

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

**Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue**

**Solubilité de différents minéraux aluminosilicatés en vue de leur contribution  
à la géopolymérisation dans les remblais miniers en pâte**

**NOUREDDINE OUFFA**

DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie Minéral

Août 2019

© Nouredine Ouffa, 2019.



# BIBLIOTHÈQUE

Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue  
Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

## **Mise en garde**

La bibliothèque du Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue et de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue a obtenu l'autorisation de l'auteur de ce document afin de diffuser, dans un but non lucratif, une copie de son œuvre dans Depositum, site d'archives numériques, gratuit et accessible à tous.

L'auteur conserve néanmoins ses droits de propriété intellectuelle, dont son droit d'auteur, sur cette œuvre. Il est donc interdit de reproduire ou de publier en totalité ou en partie ce document sans l'autorisation de l'auteur.

## **Warning**

The library of the Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue and the Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue obtained the permission of the author to use a copy of this document for non-profit purposes in order to put it in the open archives Depositum, which is free and accessible to all.

The author retains ownership of the copyright on this document. Neither the whole document, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

# **POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

**Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue**

Ce mémoire intitulé :

## **Solubilité de différents minéraux aluminosilicatés en vue de leur contribution à la géopolymérisation dans les remblais miniers en pâte**

Présenté par **Noureddine OUFFA**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

**Benoît COURCELLES**, président

**Mostafa BENZAAZOUA**, membre et directeur de recherche

**Tikou BELEM**, membre et codirecteur de recherche

**Abdelkabir MAQSOU**D, membre

## DÉDICACE

*À mes parents!*

*"Ô Seigneur fais-leurs miséricorde à tous deux comme ils m'ont élevé lorsque j'étais petit"*

## REMERCIEMENTS

Je remercie sincèrement mon directeur de recherche, le Professeur Mostafa Benzaazoua ainsi que mon co-directeur de recherche, le Professeur Tikou Belem pour leurs pédagogies souples, le partage de leurs connaissances, leur disponibilité et la chaleur de nos échanges qui ont créé un climat propice pour la réussite de ce projet.

Je remercie mes superviseurs du stage à Nancy Messieurs Romain Trauchessec et André Lecomte pour leur bienveillance, la richesse de nos échanges quotidiens et le partage de leurs connaissances qui ont fait de mon stage une expérience très fructueuse.

Je remercie aussi les membres du jury en l'occurrence le Professeur Benoît Courcelles d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance et le Professeur Abdelkabar Maqsoud d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

J'aimerais exprimer ma gratitude au Fonds de Recherche du Québec - Nature et technologies (FRQNT) pour l'opportunité de bourse du « Programme de stages internationaux » et remercie le CRIB à travers la personne de son directeur, M. Benoît Fournier, pour m'avoir sélectionné pour cette bourse.

Mes remerciements vont également à Yassine Taha et Hicham Amar pour leurs conseils leur aide et leur appui durant ce projet.

Je suis très reconnaissant envers tous les membres de l'équipe de l'URSTM (Jovette, Sylvette, Elvin, Joel, Mélanie, Patrick, Mélinda, Pierre-Alain, Marc, Alain, Yvan, Mathieu...). Je tiens également à exprimer ma gratitude envers le corps professoral et administratif de l'IRME-UQAT.

Je remercie beaucoup mes amis et collègues: Tomy, Marouen, Ibrahima, Abdellatif, Gwendoline, Valérie, Thana, Abdeljalil, Chloé, Faneva, Khadija, Mouhamed Bini, Mohamed Edahbi, Marc, Christelle, Ousseynou, William, Mohamed-Ali, Hamza et tous mes amis.

Merci également à mes amis de France : Masha, Diarra, Faridha, Hichem et Abdoul Wahid.

Finalement, j'espère que toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réussite de ce projet trouve ici mes remerciements les plus sincères.

## RÉSUMÉ

L'utilisation du remblai minier en pâte cimenté (RMPC) est devenue une pratique quasiment incontournable dans les mines souterraines, en raison de ses nombreux avantages, notamment, sur les plans de la productivité minière, de la sécurité des travailleurs et de la réduction de l'empreinte écologique au niveau du site minier. Cependant, l'augmentation constante des coûts des ciments et des ajouts minéraux (ex. du laitier de haut fourneau ou slag) rend ce type de matériaux de plus en plus dispendieux. Dans la plupart des cas, le coût du liant (ciments et ajouts minéraux) atteint plus de 75% des coûts d'opération de remblayage. Pour faire face à ce problème de coûts tout en maintenant les performances des RMPC, la recherche s'est avérée pertinente afin de trouver des liants alternatifs conférant aux remblais miniers des propriétés géotechniques acceptables avec des coûts moins élevés. La géopolymérisation des résidus miniers, en tant que matériaux riches en alumine et en silice, est une technique prometteuse.

Les géopolymères s'obtiennent par copolymérisation d'éléments individuels aluminosilicates provenant généralement de la dissolution alcaline de phases riches en silice et alumine. Par conséquent, les résidus miniers abitibiens, généralement riches en minéraux aluminosilicatés, pourraient constituer une matière première potentielle pour la géopolymérisation et donc pour la fabrication de remblais miniers en pâte géopolymère (RMPG). Il est anticipé que ce nouveau type de remblai serait moins coûteux que le RMPC et pourrait développer de très bonnes stabilités mécanique et chimique et une meilleure fixation des métaux toxiques.

Ce projet a pour objectif principal d'évaluer le potentiel de la géopolymérisation des résidus miniers (avec ou sans additifs) pour la fabrication de remblais miniers en pâte. Plus spécifiquement, le projet vise à : (i) Réaliser des tests de dissolution alcaline de différents minéraux aluminosilicatés, fréquents dans les résidus miniers abitibiens, afin de sélectionner les minéraux les plus favorables à la géopolymérisation et à trouver les facteurs qui contrôlent la dissolution de ces minéraux, (ii) évaluer l'effet d'enrichissement des résidus miniers par ces phases minérales sélectionnées (ou par d'autres matériaux aluminosilicates, le cas échéant) sur la résistance mécanique des remblais géopolymères, (iii) sélectionner une recette optimale de remblai géopolymère et faire une comparaison économique sommaire avec la recette de remblai de référence (à base de liant composé 20%GU/80%SLAG).

Les résultats des tests de dissolution alcaline des minéraux purs ainsi que des essais de géosynthèse (par activation alcaline) de remblai à base de résidus bruts ont montré que le potentiel de géopolymérisation dans les remblais miniers est appréciable; la cinétique de réaction (de géopolymérisation) est, cependant, lente. En effet, les résistances développées par les remblais géopolymères sont appréciables dans le contexte minier, mais ne sont obtenues qu'à long terme (au-delà de 28 jours).

Par conséquent, pour assurer la résistance requise des remblais à court terme, plusieurs formulations de liants géopolymères ont été testées sur un remblai synthétique (dont le squelette est un sable fin considéré comme inerte au lieu des résidus réactifs). Ces liants sont obtenus par activation alcaline (par NaOH) des mélanges de GGBFS/ FA\_F (laitier de haut fourneau granulé broyé/cendres volantes type F). Cette étude a permis de trouver des formulations de liants géopolymères pouvant assurer la résistance des remblais à court terme ( $\leq 28$  jours). Les résultats de cette étude ne sont pas rapportés dans ce mémoire et feront l'objet d'une future publication.

Enfin, sous la lumière des résultats précédents, différentes formulations de remblai minier ont été testées suivant des plans de mélanges standards (de Taguchi). Ces formulations ont été faites sur la base des résidus de la mine Goldex pour leur contenu en minéraux aluminosilicatés. L'analyse de résultats de ces plans ont permis de conclure que la géopolymérisation dans les remblais miniers est très prometteuse et que la substitution du ciment portland est ainsi possible. Le coût de nouveau remblai reste, cependant, très dépendant du prix de NaOH.

**Mots clés :** Dissolution alcaline, géopolymérisation, aluminosilicates, résidus miniers, liants alternatifs, remblai minier en pâte.

## ABSTRACT

Cemented paste backfills (CPBs) have become common practice in many modern underground hard-rock mines, primarily due to increasing ore recovery and the safety of mine workings, as well as reductions in the amount of tailings requiring surface storage. However, the constant increase in the costs of Portland cement and other cementitious additives (e.g. blast furnace slag) makes CPB more expensive. In most cases, the cost of the binder (e.g. Portland cement or other additives) exceeds 75% of backfilling operation costs. To address this constraint while ensuring the performance of CPBs, there is a need for alternative binders that result in acceptable technical properties and lower costs. One potential solution is the geopolymerisation of mine tailings.

The geopolymers are obtained by polycondensation of aluminosilicates species originating from dissolution of aluminosilicates materials at strongly alkaline medium in the presence (or not) of soluble silicates. Mine tailings, mostly rich in aluminosilicates minerals, could be a potential raw material for geopolymerisation and thus for the manufacture of geopolymer paste backfill (GPB). This new type of backfill is anticipated to be less expensive than the CPB and could develop very good geomechanical and chemical stabilities and better encapsulation of toxic metals.

The main objective of this project is to evaluate the geopolymerization potential of mine tailings (with or without additives) to synthesis mine paste backfill. More specifically, the project aims to: (i) study the alkaline dissolution of various pure aluminosilicate minerals (frequent in mine tailings). The experiments aimed in selecting the most favorable silicate to geopolymerization and finding the factors that control the alkaline dissolution of these minerals.

(ii) Study the enrichment effect of tailings by these selected mineral phases (or other aluminosilicates materials, if necessary) on the mechanical strength of geopolymer backfills, (ii) select an optimal geopolymer backfill recipe and make a brief economic comparison with the reference backfill recipe (backfill based blended binder 20%GU/80%SLAG).

The results of alkaline dissolution tests of pure minerals and geosynthesis tests (by alkaline activation) of pure tailings-based backfill have shown that the geopolymerization potential in mine backfills is significant; however, reaction (geopolymerization) kinetic is slow. Indeed, the developed strength by geopolymer backfill is appreciable in the mining context but is only obtained in the long term (beyond 28 days).

Therefore, to ensure the required strength of the backfill in the short term ( $\leq 28$  days), several geopolymer binder formulations were tested on a synthetic backfill (based on fine sand instead of mine tailings). These binders are obtained by alkaline activation (by NaOH) of the mixtures GGBFS/FA\_F (ground granulated blast furnace slag/type F fly ash). This study identified geopolymer binder formulations that could provide short-term backfill strength ( $\leq 28$  days). The results of this study are not reported in this report and will be the subject of a future publication.

Finally, in the light of the above results, different mine backfill formulations were tested according to standards design of experiments (Taguchi method). These formulations were based on the Goldex mine tailings for their aluminosilicate minerals content. The analysis of the results of these designs of experiments concluded that geopolymerization in mine backfill is very promising and that the substitution of Portland cement is possible. The cost of new backfill remains, however, highly dependent on the price of NaOH.

**Keywords:** Alkaline dissolution, geopolymerization, aluminosilicates, mine tailings, alternative binders, mine paste backfill.

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS.....	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT.....	VII
TABLE DES MATIÈRES .....	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES FIGURES.....	XIV
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	XVII
LISTE DES ANNEXES.....	XIX
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Contexte de l'étude.....	1
1.2 Problématique de l'étude.....	2
1.3 Objectifs de l'étude .....	3
1.4 Hypothèses de recherche.....	4
1.5 Méthodologie de recherche.....	4
1.6 Structure du mémoire .....	7
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE.....	8
2.1 Remblai minier en pâte cimenté.....	8
2.1.1 Définition du RMPC .....	8
2.1.2 Rôles du RMPC.....	9
2.1.3 Processus de fabrication du RMPC.....	9
2.1.4 Mise en place du RMPC.....	10
2.1.5 Résistance mécanique du RMPC .....	11

2.1.6	Problématique du RMPC .....	15
2.2	Géopolymérisation à base des aluminosilicates .....	15
2.2.1	Géopolymérisation des aluminosilicates .....	15
2.2.2	Réactifs géopolymères .....	16
2.2.3	Mécanismes réactionnels.....	17
2.2.4	Exemples de géopolymères .....	21
2.3	Dissolution alcaline des aluminosilicates.....	21
2.3.1	Minéraux silicates et aluminosilicates.....	21
2.3.2	Silicates et aluminosilicates industriels.....	26
2.3.3	Solutions d'activation alcaline .....	29
2.3.4	Processus de la dissolution alcaline .....	30
2.3.5	Dissolution alcaline du quartz.....	40
2.3.6	Dissolution alcaline des feldspaths alcalins .....	41
2.3.7	Modèles de la dissolution alcaline des aluminosilicates .....	41
2.4	Résistance mécanique des géopolymères.....	42
2.4.1	Effet du rapport Si/Al et de type de la solution alcaline .....	42
2.4.2	Effet du pH de la solution d'activation alcaline.....	44
2.4.3	Effet des silicates du calcium.....	44
2.4.4	Effet de la température et du temps de cure .....	46
2.4.5	Autres facteurs d'influence .....	47
2.5	Géopolymérisation des résidus miniers.....	47
2.5.1	Résidus miniers abitibiens.....	47
2.5.2	Géopolymérisation des résidus miniers.....	49
2.6	Synthèse et perspectives.....	51

