

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES FIGURES.....	XIV
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XVII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Contextualisation de l'étude et problématique	1
1.2 Objectif du mémoire et contribution scientifique.....	3
1.3 Structure du rapport.....	4
CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE	6
2.1 Relations de phase des milieux poreux non saturés et non gelés	6
2.2 Milieux poreux non saturés gelés	8
2.2.1 Relations de phase.....	8
2.2.2 Courbes de gel et de rétention d'eau	9
2.3 Diffusion moléculaire de l'oxygène à travers les matériaux poreux non saturés non gelés	
11	
2.3.1 Matériaux poreux inertes.....	11
2.3.2 Matériaux poreux réactifs.....	12
2.3.3 Solutions aux équations de Fick.....	13
2.3.4 Mesure des paramètres D_e et K_r au laboratoire	16

2.3.5 Prédiction du coefficient D_e	20
2.3.6 Estimation du coefficient K_r	22
2.3.7 Effet de la température et du gel sur D_e et K_r	23
2.4 Recouvrements en sol jouant le rôle de barrière à l'oxygène.....	27
2.4.1 Climat tempéré	27
2.4.2 Climat nordique (pergélisol)	31
2.4.3 Évaluation de l'efficacité des recouvrements en termes de flux d'oxygène	33
2.5 Besoins en recherche	34
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE.....	35
3.1 Développement d'un dispositif de mesure	35
3.1.1 Choix des sondes et instruments	35
3.1.2 Évaluation de l'influence de l'épaisseur de l'échantillon sur les mesures fournies par la sonde 5TM.....	42
3.1.3 Cellule de diffusion modifiée	43
3.2 Matériaux testés.....	45
3.3 Réalisation des essais de DO.....	48
3.3.1 Procédure et programme d'essais.....	48
3.3.2 Problématique d'augmentation de la concentration d'oxygène	49
3.3.3 Procédure de réalisation des essais de DO sur le matériau gelé	50
3.3.4 Définition des paramètres requis pour la procédure d'interprétation et du critère de non gonflement de l'échantillon.....	51
3.3.5 Interprétation des résultats.....	53
3.4 Pistes de solution pour intégrer la température au modèle prédictif de D_e	54
3.4.1 Effet de la température sur la constante de Henry (H)	54
3.4.2 Effet de la température sur le coefficient de diffusion libre de l'oxygène dans l'eau	55

3.4.3 Effet de la température sur le coefficient de diffusion libre de l'oxygène dans l'air	57
3.4.4 Modèle estimatif pour D_e en fonction de la température.....	58
CHAPITRE 4 ARTICLE 1: INFLUENCE OF FROZEN CONDITIONS ON THE OXYGEN DIFFUSION COEFFICIENT IN UNSATURATED POROUS MATERIALS	60
Abstract	60
4.1 Introduction	61
4.2 Development of a measurement approach for oxygen diffusion coefficients in frozen unsaturated porous materials	63
4.2.1 Modified oxygen diffusion test	63
4.2.2 Procedure for the oxygen diffusion test and experimental program	65
4.3 Theoretical influence of temperature on the oxygen diffusion coefficient (D_e).....	68
4.3.1 Existing model.....	68
4.3.2 Effect of positive and sub-zero temperatures on D_e	69
4.4 Experimental results of influence of T on D_e	73
4.4.1 Material characterization.....	73
4.4.2 Measured test temperature and volumetric water contents	74
4.4.3 OD tests results.....	75
4.5 Discussion.....	79
4.6 Conclusion.....	82
REFERENCES.....	82
CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE	88
5.1 Effet du diamètre de la cellule sur la sonde 5TM	88
5.2 Effet des conditions gelées sur le coefficient du taux de réaction K_r	90
5.3 Piste de solution pour améliorer le modèle prédictif de Aachib et al. (2004) modifié.....	95
5.4 Erreur sur l'interprétation des essais de DO.....	96

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	98
6.1 Conclusions	98
6.2 Recommandations	100
BIBLIOGRAPHIE	102

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1: Équations de calibration de la sonde 5TM en fonction des matériaux pour les lectures de teneur en eau en mV	40
Tableau 3.2: Programme d'essais réalisés.....	51
Tableau 5.1: Résultats ICP-AES	91
Tableau 5.2 : Résultats des essais de DCO	94
Tableau 5.3 : Résultats du calcul des flux.....	94
Tableau 5.4 : Erreurs-types (RMSE) entre les concentrations d'oxygène mesurées et calculées avec POLLUTE dans les deux réservoirs (source et récepteur).....	97

LISTE DES FIGURES

Figure 2-1: Différentes phases dans un milieu poreux non saturé non gelé en A, partiellement gelé en B et gelé en C (sans gonflement).....	6
Figure 2-2: Exemple de CRE	8
Figure 2-3: Exemple type d'une courbe de gel pour un sol grossier et un sol fin (Coulombe, 2012)	10
Figure 2-4: Dispositif d'essai de consommation de l'oxygène à une chambre (tiré de Gosselin, 2007).....	17
Figure 2-5: Dispositif d'essai diffusion et consommation de l'oxygène à chambre double (tiré de Gosselin, 2007).....	18
Figure 2-6: Comparaison entre les valeurs mesurées (données prises de Aubertin et al. 1999, 2000b; and Aachib et al. 2002) et les valeurs obtenues avec la relation semi-empirique selon Aachib et al. (2004) pour $n = 0,4$	22
Figure 2-7: Consommation d'oxygène en fonction de la température (Elberling, 2005)	24
Figure 2-8: Oxydation chimique (carrés vides) et biologique (carrés pleins) des résidus, régression linéaire (traits discontinus) et équation d'Arrhénius (trait plein) de Elberling (2001).....	25
Figure 2-9: Effet de la température sur le flux d'oxygène et prédition avec l'équation d'Arrhénius (Coulombe, 2012).....	26
Figure 2-10: Principe de la nappe phréatique surélevée (Mbonimpa, communication personnelle février 2015).....	28
Figure 2-11: Modèle conceptuel d'un recouvrement monocouche avec nappe phréatique surélevée (Aubertin et al., 1999)	28
Figure 2-12: Configuration idéalisée d'une CEBC (Aubertin et al., 1995)	30
Figure 2-13: Différents types de pergélisol (tiré de Rykaart et Hockley (2009))	32
Figure 2-14: Profil de température dans un parc à résidus minier avec localisation de la température cible (modifié d'Andersland et Ladanyi, 2004)	32

Figure 3-1: Sonde de mesure de la concentration en oxygène Apogee S0-110 (Apogee Instruments)	36
.....
Figure 3-2: Courbe de calibrage de la sonde S0-110 du réservoir source.....	37
Figure 3-3: Courbe de calibrage de la sonde S0-110 du réservoir récepteur	37
Figure 3-4: Sonde 5TM de mesure de la teneur en eau volumique et sonde de température RT-1 (Decagon Devices, Inc.).....	38
Figure 3-5: Courbes de calibration de la sonde de mesure de la TEV (5TM) pour le sable	39
Figure 3-6: Courbes de calibration de la sonde de mesure de la TEV (5TM) pour le Sil-Co-Sil®	39
Figure 3-7: Courbes de calibration de la sonde de mesure de la TEV (5TM) pour le mélange 50% sable +50% Sil-Co-Sil®.....	40
Figure 3-8: Évolution de la concentration d'oxygène dans les deux réservoirs de 3 cm de hauteur chacun en fonction du temps pour un échantillon de 10 cm d'épaisseur à un degré de saturation de 90%.....	41
Figure 3-9: Évolution de la concentration d'oxygène dans les deux réservoirs de 5 cm de hauteur chacun en fonction du temps pour un échantillon de 10 cm d'épaisseur à un degré de saturation de 90%.....	42
Figure 3-10: Courbes comparatives des teneurs en eau volumiques calculées et mesurées pour différentes hauteurs d'échantillon (incluant les barres d'erreur).....	43
Figure 3-11: Dispositif de mesure de la diffusion de l'oxygène à chambre double modifié : cellule témoin.....	44
Figure 3-12: Dispositif de mesure de la diffusion de l'oxygène à chambre double modifié : cellule de DO	45
Figure 3-13: Granulomètre au laser Mastersize 2000 de Malvern	46
Figure 3-14: Cellule remplie d'azote dans un sac en plastique transparent rempli d'azote le tout placé au congélateur à -12°C.....	49

Figure 3-15: Concentration d'oxygène dans la cellule vides remplie d'azote et placée dans un sac rempli d'azote, le tout congelé à -12°C.....	50
Figure 3-16: Différents paramètres dans un sol non saturé non gelé (a) et gelé (b).	52
Figure 3-17: Valeurs $H(T)$ en fonction de la température (sur base des équations (3.10) et (3.11))	55
Figure 3-18: Variation du coefficient de diffusion libre de l'oxygène dans l'eau $Dw0$ en fonction de la température (sur base de l'équation (3.12)).....	57
Figure 3-19: Variation du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'air $Da0$ en fonction de la température (sur base de l'équation 3.16)	58
Figure 5-1: Cellules de tailles différentes	89
Figure 5-2: Effet du diamètre de la cellule sur la TEVnG en conditions de gel ($T= -12^{\circ}\text{C}$)	89
Figure 5-3: Effet du diamètre de la cellule sur la TEVnG en condition non gelé ($T= 20^{\circ}\text{C}$)	90
Figure 5-4: Courbe granulométrique des résidus sulfureux de Raglan	91
Figure 5-5: Essai de DCO à 21°C pour des résidus avec $n = 0,43$ et $S_r = 59\%$	92
Figure 5-6: Essai de DCO à -11°C pour des résidus avec des valeurs initiales $n = 0,43$ et $S_r = 59\%$	92
Figure 5-7: Comparaison entre les flux obtenus par Coulombe (2012) pour la station S3 et les flux calculés (voir Tableau 5.3).....	94
Figure 5-8: Comparaison entre les valeurs de D_{e-f} mesurées et les valeurs de D_{e-f} prédites avec l'équation (5.2)	95
Figure 5-9: Valeur pm donnant l'égalité entre les valeurs de D_{e-f} mesurées et prédites	96

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

A	Aire [L ²]
AMD	Acid mine drainage
ASTM	American society for testing materials
AEV	Air entry value ou pression d'entrée d'air
C	Concentration en oxygène [M/L ³]
C ₀	Concentration en oxygène au temps initial [M/L ³]
C _a	Concentration en oxygène dans l'air [M/L ³]
C _L	Concentration en oxygène à la profondeur z=L [M/L ³]
C _p	Teneur relative en sulfure (%)
C _U	Coefficient d'uniformité [-]
C _w	Concentration en oxygène dans l'eau [M/L ³]
CCBE	Cover with capillary barrier effect
CEBC	Couverture avec effet de barrière capillaire
CRE	Courbe de rétention d'eau
CRNSG	Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie
D*	Coefficient de diffusion apparent de l'oxygène [L ² /T]
D ₁₀	Diamètre des particules correspondant au 10% passants [L]
D ₆₀	Diamètre des particules correspondant au 60% passants [L]
D _a	Coefficient de diffusion effectif dans la phase gazeuse [L ² /T]
D _a ⁰	Coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'air [L ² /T]
D _w ⁰	Coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau [L ² /T]
D _e	Coefficient de diffusion effectif de l'oxygène [L ² /T]
D _e *	Coefficient de diffusion apparent de l'oxygène [L ² /T]

D_H	Diamètre équivalent des grains [L]
D_r	Densité relative des grains solides (-)
DCO	Diffusion et consommation d'oxygène
DMA	Drainage minier acide
DO	Diffusion de l'oxygène
E_a	Énergie d'activation (kJ/mol)
F	Flux d'oxygène [mole L ⁻² T ⁻¹]
F_0	Flux entrant dans les résidus exposés à l'atmosphère [mole L ⁻² T ⁻¹]
$F_{S,L}$	Flux d'oxygène au bas de la couche de rétention dans les conditions stationnaires pour $C_L=0$ [mole L ⁻² T ⁻¹]
$F_{S,L}$	Flux stationnaire arrivant aux résidus réactifs sous la barrière à l'oxygène [mole L ⁻² T ⁻¹]
FVAC	Frozen volumetric air content [-]
G_s	Specific gravity [-]
H_α	Constante de Henry à T_α [mol/m ³ .Pa]
H^*	Constante de Henry [mol/m ³ .Pa]
h	Hauteur [L]
H	Constante de Henry [-]
H_f	Constante de Henry dans le matériau gelé [-]
$H(T)$	Constante de Henry en fonction de la température
IAPWS	International association for properties of water and steam
K'	Réactivité de la pyrite avec l'oxygène [L ³ /L ² /T]
K_r	Coefficient de réactivité des résidus [T ⁻¹]
K_r^*	Coefficient de réactivité apparent des résidus [T ⁻¹]
K_{r1}	Taux de réaction pour une température T_1

K_{r2}	Taux de réaction pour une température T_2
K_u	Conductivité hydraulique non saturée [L/T]
k_{sat}	Conductivité hydraulique saturée [L/T]
L	Distance [L]
L_f	Chaleur latente de fusion (333,55 kJ/kg)
LTA	Les terrains aurifères
MEND	Mine environmental neutral drainage
MDDEP	Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs
n	Porosité [-]
n	Nombre de moles (mol)
n_f	Porosité du matériau gelé [-]
NPS	Nappe phréatique surélevée
O_2	Oxygène
OD	Oxygen diffusion
ODC	Oxygen diffusion and consumption
P	Pression [kPa]
P_0	Pression atmosphérique [kPa]
p_a	Tortuosité dans la phase gazeuse [-]
p_w	Tortuosité dans la phase aqueuse [-]
q	Débit [L/T]
Q	Quantité annuelle d'oxygène consommée par les résidus recouverts [ML^{-2}]
Q_0	Quantité d'oxygène consommée par les résidus exposés à l'air [ML^{-2}]
Q_{10}	Coefficient de température [-]
R	Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

SFCC	Courbe caractéristique de gel
S_r	Degré de saturation [%]
t	Temps [T]
$t_{1/2}$	Temps de demi-vie [T]
$t_{1/2}^*$	Temps de demi-vie apparent [T]
T	Température
T_a	Temperature of 298.5 K
T_a	Tortuosité dans la phase gazeuse [-]
T_w	Tortuosité dans la phase aqueuse [-]
TAVG	Teneur en air volumique gelé [-]
TEV	Teneur en eau volumique [-]
TEVnG	Teneur en eau volumique non gelée [-]
T_s (°C)	Température moyenne annuelle du sol à la profondeur d'amplitude annuelle nulle
u_a	Pression de l'air (kPa)
u_w	Pression de l'eau (kPa)
UQAT	Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue
UVWC	Unfrozen volumetric water content [-]
V	Volume [L^3]
V_a	Volume d'air [L^3]
V_{a-f}	Volume d'air dans le matériau gelé [L^3]
V_{ew}	Volume d'expansion d'eau [L^3]
V_s	Volume du solide [L^3]
V_v	Volume des vides [L^3]
V_t	Volume totale [L^3]

V_w	Volume d'eau [L^3]
V_{w-e}	Volume of water expansion [L^3]
z	Profondeur [L]
γ_s	Poids volumique des particules de sol [M/L^2T^2]
γ_w	Poids volumique de l'eau [M/L^2T^2]
$-\Delta_{sol}H$	Enthalpie molaire de dissolution [$J.mol^{-1}$]
θ_a	Teneur en air volumique [-]
θ_{a-f}	Teneur en air volumique dans un matériau gelé [-]
θ_{a-T}	Volumetric air content depending on temperature [-]
θ_{eq}	Porosité équivalente [-]
θ_{eq-f}	Porosité équivalente dans un matériau gelé [-]
θ_r	Teneur en eau résiduelle [-]
θ_w	Teneur en eau volumique totale [-]
θ_{w-f}	Teneur en eau volumique non gelée dans le matériau gelé [-]
θ_{w-T}	Volumetric water content depending on temperature [-]
ρ_s	Masse volumique moyenne des grains solides [M/L^3]
ρ_w	Masse volumique de l'eau [M/L^3]
ψ	Succion [m]
ψ_a	Pression d'entrée d'air

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contextualisation de l'étude et problématique

Depuis quelques années, les activités de l'industrie minière connaissent un nouvel essor. En effet, l'exploitation minière, qui pendant longtemps était beaucoup plus pratiquée dans les régions tempérées, est maintenant de plus en plus fréquente dans les régions nordiques. Ces dernières ont pendant longtemps été un défi pour l'exploitation car réputées pour leur climat très froid. Peu importe la région dans laquelle l'exploitation se fait, il existe des particularités à l'exploitation en elle-même qui ne changent pas, notamment la production de rejets miniers et les problèmes environnementaux qui y sont associés. En effet, les rejets miniers causent un véritable problème à l'industrie minière car lorsqu'ils contiennent des sulfures et génèrent le drainage minier acide (DMA) si le potentiel de neutralisation est faible. Leur entreposage en vue d'éviter des problèmes de drainage acide reste complexe. Le DMA est le résultat de l'oxydation de certains sulfures métalliques (pyrite, pyrrhotite...) en présence d'eau et d'oxygène et cela a pour conséquence l'acidification des eaux avec solubilisation des métaux (Singer & Stumm, 1970; Down & Stocks, 1977; Blowes et al., 1994; Aubertin et al., 2002a). Dans de telles conditions, les eaux minières contaminées ne peuvent pas être rejetées dans la nature sans être traitées au préalable. Au Québec, la Directive 019 (MDDEP, 2012) sur l'industrie minière définit les critères de qualité de l'effluent final. Le DMA reste un grand défi autant dans les zones tempérées que nordiques (arctiques) du Canada (Davé et al., 1996).

Au début, face à ce problème, la tendance était surtout axée sur le traitement des eaux contaminées entre autres par les méthodes actives de neutralisation des eaux acides. Mais avec le temps, l'approche a évolué car les projets de recherche se tournent vers la prédition et la prévention (limitation) de la génération du DMA. L'objectif principal de la prédition est de pouvoir qualifier la capacité des rejets à être générateurs d'acide mais aussi quantifier l'acide qui sera produit (Nordstrom, 2011, 2012). La prévention ou limitation du DMA quant à elle fait référence à des méthodes mises en place pour diminuer, voire même arrêter, la production de DMA (Aubertin et al., 2002b). De nombreuses études ont été menées dans ce sens et elles ont permis la mise au point de différentes méthodes de contrôle du DMA, soit le conditionnement des rejets, l'exclusion de l'eau, l'exclusion de l'oxygène, la neutralisation et la limitation de l'action des bactéries (Aubertin

et al., 2002b; Bussière et al., 2005). Une méthode bien connue pour exclure l'eau et/ou l'oxygène est l'utilisation de recouvrements. On compte dans la littérature, plusieurs types de recouvrements dépendamment de l'objectif recherché. Il y'a entre autres les recouvrements en eau, les recouvrements étanches, les couvertures avec effets de barrière capillaire (CEBC), les recouvrements de type emmagasinement et relargage (store-and-release) et de type emmagasinement, déviation et relargage, et les recouvrements isolants thermiques (Rykaart & Hockley, 2009). Les recouvrements jouant le rôle de barrière à l'eau et/ou à l'oxygène ou d'isolant thermique sont favorisés dans les régions nordiques (Rykaart & Hockley, 2009; Rykaart & Hockley, 2010; Coulombe, 2012; MEND, 2012). L'utilisation des recouvrements est une pratique très répandue et qui a fait ses preuves dans bien des cas, notamment dans les régions à climat humide tempérés selon le rapport MEND 1.61.5a (Rykaart & Hockley, 2009) et selon les résultats des travaux de recherche réalisés depuis 20 ans par différentes structures et chaires conjointes entre l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) et l'École Polytechnique Montréal (e.g., Aubertin et al., 2015; Aubertin et al., 2016).

Les études menées sur le mécanisme par lequel l'oxygène migre à travers les recouvrements jusqu'aux résidus ont permis d'établir que c'est la diffusion moléculaire qui est le mécanisme préférentiel du mouvement des gaz dans les milieux poreux relativement fins (Collin and Rasmussen, 1988; Mbonimpa & Aubertin, 2003; Mbonimpa et al., 2003; Kim and Benson 2004). Cette diffusion peut être décrite par les lois de Fick. Dans les matériaux inertes, c'est le coefficient de diffusion effective de l'oxygène (D_e) qui contrôle le flux qui va entrer en contact avec les résidus miniers (Yanful 1993; Aubertin et al. 2000a; Mbonimpa & Aubertin, 2003; Mbonimpa et al. 2003).

Dans certains cas, des matériaux qui consomment de l'oxygène peuvent aussi être utilisées dans les recouvrements. Cela peut être des résidus faiblement sulfureux mais non générateurs de DMA (Cas du site LTA) et des matériaux organiques (copeaux de bois ...) (Bussière et al., 2005a; Pepas et al., 2000; Demers et al., 2008; Demers et al., 2009; Demers et al., 2010). Dans ce cas, il faut tenir compte du coefficient du taux de réaction de l'oxygène (K_r) dans les matériaux de recouvrement et modifier les lois de Fick en conséquence (Mbonimpa et al., 2003).

Il est aussi connu que la réactivité des résidus influence le profil de concentration d'oxygène à travers une couverture avec effet de barrière capillaire (CEBC), ce qui affecte directement le flux d'oxygène qui traverse ce type de recouvrement (Mbonimpa et al., 2008). De plus, la migration de

l’oxygène dans les résidus avant la mise en place du recouvrement est un paramètre important lorsqu’on vise à évaluer l’efficacité d’un recouvrement à jouer un rôle de barrière à l’oxygène en termes de flux d’oxygène qui peut atteindre les résidus. Dans ce cas, on compare le flux d’oxygène consommé par les résidus avant et après la mise en place du recouvrement.

Le coefficient de diffusion (D_e) de l’oxygène requis pour les solutions aux équations de Fick peut être déterminé expérimentalement au laboratoire ou sur le terrain ou prédis (Aachib et al., 2004). Ces mesures et prédictions sont généralement réalisées à la température de laboratoire. Il serait important d’étudier comment ces paramètres varient lorsque la température diminue à l’automne et à l’hiver. Le rapport MEND 1.61.6 (MEND, 2006) reconnaît le besoin de méthodes expérimentales rigoureuses pour étudier l’effet de la température sur la diffusion de l’oxygène. De plus, même si la migration des gaz et les réactions d’oxydation surviennent faiblement dans les matériaux gelés (Davé et al., 1996; Elberling, 2005), il est important d’inclure la période de froid et de gel dans l’évaluation de l’efficacité des recouvrements utilisés en zones tempérée et arctique en termes de flux d’oxygène. Habituellement, les flux d’oxygène à travers les recouvrements sont négligés en hiver lorsque le sol est gelé (Mbonimpa et al., 2003), ce qui pourrait sous-estimer les flux d’oxygène qui passent à travers les recouvrements.

Il serait donc opportun de développer un dispositif de mesure approprié du coefficient de diffusion de l’oxygène (D_e) pour réaliser des essais à des températures positives décroissantes jusqu’à être négatives. Dans le cas des matériaux gelés, il faudra tenir compte des défis à relever tels que l’évolution de la concentration de l’oxygène et de la teneur en eau volumique non gelée (TEVnG) pour des températures négatives. De plus, l’interprétation des essais avec POLLUTE fait intervenir la porosité équivalente (θ_{eq}) qui est calculé à partir des teneurs en eau et en air volumiques et de la constante de Henry (H). La dépendance de ces paramètres avec la température devra être connue. Il serait aussi intéressant de proposer un modèle prédictif du paramètre D_e en fonction de la teneur en air, de la teneur en eau non gelée, et de la température des matériaux. Pour les matériaux gelés, ces deux derniers paramètres sont reliés par la fonction caractéristique de gel/dégel (Spaans & Baker, 1996; Noh et al., 2012; Tian et al., 2014).

1.2 Objectif du mémoire et contribution scientifique

Ce projet de maîtrise vise à évaluer la diffusion moléculaire de l’oxygène en milieux poreux non saturés gelés. Il a été réalisé dans le cadre de la Chaire industrielle CRSNG-UQAT sur la

restauration des sites miniers du professeur Bruno Bussière. L'objectif à long terme du projet de recherche est de contribuer au développement de connaissances visant à cerner les impacts environnementaux liés à la gestion des rejets miniers et ce, pour différentes conditions climatiques, notamment les conditions climatiques des régions nordiques.

Les objectifs spécifiques visés par ce projet en vue d'atteindre l'objectif général sont les suivants :

1. Développer un dispositif de mesure du coefficient de diffusion de l'oxygène (D_e) dans les matériaux inertes non saturés gelés ;
2. Réaliser quelques essais de diffusion afin de déterminer le coefficient de diffusion (D_e) et la teneur en eau volumique non gelé (TEVnG) dans les matériaux inertes à l'aide du dispositif, interpréter les résultats des essais et les analyser afin d'étudier l'influence de la température sur le coefficient de diffusion (D_e) dans les milieux inertes ;
3. Explorer la possibilité d'inclure l'effet de la température (et du gel) dans le modèle prédictif de D_e selon Aachib et al. (2004) ;

Compte tenu du fait que, à la connaissance de l'auteure, très peu de travaux scientifiques ont jusque-là pris pour intérêt de quantifier la quantité d'oxygène qui traverse les revêtements gelés, cette étude y trouve toute son originalité et sa pertinence.

1.3 Structure du rapport

Afin d'aborder le sujet de manière détaillée et d'en faire ressortir les tenants et les aboutissants, le rapport aura une structure incluant un article soumis à une revue scientifique. Dans le chapitre 1, il est question de l'introduction, soit la présentation du sujet, les objectifs et l'agencement du rapport. Le chapitre 2 pour sa part présente une revue critique de la littérature. Il revient sur les caractéristiques des milieux poreux non saturés non gelés et gelés, le mécanisme de diffusion de l'oxygène dans les matériaux inertes et réactifs et les types de revêtements en sol jouant les barrières à l'oxygène selon le type de climat. Les besoins de la recherche sont aussi présentés pour justifier cette étude et revenir sur son originalité.

Le chapitre 3 porte sur la méthodologie utilisée pour réaliser les travaux de recherche prévus. Il décrit le processus de développement du dispositif de mesure ainsi que les différents défis rencontrés et relevés. Il présente ensuite les matériaux étudiés, la procédure de réalisation des

essais de diffusion de l'oxygène sur des matériaux gelés et d'interprétation des résultats ainsi que tous les défis rencontrés et relevés. Il présente enfin des pistes de solutions pour décrire la dépendance du coefficient de diffusion D_e avec la température [i.e., $D_e(T)$].

Le chapitre 4 présente les principaux résultats sous la forme d'un article soumis pour publication à la revue *Acta Geotechnica* par Nyameogo, G., Mbonimpa, M., Bussière, B. et Awoh, A. S. Cet article répond aux objectifs spécifiques du projet en présentant le dispositif développé, les essais réalisés ainsi que les résultats obtenus, sans oublier le modèle préliminaire développé pour estimer $D_e(T)$ et particulièrement le coefficient D_e de matériaux gelés.

Le chapitre 5 est consacré à la discussion générale dans laquelle on revient principalement sur l'influence du diamètre de l'échantillon sur les lectures de la sonde 5TM de mesure de la TEVnG et de la température, sur la possibilité d'utiliser le dispositif de mesure développé pour effectuer des essais de diffusion et de consommation (DCO) et déterminer le coefficient du taux de réaction K_r sur des matériaux gelés, et sur une proposition préliminaire d'amélioration empirique du modèle modifié pour la prédiction de D_e pour des matériaux gelés.

Pour finir, le chapitre 6 présente les conclusions et les recommandations à ce projet de recherche.

CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

La présente revue de littérature met en exergue certaines informations concernant les éléments clés de notre sujet de recherche. En effet, il sera question de décrire le milieu poreux non saturé non gelé et partiellement gelé, la diffusion moléculaire de l'oxygène et les recouvrements en sol avec effet de barrière à l'oxygène ainsi que de leur efficacité.

2.1 Relations de phase des milieux poreux non saturés et non gelés

Les sols partiellement saturés ou plus communément appelés sols non saturés sont caractérisés par trois phases soit : la phase solide, la phase liquide et la phase gazeuse. La zone vadose est composée de la zone non saturée du milieu mais aussi de la frange capillaire. C'est dans la zone vadose que les écoulements en milieu non saturé ont lieu. Ces écoulements et autres mécanismes qui se produisent dans la zone vadose sont toujours en étude car ils sont moins bien compris.

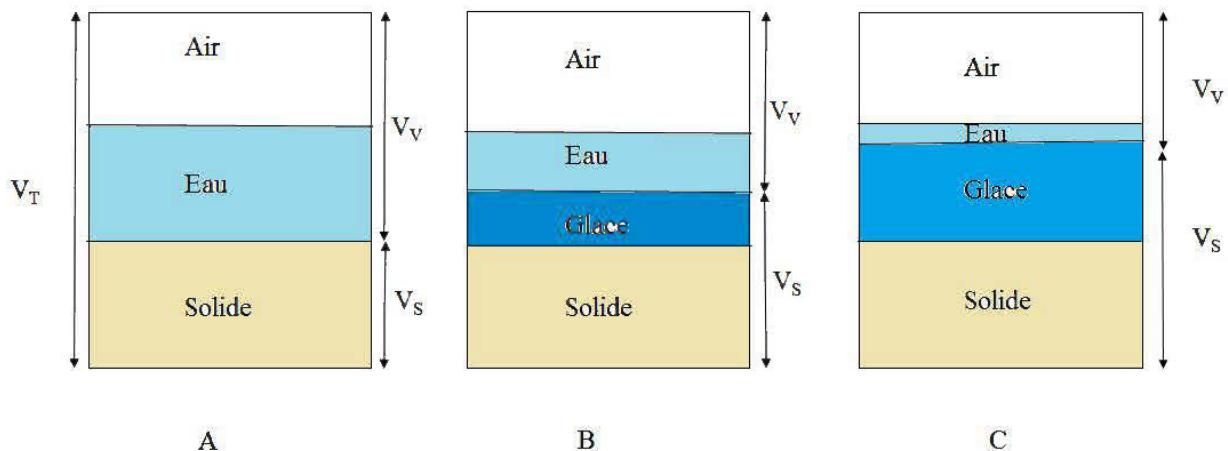


Figure 2-1: Différentes phases dans un milieu poreux non saturé non gelé en A, partiellement gelé en B et gelé en C (sans gonflement).

La figure 2-1 présente les différentes phases dans un milieu poreux non saturé non gelé, gelé et partiellement gelé. Les volumes d'eau et d'air représentent le volume des vides (V_v) et les volumes du solide et de la glace, s'il y en a, représentent le volume solide (V_s).

La teneur en eau volumique (θ_w) et la teneur en air volumique (θ_a) permettent de quantifier respectivement les proportions en eau et en air présentes. Ces différentes teneurs sont représentées par les équations (2.1) et (2.2) suivantes :

$$\theta_w = \frac{V_w}{V_t} = nS_r = w(1 - n)\frac{\gamma_s}{\gamma_w} \quad (2.1)$$

$$\theta_a = \frac{V_a}{V_t} = n - \theta_w = (1 - S_r)n \quad (2.2)$$

Dans ces équations, n représente la porosité du sol, S_r , le degré de saturation, V_a le volume d'air, V_w le volume d'eau, V_t le volume total, γ_s le poids volumique du sol et γ_w le poids volumique de l'eau. Dans un sol saturé en eau, le degré de saturation est de 100%, la teneur volumique en eau $\theta_w = n$ et la teneur volumique en air est nulle $\theta_a = 0$. Par contre, dans un sol sec, $S_r = 0$, $\theta_w = 0$ et $\theta_a = n$. cela permet donc d'en déduire que dans le cas d'un milieu non saturé, S_r est compris entre 0 et 100%, θ_a entre n et 0 et θ_w entre 0 et n . Dépendamment de la quantité d'eau et d'air présente, il se peut que l'eau domine et l'air ne peut se déplacer, ou que l'air occupe la majorité de l'espace et l'eau ne peut se déplacer, ou encore l'eau et l'air peuvent tous deux se déplacer. C'est le mécanisme de rétention d'eau par capillarité et adhésion qui influence les proportions en eau et en air dans un matériau poreux soumis au drainage ou au mouillage. La pression d'eau négative en conditions non saturées ψ (exprimée en kPa) est communément appelée succion matricielle est définie comme suit :

$$\psi = u_a - u_w \quad (2.3)$$

Où u_a et u_w représentent respectivement la pression de l'air et de l'eau (kPa). En général, la pression de l'air u_a est nulle. Cette pression ψ peut aussi être exprimée en hauteur d'eau. Dans ce cas, elle est donnée par :

$$\psi = \frac{u_a - u_w}{\gamma_w} \quad (2.4)$$

Où γ_w est le poids volumique de l'eau (9,81 KN/m³).

Lorsque le profil de teneur en eau dans un matériau en fonction de la succion est à l'équilibre, on parle de courbe de rétention d'eau (CRE). En termes de CRE, la plus utilisée est celle en drainage et elle est différente de celle obtenue en mouillage à cause des effets d'hystérésis (Aubertin et al., 1998, 2003; Maqsoud et al., 2002). La teneur en eau volumique peut s'exprimer en fonction de différents paramètres comme le montre l'équation (2.5).

$$\theta_w(\psi) = nS_r(\psi) = w(\psi)[1-n]\frac{\gamma_s}{\gamma_w} \quad (2.5)$$

La CRE permet d'obtenir certains paramètres importants comme la pression d'entrée de l'air (ψ_a) qui représente le début de la désaturation et la pression d'entrée d'eau ou succion résiduelle (ψ_r). La Figure 2-2 est une représentation d'une CRE. La méthode des tangentes (Fredlund et Xing, 1994) peut être utilisée pour définir les paramètres ψ_a et ψ_r . La teneur en eau volumique θ_r associée à ψ_r correspond à la teneur en eau résiduelle.

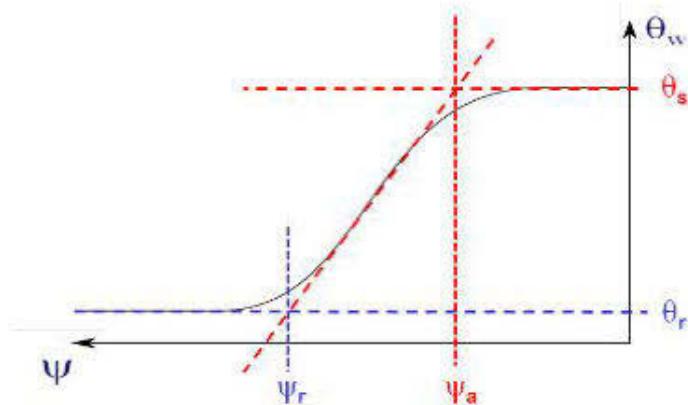


Figure 2-2: Exemple de CRE

2.2 Milieux poreux non saturés gelés

2.2.1 Relations de phase

Lorsque la température chute en hiver, un gradient thermique se développe entre la surface qui est plus froide et le sol sous-jacent, causant un transfert de chaleur par conduction et convection (Coulombe, 2012). À partir d'une température $\leq 0^\circ\text{C}$, une partie de l'eau gèle tandis que l'eau adsorbée qui se trouve autour des particules solides ou dans les pores très fins ne gèle pas (Spaans & Baker, 1996). La figure 2-1 présente les différents états du milieu poreux lorsque l'on va de l'état non gelé à l'état gelé en passant par l'état partiellement gelé. Le gel de l'eau interstitielle s'accompagne d'un phénomène d'expansion du volume de l'eau de 9,05% (Othman et Benson 1993; Dagesse 2010). L'espace occupé par les pores est d'abord sollicité si cet espace n'est pas suffisant, il y aura gonflement du sol. Comme montré à la Figure 2.1, le volume d'eau liquide diminue considérablement quand le sol est gelé, le volume d'air quant à lui, se retrouve réduit par l'expansion du volume de l'eau gelée. Il faut mentionner que de faibles mouvements d'eau liquide

et d'air peuvent avoir lieu dans un matériau gelé (Miller, 1972; Harlan, 1973) même si l'eau liquide présente en quantité minime est emprisonnée dans les pores par la glace et la matrice du sol. Différentes relations basées sur les volumes des phases solide, liquide, et gazeux présentes en condition gelée peuvent être développées en considérant la glace comme du solide (voir section 3.3.4). Dans la section 3.3.4, un critère de gonflement basée sur le degré de salutations a aussi été développé.

2.2.2 Courbes de gel et de rétention d'eau

La courbe caractéristique de gel (ou soil freezing characteristic curve SFCC) qui représente l'évolution de la teneur en eau volumique non gelée TEVnG (notée θ_{w-f}) pour différentes températures (en conditions d'équilibre) permet de mieux comprendre le phénomène de gel. Des courbes de gel typiques pour un sol grossier et pour un sol fin sont présentées à la Figure 2-3. On observe que la TEVnG résiduelle très peu affectée par une diminution de la température est relativement plus faible pour un sol grossier que pour un sol fin. Selon les résultats de la figure 2-3, cette TEVnG résiduelle est atteinte à des valeurs de température relativement faibles (inférieures à 2 °C dans présent). Plus le matériau est grossier, plus cette température est faible. Différents travaux ont d'ailleurs montré que selon le type de sol, la teneur en eau volumique non gelée à l'équilibre était encore importante même à des températures allant jusqu'à -3°C (Williams, 1967). Presque toute l'eau présente dans un sable gelerait à -1°C, alors que les sols silteux, la TEVnG serait de 0,1, même à des températures de -20°C (Watanabe et al., 2011; Coulombe, 2012). Les sels minéraux et les ions dissous dans l'eau ont un impact sur le point de congélation car ils abaissent le point de congélation (Davé et al., 1996).

