

**INONDATION ARTIFICIELLE
DU PARC À RÉSIDUS MINIERS
SOLBEC - CUPRA : ÉTUDES
MICROBIOLOGIQUE ET CHIMIQUE
RAPPORT FINAL**

Rapport NEDEM 2.13.2c

Ce programme de recherche a été réalisé
dans le cadre du NEDEM avec la participation
du ministère des Ressources naturelles du Québec et
du Centre Canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie
par le biais de l'entente auxiliaire Canada-Québec sur le développement minéral

Mars 1994

**INONDATION ARTIFICIELLE DU PARC
À RÉSIDUS MINIERS SOLBEC-CUPRA:
ÉTUDES MICROBIOLOGIQUE ET CHIMIQUE**

RAPPORT FINAL

PAR

**Antoine Karam, Ph.D., Département des Sols,
Faculté des Sciences de l'Agriculture et de l'Alimentation**

et

**Roger Guay, Ph.D., Département de Microbiologie,
Faculté de Médecine**

**Contrat DSS N°: 23440-3-9244/01-SQ
Responsable Scientifique CANMET: M.Gilles Tremblay**

**Contrat MER N°: 7125-G-042 PRVI
Responsable Scientifique MER: M.Louis Bienvenu**

Projet exécuté dans le cadre du Programme NEDEM

Mars 1994

TABLE DES MATIÈRES	i
RÉSUMÉ.....	iii
SUMMARY.....	iv
AVANT-PROPOS.....	v
LISTE DES FIGURES.....	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
1. INTRODUCTION	2
1.1 MISE EN SITUATION DU PARC À REJETS MINIERES SOLBEC-CUPRA	2
2. PROBLÉMATIQUE	2
3. REVUE DE LA LITTÉRATURE	8
3.1 INTRODUCTION.....	8
3.1.1 ALTÉRATION DES REJETS MINIERES SULFURÉS ACIDES	8
3.1.2 ACTION DE L'EAU	9
3.1.3 ACTION DU GAZ CARBONIQUE (CO ₂).....	10
3.1.4 ACTION DE L'OXYGÈNE.....	10
3.1.5 RELATIONS Eh-pH.....	11
3.2. LE BESOIN EN CHAUX DES SOLS ET DES RÉSIDUS MINIERES.....	13
3.2.1 LE BESOIN EN CHAUX.....	14
3.2.1.1 ACIDITÉ ET POUVOIR TAMPON DUSOL.....	14
3.2.1.2 MATÉRIAUX DE CHAULAGE ET RÉACTIONS DANS LE SOL	15
3.2.1.3 SOLUBILITÉ ET TAUX DE DISSOLUTION DES CARBONATES.	16
3.2.1.4 MÉTHODES DE DÉTERMINATION DU BESOIN EN CHAUX DES SOLS.....	17
3.2.1.5 MÉTHODES DE DÉTERMINATION DU BESOIN EN CHAUX DES REJETS MINIERES ACIDES.....	19
4. OBJECTIFS DU PROJET DE RECHERCHE.....	21
5. APPROCHE EXPÉRIMENTALE.....	22
5.1 ETUDE MICROBIOLOGIQUE.....	22
5.2 ETUDE CHIMIQUE.....	23
6. MATÉRIELS ET MÉTHODES	24
6.1 ETUDES MICROBIOLOGIQUES	24
6.1.1 ECHANTILLONNAGE DES RÉSIDUS MINIERES DANS LES BASSINS.....	24
6.1.2 ECHANTILLONNAGE DE SURFACE.....	24
6.1.3 MONTAGE EXPÉRIMENTAL.....	27
6.1.4 ISOLEMENT, CARACTÉRISATION ET IDENTIFICATION SOMMAIRE DES ISOLATS BACTÉRIENS.....	31
6.1.5 NUMÉRATION BACTÉRIENNE	32
6.1.6 DÉTERMINATION DE L'ACTIVITÉ OXYDATRICE.....	32
6.2 ÉTUDES CHIMIQUES	32
6.2.1 ÉCHANTILLONNAGE DES RÉSIDUS MINIERES	32
6.2.2 INCIDENCE DE L'APPLICATION DE CHAUX AVANT L'INONDATION ARTIFICIELLE DES RÉSIDUS MINIERES SUR LA QUALITÉ DE L'EAU DE RECOUVREMENT: ESSAI EN.....	33
LABORATOIRE.....	33
7. RÉSULTATS.....	36
7.1. ASPECTS MICROBIOLOGIQUES.....	36
7.1.1 INFLUENCE DU MATÉRIEL NEUTRALISANT SUR LE pH..	37
7.1.2 ÉVALUATION DE L'INFLUENCE DU L'ENNOIEMENT	

ARTIFICIEL SUR LA VIABILITÉ BACTÉRIENNE.....	49
7.2 ASPECTS CHIMIQUES.....	50
7.3 ESSAI DE DÉTERMINATION DE L'ACIDITÉ D'ÉCHANGE ET DU BESOIN EN CHAUX DE SIX ÉCHANTILLONS DE RÉSIDUS MINIER PAR QUELQUES MÉTHODES ANALYTIQUES.....	54
7.4 ESSAI DE LIXIVIATION D'UN ÉCHANTILLON DE RÉSIDUS MINIER TRAITÉS À LA CHAUX.....	58
8. CONCLUSIONS	62
9. RECOMMANDATIONS.....	64
10. RÉFÉRENCES.....	66

RÉSUMÉ

Cette étude a été entreprise pour évaluer l'influence de l'ennoiement artificiel de résidus miniers oxydés du parc à rejets Solbec-Cupra sur la production de drainage minier acide (DMA). A cette fin, des échantillons de résidus non oxydés et oxydés représentatifs ont été prélevés et utilisés dans des montages expérimentaux simulant l'inondation pendant une période minimale de neuf mois. Le projet de recherche avait pour but de mesurer l'effet de l'ennoiement sur la viabilité et l'activité oxydatrice des microorganismes responsables de la production du DMA et d'évaluer l'efficacité et le mode d'application de chaux aux résidus oxydés.

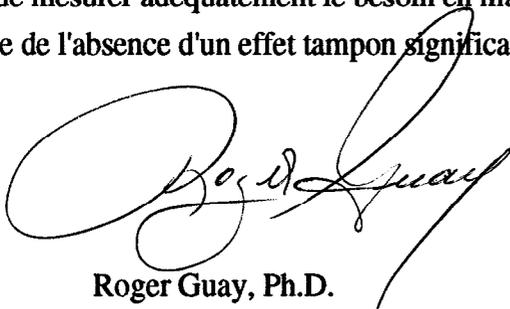
Au terme de l'étude, les résultats expérimentaux obtenus nous permettent de conclure que:

1- Le maintien de résidus miniers non oxydés sous l'eau a **prévenu leur colonisation** par des bactéries acidophiles ferro-oxydantes du type *Thiobacillus ferrooxidans* et *Leptospirillum ferrooxidans* principalement en raison de la valeur élevée du pH (~7,0). Nous n'avons isolé aucune des espèces responsables de l'oxydation des sulfures dans les bassins expérimentaux du parc à rejets par contre, les rejets oxydés renferment une flore bactérienne nombreuse et variée en termes de souches acidophiles et acidifiantes.

2- L'inondation artificielle des résidus non oxydés combinée à l'utilisation de matériel neutralisant a inhibé la croissance des bactéries inoculées sur ces résidus et leur activité oxydatrice sans détruire les cellules bactériennes; leur viabilité a donc été préservée durant la durée de l'expérimentation.

3- Une application de chaux à raison de **118 tonnes/hectare** est préconisée sur une profondeur moyenne de 15 cm pour arriver à neutraliser une partie de l'acidité accumulée dans les résidus miniers oxydés et pour prévenir la migration du fer et du calcium. Il y aurait lieu d'utiliser un facteur de sécurité, à déterminer précisément, pour s'assurer du maintien du pH à des niveaux acceptables sur une longue période de temps. L'ajout de matériel neutralisant pourrait être réalisé directement à l'eau de recouvrement dans l'éventualité d'une ré-acidification après l'ennoiement des résidus miniers.

4- Les méthodes habituelles de détermination du besoin en chaux dans les sols ne permettent pas de mesurer adéquatement le besoin en matériel neutralisant dans des résidus miniers principalement à cause de l'absence d'un effet tampon significatif dans le rejets miniers.



Roger Guay, Ph.D.

15 mars 1994

SUMMARY

The present study was undertaken to evaluate the impact of flooding of the Solbec-Cupra oxidized mine tailings on the production of acid mine drainage (AMD). Representative oxidized and unoxidized mine tailings samples were collected on the site and used in experimental columns and reservoirs (large lysimeters) to simulate artificial flooding during a minimal period of nine months. The objectives of this research project was to verify the efficiency of flooding on the viability and oxidative activity of microorganisms producing AMD and also to obtain data on the efficiency of the incorporation of lime into the tailings.

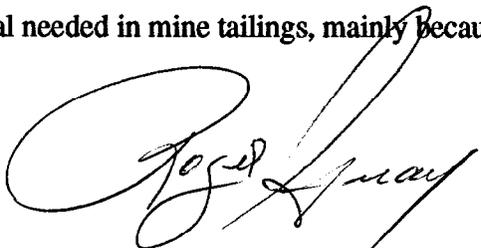
We obtained the following results:

1- Flooding of unoxidized tailings prevented their colonization by known iron-oxidizers such as *Thiobacillus ferrooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans* mainly because of the neutral pH water. We did not isolate any of the sulfide oxidizing bacterial strains from the already installed experimental large lysimeters on the Solbec-Cupra tailings site; however, the oxidized tailings yielded numerous and varied acidophilic and acidifying bacterial species.

2- Artificial flooding of unoxidized tailings mixed with neutralizing lime material caused the inhibition of inoculated bacteria as well as their oxidative properties towards pyrite in columns without eliminating them; their overall viability was preserved during the entire experimentation period.

3. Lime application was estimated to be **118 tons/hectare** to a depth of 15 cm, this rate of application was found to neutralize most of the accumulated acidity in the oxidized tailings, it also prevented the iron and calcium migration. A security factor, to be determined, could be used to maintain the pH at an acceptable level on a long term basis. Liming material could be added directly to water if re-acidification was to occur after flooding.

4- The existing methods to asses lime dosage in soils are not adequate to predict neutralizing material needed in mine tailings, mainly because they do not have any buffering capacity.



Roger Guay, Ph.D

March 15th, 1994

AVANT-PROPOS

Le présent projet de recherche sur la simulation de l'inondation artificielle de résidus miniers oxydés a été réalisé dans les laboratoires des Drs Antoine Karam et Roger Guay respectivement chercheurs aux Départements des Sols (Agriculture) et de Microbiologie (Médecine) de l'Université Laval. Les travaux expérimentaux de microbiologie ont été effectués par M. Abdelali Et-Touil, étudiant gradué et ceux portant sur le chaulage par Mme Renée Potier, auxiliaire de recherche.

Nous tenons à remercier Messieurs Louis Bienvenu du Centre de Recherches Minérales du M.E.R. (Québec) et Serge Vézina de la Compagnie CAMBIOR pour leur collaboration. Ce projet de recherche a été exécuté dans le cadre du Programme de Neutralisation des Eaux de Drainage dans l'Environnement Minier (NEDEM).

LISTE DES FIGURES

	PAGE
Figure 1. Plan de localisation du site Solbec-Cupra	3
Figure 2. 2 A. Aspect actuel du parc à résidus miniers Solbec-Cupra, 2 B. Aspect de la surface des résidus miniers au site Solbec-Cupra	4
Figure 3. Diagramme des installations expérimentales au parc à résidus miniers Solbec-Cupra	25
Figure 4. Localisation de l'échantillonnage systématique pour la constitution d'un échantillon composite de résidus oxydés (périmètre de 150 m x 150 m)	26
Figure 5. Montage expérimental de simulation de l'ennoiement de résidus miniers non oxydés, 5 A. Colonnes 1, 2 et 3, 5 B. Vue rapprochée.	28
Figure 6. Schéma du montage expérimental et localisation des points de soutirage.	30
Figure 7. Evolution du pH de l'eau de recouvrement et interstitielle en fonction du temps lors de l'ennoiement artificiel des résidus miniers non oxydés (colonne témoin).	38
Figure 8. Evolution du pH de l'eau de recouvrement et interstitielle en fonction du temps lors de l'ennoiement artificiel des résidus miniers non oxydés recouverts de poussière de calcaire.	39
Figure 9. Evolution du pH de l'eau de recouvrement et interstitielle en fonction du temps lors de l'ennoiement artificiel des résidus miniers non oxydés recouverts de chaux (CaCO ₃).	40
Figure 10. Evolution du pH de l'eau de recouvrement et interstitielle en fonction du temps lors de l'ennoiement artificiel des résidus miniers oxydés (Colonne 4).	41
Figure 11. Evolution temporelle des valeurs "moyennes" du pH de l'eau interstitielle recueillie des points d'échantillonnage a), b), c), d) et e) de la colonne 4.	42

- Figure 12. Evolution de la numération bactérienne et du pH des échantillons d'eau interstitielle de la colonne chargée de résidus miniers non oxydés recouverts de chaux. 43**
- Figure 13. Influence du pH de l'eau interstitielle sur la viabilité des bactéries récupérées du point a) de la colonne contenant les résidus miniers non oxydés recouverts de chaux. 44**
- Figure 14. Variation de l'activité oxydatrice bactérienne sur l'ion ferreux en fonction du temps d'immersion des résidus non oxydés sous l'eau. 45**
- Figure 15. Influence du pH sur l'activité oxydatrice bactérienne. 46**
- Figure 16. Evaluation des cinétiques d'oxydation microbiologique du fer ferreux en fonction de la période du temps d'immersion des résidus miniers non oxydés sous l'eau. 47**
- Figure 17. Evolution de la numération bactérienne dans les échantillons d'eau surnageante et interstitielle prélevés aux divers points de soutirage de la colonne chargée des résidus miniers oxydés (Colonne 4). 48**

LISTE DES TABLEAUX

	PAGE
Tableau 1. Composition chimique (oxydes majeurs) de la poussière de calcaire utilisée	6
Tableau 2. Composition chimique de deux échantillons de résidus provenant du parc à résidus miniers Solbec-Cupra.	9
Tableau 3. Description des traitements ayant trait à l'étude de l'impact environnemental de l'application de chaux sur l'évolution de quelques paramètres chimiques de l'eau à l'inondation artificielle de deux échantillons de résidus miniers acides	46
Tableau 4. Valeurs moyennes des paramètres chimiques des eaux de recouvrement provenant de 6 échantillons de résidus miniers traités et non traités avec du CaCO ₃	48
Tableau 5. Valeurs d'acidité d'échange et de besoin en chaux (tonnes de CaCO ₃ pur/ha; 20 cm de profondeur) estimées par quelques méthodes analytiques	50
Tableau 6. Valeurs de pH d'un échantillon de résidus miniers provenant de la couche oxydée (5,75% S total) et d'un échantillon composite (résidus miniers oxydés + résidus miniers non oxydés; 17,82% S total), en fonction du temps d'incubation	53
Tableau 7. Description des traitements concernant l'essai de lixiviation	55
Tableau 8. Valeurs de pH et teneurs en fer dissous des eaux de percolation issues d'un échantillon composite (résidus miniers oxydés + résidus miniers non oxydés) traité avec du CaCO ₃ , en fonction du cycle de lixiviation	62

1. INTRODUCTION

1.1 MISE EN SITUATION DU PARC À REJETS MINIERS SOLBEC-CUPRA

Les mines Sullivan ont entrepris l'exploitation de la mine Solbec en 1962 et de la mine Cupra en 1965. Le lieu minier Solbec est situé dans la région administrative des cantons de l'Est (05) à 2 km au nord de Stratford-Centre et à 3 km à l'est du lac Aylmer (Figure 1), il occupe les lots 34, 35 et 36 du Rang 1 sud-ouest du Canton de Stratford. La mine a été exploitée pendant huit ans, soit de 1962 à 1970. Les minerais ont été extraits par la méthode souterraine de coupes et remblais sauf pour une petite quantité qui a été exploitée par une excavation à ciel ouvert de 1964 à 1965 (GERLED, 1985).

Les gisements sont composés de sulfures massifs dans des schistes à chlorite et des schistes à séricite. Les minéraux sulfureux sont la pyrite, la sphalérite, la chalcoppyrite et la galène. Lors de l'exploitation, quelques 400 000 tonnes de minerais ont été extraites et traitées pour les deux mines avec une production annuelle d'environ 40 000 tonnes de concentré. Des 90% du tonnage extrait chaque année, environ 2,5% étaient retournés sous terre comme remblai et quelques 2 600 000 tonnes de résidus ont été acheminées au parc à rejet (GERLED, 1985).

Les résidus miniers du site Solbec-Cupra possèdent une granulométrie fine (0.1 mm) et ont une apparence de sable fin, ce sont en fait des rejets de flottation. Actuellement, la surface du site (Figure 2) est caractérisée par la présence de résidus sulfurés oxydés dont l'épaisseur semble relativement variable, de quelques cm (1-5) à plus de 25 cm; les résidus oxydés ont une couleur variant du jaune à l'orange alors que les résidus non oxydés ont une couleur caractéristique gris-bleu. La surface des résidus est facilement ravinée par les pluies qui entraînent une partie des rejets oxydés et des métaux solubilisés et qui exposent des rejets intacts à l'altération.

2. PROBLÉMATIQUE

L'oxydation des minéraux sulfurés rejetés lors de l'exploitation de minerais de base contenant du cuivre, du cobalt, du nickel, du zinc et des minerais aurifères conduit à la formation de sulfates solubles et d'acide sulfurique. Les effluents des parcs à rejets deviennent alors des véhicules de drainage minier acide et leur charge en métaux lourds solubilisés excède les normes d'acceptabilité environnementale dans la plupart des cas.

FIGURE 1

Plan de localisation du site Solbec-Cupra

Source: Rapport du Groupe Conseil Roche Ltée, 1987

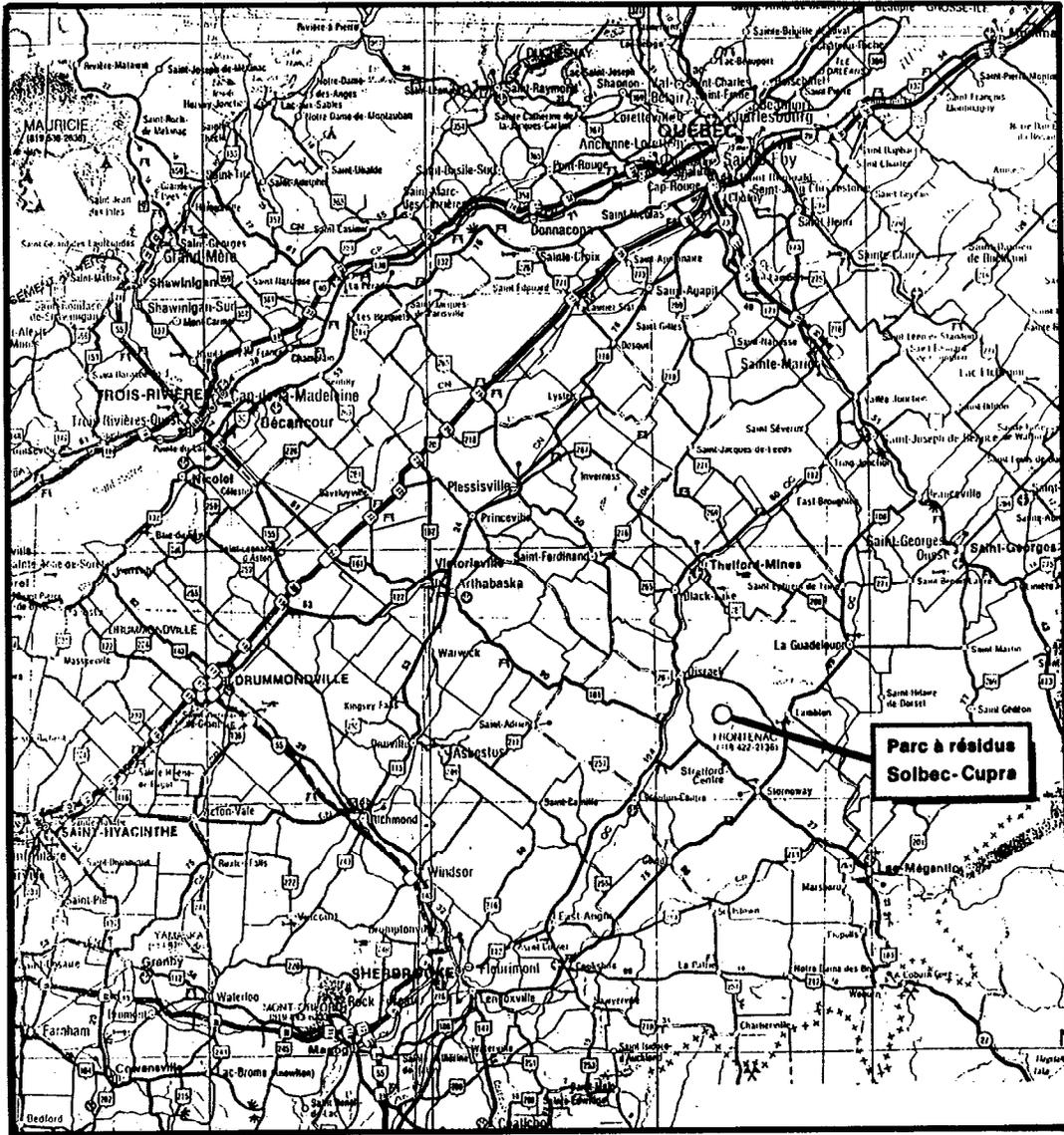
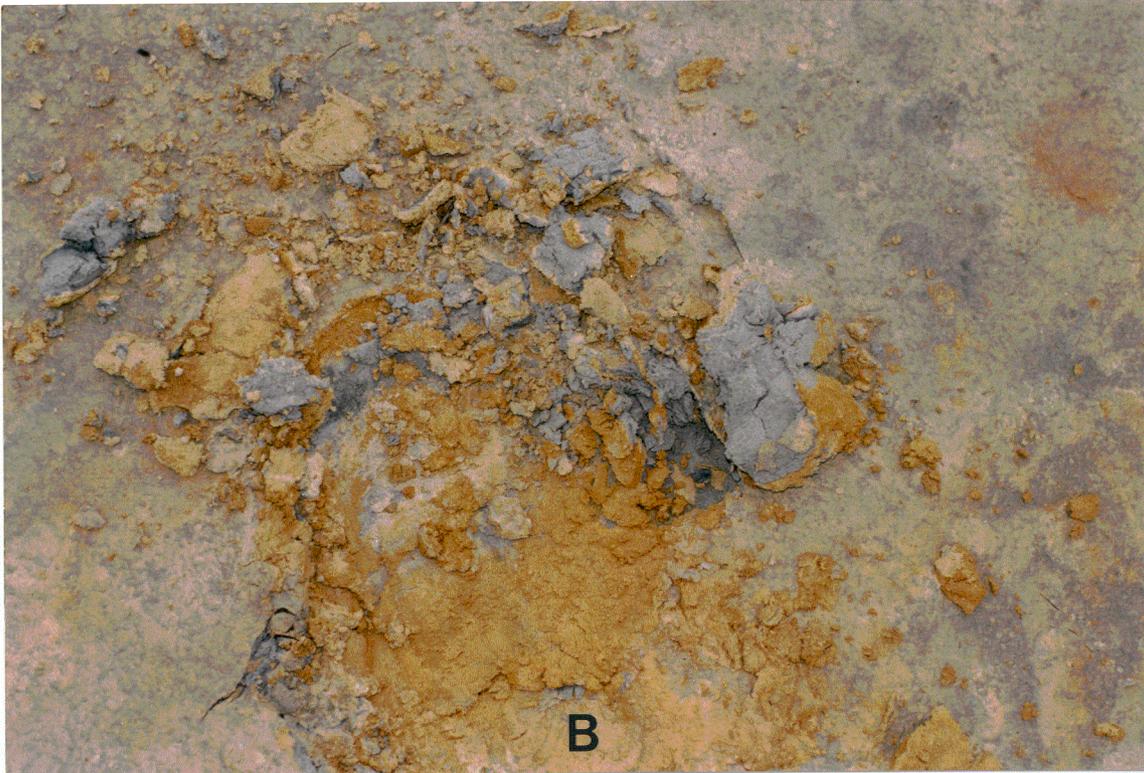
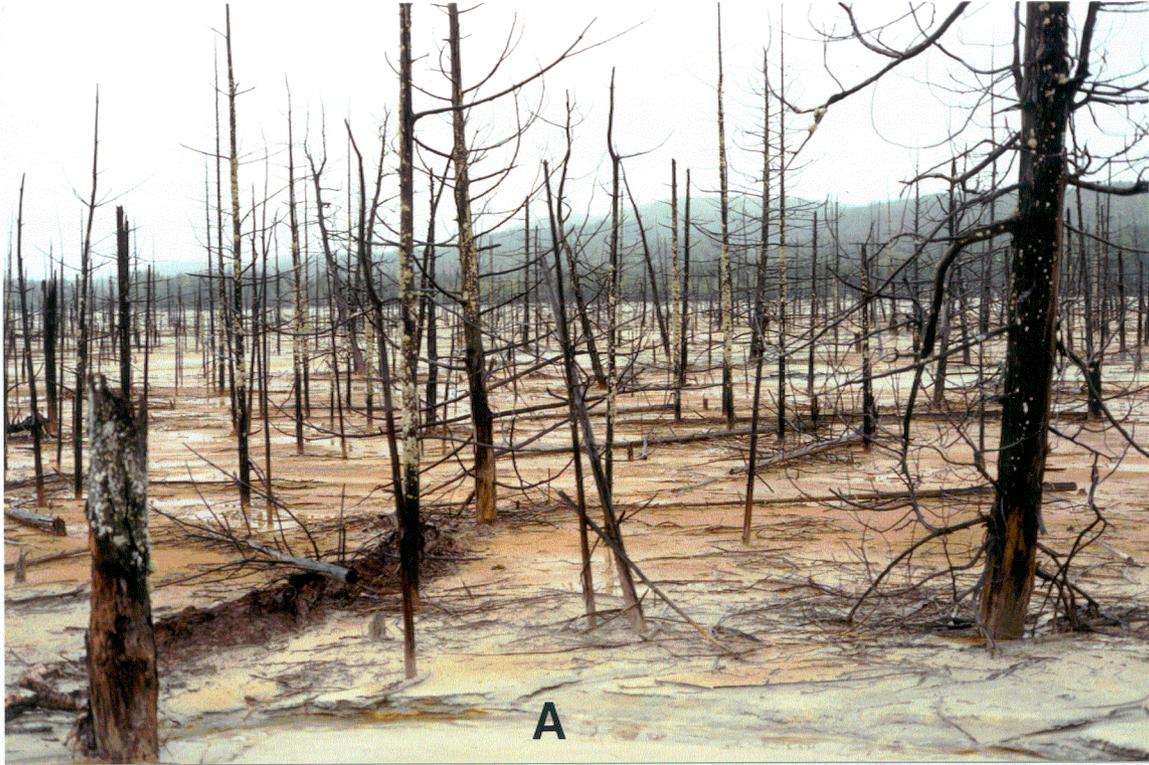


FIGURE 2

2 A. Aspect actuel du parc à résidus miniers Solbec-Cupra

2 B. Aspect de la surface des résidus miniers au site Solbec-Cupra



On reconnaît depuis plusieurs années que la participation de nombreux microorganismes permet de catalyser d'une manière très efficace l'action combinée de l'oxygène atmosphérique et des eaux de ruissellement dans le processus d'oxydation. Les bactéries oxydant les sulfures métalliques font partie des microorganismes autotrophes acidophiles, c'est-à-dire que ces bactéries tirent du CO₂ atmosphérique tout leur matériel constitutif (protéines, acides nucléiques, hydrates de carbone et acides gras) et leur énergie provient de l'oxydation des ions ferreux, des composés de valence réduite du soufre et du soufre élémentaire. Le pH optimal de croissance des *Thiobacillus ferrooxidans*, *T.thiooxidans* et *Leptospirillum ferrooxidans* se situe aux alentours de 2,0 et de plus, ce sont des bactéries mésophiles; elles se multiplient à des températures comprises entre 10°C et 30°C (Guay et coll., 1989).