CHAPITRE 3	MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	53
3.1	Matériaux utilisés .....	53
3.1.1	Minéraux aluminosilicatés purs .....	53
3.1.2	Matériaux utilisés dans les mélanges de remblais.....	53
3.2	Différentes méthodes de caractérisation .....	54
3.2.1	Caractérisation physique .....	54
3.2.2	Caractérisation minéralogique.....	54
3.2.3	Caractérisation chimique.....	55
3.3	Protocole des tests de dissolution alcaline .....	55
3.4	Mélanges de remblais miniers géopolymères .....	57
3.5	Définitions des différentes grandeurs liés au remblai .....	59
CHAPITRE 4	ARTICLE 1: ALKALINE DISSOLUTION POTENTIAL OF ALUMINOSILICATE MINERALS FOR THE GEOSYNTHESIS OF MINE PASTE BACKFILL .....	62
4.1	Introduction .....	63
4.2	Materials and methods .....	65
4.2.1	Materials .....	65
4.2.2	Methods .....	67
4.3	Results and discussion.....	73
4.3.1	Dissolution tests and proposed dissolution rate relationships.....	73
4.3.2	Statistical modeling of the dissolution rate SiNaOH/SiRaw.....	78
4.3.3	Preliminary results on geopolymer paste backfill tests.....	79
4.4	Conclusions .....	82
CHAPITRE 5	DISCUSSION GÉNÉRALE : FORMULATION DE REMBLAIS MINIERS EN PÂTE GÉOPOLYMÈRES.....	92

5.1	Caractérisation des matériaux utilisés (ingrédients).....	92
5.2	Enrichissement des résidus par les minéraux sélectionnés .....	93
5.3	Formulation du remblai en pâte de référence par Taguchi.....	94
5.3.1	Expression du premier modèle linéaire multiple $M_1$ .....	96
5.3.2	Signification statistique du premier modèle de régression linéaire multiple $M_1$ .....	97
5.3.3	Tests des hypothèses d'application de la régression linéaire pour $M_1$ .....	97
5.3.4	Validation du premier modèle de régression linéaire multiple $M_1$ .....	98
5.4	Remblais en pâte géopolymère .....	98
5.4.1	Diagrammes des effets de GGBFS/FA_F, T, [NaOH] et $B_w$ .....	99
5.4.2	Expression du deuxième modèle de régression linéaire multiple $M_2$ .....	102
5.4.3	Signification statistique du deuxième modèle de régression linéaire multiple $M_2$ ..	103
5.4.4	Tests des hypothèses d'application de la régression linéaire pour $M_2$ .....	103
5.4.5	Validation du deuxième modèle de régression linéaire multiple $M_2$ .....	104
5.5	Évaluation économique sommaire des recettes de remblais .....	104
CHAPITRE 6 CONCLUSION (ET RECOMMANDATIONS) .....		108
RÉFÉRENCES.....		112
ANNEXES .....		127

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 Limites de composition habituelles du ciment portland (Neville, 2011).....	11
Tableau 2-2 Phases essentielles du ciment portland (Neville, 2011).....	12
Tableau 2-3 Composition minéralogique des résidus de dix-huit mines canadiennes.....	50
Table 4-1 Chemical and physical characterization of mine tailings .....	68
Table 4-2 XRF analysis results of mineral powders and ICP-AES analysis results of leachate after dissolution .....	70
Table 4-3 XRD analysis results and mineralogical data of studied minerals.....	71
Table 4-4 Correlations between the four responses (dissolution rates) .....	78
Table 4-5 Summary of $Si_{NaOH}/Si_{Raw}$ dissolution rate model and linear regression hypothesis .....	79
Tableau 5-1 Caractéristiques physique et chimique des matériaux utilisés .....	93
Tableau 5-2 Plan d'expérience $L_9(3^2)$ de Taguchi pour le remblai de référence .....	95
Tableau 5-3 L'ordre d'influence des facteurs sur $UCS_{réf.}$ .....	95
Tableau 5-4 Signification du modèle M1.....	97
Tableau 5-5 Vérification des hypothèses de régression linéaire pour M1 .....	98
Tableau 5-6 Essais de validation du premier modèle de régression linéaire multiple $M_1$ .....	98
Tableau 5-7 Niveaux des facteurs étudiés pour le remblai géopolymères .....	99
Tableau 5-8 L'ordre d'influence des facteurs sur $UCS_{28j_{géop}}$ .....	99
Tableau 5-9 Plan d'expériences $L_{27}(3^4)$ de Taguchi à différents rapport GGBFS/FA_F pour le remblai géopolymère.....	100
Tableau 5-10 Signification statistique du deuxième modèle de régression linéaire M2.....	103
Tableau 5-5-11 Vérification des hypothèses de régression linéaire pour M2.....	104
Tableau 5-5-12 Essais de validation du deuxième modèle de régression linéaire multiple M2 ..	104

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Méthodologie de l'étude .....	6
Figure 2.1 Différentes composantes du remblai minier en pâte cimenté, modifié de Belem et Benzaazoua (2008).....	9
Figure 2.2 Schéma typique de la procédure complète de fabrication du remblai en pâte cimenté à l'usine modifié de Belem et Benzaazoua (2003) .....	10
Figure 2.3 Remblayage d'un chantier minier et ses différentes composantes : Chantier en cours de remblayage (à droite); les différentes composantes d'un chantier remblayé (à gauche ) (Belem et Benzaazoua, 2003) .....	11
Figure 2.4 Courbe typique de calorimétrie isotherme d'un ciment (Bresson, 2006).....	13
Figure 2.5 Modèle conceptuel de la géopolymérisation (Duxson et al., 2007).....	19
Figure 2.6 Structures des entités de base des trois premiers géopolymères (Davidovits, 2014) ..	21
Figure 2.7 Tétraèdre isolé (schéma et modèle) .....	22
Figure 2.8 Groupement de deux tétraèdres soudés par le sommet commun (modèle) .....	23
Figure 2.9 Groupement de trois, quatre et six tétraèdres en anneaux (modèle).....	23
Figure 2.10 Groupement en alignements de chaînes continues de tétraèdres (schéma et modèle) À gauche, la chaîne est simple (pyroxène). À droite, la chaîne est double ou jumelée (amphibole). .....	24
Figure 2.11 Couche de tétraèdres arrangés en hexagone (schéma et modèle).....	25
Figure 2.12 Groupement en réseau à trois dimensions (charpente).....	25
Figure 2.13 Dissolution du métakaolin en fonction du pH; de Phair et Van Deventer (2001) .....	32
Figure 2.14 Effet du type de la solution alcaline sur la dissolution de certains aluminosilicates; de Panagiotopoulou <i>et al.</i> (2007).....	33
Figure 2.15 Effet de la calcination sur la dissolution de différents types d'argiles kaoliniques; les données tirées de Hanzlicek et Steinerova-Vondrakova (2002) .....	34

Figure 2.16 Taux de dissolution des plagioclases en fonction de l'Al dans les sites tétraédriques (Casey et al., 1991; Crundwell, 2014b).....	35
Figure 2.17 Effet du broyage sur la surface spécifique et de celle-ci sur l'UCS; adapté de Weng et al. (2005).....	36
Figure 2.18 Effet d'un broyage de 0, 2, 3 ou 5 minutes sur la dissolution de certains aluminosilicates (Hajimohammadi et van Deventer, 2016).....	37
Figure 2.19 Effet du broyage sur la distribution granulométrique de deux produits (MK et GGBFS) (Hajimohammadi et van Deventer, 2016).....	37
Figure 2.20 Produit de solubilité $SiAl$ en fonction de la force ionique à 1 N NaOH, 95 °C (Gasteiger et al., 1992).....	38
Figure 2.21 Taux de dissolution du quartz à différentes températures en fonction du pH (Crundwell, 2014b).....	40
Figure 2.22 Influence de type de solution alcaline et du rapport Si/Al sur l'UCS7J des géopolymères à base de MK (Duxson et al., 2007b).....	43
Figure 2.23 Effet du pH de la solution d'activation alcaline sur l'UCS des géopolymères (Phair et Van Deventer, 2001).....	44
- Figure 2.24 Effet de type de la solution alcaline (pH=14) sur la résistance mécanique des géopolymères à base de cendres volantes avec différents ajouts (Phair et Van Deventer, 2001).....	45
Figure 2.25 Effet de la température et du temps de cure sur la résistance mécanique des géopolymères à base du métakaolin (Mo et al., 2014).....	46
Figure 2.26 Composition minéralogique moyenne des résidus de différentes mines canadiennes.....	48
Figure 3.1 De droite à gauche : le pycnomètre à hélium, l'analyseur GEMNI et le granulomètre laser.....	54
Figure 3.2 Matériels utilisés pour le traitement mécanique des minéraux.....	55
Figure 3.3 Balance de pesage des poudres et tables agitatrices des solutions.....	56

Figure 3.4 Centrifugation, filtration et mesure des concentration de Si et Al par ICP-AES .....	57
Figure 3.5 Étapes de préparation des remblais et essais mécaniques.....	58
Figure 3.6 Représentation schématique du remblai en pâte géopolymère (la distribution des constituants est approximative).....	59
Figure 4.1 Main average composition of some Abitibian mine tailings (data from the literature) .....	66
Figure 4.2 XRD modal mineralogical composition of mine tailings .....	69
Figure 4.3 The dissolution rates of studied aluminosilicate minerals in NaOH and KOH in terms of Al and Si under the experimental conditions of the study .....	74
Figure 4.4 Relationships between dissolution rates of the fifteen Al-Si minerals .....	75
Figure 4.5 UCS results from preliminary tests on geopolymer based total tailings (T_LP) at 20°C, RH = 95% after short-term curing period (14 and 28 days).....	80
Figure 4.6 UCS results from the tests on GPB based on total un-cemented tailings at 20°C, RH = 95% at long term (84 days) .....	81
Figure 5.1 Effet de l'enrichissement des résidus miniers par la kaolinite et la muscovite sur l'UCS7j des remblais géopolymères à $B_w$ (75GGBFS/25FA_F) = 3.5%; [NaOH] = 0.75N, T = 20°C .....	94
Figure 5.2 Diagramme des effets principaux de $L_9(3^2)$ pour le remblai de référence.....	96
Figure 5.3 Diagramme des effets principaux pour UCS28j pour le remblai géopolymère.....	101
Figure 5.4 Diagrammes des interactions des effets GGBFS/FA_F, T, [NaOH] et $B_w$ .....	101
Figure 5.5 Seuil de rentabilité d'une recette de liant géopolymère en fonction du prix de $NaOH_{solide}$ .....	106

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Al	Aluminium
ASTM	American society for testing material (société américaine pour les essais des matériaux)
CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone
CPB	Cemented paste backfill (remblai en pâte cimenté)
CSH	Chaux-Silice-Eau (Produit d'hydratation du ciment portland)
DMA	Drainage minier acide
DNC	Drainage neutre contaminé
DRX	Diffraction des rayons X
FA_F	Fly ashes F (cendres volantes type F)
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier)
GGBFS	Ground granulated blast furnace slag (Laitier de haut fourneau granulé moulu ou broyé)
GTS	Geothermal Silica (Silice géothermique)
GPB	Geopolymer paste backfill (Remblai en pâte géopolymère)
GU	General Use (pour Ciment Portland à usage général)
ICP- AES	Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif)
Inc.	Incorporation
IRME	Institut de recherche en mines et environnement
ICDD- JCPDS	International Centre for Diffraction Data- Joint Committee on Powder Diffraction Standards (Centre international des données de diffraction)
MAS-NMR	Magic angle spinning nuclear magnetic resonance (Résonnance magnétique nucléaire à la rotation à l'angle magique)
MEB	Microscope électronique à balayage
MK	MétaKaolin
NY	New-York
On	Ontario
pH	Potentiel hydrogène

QC	Québec
RHA	Rice hall ash cendres de riz
RMPC	Remblai minier en pâte cimenté
RMPG	Remblai minier en pâte géopolymère
Si	Silicium
SSA	Specific surface area (Aire de la surface spécifique)
T_CM	Tailings from Canadian Malartic mine (Résidus provenant de la mine Canadian Malartic)
T_GLDX	Tailings from Goldex mine (Résidus provenant de la mine Goldex)
T_LP	Tailings from Lapa mine (Résidus provenant de la mine Lapa)
TSA	Type de la solution alcaline
UCS	Unconfined compressive strength (Résistance à la compression uni-axiale ou simple)
UCS28géop	Unconfined compressive strength of geopolymer backfill at 28 days (Résistance à la compression uni-axiale du remblai géopolymère à 28 jours de cure)
UCS28réf	Unconfined compressive strength of reference backfill at 28 days (Résistance à la compression uni-axiale du remblai de référence à 28 jours de cure)
UCS7	Unconfined compressive strength at 7 days (Résistance à la compression uni-axiale à 7 jours de cure)
UCSréf	Unconfined compressive strength of reference backfill (Résistance à la compression uni-axiale du remblai de référence)
UQAT	Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue
USA	United states of America (États unis d'Amérique)

**LISTE DES ANNEXES**

ANNEXE A ANALYSES DRX DES MINÉRAUX ET RÉSIDUS MINERS .....	127
ANNEXE B GNÉRALITÉS SUR LA MÉTHODE DE TAGUCHI.....	133
ANNEXE C EXIGENCES MINÈRES EN TERMES DE UCS28J .....	139

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

### 1.1 Contexte de l'étude

Les gisements minéraux situés près de la surface du sol ainsi que ceux à hautes teneurs deviennent de plus en plus rares ou difficilement accessibles (Lulin, 1990; Racicot 1990). Par ailleurs, la demande mondiale en métaux continue de croître et devient de plus en plus excessive avec le développement technologique et industriel. Dans certains pays, notamment en Chine et en Inde, la croissance économique engendre un besoin important en métaux de base comme le fer, le cuivre, le plomb, le zinc et le nickel. D'autre part, la demande pour les métaux précieux comme l'or, l'argent et le platine est également vigoureuse (Rogich et Matos, 2008).