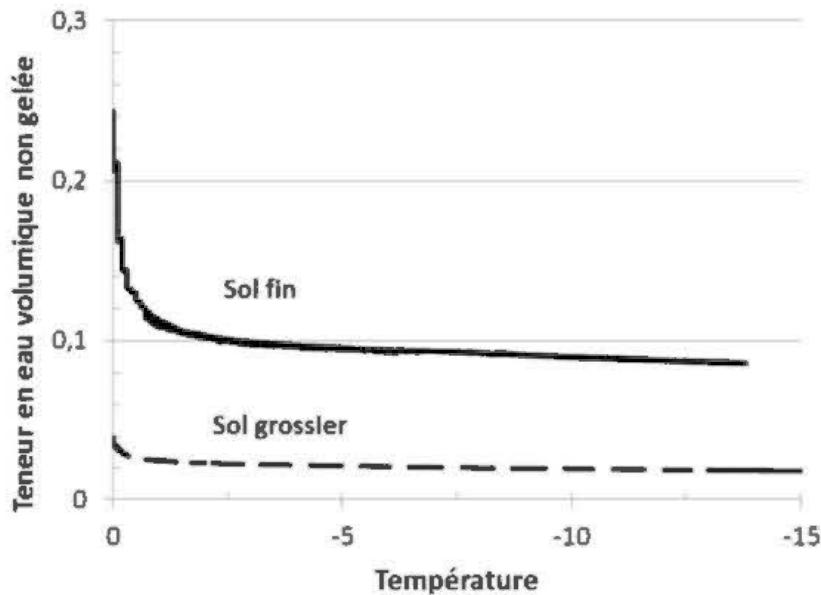


Figure 2-3: Exemple type d'une courbe de gel pour un sol grossier et un sol fin (Coulombe, 2012)

Selon Spaans et Baker (1996), la courbe de gel serait l'homologue de la courbe de rétention d'eau. Le phénomène de gel-dégel a de nombreuses similitudes avec la courbe de séchage-mouillage (Spaans & Baker, 1996). En effet, alors que lorsque l'eau se draine les pores sont occupés par l'air dans le cycle de drainage, alors que dans celui de gel, quand l'eau gèle, il se transforme en glace. Aussi, une hypothèse selon laquelle ces deux types de courbes contiendraient les mêmes informations et que ces dernières peuvent être obtenues l'une à partir de l'autre des courbes fut proposée (Schofield, 1935; Koopmans & Miller, 1966; Spaans & Baker, 1996). L'équation de Clapeyron est utilisée sous sa forme intégrale pour obtenir la succion dans le sol en cours de gel à partir de la température du sol comme présenté à l'équation ci-dessous (Coulombe, 2012) :

$$\psi = \rho_w L_f \ln \left(\frac{T}{273.15} \right) \quad (2.6)$$

Où L_f est la chaleur latente de fusion et T est la température (K). Il devient ainsi possible de déduire la CRE à partir de la courbe de gel. Selon Gates (1985), les informations fournies par la courbe de gel peuvent servir au design des recouvrements en sol.

2.3 Diffusion moléculaire de l'oxygène à travers les matériaux poreux non saturés non gelés

Dans cette partie de la revue de littérature, il sera question de décrire le mécanisme de diffusion de l'oxygène dans le cas de matériaux inertes non gelés mais aussi le mécanisme de diffusion et consommation de l'oxygène des matériaux réactifs non gelés.

2.3.1 Matériaux poreux inertes

Dans les systèmes de recouvrement, de nombreux mécanismes ont lieu, dont les mouvements des fluides (eau et gaz) par diffusion moléculaire, advection et convection. La diffusion moléculaire des gaz joue un rôle important dans divers processus environnementaux et constitue un élément essentiel dans le transport des gaz dans les parcs à rejets et les recouvrements. La diffusion moléculaire est causée par les gradients de concentration. Des études ont prouvé que la diffusion moléculaire était le principal mécanisme de transfert d'oxygène (e.g., Collin, 1987; Collin & Rasmuson, 1988; Mbonimpa & Aubertin, 2003; Mbonimpa et al., 2003; Kim and Benson 2004) dans les recouvrements multicouches et les résidus minier en raison de leur faible perméabilité intrinsèque et par conséquent de leur faible conductivité pneumatique.

Le flux d'oxygène est défini par la première loi de Fick suivant l'équation (Mbonimpa et al., 2003; 2011; Aachib et al., 2004; Mbonimpa et al., 2011) :

$$F(z, t) = -D_e \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} \quad (2.7)$$

Où F est le flux diffusif [$M L^{-2} T^{-1}$ ou $mol L^{-2} T^{-1}$], D_e le coefficient de diffusion effectif [$L^2 T^{-1}$], C la concentration du gaz [$M L^{-3}$ ou $mol L^{-3}$], z la profondeur ou la distance [L] et t le temps [T]. La 2^{ème} loi de Fick quant à elle permet par sa résolution d'obtenir la fonction $C(z, t)$ requise pour résoudre ensuite l'équation de la première loi énoncée plus haut. Cette 2^e loi de Fick est définie par l'équation (2.8) comme suit (Aachib et al., 2004) :

$$\theta_{eq} \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) = D_e \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (2.8)$$

Où θ_{eq} est la porosité équivalente [$L^3 L^{-3}$] que l'on peut définir selon l'équation (2.9) (Aubertin et al., 1999; Aubertin et al., 2000a; Aachib et al., 2002) :

$$\theta_{eq} = \theta_a + H \theta_w \quad (2.9)$$

Dans cette équation, H représente la constante de Henry d'une valeur de 0,03 à 20°C. La constante de Henry peut être définie comme suit :

$$H = \frac{C_w}{C_a} \quad (2.10)$$

Où C_w est la concentration d'oxygène dans l'eau et C_a la concentration d'oxygène dans l'air ($C_w \approx 9,2 \text{ mg/L}$ et $C_a \approx 276,7 \text{ mg/L}$ à 20°C) (e.g., Aubertin et al., 2000a; Mbonimpa et al., 2003; Aachib et al., 2004). Lorsque C_w est à l'équilibre avec une phase gazeuse, elle augmente avec la pression et diminue avec la température. La solubilité des gaz dans l'eau, et donc la constante H , diminue lorsque la température augmente.

Souvent, le coefficient de diffusion apparent D^* est utilisé dans les équations (2.7) et (2.8), avec :

$$D_e = \theta_{eq} D^* \quad (2.11)$$

Pour calculer la quantité d'oxygène qui passe à travers les revêtements en sol à l'aide de l'équation (2.7), il est nécessaire de connaître ce coefficient D_e . Il est possible de déterminer D_e à travers des expériences au laboratoire ou de l'estimer comme il sera présenté dans la suite.

Les études ont démontré que le coefficient de diffusion effectif D_e varie avec le degré de saturation (e.g., Yanful, 1993; Aachib et al., 2004). Le coefficient D_e diminue avec l'augmentation de la saturation en eau en raison de la faible diffusivité de l'oxygène gazeux dans l'eau par rapport à celle dans l'air et de la faible solubilité de l'oxygène dans l'eau (Yanful, 1993). Plus de détails sont présentés aux sections 2.3.4 et 2.3.5. Le placement de revêtements en sol au-dessus des résidus miniers dans des conditions de saturation élevée ferait en sorte que le flux d'oxygène qui arrive aux résidus sous ces couvertures soit faible, entraînant des flux d'acide faible (Yanful, 1993; Mbonimpa et al., 2003). Plus de détails sont présentés à la section 2.4.

2.3.2 Matériaux poreux réactifs

Dans les matériaux réactifs avec l'oxygène, en plus de la diffusion, il faut prendre en compte la consommation de l'oxygène. Dans le cas des résidus miniers contenant des sulfures métalliques (pyrite, pyrrhotite, ...) par exemple, cette consommation d'oxygène est liée à oxydation des sulfures en présence d'eau et d'air. En admettant que cette réaction d'oxydation est de premier ordre, il y'a donc un rapport de proportionnalité linéaire entre la vitesse de consommation d'oxygène et sa concentration (C). La seconde loi de Fick peut alors être modifiée afin de tenir

compte de la consommation de l’oxygène. Dans leurs articles, Mbonimpa et al. (2003, 2011) définissent la seconde loi de Fick modifiée comme suit :

$$\frac{\partial}{\partial t} [\theta_{eq} C(z, t)] = \frac{\partial}{\partial z} \left[\theta_{eq} D^* \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} \right] - \theta_{eq} K_r^* C(z, t) = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_e \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} \right] - K_r C(z, t) \quad (2.12)$$

où K_r (T^{-1}) et K_r^* (T^{-1}) sont respectivement les coefficients du taux de réaction effectif et apparent qui définissent la consommation de l’oxygène dans les résidus miniers, avec :

$$K_r = \theta_{eq} K_r^* \quad (2.13)$$

Lorsque l’on prend comme hypothèse que D_e et θ_{eq} sont indépendants du temps t et de la profondeur z afin de faciliter le calcul, cela aboutit à l’équation (2.14) (Mbonimpa et al. 2003, 2011) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - K_r^* C \quad (2.14)$$

Certains facteurs influencent la vitesse de réaction d’oxydation des sulfures. Il y a principalement le type et la quantité de sulfures métalliques qui jouent sur la cinétique des réactions d’oxydation des sulfures. Il y a aussi la réduction de la solubilité de l’O₂ dans l’eau (qui augmente lorsque la température diminue et inversement) et la baisse de l’activité bactérienne ainsi que métalliques (Elberling, 2001, 2005; Nordstrom, 2011). Selon Gosselin et al. (2007), le coefficient de taux de réaction K_r serait aussi influencé par le degré de saturation (voir aussi Gosselin, 2007). Dans les haldes à stérile, il faut tenir compte de la température de l’air interstitiel et de la pression qui affectent le coefficient de diffusion libre dans l’air (Aubertin et al., 2002c).

2.3.3 Solutions aux équations de Fick

Les solutions aux équations de Fick présentés ci-dessus en rapport avec la migration de l’oxygène pour le contrôle du DMA peuvent être classées en deux catégories. Les solutions analytiques pour les cas simples et les solutions numériques pour des cas plus complexes.

2.3.3.1 Solutions analytiques

Dans leur article, Mbonimpa et al. (2003) proposent des solutions pour résoudre les équations de Fick en régimes permanent et transitoire et évaluer les flux d’oxygène à la base d’une CEBC faite à partir de matériaux inertes ou réactifs et à la surface des résidus non couverts. Seule la couche de rétention d’eau d’une épaisseur L est prise en compte car étant la seule à jouer le plus grand rôle

de barrière à l'oxygène (Mbonimpa et al., 2003). Pour une couche de rétention non réactive ($K_r^* = 0$), la solution de la 2^e loi de Fick définie par l'équation (2.8) donne :

$$C(z, t) = C_0 \left[1 - \frac{z}{L} - \frac{2}{\pi} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i} \sin \frac{i\pi z}{L} \exp \left(-\frac{i^2 \pi^2}{L^2} D^* t \right) \right] \quad (2.15)$$

Où C_0 est la concentration d'oxygène quand $z=0$, i est un nombre entier. L'équation (2.15) a été obtenue pour les conditions initiales ($C(z, t=0) = 0$) et frontière ($C(z=0, t)=C_0$, $C(z=L, t)=0$).

Partant de cette équation, on peut obtenir le flux $F(z = L, t > 0)$ à la base de la couche de rétention d'eau inerte ($z = L$; $C_L = 0$, où C_L est la concentration d'oxygène à la profondeur $z = L$) est donné par (Mbonimpa et al., 2003) :

$$F(z = L, t > 0) = F_{s,L} + 2F_{s,L} \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^i \exp \left(-\frac{i^2 \pi^2}{L^2} D^* t \right) \quad (2.16)$$

Où

$$F_{s,L} = \frac{C_0 D_e}{L} \quad (2.17)$$

Ici, $F_{s,L}$ représente le flux d'oxygène au bas de la couche de rétention d'eau, sous des conditions stationnaires (pour $C_L=0$).

Pour un recouvrement fait de matériaux réactifs avec un coefficient de diffusion apparent D^* et un coefficient du taux de réactivité apparent K_r^* , la solution de la 2^e loi de Fick (équation (2.12)) donne (pour les conditions initiales et frontières définis ci-dessus) :

$$C(z, t) = C_0 \left[1 - \frac{z}{L} - \frac{2}{\pi} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\sin \frac{i\pi z}{L}}{i} \exp \left(-\left(\frac{i^2 \pi^2}{L^2} D^* + K_r^* \right) t \right) - \frac{2K_r^*}{\pi} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\sin \frac{i\pi z}{L}}{\frac{i^3 \pi^2 D^*}{L^2} + K_r^*} \left\{ 1 - \exp \left(-\left(\frac{i^2 \pi^2}{L^2} D^* + K_r^* \right) t \right) \right\} \right] \quad (2.18)$$

Le flux à la base de la couche ($z=L$) peut être calculé par l'équation suivante (Mbonimpa et al., 2003) :

$$F(z = L, t > 0) = F_{s,L} + 2K_r^* F_{s,L} \sum_{i=1}^{\infty} \left[\frac{(-1)^i}{\frac{i^2 \pi^2 D^*}{L^2} + K_r^*} \right] + 2F_{s,L} \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^i \exp \left[- \left(\frac{i^2 \pi^2 D^*}{L^2} + K_r^* \right) t \right] - \\ 2K_r^* F_{s,L} \sum_{i=1}^{\infty} \left[\frac{(-1)^i}{\frac{i^2 \pi^2 D^*}{L^2} + K_r^*} \right] \exp \left[- \left(\frac{i^2 \pi^2 D^*}{L^2} + K_r^* \right) t \right] \quad (2.19)$$

Ainsi, lorsque ($t \rightarrow \infty$), on passe à un état permanent et le flux stationnaire correspondant $F_{SR,L}$ arrivant aux résidus réactifs sous la barrière à l'oxygène est alors donné par Mbonimpa et al. (2003) comme :

$$F_{SR,L} = F_{s,L} + 2K_r^* F_{s,L} \sum_{i=1}^{\infty} \left[\frac{(-1)^i}{\frac{i^2 \pi^2 D^*}{L^2} + K_r^*} \right] \quad (2.20)$$

Pour évaluer le flux d'oxygène qui entre dans la couche, soit pour $z = 0$, Mbonimpa et al. (2003) propose :

$$F(z = 0, t > 0) = F_{s,L} + 2K_r^* F_{s,L} \sum_{i=1}^{\infty} \left[\frac{1}{\frac{i^2 \pi^2 D^*}{L^2} + K_r^*} \right] + 2F_{s,L} \sum_{i=1}^{\infty} \exp \left[- \left(\frac{i^2 \pi^2 D^*}{L^2} + K_r^* \right) t \right] - \\ 2K_r^* F_{s,L} \sum_{i=1}^{\infty} \left[\frac{1}{\frac{i^2 \pi^2 D^*}{L^2} + K_r^*} \right] \exp \left[- \left(\frac{i^2 \pi^2 D^*}{L^2} + K_r^* \right) t \right] \quad (2.21)$$

Et dans ce cas le flux à l'état stationnaire devient :

$$F_{SR,0} = F_{s,L} + 2K_r^* F_{s,L} \sum_{i=1}^{\infty} \left[\frac{1}{\frac{i^2 \pi^2 D^*}{L^2} + K_r^*} \right] \quad (2.22)$$

La différence que l'on note entre le flux entrant et celui sortant à l'état stationnaire dans le cas des matériaux réactifs est due à la consommation d'oxygène. Pour les matériaux non réactifs ($K_r^* = 0$), les flux stationnaires à l'entrée et à la sortie sont pareils à l'équilibre. Dans le cas des résidus exposés à l'atmosphère, on utilise le flux entrant (F_0) pour calculer la quantité totale d'oxygène consommé par les résidus.

Une autre manière de déterminer le flux stationnaire entrant dans les résidus exposés à l'atmosphère est de se baser sur la condition d'état stationnaire ($\delta C / \delta t = 0$), tout en considérant les conditions frontières et les conditions initiales suivantes : $C(z=0, t>0)=C_0$, $C(z=\infty, t>0)=C_\infty=0$, et $C(z>0, t=0)=0$ (Nicholson et al., 1989; Elberling et al., 1994; Cabral et al., 2000). Le profil de concentration d'oxygène à un moment donné t , est alors donné par la deuxième loi de Fick (Mbonimpa et al., 2003, 2011; Gosselin et al., 2007; Hamdi, 2011):

$$C(z, t) = C_0 \exp \left(-z \sqrt{\frac{K_r^*}{D_e^*}} \right) = C_0 \exp \left(-z \sqrt{\frac{K_r}{D_e}} \right) \quad (2.23)$$

De ce fait même, le flux d'oxygène à la surface ($z=0$) devient (Mbonimpa et al., 2003, 2011; Gosselin et al., 2007; Hamdi, 2011) :

$$F = C_0 \sqrt{D_e K_r} \quad (2.24)$$

2.3.3.2 Solutions numériques

Les solutions numériques s'appliquent pour des cas complexes et font appel à des codes numériques divers comme VADOSE/W (Geoslope Int., 2016), POLLUTE (V.07) (Rowe et al., 1994), etc. Selon Hamdi (2011), la diffusion de l'oxygène n'est pas adéquatement calculée durant la période de gel dans VADOSE/W. En effet, le coefficient de diffusion effectif D_e du matériau gelé est estimé à partir de la teneur en eau volumique totale (selon le modèle de Aachib et al. 2004) et non de celle non-gelée. VADOSE/W qui fait les calculs avec une valeur constante de K_r même lorsque les conditions hydriques et S_r changent et ne tient donc pas compte de l'influence du degré de saturation tel qu'observée par Gosselin et al. (2007). Très peu de cas sont documentés dans la littérature où code POLLUTE (V.07) a été utilisé pour résoudre les équations de Fick sur des matériaux gelés.

2.3.4 Mesure des paramètres D_e et K_r au laboratoire

2.3.4.1 Dispositifs de mesure au laboratoire

Trois types de dispositif de mesure de la diffusion et de la consommation de l'oxygène au laboratoire sont présentés dans ce qui suit : la cellule à chambre unique, la cellule à chambre double et l'essai en colonne. Les figures 2-4 et 2-5 présentent respectivement une cellule à une chambre et une cellule à double chambres.

La cellule à une chambre est généralement utilisée pour déterminer le coefficient du taux de réaction K_r par essai de consommation d'oxygène. La Figure 2-4 présente un dispositif de mesure à une chambre. Comme on peut le constater, dans ce genre de dispositif, l'échantillon est placé au fond de la cellule en laissant un réservoir d'air au-dessus de l'échantillon. Une sonde de mesure de la concentration de l'oxygène est placée dans le réservoir. Généralement, l'échantillon à tester est

purgé à l'azote avant de remplir le réservoir d'air (à 20,9 % d'oxygène). Par après la baisse de la concentration de l'oxygène dans le réservoir peut être mesurée au fil du temps.

Le dispositif à chambre double est pour sa part utilisé pour les essais de diffusion seule ou les essais de diffusion et de consommation d'oxygène. Dans ce type de dispositif, comme on peut le voir à la Figure 2-5, l'échantillon est placé au milieu en laissant des réservoirs de part et d'autre de l'échantillon. Une sonde de mesure de la concentration de l'oxygène est placée dans chaque réservoir. Généralement, les matériaux sont purgés à l'azote avant de remplir un des réservoirs (réservoir source) d'air (à 20,9 % d'oxygène). Cela crée un gradient de concentration entre les deux réservoirs et l'oxygène diffuse à travers l'échantillon. La décroissance de la concentration de l'oxygène dans le réservoir source et l'augmentation de la concentration de l'oxygène dans le réservoir collecteur peuvent être mesurées au fil du temps.

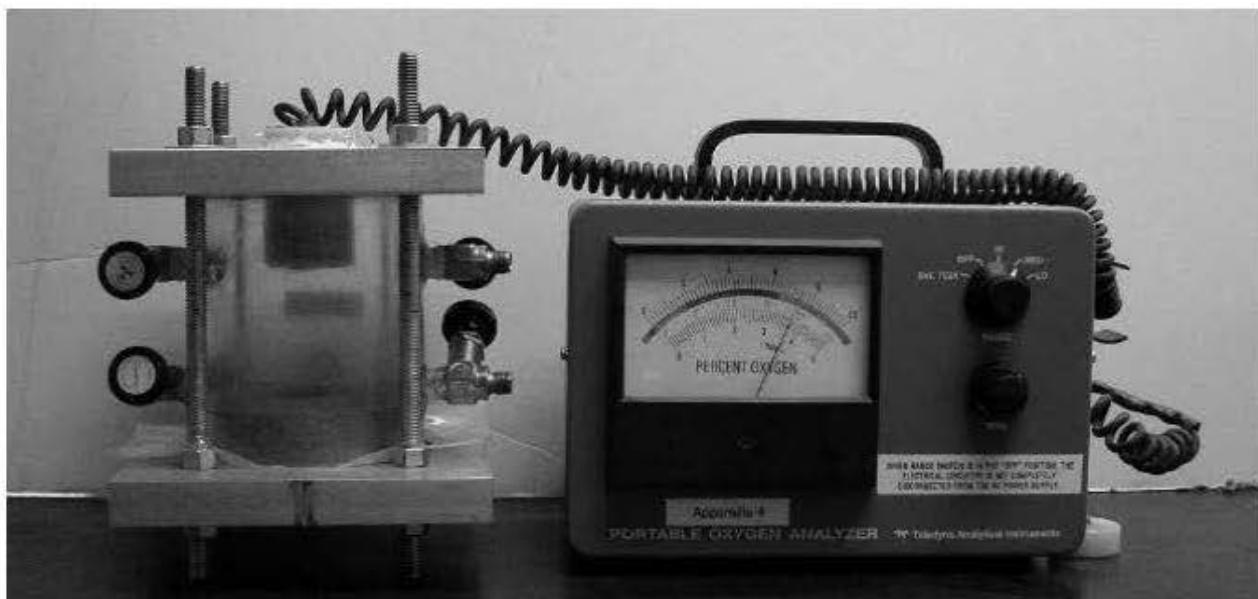


Figure 2-4: Dispositif d'essai de consommation de l'oxygène à une chambre (tiré de Gosselin, 2007)

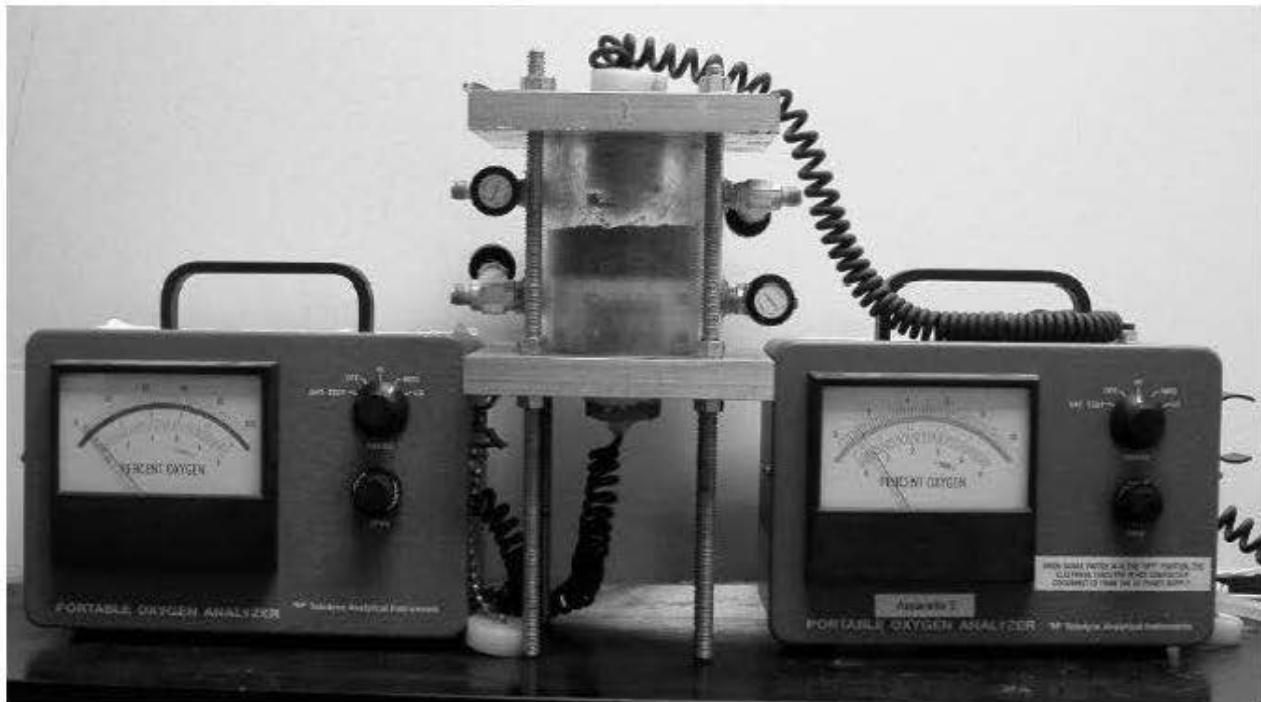


Figure 2-5: Dispositif d'essai diffusion et consommation de l'oxygène à chambre double (tiré de Gosselin, 2007)

L'essai de consommation d'oxygène, initialement proposé par Elberling et al. (1994, 1996) pour déterminer les flux d'oxygène consommés par les résidus exposés à l'air, peut aussi être utilisé au laboratoire. La colonne remplie de matériaux est exposée à l'air jusqu'à l'équilibre avant de fermer hermétiquement le réservoir supérieur (Gosselin et al. 2007; Mbonimpa et al., 2011). Comme pour l'essai de consommation d'oxygène dans la cellule à une chambre, la variation de la concentration d'oxygène durant l'essai est mesurée dans le seul réservoir. La différence est que dans l'essai en colonne, l'épaisseur de l'échantillon est presque très grande en comparaison à l'essai en cellule à chambre unique qui fait recours à un échantillon de faible épaisseur (autour de 2 cm).

Des approches numériques d'interprétation des résultats des essais de diffusion, des essais de diffusion et de consommation, et des essais de consommation de l'oxygène sont principalement utilisées. Dans la catégorie des interprétations numériques, on retrouve celles faites à partir des codes VADOSE/W, POLLUTE, etc. Dans le cadre de ce travail, on se limite au code POLLUTE (V.07) qui a été utilisé dans cette étude. Quelques approches analytiques peuvent aussi être utilisées

pour l'interprétation des essais de diffusion d'oxygène et déterminer D_e (Aachib et al., 2004) et pour l'interprétation des essais de consommation d'oxygène (voir Mbonimpa et al. 2011 ; 2012).

Toutes les méthodes de mesure de ou de D_e et K_r mentionnées dans cette section et les approches d'interprétation correspondantes sont réalisées à la température de laboratoire.

2.3.4.2 Méthode d'interprétation avec le code numérique POLLUTE

Le code numérique POLLUTE, développé par Rowe et al. (1994) peut être utilisé pour résoudre les lois de Fick. Initialement conçu pour la modélisation unidimensionnelle du transport de contaminants en milieu saturé comme pour le cas des sites d'entreposage des déchets, ce logiciel a été adapté par Aubertin et al. (1995, 1999, 2000a, 2000b) et Aachib (1997) pour les cas de la diffusion gazeuse en milieu non saturé. De ce fait, le coefficient de dispersion hydrodynamique D , jusque-là encore utilisé pour décrire la diffusion moléculaire et la dispersion mécanique du contaminant, a été remplacé par le coefficient apparent D^* . La porosité n est remplacée par la porosité équivalente θ_{eq} (voir éq. 2.9). Il est possible de tenir compte du facteur dégradation radioactive dans le logiciel POLLUTE en introduisant le temps de demi-vie apparent $t_{1/2}^*$. La simplicité d'utilisation de POLLUTE en fait un outil de choix pour modéliser les phénomènes impliquant la diffusion et consommation gazeuse dans des milieux poreux. On peut retrouver l'utilisation du logiciel POLLUTE dans diverses études concernant la diffusion de l'oxygène dans des milieux poreux inertes et réactifs (Tremblay, 1995; Aachib, 1997; Yanful et al., 1999; Mbonimpa et al., 2002, 2003, 2011; Dagenais, 2005; Renken et al., 2005; Martin et al., 2006; Gosselin et al., 2007; Hamdi, 2011).

2.3.4.3 Méthode d'interprétation pour les essais en colonnes

L'interprétation de l'essai de consommation d'oxygène en colonne fait appel à la méthode analytique proposée par Elberling et al. (1994) et par Elberling et Nicholson (1996). Dans cette méthode, l'objectif n'était pas de déterminer les valeurs exactes de D_e et K_r mais plutôt d'obtenir le flux d'oxygène à la surface en régime permanent (en utilisant l'équation 2.24). Cette approche d'interprétation est basée sur la solution de la deuxième loi de Fick (éq. 2.12) pour un état

stationnaire sous les conditions frontières suivantes ($C(z)=C_0$ à $z=0$ et $C(z)=0$ lorsque $z\rightarrow\infty$) (Nicholson et al., 1989) :

$$D_e \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - K_r C = 0 \quad (2.25)$$

Quant au flux en condition stationnaire à travers la surface, il peut être décrit par l'équation (2.24). La variation de la concentration d'oxygène $C(t)$ dans le réservoir clos peut être déterminée selon Elberling et al. (1994) et Elberling et Nicholson (1996) par l'équation suivante en prenant comme conditions initiales à $t=0$, $C=C_0$, $C=0$ à $Z\rightarrow\infty$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -t \sqrt{k_r D_e} \frac{A}{V} \quad (2.26)$$

Où A représente l'aire du réservoir et V son volume.

La pente du graphique $\ln \frac{C}{C_0}$ en fonction du temps donne la valeur du terme $-\frac{A}{V}(K_r D_e)^{0.5}$ et avec les valeurs de A et V connues, on peut déterminer le terme $(K_r D_e)^{0.5}$ qui peut ensuite être utilisé dans l'équation (2.24) pour calculer le flux d'oxygène à la surface des résidus.

Dans le cas des essais au laboratoire, lorsque la porosité et la teneur en eau volumique des matériaux mis en place dans la colonne sont constantes le long de la colonne et connues, il est alors possible d'estimer le coefficient D_e par le modèle de Aachib et al. (2004), ce qui permet d'extraire le coefficient K_r du terme $(K_r D_e)^{0.5}$ obtenu analytiquement.

Mbonimpa et al. (2011) ont montré que l'interprétation analytique selon l'approche de Elberling et al. (1994) peut, dans certaines conditions de degré de saturation et de taux de réaction, sous-estimer les flux d'oxygène. C'est particulièrement le cas lorsque le degré de saturation n'est pas proche de la saturation ($S_r << 100\%$). Ces auteurs ont alors proposé une interprétation numérique de l'essai tel que réalisé antérieurement par Mbonimpa et al. (2002), Bussière et al. (2002), Martin et al. (2006) et Gosselin (2007).

2.3.5 Prédiction du coefficient D_e

Le coefficient de diffusion effectif D_e peut être estimé à l'aide de modèles prédictifs empirique et semi-empirique. Les études ont prouvé que le coefficient de diffusion effectif D_e est lié au degré

de saturation S_r et à la porosité n . En effet, D_e diminue lorsque la saturation augmente, jusqu'à atteindre sa valeur minimale pour un milieu complètement saturé (voir Figure 2-6).

Parmi les modèles prédictifs existant, certains prennent en considération seulement la diffusion dans la phase gazeuse (air interstiel) et d'autres dans les phases gazeuse et liquide (eau interstitielle). Dans le premier cas de figure, la teneur en air θ_a est le seul paramètre utilisé et la formule la plus représentative de ces modèles (Penman, 1940; Marshall, 1959; Currie, 1961; Sallam et al., 1984; Jin & Jury, 1996) est :

$$D_e = D_a = \theta_a T_a D_a^0 \quad (2.27)$$

D_a représente le coefficient de diffusion effectif dans la phase gazeuse, T_a la tortuosité dans l'air interstiel et D_a^0 le coefficient de diffusion libre dans l'air de $1,8 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (à une température de 20°C).

Cependant, ces modèles sont limités par le fait qu'ils ne tiennent pas compte de la diffusion qui a lieu dans la phase aqueuse. De ce fait dans un milieu saturé, la diffusion de l'oxygène s'avère nulle. Ce qui n'est pas le cas. Un des modèles de ce groupe tenant compte de la diffusion dans les phases gazeuse et liquide est le modèle Collin et Rasmuson (1988) qui est une version modifiée du modèle de Millington et Shearer (1971) développé sur la base sur les équations de Millington-Quirk. Ce modèle est défini comme suit :

$$D_e = \theta_a T_a D_a^0 + H \theta_w T_w D_w^0 \quad (2.28)$$

Dans cette équation, T_w représente la tortuosité dans la phase aqueuse, θ_w la teneur en eau, D_w^0 le coefficient de diffusion libre de l'oxygène dans l'eau qui équivaut à $2,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (à 20°C) et H , la constante de Henry. C'est en se basant sur ce modèle que Aubertin et al. (1999, 2000b), Mbonimpa et al. (2003) et Aachib et al. (2004) proposent le modèle suivant.

$$D_e = \frac{1}{n^2} (D_a^0 \theta_a^{p_a} + H D_w^0 \theta_w^{p_w}) \quad (2.29)$$

où les paramètres p_a et p_w sont obtenus respectivement en fonction de θ_a et de θ_w comme le montre les équations (2.30) et (2.31) (Aachib et al., 2004) :

$$p_a = 1,201\theta_a^3 - 1,515\theta_a^2 + 0,987\theta_a + 3,119 \quad (2.30)$$

$$p_w = 1,201\theta_w^3 - 1,515\theta_w^2 + 0,987\theta_w + 3,119 \quad (2.31)$$

Aachib et al. (2004) ont démontré que l'on pouvait adopter une valeur de $p_a = p_w = p = 3,4$ tout en minimisant le risque de manque de précision.

La Figure 2-6 comparant les valeurs D_e obtenus des essais de laboratoire réalisés par Aubertin et al. (1999, 2000a) et Aachib et al. (2002) et les valeurs D_e prédictes à partir de l'équation (2.29) montre que le modèle de Aachib et al. (2004) permet d'avoir un estimé réaliste du coefficient de diffusion effectif D_e .

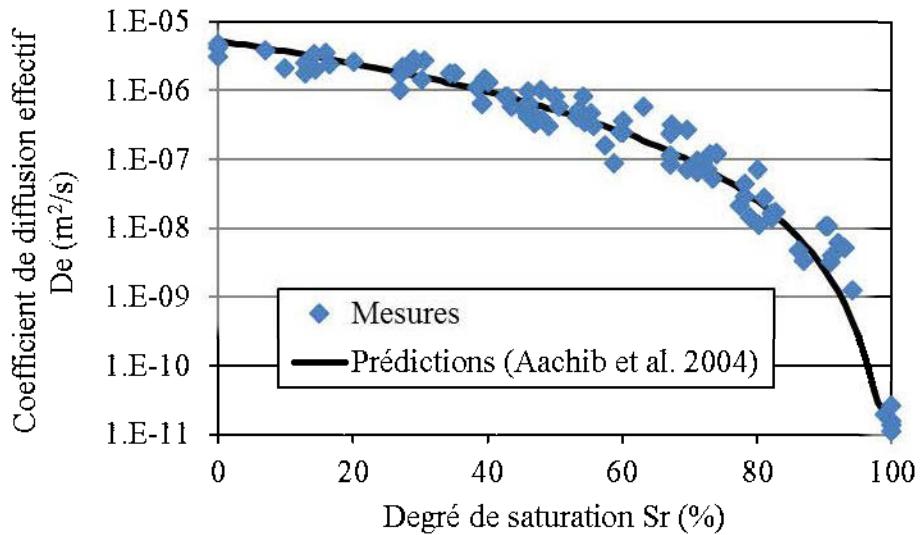


Figure 2-6: Comparaison entre les valeurs mesurées (dounées prises de Aubertin et al. 1999, 2000b; and Aachib et al. 2002) et les valeurs obtenues avec la relation semi-empirique selon Aachib et al. (2004) pour $n = 0,4$

2.3.6 Estimation du coefficient K_r

Le coefficient du taux de réaction K_r pour sa part peut être estimé à partir de modèles prédictifs dont on reconnaît deux (2) comme étant les plus réalistes. Il s'agit du modèle du noyau réactif (Cathles & Schlitt, 1980; Pantelis & Ritchie, 1991; Lefebvre, 1994) et du modèle de Collin (1987; 1998). S'agissant de ce dernier modèle, il est très utilisé dans le cadre des essais de diffusion et de consommation d'oxygène et a été utilisé dans les travaux de modélisation des taux de réaction de sulfures réalisés par Scharer et al. (1993), Ritchie (1994), Paktunc (1999) et Gosselin et al. (2007), raison pour laquelle nous nous pencherons seulement sur ce dernier. En effet, ce modèle est basé

sur les réactions à la surface, où le taux varie linéairement avec la teneur en pyrite (Mbonimpa et al., 2002, 2003). Dans cette méthode, on prend en compte la porosité totale et la surface spécifique des grains à travers un diamètre granulométrique équivalent D_H . Le modèle de Collin (1987; 1998) est présenté aux équations (2.32) et (2.33) (Mbonimpa et al., 2003):

$$K_r = K' \left(\frac{6}{D_H} \right) (1 - n) C_p \quad (2.32)$$

Où K' représente la réactivité de la pyrite avec l'oxygène ($K' \approx 5 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ O}_2 \cdot \text{m}^{-2} \text{ pyrite} \cdot \text{s}^{-1} \approx 15,8 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ O}_2 \cdot \text{m}^{-2} \text{ pyrite} \cdot \text{an}^{-1}$), C_p est la teneur en pyrite par quantité de résidus (kg/kg). Quant à D_H , il est estimé ici en utilisant une relation avec les paramètres de la courbe granulométrique développés pour des questions rattachées au domaine de l'hydrogéologie (Mbonimpa et al., 2003) :

$$D_H = [1 + 1.17 \log (C_U)] D_{10} \quad (2.33)$$

Où C_U est le coefficient d'uniformité ($C_U = \frac{D_{60}}{D_{10}}$) et, D_{10} [L] et D_{60} [L] sont les valeurs des diamètres correspondant respectivement à dix pour cent (10%) et soixante pour cent (60%) des passants sur la courbe granulométrique.

Si le modèle de Aachib et al. (2004) utilisé pour la prédiction de D_e tient compte du degré de saturation, il n'en est pas le cas pour le modèle estimatif de K_r selon Collin (1987, 1998) comme le démontre l'équation (2.32). Il serait donc important d'inclure l'influence de la saturation dans le modèle de Collin (1987, 1998). Des travaux préliminaires ont déjà été réalisés dans ce sens (Gosselin, 2007; Gosselin et al. 2007; Hamdi, 2011). Par ailleurs, les travaux de Toussaint (2016) ont montré que la différence entre les valeurs prédites et les valeurs mesurées de K_r était liée d'une part à l'incertitude sur D_H et d'autres part à la valeur de la réactivité intrinsèque K' . De ce fait, une formule a été développée en se basant sur les travaux antérieurs de Collin (1987) et de Aubertin et al. (1998).

2.3.7 Effet de la température et du gel sur D_e et K_r

Il convient de mentionner que les équations utilisées pour prédire les deux coefficients D_e et K_r devraient prendre en compte la température. Proche de la congélation (températures approchant 0°C), il a été observée que l'oxydation chimique de la pyrite ne représente que quinze pour cent (15%) de celle à 25°C, l'oxydation biologique dans un milieu acide est proche de 0; et le taux

d'oxydation biochimique représente trente pour cent (30%) du maximum de ce qui est observé à entre 20°C et 25°C (Elberling et al. 2000). Il est alors normal que le gel diminuerait la vitesse de migration et donc le coefficient de diffusion D_e de l'oxygène alors que les basses températures ralentiraient sans supprimer les réactions chimiques et biologiques du processus de génération du DMA (Éthier 2011). En effet, grâce à ses recherches sur la consommation de l'oxygène sur une gamme de température variant entre -12 et 12°C, Elberling (2005) a montré que jusqu'à -11°C, il y'avait toujours consommation d'oxygène comme on peut le voir sur le graphique de la Figure 2-7. Le gel limiterait, sans empêcher, la migration et la consommation d'oxygène. En d'autres termes, le fait de garder les résidus gelés réduirait la diffusion de l'oxygène et les réactions d'oxydation, limitant ainsi la formation du DMA et la dissolution des métaux lourds pouvant être rejetés dans l'environnement.

