

ÉVALUATION ENVIRONNEMENTALE DE LA POLITIQUE DE CONTRÔLE DES DRAINAGES MINIERS ACIDES:

TESTS STATIQUES

INTRODUCTION:

Il existe trois principaux types de tests statiques qui sont généralement utilisés par l'industrie minière : **les essais NAG** (Net Acid Generation tests), les tests statiques chimiques et les tests statiques minéralogiques.

Les essais NAG se déroulent en une seule étape alors que les tests **statiques chimiques et minéralogiques** se déroulent en deux étapes distinctes qui sont (1) la détermination du **PA** relié à la présence des minéraux générateurs d'acidité (acidogènes) et (2) la détermination du **PN** associé au minéraux neutralisants (acidivores). Les principaux tests statiques et leurs propriétés sont résumés ci-dessous.

1. LES ESSAIS NAG

Les tests NAG se déroulent en une seule étape qui renseigne simultanément sur le PA et le PN. L'addition de **peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)** permet l'oxydation des sulfures présents dans l'échantillon, et l'acide produit (le cas échéant) est neutralisé par les minéraux **neutralisants** également présents dans l'échantillon. Le pH final renseigne sur le potentiel de génération d'acide de l'échantillon testé : si le $pH < 4,5$ l'échantillon est potentiellement générateur d'acide. Plusieurs variantes des essais NAG ont été développées : l'essai NAG statique (une seule addition de peroxyde), l'essai NAG séquentiel (plusieurs additions consécutives de peroxyde) et l'essai NAG cinétique, où le pH et la température sont enregistrés durant les réactions d'oxydation et de neutralisation.

2. TESTS STATIQUES CHIMIQUES

Le premier test statique chimique qui a été développé pour l'industrie minière comme moyen de prédiction du DMA est le test de Sobek (Sobek et al. 1978; Miller et al. 1991; Lawrence et Wang, 1997; Skousen et al. 1997; Jambor et al. 2003).

Pour la détermination du PN, la méthode de Sobek et al. (1978) commence par un test préliminaire appelé **test de fizz**. Ce test consiste à ajouter quelques gouttes d'HCl à environ 1 à 2 grammes d'échantillon et d'évaluer visuellement l'effervescence.

L'intensité de l'effervescence (nulle (N), faible (F), modérée (M) ou forte (F)) estimée par un opérateur, détermine la concentration et le volume de l'acide chlorhydrique à ajouter à l'échantillon pour sa digestion en vue de la détermination de son PN (Tableau ci-dessous).

Après le test de Fizz, l'échantillon (2 g) est mis dans un erlenmeyer avec 90 mL d'eau déionisée et le volume d'HCl fixé par le test de Fizz, puis chauffé à 90°C. Le chauffage (sans ébullition) est maintenu jusqu'à ce que les bulles produites par la réaction de l'échantillon à l'acide chlorhydrique s'estompent.

Après refroidissement, la solution est titrée avec du NaOH (0.1N) jusqu'à un pH final de 7.0 (± 0.02) pour évaluer l'acidité restante (non consommée par les minéraux neutralisants) et par conséquent, la détermination du PN.

Le PA est calculé plus facilement en utilisant le soufre total de l'échantillon (déterminé par analyse chimique) et en le multipliant par un coefficient stœchiométrique de 31,25 (Tableau 2).

Lawrence et Wang (1997) ont suggéré une modification du test de Sobek et al. (1978) en utilisant la même méthodologie sans toutefois bouillir l'échantillon ce qui éviterait une surestimation du PN causée par le chauffage de l'échantillon et qui ferait réagir des minéraux relativement réfractaires (silicates comme les plagioclases, les pyroxènes et les olivines, Lapakko 1994; Frostad et al 2003) qui ne réagiraient pas dans les conditions naturelles comme sur un site minier.

Dans la méthode de Lawrence et Wang (1997), on ajoute nettement moins d'acide à l'échantillon et en plusieurs étapes (à 0h, 2h et après 22h) afin de garder le pH de la pulpe entre 2,0 et 2,5. La titration de l'acide restant se fait avec du NaOH en utilisant un pH final de titration à 8,3. Le PA est déterminé de la même façon que la méthode de Sobek originale sauf que seul le soufre lié aux sulfures est considéré dans le calcul ce qui donne une évaluation plus réaliste du PA, particulièrement si l'échantillon contient des sulfates (cas d'un échantillon déjà oxydé).

Tableau 2. Liste des différents tests statiques chimiques avec leurs détails. Tous les potentiels d'acidification et de neutralisation.

