**Figure C.5. Image MEB (microscopie électronique à balayage) de la zone oxydée d'une surface de RMPC exposé à l'air. La porosité apparaît en mauve et les grains en jaune et rose. La zone oxydée est à gauche de la ligne noire (Ouellet, 2006)**

Cette baisse, qui semble liée à la précipitation de minéraux secondaires, pourrait diminuer la diffusion d'oxygène dans le remblai. Un enrobage calcique autour des grains de pyrite a aussi été observé, ce qui devrait limiter l'oxydation de la pyrite.

### ***Influence d'amendements sur le comportement géochimique des RMP***

Un programme d'études, commencé en 2001, vise à étudier la possibilité d'utiliser la méthode des DPS à la mine de Neves Corvo au Portugal. Dans le cadre de ces travaux, Verburg *et al.* (2003) ont étudié en laboratoire l'effet neutralisant de différents amendements sur plusieurs types de rejets épaisés préparés à partir des résidus de cette mine (pâte ou gâteau de filtration pour des teneurs en amendements

de 0 à 1%). Il est à noter que les résidus utilisés ici contiennent 29 % de soufre et sont fortement générateurs de DMA.

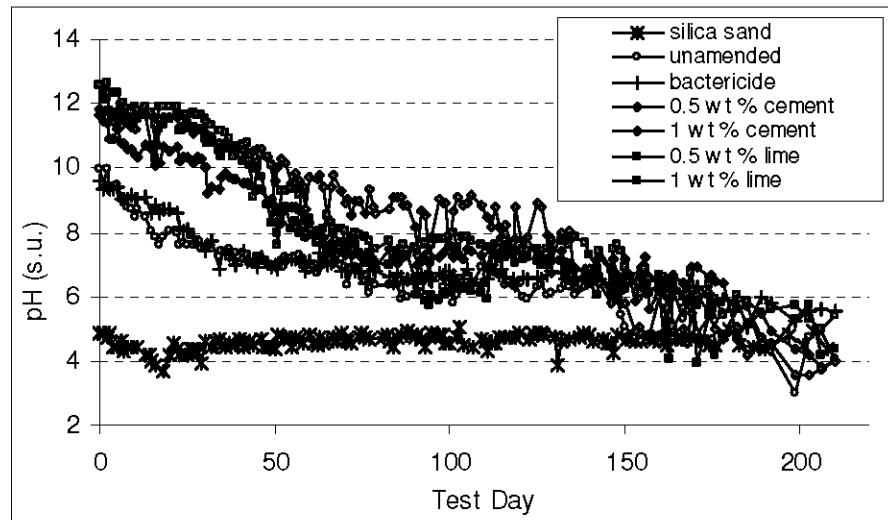


Figure C.6. Évolution du pH de la pâte, pour plusieurs échantillons de résidus en pâte préparés avec différents amendements (ciment, chaux, bactéricide) et avec un affaissement (*slump*) de 250 mm lors du dépôt (Verburg *et al.*, 2003). Note : le sable de silice sert ici de référence

La Figure C.6 montre l'effet des différents amendements testés dans le cas de RMP préparés avec une teneur en eau qui produit un affaissement de 250 mm (essais au cône). Le pH de chaque échantillon est alors mesuré en fonction du temps. Les résultats montrent que, dans tous les cas étudiés, le pH des échantillons tend à converger vers une valeur proche de 5 après six mois. L'ajout d'une faible quantité de ciment (0,5 et 1 %) semble augmenter le pH initial et, ainsi, retarder l'acidification de la pâte. Les auteurs parlent alors de tampon chimique. Cependant, ces travaux ne tiennent pas compte du mode de déposition (résidus ayant été déposés en continu), de la circulation des fluides, etc. Dans le même ordre d'idées, une étude menée par Kwong (2004) sur des RMPC avec 8 % de différents liants (ciment Portland et ciment Portland et laitier) a montré que le ciment Portland seul était plus efficace pour

diminuer l'oxydation initiale que le mélange. Cependant, dans les deux cas, on observe une importante augmentation de l'oxydation et, après 15 semaines, les taux d'oxydation sont devenus similaires pour les deux types de liants.

L'ajout de liant peut aussi permettre de fixer les contaminants. Une étude a été menée en laboratoire (Fried, 2006; Fried *et al.*, 2007) à l'aide de mini-colonnes, afin d'étudier la lixiviation et la dissolution sélective de différents échantillons de RMPC contenant 5% de liant hydraulique. L'eau de gâchage était dopée en métaux (Cu et Zn) et en sulfates dans certains échantillons. Dans cette étude, les résidus miniers étaient simulés par des poudres de quartz ou de pyrite. Après 100 jours de lixiviation, à raison d'un rinçage par jour, le pH du lixiviat était toujours au basique. Une décalcification massive a été observée, de telle façon qu'à la fin du test, il ne restait plus qu'une petite portion de la matrice cimentaire initiale. Le cuivre n'a pas été libéré pendant la lixiviation.

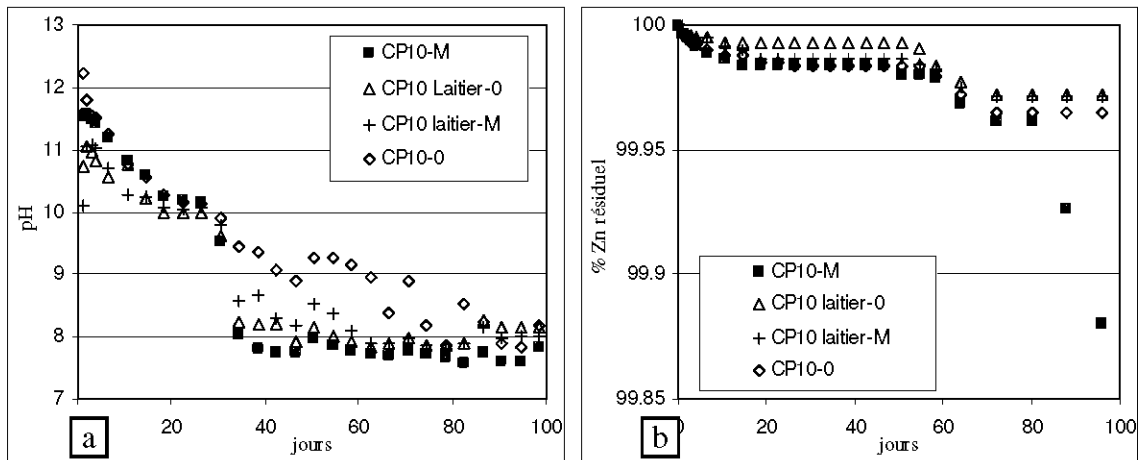


Figure C.7. (a) Évolution du pH et(b) du zinc résiduel dans le solide, pour plusieurs remblais simulés constitués de pyrite avec différents liants (CP10 et mélange de CP10 et laitier) et avec différentes eaux de mélange (0 : eau sans sulfate ; M : eau avec 10g/L de sulfate et enrichie en cuivre et zinc) (d'après Fried, 2006)