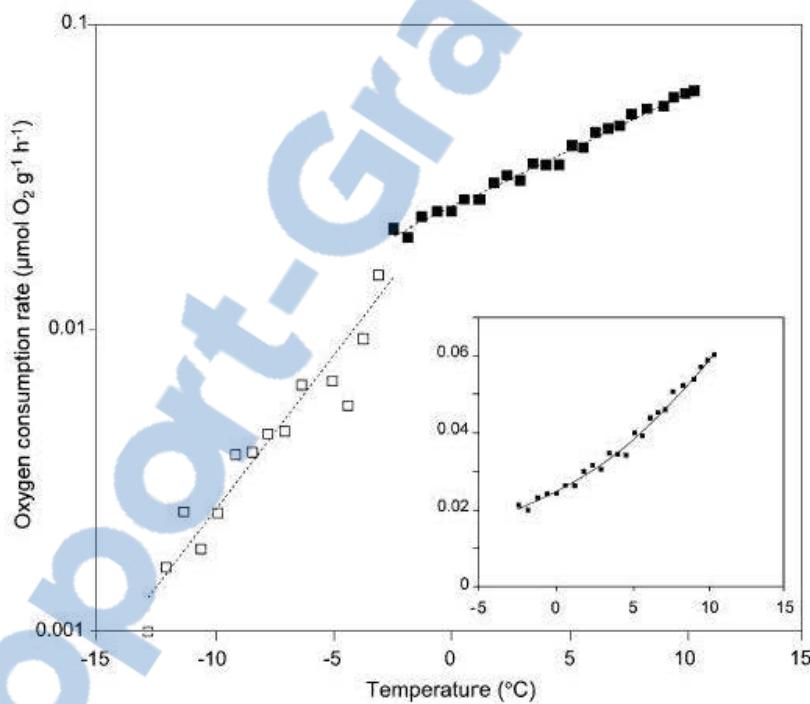


Figure 2-7: Consommation d'oxygène en fonction de la température (Elberling, 2005)

Cependant, l'effet de la température (et du gel) sur le coefficient D_e n'est pas pris en compte quand il est question de l'évaluation de la performance des revêtements dans les milieux où ces revêtements et les résidus sous-jacents gèlent pendant un période de l'année. En présence de gel dans les matériaux poreux, il serait donc pertinent de proposer des modifications de ces équations

de prédiction de D_e . Pour le coefficient du taux de réaction K_r , le lien direct qui existe entre la température et K_r peut être exprimé par l'équation d'Arrhénius adaptée (Nicholson et al., 1988):

$$\ln \left(\frac{K_{r1}}{K_{r2}} \right) = E_a \frac{(T_1 - T_2)}{RT_1T_2} \quad (2.34)$$

K_{r1} et K_{r2} représentent respectivement les taux de réaction aux températures en kelvin T_1 et T_2 , E_a est l'énergie d'activation de la réaction et R la constante des gaz parfaits ($8,314 \times 10^{-3}$ kJ/mol/K). Il faut aussi noter l'intervention de l'énergie d'activation E_a . Cette dernière varie en fonction du type de minéral sulfureux. En effet, pour la pyrite (FeS_2), E_a varie entre 50 kJ/mole et 88 kJ/mole selon les conditions expérimentales (Nicholson et al., 1988; Coulombe, 2012) alors que celle de la pyrrhotite (FeS) varierait entre 48 et 124 kJ/mole (Janzen et al., 2000; Coulombe, 2012). À travers cette équation, on voit que la température aura une claire influence sur la réaction d'oxydation. La loi d'Arrhénius serait un bon moyen d'inclure la notion de température dans la détermination de l'effet de cette dernière sur K_r selon Coulombe (2012) car l'équation tirée de cette loi représente mieux les effets de la température sur la réactivité. Dans ses travaux, Elberling (2001) a mesuré les taux d'oxydation chimique et biologique et en a fait une comparaison avec les résultats obtenus avec l'équation d'Arrhénius.

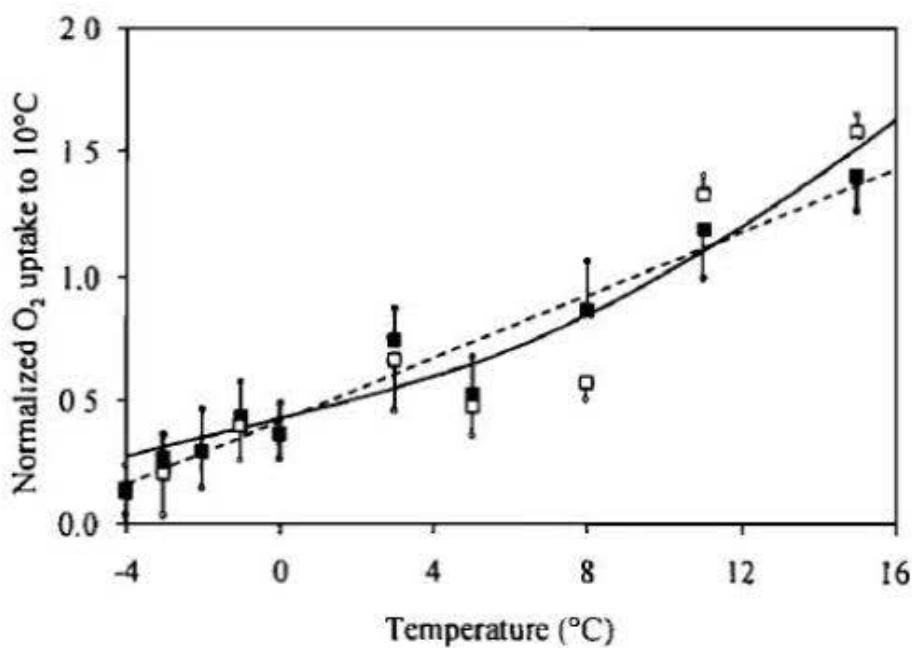


Figure 2-8: Oxydation chimique (carrés vides) et biologique (carrés pleins) des résidus, régression linéaire (traits discontinus) et équation d'Arrhénius (trait plein) de Elberling (2001)

La Figure 2-8, présente les résultats qu'il a obtenus. On remarque que l'équation d'Arrhénius donne, d'une manière générale, une courbe proche des valeurs mesurées. Les travaux de Coulombe (2012) ont aussi renforcé la pertinence de l'équation d'Arrhénius comme on peut le voir à la figure 2-9. En effet, la prédiction basée sur l'équation d'Arrhénius donne des résultats proches de ceux mesurés, mais la valeur de l'énergie d'activation choisie détermine la justesse d'une telle approche.

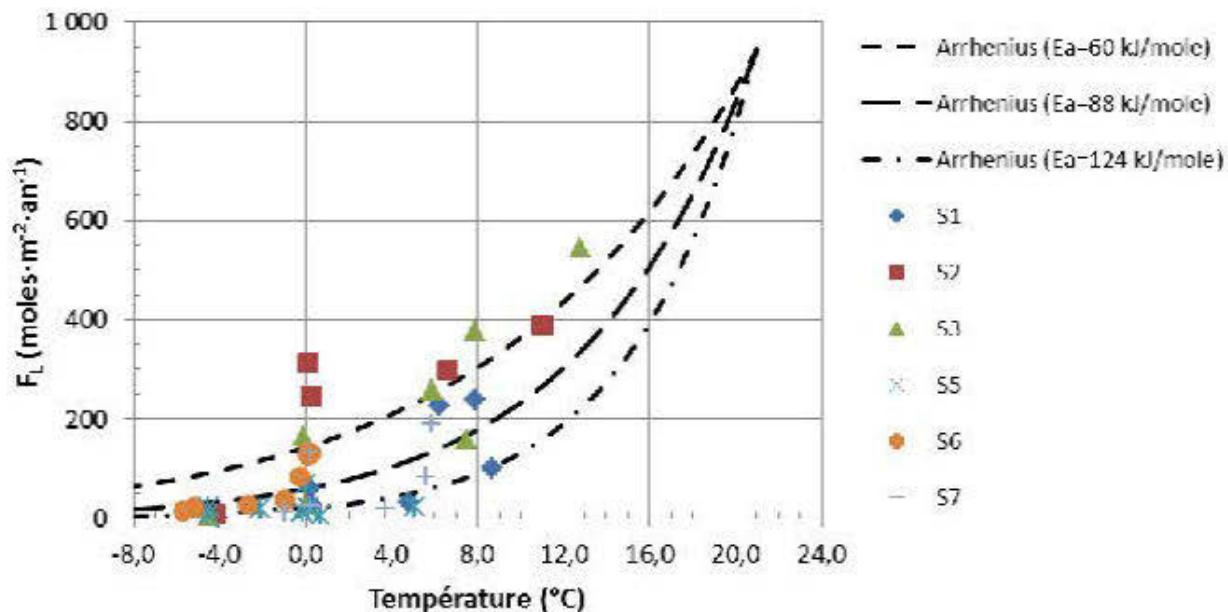


Figure 2-9: Effet de la température sur le flux d'oxygène et prédition avec l'équation d'Arrhénius (Coulombe, 2012)

Dans cette figure on retrouve les valeurs du flux d'oxygène mesurés à différentes stations d'un site minier en fonction de la température et (3) trois courbes réalisées à l'aide de l'équation d'Arrhénius pour différentes énergies d'activation. La loi d'Arrhénius décrit donc assez bien les effets de la température sur le flux d'oxygène qui arrive aux résidus comme on peut le voir sur la Figure 2-9. D'une manière générale, l'énergie d'activation se situe entre 60 et 124 kJ/mole, cela dit, pour des valeurs de température supérieures à -1,0°C, une énergie d'activation entre 60 et 88 kJ/moles offre une meilleure estimation alors qu'à partir de -2,0°C, il faut une énergie d'activation entre 88 et 124 kJ/mole. Ainsi, il semble que les mécanismes de la réaction d'oxydation diffèrent selon la

température (ex. oxydation chimique vs galvanique). Ce changement de comportement avec la température a également été observé dans la littérature (Nicholson et al., 1988; Elberling, 2001).

2.4 Recouvrements en sol jouant le rôle de barrière à l'oxygène

Il existe différents types de recouvrements en sol dont le rôle majeur est de limiter l'apport en oxygène. Dans cette section, il sera question de discuter de ces types de recouvrements, en fonction du type de climat dans lequel ils sont appliqués.

2.4.1 Climat tempéré

À l'aide de recouvrements en sol, il est possible de limiter la migration de l'oxygène vers les résidus. Cela demande des matériaux fins ou qui consomment l'oxygène (Bussière et al., 2005). Selon Bussière et al. (2005), les sols, les matériaux synthétiques tels que les géomembranes et des combinaisons de ces matériaux peuvent être utilisés dans les recouvrements jouant le rôle de barrière à l'oxygène. Quant aux recouvrements qui consomment l'oxygène, les matériaux les plus adaptés sont les matériaux organiques ainsi que des résidus miniers légèrement sulfureux mais non générateurs de DMA. De manière plus spécifique, les recouvrements en sol les plus couramment utilisés pour le contrôle du flux d'oxygène sont les recouvrements monocouches avec nappe phréatique surélevée et les couvertures avec effets de barrière capillaire (CEBC) (Aubertin et al., 2002b; Bussière et al., 2002; Bussière et al., 2005; Martel et al., 2015)

Les recouvrements monocouches avec nappe phréatique surélevée (NPS) visent à garder un degré de saturation (S_r) élevé dans les résidus et par la même occasion, à réduire le coefficient de diffusion D_e (voir Fig. 2-6) (Ouangrawa, 2007; Demers, 2008; Pabst, 2011). Le principe de la NPS est schématisé dans la Figure 2-10. Il consiste à créer des conditions qui gardent la nappe d'eau à une profondeur telle que les résidus dans la zone vadose restent proche de la saturation. Pour cela, l'épaisseur des résidus au-dessus de la nappe phréatique devrait correspondre à la frange capillaire qui reste saturée. Théoriquement, la nappe phréatique doit être à une profondeur $h < \psi_a$ dans les résidus, où ψ_a est la pression d'entrée d'air des résidus. Cependant, l'efficacité du recouvrement monocouche avec NPS est limitée surtout avec les mouvements de la nappe phréatique et de la

frange capillaire et son intégrité est difficile à maintenir dans le temps (Demers, 2008; Pabst, 2011).

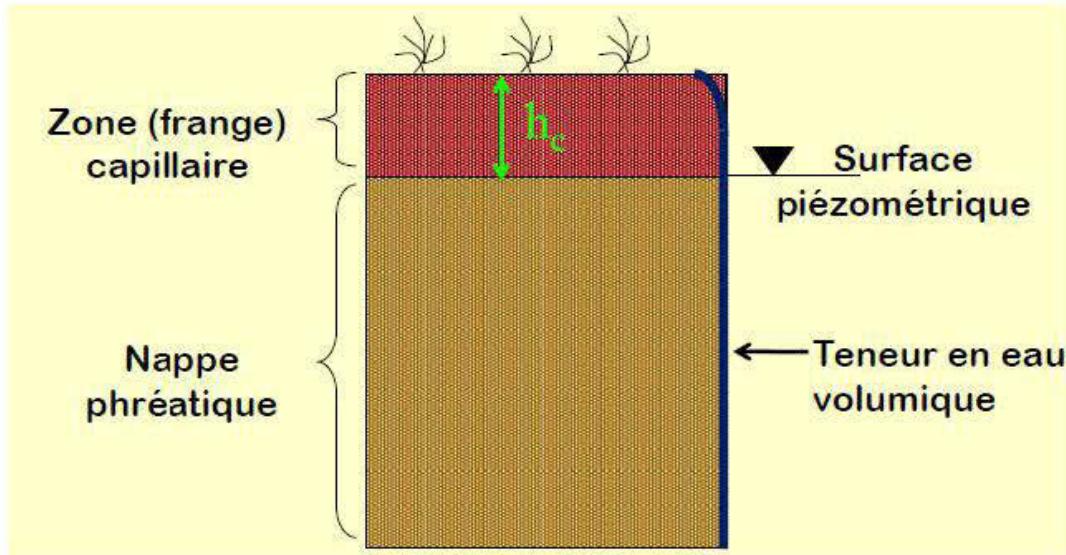


Figure 2-10: Principe de la nappe phréatique surélevée (Mbonimpa, communication personnelle février 2015)

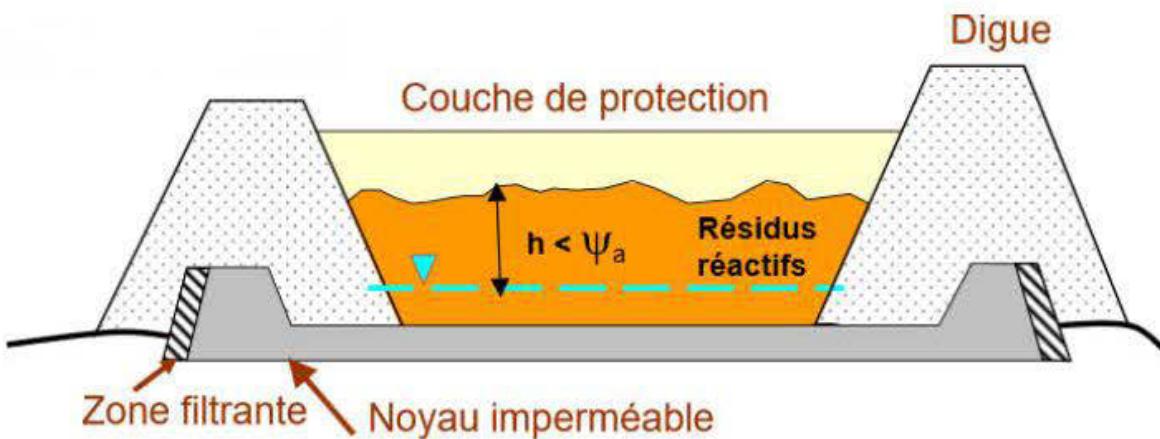


Figure 2-11: Modèle conceptuel d'un recouvrement monocouche avec nappe phréatique surélevée (Aubertin et al., 1999)

Une couche de protection (ou monocouche) peut être placée sur les résidus pour éviter l'évaporation de l'eau des résidus. La Figure 2-11 représente le modèle conceptuel proposé par Aubertin et al. (1999) pour un recouvrement monocouche avec nappe phréatique surélevée. Des résultats d'études ont confirmé qu'un recouvrement monocouche constitué de résidus peu

sulfureux avec contrôle de la nappe phréatique peut réduire la migration de l'oxygène et limiter la génération du drainage minier acide (DMA) (Demers et al., 2009). Cela est dû au fait que les minéraux sulfureux présents dans les recouvrements vont consommer une partie de l'oxygène et que le recouvrement va empêcher la migration de l'oxygène qui n'aura pas été consommé.

Les CEBC qui sont des recouvrements multicouches, pour leur part, fonctionnent sur le principe des effets de barrière capillaire. La Figure 2-12 est un exemple typique d'une CEBC idéale. Aubertin et al. (2002a) donnent une description des différentes couches d'une CEBC typique. La couche superficielle qui est une couche de surface sert à séparer les couches sous-jacentes du terrain avoisinant et à réduire effet des fluctuations de température et d'humidité dans la barrière ; elle doit résister à l'érosion (eau et vent) mais nécessite un entretien minimal. La couche de protection permet d'empêcher que les racines, les animaux et insectes ne parviennent jusqu'aux matériaux sous-jacents, à minimiser les risques d'intrusions humaines à travers la barrière, à emprisonner provisoirement l'eau d'infiltration jusqu'à ce que celle-ci soit retirée par évapotranspiration et à protéger les matériaux situés en-dessous contre les effets des cycles de mouillage-séchage (assèchement) et de gel-dégel. La couche drainante permet de contrôler le débit d'infiltration dans couche inférieure, de diminuer les pressions interstitielles dans le recouvrement tout en augmentant sa stabilité, de contrôler les écoulements dans les couches supérieures pour augmenter l'infiltration ou le stockage d'eau, de favoriser les écoulements latéraux (couche inclinée, pente minimale de 2 à 5 %) plutôt que verticaux, de réduire les remontées capillaires et l'assèchement de la couche sous-jacente avec les propriétés appropriées. Pour finir, elle doit avoir une conductivité hydraulique suffisamment élevée (k_{sat} de 10^{-3} à 10^{-1} cm/s) pour marquer le contraste avec celle de la couche inférieure. La couche de faible perméabilité joue le rôle de véritable barrière hydrogéologique dans le système de recouvrement dont la principale fonction est de minimiser les infiltrations d'eau et la migration des gaz. La valeur de k_{sat} de cette couche doit être faible ($< 10^{-6}$ cm/s). La couche de support sert de socle physique à la couche à faible perméabilité, empêche la remontée capillaire d'un lixiviat contaminé vers la couche de faible perméabilité, favorise la rétention d'eau dans la couche à faible perméabilité et requiert des caractéristiques adéquates quant à certaines propriétés comme la déformabilité, la capacité portante et la rétention d'eau (doit demeurer sec).

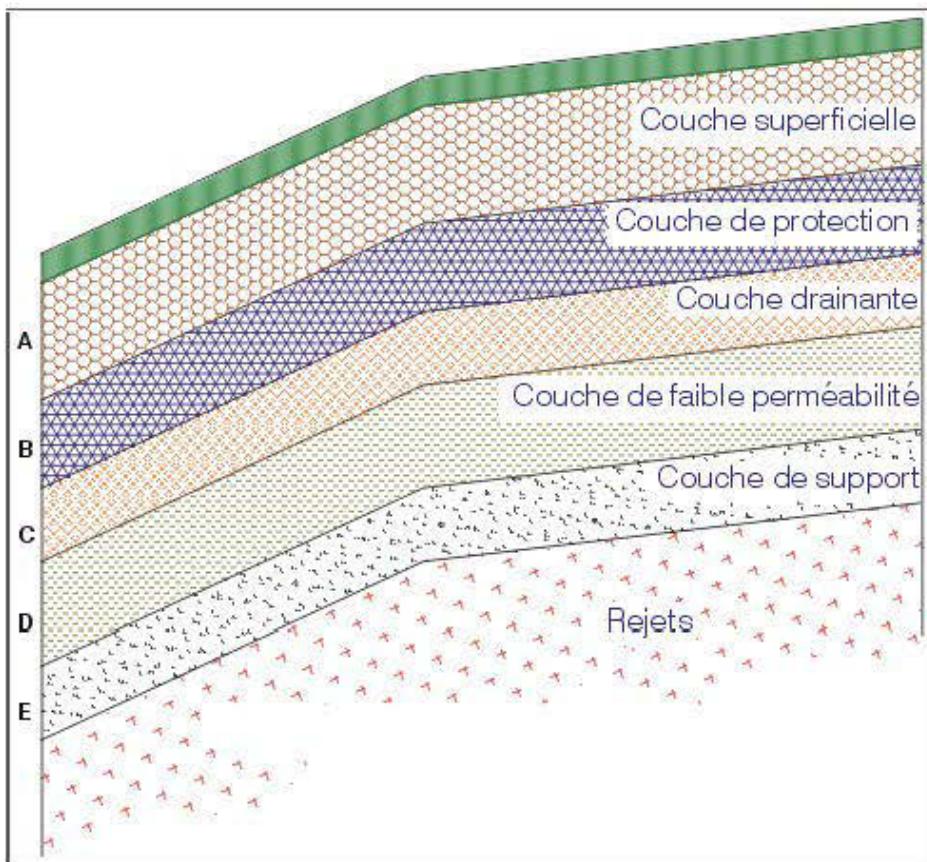


Figure 2-12: Configuration idéalisée d'une CEBC (Aubertin et al., 1995)

Dans un écoulement non saturé, les effets de barrière capillaire peuvent être créés en plaçant un matériau fin sur un matériau grossier (Bussière, 1999; Aubertin et al., 2002b). Ainsi, compte tenu du fait que la conductivité hydraulique non saturé (K_u) du matériau grossier (de la couche de support dans ce cas) devient nettement inférieure à celle du matériau de la couche de faible perméabilité ($K_{u\text{-grossier}} \ll K_{u\text{-fin}}$) à partir d'une certaine valeur de succion lors du drainage des deux matériaux, seulement une petite partie de l'eau interstitielle du matériau fin qui atteint l'interface est transmise au matériau grossier sous-jacent. Ce phénomène est appelé effet de barrière capillaire (Bussière, 1999; Aubertin et al., 2002b). D'autre part, lorsque les capacités de rétentions d'eau des matériaux grossiers de la couche drainante et des matériaux fins de la couche de faible perméabilité sont bien marquées, cela crée l'effet de barrière capillaire des deux (2) côtés de la couche de faible perméabilité (Bussière, 1999; Aubertin et al., 2002b). Les effets de barrière capillaire permettent de maintenir un haut degré de saturation dans la couche de faible perméabilité du recouvrement, ce qui permet de réduire le coefficient D_s et donc les flux d'oxygène qui peuvent atteindre les résidus réactifs sous la CEBC.

2.4.2 Climat nordique (pergélisol)

Le pergélisol désigne la partie d'un sol gelé pendant au moins deux années consécutives et sa formation nécessite donc des températures inférieures ou égales à 0°C (Rykaart & Hockley, 2009). Le pergélisol a tendance à se former lorsque les hivers sont longs et froids et que la couverture de neige n'est pas épaisse. Une autre condition qui favorise la formation du pergélisol est la profondeur de dégel. En effet, lorsque la profondeur de dégel est inférieure à celle du gel, cela favorise la formation du pergélisol (Rykaart & Hockley, 2009). Toujours selon ces auteurs, il apparaît que le pergélisol, qui résulte des conditions thermiques du milieu, dépend du climat, des propriétés thermiques du sol mais aussi de la végétation et de l'épaisseur de la neige.

Le pergélisol couvre environ 1/5 de la surface terrestre et environ la moitié de celle du Canada (Holubec, 2004; Garneau, 2006). Il existe deux types de pergélisol. Le pergélisol continu et le pergélisol discontinu. La différence majeure entre ces différents pergélisols est que dans le cas d'un pergélisol discontinu, on retrouve à différentes profondeurs des portions non gelées. La Figure 2-13 présente ces deux types de pergélisol. Dans l'archipel arctique, aux endroits où la température maximale du sol est inférieure à 0°C toute l'année, le pergélisol peut atteindre jusqu'à 700 m d'épaisseur (Coulombe, 2012). La caractéristique commune à ces deux types de pergélisol sont la zone active, qui est la zone qui fait face au gel et au dégel. En effet, selon Rykaart et Hockley (2009), la température de la zone active fluctue aux alentours de 0°C au cours de l'année. La zone active a un impact direct sur toutes structures placées sur ou dans cette dernière et cela pourrait aussi s'appliquer aux recouvrements (Rykaart & Hockley, 2009). Une solution pour limiter le DMA en climat nordiques avec du pergélisol est d'intégrer les résidus miniers dans le pergélisol (Holubec, 1993; Dawson & Morin, 1996; Godwaldt, 2001) pour les garder gelés. Comme mentionné à la section 2.3.7, les réactions biochimiques et géochimiques ainsi que la migration des polluants sont limitées à de faibles températures (Holubec, 1993; Dawson & Morin, 1996; Coulombe, 2012). L'intégration des résidus au pergélisol est réalisée en les recouvrant d'un matériau d'une épaisseur supérieure à l'épaisseur de la zone active. On parle alors de recouvrement isolant ou thermique.

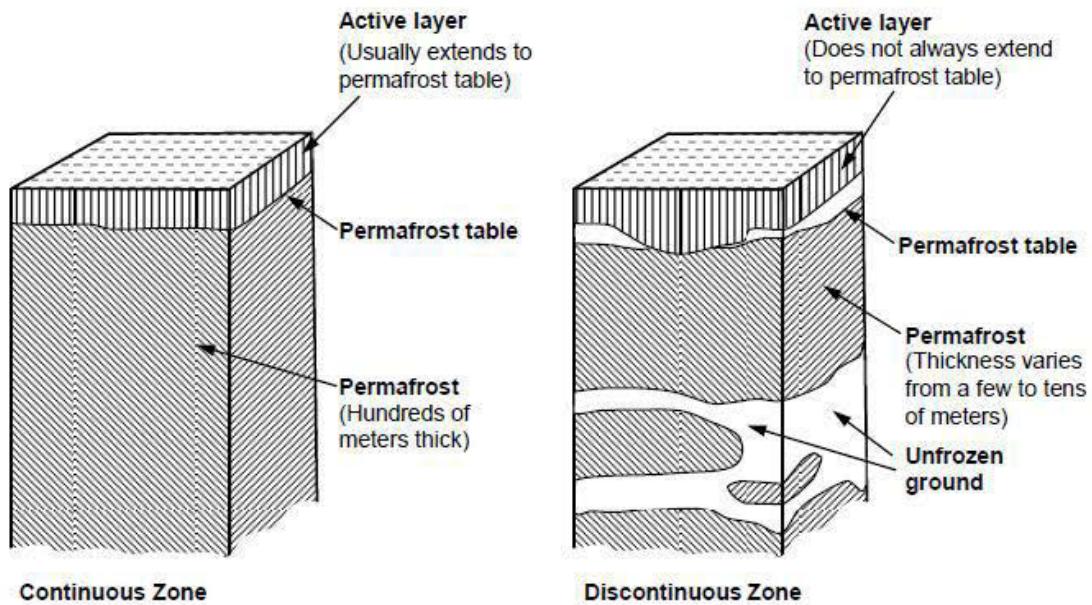


Figure 2-13: Différents types de pergélisol (tiré de Rykaart et Hockley (2009))

L'objectif des revêtements isolants est de maintenir les résidus sous une température critique appelée température cible (T_{cible}). Pour une meilleure compréhension de la température cible, elle a été présentée dans la Figure 2-14 qui est un profil de température dans un parc à résidus dans une région nordique.

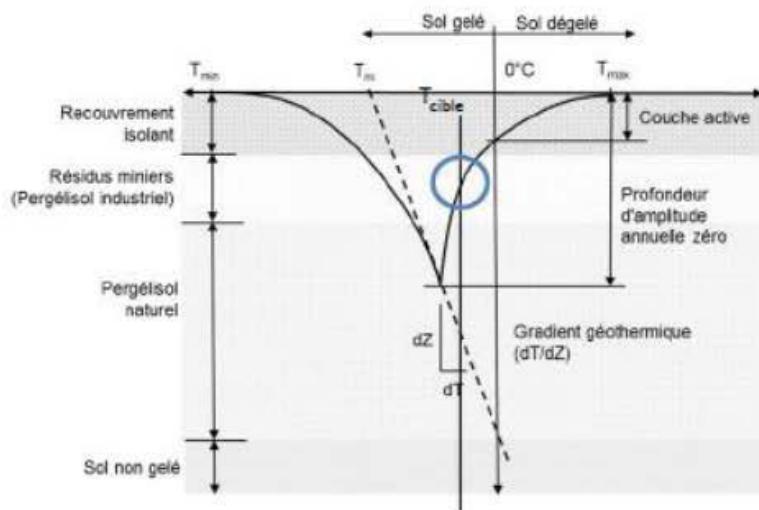


Figure 2-14: Profil de température dans un parc à résidus minier avec localisation de la température cible (modifié d'Andersland et Ladanyi, 2004)

La température cible est inférieure à zéro ($T_{cible} < 0$) et est en général comprise entre -2°C et -6°C. Ces températures sont choisies pour s'assurer que les résidus gèlent afin de réduire la mobilité de l'eau et des métaux. On ajoute donc un recouvrement isolant afin de modifier le profil thermique et hydrique des résidus, et donc la réactivité de ces derniers. Par la même occasion, cela permet de diminuer les cinétiques de réactions d'oxydation chimiques et biologiques (Holubec, 1993; Dawson & Morin, 1996). La couche de matériaux qui forment le recouvrement doit avoir une épaisseur supérieure à celle de la couche active et être fonction des propriétés des matériaux choisis, de la durée de la période de gel, du processus de gel et de l'atteinte de T_{cible} .

2.4.3 Évaluation de l'efficacité des recouvrements en termes de flux d'oxygène

Un moyen utilisé pour déterminer l'efficacité d'un recouvrement est la détermination du flux d'oxygène qui traverse le recouvrement. La réactivité des résidus sous un recouvrement influence le profil de concentration d'oxygène dans ce recouvrement. L'efficacité des recouvrements en sol peut être évaluée en termes de flux d'oxygène en comparant la quantité annuelle d'oxygène consommé par les résidus exposés à l'air (Q_0) à la quantité annuelle d'oxygène consommé par les résidus recouverts d'un recouvrement (Q), à l'aide de l'équation suivante (Mbonimpa et al., 2002a) :

$$E(\%) = 100 \left(1 - \frac{Q}{Q_0} \right) \quad (2.35)$$

Les flux cumulatifs Q et Q_0 sont obtenus par intégration au fil du temps des flux instantanés correspondants :

$$Q_0 = \int_0^{t_a} F_0(z = 0, t) dt \quad (2.36)$$

$$Q = \int_0^{t_a} F(z = L, t) dt \quad (2.37)$$

Dans ces équations, $F_0(z=0, t)$ et $F(z=L, t)$ représentent respectivement l'évolution temporelle du flux d'oxygène à la surface ($z = 0$) des résidus exposés à l'air et à la base du recouvrement d'épaisseurs L ($z=L$) ou à l'interface entre les résidus et le recouvrement. Ces flux sont définis plus haut à la section 2.3. Le temps t_a correspond à la période active de diffusion d'oxygène. Dans les calculs réalisés à date en climats tempérés, la période t_a correspond à la période allant du mois de mai à celui de novembre seulement. En effet, la période allant de décembre à avril est négligée car le recouvrement est gelé (en partie ou complètement) et la diffusion est supposé nulle. Néanmoins,

cette hypothèse n'a pas encore été validée pour déterminer si le flux d'oxygène consommé entre décembre et avril est vraiment négligeable. Idéalement, le temps t_a devrait couvrir toute une année afin d'évaluer les flux annuels et l'efficacité annuelle des recouvrements.

2.5 Besoins en recherche

À travers ce chapitre, il a été possible de présenter les besoins de la recherche par rapport aux milieux non saturés poreux partiellement gelés. En effet, il s'avère important de pouvoir quantifier la diffusion de l'oxygène dans les milieux gelés afin de ne pas sous-estimer la quantité d'oxygène qui pourrait être consommé par les résidus réactifs potentiellement générateur de DMA. Les retombées de l'étude sur la diffusion moléculaire de l'oxygène en milieux poreux non saturés gelés et partiellement gelés sont nombreuses et importantes. En effet, plusieurs exploitations minières sont opérées dans les régions tempérées et nordiques où les matériaux (rejets miniers et recouvrements) sont gelés en surface pour une partie de l'année. Or, les répercussions que peuvent avoir le gel et la température de ces régions sur le design de recouvrements sont très peu connues car très peu de travaux ont quantifié l'effet de la chute de température et du gel sur la diffusion moléculaire de l'oxygène dans les matériaux des recouvrements et dans les rejets miniers, et sur les coefficients de diffusion D_e et du taux de réaction K_r . Il est par conséquent utile et pertinent d'investiguer dans ce sens.

La présente étude vise les objectifs spécifiques suivants :

- Proposer un dispositif qui permettrait de mesurer la diffusion de l'oxygène pour des températures inférieures à 0°C et présenter une méthodologie de réalisation et d'interprétation des essais de diffusion de l'oxygène (DO) à la température ambiante ($\approx 20^{\circ}\text{C}$) et à des températures négatives ;
- Caractériser les matériaux utilisés afin de faire ressortir les caractéristiques importantes pour la réalisation de l'essai mais aussi pour l'interprétation des résultats ;
- Réaliser et interpréter des essais préliminaires de DO ;
- Présenter un modèle préliminaire d'estimation du coefficient de diffusion de l'oxygène D_e pour des sols gelés en se basant sur le modèle de Aachib et al. (2004).

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE

Ce chapitre présente les méthodes et moyens mis en œuvre pour atteindre les objectifs spécifiques définis précédemment.

3.1 Développement d'un dispositif de mesure

3.1.1 Choix des sondes et instruments

Le dispositif de mesure proposé est une modification du modèle de la cellule à chambre double. Une cellule cylindrique en plexiglas dont le haut peut être fermé manuellement à l'aide d'un couvercle a été utilisée. La cellule peut être scellée facilement et rapidement afin de garantir l'étanchéité et l'intégrité de l'essai. Cette cellule devrait permettre de faire des mesures de la température et de la teneur en eau volumique non gelée en plus du monitorage de la concentration d'oxygène dans les différents réservoirs.

Pour ce qui en est de l'instrumentation, chacun des réservoirs source et récepteur de la cellule est doté d'une sonde de température RT-1 (Decagon Device, Inc.) et d'une sonde Apogee S0-110 (Apogee Instruments, Inc.) pour le monitorage de la concentration d'oxygène. L'échantillon pour sa part serait instrumenté par la sonde (5TM) de mesure de la TEVnG et de la température. Le senseur Apogee S0-110, présenté à la figure 3-1, qui peut être utilisé à des températures allant de -20°C à 60°C et pour une humidité relative comprise entre 0 et 100. Le senseur a une longueur de 6,033 cm pour un diamètre de 3,2 cm et un diamètre de 1,3 cm. Il a une sensibilité de 2,6Mv/O₂ et un taux de consommation d'oxygène de 2,2 µmol O₂ / jour (il faut donc réduire au maximum la durée des essais). Il faut ajouter que c'est une sonde à cellule galvanique qui génère un signal en millivolt proportionnel à la concentration en oxygène du milieu. Cette sonde fonctionne sur le principe de la loi des gaz parfaits qui peut être définie par la relation :

$$PV = nRT \quad (3.1)$$

Où P représente la pression, V le volume, n le nombre de moles, R la constante des gaz et T la température. Selon cette loi, comme l'indique le manuel de la sonde, pour chaque augmentation de 1°C de température, la concentration diminue de 0,34%. Sachant que la teneur en oxygène dans l'air est d'environ 20,95%, on se retrouve avec une baisse de 0,07% d'oxygène pour chaque degré en plus (Bugbee & Blonquist, 2006). Notons aussi qu'il y'a un effet de la température des

composantes électroniques sur la sonde. Il en résulte une augmentation d'environ 0,1% par oxygène et par degré sur la lecture qui est faite par la sonde. Étant donné que cet effet est propre à la sonde, il peut varier légèrement d'une sonde à une autre. De ce fait, on aboutit à un effet net sur la concentration d'oxygène de 0,03%/°C. Une équation pour corriger les mesures de la concentration d'oxygène est donc (Bugbee & Blonquist, 2006):

$$\%_{O_2} = \%_{O_2 \text{ mesuré}} - \frac{0,03\%_{O_2}}{\text{°C}} (T_{\text{mesuré}} - T_{\text{ambiant}}) \quad (3.2)$$

Où $\%_{O_2}$ mesuré représente le pourcentage d'oxygène mesuré avec la sonde, $T_{\text{mesuré}}$ est la température à laquelle la mesure d'oxygène a été faite et T_{ambiant} la température ambiante pour laquelle la concentration d'oxygène est connue soit 20.9% d'oxygène.



Figure 3-1: Sonde de mesure de la concentration en oxygène Apogee S0-110 (Apogee Instruments)

Le calibrage de la sonde Apogee S0-110 se fait en laissant la sonde à l'air libre pendant un moment jusqu'à stabilisation de la valeur de la tension lue. Ensuite la même sonde est placée dans un sac rempli d'azote jusqu'à ce que la valeur indiquée par la sonde soit stabilisée. Ces deux valeurs seront ensuite respectivement considérées comme la lecture à 20,9% et à 0%, ce qui donne une courbe de calibration linéaire entre la concentration d'oxygène et la tension mesurée en millivolt. Toutes les autres lectures seront converties en pourcentage d'oxygène en fonction de la calibration effectuée. Le calibrage est effectué pour chacune des sondes utilisées pour le réservoir source et le réservoir récepteur. Les figures 3-2 et 3-3 représentent respectivement les courbes de calibrations obtenues pour la sonde du réservoir source et celle du réservoir récepteur.