Tests statiques	Equations de calculs	Équation	Détails
Sobek et al. (1978)	$PN = \frac{50a [x-y (b/a)]}{c}$ $PA = 31,25\% S_{total}$	(16) (17)	Volume HCL d'après Fizz : - Fizz Nul: 20mL HCl, 0.1N - Fizz Faible: 40mL HCl, 0.1N - Fizz Modéré: 40mL HCl, 0.5N - Fizz Fort: 80mL HCl, 0.5N Normalité NaOH : 0.1N
Sobek et al. (1978) modifiée par Lawrence et Wang (1997)	PN= formule pareille que celle de Sobek et al. mais procédure différente $PA = 31,25\% S_{sulfate}$ $\% S_{sulfure} = \% S_{total} - \% S_{sulfate}$	(18) (19)	Volume HCL d'après Fizz : - Fizz Nul: 2mL HCl, 1N - Fizz Faible: 3mL HCl, 1N - Fizz Modéré: 4mL HCl, 1N - Fizz Fort: 5mL HCl, 5N Normalité NaOH : 0.1N
Sobek et al. (1978) modifié par : Jambor et al. 2003 Skoussen et al. 1997 Steawart et al. 2003	- PN identique à celui de Sobek et al. (1978) original - PA identique à Sobek et al. (1978) modifié par Lawrence et Wang (1997)		- Test de Fizz et ajout de HCl identique à la méthode de Sobek et al. (1978) original - Titration avec du NaOH et du H ₂ O ₂ pour l'oxydation et/ou l'hydrolyse du Fe, Al, Mn
Carbone inorganique (Lawrence and Wang, 1996; Frostad et al., 2003; Lawrence et al 1989; Norecol 1991)	$PNC = \% C_{inorg} \cdot \frac{M_{caco3}}{Mc} \cdot \frac{1000 \text{ Kg/t}}{100 \%}$ $PNC = \% C_{inorg} \cdot 83,33$	(20) (21) (22)	Aucune titration

$$PA = 31,25\% S_{\text{sulfate}}$$

Carbone inorganique corrigé par Plante et al. (2012)

$$PNCC = PNC - 8,64 \times (\%FeCO_3)$$

(23)

Aucune titration

Sobek et al. (1978) modifié par Bouzahzah (2013)

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

(24)

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

(25)

V_{HCl} : représente le Fizz quantitative pour déterminer la quantité d'HCl nécessaire à la digestion de l'échantillon en fonction de sa minéralogie (équation 24) ou en fonction de sa teneur en carbone inorganique total (équation 25). La digestion doit se faire avec ajustement du pH (Bouzahzah 2013)

- Le PN est calculé par l'équation (16) avec une titration au NaOH et du H_2O_2 pour l'oxydation et/ou l'hydrolyse du Fe, Al, Mn
- Le PA est calculé par l'équation (18)

sont exprimés en kg CaCO₃/t (Plante 2004, Plante et al. 2012).

Légende	Remarques
<p>50 : facteur de conversion a et b : normalités du HCl et du NaOH respectivement (N) x et y : volumes des solutions de HCl et NaOH respectivement (mL) c : masse de l'échantillon (g)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Très utilisé en Amérique du Nord particulièrement au Canada. - Test très agressif : condition de digestion très acide et sous forte température (90°C) - Pourrait surestimer le PN si des silicates réfractaires se dissolvent - Surestime le PN si l'échantillon contient une quantité importante de Fe-Mn carbonates, et Fe-Mn-Al-silicates neutralisants - Pourrait surestimer le PA si du soufre sulfates existe dans l'échantillon - Test rapide (quelques heures)
<p>S_{total} : soufre total (%massique) S_{sulfure} : soufre sous forme sulfure S_{sulfate} : soufre sous forme sulfates</p> $31,25 = \frac{M_{\text{cacq}}}{M_s} \times \frac{1000 \text{ kg/t}}{100 \%} = 10 \times \frac{100\text{g/mol}}{32\text{g/mol}}$	<ul style="list-style-type: none"> - Minimise les risques d'erreur du test original (T ambiante) - La quantité très insuffisante de l'acide nécessaire pour la digestion risque de sous-estimer le PN
	<ul style="list-style-type: none"> - Mêmes erreurs que dans la méthode de Sobek et al (1978) originale. - La titration avec le peroxyde est le point fort de la modification proposée par les auteurs