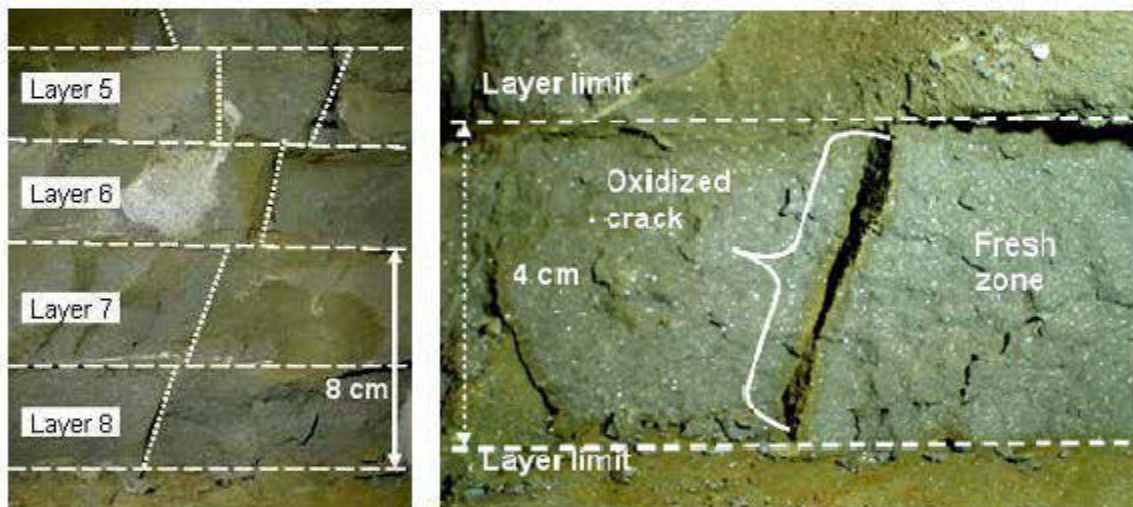
Le relargage du zinc (Figure C.7) était associé à la dissolution des phases contenant de la silice, du calcium, du magnésium et de l'aluminium; il est donc probablement

lié aux CSH et MSH (« calcium silicate hydrate » et « magnesium silicate hydrate », composés non stœchiométriques du ciment). Différents paliers de pH sont observables; ils correspondent à la dissolution de différentes phases cimentaires. Ces résultats sont confirmés par des tests de dissolution sélective qui montrent aussi que les échantillons préparés avec du CP10 comme liant résistent mieux à l'acidification que ceux préparés avec un mélange de CP10 et de laitiers. En effet, la dissolution de la portlandite favoriserait, dans ce cas, la précipitation de sulfates et d'hydroxydes de métaux.

Les ajouts de liant semblent également être efficaces pour la stabilisation de l'arsenic. Benzaazoua *et al.* (2004b) ont réalisé des tests d'extraction en cellules Soxhlet sur des rejets contenant 60 % de sulfures (pyrite et arsénopyrite) stabilisés avec différents liants (ciment Portland, ciment métallurgique, ciment alumineux). On observe que les sulfures (pyrite et arsénopyrite) s'oxydent et provoquent la dissolution des hydrates les plus vulnérables, notamment la portlandite. Le calcium ainsi libéré peut alors précipiter sous forme de gypse et d'arséniate de calcium. Bien entendu, ce processus de stabilisation/solidification dépend du type de ciment utilisé.

Deschamps *et al.* (2007; 2008) ont étudié, à l'aide de tests de lixiviation en colonnes, l'effet de l'ajout de ciment sur les propriétés environnementales des DPS. Différentes colonnes, correspondant à différentes configurations de dépôt, ont été préparées : sans ciment, avec cimentation homogène ainsi qu'avec couches cimentées alternées avec des couches non cimentées. Chaque colonne était constituée de 9 couches de 4 cm d'épaisseur et était arrosée chaque semaine pendant 30 semaines (avec 500 mL); l'eau de drainage était ensuite récoltée et analysée. Les résidus utilisés contenaient 30 % de soufre, et le ciment était du CP10. Dans tous les cas, moins de 1 % de ciment a été utilisé pour la préparation de chaque colonne. Les résultats montrent que l'ajout de ciment permet, dans certains cas, de stabiliser les résidus (à l'échelle du laboratoire), mais une mauvaise utilisation du ciment peut fortement dégrader les

propriétés environnementales de la pâte, et générer plus de DMA que la pâte non cimentée. Les colonnes où le ciment était concentré (2 %) dans certaines couches ont donné de bons résultats du point de vue environnemental. Les plus mauvais résultats venaient des colonnes contenant des couches à 1 % de ciment. Lors du démantèlement, il a été observé que ces dernières étaient très riches en fractures, vraisemblablement causées par une attaque sulfatique. Ces fractures constituaient, avec les interfaces entre les couches, un réseau propice à l'oxydation et à l'infiltration préférentielle (voir Figure C.8). L'ajout de ciment a aussi fait perdre à la pâte ses propriétés cicatrisantes, c'est-à-dire qu'une fois ouvertes, les fractures ne peuvent plus se refermer totalement, de sorte qu'elles sont alors plus exposées à l'oxydation.



**Figure C.8. (a) Photographie des fractures et des interfaces entre les couches, pour des couches contenant 1 % de CP10. Les lignes tiretées soulignent les interfaces et les lignes pointillées les fractures. Les autres zones altérées correspondent à des plans de fractures parallèles à l'image. (b) Gros plan d'une fracture oxydée dans une couche à 1 % de CP10 (Deschamps *et al.*, 2008)**

Il est aussi important de préciser que l'hydratation du ciment ajouté à des résidus miniers en pâte présente plusieurs différences avec une hydratation classique, bien documentée, comme dans le cas des mortiers et bétons (Benzaazoua *et al.*, 2004a) :

(i) dans les remblais, l'hydratation se fait dans des conditions saturées; (ii) le rapport eau/ciment y est plus important ( $>5$  contre  $<0,5$  dans les mortiers/bétons); (iii) la précipitation des phases secondaires y joue un rôle plus important dans le durcissement, au détriment de l'hydratation directe du clinker. En effet, dans une première étape, on observe une importante dissolution des anhydres (jusqu'à 20 %), puis il y a précipitation lorsque l'eau des pores atteint la saturation. De nombreux paramètres agissent sur la cimentation dans les RMCP, et il est très risqué de généraliser dans ce domaine. Un des paramètres les plus importants semble être la teneur en sulfate de l'eau, elle-même liée (en partie) à la teneur en sulfure du rejet. Benzaazoua *et al.* (2002) ont remarqué que le remblai à base de résidus très sulfureux (32 % de soufre) présentait de mauvaises performances mécaniques avec les ciments à base de laitier de haut-fourneau pour une période de curage de 180 jours ou plus. Un mélange de ciments Portland CP 10 et CP 50 permet d'atteindre de bonnes performances mécaniques avec ce même rejet. En effet, dans le cas de RMPC à base de rejets sulfureux, on peut observer une dissolution des phases calciques des hydrates de ciment et la formation de phases gonflantes (attaque sulfatique) ; tout cela a comme effet d'altérer la durabilité du remblai (Benzaazoua *et al.*, 1999). L'eau de gâchage peut aussi avoir son influence (Benzaazoua *et al.*, 2002; Ouellet *et al.*, 2004). Elle peut notamment jouer comme retardateur de prise si elle est riche en sulfates, comme peut l'être, par exemple, une eau de procédé minier, mais elle peut aussi contribuer à la résistance mécanique par la précipitation de sulfates calciques dans un système poreux encore non complètement durci (Benzaazoua *et al.*, 2004a).