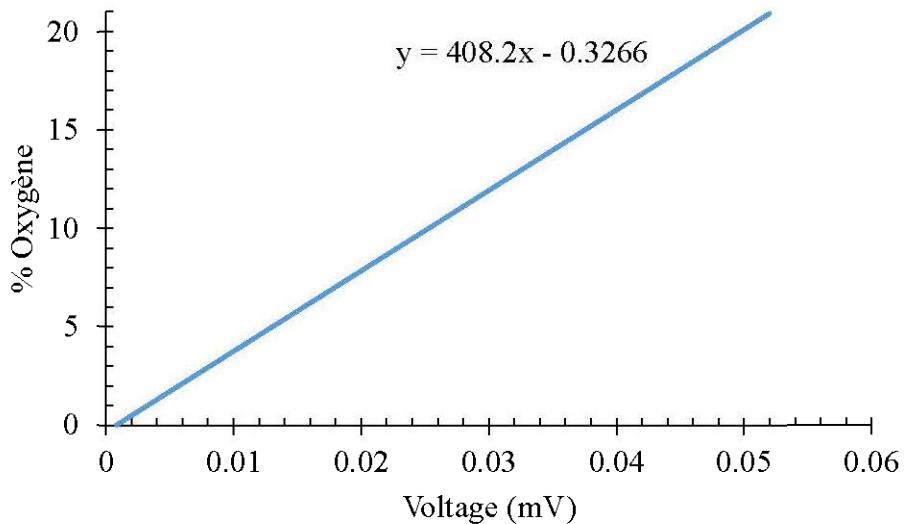


Figure 3-2: Courbe de calibrage de la sonde S0-110 du réservoir source

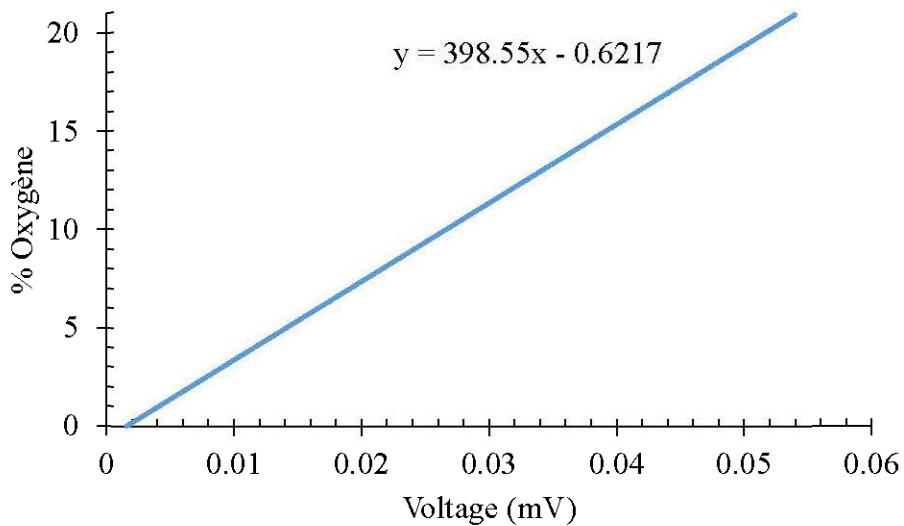


Figure 3-3: Courbe de calibrage de la sonde S0-110 du réservoir récepteur

La figure 3-4 montre la sonde de température RT-1 qui a un diamètre de 0,75 cm et une longueur de 2 cm. Compte tenu de ces dimensions, il a été admis que cette sonde avait un effet négligeable sur la diffusion de l'oxygène lorsque qu'elle est installée dans l'échantillon. Ce thermocouple fonctionne pour des températures comprises entre -40°C et 80°C avec une précision de $\pm 1,0^{\circ}\text{C}$

entre -40° et -20°C, mieux que $\pm 1,0^{\circ}\text{C}$ entre -20 et 5°C, $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ entre 5° et 40°C et supérieure à $\pm 1,0^{\circ}\text{C}$ entre 40 ° et 50°C.



Figure 3-4: Sonde 5TM de mesure de la teneur en eau volumique et sonde de température RT-1
(Decagon Devices, Inc.)

La sonde 5TM de Decagon qui mesure 10 cm de long pour 3,2 cm de large et 0,7 cm d'épaisseur, que l'on retrouve à la figure 3-4, permet de mesurer à la fois la température avec une précision de $\pm 1^{\circ}\text{C}$ et une résolution de $0,1^{\circ}\text{C}$ pour des températures de -40°C à 60°C, et la teneur en eau volumique de 0 à 100% avec une précision de $\pm 0,02\text{m}^3/\text{m}^3$ de la valeur mesurée après calibration. Cette sonde a été installée au milieu de l'échantillon dans la cellule témoin. Cette sonde utilise la technologie de domaine de fréquence et requiert d'être calibrée pour le matériau dont on veut mesurer la TEV. La TEV est déterminée par une onde oscillant à 70 MHz qui mesure la permittivité diélectrique relative du sol ϵ_a ($\epsilon_a\text{-air} = 1$, $\epsilon_a\text{-eau} = 80$). La sonde donne des valeurs de TEV précises à $\pm 0,02 \text{ m}^3/\text{m}^3$ sur une gamme de 0 à 100 % pour une calibration propre au matériel. Le calibrage de la sonde 5TM se fait par rapport à chaque matériau. Pour cela, une mesure des TEV est effectuée sur chaque matériau mis en place dans une colonne à différentes valeurs de TEV connues.

Au terme de la calibration de la sonde 5TM pour les 3 matériaux utilisés dans cette étude (sable, Sil-Co-Sil® et mélange 50% sable +50% Sil-Co-Sil®; voir section 3.2), trois équations de droites ont été obtenues pour chaque matériau comme le montre le tableau 3.1 et que l'on peut voir dans les figures 3-5, 3-6 et 3-7. Dans ces équations, y représente la TEV mesurée et x la tension de sortie de la sonde 5TM. Le tableau 3.1 donne aussi le domaine de TEV utilisé pour calibration. Ces équations ont été utilisées pour déterminer la teneur en eau non gelée dans les matériaux gelés, même si dans ce cas ces teneurs en eau sont en dehors du domaine de calibration des sondes (voir section résultats). Une calibration des sondes 5TM dans les matériaux gelés n'a pas pu être réalisée.

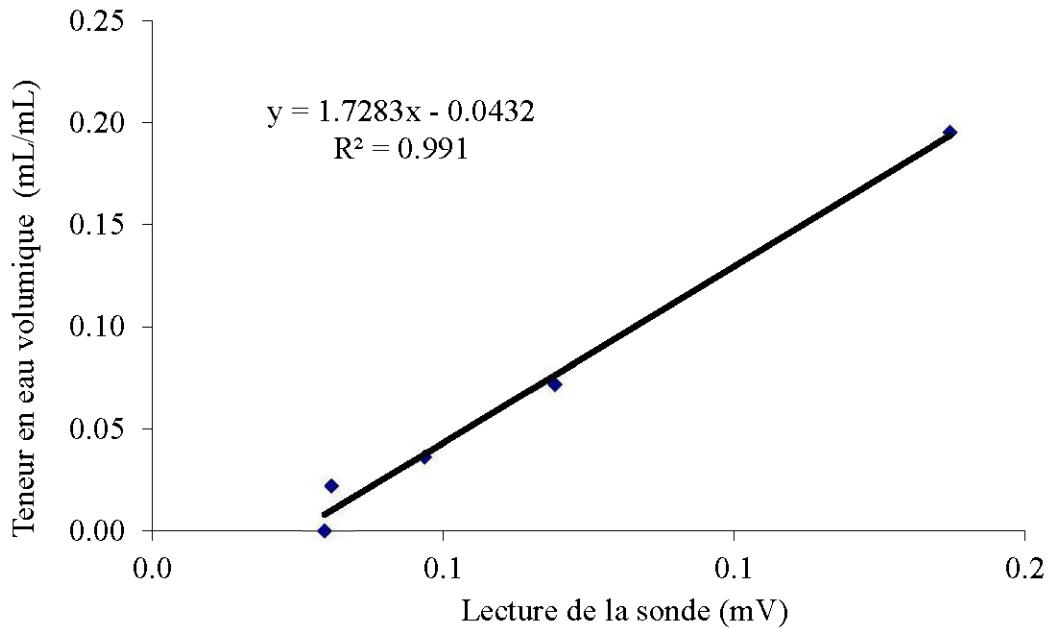


Figure 3-5: Courbes de calibration de la sonde de mesure de la TEV (5TM) pour le sable

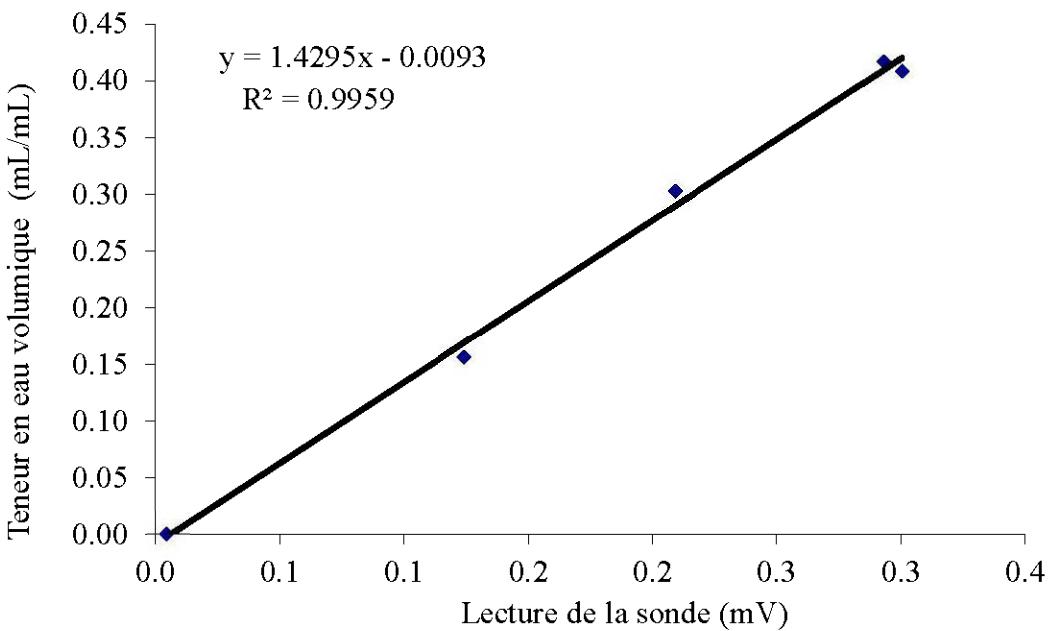


Figure 3-6: Courbes de calibration de la sonde de mesure de la TEV (5TM) pour le Sil-Co-Sil®

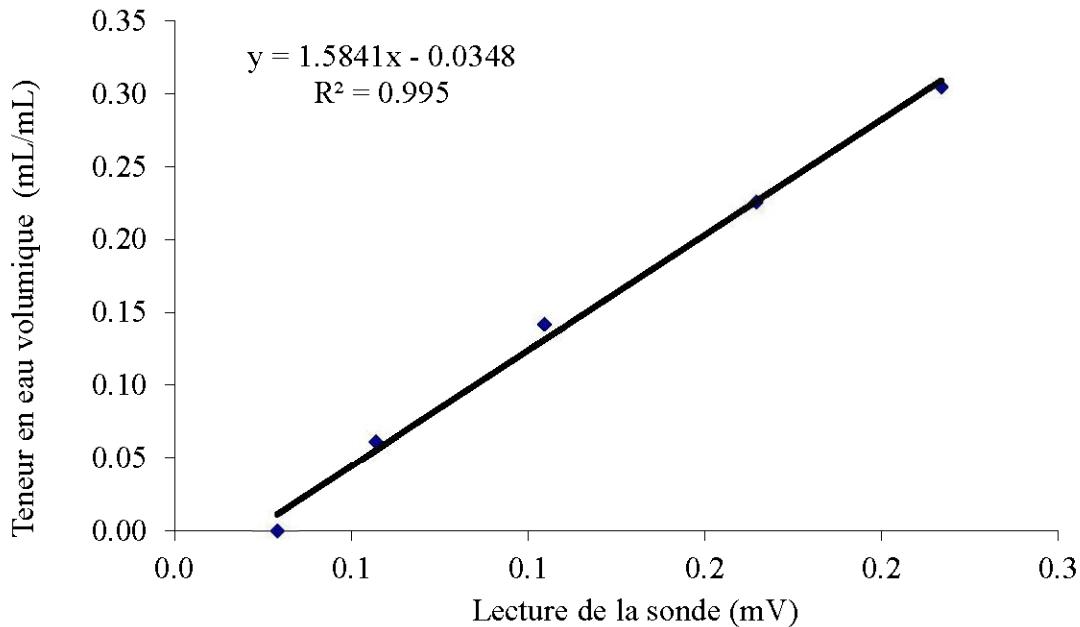


Figure 3-7: Courbes de calibration de la sonde de mesure de la TEV (5TM) pour le mélange 50% sable +50% Sil-Co-Sil®

Tableau 3.1: Équations de calibration de la sonde 5TM en fonction des matériaux pour les lectures de teneur en eau en mV

Type	Équation de calibration	Domaine de calibration
Sable	$y=1,7283x-0,0432$	0 - 0,3
Mixte	$y=1,5841x-0,0348$	0 - 0,5
Sil-Co-Sil®	$y=1,4295x-0,0093$	0 - 0,6

Il convient de mentionner que ces courbes de calibration obtenues sur des matériaux non gelés ont été utilisées pour les matériaux gelés. À la connaissance de l'auteur, aucune méthode fiable n'existe pour déterminer ou calculer théoriquement la valeur réelle de la quantité d'eau non gelé dans un échantillon de sol gelé. De ce fait, une calibration des sondes 5TM sur les matériaux gelés étudiés n'a pas pu être réalisée.

Selon le fabricant de la sonde 5TM, l'utilisation de cette dernière nécessite un échantillon d'une épaisseur d'au moins 10 cm (5 cm de part et d'autre des fourchettes de la sonde). La réalisation des essais de diffusion d'oxygène sur un échantillon d'une telle épaisseur pourrait prendre plusieurs jours. Pour avoir une estimation de la durée que pouvait prendre un essai d'une telle épaisseur,

quelques modélisations ont été réalisées avec le logiciel POLLUTE V.07. Les figures 3-8 et 3-9 représentent respectivement la modélisation de l'évolution de la concentration de l'oxygène dans les différents réservoirs en fonction du temps pour un échantillon de 10 cm d'épaisseur à un degré de saturation de 90% pour des réservoirs source et récepteur de 3 cm de hauteur et 5 cm de hauteur.

Si l'on vise à atteindre l'équilibre entre les deux réservoirs (pour s'assurer de la qualité des mesures), on constate que les essais prendraient au moins 20 jours. Une fois les matériaux gelés, l'équilibre entre les deux réservoirs prendraient encore plus de temps. Compte tenu de l'augmentation de la concentration d'oxygène indiquée par les sondes lorsque placées dans le congélateur (voir section 3.3.2), il fallait absolument réduire la durée des essais en passant par une réduction de l'épaisseur des échantillons. Il a donc fallu relever le premier défi concernant l'évaluation de l'influence de l'épaisseur de l'échantillon sur les mesures de TEVnG par la sonde 5TM.

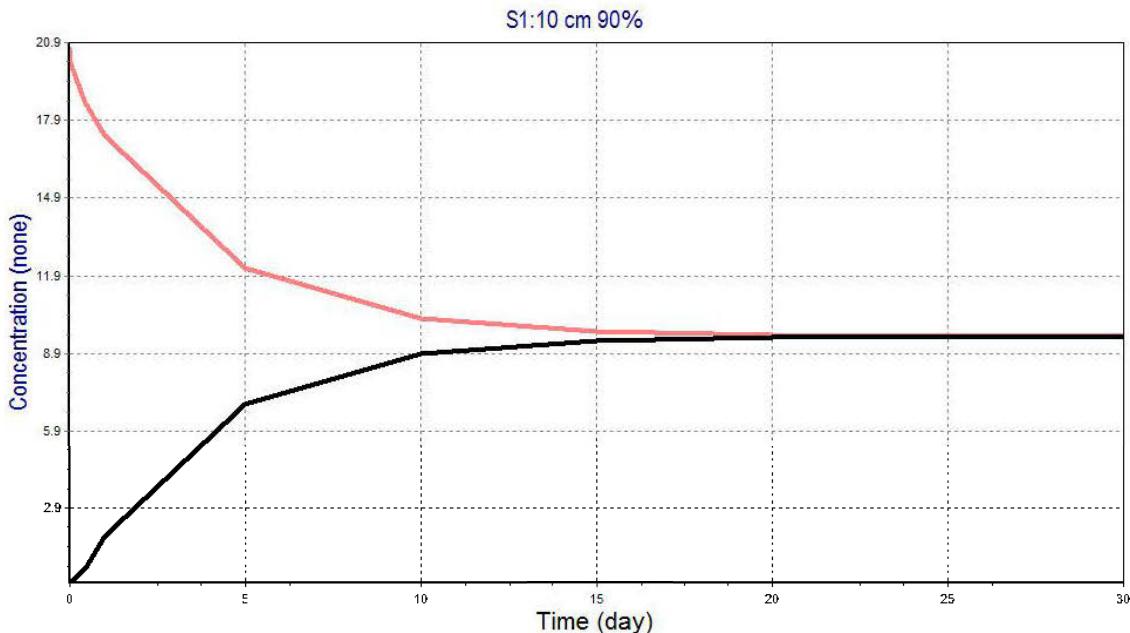


Figure 3-8: Évolution de la concentration d'oxygène dans les deux réservoirs de 3 cm de hauteur chacun en fonction du temps pour un échantillon de 10 cm d'épaisseur à un degré de saturation de 90%

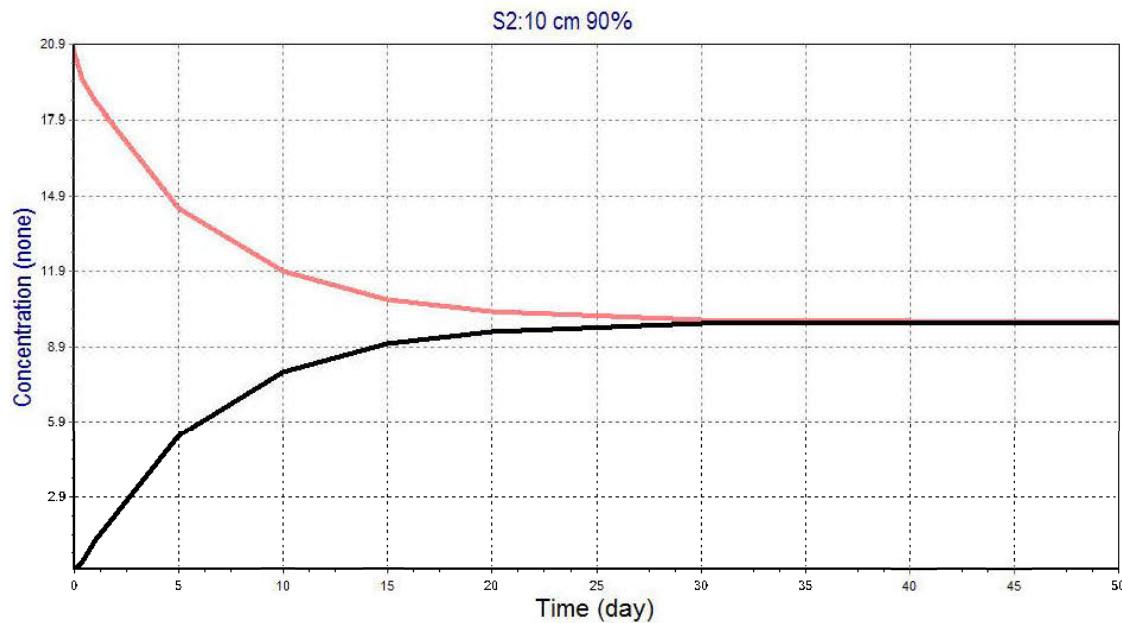


Figure 3-9: Évolution de la concentration d'oxygène dans les deux réservoirs de 5 cm de hauteur chacun en fonction du temps pour un échantillon de 10 cm d'épaisseur à un degré de saturation de 90%

3.1.2 Évaluation de l'influence de l'épaisseur de l'échantillon sur les mesures fournies par la sonde 5TM

Une série d'essais a été réalisée pour déterminer l'influence de l'épaisseur de l'échantillon dont la TEV est connue sur les valeurs de TEV mesurées à la température de laboratoire. Le but de ces essais était de déterminer la hauteur minimale pour laquelle la sonde 5TM pouvait fournir des résultats acceptables. Pour cela, trois colonnes ont été utilisées avec des échantillons de 3 cm, 6 cm, et 12 cm de hauteur. Il s'agissait de colonnes cylindriques d'environ 15 cm de diamètre et dont la base était fermée. L'exercice consistait à comparer les mesures de TEV obtenues avec la sonde 5TM aux valeurs calculées après la mise en place des matériaux testés dans chaque colonne. Un matériau fin a été utilisé et la porosité visée n était de 0,44. Dans un premier temps, il a été question de déterminer les masses sèches nécessaires et la quantité d'eau à ajouter pour atteindre la TEV visée, une fois les matériaux fins mis en place dans les colonnes. Les teneurs en eau massiques visées étaient de 0,1, 0,15, 0,20 et 0,25, ce qui correspondant à des teneurs en eau volumiques de

0,164, 0,244, 0,325 et 0,406. La densité relative des grains solides du matériau était de 2,91. Dans la figure 3-10, on retrouve les résultats des essais menés. La courbe témoin (égalité) représente le cas idéal où les valeurs mesurées sont égales aux valeurs ciblées. Cette figure présente aussi les barres d'erreur, considérant la précision de la sonde 5TM ($\pm 0,02 \text{ m}^3/\text{m}^3$). Pour les trois hauteurs, les différences des valeurs sont dans la marge d'erreur.

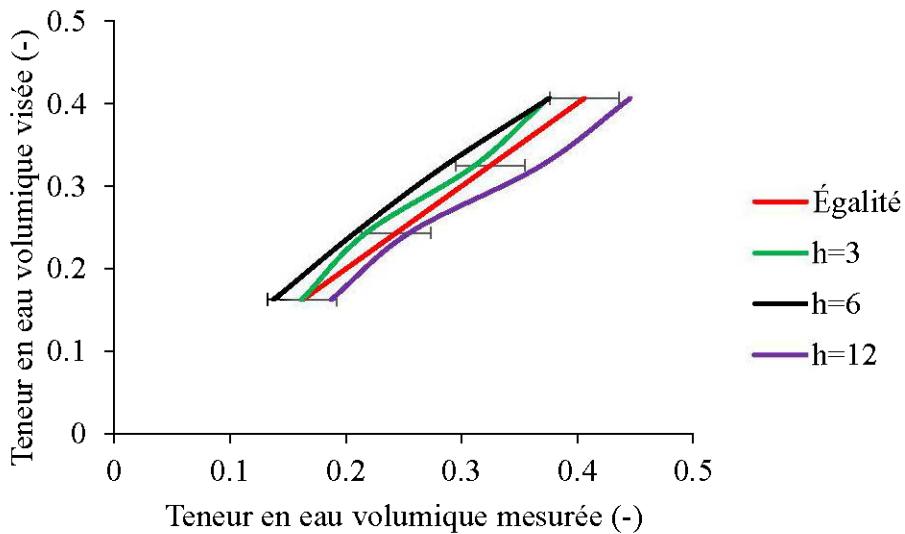


Figure 3-10: Courbes comparatives des teneurs en eau volumiques calculées et mesurées pour différentes hauteurs d'échantillon (incluant les barres d'erreur)

À travers ces résultats, l'on peut conclure que la sonde 5TM permet de mesurer la teneur en eau pour des hauteurs d'échantillon aussi petites que 3 cm. Les résultats comportent cependant quelques différences minimales qui sont imputables aux manipulations et à l'erreur admissible liée à la sonde (voir barres d'erreurs). Pour ces raisons, il a été choisi de travailler avec des échantillons d'une hauteur de 5 cm.

3.1.3 Cellule de diffusion modifiée

Initialement, il était prévu d'utiliser une seule cellule à double chambre où l'évolution de la température et de la teneur en eau volumique non gelée (TEVnG) dans l'échantillon serait suivie à l'aide de la sonde 5TM (voir figure 3-4). Cependant, il a été constaté que du fait de sa taille et de sa forme (10 cm de longueur), la sonde 5TM pourrait gêner la diffusion unidirectionnelle de l'oxygène. Il fallait alors relever le deuxième défi concernant l'effet que pouvait avoir la dimension de la sonde 5TM sur la diffusion de l'oxygène et le choix du dispositif final.

Afin de pallier au problème lié à l'effet que pourrait avoir la taille de la sonde 5TM sur la diffusion de l'oxygène, il a été décidé d'utiliser deux cellules de mêmes dimensions : une cellule témoin et une cellule pour les essais de DO et. Les Figure 3-11 et Figure 3-12 présentent respectivement les deux cellules. Ces cellules ont un diamètre de 10 cm, une hauteur de 15 cm et reposent sur un support haut de 15 cm. L'échantillon, d'une hauteur de 5 cm (choix de cette épaisseur justifié plus bas), est centré au milieu de la cellule. En effet, chaque réservoir a une hauteur de 5 cm. L'échantillon repose sur une plaque mince perforée recouvert d'un géotextile grossier ayant une épaisseur mince ($\approx 1\text{mm}$).

L'échantillon de la cellule témoin est instrumenté par la sonde (5TM) de mesure de la TEVnG et de la température et les réservoirs de la cellule par des sondes RT-1 (Decagon Device, Inc.) de mesure de la température. En revanche, l'échantillon de la cellule d'essais de DO est instrumenté d'une sonde de température RT-1 seulement. Chacun des réservoirs source et récepteur de cette cellule est par contre instrumenté non seulement par une sonde RT-1, mais aussi par une sonde Apogee S0-110 (Apogee Instruments, Inc.) pour le suivi de la concentration d'oxygène.

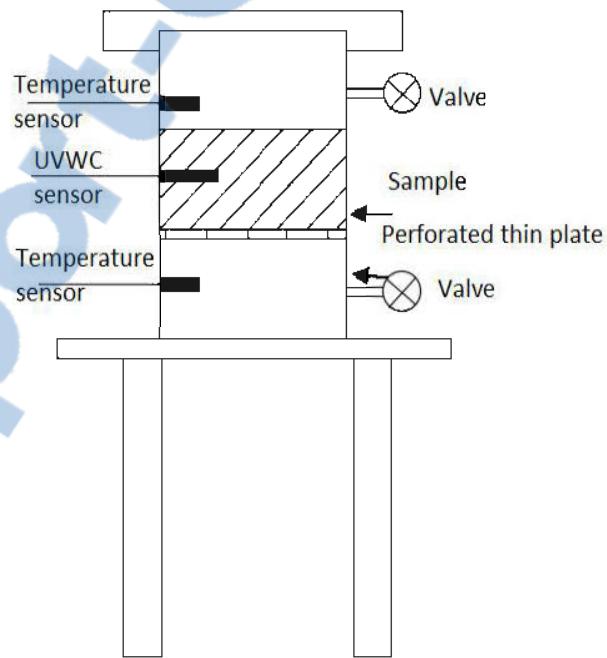


Figure 3-11: Dispositif de mesure de la diffusion de l'oxygène à chambre double modifié : cellule témoin

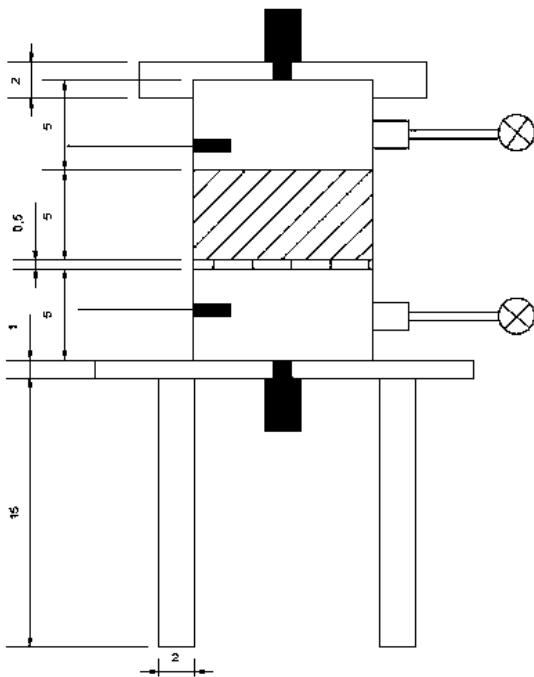


Figure 3-12: Dispositif de mesure de la diffusion de l'oxygène à chambre double modifié : cellule de DO

3.2 Matériaux testés

Trois types de matériaux ont été utilisés. Du sable qui est un matériau grossier, du Sil-Co-Sil® qui est un matériau très fin et un mélange de 50% de sable sec et de 50% de Sil-Co-Sil®. Ces matériaux sont des matériaux inertes et ils ont fait l'objet de différentes caractérisations physique et chimique. La courbe de gel a aussi été évaluée durant les essais. Le sable a été utilisé pour les essais à des degrés de saturation variant entre 20% et 42% car au-delà de tels degrés de saturation, l'eau s'écoulait de l'échantillon au cours de l'essai. Le Sil-Co-Sil® devenait un bloc compact à partir de 60% de saturation rendant ainsi l'essai de diffusion très long. Le mélange de 50% de sable sec et de 50% de Sil-Co-Sil® a permis de réaliser des essais à des degrés de saturation élevés ($\approx 90\%$).

Tous les tests concernant la caractérisation des matériaux ont été réalisés dans les laboratoires de l'UQAT.

Caractérisation physique

Il s'agit de déterminer la granulométrie du matériau ainsi que sa densité relative (D_r). L'analyse granulométrique des matériaux a été réalisée de deux manières différentes. En effet, pour le sable une première analyse s'est faite au tamis pour la fraction supérieure à 850 µm et par la suite avec le granulomètre au laser Mastersize 2000 de Malvern que l'on peut retrouver à la Figure 3-13 pour la fraction inférieure à 850 µm. Pour le Sil-Co-Sil®, la distribution granulométrique a été déterminée au laser.



Figure 3-13: Granulomètre au laser Mastersize 2000 de Malvern

La courbe granulométrique du mélange a été calculée en se basant sur celle des deux autres à égales proportions. En effet, connaissant les passants du sable et du Sil-Co-Sil® pour chaque diamètre, il est possible de calculer le passant du mélange correspondant à ce diamètre.

La densité relative des grains solides a été déterminée à l'aide du pycnomètre à hélium Micromeritics Accupyc 1330 (conformément à la norme ASTM D854-91). Pour effectuer l'analyse, on introduit une masse connue d'échantillon dans un contenant cylindrique de volume connu également. Puis, de l'hélium est injecté dans le cylindre à une pression mesurée. Grâce à la loi des gaz parfaits, le volume de l'échantillon est calculé. Il suffit de soustraire la pression alors convertie en volume au volume du récipient. Connaissant la masse et le volume de l'échantillon,

sa densité relative peut être alors déterminée en divisant la masse volumique des grains de l'échantillon et par la masse volumique de l'eau de 1g/cm^3 à $\pm 0,01$. La densité relative du mélange de sable et de Sil-Co-Sil® a été déterminée comme celui d'un matériau composite en se basant sur l'équation (3.3):

$$G_S = \frac{\frac{100}{\%_{sable}} + \frac{100}{\%_{sil-co-sil}}}{G_S_{sable} + G_S_{sil-co-sil}} \quad (3.3)$$

Caractérisation chimique

Afin de réaliser la caractérisation chimique, différentes méthodes ont été appliquées. Il s'agit de la spectrométrie d'émission atomique à couplage inductif (ICP-AES) et la fournaise à induction. L'ICP-AES a été réalisée avec un appareil Perkin Elmer Optima 3100 RL (Skoog et Leary, 1992). Cette méthode permet de connaître la composition élémentaire des échantillons solides. Le principe de l'ICP-AES est d'atomiser et d'exciter des éléments contenus dans une solution à l'aide d'un plasma d'argon. Lorsqu'un élément excité retrouve son état fondamental, il y a alors libération d'énergie sous la forme de radiations électromagnétiques à des longueurs d'ondes qui sont propres à chaque élément. L'intensité de ces radiations étant directement proportionnelle à la concentration de l'élément dans la solution analysée. L'appareil interprète donc ces informations, pour donner des concentrations élémentaires. Une digestion des échantillons est effectuée avec de l'acide nitrique concentré (HNO_3), du brome liquide (Br_2), de l'acide fluorhydrique concentré (HF) et de l'acide chlorhydrique (HCl). À la fin, vingt-six éléments sont analysés : l'aluminium (Al), l'argent (Ag), l'arsenic (As), le bismuth (Bi), le calcium (Ca), le cadmium (Cd), le cobalt (Co), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le potassium (K), le lithium (Li), le magnésium (Mg), le manganèse (Mn), le molybdène (Mo), le sodium (Na), le nickel (Ni), le phosphore (P), le plomb (Pb), l'antimoine (Sb), l'étain (Sn), le tantale (Ta), le titane (Ti), le vanadium (V), le zinc (Zn) et le zirconium (Zr).

La fournaise à induction ou analyse au four permet de déterminer la teneur en carbone et en souffre total. On ne peut cependant pas différencier la forme chimique du souffre (sulfate, natif ou minérale). L'appareil utilisé est de marque Eltra CS-2000 Carbon/Sulfur determinator. L'échantillon analysé est chauffé dans un four à induction à plus de 1650°C . Le sulfure et le carbone présents sont oxydés pour former du SO_2 et du CO_2 . Les gaz sont récupérés et acheminés

dans une cellule spectrométrique à infrarouge dans laquelle la concentration en carbone et en souffre est déterminée par absorption des radiations infrarouges de longueurs d'ondes spécifiques. Ces concentrations permettent d'évaluer les quantités totales de SO_2 et de CO_2 produites lors de la combustion qui sont ensuite rapportées par rapport à la masse initiale de l'échantillon pour obtenir la teneur en soufre et en carbone avec une précision de $\pm 0,5\%$. D'autres gaz formés lors de la combustion telle que le SO_3 , le CO et la vapeur d'eau peuvent interférer avec l'analyse infrarouge. Les gaz récupérés doivent donc passer au travers de divers catalyseurs, trappes et filtres pour éliminer les gaz pouvant nuire à l'interprétation.

3.3 Réalisation des essais de DO

3.3.1 Procédure et programme d'essais

Deux températures d'essai étaient ciblées, à savoir la température ambiante (T_{amb}) au laboratoire (20°C) et une température de -12°C et une porosité de 0,44 était visée pour chaque matériau. Les essais de DO sur le sable ont été réalisés à des degrés de saturation initiaux différents de 20%, 30%, 39%, et 42%. Les essais sur le Sil-Co-Sil® et le mélange ont été réalisés à des degrés de saturation initiaux respectifs 47% et 90%. Les essais ont été effectués simultanément dans les deux cellules en commençant par la température du laboratoire. Dans un premier temps, l'échantillon est mis en place dans les deux cellules à la porosité n et au degré de saturation S_r voulus. Puis les deux cellules sont purgées à l'azote humide, qui est obtenue en faisant passer l'azote dans un contenant rempli d'eau avant d'atteindre l'échantillon, jusqu'à ce que des concentrations d'oxygène nulles soient lues dans tous les réservoirs. Ensuite, les deux cellules sont laissées en observation pendant au moins 24 h pour s'assurer qu'il n'y a pas d'augmentation de la concentration d'oxygène mesurée dans les réservoirs (vérification de l'étanchéité des cellules). Pour l'essai de DO à la température ambiante, la prochaine étape est l'exposition du réservoir du haut à l'air ambiant rapidement avant de le refermer à nouveau. L'évolution de la concentration d'oxygène est mesurée jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint entre les deux réservoirs.

Suite à cela, les cellules sont à nouveau purgées et placées au congélateur jusqu'à ce que la température ciblée (-12°C) soit atteinte. Au cours de ce processus, il a été noté que la sonde Apogée indiquait une augmentation progressive non justifiée de la concentration d'oxygène dans les

différents réservoirs au fil du temps de congélation de la cellule pour les essais de DO. L'essai a donc été interrompu, les cellules démontées, vérifiées et remontées pour un autre essai mais le même phénomène d'augmentation a été encore observé et cela même après avoir repris l'essai 3 fois autres fois. Il a donc été décidé d'investiguer sur cet aspect.

3.3.2 Problématique d'augmentation de la concentration d'oxygène

Au cours de la phase de congélation des cellules préalablement purgées à l'azote pour réaliser des essais de DO sur les matériaux gelés, les sondes S0-110 (Apogee Instruments, Inc.) de mesure de la concentration d'oxygène indiquaient une augmentation de cette dernière pendant la période de gel. Pourtant, les cellules étaient étanches à l'air libre. Pour s'assurer que l'étanchéité de la cellule n'avait pas été compromise par le gel, une cellule a été repurée à l'azote et placée dans un sac en plastique transparent rempli aussi d'azote (Figure 3-14). Le tout a ensuite été mis dans le congélateur à -12°C comme le montre la figure ci-dessous.



Figure 3-14: Cellule remplie d'azote dans un sac en plastique transparent rempli d'azote le tout placé au congélateur à -12°C

Le but de cet exercice était de vérifier si la concentration d'oxygène dans la cellule augmentait encore une fois. La figure 3-15 présente le résultat obtenu dans les deux réservoirs de la cellule. On constate que les deux sondes indiquent des valeurs identiques et que la concentration d'oxygène mesurée augmente de 0 à 1,2% après 50 heures de congélation de la cellule comme le montre la figure 3-15. Ces résultats indiquent que l'étanchéité n'avait pas été compromise par la congélation

de la cellule, et qu'il s'agit probablement d'une réaction des sondes ou du datalogger face au froid. Il a été malheureusement impossible d'expliquer la cause exacte de ce phénomène. Afin de garder cette erreur négligeable sur les mesures en conditions gelées, il a été décidé de réaliser des essais de DO sur une durée inférieure à 50 h, sauf pour le mélange de sable et de Sil-Co-Sil® dont l'essai a duré presque 50 heures. L'augmentation de la température était plus faible avec que sans le sac. Pour cette raison, tous les essais ont été réalisés en plaçant chaque cellule séparément dans un sac transparent rempli d'azote afin de limiter le plus possible les effets du froid observés sur les sondes.

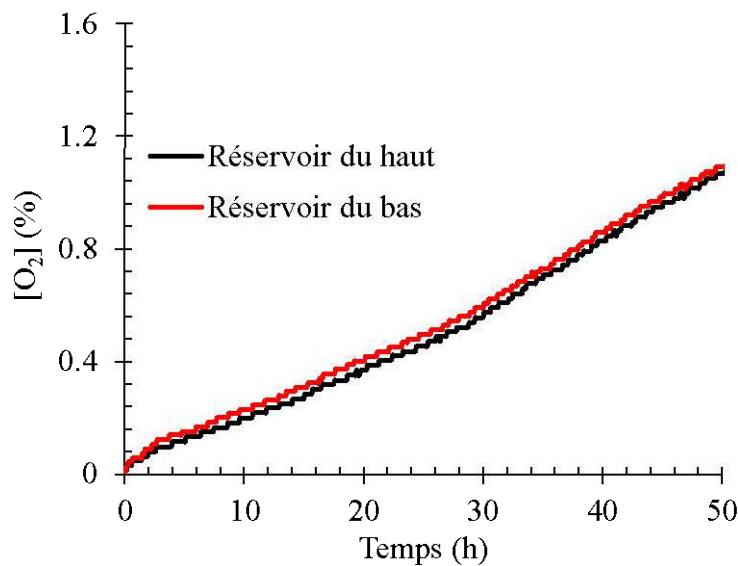


Figure 3-15: Concentration d'oxygène dans la cellule vides remplie d'azote et placée dans un sac rempli d'azote, le tout congelé à -12°C.