PNC: Potentiel de neutralisation des carbonates
 C_{inorg} : teneur en carbone inorganique (%massique)
 M_{CaCO_3} : masse molaire de la calcite (g/mol)
 M_C : masse molaire du carbone (g/mol)

- Il suppose que tout le carbone de l'échantillon est sous forme carbonates.
- Le test est simple et rapide si les carbonates sont les seuls minéraux neutralisants et ne contiennent pas de Fe et Mn qui génèrent de l'acidité après oxydation et/ou hydrolyse.
- Aucune considération des silicates neutralisants

PNC: Potentiel de neutralisation des carbonates (kg $CaCO_3$ /t)
PNCC : Potentiel de neutralisation des carbonates corrigé (kg $CaCO_3$ /t)

La validité de la correction est limitée par la précision de la détermination quantitative de la sidérite par les techniques minéralogiques

V_{HCl} : Volume calculé d'HCl pour dissoudre 1g d'éch. (mL),
 m_i : masse du minéral carbonaté i (g)
 X_i : pourcentage du minéral carbonaté i dans l'échantillon (wt. %)
 PM_i : poids moléculaire du minéral carbonaté i
 N_{HCl} : molarité du HCl
1000 facteur de conversion pour convertir le volume HCl (mL). K
est le nombre de minéraux carbonatés
C : teneur en C inorganique total de l'échantillon (wt.%)
 m_s : masse de l'échantillon (g),
 $PM_{calcite}$: poids moléculaire de la calcite (g/mol)

L'auteur propose plusieurs méthodes de digestion.
La méthode dite « VHCL » avec ajustement du pH est utilisée si la teneur en carbone inorganique totale ou la composition minéralogique de l'échantillon sont connues avec précision. La méthode « Max.VHCL » ou « digestion avec ajout séquentiel de HCl » sont utilisées quand aucune information n'est disponible sur l'échantillon.