Jusqu'à récemment, on considérait *T.ferrooxidans* comme un microorganisme aérobic strict mais il a été démontré que cette bactérie pouvait oxyder le soufre élémentaire produit lors de la lixiviation chimique de la pyrite par les ions ferriques en absence complète d'oxygène mais en utilisant les ions ferriques comme accepteurs des électrons arrachés au soufre; cette oxydation se traduisant par la production d'acide sulfurique (Pronk et coll., 1991; Sugio et coll., 1992; Guay et coll., 1992)

On retrouve de plus dans les environnements miniers d'autres bactéries qui en plus des propriétés décrites plus haut manifestent des caractéristiques de thermophilie assez poussées; elles se développent à des températures pouvant atteindre 60°C tout en oxydant le soufre, les sulfures et le fer ferreux à pH acide.

Il existe donc toute une flore microbienne associée à la production du drainage minier acide mais la viabilité et l'activité oxydatrice de ces microorganismes dépendent avant tout de la production d'acide et du maintien des conditions acides. Si l'acidité est neutralisée, il est plus que probable que l'activité microbiologique diminuera au point de disparaître complètement tant et aussi longtemps que les conditions de neutralité seront maintenues.

Par ailleurs, une étude, commandée par le Centre de recherches minérales et réalisée par le Groupe Conseil Roche Ltée, a permis de commenter les différentes techniques de restauration et revitalisation des résidus miniers sulfureux acides. L'étude avait aussi comme but l'identification des différentes solutions permettant d'enrayer l'acidification de l'effluent du parc à résidus des anciennes mines Solbec et Cupra. Selon la revue de littérature effectuée par le Groupe Conseil Roche Ltée (1987), celui-ci a émis les commentaires suivants concernant l'inondation des parcs à résidus:

- 1- "il n'est pas sûr que l'inondation aurait un effet bénéfique dans le cas d'un terril acide abandonné depuis plusieurs années et dont la surface est oxydée" (pp 64-65 du rapport Roche, (1987)).
- 2- "les avis sont partagés quant au succès éventuel d'une telle solution"; "certains auteurs proposent cette solution sans toutefois en assurer le succès, alors que d'autres soutiennent que toute condition environnementale donnant lieu à la formation d'un étang favorisera la production de *Thiobacillus ferrooxidans* et donc accélèrera l'oxydation des résidus" (p. 65 du rapport Roche (1987)).
- 3- "toutes les hypothèses sont ouvertes quant au niveau d'acidité à prévoir, quant à la durée de l'épisode acide, quant aux possibilités d'intervention pour neutraliser l'eau et précipiter les métaux et quant à la profondeur minimale requise pour que la diffusion de l'oxygène soit suffisamment faible pour inhiber le développement des bactéries" (p. 66 du rapport Roche (1987)).
- 4- "le succès de l'inondation demeure encore hypothétique et cette solution devrait être expérimentée avant d'être adoptée" (p. 179 du rapport Roche (1987)).
- 5- "la solution qui apparaît la plus souhaitable pour le parc Solbec/Cupra, en autant que son efficacité puisse être assurée, est l'inondation complète des résidus" (p. 180 du rapport Roche (1987)).

Au cours de l'année 1989, le C.R.M. a réalisé une simulation de l'inondation des résidus du parc Solbec-Cupra en chantier et en laboratoire pour vérifier l'efficacité de la solution d'inondation complète des résidus. En chantier, la simulation consistait à maintenir un niveau d'eau constant au-dessus des résidus et de prélever périodiquement l'eau contenue à différents horizons, à partir de piézomètres enfoncés. Le suivi en laboratoire reproduisait le phénomène observé en contrôlant les paramètres de température, d'évaporation et de percolation. Les résultats obtenus (Marcoux, 1990) ont montré qu'au cours des quatre (4) mois de suivi, l'acidification s'est poursuivie dans un des bassins de 1,2 mètre de diamètre, malgré un recouvrement constant de 50 cm d'eau ayant un pH de 7,7 - 8,0. Marcoux (1990) concluait que les résidus oxydés de surface avaient un fort potentiel acidifiant et qu'un recouvrement d'eau (pH 7,7) maintenu constant à 0,5 mètre n'a pas arrêté la réaction d'acidification de l'eau interstitielle dans la couche oxydée des résidus miniers.

Les résultats expérimentaux obtenus au site de Fault Lake (Falconbridge, Ontario) à l'aide d'essais en colonnes sur le terrain et avec des résidus partiellement oxydés ont montré une détérioration de la qualité de l'eau, soit une augmentation des concentrations en métaux lourds et en sulfates, et une

acidification lente avec le temps (Dave et al. 1991). De plus, des essais en colonnes (lysimètres sans percolation) effectués en laboratoire aux Etats-Unis, sur des résidus sulfureux oxydés auraient montré une dégradation de la qualité de l'eau surnageante (au-dessus des résidus miniers).

La revue de la littérature permet d'observer que les recettes universelles n'existent pas et que seules des études locales permettent de trouver des pratiques que l'on doit même changer avec le temps (Peters, 1978: cité par Roche (1987)). Plusieurs résultats de recherche suggèrent que la déposition en milieu subaquatique de résidus sulfureux oxydés pourrait ne pas freiner la production de drainage minier acide (Monterval, 1991), d'où la pertinence du chaulage des résidus miniers conjointement avec l'ennoisement.

Toutefois, l'évaluation du besoin en chaux, telle que proposée dans la littérature de la science des sols agricoles, n'a pas été calibrée pour les rejets miniers sulfureux acides. Compte tenu que le parc à résidus Solbec-Cupra devrait être consacré à la recherche, en vue de mettre au point des techniques permettant de résoudre les problèmes causés par les parcs à résidus dans l'ensemble de la province (le Groupe Conseil Roche Ltée, 1987, p. 183), il s'avère essentiel d'entreprendre d'autres essais expérimentaux pour s'assurer que l'investissement consenti pour le parc Solbec-Cupra portera fruit (le Groupe Conseil Roche Ltée, 1987, p. 181).

3. REVUE DE LA LITTÉRATURE

3.1 INTRODUCTION

3.1.1 ALTÉRATION DES REJETS MINIERS SULFURÉS ACIDES

Durant la vie de l'exploitation minière et après la cessation de la production, les rejets miniers déposés dans la zone de confinement sont exposés aux processus d'altération (Bronowski, 1989). Le terme altération désigne toute transformation contribuant à modifier la nature chimique ou minéralogique des minéraux et des roches. Les processus d'altération qui mettent en oeuvre des actions physiques, chimiques et microbiologiques contribuent à la libération et à la mobilisation de contaminants.

Les processus d'altération sont régis par plusieurs facteurs tels la pluviométrie, la température, le cycle de sécheresse et d'humectation, le gel et le dégel, la submersion, la neige, la minéralogie, la concentration de l'oxygène dissous, la géochimie (Eh, pH, etc.) et la présence des bactéries.

L'action de l'eau est l'élément le plus fondamental de l'altération des minéraux et des roches. Les interactions chimiques des minéraux avec l'eau qui s'écoule à travers les rejets miniers donnent naissance à différents types de réactions de précipitation, de dissolution et de sorption (Bronowski, 1989).

La zone d'altération des rejets miniers est contrôlée par les quantités d'eau et d'oxygène. Les conditions optimales d'oxydation des rejets miniers se présentent généralement au-dessus de la zone saturée dans le matériel humide (Bronowski, 1989). L'oxydation des rejets miniers peut également prendre place dans des sites en dessous de la nappe phréatique (Rose et al., 1979). D'autre part, les microorganismes contribuent largement aux processus d'altération chimique des minéraux sulfurés (Andrews, 1989).

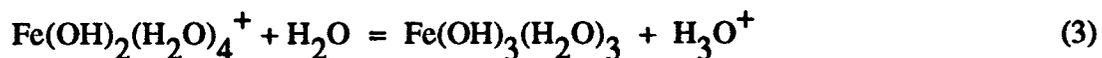
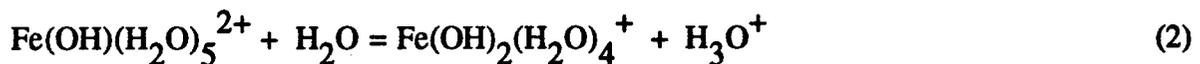
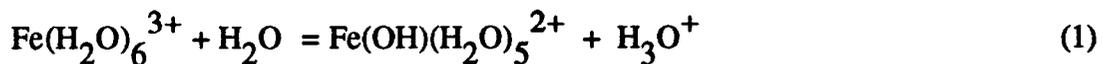
Les principaux facteurs chimiques d'altération des minéraux sont: l'hydrolyse, l'oxydation-réduction, l'échange ionique et la sorption, et les réactions de nature organique.

3.1.2 ACTION DE L'EAU

L'eau exerce des actions de nature différente, telles une action de solubilisation, une action hydratante et une action catalytique. Les propriétés uniques de l'eau sont dues à sa structure moléculaire et à sa capacité de former des liaisons hydrogène (Arms & Camp, 1987). Comme l'eau est polaire, un solvant donneur (une bonne base Lewis) et protique, elle peut dissoudre des composés polaires (Loudon, 1988). L'action hydrolytique de l'eau est due à la dissociation partielle de l'eau en ions hydrogène (H^+) et en ions hydroxyle (OH^-). Les réactions d'hydrolyse des minéraux impliquent la libération ou la consommation d'ions hydrogène ou hydroxyle. Le processus de dissolution des minéraux est régi par la composition de l'eau capillaire et par le type de minéral (Bronowski, 1989).

Les produits d'altération des minéraux peuvent se regrouper en quatre catégories (Brownlow, 1979): 1) constituants solubles éliminés du site d'altération. L'action hydrolytique de l'eau sur les minéraux conduit à la libération des ions sodium, potassium, calcium, magnésium, bicarbonate, chlorure et sulfate. Les éléments qui sont éliminés rapidement durant l'altération sont le sodium, le calcium et le magnésium tandis que le potassium est moins mobile suivi du silicium, du fer et de l'aluminium. 2) Minéraux primaires résiduels, résistants aux réactions d'altération tels le quartz, l'ilménite, la magnétite, le rutile, le zircon et la tourmaline. 3) Minéraux nouveaux stables tels la montmorillonite, la chlorite, la kaolinite, l'illite, l'hématite, la goethite, la gibbsite, la boehmite et la silice amorphe. 4) Composés organiques issus de la décomposition de la matière organique tels les substances humiques et les acides organiques.

Les phénomènes d'hydrolyse affectent les ions Fe(III) et Al(III) des minéraux. L'intensité des processus d'hydrolyse des ions demeure largement fonction du pH. Les réactions d'hydrolyse (déprotonation) du Fe(III) s'écrivent comme suit (Bohn et al., 1979):

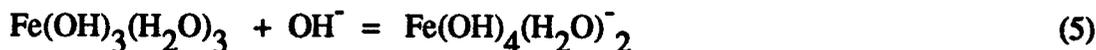


L'espèce $Fe(OH)_3(H_2O)_3$ peut perdre quatre autres molécules d'eau et précipiter sous forme de $FeOOH$. Le fer est également capable de s'hydrolyser en milieu alcalin. L'hydroxyde de fer peut se dissoudre selon l'une ou l'autre des réactions suivantes:

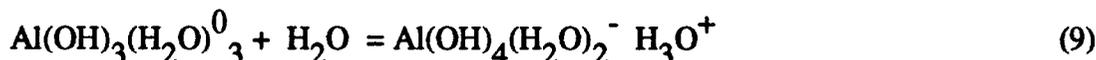
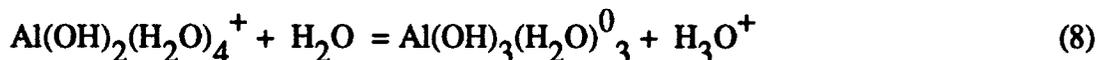
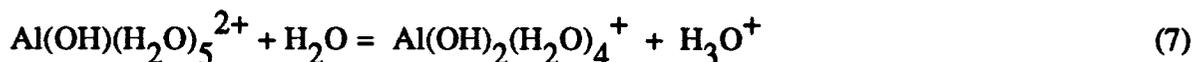
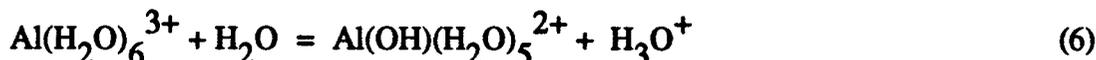
1) Production d'une mole de H^+ :



2) Consommation d'une mole de OH^- :



Ainsi, la solubilité du Fe(III) augmente à des valeurs de pH supérieures à 8,5 (Bohn et al., 1979). Les réactions d'hydrolyse de l'aluminium ressemblent à celles du fer (III) mais l'Al (III) est moins acide. Les réactions d'hydrolyse de l'Al (III) s'écrivent comme suit (Bohn et al., 1979):



La perte du premier H^+ de l'espèce $\text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ a lieu à pH 5.

3.1.3 ACTION DU GAZ CARBONIQUE (CO_2)

Le gaz carbonique est toujours présent dans les eaux naturelles et dans l'atmosphère des rejets miniers. L'action du CO_2 présent dans l'eau s'exerce principalement dans l'altération de certains minéraux ainsi que dans la solubilisation des carbonates (Bronowski, 1989). La dissolution du gaz carbonique dans l'eau produit des ions hydrogène. Cette dissolution engendré les réactions suivantes:



3.1.4 ACTION DE L'OXYGÈNE

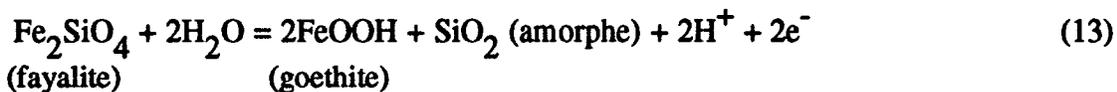
Quand le milieu est oxydant, l'oxygène dissous dans l'eau du drainage minier ou celui à l'état gazeux dans les rejets miniers provoque des processus d'altération par oxydation. Les réactions

d'oxydation accompagnent souvent les réactions d'hydrolyse. Par contre, lorsque le milieu devient réducteur en raison de l'excès d'eau, ce sont les réactions de réduction qui se déroulent.

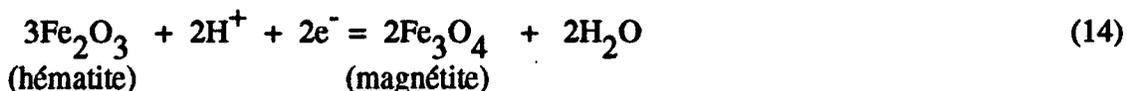
Les réactions chimiques mettant en présence un réducteur et un oxydant et conduisant à des transferts d'électrons sont désignées sous le nom de réactions d'oxydo-réduction. L'oxydation d'un élément correspond à une perte d'électrons de cet élément. Par exemple, le fer dans les rejets miniers peut passer de la valence 2 à la valence 3: $\text{Fe}^{2+} - e^- = \text{Fe}^{3+}$, et le soufre peut passer de la valence -2 à la valence 0: $\text{S}^{2-} - e^- = \text{S}^0$. Inversement, la réaction de réduction correspond à un gain d'électrons. Le potentiel rédox ou Eh est une mesure de la tendance réductrice ou oxydante d'une solution et la réaction est régie par le pH (Bronowski, 1989). Ainsi, les diagrammes Eh-pH d'un système permettent d'évaluer les paramètres régissant la solubilité ou la précipitation des ions. L'altération des sulfures est de nature électro-chimique et peut être décrite par le diagramme Eh-pH (Chomyn, 1981). La réaction est également catalysée par des bactéries et des enzymes (Freeze et Cherry, 1979).

3.1.5 RELATIONS Eh-pH

La connaissance des potentiels rédox des environnements est pertinente pour l'évaluation de la mobilité des éléments, surtout ceux qui possèdent plus d'un état d'oxydation. Par exemple, la mobilité du fer est grandement influencée par la valeur du Eh qui prévaut dans le milieu (Bronowski, 1989). Dans un environnement superficiel fortement acide ayant une valeur de Eh de +700 mV, le fer ferrique est réduit en fer ferreux. La valeur de Eh dans un environnement de surface peut varier entre +700 mV et -500 mV (Garrels et Christ, 1965). Les valeurs de Eh des eaux de surface et souterraines contenant de l'oxygène libre peuvent varier de +150 à +700 mV à une profondeur sous de la zone d'altération. Ces eaux souterraines circulantes sont caractérisées par l'absence d'oxygène libre. Dans cet environnement, l'oxygène ne contrôle pas longtemps les conditions rédox. On considère que la valeur du Eh des eaux souterraines qui circulent librement est contrôlée par la relation d'équilibre qui s'établit avec les minéraux riches en fer présent à l'intérieur des groupes de silicates, d'oxydes, de carbonates et de sulfures (Bronowski, 1989). Parmi les silicates, les olivines riches en fer (fayalite) sont réactives dans les réactions d'oxydation et forment de la goethite comme suit:



L'hématite qui se présente le plus fréquemment dans les roches ignées et métamorphiques (plus souvent que la fayalite) est réduite en magnétite comme suit (Bronowski, 1989):



La présence de l'hématite dans les roches non altérées confère aux eaux profondes qui sont en contact avec elles des valeurs de Eh atteignant la limite la plus basse. La limite supérieure de l'environnement d'altération est celui qui est en contact avec l'air tandis que la limite inférieure est considérée être la nappe aquifère.

En présence de matière organique, les conditions qui prévalent (valeurs de pH et de Eh basses) peuvent résulter en une solubilisation accrue du fer, du manganèse et d'autres éléments (Levinson, 1980). Sous de telles conditions, ces métaux seraient lessivés et transportés vers des régions où la valeur Eh-pH permettrait leur précipitation ou leur adsorption sur des argiles. Les valeurs de Eh-pH varient en fonction de la saison de l'année et de la quantité d'eau dans le sol (Levinson, 1980).

Dans la zone proche de la nappe aquifère les sulfures s'altèrent ou se décomposent pour former des limonites (Blain et Andrew, 1977), plus ou moins mêlées d'argile et de quartz (Levinson, 1980). Le terme limonite ne désigne pas une espèce minérale, mais un complexe de composition variable, formé essentiellement d'oxydes de fer colloïdaux amorphes ou de cristaux de goethite finement subdivisés. Elle comprend également de quantités moindres de silice, d'hématite et de jarosite (Blain et Andrew, 1977). Dans une zone d'oxydation, les limonites ou hématites brunes sont très répandues (Bellair & Pomerol, 1965).

Au-dessus de la nappe aquifère où les sulfures ont été transformés en oxydes, l'environnement est ordinairement caractérisé par une valeur de Eh élevée et une valeur de pH modérée (Bronowski, 1989). De plus, le sulfure métallique originel est oxydé en sulfate. Le fer libéré par le processus d'altération est précipité sous forme de goethite.

Les agents d'altération atmosphériques (l'oxygène dissous dans l'eau, le gaz carbonique et les espèces ioniques) présents dans une zone d'altération proche de la surface provoquent fréquemment des modifications chimiques, en général des oxydations. Dans cette zone d'altération, les minerais sulfurés sont instables et se transforment en sulfures secondaires plus stables et en divers assemblages de minéraux à base d'oxydes. La force d'altération des agents d'altération atmosphériques diminue avec l'augmentation de la profondeur en-dessous de la surface du sol (Blain et Andrew, 1977). Dans la zone d'altération où les sulfures ont été oxydés en sulfates, la valeur intrinsèque du rapport cation métallique/soufre est rompue et les métaux libérés sont soit dissous dans les eaux souterraines co-existantes soit précipités sous forme de minéraux d'oxydes. Une quantité substantielle de fer peut précipiter au-dessus de la nappe aquifère sous forme de goethite et d'hématite (Bronowski, 1989).

L'environnement d'altération caractérisé par la disponibilité et le comportement des agents d'altération est un environnement complexe. Plusieurs facteurs régissent l'environnement d'altération, à savoir la géomorphologie (le drainage, la morphologie du terrain), le mouvement de l'eau souterraine, la

géologie (la nature chimique et physique des minerais et des roches) et le climat (la température et les précipitations).

3.2. LE BESOIN EN CHAUX DES SOLS ET DES RÉSIDUS MINIERES

Les physico-chimistes des sols agricoles distinguent généralement deux sortes d'acidité du sol, l'acidité réelle ou actuelle et l'acidité totale ou potentielle (ou encore de titration). L'acidité actuelle exprime la quantité d'ions H^+ existant dans le milieu et provenant de la dissociation ionique des molécules à valence acide: elle est symbolisée par le pH. L'acidité totale ou de titration correspond quant à elle, à la quantité totale des ions hydrogène remplaçables par un métal et existant dans le milieu.

La méthode classique de mesure du pH de la suspension aqueuse d'un sol agricole acide inclue l'acidité active, c'est-à-dire la concentration des ions hydrogène libres (ions H^+ dissous) dans la suspension de sol. Cette mesure de pH ne tient toutefois pas compte de l'acidité totale, en particulier des ions hydrogène accompagnant les molécules absorbantes qui se dissocient progressivement au fur et à mesure de la titration. La mesure du pH du sol ne constitue pas un bon indicateur du besoin en chaux des sols acides car la proportion de H ionisée est une fraction relativement petite de la quantité d'acide totale présente (McLean, 1982). Toutefois, la mesure du pH peut nous renseigner entre autres sur les besoins en chaux du sol.