#### **4 - DERNIÈRES CONSIDÉRATIONS ET PERSPECTIVES**

Pour conclure, il semble important de préciser que la technique des DPS est encore relativement récente ainsi que peu utilisée. Nous n'avons donc que peu de recul. Comme nous l'avons vu, les effets de l'ajout de liant dans les DPS ne sont pas forcément bénéfiques du point de vue environnemental. Les efforts de recherche

doivent se poursuivre pour comprendre les bénéfices possibles de l'ajout d'alcalins (exemple cimentaire) dans les DPS. Il serait important, par exemple, de pouvoir déterminer la quantité et la répartition optimale de liant ou autre amendement à ajouter à la pâte selon la teneur en sulfure, la minéralogie et la granulométrie du résidu. Il pourrait aussi être intéressant d'étudier la possibilité d'utiliser, avec les DPS, d'autres amendements, pas forcément cimentaires, alcalins ou non, qui ne feront pas perdre à la pâte ses propriétés cicatrisantes. L'utilisation d'amendements alcalins pour stabiliser les résidus miniers a bien sûr, un coût, mais cet investissement peut fortement faire baisser le coût de restauration du site, s'il a permis de contenir la formation de DMA.

## RÉFÉRENCES

- AUBERTIN, M., BUSSIÈRE, B. et BERNIER, L., (2002a) Environnement et gestion des rejets miniers - Manual on CD-ROM. Presses internationales Polytechnique.
- AUBERTIN, M., CIFUENTES, E., MARTIN, V., APITHY, S., BUSSIÈRE, B., MOLSON, J., CHAPUIS, R.P. et MAQSOU, A., (2006) An investigation of factors that influence the water diversion capacity of inclined covers with capillary barrier effects. In: *Proceedings of Unsaturated Soils 2006.*, ASCE Geotechnical Special Publication, No. 147 (Ed. by G.A. Miller, C.E. Zapata, S.L. Houston, D.G. Fredlund), pp. 613-624.
- AUBERTIN, M., LI, L., BELEM, T., SIMON, R., HARVEY, A., JAMES, M., BENZAAZOUA, M. et BUSSIÈRE, B., (2005) Méthodes d'estimation des pressions induites dans les chantiers remblayés. In: *Symposium Rouyn-Noranda: L'Environnement et les Mines*, Rouyn-Noranda, Canada.
- AUBERTIN, M., MBONIMPA, M., JOLETTE, D., BUSSIÈRE, B., CHAPUIS, R.P., JAMES, M. et RIFFON, O., (2002b) Stabilité géotechnique des ouvrages de retenue pour les résidus miniers: problèmes persistants et méthodes de

- contrôle. In: *Défis & Perspectives: Symposium 2002 sur l'environnement et les mines, Rouyn-Noranda, 3-5 novembre 2002. Développement Économique Canada/Ministère des Ressources Naturelles du Québec/CIM. Comptes-Rendus sur CD-ROM.*
- BARRIE, J.D. et HALLBERG, K.B., (2005) Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the total environment*, 228, 3-14.
- BELEM, T., BUSSIÈRE, B. et BENZAAZOUA, M., (2001) The effect of microstructural evolution on the physical properties of paste backfill. In: *Proceedings of the Tailings and Mine Waste '01*, pp. 365-374, Fort Collins, Colorado.
- BELEM, T., EL AATAR, O., BENZAAZOUA, M., BUSSIÈRE, B. et YILMAZ, E., (2007) Hydro-geotechnical and geochemical characterization of column consolidated cemented paste backfill. In: *Proceeding of the 9th International Symposium on Mining with Backfill*, Montréal, Canada.
- BELLALOUI, A., CHTAINI, A., BALLIVY, G. et NARASIAH, S., (1996) Stabilisation des résidus miniers acides à l'aide des poussières de four de cimenterie comme source basique. In: *NEDEM 1996, colloque sur le programme de neutralisation des eaux de drainage dans l'environnement minier, volume 2*, Rouyn-Noranda, Canada.
- BENZAAZOUA, M., BELEM, T., BUSSIÈRE, B. et OUELLET, S., (2002) Évolution des propriétés des remblais en pâte: principaux paramètres d'influence. In: *17e Colloque en Contrôle des Terrains*, Val-d'Or, Canada.
- BENZAAZOUA, M., BUSSIÈRE, B., DEMERS, I., AUBERTIN, M., FRIED, E. et BLIER, A., (2008) Integrated mine tailings management by combining environmental desulphurization and cemented paste backfill: Application to mine Doyon, Quebec, Canada. *Minerals engineering*, 21, 330-340.
- BENZAAZOUA, M., BUSSIÈRE, B., KONGOLO, M., MCLAUGHLIN, J. et MARION, P., (2000) Environmental desulphurization of four canadian mine



- tailings using froth flotation. *International journal of mineral processing*, 60, 57-74.
- BENZA AZOUA, M., FALL, M. et BELEM, T., (2004a) A contribution to understanding the hardening process of cemented pastefill. *Minerals engineering*, 17, 141-152.
- BENZA AZOUA, M., MARION, P., PICQUET, I. et BUSSIÈRE, B., (2004b) The use of paste fill as a solidification and stabilization process for the control of acid mine drainage. *Minerals engineering*, 17, 233-243.
- BENZA AZOUA, M., OUELLET, J., SERVANT, S., NEWMAN, P. et VERBURG, R., (1999) Cementitious backfill with high sulfur content. Physical, chemical and mineralogical characterization. *Cement and concrete research*, 29, 719-725.
- BENZA AZOUA, M., PEREZ, P., BELEM, T. et FALL, M., (2004c) A laboratory study of the behaviour of surface paste disposal. In: *Proceedings of the 8th Minefill 2004 symposium*, pp. 180-192, Beijing, China.
- BERTOCCHI, A.F., GHIANI, M., PERETTI, R. et ZUCCA, A., (2006) Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn. *Journal of hazardous materials*, B134, 112-119.
- BERTOCCHO, A.F., GHIANI, M., PERETTI, R. et ZUCCA, A., (2006) Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn. *Journal of hazardous materials*, B134, 112-119.
- BLOWES, D.W., REARDON, E.J., JAMBOR, J.L. et CHERRY, J.A., (1991) The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings. *Geochimica et cosmochimica acta*, 55(965-978).
- BOIS, D., BENZA AZOUA, M., BUSSIÈRE, B., KONGOLO, M. et POIRIER, P., (2005) A feasibility study on the use of desulphurized tailings to control acid mine drainage. *CIM Bulletin*, 98.