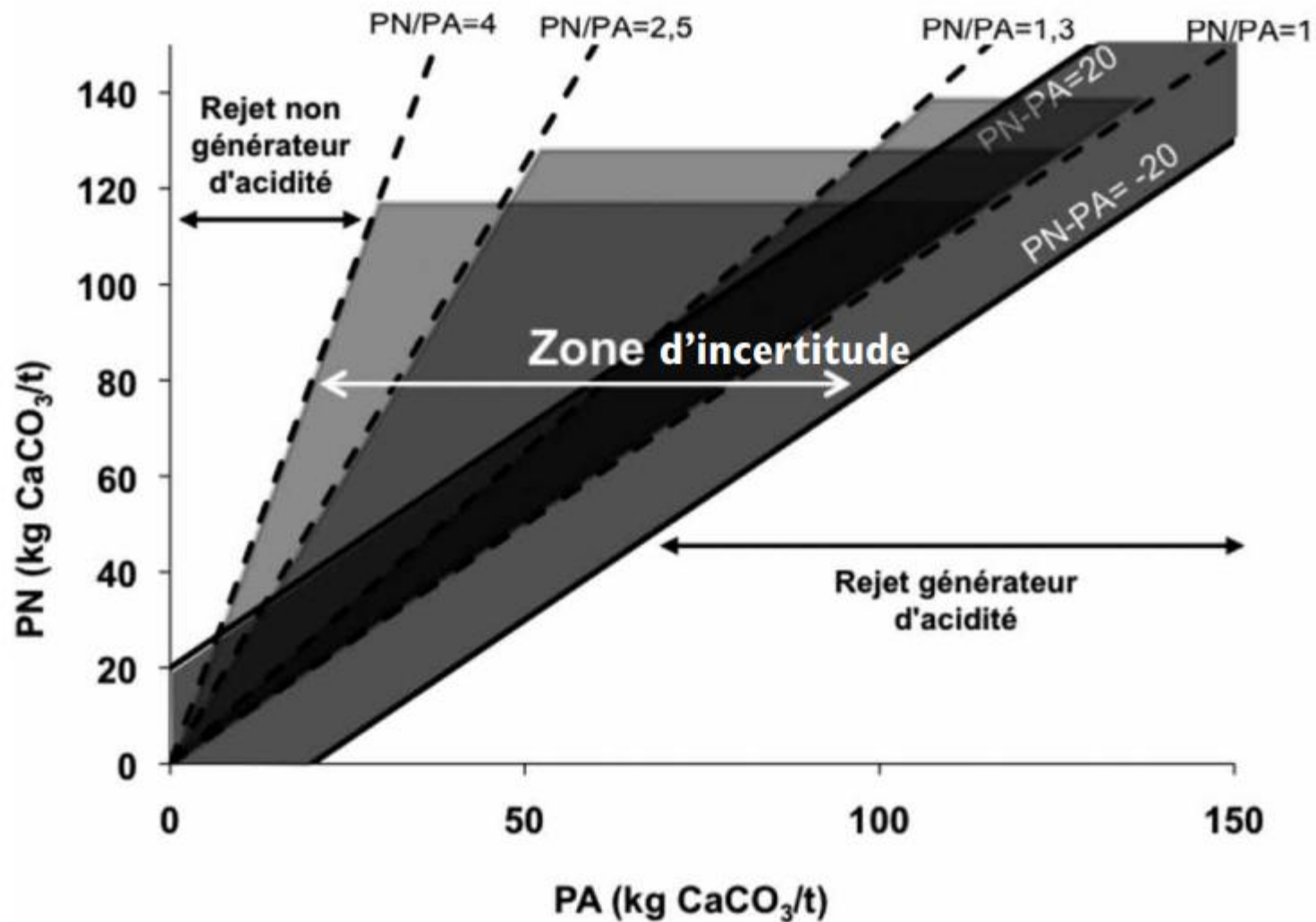


Figure 1. Représentation graphique de l'interprétation des tests statiques en fonction du PNN et du NPR (PN/PA) : définition des zones de génération et de consommation d'acide, et d'incertitude.

Interprétation des résultats des tests statiques

La classification des rejets miniers est basée sur une comparaison entre le PA et le PN obtenus par les tests statiques.

Il existe deux critères de classification, qui sont le pouvoir net de neutralisation ($PNN=PN-PA$) et le NPR (rapport PN/PA). Cette classification est différente selon les différents auteurs et selon le PNN ou le NPR. L'ensemble de ces critères est représenté graphiquement à la Figure 1.

Sur cette figure et pour chaque critère de classification, il y a deux zones pour lesquelles la nature

des rejets miniers est bien classifiée en termes de **PGA (pouvoir génération acide)**. Une zone où les rejets sont classifiés avec une bonne certitude comme non générateurs d'acidité. Ce sont les rejets miniers renfermant une plus faible quantité de minéraux acidogènes (sulfures) par rapport à la quantité de minéraux neutralisants. **Inversement**, il y a une zone où les rejets sont classifiés comme générateurs d'acidité. Ce sont ceux qui contiennent nettement plus de minéraux acidogènes que neutralisants.

Dans ces deux cas extrêmes, le PNN sera respectivement très positif (et un $NPR \gg 1$) ou très négatif (NPR près de 0). Pour les rejets ayant un faible écart entre les teneurs en minéraux acidogènes et neutralisants, le PNN

est proche de zéro (et le NPR proche de 1). Pour de tels rejets, il existe une zone, appelée zone d'incertitude, où la nature du matériel est difficile à définir par rapport à son potentiel de génération d'acide. Pour le PNN, la zone d'incertitude est généralement comprise en $-20 \text{ kg CaCO}_3 / \text{t}$ et $+20 \text{ kg CaCO}_3 / \text{t}$ (Ferguson et Morin, 1991; Miller et al. 1991).

Cependant, un rejet ayant un $\text{PNN} > 20 \text{ kg CaCO}_3 / \text{t}$ est considéré comme non générateur d'acidité, alors que si son $\text{PNN} < 20 \text{ kg CaCO}_3 / \text{t}$, il est considéré comme générateur d'acidité. Morin et Hutt (1994), Adam et al. (1997) et Price et al. (1997) suggèrent des valeurs de classifications des rejets en se basant sur le rapport NPR. La classification basée sur ce rapport comprend aussi une zone d'incertitude dont les limites sont assez variables selon les auteurs (Figure 1). Tous les auteurs s'accordent pour dire que pour un rapport $\text{NPR} < 1$, les rejets sont générateurs d'acidité. Cependant, la définition de la limite entre la zone d'incertitude et celle où les rejets ne sont pas générateurs d'acidité est très variable comme le montre la Figure 1. Certains suggèrent un PN du double du PA et d'autres proposent des facteurs plus sécuritaires de l'ordre du triple. Il est certain que pour des rejets très sulfureux, le NPR devient très conservateur. La Figure 1 présente la combinaison des classifications obtenues par le PNN et par le NPR et démontre clairement que ces deux outils de classification peuvent donner des prédictions très divergentes et rajoute une source d'erreur considérable à celles liées aux différentes variantes des tests statiques chimiques et minéralogiques.