Le besoin en chaux d'un sol agricole se définit pour sa part comme la quantité de chaux nécessaire à appliquer au sol pour augmenter son pH acide à une valeur favorisant la croissance d'une culture végétale donnée (McLean, 1982). Ce besoin varie entre autres selon les exigences de chaque espèce végétale et dépend des propriétés physico-chimiques du sol agricole. L'argile contribue pour beaucoup au pouvoir tampon du sol (Bohn et al., 1979). Cependant, les contributions du pH, de l'aluminium, de l'acidité échangeable et de la matière organique au besoin en chaux du sol sont autant importantes que celles de l'argile (Beck et al., 1980; Bohn et al., 1979; Foth & Turk, 1973).

Depuis longtemps, plusieurs laboratoires d'analyse chimique de rejets miniers appliquent les mêmes méthodes analytiques de détermination des besoins en chaux agricoles aux rejets miniers acides alors que ces dernières n'ont pas été calibrées pour les résidus miniers acides pauvres en matière organique et en minéraux argileux.

3.2.1 LE BESOIN EN CHAUX

3.2.1.1 ACIDITÉ ET POUVOIR TAMPON DUSOL

L'acidité du sol résulte généralement d'un manque de cations métalliques adsorbés générateurs de base, en l'occurrence le calcium et le magnésium. La quantité de cations échangeables dits basiques contrôle le taux de saturation en bases et par là détermine indirectement le pH du sol.

Le besoin en chaux, étant une mesure de l'acidité totale d'un sol à l'intérieur d'un interval de pH donné, définit la quantité de chaux requise pour rehausser la valeur du pH du sol initiale à une valeur plus élevée (Beck et al., 1980). L'acidité neutralisée par la chaux peut provenir des ions hydrogène dans la solution, des ions hydrogène adsorbés sur les charges négatives des constituants du sol ou des ions aluminium dans la solution ou adsorbés par le sol (Beck & Hassett, 1980). À des valeurs de pH < 4, les ions Fe^{3+} consomment des OH^- pour la neutralisation de l'acidité (McLean, 1982).

Certains sols ont la capacité de s'opposer aux variations de pH dues à la présence ou à la disparition des ions H^+ ou OH^- . Le pouvoir tampon des sols à l'égard des acides s'explique par l'existence dans le sol de charges positives facilement disponibles telles que les cations adsorbés "basiques" et les colloïdes électropositifs. Par contre, le pouvoir tampon des sols à l'égard des bases est dû aux colloïdes électronégatifs. Les sols sableux qui possèdent une capacité d'échange cationique (CEC) faible contiennent peu de cations "basiques" et par conséquent sont très peu tamponnés. Par contre, les sols argileux et argilo-humiques qui ont une CEC élevée sont bien tamponnés.

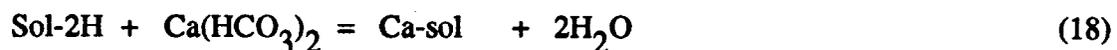
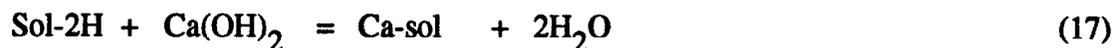
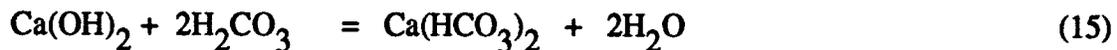
Il s'ensuit que le pouvoir tampon du sol est directement proportionnel aux quantités de chaux nécessaires pour produire un changement déterminé de pH (Beck et al., 1980).

3.2.1.2 MATÉRIAUX DE CHAULAGE ET RÉACTIONS DANS LE SOL

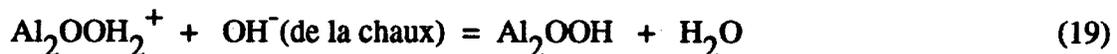
Les matériaux de chaulage les plus communément utilisés pour neutraliser l'acidité des sols sont: 1) les composés de calcium et de magnésium, tels que les oxydes et les hydroxydes et 2) les sels de calcium et de magnésium d'acides faibles, tels que les carbonates. Tous ces composés sont parfois appelés "chaux agricoles" et contiennent une teneur en calcium et en magnésium très variable. Parmi la catégorie des carbonates de chaux commerciaux, c'est la pierre à chaux qui est la plus utilisée. Les pierres à chaux contiennent principalement un ou deux composés essentiels, soit la calcite (CaCO_3) et la dolomie [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]. Dépendamment de la proportion de ces deux composés essentiels, les pierres à chaux seront qualifiées de pierres à chaux calcique (peu ou pas de magnésium), de pierre à chaux dolomitique et de dolomie. De façon générale, la pierre à chaux dolomitique se décompose plus lentement que la pierre à chaux calcitique dans le sol.

Les composés de chaux ajoutés au sol acide subissent en premier lieu une dissolution sous l'influence de la pression partielle variable du CO_2 (Bradfield, 1941) tendent à former davantage de bicarbonate.

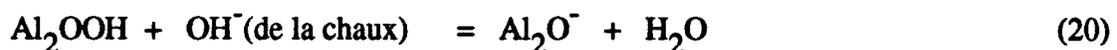
Les réactions de production de bicarbonate et de neutralisation de l'acidité produite par un sol minéral agricole peuvent être représentées comme suit (van Lierop, 1980):



La charge positive des oxydes "acides" de la taille des argiles qui est entièrement dépendante du pH réagit avec la chaux pour former un oxyde dont la surface est neutre comme suit (Foth & Turk, 1973):



En présence d'un excès de chaux, il y aura davantage de déprotonation:



La charge dépendante du pH sur les constituants minéraux du sol est due largement aux oxydes et oxydes hydratés de fer, d'aluminium et de silicium. Les surfaces de tels oxydes contiennent des ions qui ne sont pas complètement coordonnés, ce qui confère à ces surfaces une charge électrique (Parks, 1967). Si les oxydes sont placés en milieu aqueux, ces charges seront équilibrées via la chimisorption de l'eau pour former des surfaces hydroxylées (Parks, 1967). La charge peut développer sur les surfaces hydroxylées des groupements OH⁻ via la dissociation amphotère ou l'adsorption des ions H⁺ ou OH⁻. Les groupements OH⁻ sur les surfaces d'oxydes métalliques (Me) peuvent perdre ou gagner des protons en fonction du pH du milieu (Parfitt, 1978; Mott, 1981) comme suit:



La valeur du point de charge zéro se rapproche de 7 pour les divers oxydes de fer purs (Parks; Borggaard, 1983). Toutefois, la présence de minéraux argileux de charge négative permanente ainsi que d'espèces anioniques adsorbées spécifiquement sur la surface des oxydes contribue à abaisser le point de charge zéro légèrement en-dessous de 7 (Sakurai et al., 1989).

3.2.1.3 SOLUBILITÉ ET TAUX DE DISSOLUTION DES CARBONATES.

Le calcaire se dissout sous forme de bicarbonate instable. Le calcaire est moins soluble à chaud qu'à froid, par suite du départ de gaz carbonique (Bellair & Pomerol, 1965). La solubilité du calcaire est maximum à 0°C. Toutefois, certaines circulations d'eau souterraines sous pression contiennent une teneur plus élevée en gaz carbonique, ce qui augmente le pouvoir de dissolution du calcaire. La calcite qui est très peu soluble dans l'eau pure, elle est par ailleurs soluble dans l'eau chargée de gaz carbonique à cause de la formation de bicarbonate de calcium. Les taux de dissolution de la calcite sont fortement contrôlés par la pression partielle du CO₂ (pCO₂). Le gaz carbonique permet le départ facile des bases sous forme de carbonates ou de bicarbonates solubles. Tout facteur qui provoque le départ de l'un ou de l'autre, du gaz carbonique ou de l'eau liquide conduit indirectement à la précipitation de calcite. Le départ du gaz carbonique est favorisée par une élévation de température, une diminution de pression, une absorption par les plantes vertes et une augmentation de pH.

D'autre part, la présence de gypse et d'autres sels de sulfates influence le taux de dissolution de la calcite principalement par l'effet de l'ion commun. La solubilité des carbonates est également influencée par la présence d'autres types de sels en raison de l'augmentation de la force ionique de la solution ce qui modifie la valeur des coefficients d'activité des ions HCO₃⁻ et Ca²⁺ (Sposito, 1989).

Plusieurs chercheurs ont essayé de décrire la solubilité des carbonates dans les sols pour le système $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Drever (1982) a utilisé la méthode décrite par Garrels et Christ (1965) pour exprimer la molalité (m) du Ca en fonction du pCO_2 , comme suit :

$$m^3\text{Ca}^{2+} = \text{pCO}_2 [K_1 K_c K_{\text{CO}_2} / 4K_2 a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{HCO}_3^-}] \quad (24)$$

où K_1 , K_c , K_2 et K_{CO_2} sont les constantes de dissociation dans le système carbonate, et $a_{\text{Ca}^{2+}}$ et $a_{\text{HCO}_3^-}$ sont les coefficients d'activité du Ca^{2+} et du HCO_3^- . Cette équation décrit la solubilité des carbonates lorsque la dissolution des carbonates a lieu dans un système ouvert par rapport au CO_2 . Le phénomène de dissolution de la calcite est un phénomène de surface et suit la vitesse de dissolution selon une relation d'ordre zéro (Sposito, 1989).

3.2.1.4 MÉTHODES DE DÉTERMINATION DU BESOIN EN CHAUX DES SOLS

La littérature de la science du sol contient plusieurs méthodes de détermination du besoin en chaux des sols acides. Compte tenu du fait que les diverses formes d'acidité dans le sol réagissent séquentiellement au fur et à mesure que le pH augmente, il s'ensuit que les différentes méthodes de détermination du besoin en chaux pourraient varier quant à l'étendue de la réaction avec ces formes d'acidité (McLean, 1982).

Pionke et al. (1968) a établi un ordre d'importance quant aux propriétés du sol contribuant au besoin en chaux: charges dépendantes du pH en provenance de la matière organique > ions hydroxy-Al acides (ions non échangeables) > ions Al^{3+} échangeables > charges dépendantes du pH provenant des minéraux argileux. Durant la réaction de chaulage, les diverses formes de cations "acides" seraient neutralisées séquentiellement suivant l'ordre suivant: H^+ , Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, et autres H dépendants du pH (McLean, 1982).

Les méthodes classiques de détermination, en laboratoire, du besoin en chaux des sols agricoles acides impliquent des incubations sol-chaux, des titrations base-sol et des équilibres solution tampon-sol (McLean, 1982).

La méthode d'incubation consiste à ajouter des quantités croissantes de chaux (CaCO_3) au sol, le mélange est ainsi laissé reposer à l'humidité du sol (capacité au champ) pendant plusieurs mois. Après la période d'incubation, on effectue la mesure du pH. Le besoin en chaux est estimé à partir d'une courbe où on porte en abscisses les quantités de chaux appliquées et en ordonnées les valeurs de pH successifs.

La méthode de titrage base-sol communément appelée méthode de la courbe du pouvoir tampon du sol, consiste à déterminer par voie électrométrique les valeurs du pH de la suspension à la suite d'additions croissantes d'une solution d'hydroxyde de calcium titrée à un poids donné de sol. Pour tracer la courbe de saturation, on porte en abscisse les quantités d'hydroxyde de calcium (milliéquivalents) et en ordonnée les valeurs de pH successifs. Le point où cette courbe coupe l'horizontale $\text{pH}=7,0$ fournit la quantité de chaux exprimée en méq. de chaux hydratée permettant de corriger l'acidité du sol dans les conditions expérimentales adoptées.

Les méthodes utilisant des solutions tampon consistent dans un premier temps à mesurer le pH à l'eau du sol puis dans un second temps à extraire les ions H^+ échangeables du sol à l'aide d'une solution tamponnée. L'acidité échangeable est ensuite déterminée par mesure de la diminution du pH de la solution tampon. Le changement du pH de la solution tampon devrait varier linéairement avec la quantité d'acide provenant du sol en contact avec la solution tampon. Les solutions tampon les plus connues sont celles de: Shoemaker et al. (1962), McLean et al. (1978), Yuan (1974, 1976), Adams et Evans (1962), Mehlich (1976), Peech (1965) et Woodruff (1948).

Parmi les méthodes les plus utilisées, nous retrouvons les méthodes suivantes: 1) La méthode SMP, simple tampon (Shoemaker et al. 1961). Cette méthode utilise une solution tampon composée d'un mélange de para-nitrophénol, de triéthanolamine, d'acétate de calcium, de chromate de potassium, de chlorure de calcium, ajustée, à pH 7,5. 2) La méthode de SMP, double tampon (McLean, 1978). Les solutions tampon sont les mêmes que celles de la méthode SMP simple tampon mais les valeurs de pH des deux solutions tampon sont ajustées à 7,5 et 6,0, respectivement. 3) La méthode de Yuan, double tampon (Yuan, 1974, 1976) utilise deux solutions tampon composées de Tris, d'imidizol, de pyridine, de chromate de potassium et de chlorure de potassium, ajustées aux valeurs de pH 7 et 6. 4) La méthode de Woodruff, simple tampon (Woodruff, 1948). Cette méthode utilise une solution tampon composée de para-nitrophénol, d'oxyde de magnésium et d'acétate de calcium, ajustée à pH 7,0.

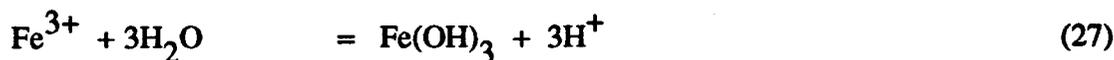
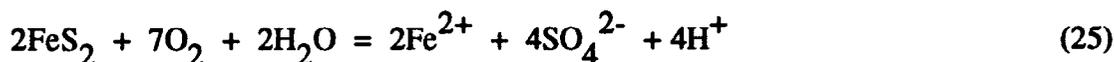
3.2.1.5 MÉTHODES DE DÉTERMINATION DU BESOIN EN CHAUX DES REJETS MINIERES ACIDES

Depuis longtemps, les chercheurs scientifiques appliquent les mêmes méthodes analytiques de détermination des besoins en chaux des sols agricoles aux rejets miniers acides. La détermination de la quantité de chaux requise pour neutraliser l'acidité de rejets miniers acides n'est pas une tâche facile (Michalovic & Fisher, 1984). Les méthodes de détermination en laboratoire du besoin en chaux des rejets miniers acides incluent des titrages base-rejets miniers, des équilibrages solution tampon-rejets miniers et des déterminations du potentiel d'acidité totale des rejets miniers.

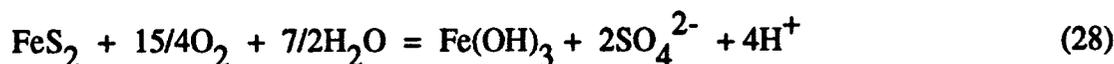
Les méthodes utilisant des solutions tampon sous-estiment la quantité de chaux nécessaire pour neutraliser l'acidité résultant de l'oxydation des minéraux sulfurés (Cescas et al., 1990). Il est à noter que ces méthodes n'ont pas été développées ou calibrées pour des situations où l'oxydation des sulfures contribue substantiellement à la production d'acide.

La méthode de titrage des rejets miniers par l'ajout de quantités croissantes de chaux et mesure de pH de la suspension après des périodes variant environ de 3 à 6 mois est considérée trop longue. Toutefois, la méthode de titrage avec une période d'équilibrage longue permet de tenir compte du potentiel d'acidité totale des rejets miniers acides.

Certains chercheurs ont utilisé une approche stoechiométrique (Smith et al., 1974) pour estimer le besoin en chaux des rejets miniers acides. Cette approche est basée sur les trois réactions classiques de production d'acide par la pyrite. Ces équations sont (Ahmad, 1974):



La réaction synthèse s'écrit comme suit:



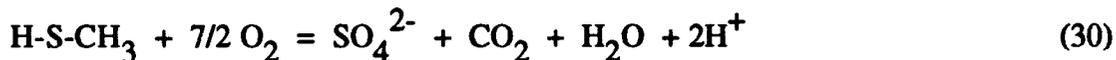
La relation stoechiométrique indique qu'une mole de soufre produit 4 moles de H^+ . Plusieurs laboratoires d'analyse préconisent cette approche pour convertir les résultats analytiques du soufre total en valeur de besoin en chaux des rejets miniers acides.

Cescas et al. (1990) ont utilisé une approche théorique de détermination du besoin en chaux de rejets miniers acides. Cette méthode est basée sur le dosage du soufre total de l'échantillon de résidus miniers en supposant que tout le soufre sera transformé à un moment donné en acide sulfurique par les processus d'oxydation selon l'équation suivante:



Pour un contenu moyen en soufre total de 10,67%, un pH initial de 2,55 et sur une base de 15 cm de profondeur, le besoin en chaux se chiffrait à 550 Mg de CaCO₃ pur par hectare comparativement à 51,9 Mg/ha estimés à partir de la méthode de SMP, simple tampon (Shoemaker et al. 1961).

L'approche stoechiométrique de détermination du besoin en chaux ne tient pas compte: 1) de la capacité neutralisante ou du pouvoir tampon de certains minéraux présents dans les rejets miniers et 2) de certains types de production d'acide dans les rejets miniers surtout si les résidus miniers contiennent du soufre organique. Il est bien connu que certains composés de soufre organique présents dans le sol peuvent produire de l'acide par oxydation (Frederick et al., 1957). À titre d'exemple, une mole de méthyle-mercaptan peut produire 2 moles de H⁺ par oxydation (Hanna & Brant, 1965) comme suit:



Dans les milieux anaérobies (e.g., les rejets miniers en profondeur), le soufre provenant de la pyrite pourrait produire beaucoup plus d'acide si le pH est acide (<4,5) et si l'activité bactérienne est réelle (Geidel, 1979). Dans ce cas, la production d'acide est régie par l'équation suivante:



Il est probable qu'une mole de soufre produise 8 moles de H⁺.

D'autre part, la précision des méthodes de détermination du besoin en chaux de rejets miniers acides préconisant une approche stoechiométrique est fonction des méthodes analytiques d'extraction et de dosage du soufre total dans les résidus miniers.

Compte tenu du fait que l'acidité potentielle sous la forme de FeS₂ non oxydée pourrait exister dans les rejets miniers acides, Barnhisel et al. (1984) ont déterminé le besoin en chaux en estimant l'acidité potentielle totale des rejets miniers par oxydation au moyen du peroxyde d'hydrogène. Selon Gitt et Dollhopf (1991), la méthode d'oxydation par le réactif H₂O₂ estime mieux le besoin en chaux des rejets miniers acides mais, par contre, elle est longue et peu reproductible.

4. OBJECTIFS DU PROJET DE RECHERCHE

- 1- Effectuer une revue de littérature sur les méthodes de détermination du besoin en chaux des sols et rejets miniers acides,
- 2- Evaluer, en laboratoire, quelques méthodes de détermination du besoin en chaux pouvant être appliquées aux rejets miniers acides ainsi que la quantité d'acidité d'échange,
- 3- Evaluer en laboratoire, l'impact environnemental de l'application de chaux sur la qualité de l'eau à l'inondation artificielle des rejets miniers. Effectuer un suivi du pH, du fer, du Eh et de la salinité de l'eau surnageante.
- 4- Evaluer la viabilité et l'activité oxydatrice des bactéries ferro-oxydantes et thio-oxydantes acidophiles dans les résidus miniers au dessus desquels une inondation artificielle a été maintenue pendant plusieurs mois. Cette évaluation sera réalisée après échantillonnage des dispositifs expérimentaux installés sur le site.
- 5- Mesurer en laboratoire l'influence de l'ennoiement sur l'activité ferro-oxydante des bactéries présentes dans les résidus avant, pendant et après l'ennoiement artificiel des résidus traités et non traités à la chaux.
- 6- Dégager des recommandations quant à:
 - la stabilité (ou variation) du pH à court terme;
 - la stratégie d'application de la chaux;
 - l'élaboration de mesures du suivi bactériologique des résidus pendant l'ennoiement du parc Solbec-Cupra.

5. APPROCHE EXPÉRIMENTALE

5.1 ETUDE MICROBIOLOGIQUE

La viabilité cellulaire des souches bactériennes acidophiles ferroxydantes sera déterminée avant et après isolement des espèces bactériennes responsables de la production de drainage minier acide. A cette fin, deux types d'échantillons seront prélevés sur le site du parc à rejets de Solbec-Cupra: nous prélèverons trois échantillons directement des dispositifs expérimentaux déjà installés sur le site, ces colonnes sont en place depuis 1989 et 1990 et elles fourniront un excellent milieu pour évaluer l'effet de l'enneolement sur les souches pendant une période minimale de deux (2) années. L'échantillonnage devra se faire à l'intérieur des colonnes, sous l'eau, et si possible sans perturber la stratigraphie des résidus.

L'autre type d'échantillon proviendra des résidus sulfureux eux-mêmes qui seront prélevés d'une manière systématique sur le site de manière à respecter le représentativité de l'échantillonnage. Ces derniers spécimens seront placés en colonne en respectant encore une fois dans la mesure du possible la stratigraphie initiale des résidus. Les diverses analyses microbiologiques seront effectuées à partir des échantillons de résidus sulfureux placés en colonne, au laboratoire et à partir du matériel prélevé dans les colonnes sur le site (*in situ*).

Les analyses microbiologiques des échantillons prélevés du site et placés en colonne dans le laboratoire seront réalisées selon le protocole décrit plus loin pendant une période minimale de douze (12) mois au cours desquels des spécimens seront retirés des colonnes périodiquement. Les colonnes seront chargées de résidus sulfureux frais non remaniés (témoin), de résidus frais non remaniés à la surface desquels un matériau neutralisant sera déposé sans incorporation et de résidus frais au dessus desquels un matériau neutralisant différent sera déposé. Les résidus sulfureux non oxydés dans ces trois colonnes seront maintenus submergés constamment sous un (1,0) mètre d'eau pendant toute l'expérimentation. Ils seront maintenus tels quels pendant une période qui excédera la durée prévue de la présente étude. Une autre colonne sera chargée de résidus miniers oxydés qui seront submergés sans être traités à la chaux.

5.2 ETUDE CHIMIQUE

Plusieurs échantillons de résidus miniers seront prélevés en vrac dans des bacs en différentes localisations sur le site de Solbec-Cupra. Ces échantillons seront acheminés dans nos laboratoires à l'université Laval où ils seront séchés et mélangés. Certains échantillons seront homogénéisés pour ne former qu'un seul échantillon composite le plus représentatif possible.

Quelques méthodes de détermination du besoin en chaux des sols acides seront évaluées. L'efficacité des méthodes sera évaluée à très court terme (6 mois) à partir de deux échantillons, le premier provenant de la couche oxydée et le deuxième, d'un échantillon composite (résidus oxydés + résidus non oxydés). L'acidité d'échange de ces échantillons de rejets miniers sera également déterminée.

L'étude de la qualité de l'eau recouvrant les résidus miniers après ennoiement artificiel sera menée sur deux échantillons de résidus miniers. La simulation sera réalisée dans des bassins chargés d'échantillons de rejets miniers non traités, d'un échantillon de rejets miniers recouvert de chaux et d'un échantillon de rejets miniers dans lequel la chaux aura été incorporée. Les bassins seront remplis d'eau distillée qui sera analysée périodiquement durant l'expérimentation. Cette procédure a été adaptée de l'étude réalisée par Karam et Azzaria (1990). La caractérisation chimique de l'eau du bassin portera sur les déterminations suivantes: pH, Eh, conductivité électrique, Fe et Ca dissous. Toutes les mesures seront effectuées en duplicata.

L'étude de la qualité des effluents miniers sera évaluée en laboratoire afin de suivre l'évolution du pH et du fer dissous en fonction du mode d'application de la chaux. Le dispositif expérimental employé sera constitué des colonnes de lixiviation (colonnes de 8 cm de diamètre par 30 cm de hauteur) chargées de résidus provenant d'un échantillon composite. La caractérisation des eaux de percolation sera effectuée par la mesure du pH et de la concentration du fer dissous.

6. MATÉRIELS ET MÉTHODES

Eu égard à la division du projet de recherche selon les aspects microbiologiques et chimiques de l'inondation artificielle du site Solbec-Cupra, le chapitre précédent ainsi que celui-ci seront divisés en deux parties.

6.1 ETUDES MICROBIOLOGIQUES

6.1.1 ECHANTILLONNAGE DES RÉSIDUS MINIERS DANS LES BASSINS

Des carottes de résidus miniers non oxydés et non remaniés ont été échantillonnées dans le bassin expérimental numéro 1 installé dans les résidus miniers du parc à rejets (Rapport CRM, phase II, mars 1991) à l'aide d'une foreuse (Figure 3). Quatre carottes de 10 cm de diamètre et d'une longueur variant de 20 à 28 cm ont donc été recueillies congelées, acheminées au laboratoire et maintenues à -10°C jusqu'à leur introduction dans des colonnes où elles ont été laissées à décongeler en place.