- 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, 1019-1052.
- BUSSIÈRE, B., AUBERTIN, M., ZAGURY, G.J., POTVIN, R. et BENZAAZOUA, M., (2005) Principaux défis et pistes de solution pour la restauration des sites miniers abandonnés générateurs de drainage minier acide. In: *2e Symposium sur l'Environnement et les Mines – 15-18 mai 2005*, Rouyn-Noranda, Canada.
- BUSSIÈRE, B., LELIÈVRE, J., OUELLET, J. et BOIS, D., (1995) Utilisation de résidus miniers désulfurés comme recouvrement pour prévenir le DMA: analyse technico-économique sur deux cas réels. In: *Sudbury'95, Conference on mining and the environment*, Sudbury, Ontario.
- BUSSIÈRE, B., MAQSOU, A., AUBERTIN, M., MARTSCHUK, J., MCMULLEN, J. et JULIEN, M., (2003) Results from the monitoring program at the LTA site: hydraulic behavior of the cover. In: *Conférence et salon commercial de l'industrie minière - Montréal 2003, ICM, 4-7 mai 2003. ICM/CIM. Comptes-Rendus sur CD-ROM*.
- CADDEN, A., NEWMAN, P. et FORDHAM, M., (2003) New development in surface paste disposal of mine wastes. In: *Processing & Disposal of Mineral Industry Wastes '03*, Falmouth, UK.
- CHTAINI, A., BELLALLOUI, A., BALLIVY, G., NARASIAH, S., LALANCETTE, J. et BILODEAU, C., (1996a) Étude en laboratoire du contrôle du drainage minier acide par les boues alcalines des usines de pâtes et papiers. In: *NEDEM 1996, colloque sur le programme de neutralisation des eaux de drainage dans l'environnement minier, volume 2*, Rouyn-Noranda, Canada.
- CHTAINI, A., BELLALLOUI, A., BALLIVY, G., NARASIAH, S., LALANCETTE, J. et BILODEAU, C., (1996b) Étude sur le terrain du contrôle de drainage minier acide à l'aide des boues alcalines des usines de pâtes et papiers. In: *NEDEM 1996, colloque sur le programme de neutralisation des eaux de drainage dans l'environnement minier, volume 2*, Rouyn-Noranda, Canada.

- CHTAINI, A., BELLALLOUI, A., BALLIVY, G., NARASIAH, S., LALANCETTE, J. et BILODEAU, C., (1997) A study of acid mine drainage control by addition of a alkaline mill paper waste. In: *Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage, Vol III*, pp. 1145-1161, Vancouver, BC.
- CROWDER, J.J., (2004) Deposition, consolidation, and strength of a non-plastic tailings paste for surface disposal, *Thèse de doctorat*, pp. 162. Université de Toronto.
- DEMERS, I., (2008) Performance d'une barrière à l'oxygène constituée de résidus miniers faiblement sulfureux pour contrôler la production de drainage minier acide, *Thèse de doctorat*, pp. 307. UQAT.
- DESCHAMPS, T., BENZAAZOUA, M., BUSSIÈRE, B., AUBERTIN, M. et BELEM, T., (2008) Microstructural and geochemical evolution of paste tailings in surface disposal conditions. *Minerals engineering*, 21, 341-353.
- DESCHAMPS, T., BENZAAZOUA, M., BUSSIÈRE, B., BELEM, T. et AUBERTIN, M., (2007) The effect of disposal configuration on the environmental behavior of paste tailings. In: *Proceedings of the Minefill 2007, 29 avril-2 mai 2007*, Montréal, Qc.
- DOYE, I., (2005) Évaluation de la capacité de matériaux industriels alcalins à neutraliser des résidus et stériles miniers acides, *Thèse de doctorat*, pp. 237. Université Laval.
- DOYE, I. et DUCHESNE, J., (2003) Neutralisation of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using batch-leaching tests. *Applied Geochemistry*, 18, 1197-1213.
- EUSDEN, J.D.J., GALLAGHERA, L., EIGHMY, T.T., CRANNELL, B.S., KRZANOWSKIC, J.R., BUTLER, L.G., CARTLEDGE, F.K., EMERY, E.F., SHAW, E.L. et FRANCIS, C.A., (2002) Petrographic and spectroscopic characterization of phosphate-stabilized mine tailings from Leadville, Colorado. *Waste management*, 22, 117-135.

- EVANGELOU, V.P., (1995) *Pyrite oxidation and its control*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- EVANGELOU, V.P., (2001) Pyrite microencapsulation technologies: Principles and potential field application. *Ecological Engineering*, 17, 165-178.
- FALL, M., BENZAAZOUA, M. et OUELLET, S., (2005) Experimental characterization of the influence of tailings fineness and density on the quality of cemented paste backfill. *Minerals engineering*, 18(1), 41-44.
- FRIED, E., (2006) Étude du phénomène d'hydratation et du comportement à la lixiviation des remblais miniers en pâte cimentés, *Mémoire de maîtrise*, pp. 224. École Polytechnique de Montréal.
- FRIED, E., BENZAAZOUA, M., BUSSIÈRE, B. et BELEM, T., (2007) Leaching behaviour and metal fixation within cemented paste backfill materials. In: *Proceeding of the 9th International Symposium on Mining with Backfill*, Montréal, Canada.
- GLEISNER, M., HERBERT, R.B. et FROGNER KOCKUM, P.C., (2006) Pyrite oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans* at various concentrations of dissolved oxygen. *Chemical geology*, 225, 16-29.
- GODBOUT, J., (2005) Évolution des propriétés hydriques des remblais miniers cimentés en pâte durant le curage., *Mémoire de maîtrise*, pp. 213. École Polytechnique de Montréal.
- GODBOUT, J., BUSSIÈRE, B., AUBERTIN, M., BELEM, T. et BENZAAZOUA, M., (2004) Évolution des propriétés de rétention d'eau des remblais miniers cimentés en pâte durant le curage. In: *In: 5th joint IAH-CNC-CGS conference*, Québec City, Canada.
- GULEC, S.B., BENSON, C.H. et EDIL, T.B., (2005) Effect of acidic mine drainage on the mechanical and hydraulic properties of three geosynthetics. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 131, 937-950.
- HASSANI, F. et ARCHIBALD, J., (1998) Mine backfill, CD-ROM. Canadian institute of mine, metallurgy and petroleum.