Pour demeurer compétitives dans de telles conditions et faire face aux fluctuations incessantes des cours des métaux (USGS, 2013), les mines doivent maximiser leurs productivités tout en minimisant les coûts d'exploitation ainsi que les impacts environnementaux. En effet, les opérateurs miniers envisagent de plus en plus l'exploitation de gisements plus profonds (*e.g.* mine La Ronde) et l'augmentation des tonnages extraits dans le cas des mines à ciel ouvert (*e.g.* mine Canadian Malartic).

L'exploitation des mines profondes est favorisée par le degré de mécanisation élevé et par une maîtrise accrue du support souterrain (Belem et Benzaazoua, 2008) ainsi que le développement des techniques de prospection et de concentration des minerais (Minalliance, 2012).

Le support de terrain est maîtrisé grâce à l'introduction du remblai en pâte cimenté. Cette technique est devenue une pratique inévitable, grâce à ses divers avantages technique, environnemental et économique (Belem et Benzaazoua, 2008; Benzaazoua *et al.*, 2004b; Tariq et Yanful, 2013). En effet, étant données les dimensions des chantiers excavés, des volumes significatifs en remblai sont requis pour le support secondaire des terrains (Belem et Benzaazoua, 2008). Par conséquent, des coûts très élevés sont induits, liés notamment à l'augmentation des coûts des liants (Fall et Benzaazoua, 2003; Gauthier, 2004).

L'augmentation des tonnages de tout venant extrait implique, également des quantités énormes des rejets de concentrateurs, le plus souvent sulfurés et/ou contenant des métaux toxiques (Plumlee, 1999) et par conséquent, potentiellement générateurs des drainages miniers acides (DMA) et/ou

contaminés (DMC) qui menacent l'environnement minier. Outre les instabilités géochimiques, l'accumulation des rejets de concentrateurs à la surface requiert de plus en plus de fonds pour la remise en état et la restauration des sites miniers à la fin de l'exploitation (MDDEP, 2012) par la construction de digues étanches et la mise en œuvre de techniques de restauration adaptées. La rupture de tels digues peut parfois causer d'énormes dégâts matériels et humains (Bowker et Chambers, 2015; Wiseup, 2015).

C'est ainsi que la recherche scientifique et technique avait été amorcée depuis quelques décennies dans le domaine de la gestion des rejets miniers pour trouver des solutions innovantes à ces problématiques. En ce sens, ce projet de maîtrise s'inscrivant dans le cadre général de la gestion intégrée des rejets miniers, un des principaux axes de recherche à l'institut de recherche en mines et environnement (IRME), vise à évaluer le potentiel de la géopolymérisation des rejets de concentrateurs. Il s'agit d'une technique innovante présumée moins coûteuse, car elle permet de réduire l'apport en ciment. Les rejets seraient utilisés avec ou sans retraitement et ajout d'additifs. L'idée étant de profiter d'un pouvoir cimentaire pourvu par les résidus eux-mêmes sachant leur contenu silico-alumineux.

## **1.2 Problématique de l'étude**

Le remblai minier en pâte cimenté (RMPC) est un mélange de rejets de concentrateur, d'eau de gâchage et d'une petite quantité de liant hydraulique.

Grâce à ses performances géomécaniques et géochimiques approuvées en tant que support secondaire des terrains et une méthode de gestion intégrée des résidus miniers, le RMPC a permis de faire avancer des projets miniers à l'arrêt (Genest *et al.*, 2012) et d'extraire des minerais à des profondeurs audacieuses.

Néanmoins, le remblayage demeure une opération dispendieuse. Son coût est contrôlé principalement par celui du liant perpétuellement en augmentation. Ainsi, la recherche d'un liant alternatif est une solution envisageable afin de réduire le coût du remblayage et maintenir les performances mécaniques et chimiques des RMPCs.

La méthode alternative proposée dans le cadre de cette étude est la géopolymérisation. Elle est de plus en plus utilisée dans la fabrication des bétons écologiques de très haute performance.

Les géopolymères sont des matériaux, obtenus par activation des aluminosilicates (bruts), en général, en milieux très alcalins. Ce processus de cimentation contribue, contrairement à l'utilisation des ciments conventionnels, à réduire les émissions de gaz à effet de serre tel que le CO<sub>2</sub>. Elle est présumée moins coûteuse puisqu'elle utilise de la matière minérale (silice et alumine), contenue dans les résidus miniers, comme matière première. Des tentatives d'application de la géopolymérisation dans le cas de remblais miniers en pâte ont été conduites. Mais les résultats sont encore insuffisants et les preuves non encore faites de façon réaliste. En effet, la concentration des hydroxydes utilisés est très élevée et donc très coûteuse et dangereusement manipulable; les ratios des ajouts minéraux utilisés sont également élevés (Cihangir *et al.*, 2012; Falayi *et al.*, 2018).

Il est ainsi indispensable d'investiguer profondément sur les facteurs qui contrôlent la géopolymérisation des résidus miniers afin de trouver des méthodes pour une utilisation efficace de ces matériaux dans le remblai minier.

## **1.3 Objectifs de l'étude**

### **1.3.1 Objectif général**

L'objectif général de ce projet est d'évaluer le potentiel de la géopolymérisation des rejets de concentrateur (résidus miniers) dans la formulation des remblais miniers en pâte. Le but étant de réduire les coûts d'opérations de remblayage, dus principalement aux coûts des liants, tout en maintenant des propriétés mécaniques optimales et une gestion intégrée des résidus miniers. La géopolymérisation dans ce cas vise à mettre à profit la matière minérale contenue dans les résidus miniers (silice et alumine) pour une substitution partielle, voire totale, des liants ordinaires très coûteux.

### **1.3.2 Objectifs spécifiques**

Ce projet compte trois objectifs spécifiques que l'on peut énoncer comme suit :

- L'étude de la dissolution de certains minéraux aluminosilicatés, vise à comprendre les facteurs qui contrôlent leur taux de dissolution en milieu alcalin et sélectionner les minéraux les plus solubles et les plus abondants.

- L'étude de l'enrichissement des résidus miniers par certaines phases minérales favorables à la géopolymérisation, afin de concevoir une recette optimale de remblai minier en pâte.
- L'étude de l'effet de l'ajout des additifs tels que les laitiers des hauts fourneaux et les cendres volantes, afin de concevoir une recette optimale du remblai minier en pâte.
- Comparaison économique sommaire de la recette sectionnée et la recette de référence.

## 1.4 Hypothèses de recherche

Les principales hypothèses derrière ce travail de recherche sont les suivantes :

- Les résidus miniers de la région Abitibienne et qui seront utilisés dans les remblais sont géopolymérisables, puisqu'ils sont riches en minéraux aluminosilicatés, qui sont des matières premières pour la géopolymérisation.
- Les remblais à base de la géopolymérisation de résidus pourraient développer des résistances mécaniques comparables à celles développées par les remblais à base des liants conventionnels.
- Les remblais en pâte géopolymère permettront une meilleure fixation des métaux toxiques.
- Le remblai en pâte géopolymère permettra de réduire les émissions de CO<sub>2</sub> dû à la calcination (réduction voire substitution du ciment portland dans le remblai en pâte)
- Les coûts de l'opération de remblayage pourraient être réduits puisque la géopolymérisation vise à réduire (voire substituer totalement) l'utilisation du ciment Portland et mettre à profit la matière minérale contenue dans les résidus miniers.

## 1.5 Méthodologie de recherche

La géopolymérisation est une technologie de plus en plus utilisée pour la fabrication des bétons grâce à ses multiples avantages. En effet, elle contribue d'une façon écologique à la gestion des sous-produits industriels tels que les laitiers des hauts fourneaux et les cendres volantes des centrales thermiques. Elle permet de réduire la consommation du ciment Portland et donc une réduction considérable des émissions de CO<sub>2</sub> dans l'air par une réduction de la consommation d'énergie. Par conséquent, elle permet de produire des bétons écologiques et moins coûteux par rapport aux bétons conventionnels faits à base du ciment Portland.

Par analogie avec les bétons géopolymères, ce projet vise à tester la faisabilité de la géopolymérisation des résidus miniers avec ou sans additif et/ou un traitement préalable pour une éventuelle application aux remblais miniers en pâte. Le but étant de réduire les coûts de remblaye tout en gardant les performances mécaniques et microstructurales des remblais en pâte cimentés. Ainsi, la démarche de l'étude est scientifique expérimentale et économique. La figure (ci-après) résume les principales phases de l'étude.

D'abord une revue de littérature scientifique pour faire le point sur les avancées scientifiques et techniques au sujet de la géopolymérisation, en général, et la géopolymérisation des déchets industriels et miniers en particulier. Cette synthèse permettra, premièrement, d'avoir des idées préliminaires sur les formulations de remblais à tester avant de procéder à des optimisations et deuxièmement, de sélectionner un nombre très restreint de minéraux aluminosilicatés pour en tester la dissolution en milieu alcalin. A la fin des tests de dissolution, les minéraux ayant présentés des taux de dissolution élevés seront sélectionnés pour la suite du projet, i.e. l'enrichissement des résidus en ces minéraux.

Ensuite, des essais au laboratoire sur des remblais synthétiques à base du sable fin (au lieu des résidus miniers réactifs) et des sous-produits industriels tels que les cendres volantes et les laitiers de hauts fourneaux seront préparés. Le but étant de sélectionner un liant géopolymère qui contribuera, en cas de besoin, à conférer aux remblais des résistances suffisantes pour le support des terrains. En effet, le sable est un matériau considéré chimiquement inerte, donc les écarts de résistance observés entre les différentes formulations seront attribués aux liants. Les résultats de cette phase ne sont pas présentés dans ce mémoire et feront l'objet d'une future publication.

Enfin, sous la lumière des résultats des deux phases précédentes, différentes formulations de remblais seront testées suivant des plans de mélanges standards. Ces formulations seront basées sur trois types de résidus des mines abitibiennes, à savoir: Lapa, Goldex et Canadian Malartic, pour leur contenu en minéraux aluminosilicatés.

Après avoir obtenu des résultats de la troisième phase, une évaluation économique sera effectuée sur les recettes sélectionnées par comparaison à la recette de référence adoptée par la plupart des mines, soit 20% ciment GU/80% slag.

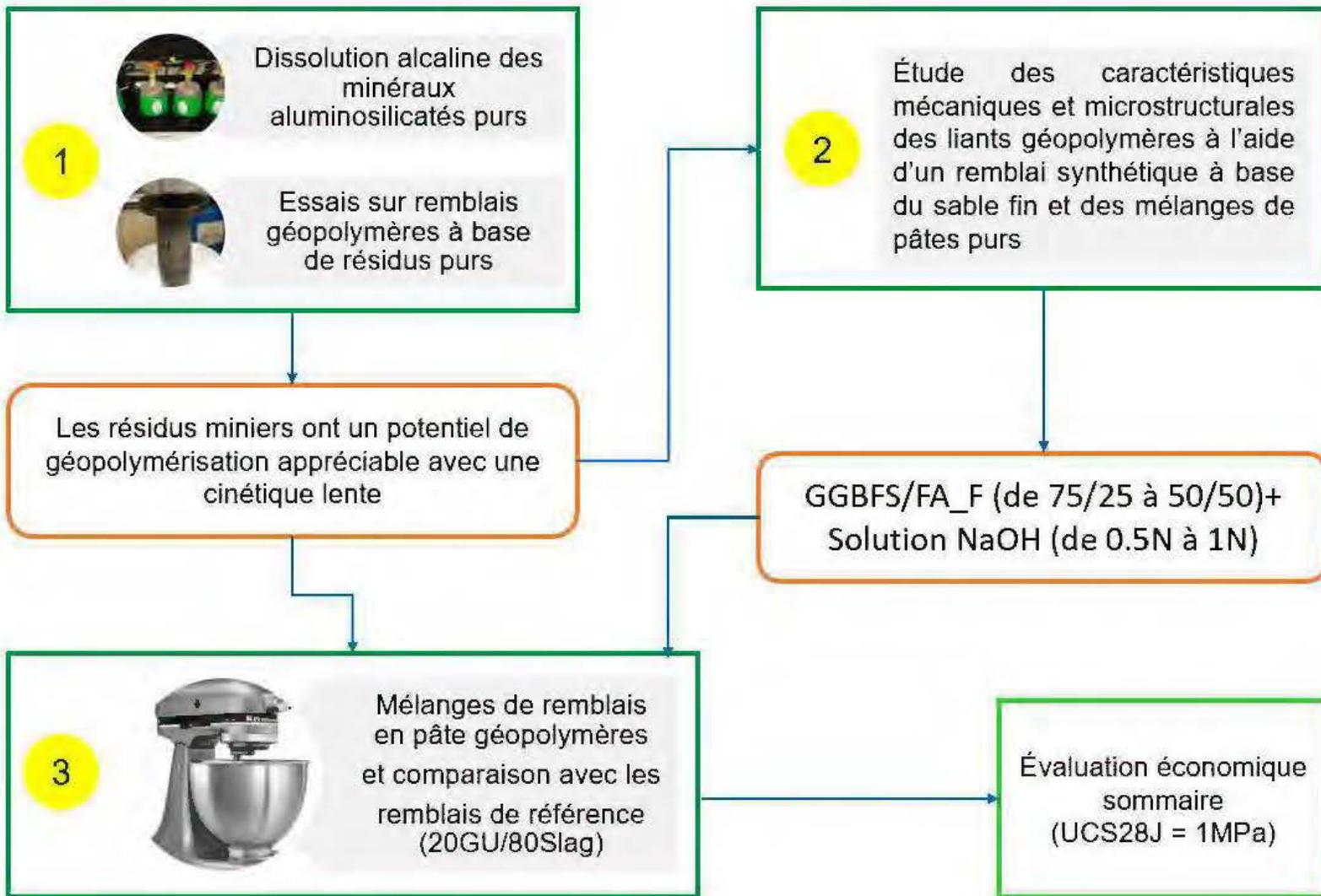


Figure 1.1 Méthodologie de l'étude

## 1.6 Structure du mémoire

Ce mémoire est divisé en six chapitres. Le premier chapitre, présentera une introduction générale et une mise en situation du présent sujet de recherche.