6.1.2 ECHANTILLONNAGE DE SURFACE

Afin d'assurer la meilleure représentativité possible de l'échantillonnage, une surface de 2,25 ha (150 m x 150 m) du parc a été divisée en neuf (9) unités de surface de 2 500 m² à partir desquelles neuf (9) sous-échantillons d'environ 2,0 kg ont été prélevés à l'aide d'une pelle (Figure 4). Au total, 81 sous-échantillons de résidus miniers oxydés et non oxydés ont été prélevés sur une profondeur moyenne de 0 à 20 cm. Les quelques 150 kg de résidus ont été acheminés au laboratoire, séchés à la température de la pièce et mélangés (homogénéisés) de manière à constituer un échantillon composite représentatif du matériel en place sur le site.

FIGURE 3

Diagramme des installations expérimentales au parc à résidus miniers Solbec-Cupra.

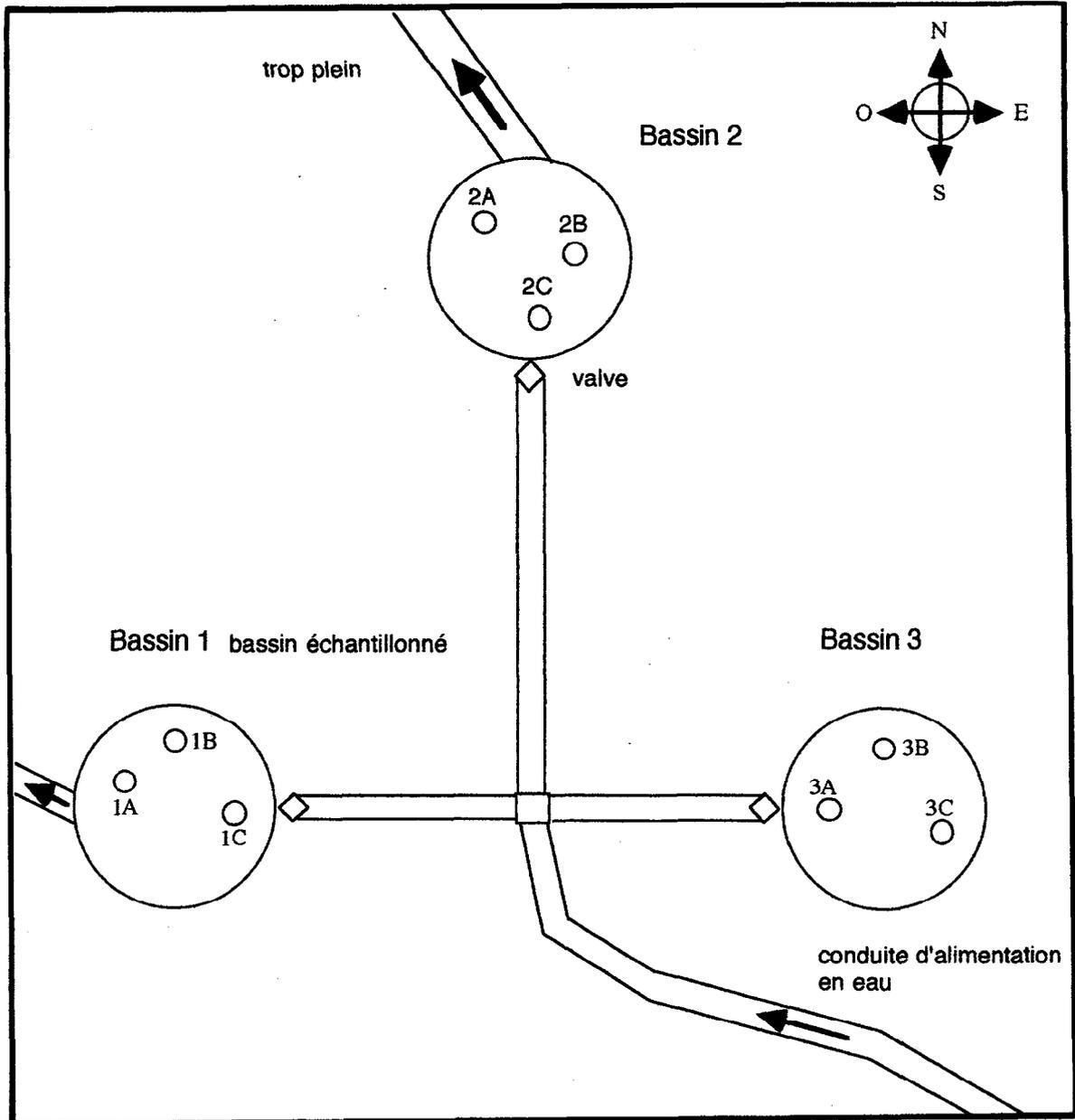
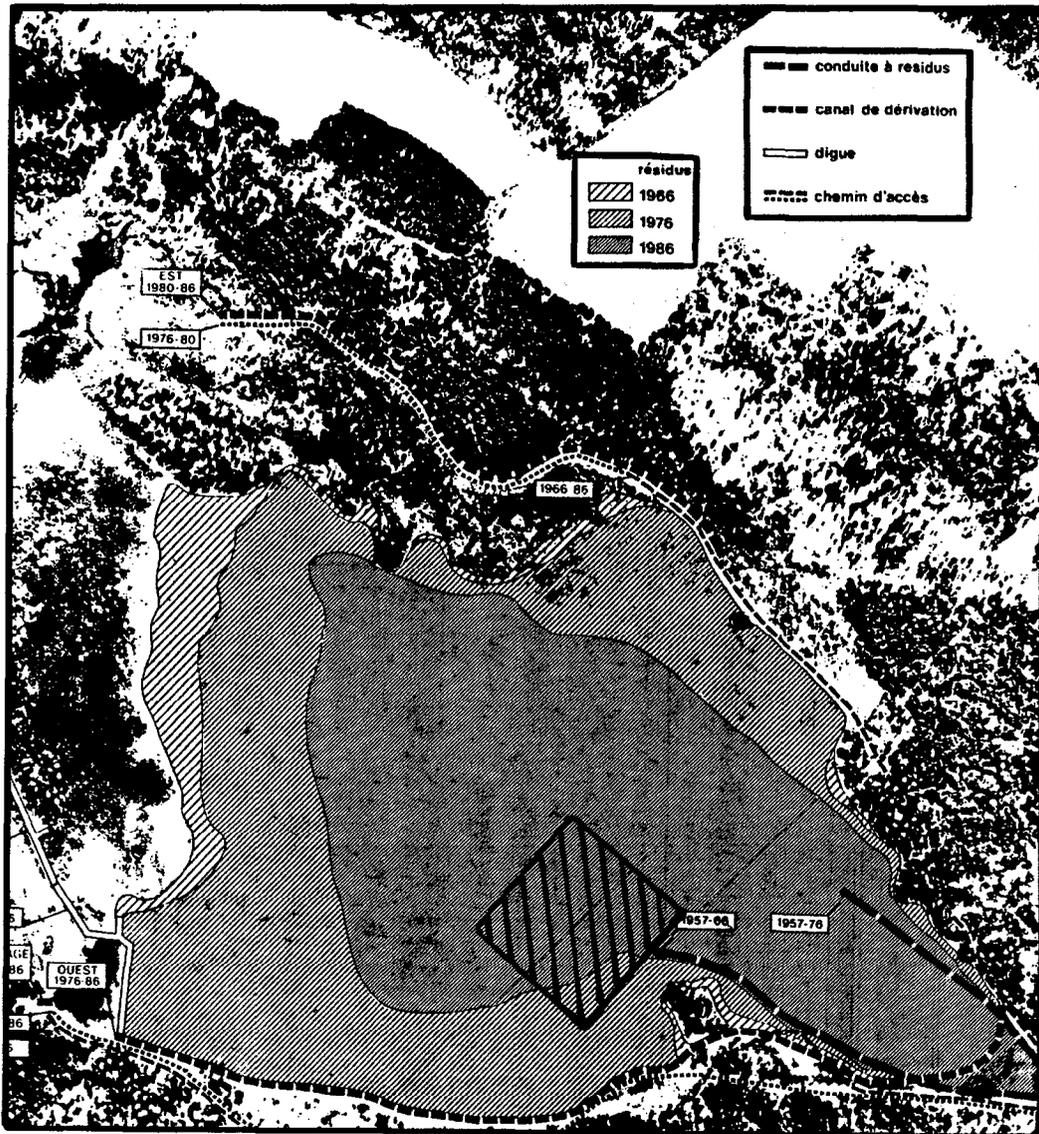


FIGURE 4

Localisation de l'échantillonnage systématique pour la constitution d'un échantillon composite de résidus oxydés (périmètre hachuré de 150 m x 150 m).

Source: Rapport du Groupe Conseil Roche Ltée, 1987



6.1.3 MONTAGE EXPÉRIMENTAL

La simulation de l'inondation artificielle des résidus miniers a été réalisée en introduisant des carottes de résidus non oxydés dans des colonnes de PVC (chlorure de polyvinyle) translucides de 2,0 m de longueur (Figure 5). Ces colonnes étaient munies de sorties à leur base et à différentes hauteurs d'où il était possible de retirer des échantillons d'eau surnageante ou interstitielle afin d'effectuer les diverses analyses. Une première colonne témoin, a été chargée résidus frais sur une hauteur de 17 cm, une deuxième (2), de résidus frais sur une hauteur de 20 cm, à la surface desquels 40,0 g de CaCO_3 (qualité analytique) ont été placés et une troisième (3), chargée de résidus frais (23 cm) recouverts de 71,0 g de poussière de calcaire (donnant un équivalent de 40,0 g de CaCO_3).

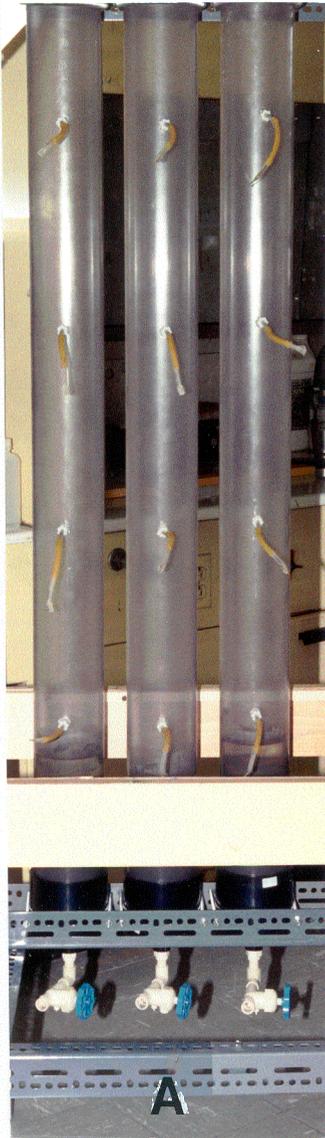
TABLEAU 1. Composition chimique (oxydes majeurs) de la poussière de calcaire utilisée.

Minéraux (oxydes majeurs)	Composition (%)
SiO_2	9,25
Al_2O_3	2,07
Fe_2O_3	0,60
MgO	1,92
CaO	45,67
Na_2O	0,04
K_2O	0,44
TiO_2	0,10
MnO	0,03
P_2O_5	0,13
P.A.F.	38,27
TOTAL	98,49

FIGURE 5

Montage expérimental de simulation de l'ennoiement de résidus miniers non oxydés:

5 A. Colonnes 1, 2 et 3. 5 B. Vue rapprochée.



Les résidus congelés qui avaient préalablement été laissés à décongeler dans les colonnes avant d'y placer le matériel neutralisant ont été échantillonnés pour évaluer leur contenu microbiologique. Les résidus ont été maintenus saturés pendant deux semaines au terme desquelles un nouvel échantillonnage microbiologique a été réalisé et la chaux et la poussière de calcaire ont ensuite été placées à la surface des résidus. De l'eau du robinet ayant séjourné 72 h à 22°C a été introduite dans les colonnes pour assurer une hauteur minimale de liquide à 1,2 m au dessus des résidus. Lors des différents échantillonnages, un volume d'eau équivalent à celui qui avait été retiré a été introduit dans les colonnes de manière à maintenir un niveau d'eau constant durant toute l'expérimentation.

Une quatrième colonne de 2,75 m de hauteur a été chargée de résidus miniers oxydés (échantillon composite) sur une hauteur de 50 cm, rejets qui ont été recouverts d'eau et maintenus immergés sous 2,0 m d'eau. 10 points de soutirage percés dans la paroi de la colonne ont permis de recueillir des échantillons d'eau surnageante (5) a) - e) et interstitielle (5) f) - j) (Figure 6) pour la détermination du pH et les analyses microbiologiques. Les quatre colonnes ont été maintenues à une température moyenne de 22°C en période froide et de 25°C en période estivale.

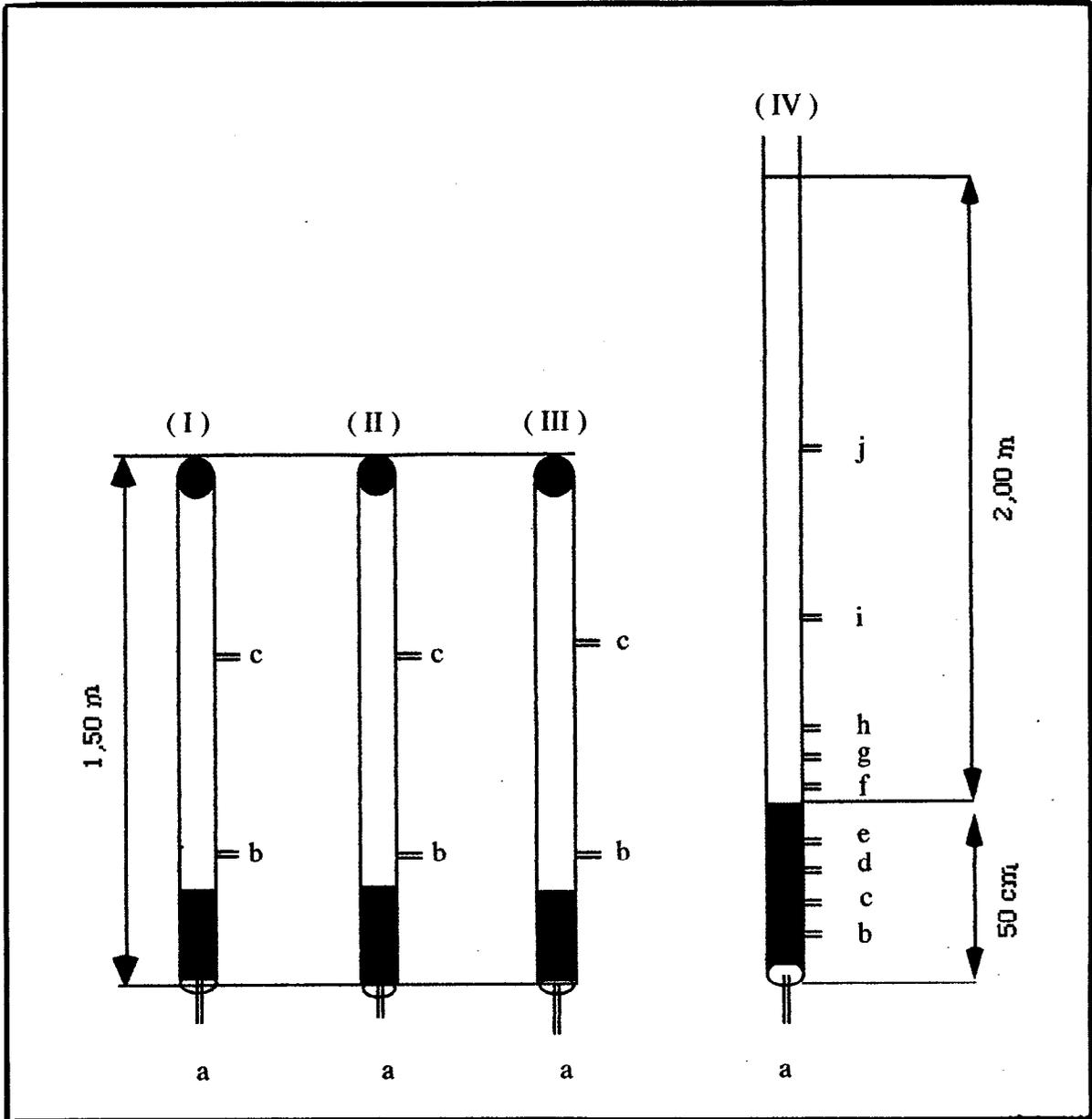
Des échantillons d'eau interstitielle et surnageante ont été prélevés au dessus et sous la surface des résidus selon la périodicité suivante:

- Colonnes 1, 2 et 3: 90 ml d'eau (30 ml/ point de soutirage a), b) et c) deux fois par mois pendant les premières 17 semaines et une fois par mois par la suite,

- Colonne 4: 200 ml d'eau (20 ml/ point de soutirage de a) - e) sous les résidus et de f) - j) dans l'eau surnageante) une fois à toutes les deux semaines pendant les premières 6 semaines et à toutes les semaines par la suite; un volume additionnel de 500 ml a été soutiré au point a) en plus des 200 ml mentionnés plus haut, à partir de la 7ième semaine de manière à simuler la percolation d'une eau fraîche à travers les résidus oxydés non chaulés.

FIGURE 6

Schéma du montage expérimental et localisation des points de soutirage.



6.1.4 ISOLEMENT, CARACTÉRISATION ET IDENTIFICATION SOMMAIRE DES ISOLATS BACTÉRIENS

Les bactéries acidifiantes (neutrophiles) et acidophiles ont été isolées des échantillons de résidus miniers oxydés ou non oxydés et à partir de l'eau surnageante au dessus des résidus envoyés en utilisant les milieux de culture suivants:

- Milieu 9K liquide (Silverman et Lundgren, 1959), ajusté à un pH de 2,50 et contenant 9,0 g/L de Fe^{2+} ,
- Milieu 9K liquide sans fer, ajusté à un pH de 2,50 et additionné de soufre élémentaire 1,0% (P/V), ou ajusté à un pH de 4,0 et contenant 1,0% (P/V) de thiosulfate de sodium ou 1,0% (P/V) de glucose,
- Milieu FeTSB solide, ajusté à un pH de 2,50 et contenant 2,0 g/L de Fe^{2+} ,
- Milieu 9K solide, ajusté à des pH de 4,0 et 7,0 et contenant du thiosulfate de sodium à une concentration de 1,0% (P/V),

Les divers milieux de culture ont étéensemencés avec des échantillons liquides prélevés directement sur le site minier, recueillis des colonnes et/ou des surnageants de suspensions de résidus miniers oxydés et non oxydés dans une solution nutritive.

L'incubation des milieux de culture a été effectuée à 30°C sous agitation constante pour les bouillons de culture pendant des périodes variant de 1 à 3 semaines et à la même température pour les géloses. Des aliquotes des milieux de culture liquide étaient prélevées régulièrement pour vérifier la croissance des isolats en microscopie photonique. Lorsque requis, des colonies bactériennes en croissance sur les géloses étaient émulsionnées dans de l'eau physiologique pour effectuer les colorations de Gram et l'observation microscopique de la morphologie cellulaire.

L'identification sommaire des isolats a été réalisée à l'aide de critères morphologiques (cellules et colonies bactériennes) et de caractéristiques physiologiques de croissance sur divers substrats énergétiques (Fe^{2+} , S^0 , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, glucose) telles que l'acidification du milieu révélée par des indicateurs de pH et l'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} .

6.1.5 NUMÉRATION BACTÉRIENNE

La détermination du nombre de cellules bactériennes physiologiquement actives a été effectuée selon une procédure modifiée du MPN (Most Probable Number) et adaptée aux bactéries ferro-oxydantes dans notre laboratoire (Lafleur et al., 1993).

6.1.6 DÉTERMINATION DE L'ACTIVITÉ OXYDATRICE

L'activité physiologique caractéristique des bactéries acidogènes est typiquement ferro-oxydante et elle est l'indice de la présence de deux espèces bactériennes importantes dans la génération du drainage minier acide, *Thiobacillus ferrooxidans* et *Leptospirillum ferrooxidans* ; la présence de *T.thiooxidans* dans les résidus miniers est accessoire et en quelque sorte complémentaire à l'activité oxydatrice des microorganismes ferro-oxydants. Cette dernière activité est donc un indice précieux de la viabilité cellulaire des bactéries oxydant les ions ferreux, Fe^{2+} , dont sont constitués plusieurs sulfures métalliques tels la pyrite, la pyrrotine, l'arsénopyrite, etc. L'activité oxydatrice des souches acidogènes a été déterminée en mesurant la cinétique d'oxydation du Fe^{2+} en fonction du temps (dosage volumétrique du Fe^{2+} par une solution de bichromate de potassium), Charlot (1974).

6.2 ÉTUDES CHIMIQUES

6.2.1 ÉCHANTILLONAGE DES RÉSIDUS MINIERS

Des échantillons de résidus miniers, répartis en 81 points, ont été prélevés sur une profondeur de 0 à 20 cm sur une surface de 2,25 ha en fonction de leur teinte. Les sites d'échantillonnage apparaissent à la Figure 4.

Les échantillons de résidus miniers ont été séparés en deux sous-échantillons selon la teinte. Le premier sous-échantillon comprenait les résidus miniers de teintes jaunâtres, brunâtres et orangées. Cet échantillon était qualifié de résidus miniers oxydés. Le deuxième sous-échantillon comprenait les résidus miniers de teintes grisâtres et gris noirâtres et était qualifié de résidus miniers non oxydés.

Les échantillons de résidus miniers ont été acheminés au laboratoire, séchés à 40°C et entreposés pour les analyses et les expérimentations subséquentes. La composition chimique des deux sous-échantillons apparaît au Tableau 2.

6.2.2 INCIDENCE DE L'APPLICATION DE CHAUX AVANT L'INONDATION ARTIFICIELLE DES RÉSIDUS MINIERS SUR LA QUALITÉ DE L'EAU DE RECOUVREMENT: ESSAI EN LABORATOIRE.

Le but principal de cette expérimentation est d'évaluer la qualité (pH, Eh, conductivité électrique, fer et calcium) de l'eau à l'inondation artificielle de rejets miniers traités avec de la chaux (CaCO_3 , qualité analytique). L'expérimentation a été réalisée dans des bassins en polypropylène de 23 cm de diamètre et 25 cm de longueur. Les résidus miniers utilisés étaient: (i) un échantillon composite (résidus miniers oxydés + résidus miniers non oxydés) et (ii) un échantillon de résidus miniers oxydés.

Les résidus miniers (1,5 kg) mélangés ou non avec la chaux ont été introduits dans les bassins puis ces derniers furent remplis d'eau distillée (6 L). La description des traitements est résumée au Tableau 2. Dans une étude antérieure portant entre autres sur la détermination du besoin en chaux du parc à résidus des mines Solbec et Cupra, le Groupe-conseil Roche ltée (1987) a trouvé que pour atteindre un pH de 7,0, le besoin en chaux se situait entre 60 et 120 t/ha par la méthode de titrage au $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Nyborg). Compte tenu, d'une part, de la durée très courte de l'expérimentation en laboratoire, du fait qu'une quantité de 60 t/ha était insuffisante pour maintenir le pH à la neutralité (essai préliminaire) pendant quelques semaines, nous avons décidé d'appliquer une dose équivalente à 120 t/ha de CaCO_3 pur sur 15 cm de profondeur. Sur une profondeur d'un cm, la quantité de chaux à appliquer (120 t/ha) est donc égale à 8 t de CaCO_3 pur/ha ($1 \times 10^4 \text{ m}^2$), ce qui équivaut à 33,2 g/415 cm^2 (surface des bassins). Il est à noter que la quantité estimée est voisine du double de celle calculée dans l'étude de Roche (1987) par la méthode SMP, soit 51,9 t/ha. Dans la présente étude, nous avons choisi 30,0 g de CaCO_3 pur. L'eau des bassins a été analysée 16 fois pendant une période étalée sur 37 semaines. Les dates d'échantillonnage furent les suivantes: 8, 15, 22 et 29 juin, 6, 13, 20 et 27 juillet, 3, 10, 17, 24 et 31 août, 7 et 9 septembre 1993, et le 17 février 1994. Le niveau de l'eau dans les bassins a été maintenu constant durant la période de l'expérimentation par l'ajout d'eau distillée au besoin.

Les prélèvements d'eau dans les bassins ont été effectués directement à la surface de l'eau à l'aide d'une pipette ajustable. Les paramètres mesurés ont été; le pH, le Eh, la conductivité électrique (C.E.) et la teneur en fer et en calcium.

TABLEAU 2. Composition chimique de deux échantillons de résidus provenant du parc à résidus miniers Solbec-Cupra.