- JEWELL, R.J., FOURIE, A.B. et LORD, E.R., (2002) *Paste and thickened tailings – A guide*. Nedlands, Australie: The Australian Center for Geomechanics. 173p.
- KLEINMAN, R.P.L., CRERAR, D.A. et PACELLI, R.R., (1981) Biogeochemistry of Acid Mine Drainage and a Method to Control Acid Formation. *Mining Engineering*, March 1981.
- KWONG, J., (2004) Chemical stability of two tailings backfill materials with two types of binders. In: *Proceeding of the 8th International Symposium on Mining with Backfill*, pp. 286-294, Beijing, China.
- LANDRIAULT, D.A., JOHNSON, J.M. et PALKOVITS, F., (2005) Thickened tailings and paste technology: the future of industrial waste disposal. In: *Proceeding of the SME annual meeting*, Salt Lake City, Utah.
- LAPAKKO, K.A., ANTONSON, D.A. et WAGNER, J.R., (1997) Mixing of limestone with finely-crushed acid-producing rock. In: *Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage, Vol II*, pp. 953-970, Vancouver, BC.
- LAPAKKO, K.A., ANTONSON, D.A. et WAGNER, J.R., (2000) Mixing of limestone with finely-crushed acid-producing rock. In: *Proceedings of the Fifth International Conference on Acid Rock Drainage, Vol II*, pp. 901-910, Denver, Colorado.
- LI, L., AUBERTIN, M. et BELEM, T., (2005) Formulation of a three dimensional analytical solution to evaluate stress in backfilled vertical narrow openings. *Canadian Geotechnical Journal*, 42, 1705-1717 (with erratum 43, 338-339).
- LUPO, J.F. et MORRISON, K.F., (2007) Geosynthetic design and construction approaches in the mining industry. *Geotextiles and Geomembranes*, 25, 96-108.
- OUANGRAWA, O., (2007) Étude expérimentale et analyse numérique des facteurs qui influencent le comportement hydro-géochimique de résidus miniers sulfureux partiellement saturés, *Thèse de doctorat*. École Polytechnique de Montréal.

- MARTIN, V., AUBERTIN, M. et MCMULLEN, J., (2006) Surface Disposal of Paste Tailings. In: *5th International Congress on Environmental Geotechnics*. International Society for Soil Mechanics and Geotechnical Engineering., Cardiff, United Kingdom.
- MEHLING, P.E., DAY, S.J. et SEXSMITH, K.S., (1997) Blending and layering waste rock to delay, mitigate or prevent acid generation: a case review study. In: *Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage, Vol II*, pp. 951-969, Vancouver, BC.
- MYLONA, E., XENIDIS, A. et PASPALIARIS, I., (2000) Inhibition of acid generation from sulphidic wastes by the addition of small amounts of limestone. *Minerals engineerings*, 13, 1161-1175.
- NEHDI, M. et TARIQ, A., (2007) Stabilization of sulphidic mine tailings for prevention of metal release and acid drainage using cementitious materials: a review. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 6, 423-436.
- NEWMAN, P., WHITE, R. et CADDEN, A., (2001) Paste - the future of tailings disposal. In: *International Conference on Mining and Environment*, Skelleftea, Sweden.
- NORDSTROM, D.K., (2000) Advances in the Hydrogeochemistry and Microbiology of Acid Mine Waters. *International geology review*, 42, 499-512.
- OUELLET, S., (2006) Mineralogical characterization, microstructural evolution and environmental behaviour of mine cemented paste backfill, *Ph.D. thesis*, pp. 311. UQAT.
- OUELLET, S., BUSSIÈRE, B., BENZAAZOUA, M., AUBERTIN, M. et BELEM, T., (2004) Effect of binder type and mixing water chemistry on microstructural evolution of cemented paste backfill. In: *Proceedings of the 57<sup>th</sup> canadian geotechnical conference and the 5<sup>th</sup> joint CGS-LAH conference, Session G4*, pp. 23-30, Quebec, Canada.
- OUELLET, S., BUSSIÈRE, B., BENZAAZOUA, M., AUBERTIN, M., FALL, M. et BELEM, T., (2003) Sulphide reactivity within cemented paste backfill:

- oxygen consumption test results. In: *56th Canadian Geotechnical Conference, 4th Joint IAH-CNC/CGS Conference, 2003 NAGS Conference.*, Winnipeg, Canada.
- OUELLET, S., BUSSIÈRE, B., MBONIMPA, M. et AUBERTIN, M., (2006) Reactivity and mineralogical evolution of an underground mine sulphidic cemented paste backfill. *Minerals engineering*, 19, 407-419.
- PARADIS, M., DUCHESNE, J., LAMONTAGNE, A. et ISABEL, D., (2007) Long-term neutralisation potential of red mud bauxite with brine amendment for the neutralisation of acidic mine tailings. *Applied Geochemistry*, 22, 2326-2333.
- PEACEY, V., YANFUL, E.K., LI, M. et PATTERSON, M., (2002) Water cover over mine tailings and sludge: Field studies of water quality and resuspension. *International Journal of Surface Mining, Reclamation and Environment*, 16, 289-303.
- PÉREZ-LÓPEZ, R., NIETO, J.M. et ALMODÓVAR, G.R., (2005) The use of alkaline residues for the inhibition of acid mine drainage processes in sulphide-rich mining wastes. In: *Proceedings of the 9th International mine water congress (IMWA 2005)*, Oviedo, Spain.
- PÉREZ-LÓPEZ, R., NIETO, J.M. et ALMODÓVAR, G.R., (2007) Immobilization of toxic elements in mine residues derived from mining activities in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain): Laboratory experiments. *Applied Geochemistry*, 22, 1919-1935.
- REVELL, M.B., (2004) Paste - How strong is it? In: *Proceeding of the 8th International Symposium on Mining with Backfill*, pp. 286-294, Beijing, China.
- ROBINSKY, E.I., (1975) Thickened discharge – A new approach to tailings disposal. *CIM Bulletin*, 68:764, 47-56.
- ROMANO, C.G., MAYER, K.U., JONES, D.R., ELLERBROEK, D.A. et BLOWES, D.W., (2001) Effectiveness of various cover scenarios on the rate of sulfide oxidation of mine tailings. *Journal of Hydrology*, 271, 171-187.