Le deuxième chapitre constitue une synthèse de la majorité des travaux réalisés dans le domaine de la géopolymérisation, en particulier la géopolymérisation des déchets industriels et miniers. Il présentera une discussion plus ou moins détaillée sur la dissolution des minéraux aluminosilicatés, étant donné que c'est une étape cruciale dans le déroulement du processus de géopolymérisation. Ainsi, les facteurs affectant le taux de dissolution des aluminosilicates seront présentés. On citera sans rentrer dans les détails les principaux modèles de dissolution.

Le troisième chapitre présentera les différents matériaux utilisés dans l'étude et les méthodes expérimentales et scientifiques de caractérisation et d'investigation.

Le quatrième chapitre fera l'objet de l'article scientifique « *Alkaline dissolution potential of aluminosilicate minerals for the geosynthesis of mine paste backfill* ». Cet article a été soumis à la revue « *Materials Today Communications* ».

Le cinquième chapitre présentera les résultats de l'étude des remblais géopolymères en comparaison avec les remblais de référence. Ce chapitre présentera à la fin une étude économique sommaire de deux recettes l'une de remblai de référence et l'autre de remblais géopolymère; toutes les deux conférant au remblais une résistance de 1MPa à 28 jours (voir ANNEXE C).

Enfin, le sixième chapitre présentera les conclusions générales de l'étude ainsi que des recommandations pour la suite des travaux de recherche.

## CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Le présent travail de recherche porte sur l'application de la géopolymérisation aux remblais miniers en pâte. En effet, la géopolymérisation, largement utilisée dans les bétons écologiques de hautes performances, est proposée comme alternative à l'utilisation du ciment Portland.

Les remblais en pâte cimentés, bien qu'ils soient relativement plus récents par rapport à la géopolymérisation, sont toujours fabriqués à base des liants composés du ciment Portland et des ajouts minéraux tels que les laitiers de haut fourneau et les cendres volantes des centrales thermiques. La raison est que ces matériaux sont dotés d'excellentes propriétés géomécaniques et géochimiques satisfaisantes dans le contexte minier. Le besoin en recherche est justifié par l'augmentation incessante des prix des liants qui implique, de plus en plus, des coûts de remblayage exorbitants.

Le but de la première partie de ce chapitre est de présenter brièvement les remblais miniers en pâte cimentés. La deuxième et la troisième partie seront consacrées, respectivement, à la présentation de la géopolymérisation, en tant que processus global, et à la dissolution des matières premières, en tant que sous processus. En effet, la dissolution des matières premières aluminosilicates est une étape cruciale et déterminante des propriétés finales des matériaux géopolymères. La quatrième partie de ce chapitre sera consacrée aux tentatives récentes d'application de la géopolymérisation dans le domaine minier.

### 2.1 Remblai minier en pâte cimenté

#### 2.1.1 Définition du RMPC

Le remblai minier en pâte cimenté (RMPC) est un mélange de rejets de concentrateur (résidus miniers), d'eau de gâchage et de liant hydraulique (Figure 2.1). Ce mélange se caractérise par un pourcentage solide variant entre 70% et 85% selon la densité relative des résidus de base et qui donnera lieu à des affaissements variant entre 6" (152 mm) et 10" (254 mm). Le liant utilisé est généralement un mélange constitué de 10% à 53% de ciment Portland à usage général (GU ou T10) et de 47% à 90% de laitier de haut fourneau granulé moulu (GGBFS) ou de cendre volante (FA). Le pourcentage de liant utilisé communément par l'industrie minière varie généralement entre 2%

et 8% de la masse sèche selon les résistances mécaniques requises pour le support secondaire des terrains (Belem et Benzaazoua, 2003,2004,2008; Benzaazoua *et al.*, 2003)

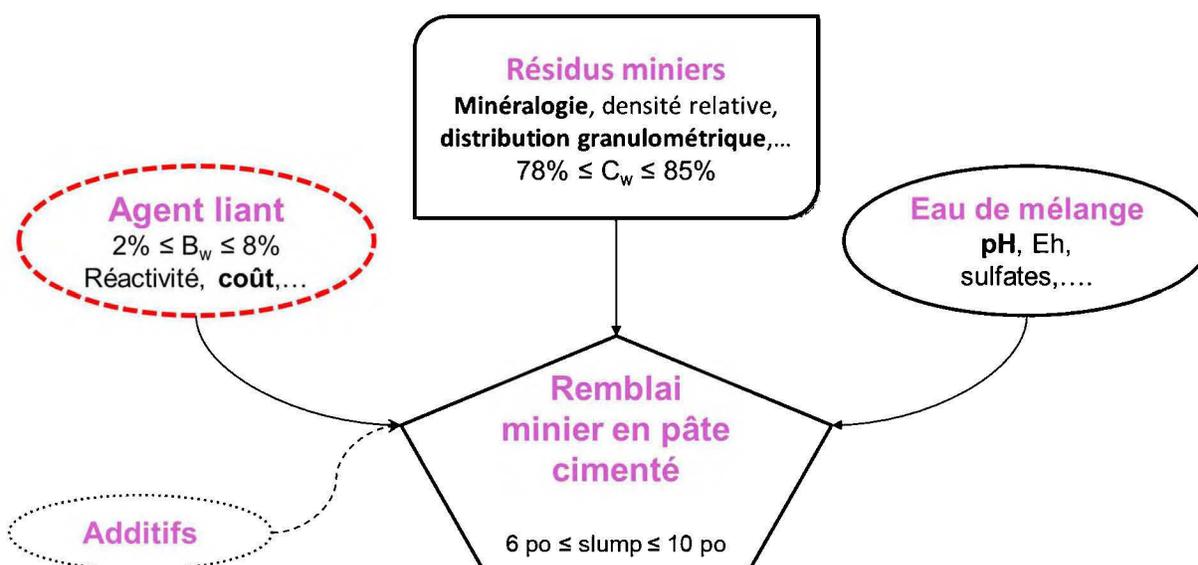


Figure 2.1 Différentes composantes du remblai minier en pâte cimentée, modifié de Belem et Benzaazoua (2008)

### 2.1.2 Rôles du RMPC

Le RMPC, en tant que support secondaire des terrains, assure, en premier lieu, la stabilité des ouvrages et chantiers miniers souterrains afin de permettre une récupération optimale des réserves minières (Brackebusch, 1995). En second lieu, il contribue à une gestion durable et intégrée des résidus miniers, d'une part, en diminuant les quantités des résidus potentiellement générateurs de drainage minier acide (DMA) et drainage neutre contaminé (DNC), et d'autre part, en limitant les aires et les ouvrages de stockage en surface (Benzaazoua *et al.*, 2004b). Certes, en cas de ruptures, ces ouvrages peuvent causer d'énormes dégâts humains et matériels (Bowker et Chambers, 2015; Wiseup, 2015).

### 2.1.3 Processus de fabrication du RMPC

Après l'avoir extrait de la mine, le minerai subi plusieurs opérations de traitement à l'issue desquelles, on obtient un concentré d'une valeur économique et un résidu non commercial. Ce résidu est envoyé, soit vers un parc dit à résidus, aménagé à cet effet, soit vers l'usine à remblai selon le besoin. Arrivé à ce stade sous forme de pulpe de densité allant de 30 à 45%, le résidu,

d'abord, passe dans des épaisseurs pour atteindre un pourcentage solide d'environ 55%. Des filtres à disques ou à presse sont alors utilisés pour ramener le pourcentage solide entre 70 et 85% massique. C'est à partir de cet état des résidus que le RMPC est fabriqué en ajoutant aux résidus un agent liant et une quantité d'eau afin d'atteindre une consistance adéquate pour favoriser leur transport. Finalement, après quelques dizaines de secondes de malaxage, la pâte est envoyée à travers un réseau de tuyauterie vers les vides sous terre (Belem et Benzaazoua, 2003). L'ensemble des opérations ainsi décrites est schématisé dans Figure 2.2.

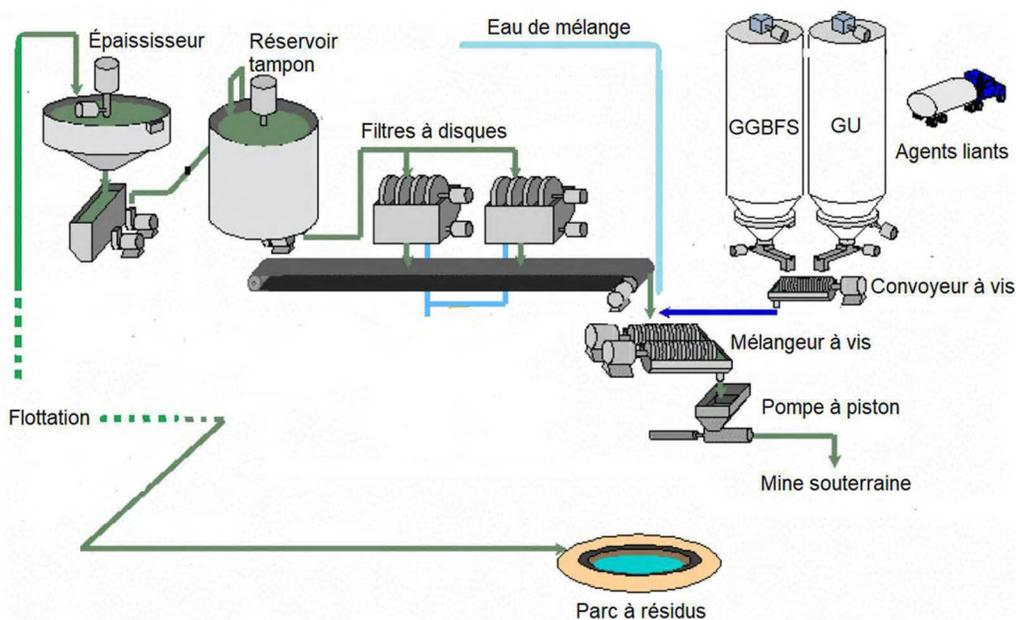


Figure 2.2 Schéma typique de la procédure complète de fabrication du remblai en pâte cimenté à l'usine modifié de Belem et Benzaazoua (2003)

### 2.1.4 Mise en place du RMPC

Dépendamment de sa consistance (*slump*), le RMPC peut être mis en place soit uniquement sous l'effet de la gravité ou sous l'effet conjoint de celle-ci et d'une pompe à déplacement positif. Pour prévenir le risque d'écoulement immédiatement après la mise en place, des barricades rocheuses sont construites à l'avance à l'entrée des chantiers à remblayer. Ces barricades sont dimensionnées afin de supporter le poids du remblai et les pressions résultantes de ce poids (Sheshpari, 2015a).

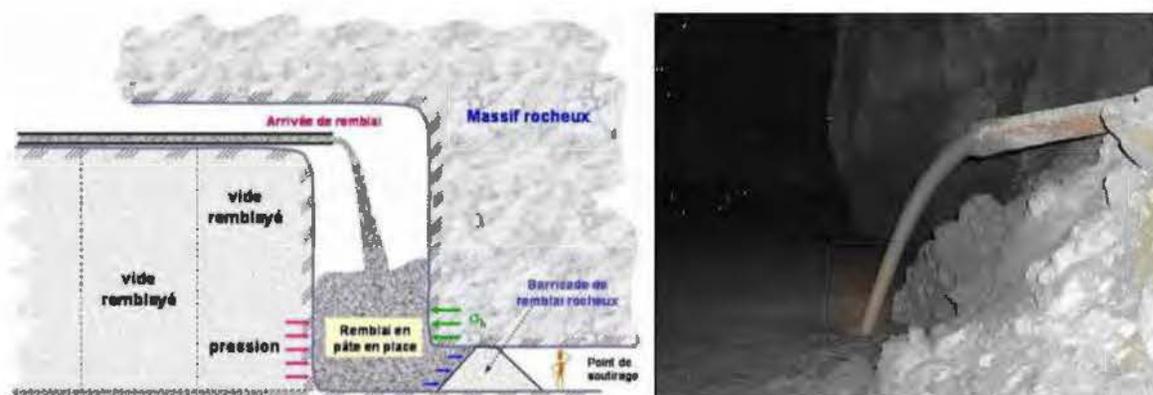


Figure 2.3 Remblayage d'un chantier minier et ses différentes composantes : Chantier en cours de remblayage (à droite); les différentes composantes d'un chantier remblayé (à gauche ) (Belem et Benzaazoua, 2003)

## 2.1.5 Résistance mécanique du RMPC

Dans ce paragraphe, on parlera, d'abord, des mécanismes d'hydratation du ciment portland en tant que liant principal dans les remblais en pâte. Ensuite, sur l'hydratation des ajouts minéraux (ou des réactifs pouzzolaniques) en tant qu'additifs. Finalement, on mettra l'accent sur la complexité de prédire les résistances mécaniques des remblais miniers en pâte cimentés (à cause de la réactivité des résidus miniers) en comparaison aux bétons.