Élément ^a	No. de l'échantillon ^b	
	1	2
Fe (%)	>10	>10
S (%)	5,75	17,82
Au (ppb)	140	160
Ir (ppb)	<100	<100
Ag (ppm)	<5	7
Zn (ppm)	520	1600
Mo (ppm)	35	62
Ni (ppm)	<20	<20
Co (ppm)	31	55
Cd (ppm)	10	<10
As (ppm)	10	47
Sb (ppm)	1,1	2,7
Se (ppm)	6	13
Te (ppm)	<20	<20
Ba (%)	0,27	1,02
Cr (ppm)	76	<50
Sn (ppm)	<200	<200
W (ppm)	<2	<2
Cs (ppm)	<1	<1
La (ppm)	19	10
Na ((%)	2,20	1,00
Br (ppm)	<1	<1
Rb (ppm)	32	25
Zr (ppm)	<500	<500

^aL'analyse élémentaire a été réalisée par activation neutronique, à l'exception du S (combustion au moyen d'un analyseur de soufre Leco); ppm = mg/kg.

^bÉchantillon no.1= résidus miniers oxydés; échantillon no.2= échantillon composé d'un mélange de résidus miniers oxydés et de résidus miniers non oxydés (échantillon composite).

TABLEAU 3. Description des traitements ayant trait à l'étude de l'impact environnemental de l'application de chaux sur l'évolution de quelques paramètres chimiques de l'eau à l'inondation artificielle de deux échantillons de résidus miniers acides.

Bassin	Échantillon ^a	Quantité ^b et mode d'application de CaCO ₃ pur (qualité analytique)
1	Résidus miniers oxydés	Aucun (témoin).
2		30,0 g de chaux déposés sur la surface des résidus miniers.
3		30,0 g de chaux mélangés à environ 2,0 cm (1/3 de la profondeur dans la couche de résidus miniers)
4	Échantillon composite ^c	Aucun (témoin).
5		30,0 g de chaux déposés sur la surface des résidus miniers.
6		30,0 g de chaux mélangés à environ 2,0 cm (1/3 de la profondeur dans la couche de résidus miniers).

^aLa composition chimique des deux échantillons de résidus miniers apparaît au Tableau 2.

^bLa quantité de carbonate de calcium ajoutée a été estimée approximativement sur une base d'environ 120 t/ha/15 cm de profondeur (la limite supérieure du besoin en chaux de ces mêmes résidus miniers tel qu'estimée par la méthode Nyborg dans l'étude du Groupe-conseil Roche Ltée (1987)).

^cÉchantillon composé d'un mélange de résidus miniers oxydés et de résidus miniers non oxydés. Conditions expérimentales: 1,5 kg de résidus miniers + 6 L d'eau distillée. Surface du bassin= environ 415 cm².

7. RÉSULTATS

7.1. ASPECTS MICROBIOLOGIQUES

Le résultat le plus intéressant obtenu dès le départ dans la présente étude a été de noter l'absence complète de bactéries acidophiles ferro-oxydantes de type *T.ferrooxidans* dans les résidus non oxydés qui avaient été maintenus submergés pendant une période minimale de deux années sur le site Solbec-Cupra alors que les résidus oxydés en surface sont très fortement colonisés par plusieurs types de bactéries autotrophes et hétérotrophes acidophiles et acidifiantes. Nous avons isolé des bactéries de type *T.ferrooxidans*, *T.thiooxidans*, *T.acidophilus* et probablement aussi des *T.thioparus*. Les isolats de *T.ferrooxidans* oxydent rapidement le sulfate ferreux utilisé comme substrat énergétique malgré le fait que leur substrat préférentiel soit la pyrite; ils sont, croyons nous, d'excellents indicateurs de l'activité acidogène dans le parc à rejets. Ces différents isolats bactériens représentent une flore microbienne mutualiste qui contribue chacun à oxyder le Fe^{2+} , le S^{2-} et le soufre élémentaire lui-même produit lors de l'oxydation chimique de la pyrite par les ions ferriques. Ces bactéries ont en commun la propriété de se développer en milieu neutre (pH 7,0) pour ce qui est de *T.thioparus*, d'acidifier leur environnement et ainsi de permettre l'installation de *T.ferrooxidans* et de *T.thiooxidans* (pH 4,0 - 1,0) qui se chargent de transformer la pyrite et les autres sulfures métalliques en sulfates solubles et en H_2SO_4 .

Les souches bactériennes acidogènes ont aussi en commun une caractéristique importante, elles sont aérobies strictes. Puisque la très grande majorité des réactions métaboliques d'oxydation des substrats énergétiques requièrent la présence d'oxygène moléculaire, toute circonstance affectant la disponibilité de cet accepteur des électrons arrachés au soufre élémentaire ou au fer ferreux chez les thiobacilles ferro-oxydants risque de diminuer la viabilité de ces microorganismes et partant, leur potentiel acidifiant. Il faut bien comprendre de plus que l'activité métabolique et la viabilité cellulaire ne dépendent pas que d'un seul facteur mais du maintien de conditions minimales et simultanées de pH, d'oxygénation, d'absence de composés organiques, et de CO_2 utilisé comme seul substrat carboné. En plus de ces facteurs, il faut ajouter une écologie microbienne complexe qui permet la croissance concomitante de microorganismes hétérotrophes qui dégradent les molécules organiques toxiques pour les thiobacilles, d'espèces autotrophes qui fixent l'azote au profit des bactéries acidogènes, bref toute une microflore d'organismes qui croissent en synergie et qui contribuent à rendre le milieu environnant très hostile mais du même coup sélectif pour le groupe des espèces acidophiles ferro-oxydantes.

Cette conclusion était prévisible au départ puisque les thiobacilles responsables de la génération du DMA n'ont pas pu s'installer dans des résidus miniers non oxydés et maintenus submergés pendant une période prolongée parce qu'ils n'ont pas trouvé dans cet environnement des conditions

minimales permettant leur survie. Conséquemment, nous avons donc dû coloniser ces résidus "stériles" avec des isolats indigènes au site Solbec-Cupra pour pouvoir évaluer l'influence de l'inondation sur la viabilité cellulaire des bactéries acidogènes. Une période de deux semaines a servi à l'installation des thiobacilles à la surface des résidus avant d'envoyer les rejets.

7.1.1 INFLUENCE DU MATÉRIEL NEUTRALISANT SUR LE pH

Les Figures 7, 8 et 9 présentent respectivement l'évolution temporelle du pH mesuré aux trois points de soutirage a) percolation à travers les résidus, b) 10 cm au-dessus des résidus et c) 80 cm au-dessus des résidus, à partir des colonnes 1 (témoin), 2 (CaCO₃) et 3 (Calcaire). Il est évident à l'examen des diverses courbes que l'eau surnageante au-dessus des résidus immergés a maintenu des conditions de pH près ou supérieures à la neutralité qu'on ait placé ou non du matériel neutralisant à la surface des résidus frais. Cette observation était d'ailleurs à prévoir puisque l'acidification n'avait pas eu le temps de s'établir malgré l'ensemencement massif de ces surfaces avec des bactéries acidifiantes actives. L'inondation a donc pu prévenir la colonisation et l'activité oxydatrice des bactéries sur des résidus frais sur une période de 35 semaines et à une température ambiante (22 - 25°C) compatible avec la croissance bactérienne. Il est cependant surprenant de constater qu'une certaine quantité d'acide sulfurique avait pu migrer dans les résidus introduits dans la colonne où on avait recouvert ces derniers de CaCO₃.

FIGURE 7

Evolution du pH de l'eau de recouvrement et interstitielle en fonction du temps lors de l'envoiement artificiel des résidus miniers non oxydés (colonne témoin).

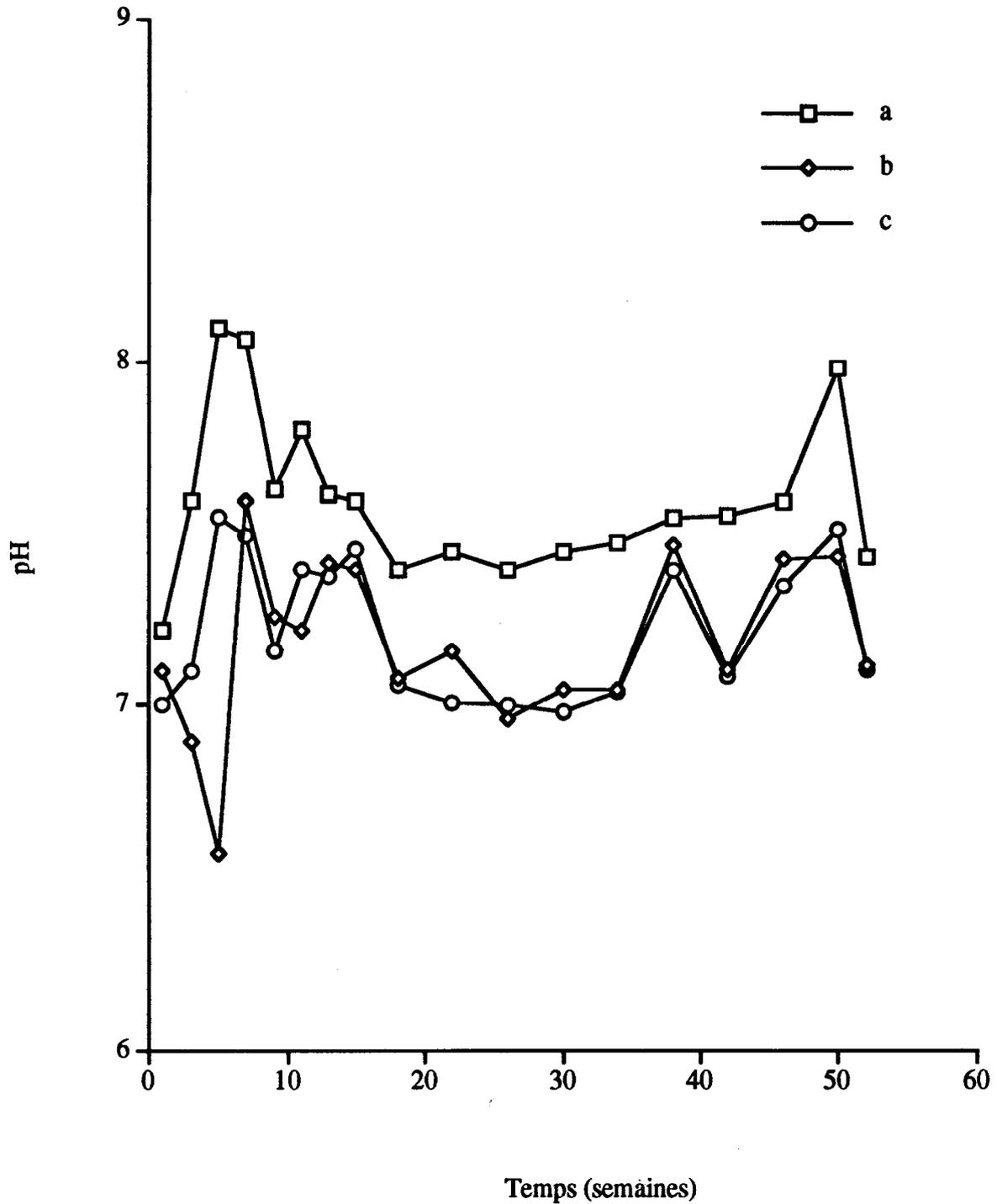


FIGURE 8

Evolution du pH de l'eau de recouvrement et interstitielle en fonction du temps lors de l'ennoiement artificiel des résidus miniers non oxydés recouverts de poussière de calcaire.

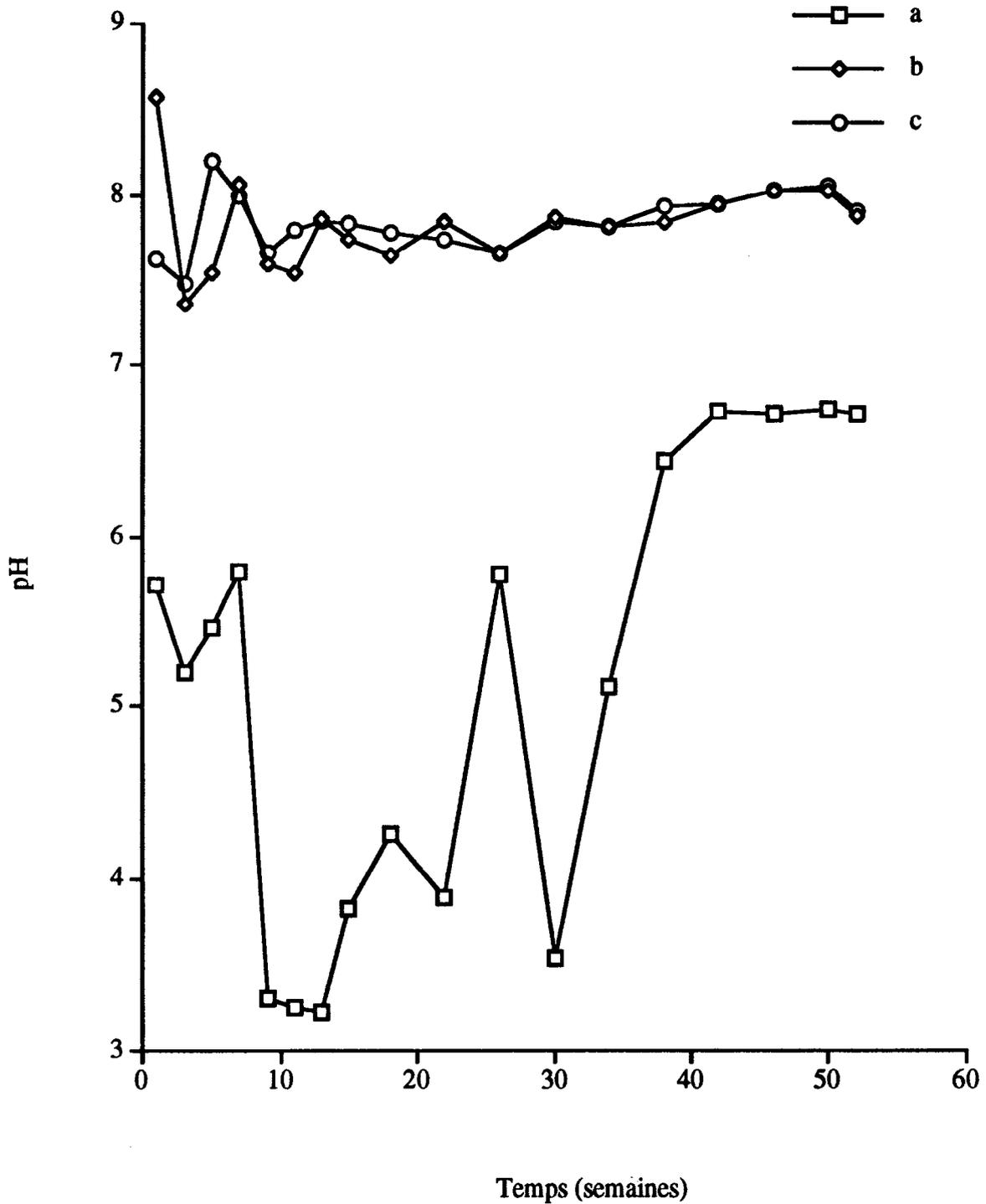


FIGURE 9

Evolution du pH de l'eau de recouvrement et interstitielle en fonction du temps lors de l'enneiement artificiel des résidus miniers non oxydés recouverts de chaux (CaCO_3).

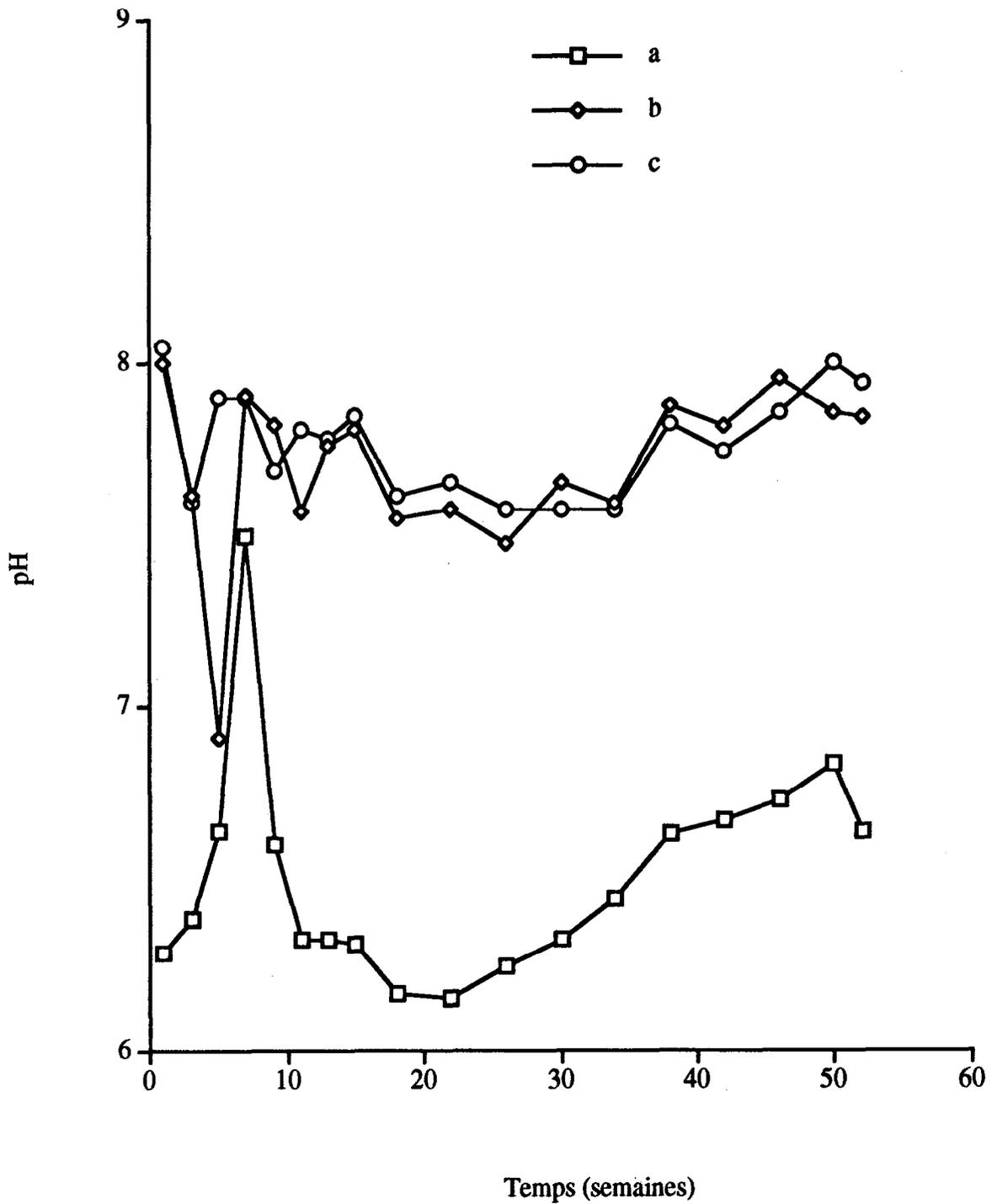


FIGURE 10

Evolution du pH de l'eau de recouvrement et interstitielle en fonction du temps lors de l'ennoiement artificiel des résidus miniers oxydés (colonne 4).

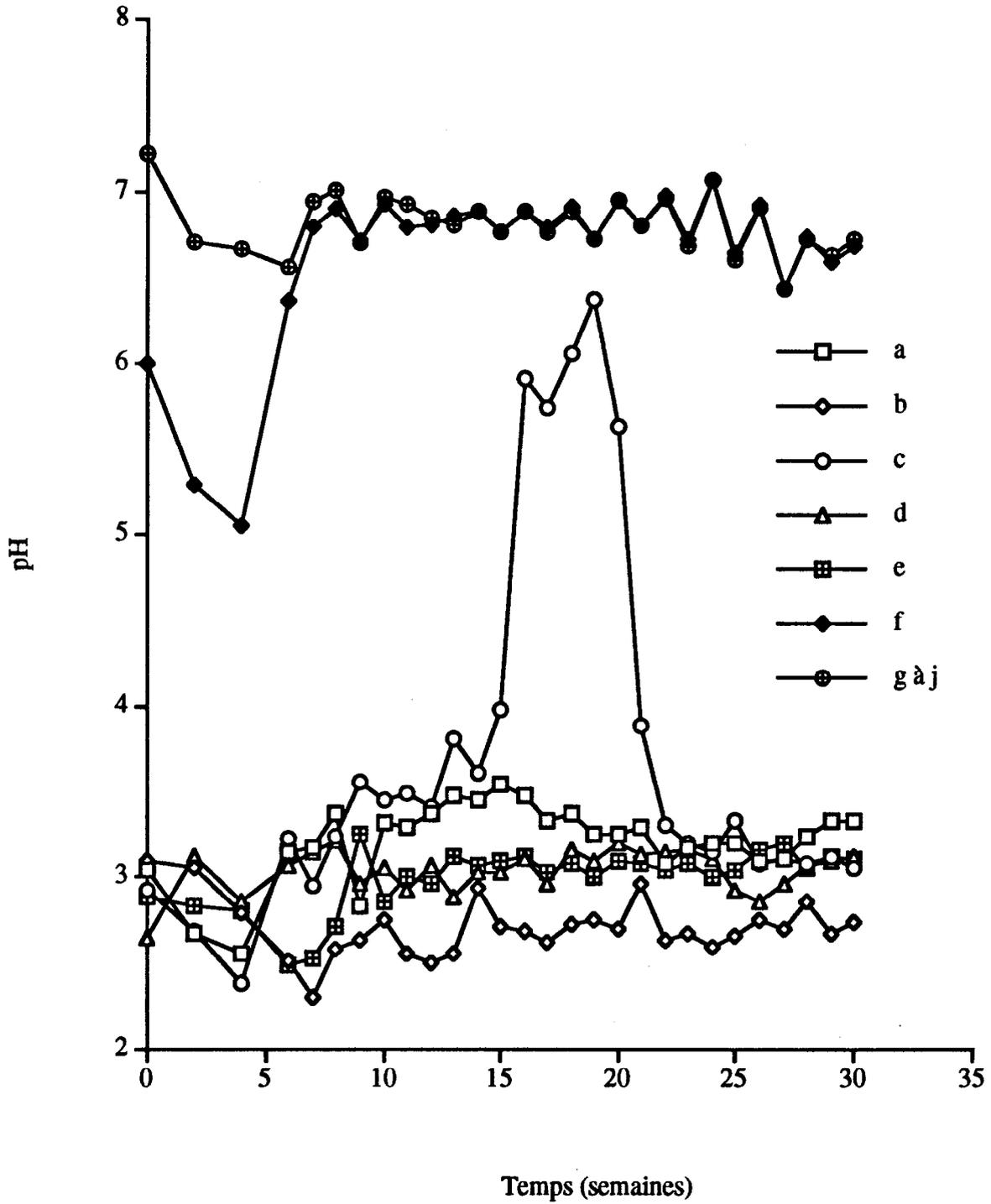


FIGURE 11

Evolution temporelle des valeurs "moyennes" du pH de l'eau interstitielle recueillie des points d'échantillonnage a, b, c, d et e de la colonne 4.