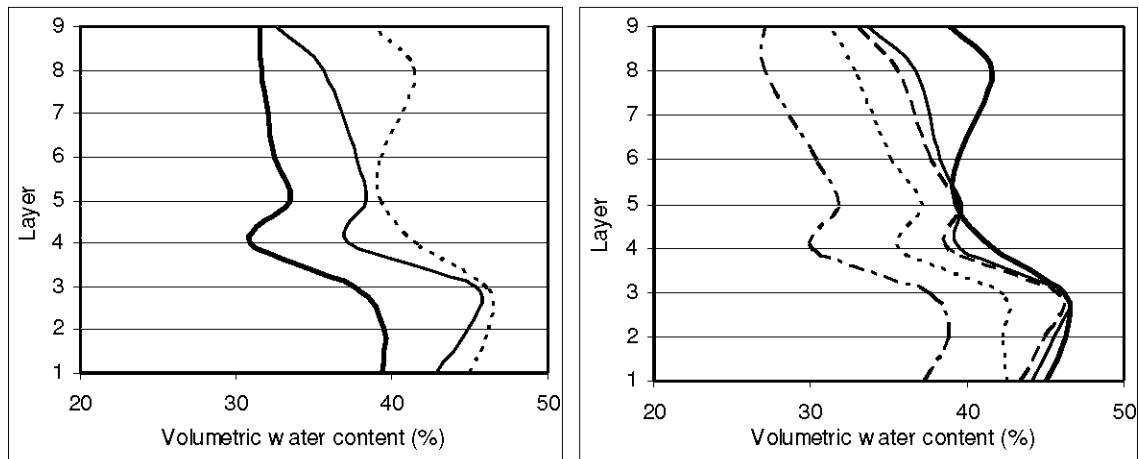
- SCHIPPERS, A., JOZSA, P.G. et SAND, W., (1998) Evaluation of the efficiency of measures for sulphidic mine waste mitigation. *Applied microbiology and biotechnology*, 49, 698-701.
- SHUTTLEWORTH, J.A., THOMSON, B.J. and WATES, J.A., (2005) Surface paste disposal at Bulyanhulu - Practical lessons learned. In: *Proceedings of the 8th international seminar on paste and thickened tailings - Paste 2005*, Santiago, Chili.
- SKOUSEN, J., (2001) Treatment and control of acid mine drainage. In: *New Frontiers in Reclamation: Facts and Procedures in Extractive Industry, Proceedings of the International Workshop* (Ed. by Z. Agioutantis). Heliotopos.
- SKOUSEN, J., ROSE, A., GEIDEL, G., FOREMAN, J., EVANS, R. et HELLIER, W., (1998) *Handbook of Technologies for Avoidance and Remediation of Acid Mine Drainage*. National Mine Land Reclamation Center, West Virginia University.
- SORRENTI, E., (2007) Étude de la passivation de la Pyrite: chimie de surface et réactivité, *thèse de doctorat*, pp. 245. Institut National Polytechnique de Lorraine.
- 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.
- STROGAN, S.W., BENT, H., DAVIDSON, S. et TUCKER, G., (2004) Waste material management at the Kemess South Mine to control environmental impacts. In: *B.C.'s 28<sup>th</sup> Annual Mine Reclamation Symposium*.
- THERIAULT, J., FROSTIAK, J. et WELCH, D., (2003) Surface disposal of paste tailings at the Bulyanhulu gold mine, Tanzania. In: *Proceedings (CD-ROM) of Sudbury mining environment conference*, Sudbury, Ontario.



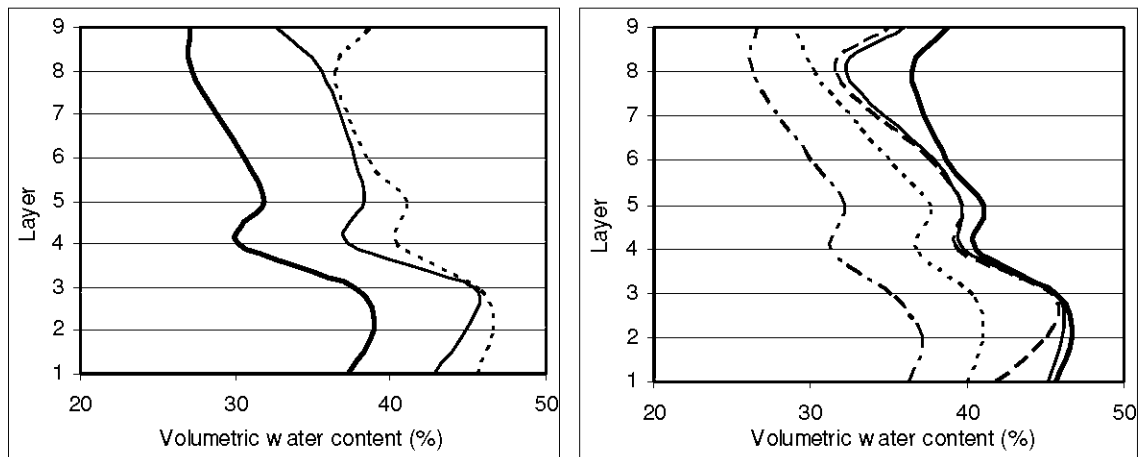
- THERON, M., ADDIS, P.C., WATES, J.A. et MARTIN, V., (2005) Bulyanhulu mine (Tanzania) paste tailings facility: Relating the unsaturated properties of gold tailings to rate of rise. In: *Proceedings of the 8th international seminar on paste and thickened tailings - Paste 2005*, Santiago, Chili.
- VERBURG, R., JOHNSON, B., FORDHAM, M. et LOGSDON, M., (2003) A rapid and cost-effective method for bench screening of geochemical performance and disposal options for high-sulfide tailings. In: *Proceedings of the 6th ICARD*, pp. 739-749, Cairns, QLD.
- VIGNEAULT, B., CAMPBELL, P.G.C., TESSIER, A. et DE VITRE, R., (2001) Geochemical changes in sulfidic mine tailings stored under a shallow water cover. *Water research*, 35, 1066-1076.
- W.I.S.E., (2006) Chronology of major tailings dam failures. <http://www.wise-uranium.org/mdaf.html>.
- YEHEYIS, M.B., SHANG, J.Q. et YANFUL, E.K., (2008) Characterization and environmental evaluation of Atikokan coal fly ash for environmental applications. *Journal of environmental engineering and science*, 7, 481-498.
- ZHAN, G., AUBERTIN, M., MAYER, A., BURKE, K. et MCMULLEN, J., (2001) Capillary cover design for leach pad closure. *SME Transaction*, 310, 104-110.

## Annexe D : Résultats complémentaires

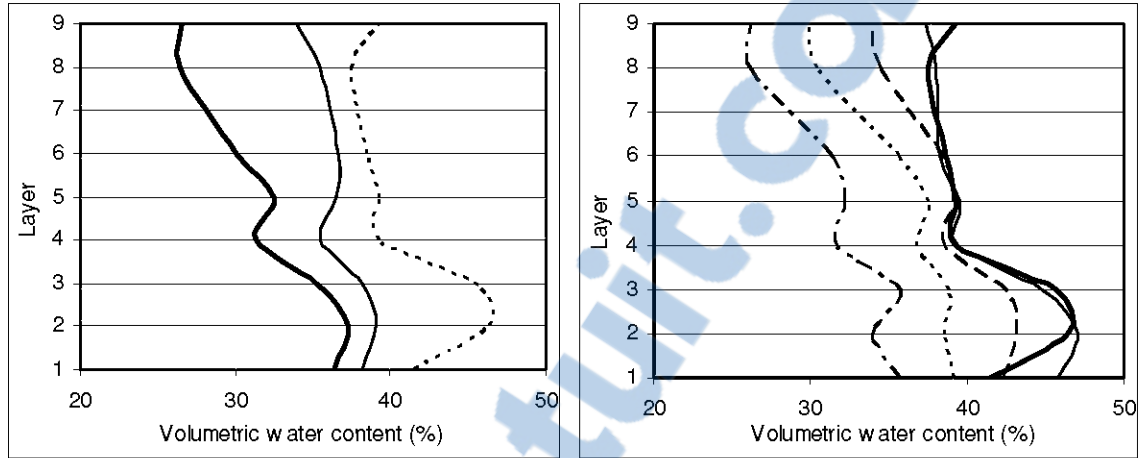
Les profils des teneurs en eau volumiques pendant les 10 cycles de mouillage/séchage du modèle physique sont présentés ici (en complément du chapitre VI).