### 2.1.5.1 Hydratation des liants

#### 2.1.5.1.1 Composition du ciment portland

En notation cimentaires : C, S, H, A, F et  $\hat{S}$  désignent respectivement CaO : la chaux, SiO<sub>2</sub> : la silice, H<sub>2</sub>O : l'eau, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : l'alumine, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : la ferrite et SO<sub>3</sub> : le trioxyde de soufre ou anhydride sulfurique. Adoptant ces notations, les principaux composants du ciment portland sont : C, S et A (Tableau 2-1)

Tableau 2-1 Limites de composition habituelles du ciment portland (Neville, 2011)

Oxydes	C	S	A	F	$\hat{S}$	MgO	Na <sub>2</sub> O
Pourcentage (%)	60-67	17-25	3-8	0.5-6.0	2.0-3.5	0.5-4.0	0.3-1.2

Minéralogiquement, le ciment portland se compose essentiellement de cinq phases résumées dans le Tableau 2-2.

#### 2.1.5.1.2 Mécanismes d'hydratation du ciment portland

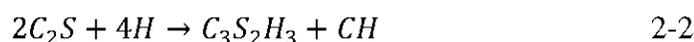
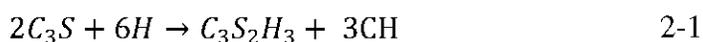
Selon Neville (2011), il existe deux types de réactions entre l'eau et les particules du ciment : le premier type est la réaction d'hydratation proprement dite et qui est produite immédiatement après le contact entre les molécules d'eau et les particules du ciment. Le deuxième type est celle d'hydrolyse. Il est, toutefois, courant, dans la pratique, de désigner les deux types de réactions par le seul terme "hydratation".

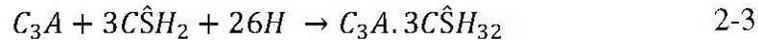
Tableau 2-2 Phases essentielles du ciment portland (Neville, 2011)

Nom	Nom chimique	Notation cimentaire	Formule chimique	Proportion (%)
Alite	Silicate tricalcique	C <sub>3</sub> S	3CaO.SiO <sub>2</sub>	50-60
Bélite	Silicate bi-calcique	C <sub>2</sub> S	2CaO.SiO <sub>2</sub>	15-25
Célite	Aluminate tricalcique	C <sub>3</sub> A	3CaO. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-12
Ferrite	Ferroaluminatetétracalcique	C <sub>4</sub> AF	4CaO. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-8
Gypse	Sulfate de calcium hydraté	CŜH	CaO.SO <sub>3</sub>	2-6

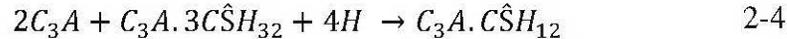
Neville (1995) a déclaré que LeChatelier fut le premier à remarquer que les produits d'hydratation du ciment Portland sont les mêmes que les produits d'hydratation des phases majeurs qui le composent. Il a déclaré également que Steinour (1952), Rogue et Lerch (1934) ont confirmé cette remarque tout en gardant la probabilité d'existence d'interactions et de synergie entre les différentes phases. Neville (1995) a ajouté qu'étant donné que le ciment est composé principalement par l'Alite (C<sub>3</sub>S) (voir Tableau 2-2), sa cinétique d'hydratation est alors contrôlée par celui-ci (Flint, 1934).

Les équations d'hydratation peuvent être écrites (Neville, 1995) comme suit :





(Les aluminates réagissent avec le sulfate du gypse pour former de l'Ettringite (phase AFt))



(Transformation de l'Ettringite en monosulfate de calcium hydraté (phase AFm))

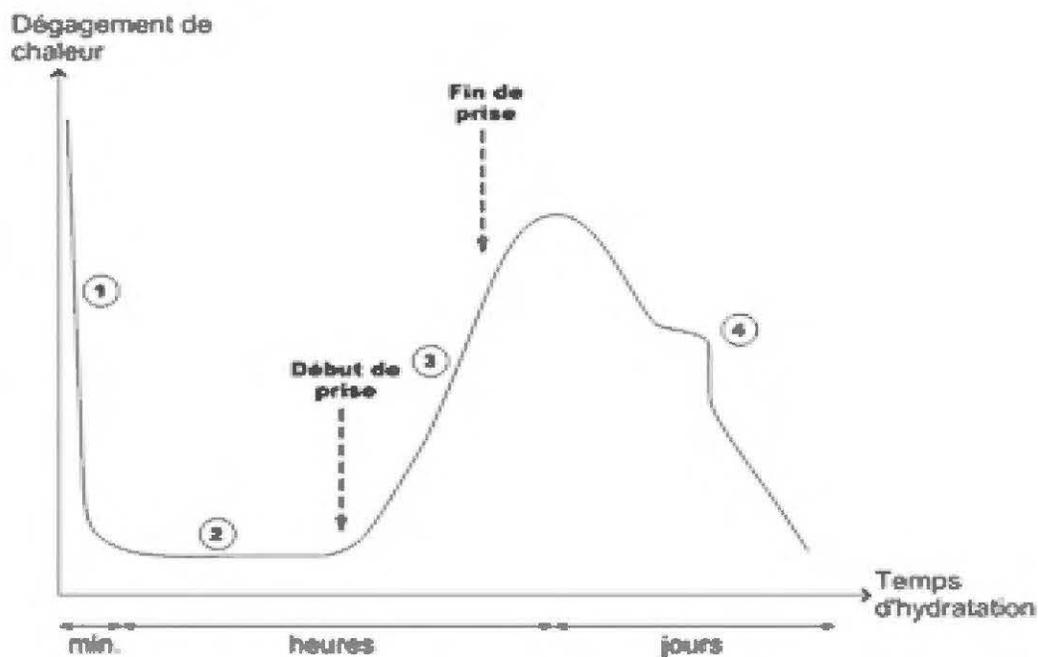


Figure 2.4 Courbe typique de calorimétrie isotherme d'un ciment (Bresson, 2006)

### Période 1 : réactions initiales

Pendant cette période qui dure quelques minutes, les phases silicates  $C_3S$  et  $C_2A$  réagissent immédiatement après leur contact avec l'eau, formant de l'Ettringite et le gel C-S-H (métastable) : les ions entrent en solution.

### Période 2 : période dormante

Bien que les réactions chimiques aient commencé, le dégagement de chaleur est faible et la pâte ne semble pas évoluer durant cette phase : c'est la période de dormance. Cependant, les ions (calcium, silicates, hydroxyles et sulfates) passent en solution dans l'eau de gâchage. Une fois saturée en ions, le début de la prise se produit. Le pH de la solution augmente, ce qui ralentit la dissolution des constituants.

### **Période 3 : période d'accélération**

Lorsque les concentrations respectives des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$  de la solution deviennent critiques, la conductivité électrique de la solution atteint son maximum et la précipitation de la Portlandite commence. Il s'ensuit alors les mécanismes de dissolution, de nucléation et de précipitation de l'Ettringite et de la Portlandite ainsi que la formation de gel C-S-H. Les hydrates formés commencent à s'enchevêtrer et créent donc un solide. Cette phase est caractérisée par un fort dégagement de chaleur dû à l'activité chimique intense.

### **Période 4 : période de ralentissement**

Au fur et à mesure que l'hydratation continue, les grains anhydres se trouvent recouverts d'une couche d'hydrates épaisse. L'hydratation ne peut alors se poursuivre que si l'eau diffuse à travers les pores du gel. Autrement, une partie du ciment n'est jamais atteinte par l'eau et donc ne sera jamais hydratée. Pendant cette période le dégagement de chaleur diminue et l'Ettringite de type AFt se dissout et se transforme en type AFm.

#### **2.1.5.1.3 Hydratation des liants alternatifs**

Les liants alternatifs sont des liants autres que le ciment Portland : on citera les plus utilisés à savoir : les cendres volantes, les laitiers de haut fourneau, les fumées de silice, le métakaolin et les cendres de riz. Ces liants ne possèdent pas eux-mêmes des propriétés liantes, mais sous forme finement divisée et en présence d'humidité, ils réagissent chimiquement avec l'hydroxyde de calcium à température ordinaire pour former des composés possédants des propriétés liantes (ASTM C125-07). Ils sont rangés sous la dénomination : pouzzolanes ou réactifs pouzzolaniques. Selon la définition ci-dessus, La réaction d'hydratation des liants alternatifs peut s'écrire donc comme suit :



#### **2.1.5.2 Prédiction de la résistance mécanique**

À la différence des bétons et mortiers où l'agent liant joue le rôle de cimentation entre les agrégats inertes, le remblai minier est un matériau dont les agrégats (résidus miniers) sont réactifs, leur inertie chimique n'est donc pas toujours garantie (Benzaazoua *et al.*, 2004a). Ainsi, le durcissement du remblai en pâte ne peut s'expliquer uniquement par l'hydratation de l'agent liant mais bien par d'autres facteurs liés surtout aux caractéristiques physiques, chimiques et minéralogiques des

résidus ainsi qu'à la chimie de l'eau étant donné qu'elle est souvent une eau de procédé recyclée (Benzaazoua *et al.*, 2005; Benzaazoua *et al.*, 2004a)

Ainsi, en ne focalisant notre attention que sur les paramètres intrinsèques des remblais miniers d'une part et des bétons et mortiers d'autre part, on peut conclure que la résistance mécanique de remblais en pâte est difficile à prédire : elle est liée, surtout, à la teneur en sulfates provenant soit des résidus de départ ou de l'eau de gâchage, à la densité et la distribution granulométrique des résidus, au type de l'agent liant et sa proportion et enfin aux interactions entre les différents ingrédients (Benzaazoua *et al.*, 2000). Certes, la perte de résistance à long terme est un phénomène souvent observable dans les remblais miniers en pâte à causes de l'attaque sulfatique (Benzaazoua *et al.*, 1999; Cihangir *et al.*, 2012), le choix de la recette doit passer inévitablement par des essais au laboratoire pour chaque type de résidu. Les résistances acquises par les mortiers et les bétons sont, toutefois, relativement simples à prédire et sont liées plus particulièrement à l'hydratation du liant, étant donné que les agrégats sont chimiquement inertes et que leur granulométrie est définie.

### **2.1.6 Problématique du RMPC**

La constatation commune pour toutes les études faites sur la fabrication des remblais miniers en pâte est que plus on ajoute du liant plus la résistance est grande : c'est un résultat confirmé. Néanmoins, le remblayage demeure une opération dispendieuse. En effet, il constitue jusqu'à 20% des coûts d'exploitation d'une mine et il est contrôlé principalement par le coût de liant ; celui-ci constitue à son tour jusqu'à 75% du coût du remblayage (Fall & Benzaazoua, 2003; Gauthier, 2004; Tariq & Yanful, 2013). Ces considérations d'ordre économique poussent les opérateurs miniers à la recherche de liants alternatifs. La géopolymérisation est une technique innovante utilisée de plus en plus dans les bétons à empreinte carbone réduite. Cette technique est présumée prometteuse vu que les résidus mises en jeu sont riches en silice et alumine matières principales pour la géopolymérisation. Elle permettra ainsi de mettre à profit cette matière minérale et par conséquent couper dans le dosage en ciment.

## **2.2 Géopolymérisation à base des aluminosilicates**

### **2.2.1 Géopolymérisation des aluminosilicates**

#### **2.2.1.1 Aperçu historique de la géopolymérisation**

Les différents incendies de grande ampleur provoqués par les matières plastiques qui avaient, dans les années 1970, causé la mort de centaines de personnes (le Dancing du Cinq-Sept en 1970 près de Grenoble) sont à l'origine d'une volonté de mettre au point des matériaux plastiques sans carbone, résistants au feu et à la chaleur, et qui a mené par la suite à la découverte des géopolymères (Davidovits, 2014). Cependant, ce n'est qu'en 1976 que le professeur français Davidovits a parlé pour la première fois d'une façon explicite des géopolymères et qu'en 1978 il a inventé le terme « géopolymère » (Davidovits, 1982). La première introduction détaillée sur la géopolymérisation et les géopolymères ainsi que leurs propriétés et structures a été donnée par Davidovits (1991). C'est cette publication (Davidovits, 1991) que les chercheurs prennent comme véritable point de départ (Davidovits, 2014). Glukhovsky (1959) a, toutefois, parlé de l'activation alcaline sans avoir défini le terme géopolymère (Davidovits, 2014; Komnitsas et Zaharaki, 2007). Selon Davidovits (2014), l'activation alcaline est différente de la géopolymérisation.

### **2.2.1.2 Définition de la géopolymérisation**

La géopolymérisation, comme son nom l'indique, est une polymérisation des matériaux riches en alumine et en silice géologiques et industrielles. La polymérisation est une réaction de formation de chaînes macromoléculaires à partir d'entités plus légères appelées oligomères.

Les géopolymères sont des polymères synthétisés à partir de la matière minérale riche en alumine et en silice, par analogie avec les polymères organiques qui sont synthétisés à partir de dérivés du pétrole et de la chaîne carbonée. Ils se transforment, poly-condensent, se mettent en forme rapidement à basse température en quelques minutes, sont durs, stables à des températures allant jusqu'à 1250°C et sont ininflammables (Davidovits, 1982). Ces matériaux présentent d'excellentes propriétés chimiques et physiques et sont utilisés dans plusieurs domaines industriels à savoir l'automobile, l'aéronautique, la défense, la prothèse osseuse, les ciments sans dégagement de CO<sub>2</sub>, etc. (Davidovits, 1991; Davidovits, 2014).