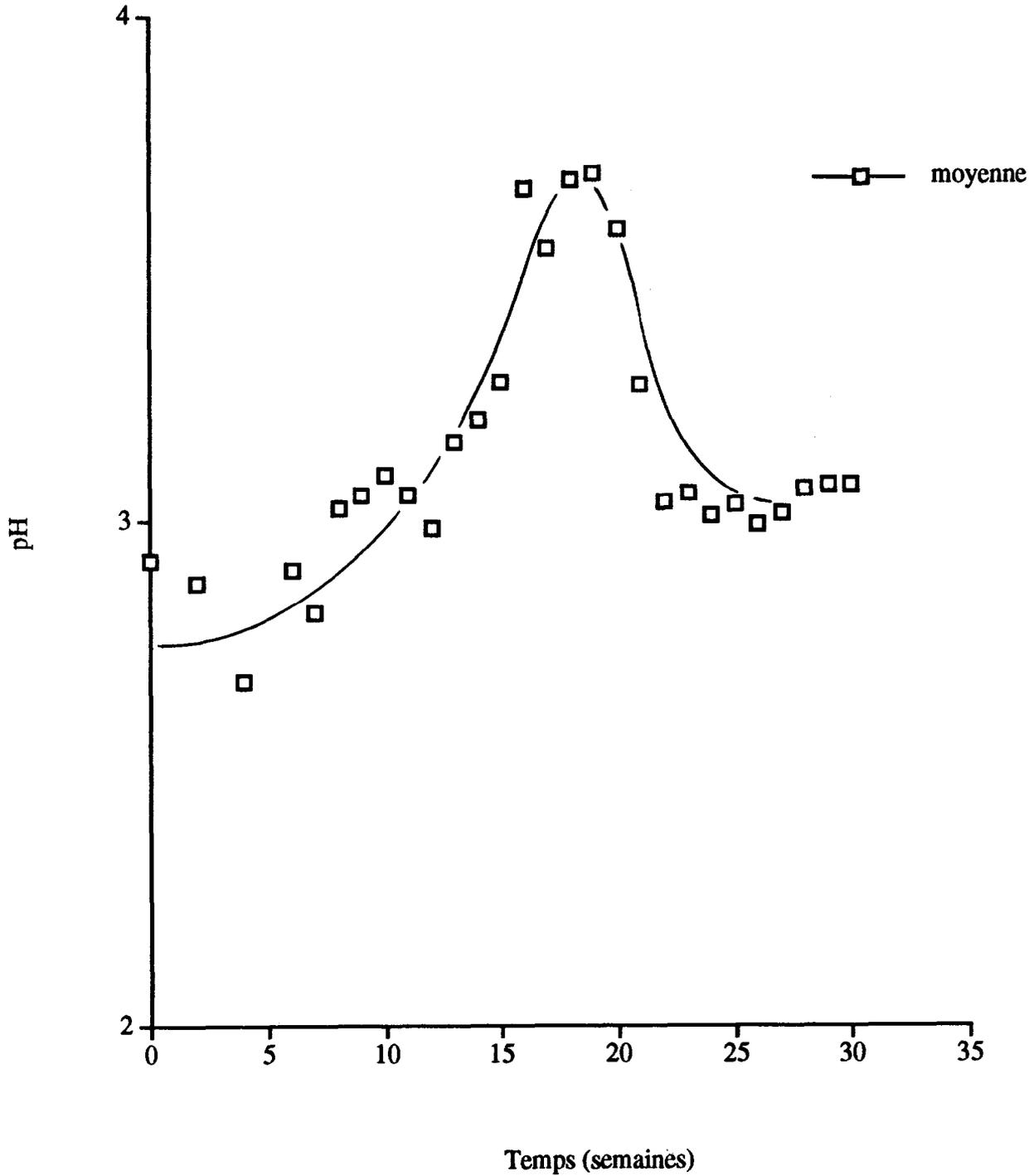


FIGURE 12

Evolution de la numération bactérienne et du pH des échantillons d'eau interstitielle de la colonne chargée de résidus miniers non oxydés recouverts de chaux.

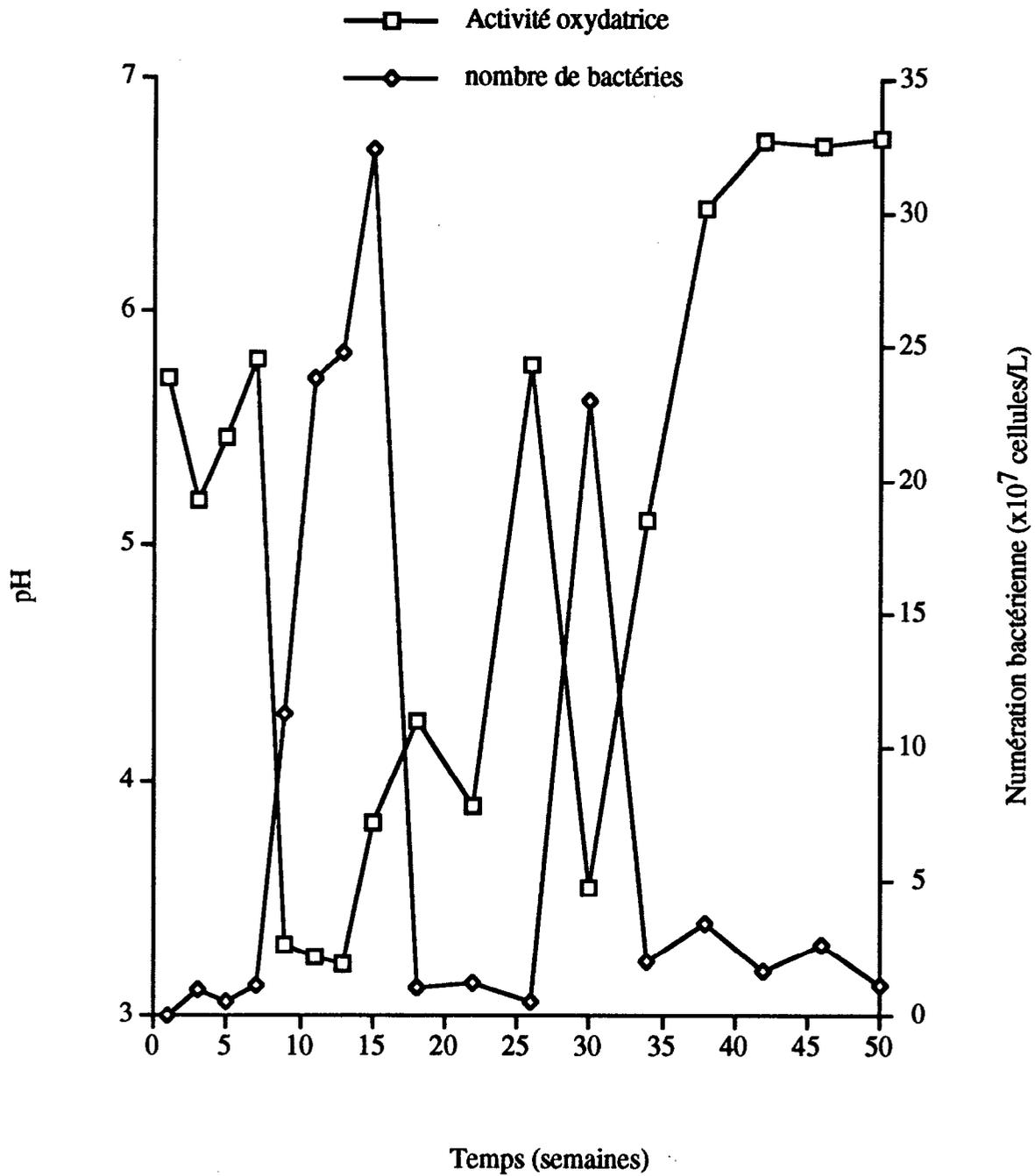


FIGURE 13

Influence du pH de l'eau interstitielle sur la viabilité des bactéries récupérées du point a de la colonne contenant les résidus miniers non oxydés recouverts de chaux.

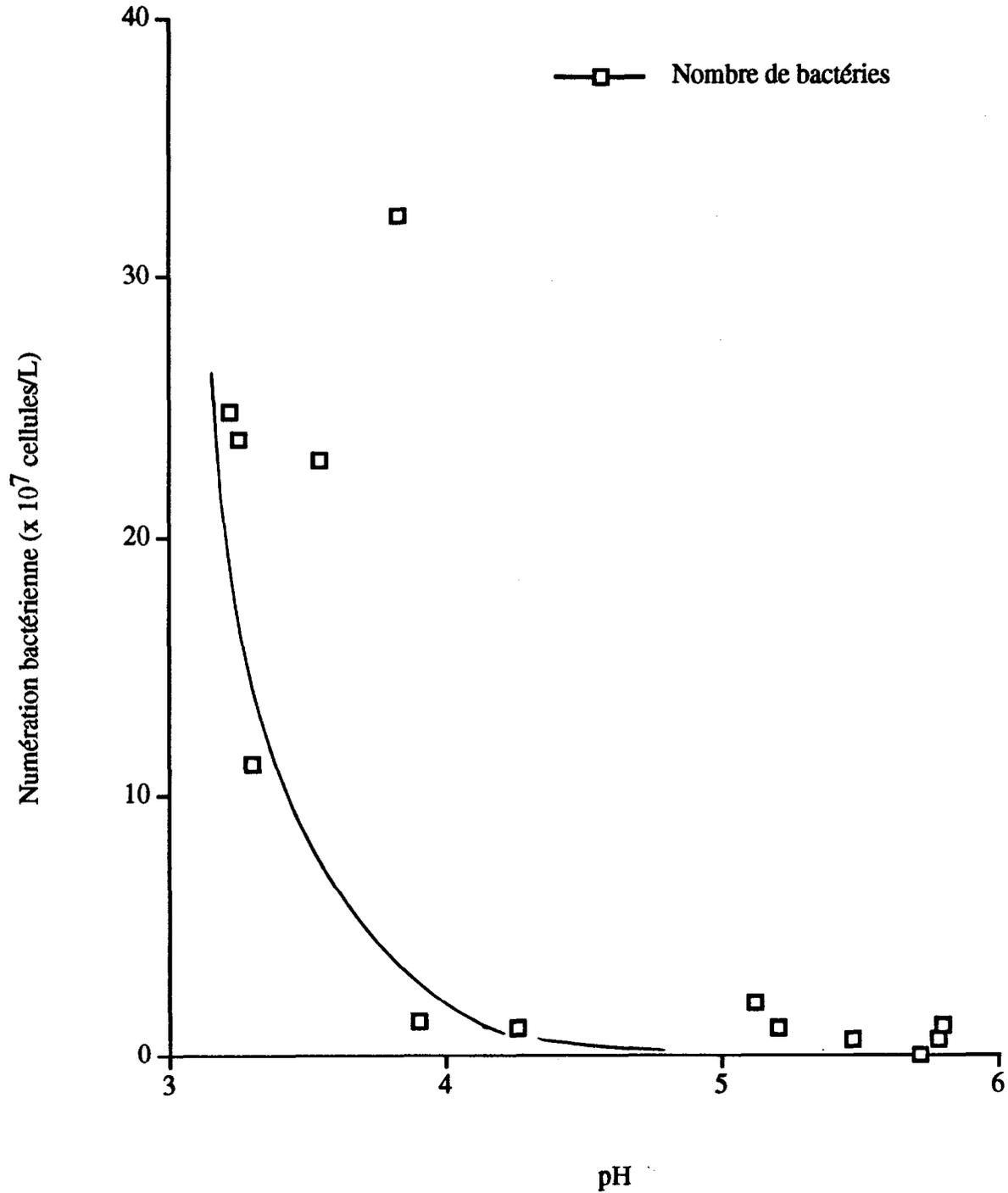


FIGURE 14

Variation de l'activité oxydatrice bactérienne sur l'ion ferreux en fonction du temps d'immersion des résidus non oxydés sous l'eau.

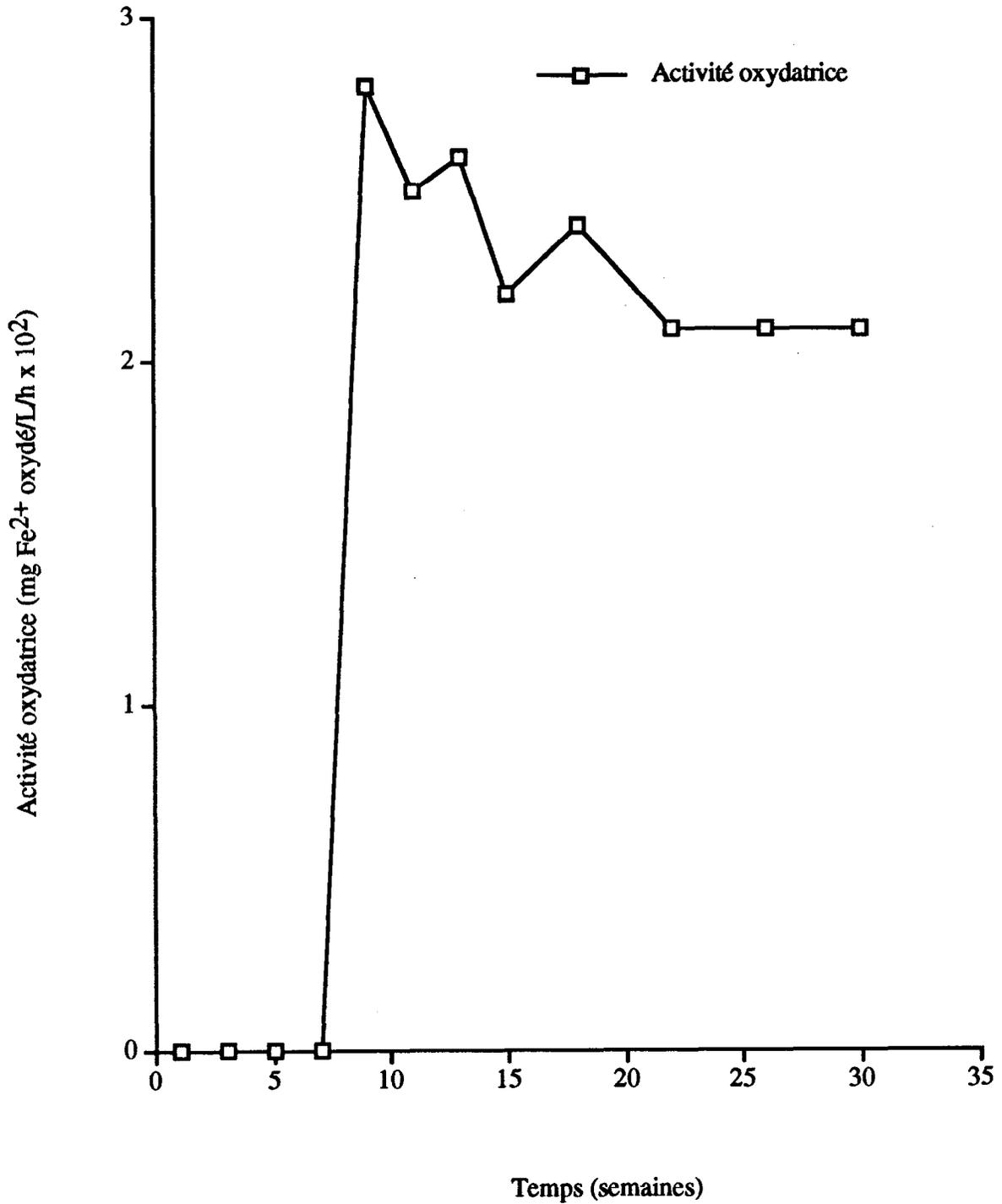


FIGURE 15

Influence du pH sur l'activité oxydatrice bactérienne.

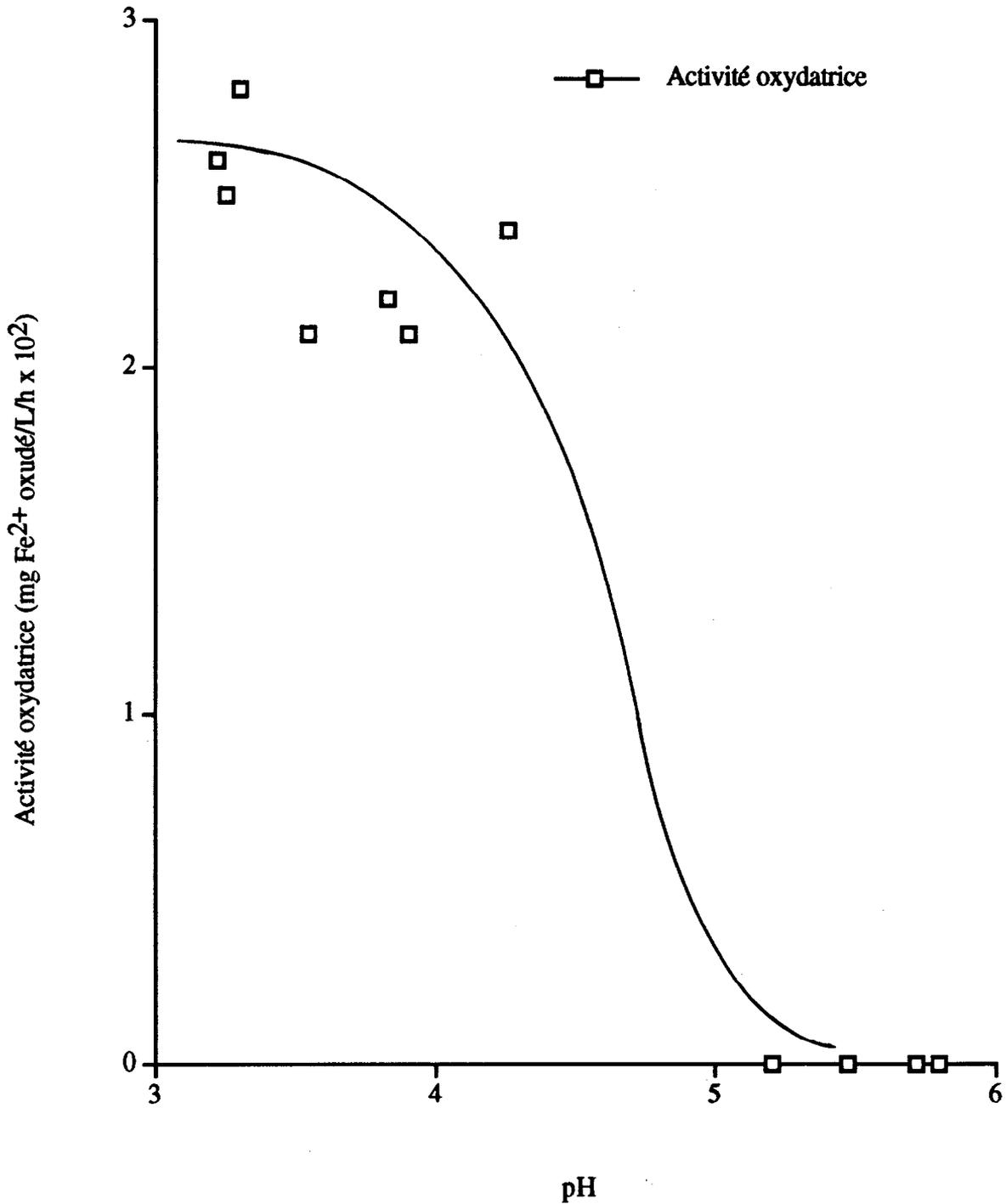


FIGURE 16

Évaluation des cinétiques d'oxydation microbiologique du fer ferreux en fonction de la période du temps d'immersion des résidus miniers non oxydés sous l'eau.

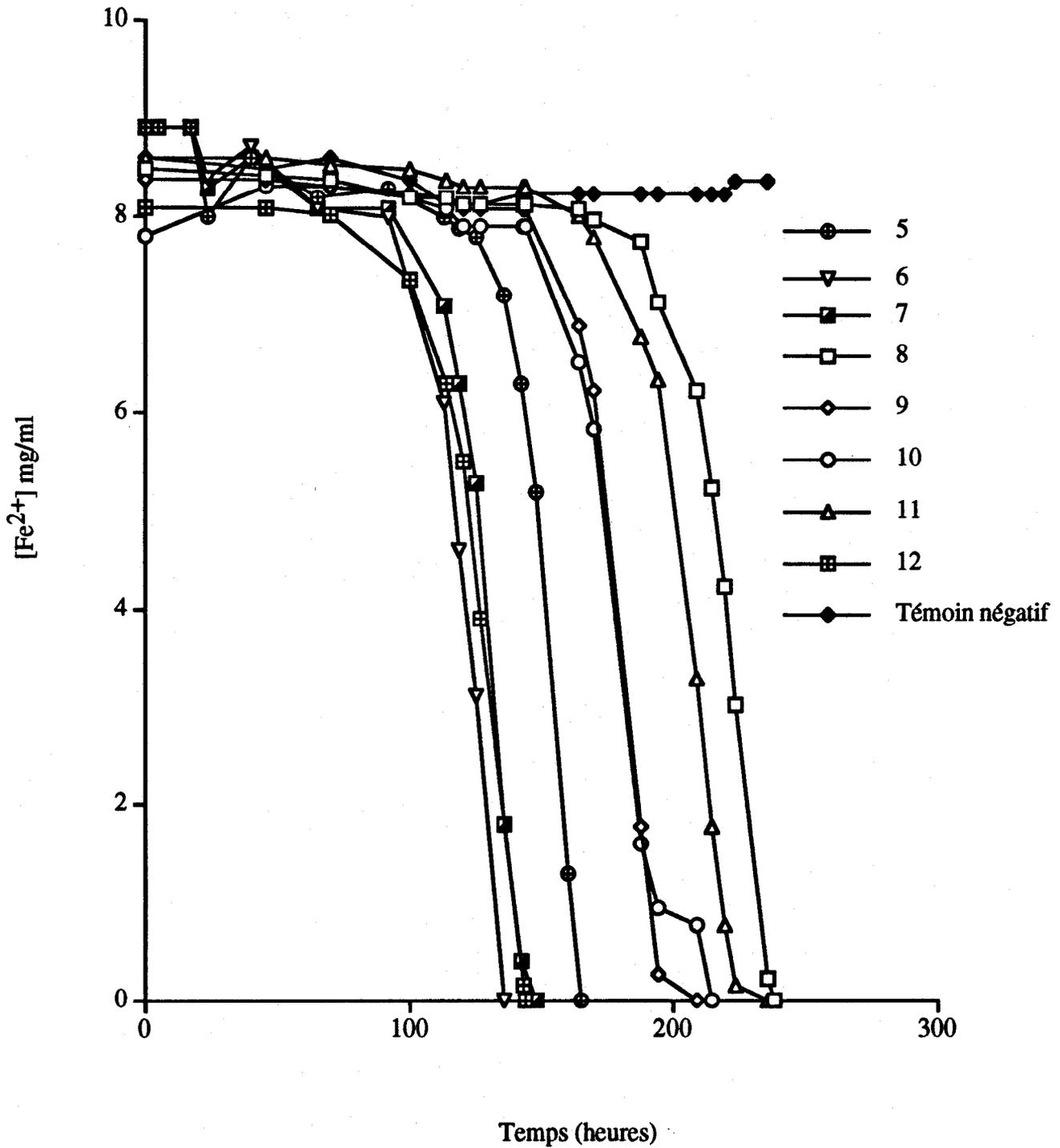
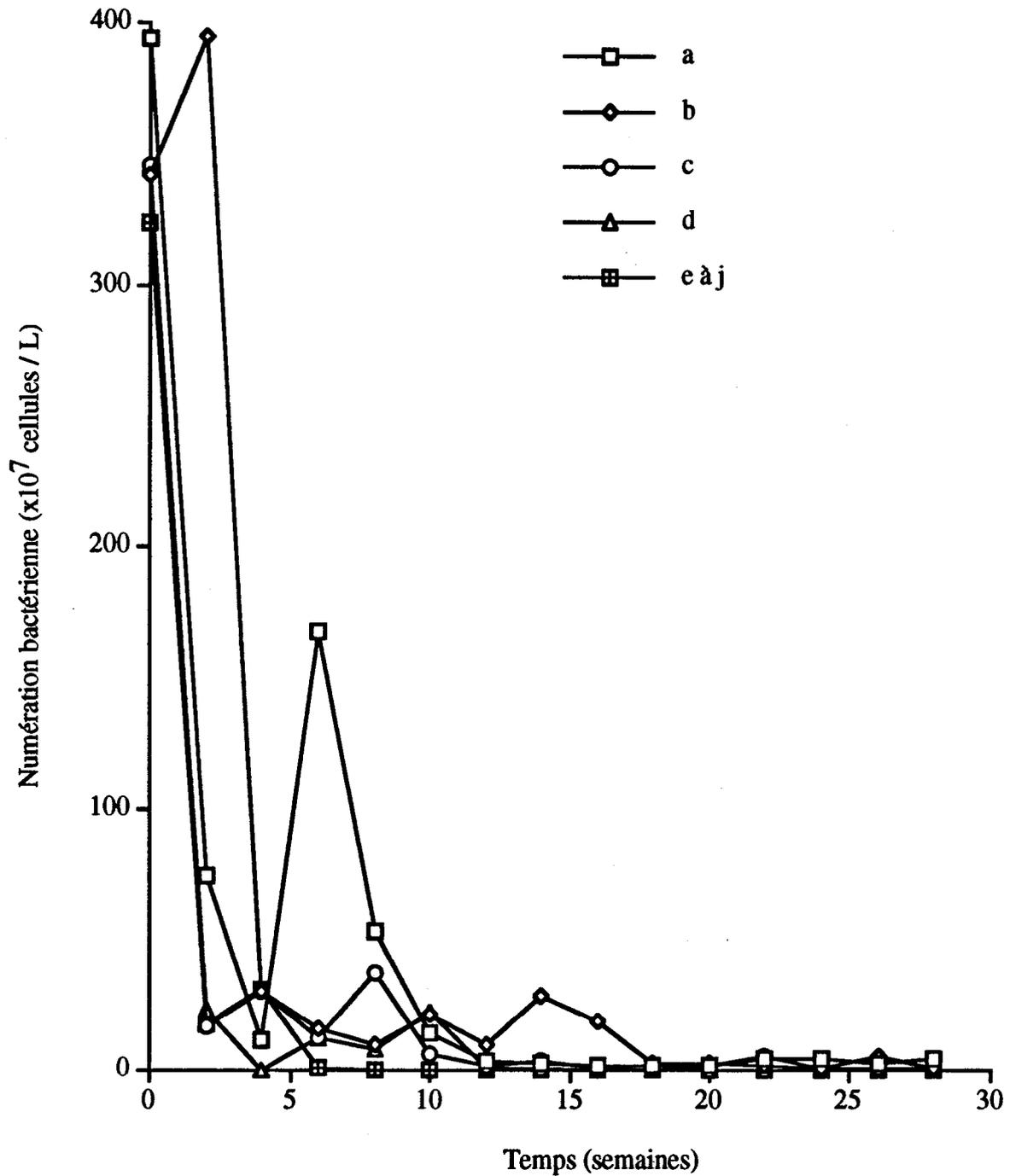


FIGURE 17

Evolution de la numération bactérienne dans les échantillons d'eau surnageante et interstitielle prélevés aux divers points de soutirage de la colonne chargée des résidus miniers oxydés (Colonne 4).