3.3.3 Procédure de réalisation des essais de DO sur le matériau gelé

Afin de réaliser les essais une fois que le matériau avait été gelé, il fallait donc purger à nouveau les cellules. Lorsque l'échantillon dans les deux cellules ayant été congelé préalablement était purgé avec l'azote qui est à la température ambiante, on assistait à une hausse de la température de l'échantillon. Les variations de la température de l'échantillon et la concentration d'oxygène dans les réservoirs étaient suivies durant la purge. Il a été néanmoins impossible de contrôler la température pour qu'elle soit identique pour tous les essais à la fin de la purge (quand la concentration d'oxygène dans la cellule de DO devenait nulle). Pour ces raisons, les essais n'ont pas pu être réalisés à la même température de congélation ciblée. Il faut noter que pour connaître la température de l'échantillon, il fallait collecter les données des dataloggers qui n'avaient pas

d'affichage. Par la suite, le couvercle du haut de chaque cellule était ouvert puis refermé rapidement. Dès cet instant, la collecte des informations de l'essai de diffusion commençait. Au niveau de la cellule témoin, il s'agissait de recueillir en continue les données sur la teneur en eau non gelée et la température dans le matériel et la température dans les deux réservoirs. Au niveau de la cellule de diffusion, on mesurait la température dans l'échantillon ainsi que dans les réservoirs ainsi que la concentration d'oxygène dans ces derniers.

Le programme d'essais réalisé sur les différents matériaux est présenté dans le tableau 3.2. Un total de douze essais a été réalisé pour étudier l'effet du gel sur le coefficient de diffusion de l'oxygène dans les milieux poreux non saturés.

Tableau 3.2: Programme d'essais réalisés

Matériau	T (°C)	n (-)	S_r initial (%)	θ_w initial (-)
Sable	T _{amb} et -4,3	0,43	20	0,09
Sable	T _{amb} et -6,3	0,51	30	0,15
Sable	T _{amb} et -7	0,45	39	0,17
Sable	T _{amb} et -9,9	0,43	42	0,18
Sil-Co-Sil®	T _{amb} et -8,3	0,49	47	0,23
Mélange	T _{amb} et -11,7	0,3	90	0,27

3.3.4 Définition des paramètres requis pour la procédure d'interprétation et du critère de non gonflement de l'échantillon

La procédure d'interprétation des essais de diffusion d'oxygène ou des essais de diffusion et consommation d'oxygène avec le code POLLUTE (Rowe et al., 1994) (voir section 3.5) nécessite entre autre de connaître la porosité et la teneur en eau dans les échantillons gelés. Si l'échantillon testé augmente de volume à la suite du gel, il n'est pas facile de calculer la nouvelle porosité. C'est pour cette raison qu'il a été décidé de travailler sur des matériaux qui gèlent sans gonfler. Cela demandait de développer un critère de non gonflement.

La figure 3-16 montre les différents paramètres des phases pour des matériaux poreux non gelé et gelé, à savoir le degré de saturation, les teneurs en eau et en air volumiques. Dans le cas des

matériaux gelés, l'indice « f » (pour frozen) est ajouté sur les différents paramètres. Comme il a été vu à la section 2.2.1, l'expansion du volume d'eau dans le matériau qui gèle serait de 9,05% selon Othman et Benson (1993) et Dagesse (2010). Si le volume d'expansion d'eau (V_{ew}) est supérieur au volume d'air (V_a) disponible dans le matériau poreux avant le gel, alors il y'a gonflement de l'échantillon soumis au gel.

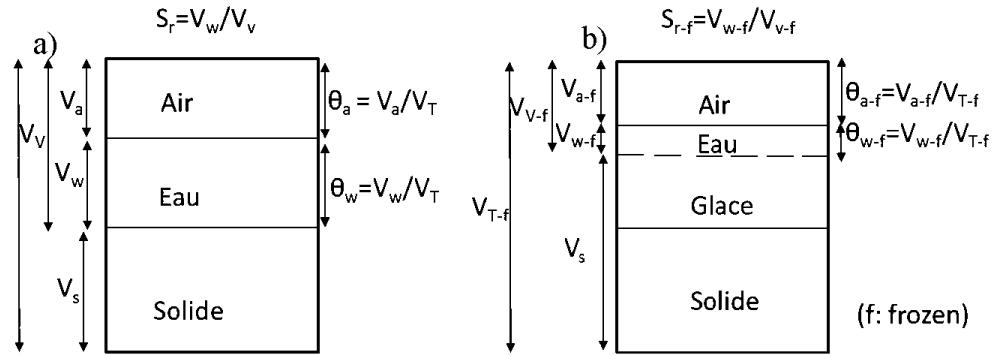


Figure 3-16: Différents paramètres dans un sol non saturé non gelé (a) et gelé (b).

On peut facilement démontrer à l'aide des équations (3.4) à (3.6), que V_{ew} est supérieur à V_a lorsque le degré de saturation S_r est supérieur à 91,7%.

$$V_{ew} > V_a \rightarrow 0,0905V_w > V_a \quad (3.4)$$

$$\frac{\frac{V_w}{V_T}}{\frac{V_a}{V_T}} > \frac{1}{0,0905} \rightarrow \frac{\theta_w}{\theta_a} > \frac{1}{0,0905} \quad (3.5)$$

En utilisant les équations 2.1 et 2.2, on obtient :

$$\frac{nS_r}{(1-S_r)n} > \frac{1}{0,0905} \rightarrow S_r > 0,917 \quad (3.6)$$

Dans ces équations, V_w et V_T représentent respectivement le volume de l'eau et le volume total de l'échantillon et θ_w et θ_a représentent respectivement les teneurs en eau et en air volumiques initiales (dans le matériau non gelé). De ce fait et compte tenu de la gamme de saturation fixée dans le cadre des travaux réalisés, on propose de modifier le modèle existant pour y inclure l'effet la température T sur la teneur en air volumique du matériau gelé et sur la porosité dans le cas où il n'y a pas de gonflement. Dans le cas où il n'y a donc pas de gonflement ($V_{ew} \leq V_a$), la TAVG (θ_{a-f}) peut être exprimée comme suit :

$$V_{ew} \leq V_a \rightarrow \theta_{a-f} = \frac{V_a - f}{V_T} = \frac{V_a - V_{ew}}{V_T} = \frac{V_a - 0,0905V_w}{V_T} \quad (3.7)$$

où est V_{a-f} est le volume d'air dans le matériau gelé. Finalement on déduit que :

$$\theta_{a-f} = \theta_a - 0,0905\theta_w \quad (3.8)$$

La porosité du matériau gelé pourra donc être calculée à partir des nouvelles TEVnG (θ_{w-f} qui est mesurée) et TAVG (θ_{a-f}) à l'aide de l'équation suivante :

$$n_f = \theta_{a-f} + \theta_{w-f} \quad (3.9)$$

Pour $S_r > 91,7\%$, les calculs deviennent plus complexes du fait qu'il faut tenir compte du gonflement qui affecte la porosité, la teneur en air, etc...Prédire ce gonflement et son impact reste de grands défis non relevés dans le cadre de ce travail.

3.3.5 Interprétation des résultats

L'interprétation des résultats a été faite à l'aide du logiciel POLLUTE (V. 07) (Rowe et al., 1994). Comme déjà décrit plus haut, l'interprétation des résultats pour les essais à la température ambiante se fait avec θ_{eq} qui est calculé mais aussi D^* estimer par le modèle d'Aachib et al. (2004). Il faut aussi définir les unités dans lesquelles les paramètres veulent être les conditions frontières comme la quantité d'oxygène dans le réservoir du haut (20,9%) et dans celui du bas (0%) sans oublier les dimensions des réservoirs et l'épaisseur de l'échantillon. Ensuite on procède par itération en ajustant les valeurs de D^* jusqu'à obtenir une simulation qui se rapproche le plus possible des résultats de l'essai. Les courbes obtenues à partir de la simulation sur POLLUTE sont juxtaposées aux courbes obtenues à partir de l'essai réalisé.

Pour ce qui est de l'interprétation des résultats aux températures inférieures à 0°C, le principe est le même à la seule différence qu'il faut trouver une nouvelle approche pour calculer θ_{eq} et pour estimer D^* . θ_{eq} est recalculé en se basant sur les nouvelles valeurs de TEVnG, de H et de teneur en air volumique gelée (TAVG) et la nouvelle porosité n, elle-même calculée à partir de TEVnG et TAVG (voir section 3.4.4). Ainsi, il est possible d'estimer D^* en intégrant le facteur température dans le modèle existant de Aachib et al. (2004) comme on peut le voir dans les sections ci-dessous. Une fois les différents paramètres obtenus, on procède à nouveau par itération jusqu'à ce que les courbes issues de POLLUTE (V.07) et celles obtenues à partir de l'essai soient similaires.

3.4 Pistes de solution pour intégrer la température au modèle prédictif de D_e

Comme on l'a mentionné dans la section 1.3, nous n'avons pas trouvé dans la littérature des travaux qui portent sur l'intégration du facteur température dans l'estimation du coefficient de diffusion effectif D_e . Par contre, en se basant sur les travaux de différents chercheurs qui touchent les paramètres influençant D_e , il a été possible d'intégrer la température dans l'équation de Aachib et al. (2004) tel que montré dans la suite. Dans l'équation (2.29) de Aachib et al. (2004) qui permet de calculer le coefficient de diffusion D_e , la porosité et les teneurs volumiques en eau et en air sont des propriétés liées au matériau. Cette équation est valable à 20°C car les valeurs des coefficients de diffusion libre de l'oxygène dans l'eau (D_w^0) et dans l'air (D_a^0) ainsi que la constante de Henry (H) ont été considérées à la température de 20°C. Sachant que la température a une influence sur ces paramètres, il est possible d'en déduire que le coefficient de diffusion D_e sera aussi influencé par la température. Dans ce qui suit, l'effet de la température sur les différents paramètres est donné (selon la littérature) pour ensuite présenter le modèle de prédiction de $D_e(T)$ en fonction de la température T .

3.4.1 Effet de la température sur la constante de Henry (H)

La loi de Henry dit qu'à température constante et à saturation, la quantité de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide. Selon Sander (2015), il existe deux manières de présenter la constante de Henry soit en divisant la portion aqueuse du gaz par sa portion gazeuse ou libre ou en faisant l'inverse (Stumm and Morgan 1996; Mihelcic 1998; Looney et Falta 2000). C'est dans une optique de différentiation que l'auteur a lancé l'idée de nommer constante de solubilité de Henry, le quotient de la portion aqueuse par la portion gazeuse libre et d'appeler constante de volatilité de Henry, le quotient de la portion gazeuse libre par celle aqueuse. Aussi, la constante de solubilité de Henry peut se présenter sous différentes unités. Les plus populaires étant en mol/(m³.Pa) (H^*) et celle sans unité (H). Ces dernières sont liées comme suit :

$$H(T) = H^* RT \quad (3.10)$$

Où R est la constante universelle des gaz (8.314 J/mol/K) et T la température en Kelvin. Sander (2015) a développé une relation permettant d'estimer la valeur de la constante de solubilité de Henry en fonction de la température que nous présentons dans l'équation ci-dessous.

$$H^* = H_\alpha \exp\left(\frac{-\Delta_{sol}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_\alpha}\right)\right) \quad (3.11)$$

Dans cette équation H_α représente la constante de Henry à la température de référence T_α de 298,5 K et le facteur $-\Delta_{sol}H$ donne l'enthalpie molaire de dissolution (J.mol⁻¹). Selon Sander et al. (2006), pour l'oxygène, $\frac{-\Delta_{sol}H}{R}$ est de 1500 K et H_α de $1,3 \times 10^{-5}$ mol/(m³.Pa).

À partir de la formule de Sander (2015) et en se servant des données de Sander et al. (2006), il est tout à fait possible d'évaluer la constante de Henry pour des températures inférieures à 0°C. La constante de Henry est évaluée sur une eau qui a été refroidie à de très faibles températures sans pour autant gelée (eau superrefroidie - supercooled water). On peut penser à cette constante dans le peu d'eau non gelée qui reste dans un milieu poreux gelé. La figure ci-dessous permet de visualiser l'évolution de H en fonction de la température ($H(T)$). Selon la Figure 3-17, pour des températures de plus en plus faibles, la constante de Henry, H , est de plus en plus grande. Cela corrobore le fait que la solubilité des gaz dans l'eau augmente lorsque la température diminue.

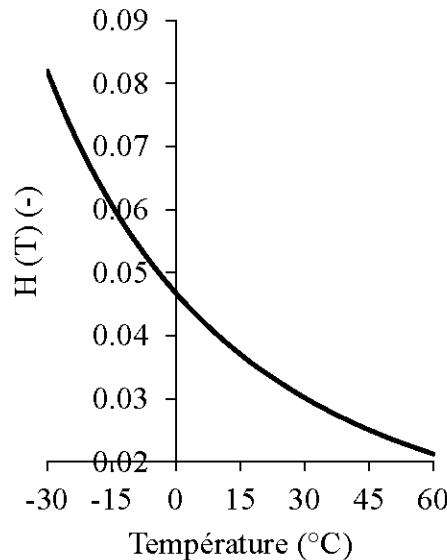


Figure 3-17: Valeurs $H(T)$ en fonction de la température (sur base des équations (3.10) et (3.11))

3.4.2 Effet de la température sur le coefficient de diffusion libre de l'oxygène dans l'eau

Le coefficient de diffusion libre de l'oxygène dans l'eau $D_w^0 \approx 2,2 \times 10^{-9}$ m²/s à la température de 20°C selon Aachib et al. (2004). En se basant sur les travaux de Wilke et Chang (1955), qui sont

eux-mêmes basés sur l'équation Stokes-Einstein, Richard (1969) a développé une équation afin d'estimer le coefficient D_w^0 en fonction de la température. Cette équation se présente comme suit :

$$D_w^0(T) = \frac{7.4 \times 10^{-8} \times T (\psi_{H_2O} M_{H_2O})^{\frac{1}{2}}}{\mu V_{O_2}^{0.6}} \quad (3.12)$$

Dans l'équation ci-dessus, T représente la température en kelvin, ψ_{H_2O} représente un paramètre pour le solvant qui n'est autre que l'eau dans notre cas et qui est égal à 2,26 selon Reid et al. (1977). M_{H_2O} représente le poids moléculaire de l'eau de (18 g/mole), μ la viscosité dynamique de l'eau en mPa.s et V_{O_2} le volume moléculaire de l'oxygène de (25,6 cm³/g-mole) selon Welty et al. (1984) et Wang et Nguyen (2007). Il faut aussi noter que la viscosité de l'eau varie en fonction de la température. L'association internationale pour les propriétés de l'eau et de la vapeur (IAPWS a répertorié les valeurs de la viscosité dynamique pour des températures allant de 80°C à 2°C (Wagner & Kretzschmar, 2007). On note que la viscosité de l'eau diminue lorsque la température augmente. D'autre part, les travaux de Hallett (1963) sur l'eau superrefroidie et non gelée donnent les valeurs de la viscosité de l'eau aux températures comprises entre -8°C et -15°C. Pour les températures comprises entre -8°C et 2°C, la viscosité de l'eau peut être estimée par l'équation (3.13) de Kestin et al. (1978) qui est valable pour les températures comprises entre -8°C et 150°C. Cette équation a une erreur de ±0,2%.

$$\log \left\{ \frac{\mu(T)}{\mu(20^\circ C)} \right\} = \frac{20-T}{T+96} \{ 1,2378 - 1,303 \times 10^{-3}(20-T) + 3,06 \times 10^{-6}(20-T)^2 + 2,55 \times 10^{-6}(20-T)^3 \} \quad (3.13)$$

L'application de l'équation (3.13) pour les températures négatives concerne l'eau superrefroidie. Partant de l'équation (3.13), il a été possible d'isoler le terme définissant la viscosité dynamique, permettant ainsi d'exprimer cette dernière en fonction de la température dans l'équation ci-dessous.

$$\mu(T) = \mu(20^\circ C) \times 10^{\left\{ \frac{20-T}{T+96} [1,2378 - 1,303 \times 10^{-3}(20-T) + 3,06 \times 10^{-6}(20-T)^2 + 2,55 \times 10^{-6}(20-T)^3] \right\}} \quad (3.14)$$

Il a été observé que les valeurs de la viscosité dynamique de l'eau calculées avec l'équation 3.14 pour les températures comprises entre 2°C et 80°C correspondent aux valeurs de IAPWS (Wagner & Kretzschmar, 2007).

La Figure 3-18 présente la variation du coefficient de diffusion libre de l'oxygène dans l'eau D_w^0 en fonction de la température. Il apparaît que le coefficient D_w^0 diminue lorsque la température diminue. En effet, lorsque la température décroît de 25°C à -15°C, D_w^0 diminue de $2,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ à $5,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Compte tenu du fait que la viscosité augmente alors qu'elle est inversement proportionnelle au coefficient de diffusion, cela explique la baisse de ce dernier.

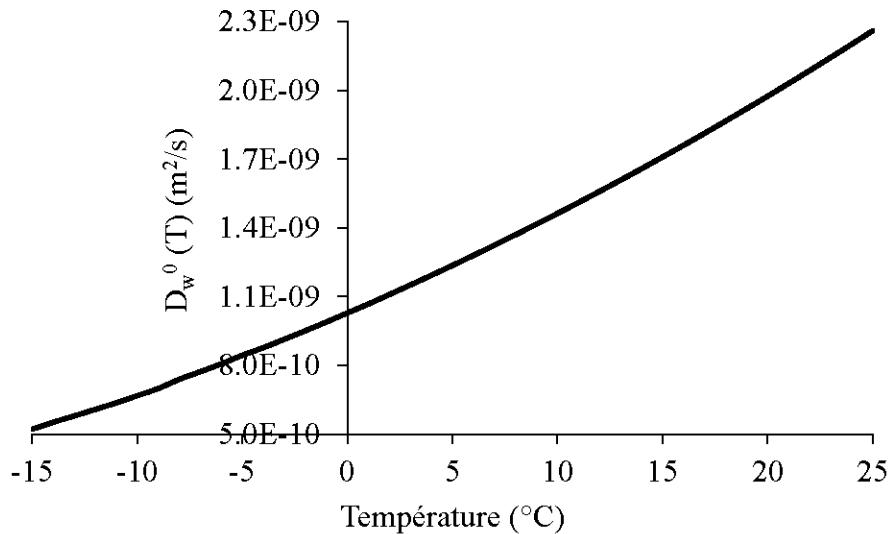


Figure 3-18: Variation du coefficient de diffusion libre de l'oxygène dans l'eau D_w^0 en fonction de la température (sur base de l'équation (3.12))

3.4.3 Effet de la température sur le coefficient de diffusion libre de l'oxygène dans l'air

Le coefficient de diffusion libre de l'oxygène dans l'air D_a^0 est environ $1,8 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ à 20°C (Aachib et al. 2004). Selon Denny (1993), ce coefficient peut être défini en fonction de la température par l'équation :

$$D_a^0 = k_1 T^{k_2} \frac{P_0}{P} \quad (3.15)$$

Dans cette équation, T représente la température en Kelvin à la pression P , P_0 est la pression atmosphérique, k_1 et k_2 sont des coefficients qui varient d'une molécule à une autre. Pour l'oxygène,

k_1 est de $1,13 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ et k_2 est 1,724. Considérant que la pression du milieu P est la pression atmosphérique P_0 , l'équation devient alors :

$$D_a^0(T) = k_1 T^{k_2} \quad (3.16)$$

Ainsi, il a été possible de calculer la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'air en fonction de la température. La Figure 3-19 présente l'évolution du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'air D_a^0 . On constate aussi que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'air diminue lorsque la température diminue. En effet, lorsque la température décroît de 25°C à -15°C , D_a^0 diminue de $2,1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ à seulement $1,6 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.

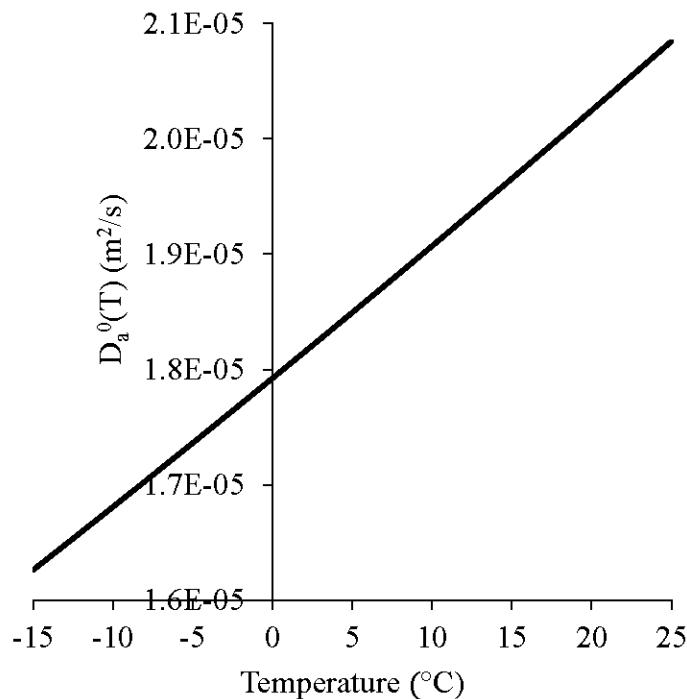


Figure 3-19: Variation du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'air D_a^0 en fonction de la température (sur base de l'équation 3.16)

3.4.4 Modèle estimatif pour D_e en fonction de la température

L'équation de Aachib et al (2004) pour prédire D_e peut être modifiée comme suit dans le but de tenir compte de l'effet de la température :

$$D_e(T) = \frac{1}{n(T)^2} [D_a^0(T)\theta_a^{pa}(T) + H(T)D_w^0(T)\theta_w^{pw}(T)] \quad (3.17)$$

Il faut noter que lorsque le matériau n'est pas gelé (on assume cela pour $T > 0^\circ\text{C}$), alors $\theta_a(T) = \theta_a$, $\theta_w(T) = \theta_w$ et la porosité n reste constante et égale à la porosité initiale du matériau. Seuls les paramètres D_a^0 , D_w^0 , et H sont affectés par la température. Lorsque le matériau est gelé, et que le degré de saturation S_r initial du matériau est inférieure à de 91,7% de manière qu'il n'y a pas de gonflement, l'équation (3.17) peut s'écrire comme suit :

$$D_{e-f} = \frac{1}{n_f^2} [D_a^0(T)\theta_{a-f}^{pa} + H(T)D_w^0(T)\theta_{w-f}^{pw}] \quad (3.18)$$

CHAPITRE 4 ARTICLE 1: INFLUENCE OF FROZEN CONDITIONS ON THE OXYGEN DIFFUSION COEFFICIENT IN UNSATURATED POROUS MATERIALS

Ce chapitre présente l'article de Nyameogo, G., Mbonimpa, M., Bussière, B. et Awoh, A. S., soumis à la revue Acta Geotechnica. Cet article vise à présenter les résultats des différents essais réalisés grâce au dispositif développé, les interprétations qui y sont liées et le modèle prédictif préliminaire. Il vient donc en réponse aux différents objectifs spécifiques que l'on s'est fixé dans le cadre de ce projet de maîtrise.

Abstract

The efficiency of soil covers used as oxygen barriers to control the generation of acid drainage from sulfidic mine wastes can be evaluated in terms of the diffusive oxygen flux reaching the underlying wastes. Oxygen diffusion has been extensively investigated over the last few decades for unsaturated porous materials that are not frozen. However, little attention has been paid to materials that are fully or partially frozen, and thus, the diffusion of oxygen through soil covers is generally neglected during the period of winter freezing. This paper presents a laboratory method developed to evaluate the effective diffusion coefficient of oxygen (D_e) in frozen, inert materials. The method is a modified version of the conventional double-chamber cell in which the temperature and unfrozen volumetric water content of the sample are measured in addition to the more commonly monitored change in oxygen concentration. Several tests were conducted on non-reactive materials: i.e., a sand at multiple degrees of saturation ($S_r = 20\%, 30\%, 39\%, \text{ and } 42\%$), a silt ($S_r = 47\%$), and a mixture of the two ($S_r = 90\%$). Experimental data were interpreted using the POLLUTE code. Values of D_e for frozen materials were slightly lower than those obtained at ambient laboratory temperatures. In addition to the development of an empirical method for determining D_e , a preliminary model, based on the model proposed by Aachib et al. (2004), was created for the prediction of D_e in frozen materials by defining the involved parameters as temperature-dependent. The results indicate that predicated values of D_e are slightly higher than experimental values, thus suggesting that there is still room for improvement in the model.

Keywords: mine wastes, oxygen barrier covers, oxygen diffusion coefficient, unsaturated frozen materials, temperature.

4.1 Introduction

Acid mine drainage (AMD) constitutes one of the most significant environmental challenges in the mining industry. Acid production results from the oxidation of some sulphide minerals, which are contained in tailings and waste rocks, in the presence of water and oxygen; AMD is generated when the neutralization potential of such wastes is not sufficient to counterbalance the acidity produced (Kostenbader & Haines, 1970; Singer & Stumm, 1970; Caruccio, 1975; Down & Stocks, 1977; Aubertin et al., 2002; Bussière et al., 2005). Acid mine drainage (AMD) constitutes one of the most significant environmental challenges in the mining industry. Acid production results from the oxidation of some sulphide minerals, which are contained in tailings and waste rocks, in the presence of water and oxygen; AMD is generated when the neutralization potential of such wastes is not sufficient to counterbalance the acidity produced (Blowes et al., 1994; Aubertin et al., 2002; Nordstrom, 2011, 2012). Various methods have been developed to control AMD formation. When choosing an appropriate cover for a given region, it is important to consider the type of climate (e.g., arctic, temperate, arid) because some covers are more adapted to certain climates in comparison with others. In temperate and arid regions, methods generally acting as barriers to water and/or oxygen are used; for example, low saturated hydraulic conductivity covers, covers with capillary barrier effects (CCBE), store-and-release covers, and water covers (Rykaart & Hockley, 2009). Various methods have been developed to control AMD formation. When choosing an appropriate cover for a given region, it is important to consider the type of climate (e.g., arctic, temperate, arid) because some covers are more adapted to certain climates in comparison with others. In temperate and arid regions, methods generally acting as barriers to water and/or oxygen are used; for example, low saturated hydraulic conductivity covers, covers with capillary barrier effects (CCBE), store-and-release covers, and water covers (Aubertin et al., 2002; Demers, 2008). Sometimes layers may be combined to have a layer with two functions (Bussière et al., 2006). In order to increase the efficiency of covers acting as barrier to oxygen, materials that consume oxygen can be used, including: non-acid generating, low-sulphide tailings (e.g., desulphurized tailings) (MEND, 2001; Bussière et al., 2005; Demers et al., 2008; Demers et al., 2009; Demers et al., 2010). The AMD control methods described above, i.e. oxygen and/or water barrier covers, can also be adapted to cold climates. Insulation covers represent an additional method specifically applicable exclusively to cold regions (Dawson & Morin, 1996; Holubec, 2004; Rykaart & Hockley, 2009; Rykaart & Hockley, 2010; MEND, 2012). Insulation covers are essentially formed

by placing a layer of non-reactive material over mine tailings with the objective of incorporating the tailings into the permafrost. The insulation cover must be thick enough to keep tailings frozen even during the summer when a portion of the cover thaws (i.e., the surface-active zone). The performance of this technique must take into account expected climate change. Insulation covers take advantage of low temperatures in order to help keep wastes frozen and reduce the risk of AMD generation (Rykaart & Hockley, 2009; Coulombe, 2012; Éthier et al., 2012; MEND, 2012; Martel et al., 2015). Elberling (2001, 2005) and Elberling et al. (1994) performed oxygen consumption tests (column tests) and showed that sulphide oxidation was significantly reduced, but measurable, in frozen tailings up to -12 °C. Furthermore, oxygen consumption by frozen sulfidic tailings under insulation covers (Coulombe, 2012) and CCBEs (Martel et al., 2015) is negligible and biogeochemical reactions and pollutant migration are limited in frozen sulfidic tailings (Dawson & Morin, 1996; Holubec, 2004; Coulombe, 2012).

In all climatic conditions, the primary function of an oxygen barrier cover is to reduce the oxygen flux reaching the tailings, as AMD production is directly related to this oxygen flux. Therefore, the performance of these covers can be evaluated by comparing the oxygen flux reaching the tailings with and without a cover. Molecular diffusion is the most significant mechanism for oxygen transport through such soil covers with fine-grained materials (Mbonimpa & Aubertin, 2003; Mbonimpa et al., 2003; Aachib et al., 2004; Mbonimpa et al., 2011).

Fick's first law provides the oxygen flux when the effective oxygen diffusion coefficient (D_e) and the oxygen concentration gradient are known. For inert cover materials, the latter is obtained by solving Fick's second law when D_e is known. Even if D_e can be estimated with various equations, including the Aachib et al. (2004) model, for preliminary investigations, experimentally obtained values of D_e are ultimately required. Double-chamber cell tests are the most commonly used methods in the laboratory to conduct oxygen diffusion (OD) tests for inert materials (Aubertin et al., 1995, 1999, 2000; Aachib et al., 2004). Many mine sites are in regions where covers, and, in some cases, the tailings beneath these covers, are frozen during a part of the year. However, very few studies investigated the influence of frozen conditions on the diffusion driving coefficient, D_e , and on the efficiency of such oxygen barrier covers. To evaluate this efficiency in terms of the oxygen flux crossing through the cover over the year, including the period of winter freezing, it is necessary to determine the coefficient, D_e , of the cover material and its evolution as function of temperature. Current OD test procedures and interpretations, and the predictive models for D_e , were

developed for use at ambient laboratory temperatures and are not specifically adapted for partially or fully frozen materials. Therefore, the general objective of this study is to evaluate the influence of frozen conditions on D_e . Specifically, a procedure for the measurement and interpretation of OD tests on frozen materials was developed and a preliminary modification to the Aachib et al. (2004) model is proposed for predicting D_e at varying temperatures, including for frozen materials.

4.2 Development of a measurement approach for oxygen diffusion coefficients in frozen unsaturated porous materials

The following section describes the experimental setup that was developed specifically for this study, the OD test approach, and the procedures used for interpreting the OD test data.

4.2.1 Modified oxygen diffusion test

The modified test developed in this study was based on the conventional double-chamber setup which is commonly used to conduct OD tests in the laboratory on unfrozen, inert porous materials (Aubertin et al., 1995; Mbonimpa et al., 2003; Aachib et al., 2004).

The test involves creating an oxygen concentration gradient between two reservoirs surrounding the tested material and of monitoring the change over time in the oxygen concentrations in these reservoirs. For carrying out OD tests on frozen materials, monitoring of oxygen concentrations ($[O_2]$) was still required in both reservoirs, but temperature (T) and unfrozen volumetric water content (UVWC) were also monitored. Sensors allowing continuous measurement of these parameters were used: RT-1 probes (Decagon Devices, Inc.) and S0-110 sensors (Apogee Instruments, Inc.) monitored changes over time in temperature and $[O_2]$, respectively, in both the source and receptor chambers of the cell. 5TM probes (Decagon Devices, Inc.) were selected for the simultaneous measurement of temperature and UVWC in the middle of the tested sample.

The specifications of the 5TM probes within the samples required that they be completely covered by soil over a length of 11 cm (Decagon, Inc.), including the polyurethane overmolding which protects the probe's components from water damage. It was hypothesized that the sensor could disturb the natural diffusion of oxygen, thus, two Plexiglass cells, having the same dimensions and submitted to similar thermal conditioning, were used simultaneously. One cell was used as a control

in order to monitor T and UVWC in the top chamber, sample, and bottom reservoir; the second cell was used as an oxygen diffusion cell to monitor $[O_2]$ and T in the top and bottom chambers, as well as in the sample. A schematic representation of these two cells is presented in Fig. 4-1. Test samples were placed in the two cells so that they had porosities (n), degrees of saturation (S_r), and thicknesses which were as similar as possible.

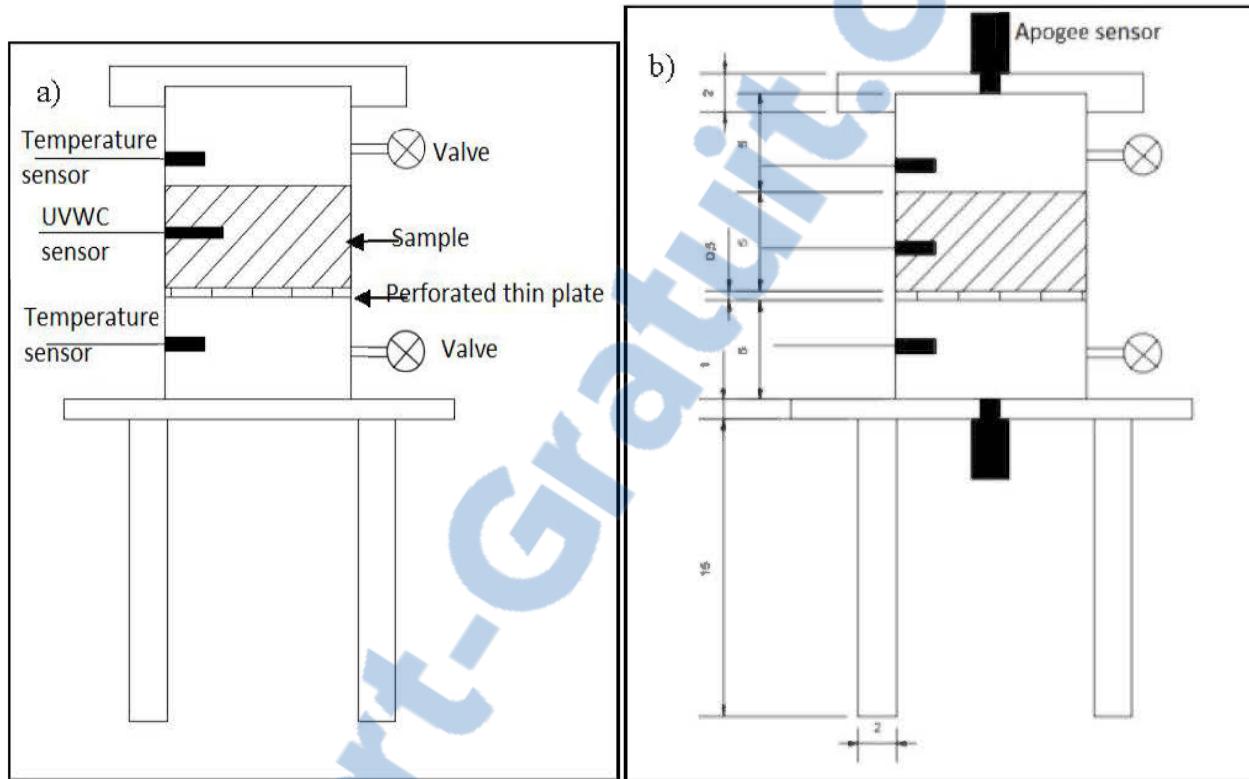


Figure 4-1: Schematic representation of the control sample cell (a) and oxygen diffusion cell (b) (dimensions in centimeters).

The operating range of the S0-110 sensor is $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, with a sensitivity of $2.6\text{ mV per } \% \text{ O}_2$ and an oxygen consumption rate of $2.2\text{ }\mu\text{mol O}_2.\text{day}^{-1}$. The operating range of the RT-1 probe is $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, with an accuracy of $\pm 1.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ from $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, better than $\pm 1.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ from $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, and $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ from $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. The 5TM sensor has an accuracy of $\pm 0.02\text{ m}^3/\text{m}^3$ of the measured value (after calibrating with the material to be tested) for UVWCs ranging from 0 to 100%, and an accuracy of $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ for temperatures between $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. The data collected using each probe were saved using compatible data loggers. The Apogee S0-110 sensor and 5TM probe were calibrated prior to performing tests. To calibrate the S0-110 sensor,

measurements (in mV) were performed in ambient air where the oxygen concentration was assumed to be 20.9%, and in a bag full of nitrogen gas where the $[O_2]$ is null. Based on these measurements, a linear equation between the voltage and $[O_2]$ was established. A preliminary oxygen diffusion and consumption test was also performed at ambient temperature with reactive tailings, where changes in $[O_2]$ were measured with the S0-110 sensor, an optical PSt3 oxygen sensor, and an OXY-10 reader (PreSens GmbH). Very similar results were obtained using each sensor. The optical PSt3 oxygen sensor was not used in this study because its operating temperature range is between 0 °C and 50 °C. The 5TM sensor was calibrated with each material by taking measurements at several known volumetric water contents. Then, the measurements of volumetric water contents (obtained in mV) were converted into dimensionless values. More information can be found in Nyameogo (2017). In order to minimize small-scale heterogeneities and provide representative values of the true UVWCs, the diameter of a soil sample, in which UVWCs are measured with the 5TM sensor, should be about 10 cm (with the 5TM probe placed horizontally). However, OD tests with such sample thicknesses can be time consuming at high degrees of saturation because the time required for oxygen to reach the bottom chamber can be very long. For materials consuming oxygen, such as sulfidic tailings, oxygen can be consumed within a 10 cm thick sample and not reach the bottom chamber. In this case, interpretation of the test becomes impossible. Thus, the effect of the sample thickness on the accuracy of the 5TM probe was investigated before starting the OD tests. For this purpose, UVWC was measured on triplicate samples with thicknesses of 3 cm, 6 cm, and 12 cm. Considering the probe accuracy, the results demonstrated that the probe could measure volumetric water contents very close to the actual values, even for the 3 cm thick samples. Given these results, the decision was made to perform further measurements using samples with a thickness of about 5 cm. More information can be found in Nyameogo (2017).

4.2.2 Procedure for the oxygen diffusion test and experimental program

The experimental approach proposed by Aachib et al. (2004), Aubertin et al. (1995) and Mbonimpa et al. (2003) was adapted in this study to the new experimental setups and conditions. In the modified approach, a 5 cm thick sample was placed at the targeted degree of saturation and porosity. The material was compacted progressively, layer by layer, until half of it was deposited. Then, an RT-1 or 5TM sensor, depending on the cell, was placed and the remaining material was

subsequently added layer by layer. Both cells were purged with wet nitrogen gas to keep the samples from dehydrating while purging oxygen. When the oxygen concentration was zero in both chambers, the purging valves were closed and the tightness of the cells was ensured; the cells were monitored for at least 24 hours to be certain that the oxygen concentrations remained at zero. Samples were then exposed to air by temporarily opening the source (top) chamber, and changes in the $[O_2]$ were monitored at ambient laboratory temperatures until equilibrium was reached between the two chambers. Afterwards, the OD cell was purged again. Both cells were placed in the freezer at the targeted temperature, and when the materials were frozen, the OD test was repeated under frozen conditions.