## **2.2.2 Réactifs géopolymères**

Pour la préparation des géopolymères, trois sources principales sont nécessaires : les matières premières, la charge inactive et le soluté géopolymère. Les matières premières pourraient être des minéraux naturels comme le quartz, la pyrophyllite ou des rejets industriels comme les cendres volantes, les scories et les verres usés. La charge inactive, principalement la kaolinite ou le

métakaolin, est utilisée pour la production des ions  $Al^{3+}$ . Le soluté géopolymère est une solution d'hydroxyde alcalin nécessaire pour la dissolution des matières premières, tandis que la solution de silicates du sodium ou du potassium agit comme liant, activateur alcalin et dispersant ou plastifiant (Ikeda, 1998).

L'ajout de la kaolinite est nécessaire pour la synthèse des géopolymères à partir des minéraux naturels. En effet, Xu et Van Deventer (2000) ont étudié la géopolymérisation de seize minéraux aluminosilicates purs et ont constaté que, sauf pour la sodalite  $Na_8Al_6Si_6O_{24}Cl_2$  et la stilbite  $NaCa_4(Si_{27}Al_9)O_{72}.30H_2O$ , les autres minéraux ne pouvaient pas former des matrices géopolymères avec des propriétés mécaniques acceptables en l'absence de la kaolinite. Ils ont aussi constaté que l'utilisation de la kaolinite seule sans ajout de minéraux aluminosilicates forme une structure molle. Ces deux constatations montrent que la synergie des deux éléments, *i.e.* kaolinite et minéraux aluminosilicates, semble importante pour la synthèse des géopolymères (Komnitsas et Zaharaki, 2007). Cependant, l'ajout des silicates solubles n'est pas une condition nécessaire (Ahmari et Zhang, 2012; Fernandez-Jimenez *et al.*, 2006; Isabella *et al.*, 2003; Kiventerä *et al.*, 2016).

D'une manière générale, toute source de silice et d'alumine, facilement dissoute dans une solution alcaline, suffira en tant que source d'espèces précurseurs de géopolymères et se prêtera ainsi à la géopolymérisation (Davidovits, 1991; Kiventerä *et al.*, 2016; Van Jaarsveld *et al.*, 1997; Xu et Van Deventer, 2000).

### 2.2.3 Mécanismes réactionnels

Le mécanisme exact de la géopolymérisation est complexe et n'est pas encore entièrement compris. Plusieurs tentatives pour l'expliquer ont été rapportées dans la littérature.

En 1959, Glukhovsky a proposé un modèle basé sur trois étapes essentielles (Duxson *et al.*, 2007; Granizo *et al.*, 2014) :

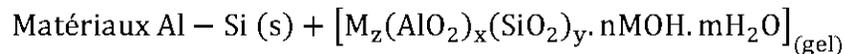
- **Destruction - coagulation** : rupture des liaisons  $Si - O - Si$ ,  $Al - O - Al$  et  $Si - O - Al$  dans les matériaux de départ.
- **Coagulation - condensation** : les matériaux ainsi détruits interagissent pour former une structure coagulée où la polycondensation se déroule.

- **Condensation - cristallisation** : les particules solides des matériaux de départ et les microparticules résultant de la structure condensée précipitent pour former le produit final.

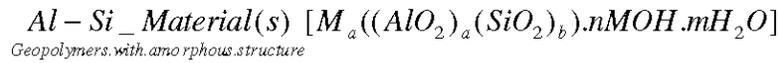
Pour Xu et Van Deventer (2000), le processus de géopolymérisation commence par la libération de l'Al (aluminium) et du Si (silicium) à partir des matériaux aluminosilicates dans un milieu alcalin (MOH,  $M_2O \cdot SiO_2$ , où M est K ou Na) en tant que produits de réaction hydratés formant ainsi le gel  $[M_x(AlO_2)_y(SiO_2)_z \cdot nMOH \cdot mH_2O]$ , où M est K ou Na. Ensuite, après un temps de cure très court, le gel durcit et le matériau devient un géopolymère. Ce processus est schématisé par les trois étapes ci-dessous.



↓



↓



La formation d'un gel géopolymère dépend de la disponibilité des monomères silicates  $SiO_n(OH)_{4-n}^-$  et aluminates  $Al(OH)_4^-$  dans un milieu alcalin, ce qui dépend du taux de dissolution des matériaux aluminosilicates d'origine (Yip *et al.*, 2008).

Duxson *et al.* (2007a) ont proposé un modèle conceptuel un peu plus détaillé et plus explicite par rapport aux modèles précédents (Figure 2.5).

Pour des raisons de simplification, le modèle n'a pas considéré les étapes préliminaires de préparation des matériaux (*i.e.* broyage, traitement thermique ou mécanico-chimique). Pour les mêmes raisons de simplification, le processus est présenté, également, en différentes étapes linéaires distinctes bien qu'elles puissent se produire simultanément et en concurrence, d'après le modèle.

Les étapes sont expliquées ainsi:

- Dissolution du solide aluminosilicate en milieu alcalin par libération de l'aluminium et du silicium qui s'hydrolysent pour former des espèces aluminates et silicates monomères.

- Migration des espèces à travers la solution, qui peut contenir déjà des espèces silicates si la solution d'activation était des silicates solubles, et formation d'un complexe d'aluminates, de silicates et d'aluminosilicates.
- Ce complexe se transforme progressivement, et d'autant plus rapidement que la solution est concentrée, en un gel dans la phase aqueuse à mesure que les espèces se condensent et forment des oligomères par libération de molécules d'eau. Cette eau réside dans les pores du gel. Le produit ainsi formé est biphasique.
- Le système se réorganise au fur et à mesure que les connectivités de gel augmentent pour former finalement un réseau tridimensionnel appelé **géopolymère**.

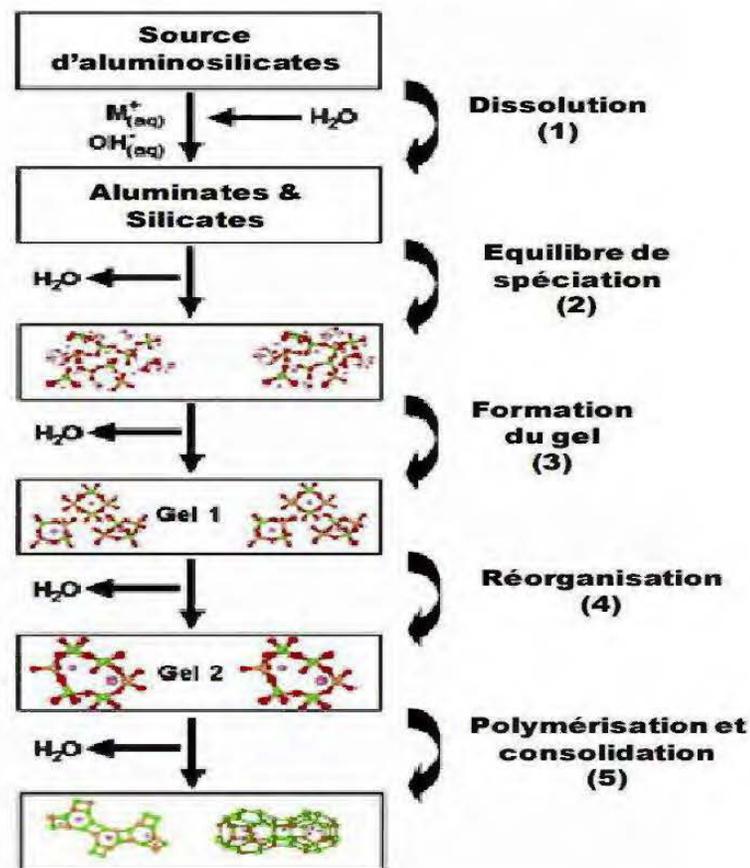


Figure 2.5 Modèle conceptuel de la géopolymérisation (Duxson et al., 2007)

Un modèle à peu près semblable mais résumé a été proposé juste après le précédent par Panagiotopoulou *et al.* (2007) et inclut les étapes suivantes :

- Dissolution de surface de Al et Si dans une solution fortement alcaline.

- Diffusion des espèces dissoutes à travers la solution.
- Polycondensation des complexes d'Al et de Si avec la solution de silicate ajoutée et la formation d'un gel aluminosilicaté.
- Durcissement du gel qui résulte du produit géopolymère final.

Selon Panagiotopoulou *et al.* (2007), la deuxième et la quatrième étape ne peuvent pas être examinées, car la réaction ne peut pas être arrêtée et les produits ne peuvent pas être isolés. Par conséquent, le stade de dissolution est le seul qui puisse être étudié quantitativement.

Pour Sagoe-Crentsil et Weng (2007), les processus clés impliqués pendant la synthèse des géopolymères sont :

- La dissolution des aluminosilicates permettant de produire l'Al et le Si ou une partie du Si nécessaire.
- L'hydrolyse de l' $\text{Al}^{3+}$  et du  $\text{Si}^{4+}$  qui donne les espèces aluminates et silicates.
- Enfin, la polycondensation de ces espèces pour former une structure géopolymère.

En se basant sur une étude calorimétrique, Yao *et al.* (2009) a proposé un modèle à trois phases :

- Déconstruction : Attaque et rupture des liaisons Al-O et Si-O par les ions hydroxyles adsorbés par la surface du matériel aluminosilicaté.
- Polymérisation : Formation des espèces aluminosilicatées et des oligomères tels que :  $\text{OSi(OH)}_3^-$  ;  $\text{Al(OH)}_4^-$  ;  $(\text{OH})_3\text{-Si-O-Al-(OH)}_3$ .

Pendant cette phase, le matériau aluminosilicaté continue de se décomposer.

- Stabilisation : Stabilisation des structures fraîchement formées sous forme d'un réseau large.

Selon Davidovits *et al.* (1994), la prise et le durcissement des géopolymères sont le résultat d'une polycondensation des espèces aluminates et silicates. Ainsi, on peut dire que les modèles précédents convergent vers le même modèle quoiqu'il existe des différences de terminologie entre eux. D'une manière générale, le modèle conceptuel proposé par Duxson *et al.* (2007a) est plus explicite et est plus complet.

## 2.2.4 Exemples de géopolymères

La géopolymérisation fait intervenir la réaction chimique des oxydes d'aluminosilicate ( $Al^{3+}$  tétracoordonné) avec des poly-silicates alcalins donnant des liaisons polymères Si-O-Al. Les trois premiers géopolymères sont des structures aluminosilicates tridimensionnelles amorphes à semi-cristallines de type Poly (sialate) (-Si-O-Al-O-), type Poly (sialate-siloxo) (-Si-O-Al-O-Si-O-) et type Poly(sialate-disiloxo) (- Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)(Davidovit's, 1991).

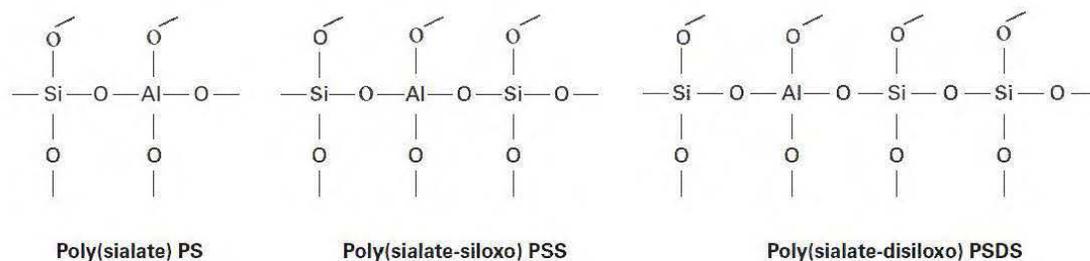


Figure 2.6 Structures des entités de base des trois premiers géopolymères (Davidovits, 2014)

Pour la désignation chimique des géopolymères aluminosilicates du potassium, du sodium et du calcium, le terme poly (sialate) a été suggéré. La structure des sialates consiste en une alternance de tétraèdres  $AlO_4$  et  $SiO_4$  liés entre eux par le partage de tous les atomes d'oxygène. Les cations  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ , et  $H_3O^+$  viennent se loger dans les cavités du réseau pour compenser la charge négative de l'Al tétracoordonné. La formule empirique des poly (sialates) peut se présenter sous la forme suivante :

$$M_n\{-(SiO_2)_z - AlO_2\}_n \cdot wH_2O$$

Où M représente le cation K, Na ou Ca, n le degré de polymérisation, z est égal à 1, 2, 3 ou plus jusqu'à 32 et w est le nombre de molécules d'eau (Davidovit's, 1991; Davidovits, 2014).

## 2.3 Dissolution alcaline des aluminosilicates

### 2.3.1 Minéraux silicates et aluminosilicates

Les silicates constituent la classe de minéraux la plus vaste et la plus importante (Montel et Martin, 2014). Elle représente à elle seule 95% du volume de la croûte terrestre (Bourque, 2012). Un constituant commun à tous les silicates est le tétraèdre  $SiO_4^{4-}$  formé d'un petit cation  $Si^{4+}$  logé entre quatre gros anions  $O^{2-}$ . L'édifice  $SiO_4^{4-}$  possède quatre charges négatives qui permettront des

liaisons avec des cations. Les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  peuvent avoir en commun deux, trois ou quatre oxygènes (sommets en commun).