La situation est similaire lorsqu'on considère les résultats des mesures de pH des échantillons d'eau prélevés dans la colonne 4 où des résidus oxydés ont été recouverts d'eau sans avoir été préalablement traités à la chaux ou avec de la poussière de calcaire (Figure 10). On peut cependant dégager une tendance dans l'évolution du pH de l'eau interstitielle aux cinq points de soutirage situés sous la surface des résidus miniers, de a) à e), cette tendance à la hausse (Figure 11) semble constante et suit régulièrement le volume d'eau de percolation retirée de la colonne sur une base hebdomadaire. La percolation de l'eau à travers les résidus miniers entraîne l'acide sulfurique et probablement les métaux solubilisés; il est difficile de prédire avec ces données à court terme l'évolution de la situation à pleine échelle dans le parc après son ennoiment.

7.1.2 ÉVALUATION DE L'INFLUENCE DE L'ENNOIEMENT ARTIFICIEL SUR LA VIABILITÉ BACTÉRIENNE

En raison des rapports très étroits entre les conditions de pH et l'activité oxydatrice des bactéries acidophiles ferro-oxydantes, nous avons évalué l'état des populations microbiennes dans les quatre colonnes. Les colonnes 1 (témoin) et 3 (Calcaire) sont demeurées "stériles" quant à la présence de *T.ferrooxidans* ou d'autres thiobacilles acidophiles. Cette observation ne s'est pas démentie au fil des semaines malgré de nombreux essais de recroissance et d'enrichissement des microorganismes ensemencés au début de l'expérimentation, essais qui sont demeurés négatifs. Ce qui nous permet de conclure qu'un pH acide représente un élément indispensable à la survie et au développement des bactéries responsables de la production de DMA.

La colonne 2 (CaCO₃) est la seule des trois contenant des résidus non oxydés à avoir laissé survivre des thiobacilles et cette survivance qui ne s'est manifestée qu'à partir d'échantillons d'eau de percolation, semble fortement liée au pH (Figure 12). On y remarque que la population bactérienne est plus abondante lorsque le pH est le plus bas; par ailleurs, cette population ne disparaît pas, elle semble s'y maintenir malgré la pauvreté relative en éléments nutritifs, en oxygène et en CO₂. Lorsqu'on porte en graphique la numération bactérienne des acidophiles en fonction du pH (Figure 13), on observe une nette décroissance de la population de microorganismes à des pH supérieurs à 4,0; on ne peut affirmer que les bactéries sont détruites puisqu'on les récupère et qu'il est possible d'en mesurer l'activité oxydatrice (Figure 14). Tel que mentionné précédemment, l'oxydation du Fe²⁺ est mesurée en fonction du temps après introduction d'une aliquote d'un échantillon d'eau soutiré du point a) de la colonne 2 par exemple et en incubant le milieu contenant les bactéries à 30°C. La Figure 14 montre que, dès la 7^{ème} semaine suivant l'ensemencement de la surface des résidus de la colonne 2, les bactéries récupérées du lixiviat manifestent une activité oxydatrice significative qui se situe en moyenne à 2 500 mg de Fe²⁺ oxydés/L/h et ce, en dépit de l'absence d'acidification dans cette colonne puisque les bactéries n'y sont pas actives. Les

courbes d'oxydation du Fe^{2+} qui ont servi à mesurer les cinétiques d'oxydation sont présentées à la Figure 15, on y note que les cinétiques mesurées sont similaires et que seule la période de latence précédant l'oxydation rapide du fer ferreux augmente en même temps que le temps de séjour dans les résidus miniers. Ces résultats indiquent, croyons-nous, qu'en dépit de cet état de latence, les microorganismes acidophiles demeurent viables sous l'eau, n'attendant que des conditions propices pour se remettre au travail, ce que tend à démontrer la Figure 16, où on constate qu'à des valeurs de pH supérieures à 5,0 l'activité oxydatrice bactérienne est réduite à zéro sans que les bactéries ne soient détruites.

La situation semble semblable dans le cas de la colonne 4 où le nombre de bactéries en recroissance diminue considérablement en fonction du temps sans toutefois être réduites à des quantités infinitésimales (Figure 17).

7.2 ASPECTS CHIMIQUES

Les valeurs moyennes de paramètres chimiques de l'eau de recouvrement dans les bassins simulant l'inondation artificielle des résidus miniers acides sont présentées au Tableau 4.

De façon générale, pour la période d'observation considérée soit entre le 8 juin 1993 et le 7 février 1994, les valeurs de pH fortement acides de l'eau de recouvrement provenant des bassins portant les numéros 1 et 4 (bassins témoins, sans addition de chaux) tendaient à diminuer légèrement avec le temps tandis que les valeurs de Eh, de C.E. et de fer dissous augmentaient légèrement avec le temps d'inondation. L'eau recouvrant les résidus miniers non chaulés (bassins nos. 1 et 4) demeurait très acide après 37 semaines d'inondation. Les valeurs moyennes de pH des eaux de recouvrement dans les deux bassins témoins sont 2,7. Ces résultats laissent indiquer que le recouvrement d'une couche d'eau non tamponnée ne contribue pas à résoudre le problème du drainage minier acide. Dans une étude préliminaire portant sur l'inondation du parc à résidus miniers Solbec-Cupra, étude réalisée par la firme Monterval Inc. (1992), les auteurs ont trouvé qu'un recouvrement d'eau d'une hauteur de 0,5 à 1 mètre n'augmentait pas la valeur du pH de l'eau interstitielle dans la couche de résidus miniers oxydés; l'eau demeurait acide.

TABLEAU 4. Valeurs moyennes^a des paramètres chimiques des eaux de recouvrement provenant de 6 échantillons de résidus miniers traités et non traités avec du carbonate de calcium.

No. du bassin ^b	pH	Eh (mV)	C.E. (dS/m)	Fe (mg/L)	Ca (mg/L)
A) Échantillon de résidus miniers oxydés^b					
1	2,70 ± 0,28b	534 ± 74a	1,72 ± 0,95a	69,85 ± 40,18a	1,77 ± 0,33b
2	7,50 ± 0,28a	287 ± 105b	0,86 ± 0,65b	0,34 ± 0,46b	148,06 ± 65,19a
3	7,54 ± 0,28a	257 ± 95b	0,82 ± 0,59b	0,18 ± 0,19b	145,14 ± 62,80a
B) Échantillon composite^b					
3	2,72 ± 0,20b	522 ± 77a	2,41 ± 0,95a	100,01 ± 39,95a	28,87 ± 3,40b
4	7,22 ± 0,19a	287 ± 107b	1,71 ± 0,91b	0,12 ± 0,07b	270,25 ± 86,81a
5	7,38 ± 0,15a	268 ± 111b	1,56 ± 0,38b	0,10 ± 0,07b	271,24 ± 85,91a

^aDeux moyennes qui ne sont pas accompagnées par la même lettre dans une même colonne et pour le même type d'échantillon sont significativement différentes selon le test de Duncan (P=0,05).

^bLa description des traitements apparaît au Tableau 3.

L'acidification de l'eau de recouvrement concernant les bassins nos. 1 et 4 (témoins) peut être due à plusieurs facteurs tels: 1) La production d'acide résultant de l'oxydation continue des sulfures. Les valeurs de Eh de l'eau de recouvrement dans ces bassins indiquent que le milieu devient de plus en plus oxydant avec le temps. Au début, la valeur moyenne de Eh de l'eau de recouvrement était +422 mV et après 37 semaines de conditions d'inondation, elle était +623 mV. 2) L'acidité provenant des composés d'hydrolyse des produits d'altération des sulfures accumulés dans le système. Les bassins témoins contenaient plus de sels solubles après 37 semaines de conditions d'inondation artificielle. La valeur moyenne de C.E. des eaux de recouvrement dans les deux bassins témoins ont varié de 0,595 (au début de l'expérimentation) à 3 250 dS/m (après 37 semaines). 3) La dissolution du CO₂ atmosphérique. 4) L'absence de matériaux de neutralisation dans le système ce qui confère au milieu un pouvoir tampon faible. L'eau "acide" ne possède pas de pouvoir neutralisant notable.

Il est bien connu que les eaux naturelles qui entrent en contact avec les sulfures présents dans les roches altérées contenant de la pyrite solubilisent les sels de sulfates de fer hydratés, ceux-ci en s'hydrolysant forment des eaux acides contenant une forte concentration de fer et de sulfates (Geidel, 1979). Plusieurs chercheurs (Caruccio 1968; Caruccio et al., 1977; Geidel, 1979) ont mentionné que la quantité d'acide produite par des résidus miniers pyriteux dans un système aqueux est fonction du potentiel de production de base du système ainsi que de la fréquence d'évacuation des produits d'oxydation des sulfures hors du système.

Dans les conditions expérimentales posées, l'application de carbonate de calcium aux résidus miniers avant leur inondation artificielle (Tableau 4) a permis, à très court terme (7 mois d'expérimentation): 1) de rehausser la valeur du pH de l'eau de recouvrement à des niveaux voisins de la neutralité pendant plusieurs mois d'inondation, 2) d'abaisser les teneurs de fer dissous, 3) de diminuer les valeurs de Eh et 4) d'augmenter les teneurs de calcium soluble. Les bassins contenant les résidus miniers préalablement chaulés ont libéré graduellement du calcium dans le système dû à la dissolution progressive du carbonate de calcium avec le temps d'inondation. Les valeurs moyennes des teneurs en calcium solubles des eaux de recouvrement provenant des bassins contenant les résidus miniers chaulés (nos. 2, 3, 5 et 6) ont varié de 65 mg/L (au début de l'expérimentation) à 352 mg/L (après 37 semaines).

Les résultats comparés à l'aide du test de Duncan à la probabilité de 95% (Tableau 4), indiquent que les valeurs moyennes de pH et de calcium soluble des eaux recouvrant les résidus miniers chaulés sont significativement supérieures à celles des eaux recouvrant les résidus miniers non chaulés (résidus miniers acides). Après 37 semaines de conditions d'inondation, les valeurs de pH des eaux provenant des bassins contenant les résidus miniers chaulés ont baissé légèrement mais demeuraient

cependant voisines de la neutralité. Les valeurs moyennes des eaux provenant des 4 bassins portant les nos. 2, 3, 5 et 6 ont varié de 7,64 (au début de l'expérimentation) à 6,99 (après 37 semaines).

Les valeurs moyennes de fer dissous dans les eaux provenant des bassins contenant des résidus miniers chaulés sont basses et varient entre 0,10 et 0,34 mg/L tandis que celles des bassins témoins varient entre 69,8 et 100 mg/L. Les valeurs de fer dissous peu élevées dans les bassins contenant les résidus miniers préalablement chaulés peuvent s'expliquer en partie par le fait qu'en milieu neutre à légèrement alcalin, le fer peut précipiter sous forme de carbonate ou d'hydroxyde.

L'application du CaCO_3 aux rejets miniers a donc contribué à améliorer la qualité des eaux de recouvrement. Il est à noter qu'il n'y a pas eu de pertes de particules de chaux ou de composés de calcium solubles par lessivage dans les bassins en raison du système préconisé dans la présente étude.

Dans les conditions expérimentales posées, les teneurs moyennes (Tableau 4) en Fe dissous et en Ca solubles ainsi que les valeurs de pH, de Eh et de C.E. des eaux de recouvrement ne se différencient pas selon le mode d'incorporation de la chaux dans les résidus miniers en raison de la mince couche de résidus miniers mélangée avec la chaux.

Les résultats obtenus mettent en évidence la nécessité non seulement de chauler adéquatement les résidus miniers acides avant leur inondation mais de s'assurer que le système ne s'acidifiera après 7 mois d'inondation.

De nombreuses recherches ont démontré que le degré d'acidité des eaux de drainage minier est fonction entre autres: 1) du contenu en carbonate de calcium de la strate, 2) du pH de l'eau souterraine et 3) de la capacité neutralisante et du pouvoir tampon de l'eau souterraine (Caruccio, 1968; Caruccio et al., 1977; Geidel, 1978). Le carbonate de calcium exerce son action à distance, grâce à sa solubilisation progressive sous forme de bicarbonate. Il est bien connu que la dissolution du CaCO_3 peut conduire à la formation d'ions HCO_3^- , CO_3^{2-} , de H_2CO_3 non dissocié et de CO_2 gazeux. Toutefois, la production de base dans le milieu est limitée par la solubilité du carbonate de calcium. Plummer et al. (1978) ont mentionné que le pCO_2 est un facteur important qui contrôle le taux de dissolution de la calcite. Dreybrodt (1981) a montré que la conversion de CO_2 en bicarbonate est une étape limitant le taux de production de bicarbonate et ce, lorsque la valeur du rapport volume de la solution/surface spécifique de la calcite est inférieure à 0,01 cm. D'autre part, la présence de gypse et d'autres sulfates dans le milieu pourrait influencer la solubilité de la calcite principalement par l'effet d'ion commun. La présence d'autres sels pourrait également affecter la solubilité du carbonate de calcium en augmentant la valeur de la force ionique de la solution ce qui contribue à changer significativement la valeur des coefficients d'activité des ions Ca^{2+} et HCO_3^- (Krauskopf, 1967).

7.3 ESSAI DE DÉTERMINATION DE L'ACIDITÉ D'ÉCHANGE ET DU BESOIN EN CHAUX DE SIX ÉCHANTILLONS DE RÉSIDUS MINIERES PAR QUELQUES MÉTHODES ANALYTIQUES

Le but principal de cette expérimentation est de comparer les valeurs de besoin en chaux de résidus miniers acides estimées par des méthodes conventionnelles rapides avec la méthode d'incubation pendant 37 semaines et la méthode basée sur approche stoechiométrique tirée de la littérature.

Les résidus miniers utilisés sont : 1) Un échantillon de résidus miniers oxydés provenant du parc à résidus miniers Solbec-Cupra (section 6.2.1). 2) Un échantillon composé de résidus miniers oxydés et de résidus miniers non oxydés provenant du parc à résidus miniers Solbec-Cupra (section 6.2.1). 3) Un échantillon de résidus miniers non oxydés provenant du parc à résidus miniers Solbec-Cupra. 4) Trois échantillons de résidus miniers oxydés provenant du parc à résidus miniers de l'ancienne mine East-Sullivan (pour des fins de comparaison).

Les méthodes de détermination du besoin en chaux utilisées (McLean, 1982) sont les méthodes de titration rapide (1h d'équilibre), de SMP, simple tampon (Shoemaker et al., 1961) et de Woodruff (1941). L'acidité d'échange des résidus miniers a été déterminée par la méthode de BaCl₂-TEA (McKeague, 1978).

Le Tableau 5 résume les résultats du besoin en chaux de six échantillons de résidus miniers. Les valeurs du besoin en chaux (pH=6,5) des deux échantillons portant les numéros 4 (résidus miniers oxydés) et 5 (échantillon composite) varient entre 3,3 (Méthode SMP) et 6,4 (Méthode Woodruff) tonnes de CaCO₃ pur/ha. Par contre, l'échantillon provenant d'une couche non oxydée du parc à résidus Solbec-Cupra (échantillon no. 6) nécessite une application moindre de chaux, soit entre 0 (Méthode SMP) et 1,7 (Méthode Woodruff) tonnes de CaCO₃ pur/ha.

Les résultats du Tableau 5 révèlent qu'il existe une relation directement proportionnelle entre les valeurs d'acidité d'échange et celles des besoins en chaux. C'est donc l'échantillon no. 2 (résidus miniers oxydés), qui contient le plus d'acidité d'échange, qui nécessite le plus de chaux pour atteindre un niveau de pH donné. Il est bien connu que la quantité de chaux nécessaire pour amener le pH du sol à un niveau donné dépend entre autres de l'acidité provenant des sites d'échange.

D'autre part, aucune tendance ne semble se dégager concernant l'effet du contenu en soufre total sur les valeurs de besoin en chaux des rejets miniers. Ces résultats laissent indiquer que deux échantillons de résidus miniers ayant le même pH initial ou le même contenu en soufre total n'auront pas nécessairement les mêmes besoins en chaux. Comme l'indique les résultats du Tableau 5, les échantillons

portant les numéros 1 et 3 provenant du parc à résidus miniers East-Sullivan contiennent des teneurs de S (et valeurs de pH) presque identiques mais n'ont pas la même quantité d'acidité d'échange.

Malgré le relativement faible nombre d'échantillons analysés, les résultats obtenus semblent en bon accord avec les observations bibliographiques disponibles. En effet, les méthodes rapides de titrage et de solutions tampon donnent des chiffres beaucoup plus faibles que les méthodes basées sur une approche stoechiométrique (Cescas et al., 1990).

Parmi les facteurs affectant la vitesse de réaction de neutralisation des sols acides, il y a les propriétés chimiques du sol telles le pH initial, la capacité d'échange de cations et la saturation en bases (van Lierop, 1980). Lors du titrage des rejets miniers avec la base, la plupart des formes d'acidité seraient inaccessibles pour entamer des réactions instantanées avec la base ajoutée. D'autre part, seulement une fraction de l'acidité totale d'un sol réagit avec le tampon SMP (McLean, 1982). Tran et van Lierop (1981) ont trouvé que la proportion d'acidité de 70 sols minéraux acides qui réagissait avec les solutions tampon diminuait avec l'augmentation du besoin en chaux des sols.

Les données de l'essai d'incubation de CaCO_3 et de MgCO_3 dans 2 échantillons de résidus miniers provenant du parc à résidus Solbec-Cupra sont présentés au Tableau 6. Les résultats montrent que les valeurs de pH augmentent graduellement après les premières semaines d'incubation puis baissent légèrement avec le temps. Toutefois, l'application de l'équivalent de plus de 22t/ha de chaux contribue à maintenir des valeurs de pH voisines de la neutralité durant toute la période de l'expérimentation (37 semaines d'incubation). Cette quantité est environ 4 à 8 fois plus élevée que celle estimée à partir des méthodes de titrage et de solutions tampon (Tableau 5).

La méthode d'incubation permet de tenir compte de la production d'acide à court terme. Toutefois, l'efficacité de neutralisation de la chaux diminue avec le temps en raison probablement de: 1) la production de faible quantité d'acide provenant de l'oxydation continue de la pyrite et 2) l'enrobage des particules de chaux par les revêtements d'oxydes de fer qui pourraient se former dans un milieu neutre, ce qui diminue l'efficacité de la chaux à neutraliser l'acidité potentielle.

TABLEAU 5. Valeurs d'acidité d'échange et de besoin en chaux (tonnes de carbonate de calcium pur/ hectare; 20 cm de profondeur) estimées par quelques méthodes analytiques

No *	Acidité d'échange (m.é./100g)	Titrage			SMP			Woodruff	
		pH=6,0	pH=6,5	pH=7	pH=6,0	pH=6,5	pH=7,0	pH=6,0	pH=6,5
1	14,12	3,45	4,10	4,75	4,20	5,70	6,00	3,90	6,10
2	26,44	12,30	14,20	16,10	17,40	20,10	22,00	14,90	18,90
3	9,40	3,40	4,10	4,80	2,30	3,30	3,60	3,10	4,80
4	12,40	3,80	4,60	5,40	2,90	4,00	4,40	4,10	6,30
5	9,58	3,60	4,20	4,80	1,80	2,50	2,80	4,10	6,30
6	2,12	0,30	0,40	1,40	-	-	-	1,00	1,70

* Résidus miniers: 1 = 0,40%S (échantillon oxydé, East-Sullivan); 2 = 3,80%S (échantillon composite: oxydé + non oxydé, East-Sullivan); 3 = 0,32%S (échantillon oxydé, East-Sullivan); 4 = 5,75%S (échantillon oxydé, Solbec-Cupra); 5 = 17,82%S (échantillon composite: oxydé + non oxydé), Solbec-Cupra); 6 = 21,78%S (échantillon non oxydé, Solbec-Cupra).

TABLEAU 6. Valeurs de pH d'un échantillon de résidus miniers provenant de la couche oxydée (5,75% S total) et d'un échantillon composite (résidus miniers oxydés + résidus miniers non oxydés; 17,82% S total), en fonction du temps d'incubation.

No	CaCO ₃ (t/ha)	MgCO ₃	Dates de mesure des pH *									
			a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
A) Échantillon de résidus miniers provenant de la couche oxydée												
1	0,0	0,0	2,58	2,51	2,46	2,18	2,10	2,12	2,30	2,18	2,01	2,00
2	11,0	0,0	6,73	7,08	7,24	7,31	7,56	7,19	7,29	7,51	6,29	5,78
3	22,0	0,0	6,79	7,05	7,19	7,38	7,39	7,40	7,35	7,14	6,37	6,78
4	44,0	0,0	6,89	7,09	7,25	7,47	7,28	7,36	7,38	7,44	6,85	7,28
5	0,0	11,0	7,99	8,41	8,60	8,45	8,49	7,85	8,10	8,23	7,62	7,18
6	0,0	22,0	8,11	8,43	8,54	8,59	8,34	8,51	8,47	8,39	7,44	7,80
7	0,0	44,0	8,35	8,56	8,76	8,64	8,44	8,49	8,32	8,25	7,94	8,52
8	5,5	5,5	7,57	8,05	8,03	8,07	7,99	8,03	7,92	7,60	6,97	7,75
9	11,0	11,0	7,80	8,31	8,51	8,50	8,46	8,56	8,39	7,98	7,08	7,68
10	22,0	22,0	8,09	8,50	8,67	8,78	8,70	8,88	8,14	8,15	7,81	7,93
B) Échantillon composite												
1	0,0	0,0	2,66	2,58	2,69	2,40	2,29	2,27	2,27	2,33	2,32	2,05
2	11,0	0,0	5,69	5,71	5,82	4,05	3,42	3,16	3,15	2,74	2,49	2,28
3	22,0	0,0	6,32	6,68	7,02	7,35	7,30	7,23	7,33	6,16	6,37	6,43
4	44,0	0,0	6,38	6,67	7,19	7,35	7,20	7,13	7,26	7,12	6,55	6,74
5	0,0	11,0	6,21	6,48	6,77	6,11	5,32	4,91	4,87	3,85	3,92	3,56
6	0,0	22,0	7,24	7,87	7,99	7,92	7,94	7,81	7,88	7,57	7,14	6,70
7	0,0	44,0	7,50	8,11	8,34	8,31	8,14	8,13	8,12	7,76	7,94	7,05
8	5,5	5,5	6,20	6,58	6,85	6,59	5,33	4,91	4,58	4,96	4,07	3,24
9	11,0	11,0	6,86	7,04	7,42	7,66	7,62	7,53	7,58	7,27	7,08	6,65
10	22,0	22,0	6,68	6,98	7,46	7,82	7,45	7,16	7,29	7,07	7,81	6,92

* Dates des mesures de pH: a= 09/06/93; b= 16/06; c= 23/06; d= 21/07; e= 4/08; f= 11/08; g= 32/08; h= 8/09; i= 10/12/93; j= 18/02/94.

Ces observations laissent supposer que les doses prévues par les techniques de laboratoire (méthodes de titrage et de solutions tampon) sont insuffisantes pour amener et maintenir les rejets miniers à la neutralité à long terme. Par voie de conséquence, les valeurs de besoin en chaux doivent être multipliées pour concorder avec l'expérimentation au terrain par des coefficients pouvant atteindre et même dépasser 10, dépendant des méthodes de détermination du besoin en chaux, des propriétés géochimiques et micro-morphologiques des résidus miniers, des conditions du terrain et du but du chaulage.

Les méthodes de détermination du besoin en chaux qui ne tiennent pas compte de la production d'acide à long terme pourraient résulter en la réacidification des résidus miniers (Gitt & Dollhopf, 1991). Dans une étude portant sur l'efficacité de matériaux de neutralisation, Gitt et Dollhopf (1991) ont observé que l'incorporation de 8,6t de CaCO_3/ha sur une profondeur de 35 cm dans un profil de rejets miniers acides a contribué à rehausser la valeur du pH initial des rejets miniers de 2,8 à 7,6 uniquement dans la couche de surface (0-10 cm). Toutefois, le traitement a échoué pour rehausser la valeur du pH des couches inférieures surtout celles de la couche 35-50 cm où la valeur du pH des résidus miniers est demeurée fortement acide. Les auteurs de l'étude ont conclu que les équipements d'incorporation de la chaux standard (chisel) n'étaient pas efficaces pour mélanger intimement la chaux avec les résidus miniers en profondeur. Doubleday (1974) a trouvé que quatre applications de pierre à chaux totalisant 100t/ha étalées sur une période de 2 ans étaient inefficaces pour neutraliser l'acidité d'un site minier. De leur côté, Costigan et al., (1981) ont observé une ré-acidification de rejets miniers chaulés avec 50 ou 100t/ha après un ou 2 ans de l'application de chaux au terrain.