The interpretation of the test results was performed using a numerical approach with the software POLLUTE (V. 07) (Rowe et al., 1994). For tests at ambient temperature, this code solved Fick's first and second laws, as defined by equations 4.1 and 4.2, respectively (Mbonimpa et al., 2003;2011):

$$F(z, t) = -D_e \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} = -\theta_{eq} D^* \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta_{eq} C) = \frac{\partial}{\partial z} (D_e \frac{\partial C}{\partial z}) - K_r C \text{ or } \frac{\partial}{\partial t} C = \frac{\partial}{\partial z} (D^* \frac{\partial C}{\partial z}) - K_r^* C \quad (4.2)$$

In these equations, $F(z, t)$ is the diffusive O_2 flux [$ML^{-2}T^{-1}$]; D_e and D^* ($= D_e/\theta_{eq}$) are the effective and bulk diffusion coefficients [L^2T^{-1}], respectively; $C(z, t)$ is the interstitial O_2 concentration in the air phase [ML^{-3}] at time t and position (depth) z [L]; K_r and K_r^* ($= K_r/\theta_{eq}$) are the effective and bulk reaction rate coefficients [T^{-1}], respectively. θ_{eq} is the equivalent (diffusion) porosity [L^3L^{-3}] of the unfrozen material, which is used to account for the flux of oxygen, both in the air and water phases (Aubertin et al., 2000; Aachib et al., 2004):

$$\theta_{eq} = \theta_a + H\theta_w \quad (4.3)$$

where θ_w ($= nS_r$) and θ_a ($= n-\theta_w$) are the volumetric water and air contents [L^3L^{-3}], respectively; S_r is the degree of saturation; n is the porosity; and H is the dimensionless form of Henry's equilibrium constant, which is defined as the ratio of the O_2 concentration dissolved in water to the O_2 concentration in the air phase. H is temperature dependent; $H \approx 0.03$ at $20^\circ C$.

For the interpretation of the test data obtained at ambient temperature, using POLLUTE, the required parameters are the equivalent porosity (θ_{eq}), the bulk oxygen diffusion coefficient (D^*),

and the dimensions of the sample and both reservoirs. The initial value for D^* was obtained from the effective diffusion coefficient, D_e , which was estimated using the equation developed by Aachib et al. (2004) (see section 3.1). Therefore, it was possible to run the software and iteratively determine the accurate value of D^* so that the calculated evolution of oxygen concentrations in both chambers matched with the experimental results.

For the tests performed on frozen samples, the input parameters (listed above) were also used in POLLUTE for the interpretation of test data. However, in this case, the equivalent porosity of the frozen sample (θ_{eq-f} , the index f stands for frozen materials) was calculated using equation 4.4, which requires the measured value of θ_{w-f} , the volumetric air content of the frozen material (FVAC; θ_{a-f}), and Henry's equilibrium constant at the frozen temperature (H_f).

$$\theta_{eq-f} = \theta_{a-f} + H_f \theta_{w-f} \quad (4.4)$$

where the index f stands for frozen materials. θ_{w-f} was measured with the 5TM (Decagon Devices, Inc.) sensor.

θ_{a-f} was determined from θ_a and from θ_w as explained in the following. According to Othman and Benson [36] and Dagesse [37], the expansion of the volume of water in frozen, wet porous materials should be 9.05%. If the volume of water expansion (V_{w-e}) becomes greater than the volume of air (V_a), then there will be swelling of the sample. One can easily demonstrate that $V_{w-e} \geq V_a$ when the degree of saturation $S_r \geq 91.7\%$. In this case, the diffusion of oxygen would occur exclusively in ice and in the tiny amount of unfrozen water. For $S_r < 91.7\%$, $V_{w-e} < V_a$; in this case, θ_{a-f} can be calculated as following:

$$\theta_{a-f} = \theta_a - 0,0905 \theta_w \quad (4.5)$$

Equation 4.4 then becomes:

$$\theta_{eq-f} = \theta_a - 0,0905 \theta_w + H_f \theta_{w-f} \quad (4.6)$$

OD tests were performed on three inert, porous materials in this study which are characterized in section 4.1; the temperature, porosity, (initial) UVWC, and (initial) θ_w for each test are presented in Table 1. All tests were performed at ambient temperature (T_{amb}), which varied between 22 °C and 24 °C over the course of the study, and one (variable) sub-zero temperature. Tests on the sand were performed at $S_r=20$, 30%, 39%, and 42% with sub-zero tests performed at temperatures

of -4.3 °C, -9.9 °C, -7 °C, and -6.3 °C, respectively. Tests were also run for the Sil-Co-Sil® at $S_r = 47\%$ with a sub-zero temperature of -8.3 °C, and for the sand/Sil-Co-Sil® mix (50:50) at $S_r = 90\%$ with a sub-zero temperature of -11.7 °C. With the sand, S_r could not exceed 40% without losing water during preparation.

Table 4.1: Test program and initial characteristics of the samples (n, S_r)

Materials	T (°C)	n (-)	Initial S_r (%)	Initial θ_w (-)
Sand	T_{amb} and -4.3	0.43	20	0.09
Sand	T_{amb} and -6.3	0.51	30	0.15
Sand	T_{amb} and -7	0.45	39	0.17
Sand	T_{amb} and -9.9	0.43	42	0.18
Sil-Co-Sil®	T_{amb} and -8.3	0.49	47	0.23
Mix	T_{amb} and -11.7	0.3	90	0.27

4.3 Theoretical influence of temperature on the oxygen diffusion coefficient (D_e)

4.3.1 Existing model

Numerous equations are proposed in the literature for the prediction of D_e (Aachib et al., 2004). These models are classified as single-phase models and dual-phase models. In single-phase models, it is assumed that diffusion occurs only in the air phase. In dual-phase models, diffusion occurs in both the air and water phases. One relevant dual-phase model, based on models by Millington et Quirk (1961) and Millington et Shearer (1971) was proposed by Aachib et al. (2004) for ambient temperatures. This model can be written as follows:

$$D_e = \frac{1}{n^2} (D_a^0 \theta_a^{pa} + H D_w^0 \theta_w^{pw}) \quad (4.7)$$

where D_a^0 is the free diffusion coefficient in air ($\approx 1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ at 20 °C), D_w^0 the free diffusion coefficient in water ($\approx 2.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ at 20 °C), and p_a and p_w are parameters depending on θ_a and θ_w , respectively and presented in equations 4.8 and 4.9:

$$p_a = 1.201\theta_a^3 - 1.515\theta_a^2 + 0.987\theta_a + 3.119 \quad (4.8)$$

$$p_w = 1.201\theta_w^3 - 1.515\theta_w^2 + 0.987\theta_w + 3.119 \quad (4.9)$$

4.3.2 Effect of positive and sub-zero temperatures on D_e

To investigate the influence of temperature on D_e , the parameters D_a^0 , D_w^0 , θ_a , θ_w , and H from the Aachib et al. (2004) model were defined as functions of temperature. The diffusion coefficient can be modified as follows:

$$D_e = \frac{1}{n(T)^2} [D_a^0(T) \theta_{a-T}^{pa} + H(T) D_w^0(T) \theta_{w-T}^{pw}] \quad (4.10)$$

In this equation, T is the temperature, θ_{w-T} corresponds to θ_{w-f} and θ_w for T lower or higher than the freezing temperature of the soil, respectively. θ_{a-T} corresponds to θ_{a-f} and θ_a for T lower or higher than the freezing temperature of the soil, respectively. For unfrozen samples, n_T corresponds to the initial porosity. In the case of frozen materials, the new porosity, n_T , can be defined as:

$$n_T = \theta_{a-f} + \theta_{w-f} \quad (4.11)$$

In this preliminary study, it was assumed that parameters p_a and p_w , defined in equations 4.8 and 4.9 for non-frozen porous materials, remain applicable for frozen materials (by replacing θ_w with θ_{w-f} and θ_a with θ_{a-f}). θ_w was measured generally during the test and θ_{a-f} was calculated from equation 4.5.

Temperature effect on D_a^0

Denny (1993) showed that the free diffusion coefficient of any gaseous molecule in air (D_a^0) decreases when the temperature decreases as indicated in the following equation:

$$D_a^0 = k_1 T^{k_2} \frac{P_0}{P} \quad (4.12)$$

where T is temperature (K) at the actual pressure P ; P_0 is the atmospheric pressure (1 atm), k_1 and k_2 are coefficients depending on the molecule considered. For oxygen, k_1 is $1.13 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and k_2 is 1.724. For $P = P_0$, equation 4.12 becomes:

$$D_a^0(T) = k_1 T^{k_2} \quad (4.13)$$

With decreasing T , D_a^0 may decrease. Fig. 4.2 presents the ratio between the free oxygen diffusion coefficient in air for temperatures between -15 °C and 25 °C and the free oxygen diffusion coefficient in air at 20 °C.

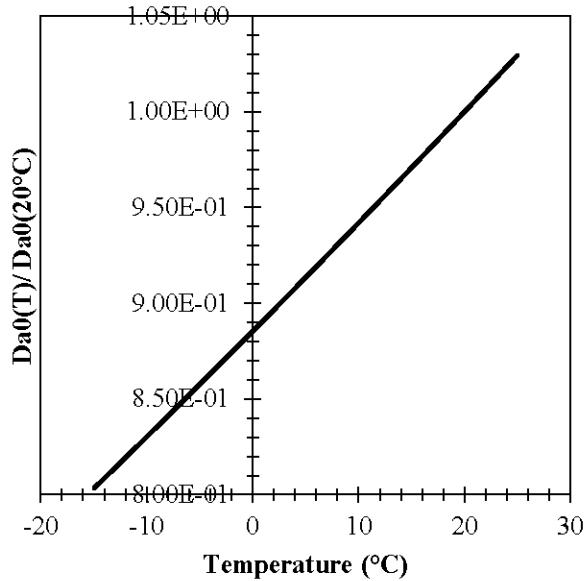


Figure 4-2: Ratio between the free oxygen diffusion coefficient in air at $T^{\circ}\text{C}$ and the free oxygen diffusion coefficient at 20°C .

Temperature effect on D_w^0

The influence of temperature on the free oxygen diffusion coefficient in water (D_w^0) is described by an equation developed by Richard (1969) developed an equation to estimate D_w^0 based on the Wilke et Chang (1955) and on Stokes-Einstein's equation. This equation can be presented as:

$$D_w^0(T) = \frac{7.4 \times 10^{-8} \times T (\psi_{H_2O} M_{H_2O})^{\frac{1}{2}}}{\mu V_{O_2}^{0.6}} \quad (4.14)$$

T is temperature (K); ψ_{H_2O} represents a parameter for the solvent, which is 2.26 for water according to Reid et al. (1977); M_{H_2O} is the molecular weight of water (18 g.mol^{-1}); V_{O_2} is the molar volume of oxygen as liquid at its normal boiling point ($25.6 \text{ cm}^3/\text{g-mole}$ according to Welty et al. (1984) and Wang, Nguyen (2007)) and μ is the dynamic viscosity of water in mPa.s^{-1} . The dynamic viscosity of water depends on T . Liquid water with a temperature lower than 0°C is called supercooled water. Equation 4.15 allows for determination of the dynamic viscosity of supercooled water for temperatures between -8°C and 150°C (1978):

$$\mu(T) = \mu(20^{\circ}\text{C}) \times 10^{M \frac{20-T}{T+96}} \quad (4.15)$$

where

$$M = 1.2378 - 1.303 \times 10^{-3}(20 - T) + 3.06 \times 10^{-6}(20 - T)^2 + 2.55 \times 10^{-6}(20 - T)^3 \quad (4.16)$$

Data obtained with this equation match well with values of the dynamic viscosity of water as documented by the International Association for the Properties of Water and Steam (Wagner & Kretzschmar, 2007) for temperatures between 2°C and 80 C.

For temperatures between -15 C and -8°C, water viscosity values can be compared with data produced by Hallett (1963) who presented tables describing the temperature dependence of the viscosity of supercooled water. Based on equations 4.14 to 4.16 and data presented by Hallett (1963), it becomes possible to determine the ratio $\frac{D_w^0(T)}{D_w^0(20^\circ C)}$ shown in figure 4-3. D_w^0 decreases with decreasing temperatures.

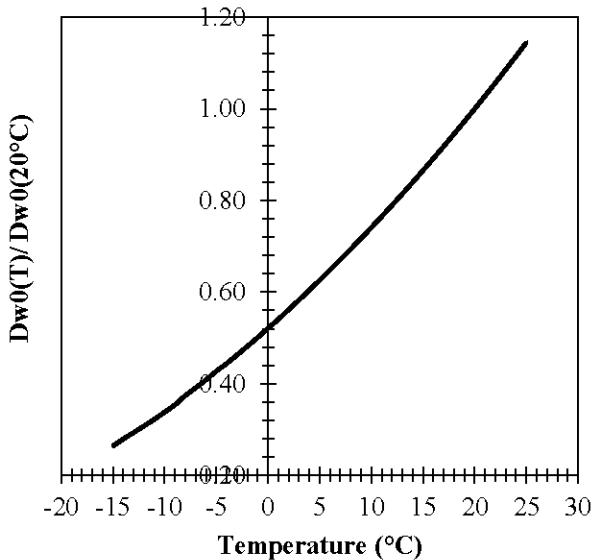


Figure 4-3: Ratio between the free oxygen diffusion coefficient in water at temperature T and the free oxygen diffusion coefficient in water at 20°C.

Temperature effect on H

The temperature effect on the dimensionless form of Henry's equilibrium constant, H , can be determined using equations 4.17 and 4.18 as proposed by Sander et al. (2006) and Sander (2015):

$$H(T) = H^* RT \quad (4.17)$$

In this equation, H^* is the Henry's equilibrium constant expressed in $\text{moles} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$, R is the universal gas constant ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), and T is the temperature (K). H^* can be expressed as function of temperature ($T > 0$ and $T \leq 0$) with the following equation (Sander et al., 2006; Sander, 2015):

$$H^* = H_\alpha \exp\left(\frac{-\Delta_{sol}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_\alpha}\right)\right) \quad (4.18)$$

H_α is Henry's equilibrium constant at the reference temperature, T_α , of 298.15 K (25 C) and $-\Delta_{sol}H$ is the molar enthalpy of dissolution ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$). According to Sander et al. (2006), $\frac{-\Delta_{sol}H}{R}$ is 1500 K and H_α is $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ for oxygen. Figure 4-4, which presents the variation of H with the temperature, shows that H increases when temperature decreases.

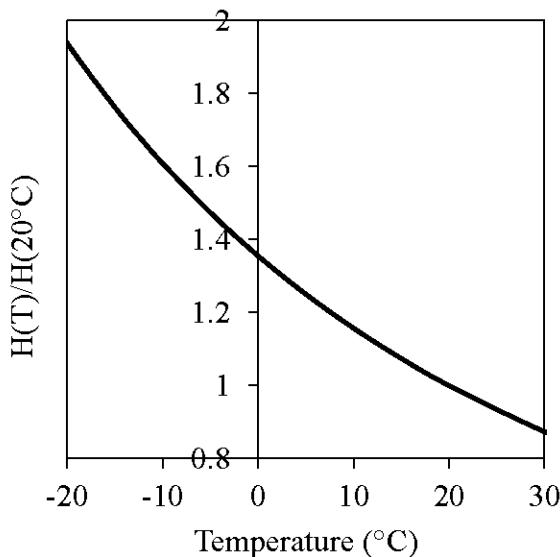


Figure 4-4: Variation of the ratio between Henry's equilibrium constant at temperature $H(T)$ and the Henry's equilibrium constant at 20°C $H(20^\circ\text{C}) \approx 0.03$.

Knowing $D_a^\theta(T)$, $D_w^\theta(T)$, $\theta_a(T)$, $\theta_w(T)$, and $H(T)$, Equation 10 can be used as a preliminary method to predict the influence of temperature T on D_e , and therefore D^* , including for situations where materials are frozen.

4.4 Experimental results of influence of T on D_e

This section presents the physical characterization of the tested materials; the OD tests results and the influence of frozen conditions on D_e (by comparing with values D_e obtained at ambient temperatures).

4.4.1 Material characterization

Two basic materials were used: a sand and a silty silica powder (Sil-Co-Sil®, provided by US Silica). A third material, a mixture of 50% dry sand and 50% dry Sil-Co-Sil®, was also tested. A physical characterization of these materials was performed to determine their specific gravities and particle-size curves. Specific gravity (G_s) was measured with a helium pycnometer (Micromeritics Accupyc 1330) according to ASTM D854-91. The specific gravity of the sand, Sil-Co-Sil®, and mixture were 2.74, 2.68, and 2.71, respectively.

Particle-size curves were determined by sieving and with a Malvern Mastersize 2000 laser granulometer for particles finer than 850 μm . Figure 4-5 presents the particle-size curves of the sand, Sil-Co-Sil®, and mixture.

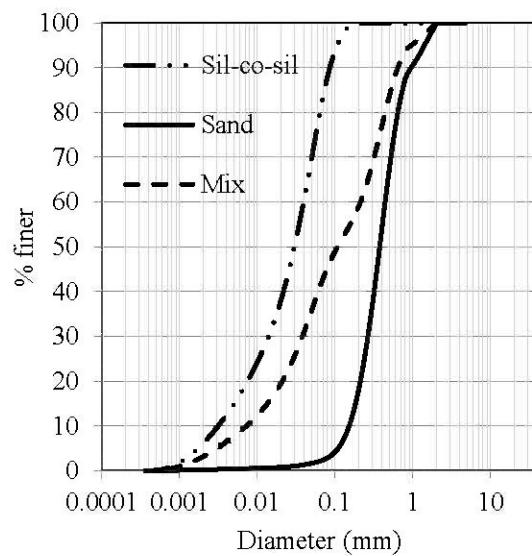


Figure 4-5: Particle-size curves for the tested materials.

The coefficients of uniformity (C_U) were 2.9, 13.3, and 31.42 for the sand, the Sil-Co-Sil® and the mixture, respectively. The coefficients of curvature (C_C) of the sand, the Sil-Co-Sil® and the mixture were 1.09, 1.63, and 0.94, respectively.

4.4.2 Measured test temperature and volumetric water contents

Fig. 4-6 presents the highest and the lowest measured relationships between the unfrozen water content UVWC $\theta_{w,f}$ and the temperature during the freezing process of the samples. These curves obtained under transient conditions do not correspond to true freezing curves. The curves presented below show a small decrease in the portion between 0 °C and 23 °C. This small fluctuation may potentially be due to the temperature sensitivity of the moisture probe. For sub-zero temperatures, a pronounced drop, indicating the freezing process, was observed before stabilization at the targeted temperature. For the sand, $\theta_{w,f}$ dropped from 0.05 to 0 when temperature decreased from -3°C to -5°C. For the mixture $\theta_{w,f}$ dropped from 0.24 to 0.04 when temperature decreased from -1°C to -6°C. At this point, both values of $\theta_{w,f}$ remained unchanged even when the temperature continued to decrease.

Table 4.2 shows the average temperature measured during the tests in the sand ($S_r = 20\%$, 30%, 39%, and 42%), Sil-Co-Sil® ($S_r = 47\%$), and mixture ($S_r = 90\%$). Ambient temperatures ranged between 22 °C and 24.3°C for all tests.

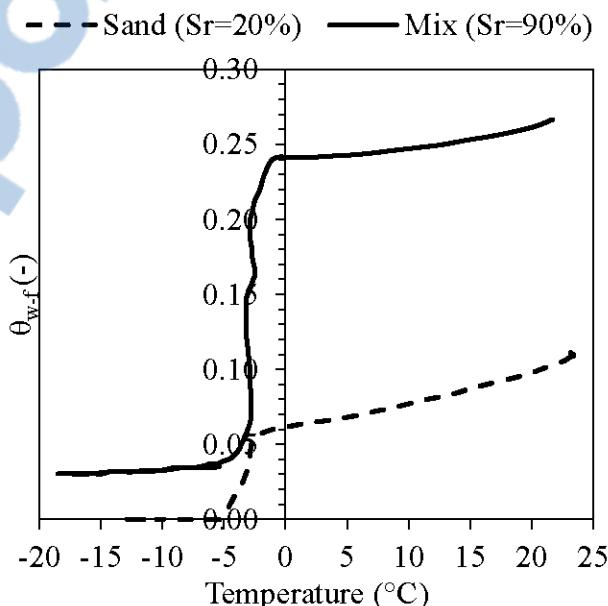


Figure 4-6: Decrease in temperature and unfrozen water content UVWC $\theta_{w,f}$ during the freezing process (under transient conditions).

Table 4.2 also shows average UVWC measured during tests at ambient temperatures (θ_w) and at sub-zero temperatures ($\theta_{w,f}$). The measured initial values of θ_w are, in general, slightly higher than the theoretical values (Table 4.2), except for the mixture.

Table 4.2: Average measured temperature and UVWC θ_w and $\theta_{w,f}$ for each test.

Materials	Initial S_r (%)	$T > 0$ °C	$T < 0$ °C	θ_w	$\theta_{w,f}$
Sand	20	23.2	-4.3	0.11	0
Sand	30	22.9	-6.3	0.24	0.02
Sand	39	22.1	-7	0.21	0.03
Sand	42	23.3	-9.9	0.27	0.02
Sil-Co-Sil®	47	22	-11.7	0.26	0.03
Mix	90	23.4	-8.3	0.2	0.02

4.4.3 OD tests results

Figures 4-7 to 4-10 show results from OD tests obtained for each material starting with tests at ambient temperatures followed by tests at temperatures below 0 °C.

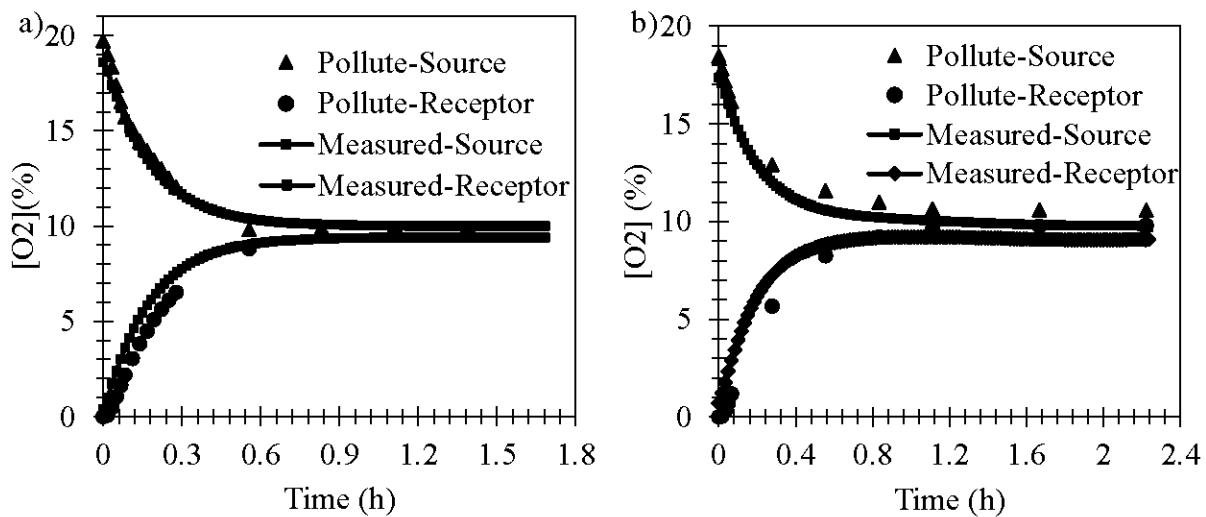


Figure 4-7: Measured and calculated values of oxygen concentration in the source and receptor reservoirs for tests on sand at initial $S_r = 20.4\%$: a) at $T_{amb} = 23.2^\circ\text{C}$ and b) at $T = -4.3^\circ\text{C}$.

When the materials were frozen, the OD test took more time to reach stable O₂ concentrations in both reservoirs. This confirms that the tested materials were inert because, when materials are reactive, oxygen concentrations chambers continue to decrease in both (Mbonimpa et al., 2003). The interpretations show acceptable matches of fitting values obtained with POLLUTE to measured values. For the data interpretation with POLLUTE, the proposed model for predicting D_e gave a first value which was used to calculate the bulk diffusion coefficient D^* according to equation 4-19. Then, D^* was used to iteratively adjust POLLUTE results to measured oxygen values.

$$D^* = \frac{D_e}{\theta_{eq}} \quad (4.19)$$

Then, D^* was used to iteratively adjust POLLUTE (V.07) (Rowe et al. 1994) results to measured oxygen values.

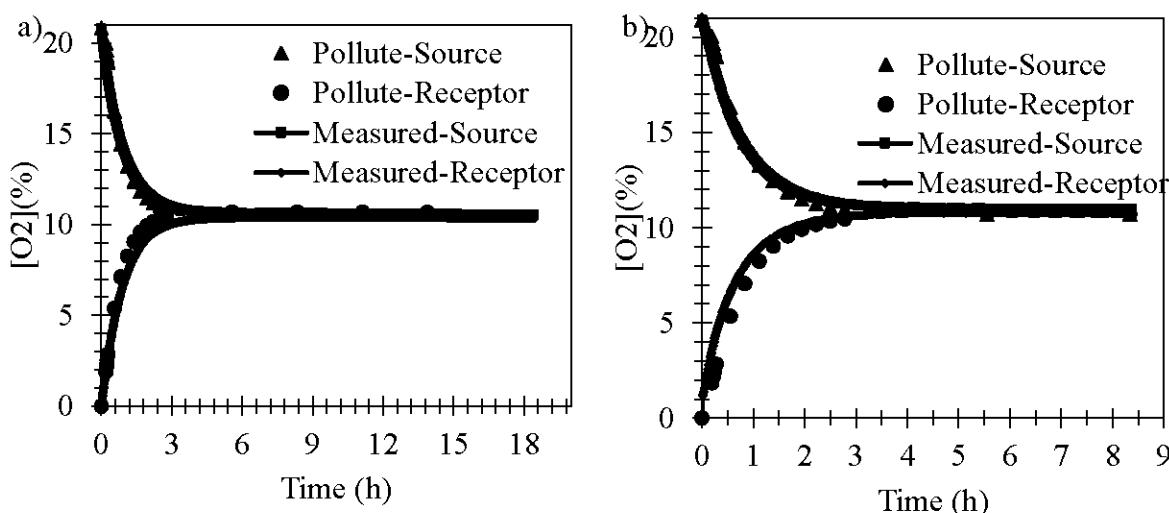


Figure 4-8: Measured and calculated values of oxygen concentration in the source and receptor reservoirs for tests on sand at initial $S_r = 42\%$: a) at $T_{amb} = 23.3^\circ\text{C}$ and b) at $T = -9.9^\circ\text{C}$.

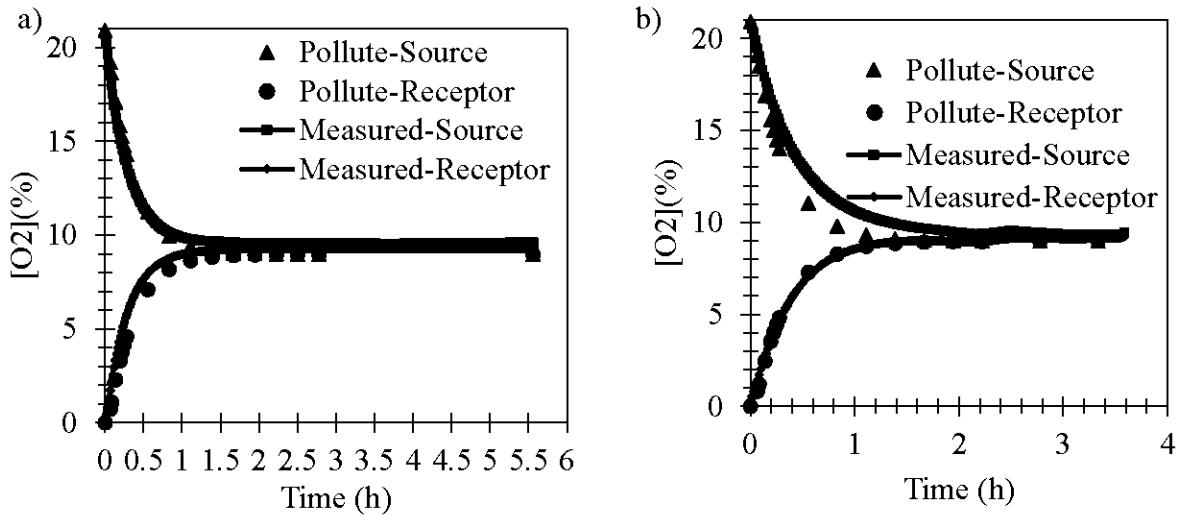


Figure 4-9: Measured and calculated values of oxygen concentration in the source and receptor reservoirs for tests on Sil-Co-Sil® at initial $S_r = 46.5\%$: a) at $T_{amb} = 23.4^\circ\text{C}$ and b) at $T = -8.3^\circ\text{C}$.

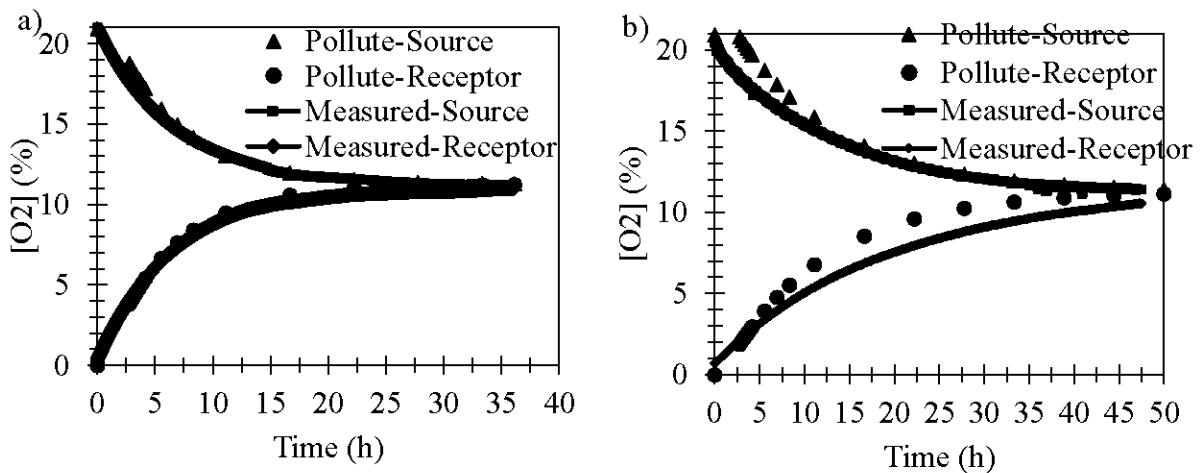


Figure 4-10: Measured and calculated values of oxygen concentration in the source and receptor reservoirs for tests on mixture at initial $S_r = 89.7\%$: a) at $T_{amb} = 22^\circ\text{C}$ and b) at $T = -11.7^\circ\text{C}$.

Table 4.3 and Figure 4-11 compare experimental values of D_e with predicted values. In Fig. 4-11, the values of D_e are plotted against the real degree of saturation and the volumetric air content (θ_a or $\theta_{a,f}$). For unfrozen materials, the initial degree of saturation, S_r , was used. For frozen materials, the real degree of saturation, $S_{r,f}$, (given in Table 4.3) was obtained from the ratio between the measured $\theta_{w,f}$ and the porosity η_f (given by Equation 11). Table 4.3 shows that $S_{r,f} < S_r$ and $\theta_{a,f} <$

θ_a , thus, in figure 4-11, the D_e values for frozen materials are shifted to the left of the values for unfrozen materials. This shift is more pronounced in the plots of D_e against the degree of saturation. Results show that values of D_e measured at ambient temperatures are somewhat higher than those obtained at sub-zero temperatures. The two values are, however, very close at low degrees of saturation (i.e., high volumetric air contents), which was expected because these samples contained very little interstitial water. For high degrees of saturation, the difference between D_e for frozen and unfrozen materials was quite important (approximately one order of magnitude at $S_r \sim 90\%$ for the mixture). This may be explained by the reduced volume of voids filled by air.

Experimental values of D_e were compared to values predicted using equations 4.7 and 4.10 for unfrozen and frozen materials, respectively. The experimental values of D_e were lower than those predicted for frozen materials. This may be partially explained by the decrease of porosity from n to n_f when liquid water turns into ice (D_e being proportional to $1/n^2$), as well as by the use (in equation 4.10) of tortuosity factors p_a (Eq. 4.7) and p_w (Eq. 4.8) which were derived from unfrozen materials. Further investigations are still required to develop an accurate predictive model D_{e-f} as addressed in the following section.

Table 4.3: Comparison of predicted and measured effective oxygen diffusion coefficients D_e .

Material	S_r or S_{r-f} (%)	θ_a or θ_{a-f} (-)	n_T (-)	T (°C)	Predicted D_e ($m^2.s^{-1}$)	Measured D_e ($m^2.s^{-1}$)
Sand	20	0.35	0.43	23.2	2.8×10^{-6}	1.6×10^{-6}
Sand	42	0.25	0.43	23.3	1.3×10^{-6}	4.6×10^{-7}
Sand	30	0.36	0.51	22.9	1.4×10^{-6}	9.2×10^{-7}
Sand	39	0.27	0.45	22.1	2.5×10^{-6}	8.4×10^{-7}
Sil-Co-Sil®	47	0.26	0.49	23.4	7.2×10^{-7}	8.6×10^{-7}
Mix	90	0.03	0.3	22.0	2.2×10^{-8}	8.2×10^{-9}
Sand	0	0.34	0.34	-4.3	4.2×10^{-5}	1×10^{-6}
Sand	8	0.23	0.25	-9.9	2.3×10^{-6}	4.2×10^{-7}
Sand	6	0.35	0.37	-6.9	1.3×10^{-6}	8.7×10^{-7}
Sand	8	0.26	0.28	-7.0	2.3×10^{-6}	7.8×10^{-7}
Sil-Co-Sil®	7	0.25	0.26	-8.3	1.8×10^{-6}	7.2×10^{-7}
Mix	83	0.01	0.04	-11.7	4.4×10^{-8}	9.1×10^{-10}

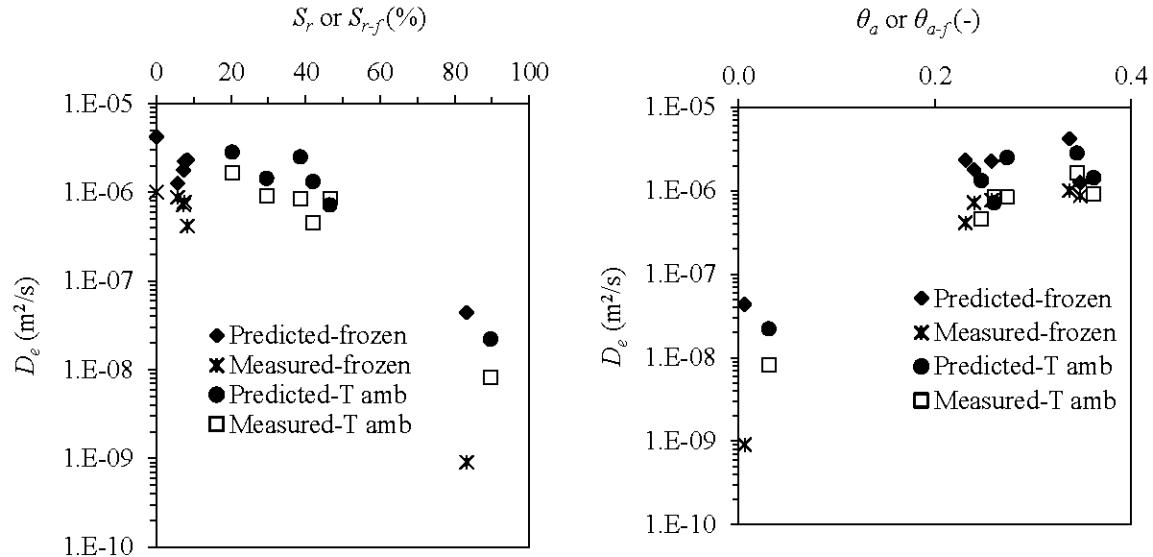


Figure 4-11: Comparisons between the measured and predicted values of D_e for frozen and unfrozen materials as a function of the real degree of saturation S_r or $S_{r,f}$ (a) and the volumetric air content θ_a or $\theta_{a,f}$ (b).

4.5 Discussion

The experimental results presented above were obtained from OD tests on materials with initial degrees of saturation S_r lower than 91.7%. This allowed for the omission of the effects of frost heave on the materials, while still considering expansion due to the freezing interstitial water. Further work is still necessary to modify the test setup for cases where $S_r \geq 91.7\%$. When performing OD tests at high S_r in the conventional double-chamber cell, it is a common practice to place a coarse, dry material under the sample in order to create capillary barrier effects which minimize the desaturation of the material being tested (Mbonimpa & Aubertin, 2003; Aachib et al. 2004; Elberling, 2005). Further investigations should be performed to develop an appropriate test interpretation procedure that takes into account the frost heave, as well as the use of a one-chamber cell.

Initially, OD tests were planned to assess the influence of temperature on D_e , including at multiple temperatures higher than 0°C, but the tests were eventually performed only at ambient laboratory temperatures ($T_{amb} \approx 20$ C) and at sub-zero temperatures. This is because, using Equation 10, predictions of $D_e(T)$ have shown that variation in temperatures between 0°C and 20°C affect the value of D_e only very slightly, as illustrated in Fig. 4-12.

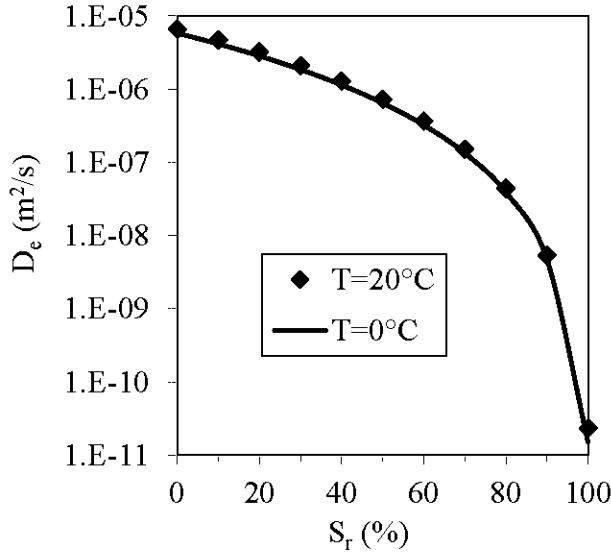


Figure 4-12: The effect of degree of saturation (S_r) on the predicted effective diffusion coefficient (D_e) (Aachib et al., 2004) at temperatures between 0°C and 20°C (for a material with a porosity, n , of 0.44).