Dans les tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , l'ion  $\text{Al}^{3+}$  peut se substituer au  $\text{Si}^{4+}$  pour former le tétraèdre  $\text{AlO}_4^{5-}$  : on parle alors **d'aluminosilicates**. Dans le cas où les atomes d'aluminium ne remplacent pas des atomes de silicium, on parle de **silicates d'aluminium** (e.g. les silicates de calcium, de magnésium ou de potassium).

Les silicates sont classés en fonction du mode et du degré de polymérisation des tétraèdres  $\text{SiO}_4^{4-}$  (Montel et Martin, 2014).

On distingue six grands groupes de silicates (Betekhtin et Davydov, 1968)

### 2.3.1.1 Nésosilicates (ortho-silicates) et sub-nésosilicates

Les tétraèdres sont entièrement isolés comme des « îlots », d'où le nom du groupe (« néso » signifiant « île » en grec), et sont reliés entre eux par des cations en nombre suffisant pour assurer la neutralité électrique.



Figure 2.7 Tétraèdre isolé (schéma et modèle)

Il existe des silicates à tétraèdres isolés ayant des atomes d'oxygène non liés au Si ; ils possèdent donc des polyèdres anioniques autres que  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Ils sont appelés « sub-nésosilicates ».

### 2.3.1.2 Sorosilicates (di-silicates) et sub-sorosilicates

Ces silicates sont constitués de groupes de deux tétraèdres liés par un sommet, d'où leur nom (« Soro » signifiant « groupe »). Ils sont constitués de groupes  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ .

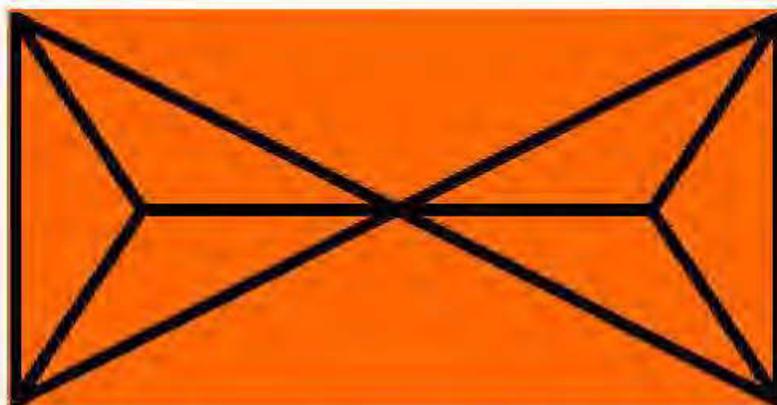


Figure 2.8 Groupement de deux tétraèdres soudés par le sommet commun (modèle)

Ce groupe a peu de représentants, en revanche il existe un certain nombre de silicates ayant à la fois des tétraèdres isolés  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  et des groupes  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ . Leurs propriétés sont très proches de celles des sorosilicates vrais et on les appelle pour cette raison « sub-sorosilicates ».

### 2.3.1.3 Cyclosilicates (ring silicates)

Ces silicates sont composés de tétraèdres en anneaux isolés les uns des autres par des cations ; les anneaux peuvent comprendre trois, quatre ou six tétraèdres (Figure 2.9).

Les minéraux correspondants cristalliseront respectivement dans le système rhomboédrique, quadratique ou hexagonal.

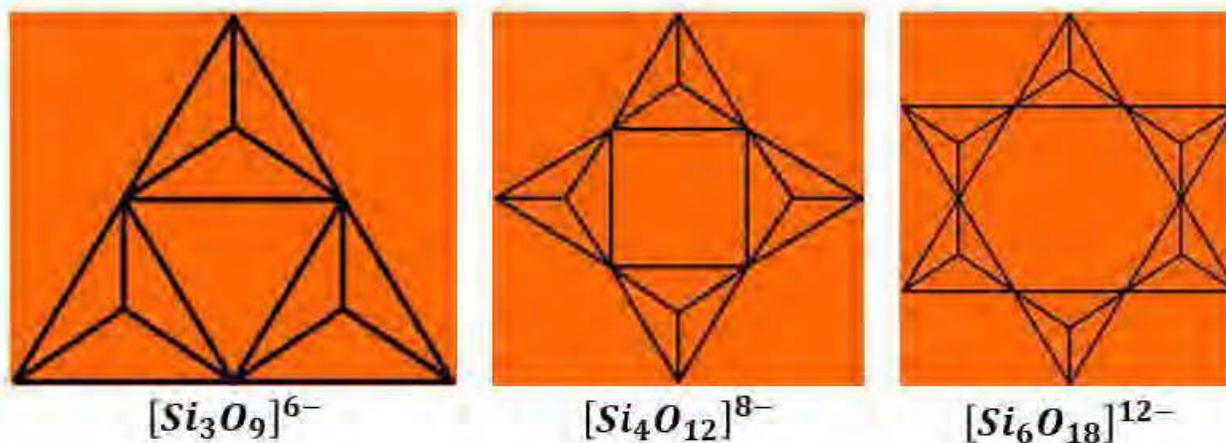


Figure 2.9 Groupement de trois, quatre et six tétraèdres en anneaux (modèle)

### 2.3.1.4 Inosilicates (chain silicates)

Leur nom provient du grec « ino » qui signifie « chaîne, ruban ». Ils sont formés de chaînes de tétraèdres théoriquement infinies dans lesquelles deux tétraèdres voisins ont toujours un oxygène en commun.

Les chaînes peuvent être simples (pyroxènes) ou doubles (amphiboles). Dans les chaînes doubles, les structures ménagent des lacunes hexagonales permettant l'installation de groupements  $\text{OH}^-$  (Figure 2.10).

### 2.3.1.5 Phyllosilicates (sheet silicates)

Ce sont des silicates à tétraèdres en feuillets (« phyllo » signifiant « feuille »). Dans ce type de structure, les tétraèdres sont unis les uns aux autres par trois de leurs sommets de manière à réaliser un réseau-plan infini. On peut imaginer la formation de tels plans structuraux par une condensation latérale d'une infinité de chaînes dans un plan. Cet assemblage donne un feuillet structural de formule  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$  (Figure 2.11). Dans les espaces hexagonaux délimités par six tétraèdres voisins vont se loger des groupes  $\text{OH}^-$ . L'unité structurale est  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^{6-}$ .

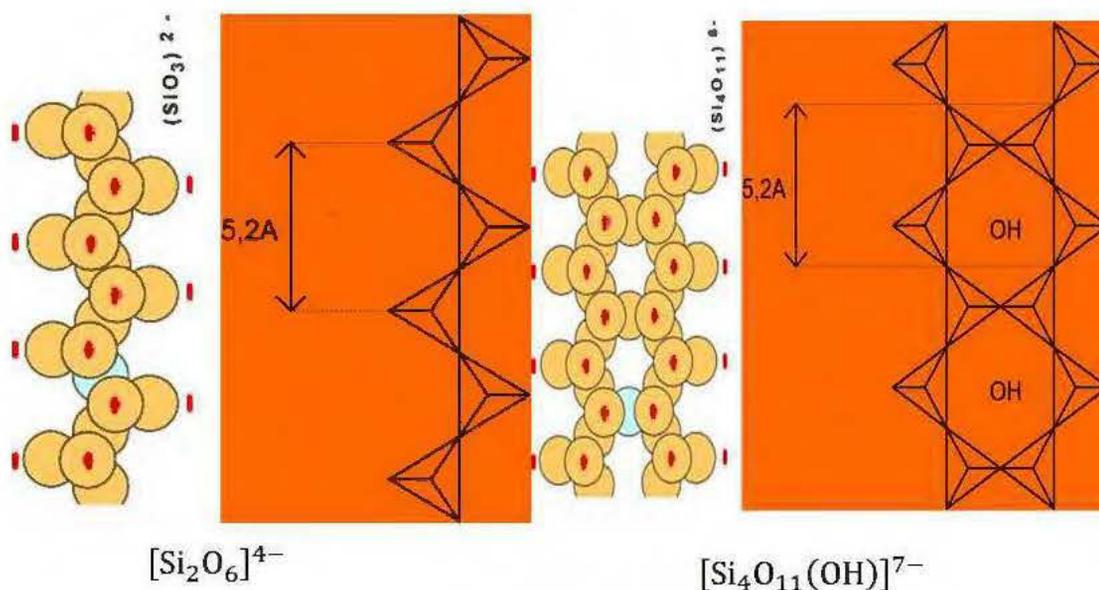


Figure 2.10 Groupement en alignements de chaînes continues de tétraèdres (schéma et modèle). À gauche, la chaîne est simple (pyroxène). À droite, la chaîne est double ou jumelée (amphibole).

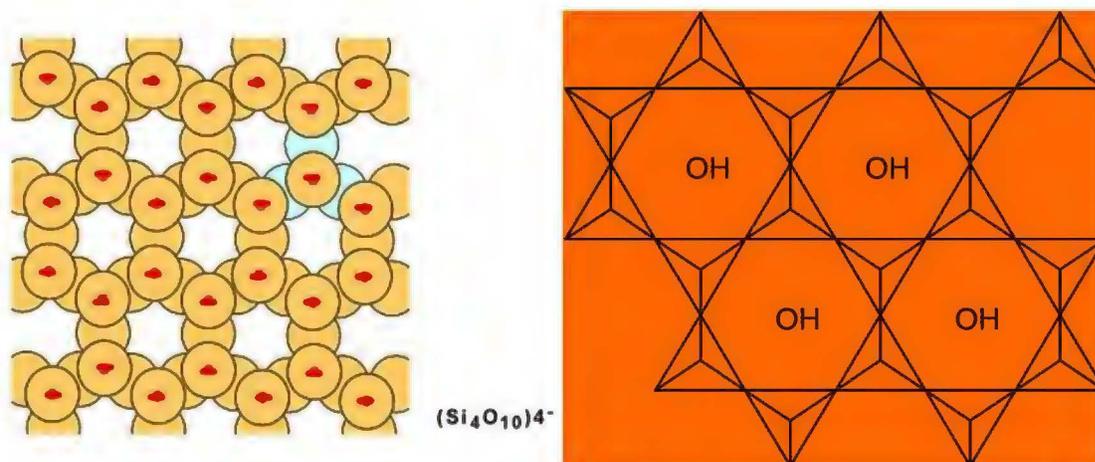


Figure 2.11 Couche de tétraèdres arrangés en hexagone (schéma et modèle)

### 2.3.1.6 Tectosilicates (framework silicates)

Ce sont des silicates à tétraèdres en édifices à trois dimensions. Les tétraèdres sont liés par tous leurs sommets et constituent ainsi une charpente tridimensionnelle. De ce fait, chaque oxygène appartient à deux tétraèdres voisins. L'unité structurale est  $[\text{SiO}_2]$ , formule de la silice (quartz), mais en raison des substitutions de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  dans les tétraèdres, il y a d'autres familles de tectosilicates : les feldspaths, les felspathoïdes, les zéolites, etc.

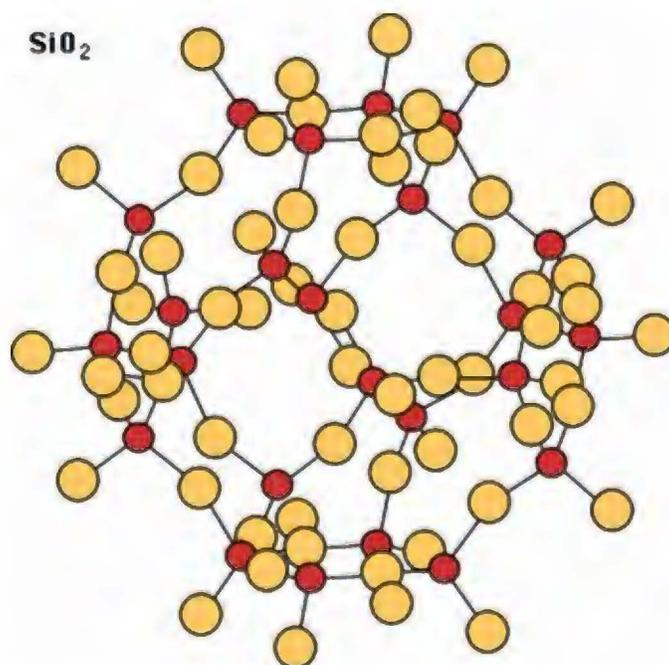


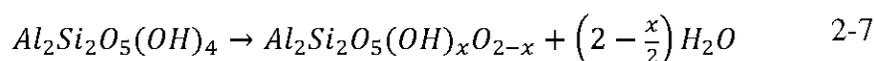
Figure 2.12 Groupement en réseau à trois dimensions (charpente)

## 2.3.2 Silicates et aluminosilicates industriels

### 2.3.2.1 Métakaolin (MK)

Le métakaolin ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) ou ( $Al_2O_2 \cdot Si_2O_5$ ) est un matériau obtenu par calcination de la kaolinite à des températures de 500 à 950 °C dépendamment de la pureté et de la cristallinité de la kaolinite utilisée (Davidovits, 2015; Provis et Van Deventer, 2009; Sabir *et al.*, 2001). La calcination idéale se fait, selon Davidovits (2015), entre 700 et 800°C, mais cette calcination dépend aussi, selon lui, de la technologie du four de calcination.

L'équation 2-7 décrit la calcination de la kaolinite (Kakali *et al.*, 2001).



Où x est la proportion résiduelle des groupes hydroxyles  $OH^-$  dans le métakaolin; x est généralement inférieur à 10 % (MacKenzie *et al.*, 1985). Davidovits (2015) a proposée, pour cette raison, d'adopter, pour le métakaolin, la formule suivante :  $9(Al_2O_2 \cdot Si_2O_5)$ ,  $(Si_2O_5, Al_2(OH)_4)$ .