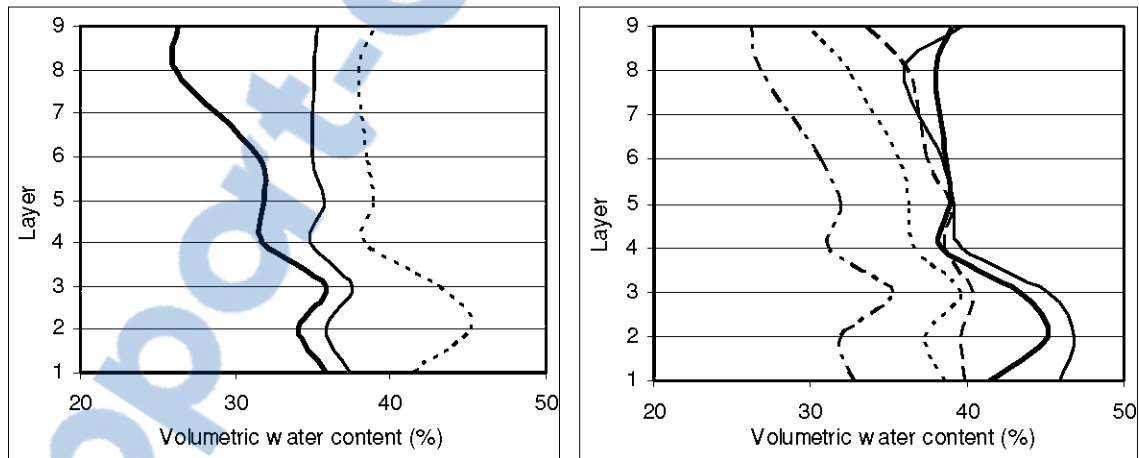
**Figure D.1. Profil des teneurs en eau volumiques pendant le premier cycle de mouillage/séchage : (a) pendant l'arrosage et (b) pendant le séchage (Voir légendes et explication dans la section VI.3.2.2).**



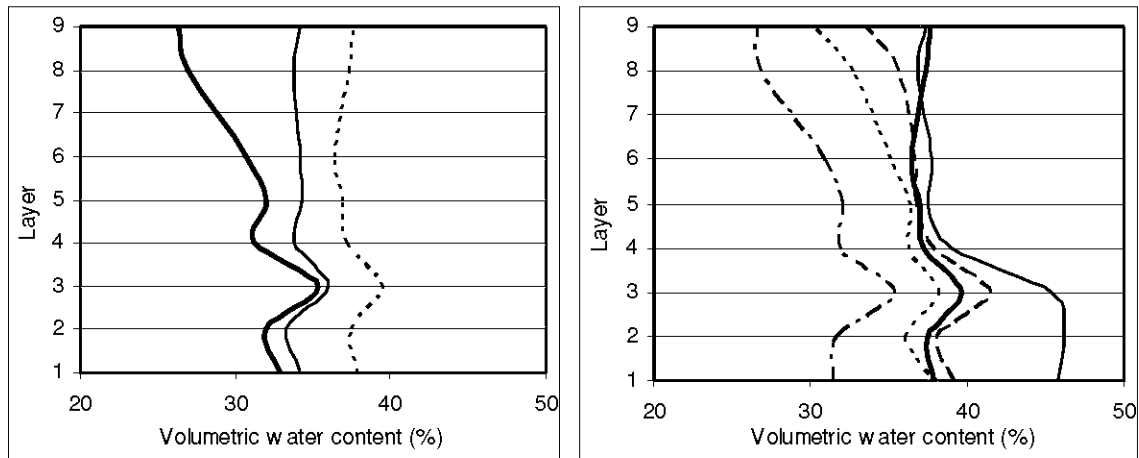
**Figure D.2. Profil des teneurs en eau volumiques pendant le deuxième cycle de mouillage/séchage : (a) pendant l'arrosage et (b) pendant le séchage (Voir légendes et explication dans la section VI.3.2.2).**



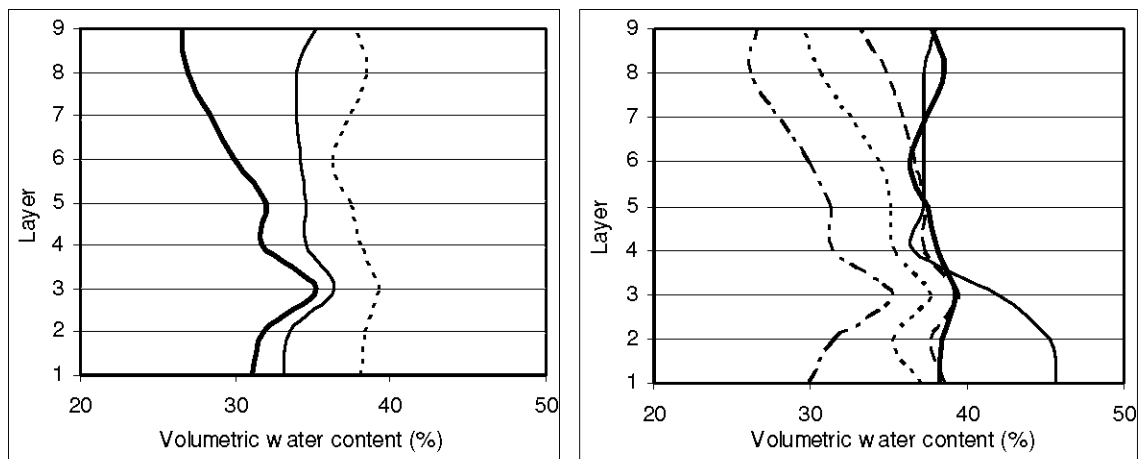
**Figure D.3. Profil des teneurs en eau volumiques pendant le troisième cycle de mouillage/séchage : (a) pendant l'arrosage et (b) pendant le séchage (Voir légendes et explication dans la section VI.3.2.2).**



**Figure D.4. Profil des teneurs en eau volumiques pendant le quatrième cycle de mouillage/séchage : (a) pendant l'arrosage et (b) pendant le séchage (Voir légendes et explication dans la section VI.3.2.2).**



**Figure D.5. Profil des teneurs en eau volumiques pendant le cinquième cycle de mouillage/séchage : (a) pendant l'arrosage et (b) pendant le séchage (Voir légendes et explication dans la section VI.3.2.2).**



**Figure D.6. Profil des teneurs en eau volumiques pendant le sixième cycle de mouillage/séchage : (a) pendant l'arrosage et (b) pendant le séchage (Voir légendes et explication dans la section VI.3.2.2).**