Il est intéressant de noter que les valeurs de pH des échantillons traités avec le MgCO_3 sont plus élevées que ceux traités avec le CaCO_3 (Tableau 6). Ceci est attribuable à la valeur neutralisante plus élevée du MgCO_3 . Ainsi, la présence de carbonate de magnésium dans une pierre à chaux contribuerait à augmenter son pouvoir neutralisant.

7.4 ESSAI DE LIXIVIATION D'UN ÉCHANTILLON DE RÉSIDUS MINIERES TRAITÉS À LA CHAUX

Le but principal de cet essai est d'évaluer la qualité des eaux de percolation en fonction du mode d'incorporation de la chaux (CaCO_3 , qualité analytique).

Les divers traitements évalués sont résumés dans le Tableau 7. Les colonnes de lixiviation étaient de polypropylène et avaient 8 cm de diamètre et 30 cm de longueur. La quantité d'échantillon composite (résidus miniers oxydés + résidus miniers non oxydés) dans chaque colonne de lixiviation était constante (900 g). Les colonnes ont été soumises à un arrosage à tous les 2 semaines pendant 14 semaines avec 500 mL d'eau distillée. Les percolats recueillis ont été analysés pour la teneur en fer et en calcium (premier et dernier cycle). La valeur du pH des percolats a également été mesurée.

Les résultats de l'essai de lixiviation apparaissent au Tableau 8. D'une façon générale, l'incorporation d'une quantité suffisante de chaux dans les résidus miniers contribue d'une part, à augmenter le pH des eaux de percolation et d'autre part, à précipiter le fer. Les résultats rejoignent donc ceux de l'expérimentation avec les résidus miniers traités avec la chaux sous des conditions d'inondation. Les résultats obtenus ressemblent ceux de Karam et Azzaria (1990) portant sur l'effet de l'incorporation de divers matériaux de neutralisation sur la qualité d'effluents miniers acides.

Au début, les eaux de percolation contiennent une forte concentration de fer, à l'exception de l'échantillon no. 5 qui a reçu une dose élevée de chaux (environ 7% dans le mélange, 140-150t CaCO₃ pur/ha sur 20 cm). Ceci est dû au fait que l'eau de percolation s'acidifie au contact avec les rejets miniers acides et transporte le fer (Karam et Azzaria, 1990). Toutefois, l'impact de l'acidité sur la qualité des eaux percolation diminue si les résidus miniers sont préalablement chaulés. Ces observations sont en accord avec la conclusion de Infanger et Hood (1980) qui ont trouvé que la pierre à chaux placée au-dessus du matériel acide dans la colonne de lixiviation retardait la production d'acide dans le milieu.

D'autre part, les eaux de percolation issues de l'échantillon traité avec la plus haute dose de chaux (échantillon no. 5) contiennent d'une part, des niveaux de fer beaucoup moins élevés que ceux issus des autres échantillons et d'autre part, des concentrations de calcium plus élevées. Cette observation laisse indiquer un lessivage de calcium en fonction de la dose de chaux ajoutée.

TABLEAU 7. Description des traitements concernant l'essai de lixiviation.

No. de colonne	Quantité de résidus miniers ^a non chaulés (g)	Traitement
1	900	0,0 (témoin).
2	900	8 g de chaux appliquées en surface.
3	600	8 g de chaux mélangés avec 300 g de résidus miniers. Le mélange est déposé sur la couche de résidus miniers non chaulés.
4	300	8 g de chaux mélangés avec 600 g de résidus miniers. Le mélange est déposé sur la couche de résidus miniers non chaulés.
5	600	20 g de chaux mélangés avec 300 g de résidus miniers. Le mélange est déposé sur la couche de résidus miniers non chaulés.

^aÉchantillon composite (résidus miniers oxydés + résidus miniers non oxydés).

TABLEAU 8. Valeurs de pH et teneurs en fer dissous dans les eaux de percolation issues d'un échantillon composite (résidus miniers oxydés + résidus miniers non oxydés) traité avec du CaCO₃, en fonction du cycle de lixiviation.

Paramètre mesuré	Cycle de lixiviation	No. des traitements ^a				
		1	2	3	4	5
pH	1	2,23	2,52	2,71	2,84	6,67
	2	2,28	2,49	2,54	2,99	7,48
	3	2,23	2,71	2,52	2,98	7,33
	4	2,36	2,56	2,43	2,76	7,09
	5	2,24	2,33	2,40	2,52	7,10
	6	2,33	2,34	2,35	2,49	7,25
	7	2,30	2,45	2,40	2,45	6,86
Fe (mg/L)	1	2269,08	2034,78	1689,06	1078,89	17,95
	2	2124,67	2000,00	2058,69	1004,56	3,50
	3	351,25	206,70	194,50	126,47	4,25
	4	566,75	194,60	147,50	110,68	2,11
	5	466,75	167,40	229,50	81,40	3,28
	6	470,56	171,50	261,10	33,92	1,29
	7	556,87	256,78	340,75	56,48	3,14
Ca (mg/L)	1	12,34	75,50	61,50	63,10	1254,60
	7	2,37	25,48	70,59	85,68	548,46

^aLa description des traitements est présentée au Tableau 7.

8. CONCLUSIONS

Dans les conditions expérimentales posées en laboratoire, il ressort que:

1- Les doses prévues par les techniques rapides de laboratoire sont insuffisantes pour amener les rejets miniers inondés à la neutralité à court terme.

2- Les méthodes analytiques basées sur la détermination de l'acidité active sous-estiment le besoin en chaux de rejets miniers acides.

3- La méthode d'incubation par l'ajout de quantités croissantes de carbonate de calcium aux résidus miniers et mesure des valeurs de pH après des périodes de sept à neuf mois permet bien d'évaluer le besoin en chaux des résidus miniers acides dans une perspective de leur inondation.

4- L'application de 30 g de CaCO_3 pur/415 cm^2 de résidus miniers acides dans un bassin contenant 1,5 kg de résidus miniers recouverts de 6 litres d'eau distillée, a maintenu des valeurs de pH de l'eau de recouvrement voisines de la neutralité et à des concentrations en fer soluble très basses, durant la période d'expérimentation. Sur une profondeur de 1,0 cm, cette quantité est équivalente à environ 7,23 tonnes métriques de carbonate de calcium (qualité analytique)/ha. Par conséquent, sur une profondeur de 15 cm (profondeur rapportée dans la littérature, Groupe-Conseil Roche Itée, 1987), elle est estimée à 108,45 tonnes de CaCO_3 pur/ha.

5- Une application de chaux suffisante est essentielle d'une part, pour neutraliser l'acidité provenant de l'oxydation antérieure de la pyrite ainsi que l'acidité potentielle provenant de l'oxydation continue des sulfures métalliques dont la pyrite et d'autre part, pour augmenter le potentiel de neutralisation de l'eau de recouvrement.

6- Sur une base pondérale, le carbonate de magnésium augmente les valeurs de pH des résidus miniers acides à des niveaux plus élevés que le carbonate de calcium.

7- Avec le temps, les composés solubles de calcium et de magnésium sont éliminés du système par lessivage (drainage). Une nouvelle application de chaux pourrait être nécessaire.

L'évaluation des paramètres microbiologiques lors de la simulation de l'ennoiement artificielle des résidus miniers du site Solbec-Cupra permet de conclure que:

1. Les résidus miniers oxydés du site Solbec-Cupra sont particulièrement contaminés avec une flore variée de microorganismes impliqués dans la production de drainage minier acide, ce sont:

- a) *Thiobacillus ferrooxidans* (acidophiles typiques confirmés par la culture)
- b) *Leptospirillum ferrooxidans* (acidophiles confirmés par l'observation)
- c) *Thiobacillus acidophilus* (acidophiles typiques confirmés par la culture)
- d) *Thiobacillus thioparus* (neutrophiles acidifiants, isolats non confirmés par la culture)
- e) *Thiobacillus thiooxidans* (acidophiles typiques confirmés par la culture)
- f) Isolats bactériens acidophiles non typiques (morphotypes variés)
- g) Microorganismes lévuriformes et moisissures acidophiles

2. Les résidus miniers non oxydés maintenus sous un couvert hydrique (1,0 m d'eau) pendant une période d'environ trois années sont demeurés "stériles" en ce qui a trait à la présence de microorganismes acidophiles ferro-oxydants.

3. Cette "stérilité" s'est maintenue constante dans l'eau de recouvrement même à seulement 10,0 cm au-dessus des résidus miniers non oxydés "ensemencés" d'une culture active de *Thiobacillus ferrooxidans* et pendant toute la durée de l'expérimentation. De la même manière, le pH de l'eau surnageante est demeuré près de la neutralité durant la même période.

4. L'activité oxydatrice bactérienne vis à vis le Fe^{2+} n'a pas pu être détectée dans l'eau de recouvrement pas plus d'ailleurs que les microorganismes acidophiles ferro-oxydants qui ont été absents de l'environnement hydrique, et ceci, dans les cas des résidus oxydés et non oxydés.

5. Le pH est probablement le paramètre le plus important à maintenir près de la neutralité; l'activité oxydatrice bactérienne est nulle à des pH supérieurs à 5,0 et la croissance bactérienne à des pH plus élevés que 4,0. En dépit de l'inhibition de la production de drainage minier acide (DMA) à ces valeurs de pH, la viabilité cellulaire des bactéries types comme *T.ferrooxidans* a été maintenue tout au moins pendant toute l'expérimentation. La présence de chaux dans les résidus miniers oxydés affecte la génération du DMA mais ce matériau neutralisant n'est pas bactéricide.

9. RECOMMANDATIONS

À la lumière des résultats obtenus des présents travaux de recherche de courte durée et de ceux de recherches scientifiques antérieures, il est souhaitable de tenir compte, en plus des conclusions de sections, des recommandations énumérées ci-dessous et ce, avant de procéder à l'inondation du parc à résidus miniers Solbec-Cupra. Il aurait été souhaitable de procéder à une étude de mise en application préliminaire sur le terrain des résultats de recherche. Toutefois, nous pouvons anticiper que le succès de l'inondation à réduire l'impact environnemental causé par le drainage minier acide repose sur plusieurs facteurs dont le chaulage des couches de résidus miniers acides.

1- Quelle que soit la méthode employée en laboratoire pour déterminer le besoin en chaux d'un parc à résidus miniers acides, les valeurs obtenues doivent être interprétées quand il s'agit d'émettre des recommandations quant aux taux d'application sur le terrain; Il faut donc tenir compte de plusieurs facteurs comme:

- a) L'objectif du chaulage,
- b) Le type d'amendement calcaire employé, sa finesse de mouture et son pouvoir neutralisant,
- c) L'homogénéité du mélange rejets miniers/ chaux au terrain,
- d) La composition chimique et l'acidité d'échange des rejets miniers,
- e) La profondeur de la couche de rejets miniers à être chaulée,
- f) Les pertes de matériel neutralisant dues au lessivage,
- g) La rapidité avec laquelle on désire atteindre et maintenir le pH requis.

2- Compte tenu du fait que les conditions idéales du laboratoire n'existent pas sur le terrain, les valeurs déterminées pour les besoins en chaux devraient être multipliées par un coefficient qui reste à déterminer.

3- Il faudrait nettoyer le parc de tout matériel indésirable susceptible d'augmenter l'acidité de l'eau intersticielle à l'inondation.

4- Il faudrait chauler toute la superficie du parc à résidus miniers ainsi que toute autre superficie de terrain producteur d'acide avoisinant le parc.

5- L'eau de recouvrement devrait posséder une capacité neutralisante assez élevée pendant une longue période afin de maintenir un milieu de réaction neutre au dessus de la couche de surface des résidus miniers. Par voie de conséquence, l'eau d'infiltration devrait également posséder une capacité de

neutralisation pour une période prolongée afin d'assurer la neutralité du milieu de réaction et d'empêcher la ré-acidification des rejets miniers en profondeur.

6- Dans le but de s'assurer de l'efficacité du chaulage, il serait souhaitable de fractionner en deux parties la quantité de chaux à incorporer dans les couches acides de résidus miniers. Il faudrait dans un premier temps procéder à un chaulage de fond; la chaux devrait être incorporée et mélangée intimement avec les couches acides, oxydées ou non oxydées. Il importe de souligner que les minéraux sulfurés réactifs situés directement sous la couche de résidus miniers oxydés acides peuvent être facilement oxydés par le fer ferrique soluble entraîné par le lessivage (Dave et coll., 1991). Pour cette raison, la chaux devra être incorporée à des profondeurs pouvant atteindre 20 cm ou plus à certains endroits du parc. Pour chaque 1,0 cm de profondeur de couche acide de résidus miniers et pour une hauteur d'eau de recouvrement équivalente à 6,0 litres, la dose d'incorporation de chaux serait équivalente à 30 g de carbonate de calcium pur par 415 cm² de surface dans le système expérimental de laboratoire, c'est à dire, 7,86 tonnes de chaux agricole à un degré de pureté de 92%/ha/cm de profondeur de résidus miniers. A titre d'exemple, sur une profondeur de 15 cm, cette quantité serait égale à environ 117,86 tonnes de pierre calcaire/ha (pureté de 92%). Il est souhaitable que chaque couche de résidus miniers acides en profondeur vienne en contact avec la chaux. Compte tenu de la recommandation 2-, la dose de chaux à appliquer pourrait être multipliée par un facteur de sécurité de 2,0; ainsi, sur une profondeur de 15 cm, la dose de pierre calcaire à incorporer serait de 235,72 tonnes/ha.

7- Dans une deuxième étape, il faudrait entreprendre une série de mesures (pH, Eh, CO₂, O₂, Fe, Ca) afin de suivre l'évolution de la qualité des eaux intersticielles et souterraines du parc suite aux ajouts de chaux sur une période minimale de 1 à 2 mois. Tout abaissement du pH des couches de résidus miniers devrait être corrigé immédiatement par l'ajout de la quantité de chaux restante.

8- Si les conditions géochimiques et microbiologiques étaient favorables, il faudrait ajouter l'autre moitié de la chaux si ce n'est déjà fait, et procéder à l'inondation du parc qui devrait s'effectuer au moyen d'une eau neutre ou légèrement alcaline. La technique d'inondation devra faire l'objet d'une étude préliminaire.

9- Il faudrait maintenir des conditions géochimiques défavorables à l'acidification et de l'eau de recouvrement et des résidus miniers. Le cas échéant, il faudrait chauler l'eau de recouvrement et entreprendre régulièrement des mesures de paramètres chimiques des eaux de recouvrement et souterraines.

10. RÉFÉRENCES

- Adams, F. & Evans, C.E. 1962. A rapid method for measuring lime requirement of Red-Yellow Podzolic soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 26: 355-357.
- Ahmad, M.U. 1974. Coal Mining and its effect on water quality. In R.A. Deju (ed.), *Extraction of Minerals and Energy: Today's Dilemmas*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan.
- Andrews, G. 1989. An examination of the kinetics of bacterial pyrite decomposition. In B.J. Schneider, F.M. Doyle & S.K. Kawatra (eds.), *Biotechnology in Minerals and Metal Processing*. Society of Mining Engineers, Colorado.
- Arms, K. & Camp. P.S. 1987. *Biology*. CBS College Publishing.
- Barnhisel, R.I., Powell, J.L., Osborn, J.S. & Lakhakul, S. 1984. Estimating agricultural limestone needs and observed responses for surface mined coal spoils. In W.T. Plass (ed.), *Symp. on Reclam. of Lands Disturbed by Surface Mining*, Owensburg, KY. 10-13 July. Am. Soc. Surface Mining and Reclam. princeton, WV.
- Beck. R.H., Banwart, W.L. & Hassett J.J. 1980. *Introductory. Soil Science. A Laboratory Manual*. Stipes Publishing Company.
- Bellair, P. & Pomerol, C. 1965. *Éléments de géologie*. Armand Colin. Paris.
- Blain, C.F. & Andrew, R.L. 1977. Sulphide weathering and the evaluation of gossans in mineral exploration, *Minerals Sci. Engng.*, 9: 119-150.
- Bradfield, R. 1943. Calcium in the soil: I. Physical-chemical relation. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 6: 8-15.
- Bohn, H., McNeal, B. & O'Connor, G. 1979. *Soil Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc.
- Borggaard, O.K. 1983. Effect of surface area and mineralogy of iron oxides on their surface area and anion adsorption properties. *Clays Clay Miner.*, 31: 230-232.
- Bronowski, J. 1989. Weathering and migration processes. In G.M. Ritcey (ed.), *Tailings management*. Elsevier.
- Brownlow, A.H. 1979. *Geochemistry*. Prentice-Hall. Englewood Cliffs, NJ.

- Cescas, M.P., Elustondo, J. & Desmarais, G. 1990. Calibration du besoin en chaux d'érésidus miniers sulfureux acides: essais en serre et en laboratoire. In D.J. Boivin and N. Trépanier (eds.), *Acidity and Alkalinity in Terrestrial and Aquatic Reclamation*. 3-6 June. Proc. Canadian Land Reclamation Association, 15th annual meeting. Thetford Mines.
- Charlot, G. *Chimie Analytique Quantitative, Vol II, Méthodes sélectionnées d'analyse chimique des éléments*. 6ième édition, 1974 (pp.411-412).
- Chia, L.M., Choi, W.K., Guay, R & Torma, A.E. 1989. Electrochemical aspects of pyrite oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans* during leaching of a canadian uranium ore. Proc. International Biohydrometallurgy Symposium. pp. 35-47. Salley, J., McCready, R.G.L., Wichlacz, eds. CANMET publication SP89-10.
- Chomyn, R.A. 1981. *Geochemical Migration in the Surficial Environment*. Atomic Energy of Canada Ltd. Technical Report.
- Costigan, P.A., Bradshaw, A.D. & Gemmel, R.P. 1981. The reclamation of acidic colliery spoil: Acid production potential. *J. Appl. Ecol.*, 18: 865-878.
- Dave, N.K. and R.E. Michuletti. 1991. Field evaluation of wet cover alternatives of high sulfide tailings. Final Report, Elliot Lake Laboratory, Ontario.
- Doubleday, G.P. 1974. The reclamation of land after coal mining. *Outlook on Agric.*, 8: 156-162.
- Drever, J.I. 1982. *The geochemistry of natural waters*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Dreybrodt, W. 1981. Kinetics of the dissolution of calcite and its application to karstification. *Chem. Geol.*, 31: 245-269.
- Foth, H.D. & Turk, L.M. 1973. *Fundamentals of Soil Science*. 5th Edition. Wiley Eastern Private Limited, New Delhi.
- Frederick, L.R., Starky, R.L. & Segal, W. 1957. Decomposability of some organic sulfur compounds in soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 21: 287-292.
- Freeze, R.A. & Cherry, J.A. 1979. *Ground Water*. Prentice-Hall. Englewood Cliffs, N.J.
- Garrels, R.M. & Christ, C.L. 1965. *Solutions, Minerals and Equilibria*. Harper's Geoscience Series. Harper and Row, NY.

- Groupe-conseil Roche Ltée. 1987. Assainissement des eaux et revitalisation des terrils, Parc à résidus des mines Solbec et Cupra. Etude commandée par le Service de technologie minière du Centre de Recherches Minérales (Ministère des Ressources et de l'Énergie du Québec).
- Hanna, G.P. & Brant, R.A. 1962. Stratigraphic relations to acid mine water production. Proceedings of the 17th Industrial Waste Conference. Series 112 Engineering Extension Series, Purdue University.
- Infanger, M.F. & Hood, W.C. 1980. Positioning Acid-Producing Material for Minimal Pollution: Symp. on Surface Mining Hydrology, Sedimentology, and Reclamation. University of Kentucky, Lexington.
- Karam, A. & Azzaria, L.M. 1990. Étude en laboratoire portant sur la restauration du parc à résidus miniers de l'ancienne mine East-Sullivan. Rapport de recherche, Université Laval. Ministère de l'Énergie et des Ressources.
- Krauskopf, K.B. 1967. Introduction to geochemistry. McGraw-Hill Book Co., NY.
- Lafleur, R., Roy-D, E., Couillard, D. & Guay, R. 1993. Determination of iron oxidizing bacteria numbers by a modified MPN procedure. Biohydrometallurgical Technologies. "Fossil Energy, Materials, Bioremediation, Microbial Physiology". Proc. International Biohydrometallurgy Symposium., Torma, A.E., Apel, M.L., Brierley, C.L., Vol II, pp. 433-442. (A Publication of TMS).
- Levinson, A.A. 1980. Introduction to Exploration Geochemistry. 2nd Edition. Applied Publishing Ltd., Wilmette, Illinois.
- Loudon, G.M. 1988. Organic Chemistry. 2nd Edition. The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc.
- McKeague, J.A. 1978. Manual on soil sampling and methods of analysis. 2nd Edition. Canadian Society of Soil Science.
- McLean, E.O. , Eckert, D.J., Reddy, G.Y. & Trierweiler, J.F. 1978. An improved SMP soil lime requirement method incorporating double-buffer and quick-test features. Soil Sci. Soc. Amer. J., 42: 311-316.
- McLean, E.O. 1982. Soil pH and Lime Requirement. In A. L. Page, A.H. Miller & D.E. Keeney (eds.) Methods of soil analysis. Part2: Chemical and Microbiological Properties. 2nd Edition. Agronomy Monogr. 9. ASA, Madison, WI.

- Mehlich, A. 1976. New buffer pH method for rapid estimation of exchangeable acidity and lime requirement of soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 7: 637-652.
- Michalovic, J.G. & Fisher, J.G. 1984. Evaluation of coal waste leachate problems. In D.H. Graves (ed.), *Pro. Symp. on Surface Mining, Hydrology, Sedimentology, and Reclamation*, Lexington, KY. 2-7 December. University of Kentucky Bull 136.
- Mott, C.J.B. 1981. Anion and ligand exchange. In D.J. Greenland and M.H. Hayes (eds.), *The Chemistry of Soil Processes*, pp. 179-219. John Wiley & Sons, Chichester.
- Parfitt, R.L. 1978. Anion adsorption by soils and soil materials. *Adv. Agron.*, 30: 1-50.
- Parks, G.A. 1965. The isoelectric point of solids oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chem. Rev.*, 65: 177-198.
- Peech, M. 1965. Hydrogen-ion activity. In C.A. Black et al. (eds.), *Methods of Soil Analysis. Part 2. Agronomy Monogr. 9 ASA*, Madison, WI.
- Pionke, H.B., Corey, R.B. & Schulte, E.F. 1968. Contribution of soil factors to lime requirement and lime requirement tests. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 32: 113-117.
- Plummer, L.N., Wigley, T.M.L. & Parkhurst, D.L. 1978. The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5 to 60 °C and 0.0 to 1.0 atm CO₂. *Am. J. Sci.*, 278: 179-216
- Pronk, J.T., de Bruyn, J.C., Bos, P. & Kuenen, J.G. 1992. Anaerobic growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Appl. Environm. Microbiol.*, 58: 2227-2230.
- Sakurai, K., Ohdate, Y. & Kyuma, K. 1989. Factors affecting zero point of charge (ZPC) of variable charge soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 35: 21-31.
- Shoemaker, H.E., McLean, E.O. & Pratt, P.F. 1962. Buffer methods for determining lime requirement of soils with appreciable amounts of extractable aluminium. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 25: 274-277.
- Silverman, M.P. & Lundgren, D.G. 1959. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*. I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. *J. Bacteriol.*, 77: 642-647.
- Sugio, T., White, K.J., Shute, E., Choate, D. & Blake II, R.C. 1992. Existence of a hydrogen sulfide:ferric iron oxidoreductase in iron-oxidizing bacteria. *Appl. Environm. microbiol.*, 58: 431-433.

- Rose, A.W., Hawles, H.E. & Webb, J.S. 1979. *Geochemistry in Mineral Exploration*. Academic Press, London.
- Sposito, G. 1989. *The chemistry of soils*. Oxford University Press, NY.
- Tran, T.S. & van Lierop, W. evaluation and improvement of buffer-pH lime requirement methods. *Soil Sci.*, 131: 178-188.
- van Lierop, W. 1980. L'acidité du sol et le besoin en chaux. *Agriculture*, juin 1980, 25-26.
- Woodruff, G.M. 1948. Determination of the exchangeable hydrogen and lime requirement of the soil by means of the glass electrode and a buffered solution. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 12: 141-142.
- Yuan, T.L. 1974. A double buffer method for the determination of lime requirement of acid soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 38:437-440.
- Yuan, T.L. 1976. Anomaly and modification of pH-acidity relationships in the double buffer method for lime requirement determination. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40: 800-802.