The values D_e presented in this figure were predicted for a material with $n = 0.44$ at temperatures from 20°C to 0°C with S_r varying from 0 to 100%. The ratio of $D_e(20^\circ\text{C})$ to $D_e(0^\circ\text{C})$ varies from 1.13 at $S_r = 0\%$ to 1.53 at $S_r = 100\%$.

For frozen materials, the θ_{w-T} value (used in Equation 10) at a given temperature, T , corresponds to θ_{w-f} defined by the freezing characteristic curve as shown in figure 4-6. θ_{w-f} must be measured for a given soil to allow for the prediction of D_e using equation 4.10. Considering that θ_{w-f} becomes very small at low temperatures and that some unfrozen water can be encapsulated within ice, the contribution of the liquid water phase to oxygen diffusion can be neglected. This was confirmed by the calculations performed in this study revealed that the predicted values of D_e for frozen materials are very similar with or without the contribution of the diffusion in the unfrozen water phase. Consequently, θ_{w-f} can be set to 0 in equations 4.8, 4.9, 4.10, and 4.11. In this case, the oxygen diffusion coefficient $D_{e,f}$ in frozen materials could be exclusively expressed in terms of θ_{a-f} , as obtained with Equation 5. Knowing that $n = \theta_{a-f}$ when $\theta_{w-f} = 0$ (see Equation 4.11), one can obtain the following single-phase model:

$$D_{e-f} = D_{a-f}^0 \theta_{a-f}^{p_a-2} \quad (4.20)$$

As mentioned above, this model actually overestimates the predicted D_e values for frozen materials (see Fig. 4-11). Further investigations and additional experimental data are required to improve this model.

The results presented in section 4.4.3 indicated that the $D_{e,f}$ values for frozen materials were lower than those for unfrozen materials, with the level of difference depending on the initial degree of saturation of the material. For the same oxygen concentration gradient, this difference will have a proportional impact on the oxygen flux calculated with equation 4.1. Typical oxygen fluxes, F_{O_2} , crossing through a cover with a thickness of 0.7 m made of the mixture tested in this study were calculated under steady-state conditions when the cover is frozen ($T = -11.7^\circ\text{C}$) and unfrozen ($T = 20^\circ\text{C}$). The initial degree of saturation and porosity were 90% and 0.3, respectively. For these purposes, the oxygen concentration at the bottom of the cover was assumed to be null (as is the case in highly reactive tailings); the oxygen concentration at the top, C_0 , was assumed to be 20.9% or 8.67 mol/m^3 at both temperature conditions; an idealized linear oxygen concentration profile was assumed. These simplifying assumptions on the oxygen concentration profile represent the worst case scenario, which would lead to overestimated oxygen fluxes. Using the oxygen diffusion coefficients gathered in this study ($8.17 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ and $9.09 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ for unfrozen and frozen conditions, respectively), oxygen fluxes of $3.2 \text{ mol/m}^2/\text{y}$ and $0.36 \text{ mol/m}^2/\text{y}$ were obtained for unfrozen and frozen conditions, respectively. When the cover is frozen, the oxygen flux is reduced by approximately 89% compared to the flux in unfrozen cover conditions.

Finally, as mentioned in the introduction, the efficiency of covers acting as barrier to oxygen can be increased by using materials that consume oxygen. Furthermore, the oxygen concentration at the base of a cover depends on the tailings' reactivity. In these cases, the oxygen reaction rate coefficient, K_r , of each material is required to solve equation 4.2. Even if a punctual oxygen consumption flux can be obtained using Elberling's oxygen consumption test (column test) (Elberling et al., 1994; Elberling, 2001, 2005; Mbonimpa et al., 2011) for unfrozen and frozen conditions, K_r must be known (in addition to D_e) for unfrozen and frozen conditions in order to evaluate the variation of the oxygen flux and the cover efficiency over time by solving Fick's laws. This aspect is not presented in this paper, although some preliminary investigations on K_r for frozen tailings can be found in Nyameogo (2017).

4.6 Conclusion

This paper presents a new test to determine the oxygen diffusion coefficient in frozen, unsaturated porous materials, and a preliminary model to predict D_e . The setup is composed of two types of double-chambered cells. One is used to measure oxygen concentration and temperature and the other to measure unfrozen volumetric water content and temperature. The use of two cells is dictated by the expected hindering of the oxygen diffusion through the sample by the 5TM sensor used to measure UVWC (due to the size of the sensor). Tests were performed on three inert materials at ambient temperature and sub-zero temperatures. A numerical interpretation procedure, using POLLUTE, was applied which required redefining the equivalent porosity and degree of saturation for frozen materials. D_e values obtained with POLLUTE for frozen samples were slightly smaller than those obtained at ambient temperature, particularly at low degrees of saturation S_r (< 60%). These results confirm that freezing can slow but not stop oxygen diffusion in porous materials.

The proposed preliminary model to predict the impact of temperature (both positive and sub-zero) on D_e was based on the model proposed by Aachib et al. (2004). Analytical functions describing the thermal dependence of model parameters were applied. Predicted values of D_e for frozen materials overestimated the value of D_e in comparison to the measured values. Results are discussed in terms of different issues, including the impact of positive temperatures on D_e and of frozen conditions on oxygen flux crossing a typical cover. Further investigations are still needed to complete the study.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to acknowledge the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the NSERC-UQAT Industrial Chair on Mine Site Reclamation, and the Research Institute on Mines and Environment (RIME UQAT-Polytechnique) for their financial support.

REFERENCES

- Aachib, A., Mbonimpa, M., & Aubertin, M. (2004). Measurement and prediction of the oxygen diffusion coefficient in unsaturated media with applications to soil covers. *Water, Air and Soil Pollution*, 156, 163-193.

- Aubertin, M., Aachib, M., & Authier, K. (2000). Evaluation of diffusive gas flux through covers with a GCL. *Geotextiles and Geomembranes*, 18(2), 215-233.
- Aubertin, M., Bussière, B., & Bernier, L. (2002). Environnement et gestion des résidus miniers. *Presses Internationales de Polytechnique, Corporation de l'École Polytechnique de Montréal, Montréal, Canada*.
- Aubertin, M., Bussière, B., Monzon, M., Joanes, A., Gagnon, D., Barbera, J., . . . Bernier, L. (1999). Étude sur les barrières sèches construites à partir de résidus miniers. *Phase II: Essais en place. Report CDT P, 1899*.
- Aubertin, M., Chapuis, R., Aachib, M., Bussière, B., Ricard, J., & Tremblay, L. (1995). Évaluation en laboratoire de barrières sèches construites à partir de résidus miniers. *Rapport MEND/NEDEM, 2*.
- Blowes, D. W., Jambor, J. L., & Alpers, C. N. (1994). *The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes* (vol. 22): Mineralogical Association of Canada.
- Bussière, B., Aubertin, M., Zagury, G. J., Potvin, R., & Benzaazoua, M. (2005). Principaux défis et pistes de solution pour la restauration des aires d'entreposage de rejets miniers abandonnées. *Manuel sur CD-Rom Proc, Symp*.
- Bussière, B., Maqsoud, A., Aubertin, M., Martschuk, J., McMullen, J., & Julien, M. (2006). Performance of the oxygen limiting cover at the LTA site, Malartic, Quebec. *CIM Bulletin*, 1(6), 1-11.
- Caruccio, F. (1975). Estimating the acid potential of coal mine refuse. *The ecology of resource degradation and renewal*, 15, 197-205.
- Coulombe, V. (2012). *Performance de recouvrements isolants partiels pour contrôler l'oxydation de résidus miniers sulfureux*. (Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue).
- Dagesse, D. F. (2010). Freezing-induced bulk soil volume changes. *Canadian journal of soil science*, 90(3), 389-401.
- Dawson, R. F., & Morin, K. A. (1996). *Acid mine drainage in permafrost regions: issues, control strategies and research requirements*: CANMET.

Demers, I. (2008). *Performance d'une barrière à l'oxygène constituée de résidus miniers faiblement sulfureux pour contrôler la production de drainage minier acide.* (Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue). Accessible par Érudit. Tiré de <http://depositum.uqat.ca/116/>

Demers, I., Bussière, B., Benzaazoua, M., Mbonimpa, M., & Blier, A. (2008). Column test investigation on the performance of monolayer covers made of desulphurized tailings to prevent acid mine drainage. *Minerals Engineering*, 21(4), 317-329.

Demers, I., Bussière, B., Benzaazoua, M., Mbonimpa, M., & Blier, A. (2010). Preliminary optimization of a single-layer cover made of desulfurized tailings: application to the Doyon Mine tailings impoundment. *Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Annual Transactions*, 326, 21-33.

Demers, I., Bussière, B., Mbonimpa, M., & Benzaazoua, M. (2009). Oxygen diffusion and consumption in low-sulphide tailings covers. *Canadian Geotechnical Journal*, 46(4), 454-469. doi:10.1139/t08-132

Denny, M. W. (1993). *Air and water: the biology and physics of life's media*: Princeton University Press.

Down, C. G., & Stocks, J. (1977). *Environmental impact of mining*.

Elberling, B. (2001). Environmental controls of the seasonal variation in oxygen uptake in sulfidic tailings deposited in a permafrost-affected area. *Water Resources Research*, 37(1), 99-107. doi:10.1029/2000wr900259

Elberling, B. (2005). Temperature and oxygen control on pyrite oxidation in frozen mine tailings. *Cold Regions Science and Technology*, 41(2), 121-133. doi:10.1016/j.coldregions.2004.09.004

Elberling, B., Nicholson, R. V., Reardon, E. J., & Tibble, R. (1994). Evaluation of sulphide oxidation rates: a laboratory study comparing oxygen fluxes and rates of oxidation product release. *Canadian Geotechnical Journal*, 31(3), 375-383. doi:doi:10.1139/t94-045

Éthier, M., Bussière, B., Benzaazoua, M., & Garneau, P. (2012). *Effect of temperature on the weathering of various waste rock types from the Raglan Mine*. Communication présentée à Sustainable Infrastructure Development in a Changing Cold Environment conference, Québec, Canada (p. 800-810).

- Hallett, J. (1963). The Temperature Dependence of the Viscosity of Supercooled Water. *Proceedings of the Physical Society*, 82(6), 1046.
- Holubec, I. (2004). Covers for Reactive Tailings Located in Permafrost Regions Review, MEND Report 1.61. 6: Natural Resources Canada, Minerals and Metals Sector: Ottawa, ON, Canada.
- Kestin, J., Sokolov, M., & Wakeham, W. A. (1978). Viscosity of liquid water in the range – 8 C to 150 C. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 7(3), 941-948.
- Kostenbader, P., & Haines, G. (1970). High density sludge treats acid mine water. *Coal Age*, 75(9), 90.
- Martel, V. B., Bussière, B., Côté, J., & Mbonimpa, M. (2015). *Laboratory Column Experiment to Evaluate Oxygen Diffusion through Covers with Capillary Barrier Effects Subjected to Freeze-Thaw Cycles*. Communication présentée à Cold Regions Engineering 2015@ sDeveloping and Maintaining Resilient Infrastructure (p. 34-45).
- Mbonimpa, M., & Aubertin, M. (2003). *Mouvement des gaz en milieux poreux partiellement saturés*: École polytechnique.
- Mbonimpa, M., Aubertin, M., Aachib, M., & Bussière, B. (2003). Diffusion and consumption of oxygen in unsaturated cover materials. *Canadian Geotechnical Journal*, 40(5), 916-932. doi:10.1139/t03-040
- Mbonimpa, M., Aubertin, M., & Bussière, B. (2011). Oxygen consumption test to evaluate the diffusive flux into reactive tailings: interpretation and numerical assessment. *Canadian Geotechnical Journal*, 48(6), 878-890. doi:10.1139/t11-015
- MEND. (2001). Manual report 5.4.2, Volume 1: Summary, Volume 2: Sampling and Analysis, Volume 3: Prediction, Volume 4: Prevention and Control, Volume 5: Treatment, Volume 6: Monitoring. *Canada Centre for Mineral and Energy Technology*.
- MEND. (2012). Cold regions cover system design-Technical Guidance. *Programme de Neutralisation des Eaux de Drainage dans l'Environnement Minier Rapport 1.61.5c*.
- Millington, R., & Quirk, J. (1961). Permeability of porous solids. *Transactions of the Faraday Society*, 57, 1200-1207.

- Millington, R., & Shearer, R. (1971). Diffusion in aggregated porous media. *Soil science*, 111(6), 372-378.
- Nordstrom, D. K. (2011). Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Applied Geochemistry*, 26(11), 1777-1791.
- Nordstrom, D. K. (2012). Models, validation, and applied geochemistry: Issues in science, communication, and philosophy. *Applied geochemistry*, 27(10), 1899-1919.
- Nyameogo, G. (2017). *Évaluation de la diffusion moléculaire de l'oxygène en milieux poreux non saturés gelés : développement d'un système de mesure et d'un modèle théorique préliminaire*. (Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue).
- Othman, M. A., & Benson, C. H. (1993). Effect of freeze-thaw on the hydraulic conductivity and morphology of compacted clay. *Canadian Geotechnical Journal*, 30(2), 236-246.
- Reid, R., Prausnitz, J., & Sherwood, T. (1977). *The Properties of Glass and Liquids* Third, Edition: McGraw-Hill Book Company, New York, NY.
- Richard, T. (1969). Calculating the oxygen diffusion coefficient in water.
- Rowe, R., Booker, J., & Fraser, M. (1994). POLLUTEv6 and POLLUTE-GUI user's guide. *GAEA Environmental Engineering Ltd., London*, 305p.
- Rykaart, M., & Hockley, D. (2009). *Mine waste covers in cold regions*.
- Rykaart, M., & Hockley, D. (2010). Cold Regions Cover Research—Phase 2. *Mine Environment Neutral Drainage (MEND)*. Rapports. Prévision, 1.
- Sander, R. (2015). Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 15(8).
- Sander, S. P., Friedl, R., Golden, D., Kurylo, M., Moortgat, G., Wine, P., . . . Finlayson-Pitts, B. (2006). Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies evaluation number 15.
- Singer, P. C., & Stumm, W. (1970). Acidic mine drainage: the rate-determining step. *Science*, 167(3921), 1121-1123.

Wagner, W., & Kretzschmar, H.-J. (2007). *International Steam Tables-Properties of Water and Steam based on the Industrial Formulation IAPWS-IF97: Tables, Algorithms, Diagrams, and CD-ROM Electronic Steam Tables-All of the equations of IAPWS-IF97 including a complete set of supplementary backward equations for fast calculations of heat cycles, boilers, and steam turbines*: Springer Science & Business Media.

Wang, X., & Nguyen, T. (2007). A Theoretical Study of the Effects of Two-Phase Transport Properties of the Catalyst and Gas Diffusion Layers in the Cathode on the Performance of a PEMFC. *ECS Transactions*, 11(1), 693-702.

Welty, J. R., Wicks, C. E., Rorrer, G., & Wilson, R. E. (1984). *Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer*: John Wiley & Sons.

Wilke, C., & Chang, P. (1955). Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AICHE Journal*, 1(2), 264-270.

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

Le sujet traité dans ce mémoire porte sur la diffusion moléculaire de l'oxygène en milieux poreux non saturés gelés. Le présent travail a eu pour but de déterminer le coefficient de diffusion de l'oxygène en reproduisant différentes conditions de gel des matériaux. Le chapitre 3 qui porte sur la méthodologie a présenté la mise au point du dispositif. Au cours de ce développement du dispositif de mesure, la sonde de mesure de la teneur en eau volumique non gelée (TEVnG) a fait l'objet d'essais supplémentaires afin de déterminer l'épaisseur (voir Chap.3) et le diamètre des échantillons qui seraient utilisés. L'impact du diamètre est discuté ci-dessus. De plus, il a été observé que la sonde d'oxygène Apogee S0-110 indiquaient la présence d'oxygène (valeurs de concentrations faibles mais non nulles) dans les cellules pourtant préalablement purgées et supposées étanches à l'air. Les dispositions prises pour minimiser l'impact de ce phénomène sont discutées plus bas.

L'objectif principal de cette étude était d'évaluer l'influence des conditions gelées sur la diffusion moléculaire de l'oxygène dans les matériaux poreux. Un essai de diffusion et consommation d'oxygène (DCO) a été réalisé sur des résidus miniers sulfureux non gelés et gelés. Les résultats obtenus sont discutés ci-dessous.

5.1 Effet du diamètre de la cellule sur la sonde 5TM

Pour étudier l'effet du diamètre de l'échantillon sur les teneurs en eau volumiques mesurées, des essais ont été réalisés sur des échantillons de même épaisseur (5 cm) mais dans des cellules de diamètre différents : 10 cm et 15 cm (voir figure 5-1). Les échantillons (résidus de Raglan) avaient une même porosité ($n = 0,43$), et un même degré de saturation ($S_r = 59\%$). La température d'essai variait autour de 20°C pour les essais à la température du laboratoire et de -11°C pour les essais lorsque le matériau était gelé.

Les résultats obtenus sont présentés à la figure Figure 5-2 et Figure 5-3 respectivement pour l'essai quand les matériaux sont gelés et l'essai à la température du laboratoire. Lorsque le matériau était gelé, on a obtenu des valeurs moyennes de la TEVnG de 0,08 pour le diamètre de 10 cm et de 0,07 pour le diamètre de 15 cm alors que la TEVnG visée était de 0,08. Pour l'essai à la température ambiante, on note des valeurs moyennes de 0,265 pour la cellule de diamètre 10 cm et de 0,26 pour celle de 15 cm et la TEVnG visée était de 0,25. La différence n'est pas significative car inférieure

à l'erreur admissible de la lecture de sonde de $\pm 0,02 \text{ m}^3/\text{m}^3$ (en supposant que cette erreur définie pour les matériaux non gelés s'applique aussi pour les matériaux gelés). L'objectif de cet essai était de vérifier si le diamètre de 10 cm de la cellule n'aurait pas une influence sur les lectures de la sonde. Ce qui n'était pas le cas.

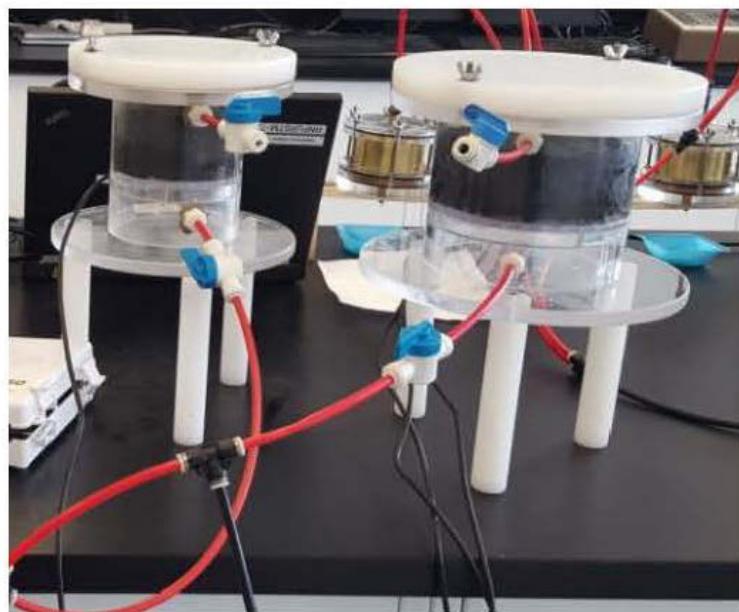


Figure 5-1: Cellules de tailles différentes

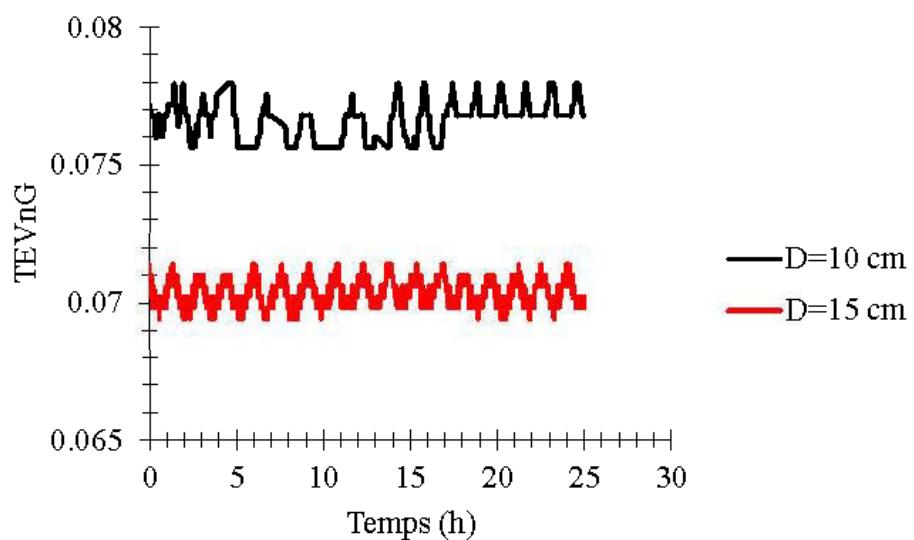


Figure 5-2: Effet du diamètre de la cellule sur la TEVnG en conditions de gel ($T = -12^\circ\text{C}$)

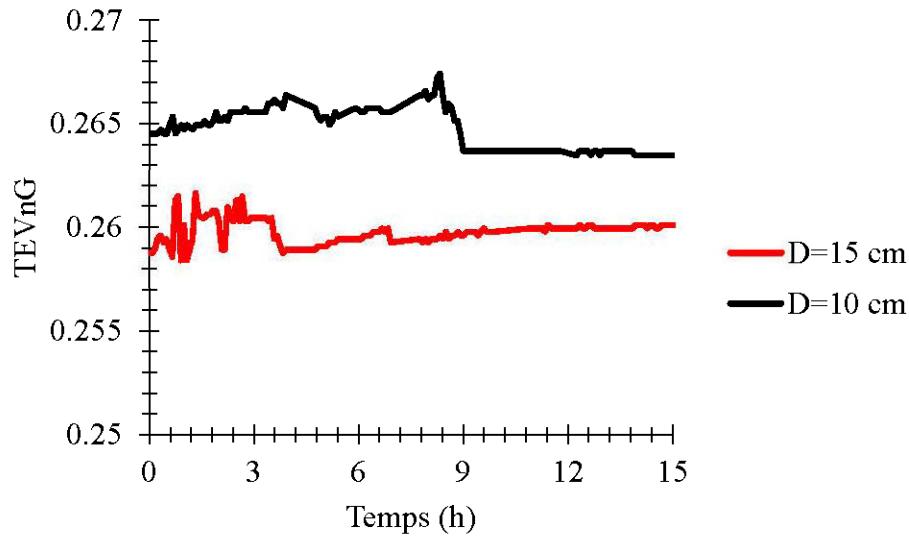


Figure 5-3: Effet du diamètre de la cellule sur la TEVnG en condition non gelé ($T = 20^\circ\text{C}$)

5.2 Effet des conditions gelées sur le coefficient du taux de réaction K_r

L'influence des conditions gelées sur la réactivité des résidus miniers sulfureux a principalement été étudiée en termes de flux d'oxygène consommé par les résidus à l'aide d'essais de consommation en colonnes ((Elberling, 2001, 2005; Coulombe, 2012); voir section 2.3.4.4). Cette influence mérite d'être étudiée en termes de coefficient du taux de réaction de l'oxygène K_r lorsqu'on vise à résoudre l'équation 2.12. C'est pour cela qu'un essai de DCO a été réalisé sous les conditions non gelée et gelée,

La caractérisation physique des résidus sulfureux a permis de déterminer la densité relative de ces derniers qui est de 2,86. Une telle densité reflète la présence de minéraux sulfureux dans le rejet car la densité relative des grains solides typique des résidus non sulfureux est comprise entre 2,6 et 2,7. La courbe granulométrique des résidus testés est représentée à la Figure 5-4.

Avec un coefficient de courbure (C_C) de 0,69 et un coefficient d'uniformité (C_U) de 15,6, on se retrouve avec une courbe semi-étalée. L'analyse des soufre et carbone totaux par fournaise à induction à donner comme résultats 0,07% de carbone contre 3,97% de soufre. L'analyse ICP-AES a donné les résultats présentés dans le Tableau 5.1.

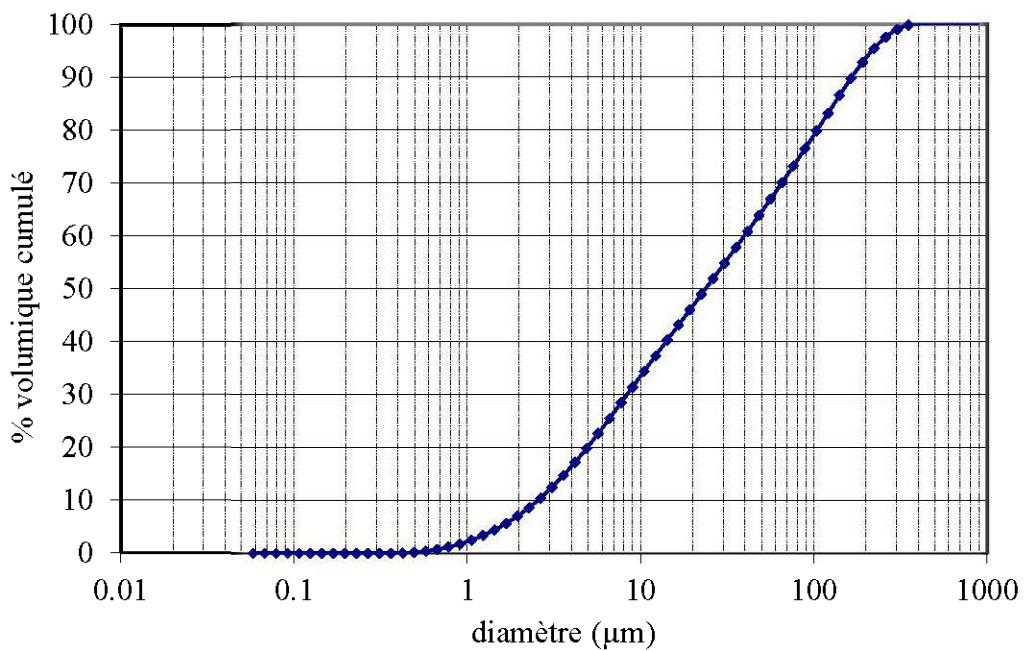


Figure 5-4: Courbe granulométrique des résidus sulfureux de Raglan

Tableau 5.1: Résultats ICP-AES

Éléments	mg/kg
Al	15580
Ba	13
Ca	10120
Cr	1817
Cu	1353
Fe	124700
K	550
Mg	168700
Mn	771
Na	1730
Ni	2372
S	39750
Se	410
Ti	917
Zn	58

Dans la Figure 5-5 et la Figure 5-6, on retrouve respectivement les résultats de l'essai de DCO à la température du laboratoire ($\approx 21^\circ\text{C}$) et de l'essai lorsque le matériau est gelé ($\approx -11^\circ\text{C}$). Sur la figure 5-4, on constate qu'une fois l'équilibre atteint, la concentration d'oxygène dans les deux réservoirs baisse plus rapidement que dans la figure 5-5.

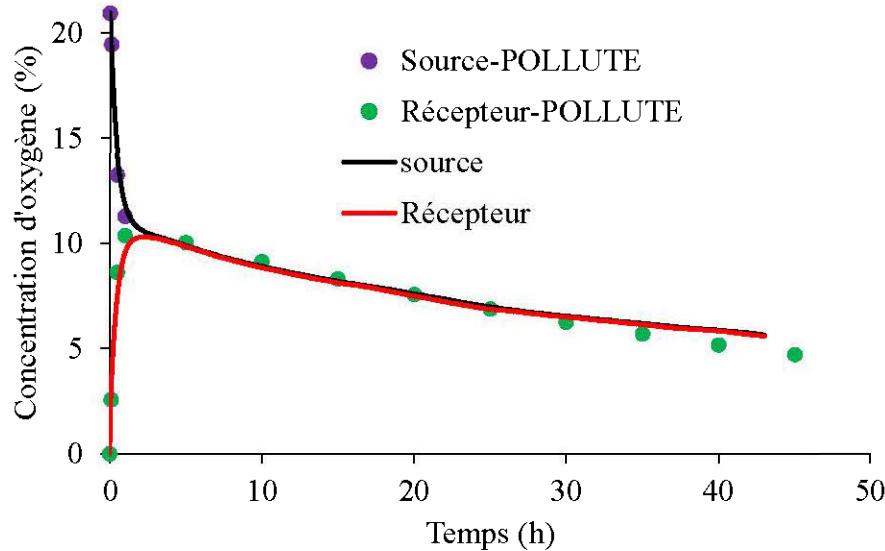


Figure 5-5: Essai de DCO à 21°C pour des résidus avec $n = 0,43$ et $S_r = 59\%$

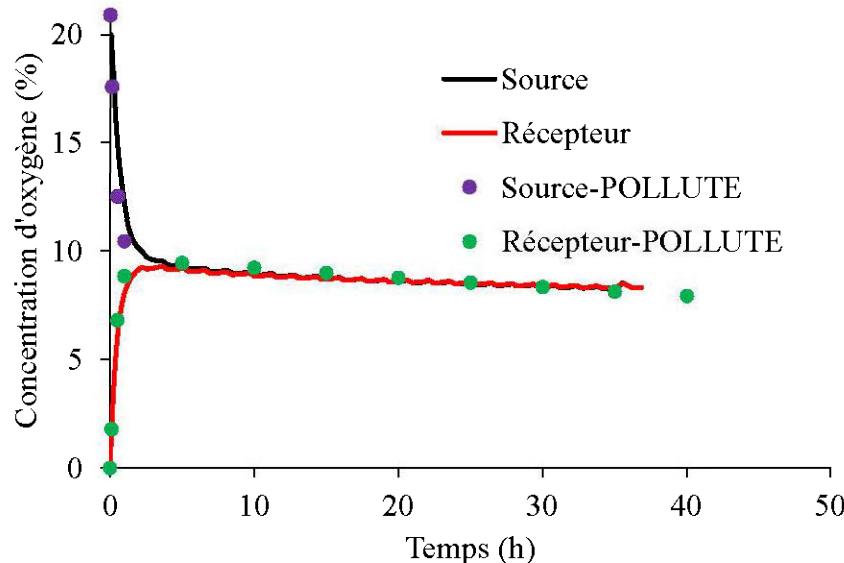


Figure 5-6: Essai de DCO à -11°C pour des résidus avec des valeurs initiales $n = 0,43$ et $S_r = 59\%$

Cela indique que la consommation d'oxygène se fait plus rapidement lorsque les résidus ne sont pas gelés. L'interprétation des essais a été réalisée avec le logiciel POLLUTE comme pour l'interprétation des essais DO, à l'exception qu'il faut ajuster le temps de demi-vie $t^{*1/2}$ (voir section 2.3.4.3) dans le processus itératif visant à avoir une concordance entre les valeurs mesurées et calculées. Les valeurs D_e et K_r obtenues de l'interprétation de ces deux essais sont présentées dans le tableau 5.2. Ces résultats montrent que les coefficients D_e et K_r des résidus gelés sont inférieurs à ceux des résidus testés à la température du laboratoire. Lorsque ces résidus testés gèlent, leur coefficient du taux de réaction devient 23 fois plus faible.

À partir des valeurs de K_r obtenus avec l'équation d'Arrhénius, il aurait été intéressant de calculer les flux d'oxygène à différentes températures variant entre -11°C et 20°C. Cependant, étant donné que nous avons seulement les valeurs de D_e à -11°C et à 21°C, et que le modèle prédictif proposé qui tient compte de l'effet de la température semble surestimer la valeur de D_e , ces flux seraient aussi surestimés. Pour cette raison, les flux d'oxygène ont été calculés seulement pour les conditions d'essais à l'aide de l'équation 2.24. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.3. Une concentration de l'oxygène dans l'air C_0 de 8,67 mol/m³ a été utilisée. Des flux de 434 et 47 mol/m²/an ont été respectivement obtenus pour les résidus non gelés et gelés. On note que le flux d'oxygène consommé par résidus non gelés est presque neuf fois supérieurs au flux consommé par les résidus gelés à -11°C.

Il serait intéressant de comparer les résultats de flux calculés dans cette étude à ceux mesurés sous différentes conditions thermiques sur le site Raglan par Coulombe (2012) au niveau de la station 3 (S3). Les résidus que l'on retrouve à S3 sont caractérisés par une densité des grains solides D_f de 2,89, une proportion en souffre de 4,69% contre 0,18% de carbone. Ces résidus ont des caractéristiques proches des résidus utilisés dans les essais de DCO réalisés dans cette étude. Les résultats sont présentés dans la figure 5-7. On remarque que le flux calculé à 21°C est moins élevé que celui obtenu à 13°C par Coulombe (2012). Cela dit, cela peut s'expliquer par le fait que les résidus de S3 contiennent plus de souffre. Il faut aussi noter que les résidus que nous avons utilisés pourraient peut-être avoir commencé à s'oxyder à la suite de l'exposition à l'air au laboratoire.

Le dispositif serait donc approprié aussi bien aux essais de DO qu'à ceux de DCO et pourrait donc être utilisé pour de futurs essais de DCO.

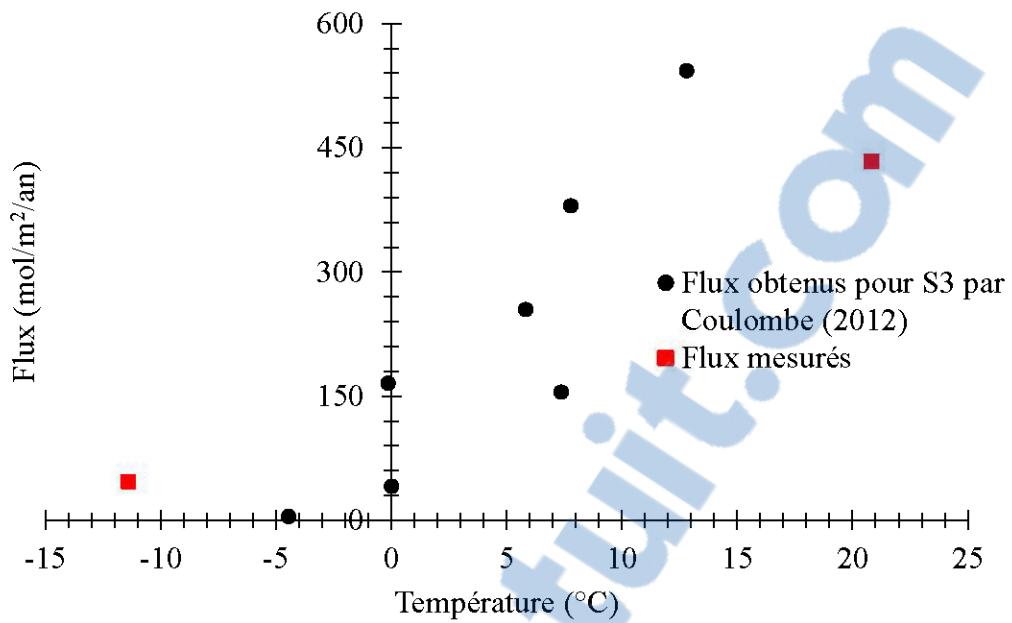


Figure 5-7: Comparaison entre les flux obtenus par Coulombe (2012) pour la station S3 et les flux calculés (voir Tableau 5.3)

Tableau 5.2 : Résultats des essais de DCO

Paramètre	$T = 20^\circ\text{C}$	$T = -11^\circ\text{C}$
θ_{eq}	0,185	0,160
$t^{*1/2}(\text{h})$	5	100
$D^*(\text{m}^2/\text{s})$	$1,97 \times 10^{-6}$	$7,5 \times 10^{-7}$
$D_e(\text{m}^2/\text{s})$	$3,54 \times 10^{-7}$	$9,55 \times 10^{-8}$
$K_r(\text{an}^{-1})$	224,5	9,7

Tableau 5.3 : Résultats du calcul des flux

Matériaux	S_r initial (%)	$D_e(\text{m}^2/\text{s})$	$K_r(\text{s}^{-1})$	$C_\theta(\text{mol}/\text{m}^3)$	Flux ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{an}$)
Résidus non gelés	59	$3,54 \times 10^{-7}$	$7,12 \times 10^{-6}$	8,67	434
Résidus gelés	59	$9,55 \times 10^{-8}$	$3,07 \times 10^{-7}$	8,67	47

5.3 Piste de solution pour améliorer le modèle prédictif de Aachib et al. (2004) modifié

Lorsque le matériau est gelé et que θ_{w-f} est très faible, le dernier terme de l'éq. 3.17 représentant la diffusion de l'oxygène dans la phase liquide peut être négligée du fait que cette eau non gelée peut en partie être encapsulée dans la glace de manière que sa contribution à la diffusion de l'oxygène devienne négligeable. Dans ce cas, le modèle d'estimation de D_e s'écrirait comme suit :

$$D_{e-f} = \frac{D_{a-f}^0 \theta_{a-f}^{p_a}}{n_f^2} \quad (5.1)$$

En se basant sur l'équation 3.9, l'on conclut que $n_f = \theta_{w-f}$ lorsque θ_{w-f} est négligeable. Ainsi, l'équation (5.1) peut encore s'écrire comme suit :

$$D_{e-f} = D_{a-f}^0 \theta_{a-f}^{p_a-2} = D_{a-f}^0 \theta_{a-f}^{p_m} \quad (5.2)$$

Où $p_m = p_a^{-2}$. À partir de l'éq. (5.2), il est possible de trouver une valeur p_m pour chacun des essais réalisés à la température inférieure à 0°C, de manière que la valeur de D_{e-f} calculée corresponde à celle mesurée. La figure 5-8 compare les nouvelles valeurs de D_{e-f} prédites et les valeurs mesurées en fonction de la teneur en air. Les différentes valeurs de D_{e-f} sont pratiquement confondues.