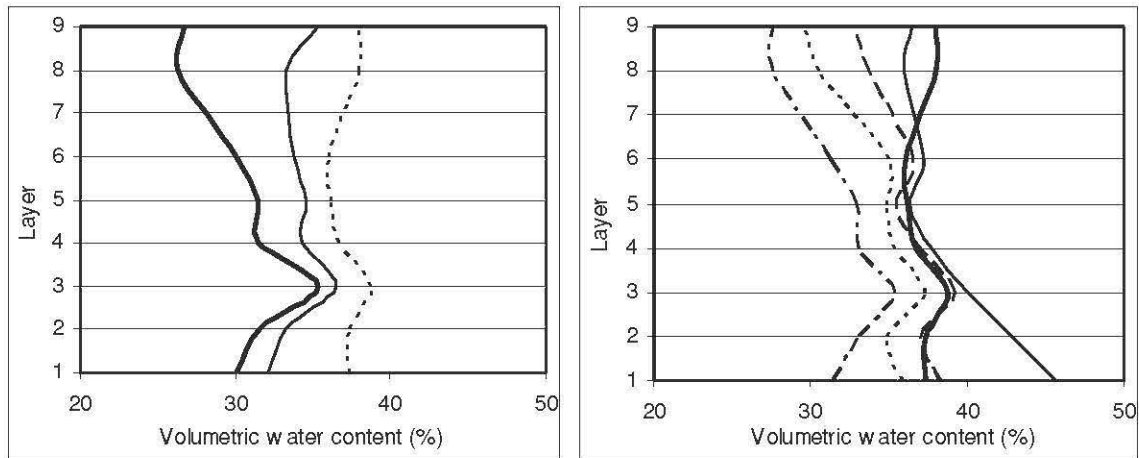


Figure D.7. Profil des teneurs en eau volumiques pendant le septième cycle de mouillage/séchage : (a) pendant l'arrosage et (b) pendant le séchage (Voir légendes et explication dans la section VI.3.2.2).

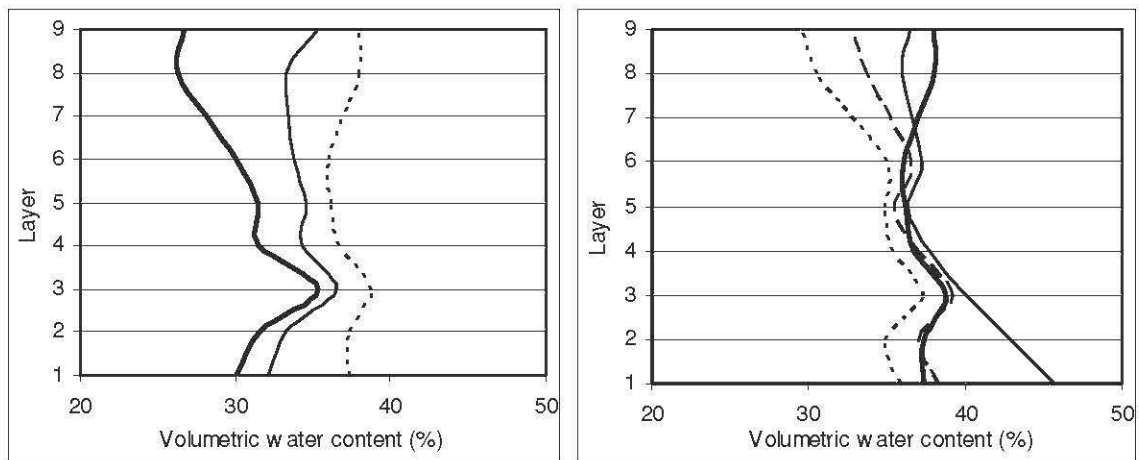
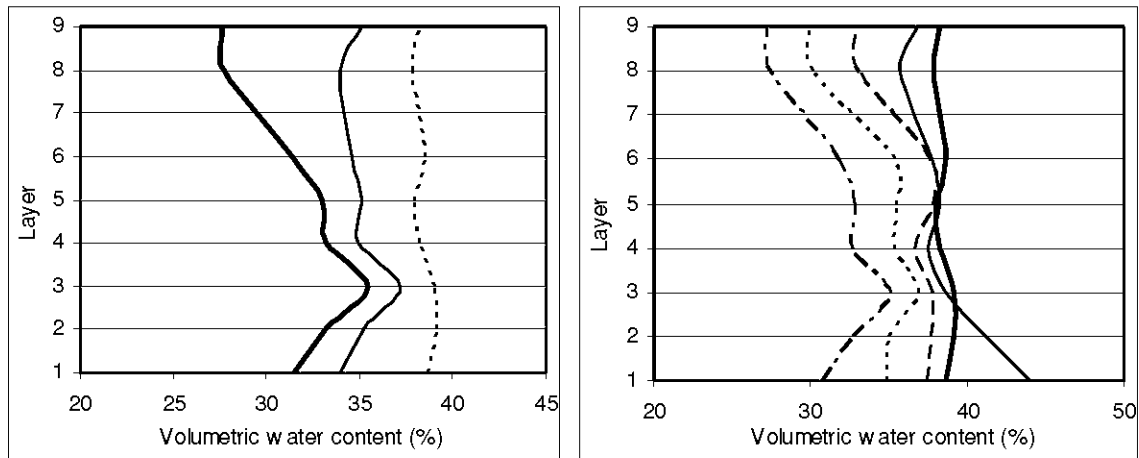
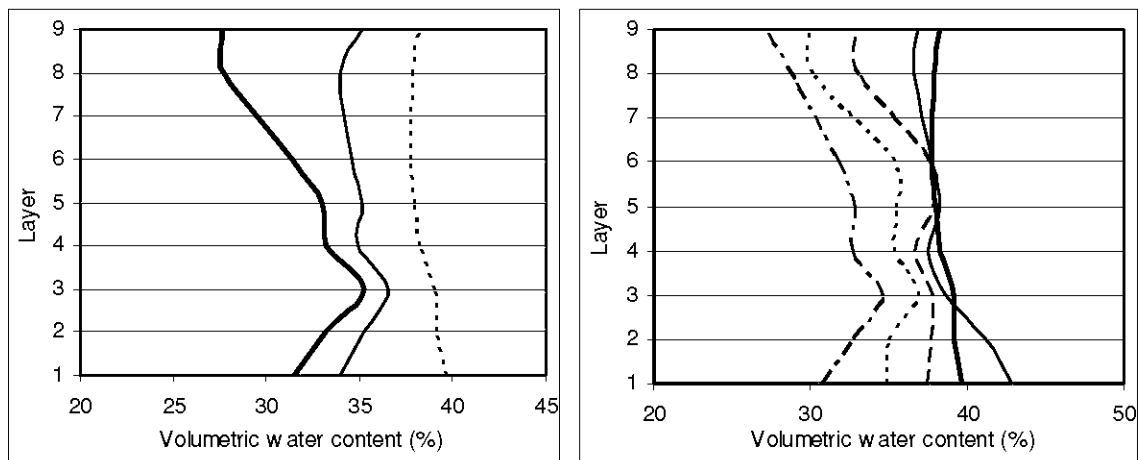


Figure D.8. Profil des teneurs en eau volumiques pendant le huitième cycle de mouillage/séchage : (a) pendant l'arrosage et (b) pendant le séchage (Voir légendes et explication dans la section VI.3.2.2).



**Figure D.9. Profil des teneurs en eau volumiques pendant le neuvième cycle de mouillage/séchage : (a) pendant l'arrosage et (b) pendant le séchage (Voir légendes et explication dans la section VI.3.2.2).**



**Figure D.10. Profil des teneurs en eau volumiques pendant le dixième cycle de mouillage/séchage : (a) pendant l'arrosage et (b) pendant le séchage (Voir légendes et explication dans la section VI.3.2.2).**