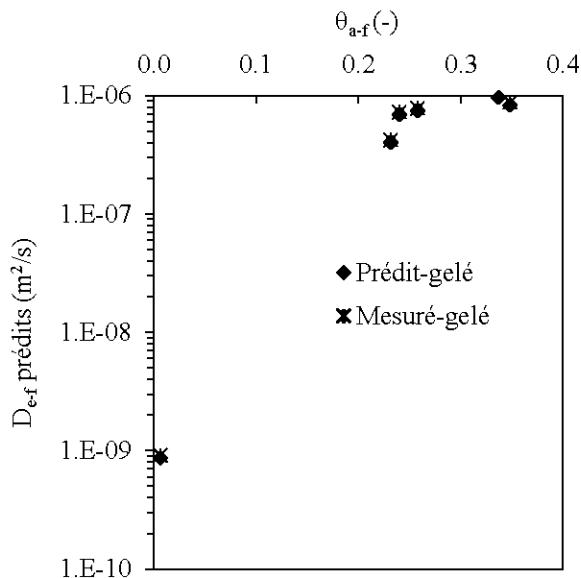


Figure 5-8: Comparaison entre les valeurs de D_{e-f} mesurées et les valeurs de D_{e-f} prédites avec l'équation (5.2)

La figure 5-9 montre la relation entre les valeurs de p_m obtenues en fonction de θ_{a-f} . Il est possible de déterminer une équation empirique qui permettrait de déterminer la valeur du paramètre p_m tel qu'indiqué par la courbe de tendance montrée à la figure 5.9. Cette approche empirique est très préliminaire car il faudrait des valeurs additionnelles dans la zone de $\theta_{a-f} < 0.2$.

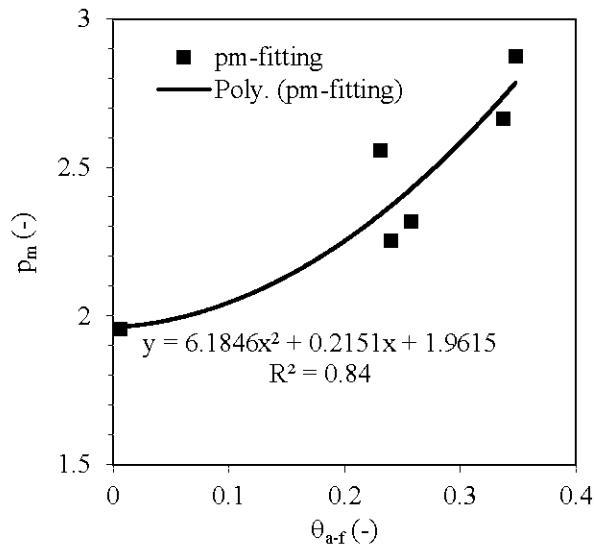


Figure 5-9: Valeur pm donnant l'égalité entre les valeurs de $D_{e,f}$ mesurées et prédites

5.4 Erreur sur l'interprétation des essais de DO

Lors de l'interprétation des essais de DO et DCO à l'aide du code POLLUTE, la concordance entre les concentrations d'oxygène mesurées dans les deux réservoirs et celles calculées se base sur une évaluation purement visuelle. Il serait intéressant d'évaluer l'erreur engendrées par ce processus lorsque les valeurs finales du coefficient de diffusion effectif D_e ont été fixées comme présentés au chapitre 4. Pour cela, l'erreur-type (racine carrée de l'erreur quadratique moyenne) ou RMSE (root-mean-square error) définie par l'équation 5.3 a été utilisée :

$$RMSE = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_{me} - C_{po})^2 \right]^{0.5} \quad (5.3)$$

Où C_{me} et C_{po} représentent respectivement les concentrations d'oxygène mesuré et calculés (avec POLLUTE) au temps t durant l'essai et N est le nombre de couples de valeurs (C_{me} , C_{po}). La bonne concordance entre les concentrations d'oxygène C_{me} et C_{po} est caractérisée par de petites valeurs de la RMSE. Le tableau 5.4 présente les erreurs quadratiques moyennes calculées manuellement. Ces

erreurs sont comprises comprise entre 0.14 et 1.4%. Ces erreurs pourraient éventuellement être minimisées mais l'impact sur les valeurs D_e ne devrait pas être très significatif à mon avis.

Il aurait été intéressant de déterminer l'incertitude sur les valeurs mesurées comme présenté par Toussaint (2016), mais compte tenu du fait que nos essais n'aient pas pu être dupliqués, nous n'avons pas pu déterminer cette incertitude.

Tableau 5.4 : Erreurs-types (RMSE) entre les concentrations d'oxygène mesurées et calculées avec POLLUTE dans les deux réservoirs (source et récepteur)

	Source (% O ₂)	Récepteur (% O ₂)
Sable ($S_r = 20\%$) non gelé	0,65	1,12
Sable ($S_r = 20\%$)* gelé	0,77	1,19
Sable ($S_r = 30\%$) non gelé	0,34	0,19
Sable ($S_r = 30\%$) gelé	0,25	0,30
Sable ($S_r = 39\%$) non gelé	0,34	0,14
Sable ($S_r = 39\%$) gelé	0,41	0,47
Sable ($S_r = 42\%$) non gelé	0,43	0,54
Sable ($S_r = 42\%$) gelé	0,42	0,79
Sil-Co-Sil® ($S_r = 47\%$)non gelé	0,52	0,76
Sil-Co-Sil® ($S_r = 47\%$) gelé	0,82	0,34
Mélange ($S_r = 90\%$) non gelé	0,52	0,29
Mélange ($S_r = 90\%$) gelé	1,37	0,97

*Degré de saturation S_r initial

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Le projet de maîtrise dont il a été question tout au long de ce document porte sur l'évaluation de la diffusion moléculaire de l'oxygène en milieux poreux non saturés gelés. Il s'inscrit dans une optique plus large d'apporter un plus dans le développement de connaissances liés à la restauration des sites miniers générateurs de DMA dans les conditions climatiques des régions où le sol gèle en surface pendant une partie de l'année. Pour cela, certains objectifs ont été fixés afin de parvenir à répondre convenablement aux attentes du sujet de recherche traité. Il fallait d'abord mettre au point un dispositif de mesure de la diffusion de l'oxygène pour des matériaux gelés. Cela impliquait aussi de proposer une procédure. Ce dispositif devrait permettre alors de mesurer la teneur en eau volumique non gelé et la température, en plus des concentrations d'oxygène. Il fallait ensuite réaliser des essais de diffusion d'oxygène sur des matériaux fins et grossiers et à différents degrés de saturation. Pour finir, il fallait proposer une méthode d'interprétations pour ce type d'essai. Un essai de DCO a été réalisé et les résultats ont été présentés dans la discussion générale.

Comme il a été mentionné plus haut, l'efficacité des recouvrements en sol utilisés dans les régions nordiques ne prend pas en compte la possibilité de diffusion d'oxygène qui peut avoir lieu. Cela peut conduire à une surestimation de cette efficacité. L'étude réalisée va permettre de quantifier la diffusion de l'oxygène principalement quand le matériau est gelé versus quand il ne l'est pas pour se faire une meilleure idée. Ainsi, dans ce chapitre nous présentons les principales conclusions tout en proposant quelques recommandations.

6.1 Conclusions

Un système d'évaluation de la diffusion moléculaire de l'oxygène a été développée tant pour les températures positives que négatives. Ce système est composé de deux dispositifs de mesure à chambre double : une cellule de mesure de l'évolution de concentration d'oxygène, de la température dans les deux réservoirs et dans le matériau et une autre cellule qui mesure la teneur en eau non gelé mais aussi la température dans les deux réservoirs et dans le matériau. Le besoin de disposer de deux cellules est venu du fait que la sonde 5TM (Decagon Devices, Inc.) de mesure de la TEVnG est assez grande et pouvait influencer les résultats en créant un obstacle à la diffusion de l'oxygène. Mettre au point ce dispositif de mesure répondait au premier objectif spécifique fixé au début du projet.

Des essais de diffusion d'oxygène ont été réalisés sur des matériaux du sable, du Sil-Co-Sil® et un mélange de 50% de sable sec et de 50% de Sil-Co-Sil®, à la température du laboratoire et à des températures inférieures à 0°C. La réalisation de ces essais a demandé beaucoup de préparation notamment dans le choix de l'épaisseur du matériau pour s'assurer que la sonde ferait des lectures convenables sans pour autant rendre l'essai difficile en prenant un échantillon épais. Pour cela, des essais ont été réalisés sur un matériau avec différentes épaisseurs et des teneurs en eau connues. Il s'est avéré que la sonde était en mesure de faire des lectures même pour des échantillons de 3 cm d'épaisseur. Nous avons choisi une épaisseur de 5 cm. Afin de diversifier la portée des résultats, un matériau grossier, le sable, un matériau fin, le Sil-Co-Sil® et un mélange de 50% de sable sec et 50% de Sil-Co-Sil® sec ont été utilisés pour les essais. L'interprétation des résultats des essais a été faite avec le logiciel POLLUTE. Les valeurs de D_e ont été estimé à l'aide du modèle de Aachib et al. (2004) pour les essais à la température du laboratoire. Le coefficient de diffusion apparent (D^*) calculé à partir de D_e était entré dans POLLUTE puis on procédait par itération pour obtenir la meilleure simulation par rapport aux essais réalisés. Lorsqu'il s'agissait des essais sur les matériaux gelés, le modèle de Aachib et al. (2004) a été modifié pour tenir compte de la température. Ensuite la même procédure était appliquée avec POLLUTE. Pour l'essai sur le sable à S_r de 42%, on obtient un D_e de $4,55 \times 10^{-7}$ m²/s à la température du laboratoire contre $4,18 \times 10^{-7}$ m²/s quand le matériau est gelé. Pour l'essai sur le Sil-Co-Sil® à S_r de 47%, on obtient un D_e de $8,56 \times 10^{-7}$ m²/s à la température du laboratoire contre $7,23 \times 10^{-7}$ m²/s quand le matériau est gelé. Pour l'essai sur le mélange à S_r de 90%, on obtient un D_e de $8,17 \times 10^{-9}$ m²/s à la température du laboratoire contre $9,09 \times 10^{-9}$ m²/s quand le matériau est gelé. Ces essais ont permis de constater que la diffusion de l'oxygène était en générale moins rapide lorsque le matériau était gelé même si la différence n'était pas très grande. La diffusion était d'autant plus faible que le matériau était fin et saturé comme on le voit avec le mélange. En effet, le mélange était saturé à 90% au début de l'essai et comme le montre sa granulométrie, c'est un matériau plus fin que le sable.

L'essai de DCO réalisé a été réalisé sur un résidu contenant 3,97% de souffre contre 0,07% de carbone. On constate une très nette différence dans la réactivité du matériau lorsqu'il est gelé. En effet, le flux calculé à la surface des résidus (434 mol/m²/an) montre que lorsque le matériau n'est pas gelé, le flux est environ neuf fois plus grand que lorsqu'il est gelé (47 mol/m²/an).

6.2 Recommandations

Ce projet a permis de réaliser des essais de diffusion d’oxygène sur des matériaux non gelés et gelés et des essais de diffusion et de consommation d’oxygène sur un résidus faiblement sulfureux à l’aide d’un dispositif qui a été développé. Cependant, il est nécessaire de noter que plusieurs points n’ont pas été abordés. Par conséquent, il y a des aspects qui pourraient être améliorés et qui sont présentés dans les recommandations ci-dessous.

La première recommandation concerne le dispositif de mesure. Il serait intéressant de l’améliorer de sorte à ce qu’on ait besoin que d’une seule cellule pour les essais. En effet, travailler avec deux cellules n’est pas facile et est moins pratique. L’utilisation de sondes de teneur en eau volumique les plus petites possibles pour ne pas gêner la diffusion de l’oxygène à travers l’échantillon où est installée la sonde ou d’échantillons de diamètre plus grand sont des pistes à étudier. Il faudrait aussi déterminer la raison de la hausse de la concentration d’oxygène dans les réservoirs lorsque l’on met la cellule au congélateur en faisant des essais plus poussés et avec différents types de sonde d’oxygène. L’utilisation de dataloggers adaptés aux températures inférieures à 0°C est une des pistes à étudier.

Pour les essais sur le matériau gelé, il serait plus facile de les effectuer dans une chambre à température contrôlée (qui était occupée au moment des essais de cette étude) afin d’éviter que la température du matériau subisse une hausse de température lorsque le réservoir du haut est exposé à l’air. Il faut rappeler ici qu’il fallait ouvrir le congélateur pour que l’air rentre dans le réservoir source de la cellule, ce qui modifiait instantanément la température de l’air. Cette approche sera surtout bénéfique quand une solution aura été trouvée pour ne pas devoir repurger à l’azote l’échantillon gelé avant de débuter l’essai de DO ou de DCO car la purge occasionnait aussi la hausse de la température de l’échantillon.

La modification du modèle de Aachib et al. (2004) pour estimer le coefficient de diffusion de l’oxygène D_e dans les matériaux gelés a montré que le modèle proposé surestime D_e par rapport aux mesures. Il serait opportun d’avoir des données additionnelles et de revoir dans quelle mesure les exposants p_a et p_w du modèle pourraient être adaptés aux conditions gelées car les équations utilisées ont été dérivés pour des matériaux non gelés. Une première piste préliminaire a été présentée dans la discussion. Mais il faudrait effectuer plus d’essais à des valeurs S_r ($0 < S_r < 91,7\%$) mais aussi $S_r > 91,7\%$ (gonflement de l’échantillon) pour avoir assez de données et améliorer le

modèle de Aachib et al. (2004) modifié. Une modification du modèle à partir des équations de base tel que présentées par Millington–Shearer (1971) et Collin and Rasmuson (1988) serait aussi une option à envisager. Un des défis sera de définir la tortuosité dans le cas des matériaux gelés.

Pour la prédiction de K_r , il faudrait réaliser plusieurs essais de DCO ou de CO sur des matériaux miniers de différentes réactivités afin de définir l'énergie d'activation E_a dans l'équation d'Arrhénius en fonction du type et du pourcentage de minéral sulfureux. Il sera alors possible d'utiliser l'équation d'Arrhénius pour déterminer le coefficient du taux de réaction à différentes températures avec plus de précisions.

On pourrait aussi travailler sur des matériaux synthétiques où l'on contrôlerait la proportion de minéraux sulfureux et de gangue. La réalisation d'essais cinétique en parallèle aux essais DO et DCO permettrait de lier la qualité de l'eau à la réactivité lorsque le matériau est partiellement gelé. Pour finir, faire des modélisations thermo-hydrogéochimiques serait aussi un autre axe à étudier. En effet, il faudrait alors modéliser les flux en période hivernale pour des sites existants en tenant compte de la variation du D_e dans la CEBC et de la réactivité sous le recouvrement.

BIBLIOGRAPHIE

- Aachib, M. 1997. Étude en laboratoire de la performance de barrières de recouvrement constituées de rejets miniers pour limiter le DMA. Ph.D thesis, Department of Civil and Geological and Mining Engineering, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Que.
- 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 Conference and the 3rd Joint IAH-CNC and CGS Groundwater Speciality Conference, Niagara Falls, October 2002. Edited by D. Stolle, A.R. Pigott, and J.J. Crauder. pp. 163–171.
- Aachib, M., Mbonimpa, M., & Aubertin, M. (2004). Measurement and prediction of the oxygen diffusion coefficient in unsaturated media with applications to soil covers. *Water, Air and Soil Pollution*, 156, 163-193.
- Andersland, O., & Ladanyi, B. (2004). *Frozen Ground Engineering* (2nd Edition ed.). Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.
- Aubertin, M., Aachib, M., & Authier, K. (2000a). Evaluation of diffusive gas flux through covers with a GCL. *Geotextiles and Geomembranes*, 18(2), 215-233.
- Aubertin, M., Bernier, L., & Bussière, B. (2002a). *Environnement et gestion des rejets miniers [ressource électronique]: manuel sur cédérom*: Mont-Royal, Québec: Presses internationales Polytechnique.
- Aubertin, M., Bussière, B., Bernier, L., Chapuis, R., Julien, M., Belem, T., Li, L. (2002c). La gestion des rejets miniers dans un contexte de développement durable et de protection de l'environnement. *Congrès annuel de la Société canadienne de génie civil, Montréal, Québec, Canada, 5-8 juin.*
- Aubertin, M., Bussière, B., Joanes, A.-M., and 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) 2.22.2c, Secretariat CANMET, Ottawa, Ont..

- Aubertin M, Bussière B, Pabst T, James M, Mbonimpa M. (2016). Review of reclamation techniques for acid generating mine wastes upon closure of disposal sites. Proceedings. Geo-Chicago: Sustainability, Energy and the Geoenvironment, Chicago, États-Unis, August 2016.
- Aubertin, M., Chapuis, R.P., Aachib, M., Bussière, B., Ricard, J.F., and Tremblay, L. 1995. Évaluation en laboratoire de barrières sèches construites à partir de résidus miniers. NEDEM/MEND Report 2.22.2a, École Polytechnique de Montréal, Project CDT P1622. CD-ROM, Canada Centre for Mineral and Energy Technology (CANMET), Ottawa, Ont.
- Aubertin, M., Mbonimpa, M., Bussière, B., & Chapuis, R. P. (2003). A model to predict the water retention curve from basic geotechnical properties. *Canadian Geotechnical Journal*, 40(6), 1104-1122. doi:10.1139/t03-054
- Aubertin, M., Mbonimpa, M., & Dagenais, A. (2000b). Nouvelles procédures d'essais de diffusion et de consommation d'oxygène: Applications au site LTA, Malartic, Québec. *Document prepared for Golder Associates (unpublished)*. École Polytechnique de Montréal.
- Aubertin, M., Pabst, T., Bussière, B. James, M. Mbonimpa, M., Benzaazoua, M, and Maqsoud, A. (2015). "Revue des meilleures pratiques de restauration des sites d'entreposage de rejets miniers générateurs de DMA". Proc. Symp. Mines and Environnement, Rouyn-Noranda, QC, CIM (CD Rom), 67 p
- Aubertin, M., Ricard, J.-F., & Chapuis, R. P. (1998). A predictive model for the water retention curve: application to tailings from hard-rock mines. *Canadian Geotechnical Journal*, 35(1), 55-69. doi:10.1139/t97-080
- Bugbee, B., & Blonquist, M. (2006). Absolute and relative gas concentration: understanding oxygen in air. http://www.apogee-inst.com/pdf_files/o2s_correcting.pdf.
- Bussière, B. (1999). *Étude du comportement hydrique de couvertures avec effets de barrières capillaires inclinées à l'aide de modélisations physiques et numériques*. P.hD thesis, Département des génies civil, géologique et des mines. École polytechnique de Montréal.
- Bussière, B., Aubertin, M., Zagury, G. J., Potvin, R., & Benzaazoua, M. (2005). Principaux défis et pistes de solution pour la restauration des aires d'entreposage de rejets miniers abandonnées. *Manuel sur CD-Rom Proc, Symp*, Rouyn-Noranda, p. 29.

- Bussière, B., Dagenais, A., Mbonimpa, M., & Aubertin, M. (2002). *Modification of oxygen-consumption testing for the evaluation of oxygen barrier performance*. Communication présentée à Proceedings of the 55th Canadian Geotechnical Conference and 3rd Joint International Association of Hydrogeologists–Canadian National Chapter Canadian Geotechnical Society (IAH–CNC/CGS) Conferences, Ground and Water: Theory to Practice, Niagara Falls, Ont. October 20-23. [CD-ROM] (p. 139-149).
- Cabral, A., Racine, I., Burnotte, F., & Lefebvre, G. (2000). Diffusion of oxygen through a pulp and paper residue barrier. *Canadian Geotechnical Journal*, 37(1), 201-217.
- Caruccio, F. (1975). Estimating the acid potential of coal mine refuse. *The Ecology of Resource Degradation and Renewal*, 15, 197-205.
- Cathles, L., & Schlitt, W. J. (1980). A model of the dump leaching process that incorporates oxygen balance, heat balance, and two dimensional air convection. *Leaching and recovery of copper from as mined materials*. ed WJ Schlitt. SME. AIME, 9-27.
- Collin, M. (1987). Mathematical modeling of water and oxygen transport in layered soil covers for deposits of pyritic mine tailings. *Licentiate Treatise, Department of Chemical Engineering Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden*.
- Collin, M. 1998. The Bersbo pilot project. Numerical simulation of water and oxygen transport in the soil covers at mine waste deposits. Swedish Environmental Protection Agency, Stockholm, Sweden. Report 4793.
- Collin, M., & Rasmussen, A. (1988). A comparison of gas diffusivity models for unsaturated porous media. *Soil Science Society of America Journal*, 52(6), 1559-1565.
- Coulombe, V. (2012). *Performance de revêtements isolants partiels pour contrôler l'oxydation de résidus miniers sulfureux*. Master thesis, Mineral Engineering, École Polytechnique Montréal offered in extension at UQAT (Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue).
- Currie, J. (1961). Gaseous diffusion in the aeration of aggregated soils. *Soil Science*, 92(1), 40-45.
- Dagenais, A.-M. 2005. Techniques de contrôle du drainage minier acide basées sur les effets capillaires. Ph.D. thesis, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Quebec.

- Dagesse, D. F. (2010). Freezing-induced bulk soil volume changes. *Canadian Journal of Soil Science*, 90(3), 389-401.
- Davé, N., Blanchette, M., & Giziewicz, E. (1996). Review and assessment of the roles of ice, in the water cover option, and permafrost in controlling acid generation from sulphide tailings. *Mine Environment Neutral Drainage (MEND). Rapports. Prévisions*, 1(1). 96p
- Dawson, R. F., & Morin, K. A. (1996). *Acid mine drainage in permafrost regions: issues, control strategies and research requirements*: CANMET. 103p
- Demers, I. (2008). *Performance d'une barrière à l'oxygène constituée de résidus miniers faiblement sulfureux pour contrôler la production de drainage minier acide*. (Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue). Accessible par Érudit. Tiré de <http://depositum.uqat.ca/116/>
- Demers, I., Bussière, B., Benzaazoua, M., Mbonimpa, M., & Blier, A. (2008). Column test investigation on the performance of monolayer covers made of desulphurized tailings to prevent acid mine drainage. *Minerals Engineering*, 21(4), 317-329.
- Demers, I., Bussière, B., Benzaazoua, M., Mbonimpa, M., & Blier, A. (2010). Preliminary optimization of a single-layer cover made of desulfurized tailings: application to the Doyon Mine tailings impoundment. *Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Annual Transactions*, 326, 21-33.
- Demers, I., Bussière, B., Mbonimpa, M., & Benzaazoua, M. (2009). Oxygen diffusion and consumption in low-sulphide tailings covers. *Canadian Geotechnical Journal*, 46(4), 454-469. doi:10.1139/t08-132
- Denny, M. W. (1993). *Air and water: the biology and physics of life's media*: Princeton University Press. 343p
- Down, C. G., & Stocks, J. (1977). Environmental impact of mining. *Environmental impact of mining*. Applied Science Publishers Ltd., 371p
- Elberling, B. (2001). Environmental controls of the seasonal variation in oxygen uptake in sulfidic tailings deposited in a permafrost-affected area. *Water Resources Research*, 37(1), 99-107. doi:10.1029/2000wr900259

- Elberling, B. (2005). Temperature and oxygen control on pyrite oxidation in frozen mine tailings. *Cold Regions Science and Technology*, 41(2), 121-133.
- Elberling, B., & Nicholson, R. V. (1996). Field determination of sulphide oxidation rates in mine tailings. *Water Resources Research*, 32(6), 1773-1784.
- Elberling, B., Nicholson, R. V., Reardon, E. J., & Tibble, R. (1994). Evaluation of sulphide oxidation rates: a laboratory study comparing oxygen fluxes and rates of oxidation product release. *Canadian Geotechnical Journal*, 31(3), 375-383. doi:doi:10.1139/t94-045
- Elberling, B., Schippers, A., & Sand, W. (2000). Bacterial and chemical oxidation of pyritic mine tailings at low temperatures. *Journal of Contaminant Hydrology*, 41(3), 225-238.
- Éthier, M.-P. (2011). *Évaluation du comportement géochimique en conditions normale et froides de différents stériles présents sur le site de la mine Raglan*. Master thesis, Mineral Engineering, École Polytechnique Montréal offered in extension at UQAT (Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue).
- Éthier, M., Bussière, B., Benzaazoua, M., & Garneau, P. (2012). *Effect of temperature on the weathering of various waste rock types from the Raglan Mine*. Communication présentée à Sustainable Infrastructure Development in a Changing Cold Environment conference, Québec, Canada (p. 800-810).
- Fredlund, D. G., & Xing, A. (1994). Equations for the soil-water characteristic curve. *Canadian Geotechnical Journal*, 31(4), 521-532. doi:10.1139/t94-061
- Garneau, P. (2006). *Oxygen consumption in a northern canada tailings storage facility*. Master thesis, Mineral Engineering, (McGill University).
- Gates, W. L. (1985). The use of general circulation models in the analysis of the ecosystem impacts of climatic change. *Climatic Change*, 7(3), 267-284. doi:10.1007/bf00144171
- Godwaldt, R. (2001). Acid Mine Drainage at Sub-Zero Temperatures. Department of Civil and Environmental Engineering. Edmonton, University of Alberta. *Master of Science*, 240.
- Gosselin (2007). Étude de l'influence des caractéristiques hydrogéochimiques des résidus miniers réactifs sur la diffusion et la consommation de l'oxygène. Mémoire de maîtrise (M.Sc.A.), Département des génies civil, géologique et des mines, École Polytechnique de Montréal.

- Gosselin, M., Aubertin, M., & Mbonimpa, M. (2007). *Évaluation de l'effet du degré de saturation sur la diffusion et la consommation d'oxygène dans des résidus miniers sulfureux.* Communication présentée à Proceedings of the 8th Joint IAH-CNC and CGS Groundwater Specialty Conference and 90th Canadian Geotechnical Conference, Ottawa, Ont (p. 21-24).
- Hallett, J. (1963). The Temperature Dependence of the Viscosity of Supercooled Water. *Proceedings of the Physical Society*, 82(6), 1046-1050. Tiré de <http://stacks.iop.org/0370-1328/82/i=6/a=326>
- Hamdi, J. (2011). *Mesures expérimentales des concentrations en oxygène sur le terrain et modélisation numérique pour évaluer le flux de diffusion dans la couverture du site minier LTA.* Master thesis, Mineral Engineering, École Polytechnique Montréal offered in extension at UQAT (Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue).
- Harlan, R. L. (1973). Analysis of coupled heat-fluid transport in partially frozen soil *Water resources*, 9(5)
- Holubec, I. (1993). Preventing AMD by disposing of reactive tailings in permafrost. *MEND Project*, 6.1.111p
- Holubec, I. (2004). Covers for Reactive Tailings Located in Permafrost Regions Review, MEND Report 1.61.4: Natural Resources Canada, Minerals and Metals Sector: Ottawa, ON, Canada. 134p
- Jambor, J.L., Blowes, D.W., 1994. The Environmental Geochemistry of Sulphide Mine-Wastes. Mineralogical Association of Canada, Quebec, Short Course Handbook, 22.
- Janzen, M. P., Nicholson, R. V., & Scharer, J. M. (2000). Pyrrhotite reaction kinetics: reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(9), 1511-1522.
- Jin, Y., & Jury, W. A. (1996). Characterizing the dependence of gas diffusion coefficient on soil properties. *Soil Science Society of America Journal*, 60(1), 66-71.
- Kestin, J., Sokolov, M., & Wakeham, W. A. (1978). Viscosity of liquid water in the range – 8 °C to 150 °C. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 7(3), 941-948.

- Kim, H., and Benson, C.H. 2004. Contributions of advective and diffusive oxygen transport through multilayer composite caps over mine waste. *Journal of Contaminant Hydrology*, 71(1–4): 193– 218. doi:10.1016/j.jconhyd.2003.10.001. PMID:15145567.
- Koopmans, R. W. R., & Miller, R. (1966). Soil freezing and soil water characteristic curves. *Soil Science Society of America Journal*, 30(6), 680-685.
- Kostenbader, P., & Haines, G. (1970). High density sludge treats acid mine water. *Coal Age*, 75(9), 90-97.
- Lefebvre, R. (1994). *Caracterisation et modelisation numerique du drainage minier acide dans les haldes de steriles (Characterization and numerical simulation of acid mine drainage in waste rocks)*. (PhD Thesis, Univ Laval, Quebec City, Canada (in French)).
- Looney, B. B., & Falta, R. W. (2000). Vadose zone. *Science and technology solutions. Vols. I and II*. Battelle Press, Columbus, Ohio.
- Maqsoud, A., Bussière, B., and Aubertin, M. 2002. L'hystérésis des sols non saturés utilisés dans les couvertures avec effets de barrière capillaire. In Proceedings of the 55th Canadian Geotechnical Conference and 3rd Joint IAH-CNC and CGS Ground-water Specialty Conference, Niagara Falls, Ontario, Canada. Edited by D. Stolle, A. Piggot, and J.J. Crowd. pp. 181–188
- Marshall, T. (1959). The diffusion of gases through porous media. *Journal of Soil Science*, 10(1), 79-82.
- Martel, V. B., Bussière, B., Côté, J., & Mbonimpa, M. (2015). *Laboratory Column Experiment to Evaluate Oxygen Diffusion through Covers with Capillary Barrier Effects Subjected to Freeze-Thaw Cycles*. Communication présentée à Cold Regions Engineering 2015@ sDeveloping and Maintaining Resilient Infrastructure (p. 34-45).
- Martin, V., Aubertin, M., Bussière, B., Mbonimpa, M., Dagenais, A.-M., & Gosselin, M. (2006). Measurement of oxygen consumption and diffusion in exposed and covered reactive mine tailings. *Proceedings of 7th ICARD, St. Louis MO, USA*, 1156-1169.
- Mbonimpa, M., & Aubertin, M. (2003). *Mouvement des gaz en milieux poreux partiellement saturés*. Rapport EPM-RT-2003-04. École Polytechnique de Montréal, 45 pages

- Mbonimpa, M., Aubertin, M., Aachib, M., & Bussière, B. (2003). Diffusion and consumption of oxygen in unsaturated cover materials. *Canadian Geotechnical Journal*, 40(5), 916-932.
- Mbonimpa, M., Aubertin, M., & Bussière, B. (2011). Oxygen consumption test to evaluate the diffusive flux into reactive tailings: interpretation and numerical assessment. *Canadian Geotechnical Journal*, 48(6), 878-890. doi:10.1139/t11-015
- Mbonimpa, M., Aubertin, M., Bussière, B., & Julien, M. (2000). *Procédures et interprétation des essais de diffusion et de consommation d'oxygène en laboratoire et in situ*. Communication présentée à Colloque sur la recherche des méthodes innovatrices pour le contrôle du drainage minier acide, NEDEM (p. 617-620).
- Mbonimpa, M., Aubertin, M., Dagenais, A.-M., Bussière, B., Julien, M., & Kissiova, M. (2002). *Interpretation of field tests to determine the oxygen diffusion and reaction rate coefficients of tailings and soil covers*. Communication présentée à Proceedings of the 55th Canadian Geotechnical and Joint IAH-CNC and CGS Groundwater Speciality Conferences (p. 147-154).
- Mbonimpa, M., Cissokho, F., Bussière, B., Maqsoud, A., & Aubertin, M. (2008). *A numerical study of oxygen flux through inclined covers with capillary barrier effects*. Communication présentée à Proceedings of 61th Can. Geotechn. Conf. and 9th Joint CGS/IAH-CNC Groundwater Conference (p. 21-24).
- MEND. (2001). Manual report 5.4.2, Volume 1: Summary, Volume 2: Sampling and Analysis, Volume 3: Prediction, Volume 4: Prevention and Control, Volume 5: Treatment, Volume 6: Monitoring. *Canada Centre for Mineral and Energy Technology*. 90p
- MEND. (2006). Update on Cold Temperature Effects on Geochemical Weathering. *Mine Environment Neutral Drainage (MEND)*. Rapports 1.61.6. 103p
- MEND. (2012). Cold regions cover system design-Technical Guidance. *Programme de Neutralisation des Eaux de Drainage dans l'Environnement Minier Rapport 1.61.5c*. 177p
- Mihelcic, J.R. 1998. Fundamentals of Environmental Engineering. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Miller, R. D. (1972). Freezing and heaving of saturated and unsaturated soils. *Frost Action in Soils*. *Highway Research Record*, 393, 1-11

- Millington, R., & Shearer, R. (1971). Diffusion in aggregated porous media. *Soil science*, 111(6), 372-378.
- Nicholson, R. V., Gillham, R. W., Cherry, J. A., & Reardon, E. J. (1989). Reduction of acid generation in mine tailings through the use of moisture-retaining cover layers as oxygen barriers. *Canadian Geotechnical Journal*, 26(1), 1-8.
- Nicholson, R. V., Gillham, R. W., & Reardon, E. J. (1988). Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(5), 1077-1085.
- Noh, J., Lee, S., & Park, H. (2012). Prediction of Cryo-SWCC during Freezing Based on Pore-Size Distribution. *International Journal of Geomechanics*, 12(4), 428-438.
doi:doi:10.1061/(ASCE)GM.1943-5622.0000134
- Nordstrom, D. K. (2011). Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Applied Geochemistry*, 26(11), 1777-1791.
- Nordstrom, D. K. (2012). Models, validation, and applied geochemistry: Issues in science, communication, and philosophy. *Applied geochemistry*, 27(10), 1899-1919.
- Nyameogo, G. (2017). *Évaluation de la diffusion moléculaire de l'oxygène en milieux poreux non saturés gelés : développement d'un système de mesure et d'un modèle théorique préliminaire*. (Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue).
- Othman, M. A., & Benson, C. H. (1993). Effect of freeze-thaw on the hydraulic conductivity and morphology of compacted clay. *Canadian Geotechnical Journal*, 30(2), 236-246.
- Paktunc, A. D. (1999). Characterization of mine wastes for prediction of acid mine drainage. Dans *Environmental impacts of mining activities* (p. 19-40): Springer.
- Pantelis, G., & Ritchie, A. (1991). Macroscopic transport mechanisms as a rate-limiting factor in dump leaching of pyritic ores. *Applied mathematical modelling*, 15(3), 136-143.
- Penman, H. (1940). Gas and vapour movements in the soil: I. The diffusion of vapours through porous solids. *The Journal of Agricultural Science*, 30(03), 437-462.

- Peppas, A., Komnitsas, K., & Halikia, I. (2000). Use of organic covers for acid mine drainage control. *Minerals Engineering*, 13(5), 563-574. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00036-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00036-4)
- Reid, R., Prausnitz, J., & Sherwood, T. (1977). The Properties of Glass and Liquids Third, Edition: McGraw-Hill Book Company, New York, NY. 688p
- Renken, R., Cunningham, K., Zygnerski, M., Wacker, M., Shapiro, A., Harvey, R., . . . Ryan, J. (2005). Assessing the vulnerability of a municipal well field to contamination in a karst aquifer. *Environmental & Engineering Geoscience*, 11(4), 319-331.
- Richard, T. (1969). Calculating the oxygen diffusion coefficient in water. Cornell Waste Management Institute. Accessed 31 october 2016. <http://compost.css.cornell.edu/oxygen/oxygen.diff.air.html>
- Ritchie, A. (1994). Sulfide oxidation mechanisms: controls and rates of oxygen transport. *The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Wastes*, 201-245.
- Rowe, R., Booker, J., & Fraser, M. (1994). POLLUTEv6 and POLLUTE-GUI user's guide. *GAEA Environmental Engineering Ltd., London*, 305p.
- Rykaart, M., & Hockley, D. (2009). Mine waste covers in cold regions. *Mine Environment Neutral Drainage Program. SRK Consulting Ltd. Project(1CM019)*, 002. 119p
- Rykaart, M., & Hockley, D. (2010). Cold Regions Cover Research–Phase 2. *Mine Environment Neutral Drainage (MEND). Rapports. Prévision*, 1. 72p
- Sallam, A., Jury, W., & Letey, J. (1984). Measurement of gas diffusion coefficient under relatively low air-filled porosity. *Soil Science Society of America Journal*, 48(1), 3-6.
- Sander, R. (2015). Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 15(8), 4399-4981. doi:10.5194/acp-15-4399-2015.
- Sander, S. P., Golden, D. M., Kurylo, M. J., Moortgat, G. K., Wine, P. H., Ravishankara, A. R., ... & Orkin, V. L. (2006). *Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies evaluation number 15*. Pasadena, CA: Jet Propulsion Laboratory, National Aeronautics and Space Administration, 2006.

- Scharer, J., Annable, W., & Nicholson, R. (1993). WATAIL 1.0 user's manual. *Institute for Groundwater Research, University of Waterloo, Canada.*
- Schofield, R. (1935). *The pF of the water in soil*. Communication présentée à Transactions of 3rd International Congress of Soil Science,. 2, p. 37-48).
- Singer, P. C., & Stumm, W. (1970). Acidic mine drainage: the rate-determining step. *Science*, 167(3921), 1121-1123.
- Spaans, E. J., & Baker, J. M. (1996). The soil freezing characteristic: Its measurement and similarity to the soil moisture characteristic. *Soil Science Society of America Journal*, 60(1), 13-19.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996). Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1022p
- Tian, H., Wei, C., Wei, H., & Zhou, J. (2014). Freezing and thawing characteristics of frozen soils: Bound water content and hysteresis phenomenon. *Cold Regions Science and Technology*, 103, 74-81. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.coldregions.2014.03.007>
- Toussaint, R. (2016). [Influences des caractéristiques physico-chimiques de résidus miniers sulfureux sur leur réactivité à l'oxygène](#). Master thesis, génie minéral (École polytechnique de Montréal). Montréal
- Tremblay, L. (1995). *Étude du transport de l'oxygène dans des matériaux poreux partiellement saturés*. Master thesis, génie minéral (École polytechnique de Montréal). Montréal
- Wagner, W., & Kretzschmar, H.-J. (2007). *International Steam Tables-Properties of Water and Steam based on the Industrial Formulation IAPWS-IF97: Tables, Algorithms, Diagrams, and CD-ROM Electronic Steam Tables-All of the equations of IAPWS-IF97 including a complete set of supplementary backward equations for fast calculations of heat cycles, boilers, and steam turbines*: Springer Science & Business Media.
- Watanabe, K., Kito, T., Wake, T., & Sakai, M. (2011). Freezing experiments on unsaturated sand, loam and silt loam. *Annals of Glaciology*, 52(58), 37-43.
- Welty, J. R., Wicks, C. E., Rorrer, G., & Wilson, R. E. (1984). *Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer*: John Wiley & Sons. New York

- Wilke, C., & Chang, P. (1955). Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AICHE Journal*, 1(2), 264-270.
- Williams, P. J. (1967). Properties and behavior of freezing soils. *Norwegian Geotechnical Institute*. 119p
- Wilson, G. W. (1990). Soil evaporative fluxes for geotechnical engineering problems. Ph.D. thesis, civil engineering. University of Saskatchewan.
- Wilson, G. W., Fredlund, D., & Barbour, S. (1994). Coupled soil-atmosphere modelling for soil evaporation. *Canadian Geotechnical Journal*, 31(2), 151-161.
- Yanful, E. K. (1993). Oxygen diffusion through soil covers on sulphidic mine tailings. *Journal of Geotechnical Engineering*, 119(8), 1207-1228.
- Yanful, E. K., Simms, P. H., & Payant, S. C. (1999). Soil covers for controlling acid generation in mine tailings: a laboratory evaluation of the physics and geochemistry. *Water, Air, and Soil Pollution*, 114(3-4), 347-375.