Au DRX, le métakaolin présente une structure désordonnée (Provis et Van Deventer, 2009). Cependant, une certaine cristallinité résiduelle peut subsister si la calcination de la kaolinite n'est pas complète (Autef *et al.*, 2013; Provis et Van Deventer, 2009).

Selon Bergaya *et al.* (1996) le métakaolin n'est pas un matériau amorphe: il présente une structure périodique quasi hexagonale dans le plan (a, b). Le long de l'axe c, il est constitué d'entités planaires résultant de la combinaison de deux feuilles déshydroxylées successives espacées de 1,2 à 1,3 nm.

Essentiellement, le métakaolin consiste en une alternance de couches de silicates et d'aluminates **déformées** où le silicium est tétra-cordonné et l'aluminium tétra, penta et hexacoordonné (Provis et Van Deventer, 2009). La coordination de l'aluminium dépend de la température et le temps de calcination (Davidovits, 2015). Sa réactivité élevée comparée à celle de la kaolinite est due, en général, à la calcination qui permet de transformer la coordinance de l'aluminium en quatre (Davidovits, 2015; MacKenzie *et al.*, 2007; Provis et Van Deventer, 2009).

### 2.3.2.2 Laitier de haut fourneau granulé moulu (GGBFS)

Le laitier de haut fourneau granulé moulu, en abrégé GGBFS (pour *Ground Granulated Blast*

*Furnace*, en anglais, qui signifie « laitier de haut fourneau granulé moulu »), correspond à la partie qui surnage la fonte liquide dans un haut fourneau à cause de sa densité faible par rapport à celle de la fonte. C'est un mélange liquide, à une température entre 1400 et 1600 °C, de particules non métalliques du minerai de fer et de la chaux (Davidovits, 2015; Provis et Van Deventer, 2009).

Lors du sous-tirage du haut fourneau après séparation avec la fonte, le laitier est déposé dans des bassins où il se cristallise sous forme d'une roche. Il est arrosé afin d'en abaisser la température et de le fragmenter. On obtient ainsi du laitier cristallisé brut, qui peut alors être concassé et criblé pour produire des granulats (cptl.info, 2004).

La composition du laitier varie selon le minerai fondu; il est décrit globalement comme un mélange de phases pauvrement cristallines ressemblant à la gehlénite ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), l'akermanite ( $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) et la wollastonite ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ). Sa réactivité est généralement contrôlée par son degré de vérification et son alcalinité (Tsuyuki et Koizumi, 1999). Il est utilisé comme ajout minéral dans le ciment Portland et pour la fabrication des géopolymères (Davidovits, 2015; Provis et Van Deventer, 2009).

D'une couleur blanche, il se présente sous forme de particules, généralement irrégulières, avec une surface non courbée caractéristique d'un solide vitreux fracturé. Leurs tailles varient entre  $5\mu\text{m}$  et  $25\mu\text{m}$  (Davidovits, 2015; Murmu, 2009).

### **2.3.2.3 Cendres volantes**

Les cendres volantes, ou *fly ashes* (FA) en anglais, sont des particules d'argile, de sable et de matière organique non combustibles entraînées par les fumées lors de la combustion du charbon pulvérisé dans les chaudières des centrales thermiques. Elles sont captées par des dépoussiéreurs pour éviter leur dispersion dans l'atmosphère (Lerm, 2017a).

La composition des cendres volantes dépend non seulement des impuretés présentes dans le charbon, mais aussi du processus de trempe. Elles sont classées en trois types selon leur contenu en calcium (Manz, 1999): F (< 8 % CaO), type CL (8 – 20 % CaO) et type CH (> 20 % CaO). La classe F est celle qui est largement utilisée dans la fabrication des géopolymères (Provis et Van Deventer, 2009; Thomas, 2007).

D'une couleur grisâtre, elles se présentent généralement sous forme sphérique avec une surface lisse. Certaines particules présentent, rarement, des formes irrégulières. La taille des particules

varie entre 1 et 25 $\mu$ m. Minéralogiquement, les cendres volantes sont constituées de phases amorphes et de phases cristallines, essentiellement, le quartz et la mullite (Murmu, 2009).

Selon Davidovits (2015), les cendres volantes ont été utilisées initialement pour améliorer les propriétés rhéologiques et réduire les réactions d'alcali-granulat produites dans les bétons à base de ciment Portland; leur utilisation était fortement encouragée par la réussite de stabilisation de certains métaux toxiques par Van Jaarsveld *et al.* (1997) et Van Jaarsveld *et al.* (1998).

#### 2.3.2.4 Cendres volcaniques

Les cendres volcaniques sont des particules fines très légères dont le diamètre est inférieur à 2 mm, constituées principalement de laves pulvérisées et de fragments de roches solides et aussi de cristaux isolés et parfois automorphes expulsés dans l'eau ou dans l'air pendant les explosions volcaniques (Chazot *et al.*, 2017; Rose et Durant, 2009). Historiquement, ce type de matériau a été utilisé pour la construction du panthéon de Rome (Lerm, 2017b).

Leur utilisation en géopolymérisation est due à leur contenu en alumine et silice qui sont les ingrédients de base pour la géopolymérisation (Leonelli *et al.*, 2007). Elles sont aussi utilisées dans le domaine des bétons et de l'industrie des céramiques pour leurs avantages multiples (Djobo *et al.*, 2017; Leonelli *et al.*, 2007), à savoir :

- Les dépôts des cendres volcaniques sont facilement accessibles et exploitables avec d'énormes avantages de faible coût d'exploitation minière et d'impact environnemental négligeable.
- La réduction des coûts par la substitution du clinker.
- La réduction des émissions de CO<sub>2</sub> générées par l'industrie du ciment.
- La durabilité des structures en béton.
- La densité (le poids) faible.

Cependant, les cendres volcaniques présentent l'inconvénient d'être moins solubles que certains sous-produits industriels comme les cendres volantes et les laitiers de haut fourneau. Ces deux derniers représentent, en plus, une inquiétude environnementale pour les chercheurs; donc une priorité pour la recherche. L'amélioration de la solubilité des cendres volcaniques peut se faire par des ajouts minéraux ou d'autres produits ainsi que par des traitements thermiques ou mécaniques. Cependant, ces ajouts et ces traitements entraînent des coûts supplémentaires et une consommation

d'énergie élevée, ce qui fait que les avantages recherchés à travers leur géopolymérisation pourraient être perdus (Djobo *et al.*, 2017).

### **2.3.2.5 Fumées de silice**

L'institut américain du béton ACI définit la fumée de silice comme étant une silice amorphe très fine, typiquement  $< 1\mu\text{m}$ , obtenue dans des fours à arc électrique comme sous-produit de la fabrication du silicium métal et ses alliages (Holland, 2005). Le silicium est produit lors de la réduction du quartz par le carbone à  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les gaz alors dégagés sous forme de fumées sont du monoxyde gazeux (SiO) qui s'oxyde en  $\text{SiO}_2$  pour ensuite se condenser en particules vitrifiées amorphes d'une finesse extrême, qui forment les fumées de silice (CONDENSIL, 2008).

Elles sont utilisées dans les bétons pour leurs multiples avantages (Holland, 2005) :

- L'augmentation de la cohésion des bétons.
- La réduction du ressuage grâce à sa grande surface spécifique.
- L'amélioration des propriétés mécaniques : l'UCS, le module d'élasticité, la résistance à la flexion.
- L'amélioration de la durabilité : résistance aux attaques sulfatiques et chimiques, résistance à la corrosion due aux attaques des chlorures.

La fumée de silice peut être utilisée pour la fabrication et l'amélioration des propriétés microstructurales des matériaux géopolymères (Brew et MacKenzie, 2007).

## **2.3.3 Solutions d'activation alcaline**

Il existe plusieurs types de solutions d'activation alcaline, mais on se limitera dans ce rapport à celles utilisées dans le cadre de ce projet : les hydroxydes alcalins et les silicates solubles. Leurs principales différences sont leur contenu en silicium et leur corrosivité (Provis et Van Deventer, 2009; Weng et Sagoe-Crentsil, 2007).

### **2.3.3.1 Hydroxydes alcalins**

Les hydroxydes alcalins couramment utilisés comme activateurs pour la synthèse des géopolymères sont l'hydroxyde du potassium et l'hydroxyde du sodium (Provis et Van Deventer, 2009).

À part leur caractère très corrosif (CNESST, 2016a,b), les propriétés les plus importantes des hydroxydes alcalins concentrés à considérer, dans le contexte du traitement, sont la viscosité et la chaleur de dissolution (Provis et Van Deventer, 2009).

### 2.3.3.2 Silicates solubles

Les silicates solubles, en particulier les silicates de sodium et de potassium, ne sont pas généralement des substances chimiques stœchiométriquement distinctes, avec un poids moléculaire et une formule chimique spécifiques, mais plutôt des verres ou des solutions aqueuses de verres résultant de la combinaison des oxydes de métaux alcalins et de la silice dans des proportions variables. La formule générale des silicates solubles alcalins est donnée par :  $M_2O \cdot x SiO_2$ , où M est le métal alcalin Na ou K et x est le ratio molaire défini par  $x = M_R = \frac{n(SiO_2)}{n(M_2O)}$ , n(y) étant le nombre de moles du composé y (CEES, 2013).

Compte tenu de leurs propriétés physicochimiques et de leur comportement toxicologique et écotoxicologique, les silicates solubles sont considérés comme des produits à faible risque. Le risque lié à ce type de produit est dû à l'alcalinité qui augmente avec le contenu en métal alcalin, soit avec le ratio molaire du produit (CEES, 2013).

Historiquement, il existe de fortes indications que le silicate de sodium a été produit par les anciens Égyptiens il y a plus de 5000 ans par fusion du mélange de quartz et de carbonate de sodium naturel (CEES, 2013).

### 2.3.4 Processus de la dissolution alcaline

**N.B.** : Sauf mention contraire, dans toute cette partie, la dissolution des aluminosilicates signifie le taux de libération des éléments Al et Si dans la solution alcaline utilisée.

Selon Iler (1979), le processus de dissolution de la silice, indépendamment de son type, requiert la présence d'un catalyseur; les ions hydroxydes étant le seul en milieu alcalin.

Avant l'année 2000, les connaissances sur la dissolution des aluminosilicates en milieu alcalin étaient très restreintes. Les informations disponibles étaient en relation avec l'industrie de transformation de la bauxite, la synthèse des zéolites, et des liqueurs de pâte alcalines avec une concentration alcaline relativement basse (Gasteiger *et al.*, 1992). Certains minéraux ont été individuellement étudiés aussi comme le quartz, la kaolinite, la muscovite et certains feldspaths

(Bauer et Berger, 1998; Bauer *et al.*, 1998; Cama *et al.*, 2000; Carroll et Walther, 1990; Casey *et al.*, 1991; Chou et Wollast, 1985; Huertas *et al.*, 1998,1999; Knauss, 1989; Knauss et Wolery, 1988).

Cependant, avec le développement de la géopolymérisation vers la fin du XX<sup>e</sup> siècle et le début du XXI<sup>e</sup> siècle (Davidovits, 1991), la compréhension de la dissolution des aluminosilicates devient une étape primordiale à cause de son rôle dans la géopolymérisation. Un travail très important a été réalisé dans ce sens. Il s'agit d'une analyse exhaustive de la dissolution de seize minéraux aluminosilicates purs couvrant un large éventail de groupes (e.g. néosilicates, inosilicates, tectosilicates), de structures cristallines, de duretés, de densités et de contenu en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> (Xu et Van Deventer, 2000).

Outre les minéraux aluminosilicates purs, beaucoup de travaux ont été également réalisés sur la dissolution des produits et sous-produits industriels aluminosilicates pour, à la fois, leur intérêt dans la géopolymérisation et le souci qu'il présentent en ce qui concerne la gestion de l'environnement. Les plus étudiés sont le métakaolin, les cendres volantes et les laitiers de haut fourneau (Hajimohammadi et van Deventer, 2016; Hanzlicek et Steinerova-Vondrakova, 2002; Isabella *et al.*, 2003; Mikuni *et al.*, 2007; Panagiotopoulou *et al.*, 2007; Phair et Van Deventer, 2001).

L'ensemble de ces études et plusieurs autres ont abouti à un ensemble de conclusions sur le comportement de ce type de matériaux en milieu alcalin et les facteurs qui contrôlent leur dissolution. Parmi les plus importants figurent : le potentiel hydrogène (pH), l'alcalinité *i.e.* la concentration de la solution alcaline, le nombre de coordination de l'aluminium, la calcination, la température et la force ionique.

#### **2.3.4.1 Potentiel hydrogène (pH) et l'alcalinité**

Parmi les facteurs les plus importants qui contrôlent la dissolution des aluminosilicates en termes de quantités d'Al et de Si libérées par le solide dans le lixiviat, on peut citer le pH et l'alcalinité (Phair et Van Deventer, 2001; Sagoe-Crentsil et Weng, 2007; Weng et Sagoe-Crentsil, 2007).

Iler (1979) a souligné qu'au fur et à mesure que le pH croît de 9 à 10,7, une visible augmentation se produit au niveau de la solubilité de la silice amorphe, en raison de la formation des ions silicates en plus des monomères qui sont en équilibre avec la phase solide. De plus, au-dessus du pH 10,7,

toute la phase solide de la silice amorphe se dissout pour former des silicates solubles, car à des grandes valeurs de pH, la concentration de  $Si(OH)_4$  a diminué considérablement par conversion en espèces ioniques.

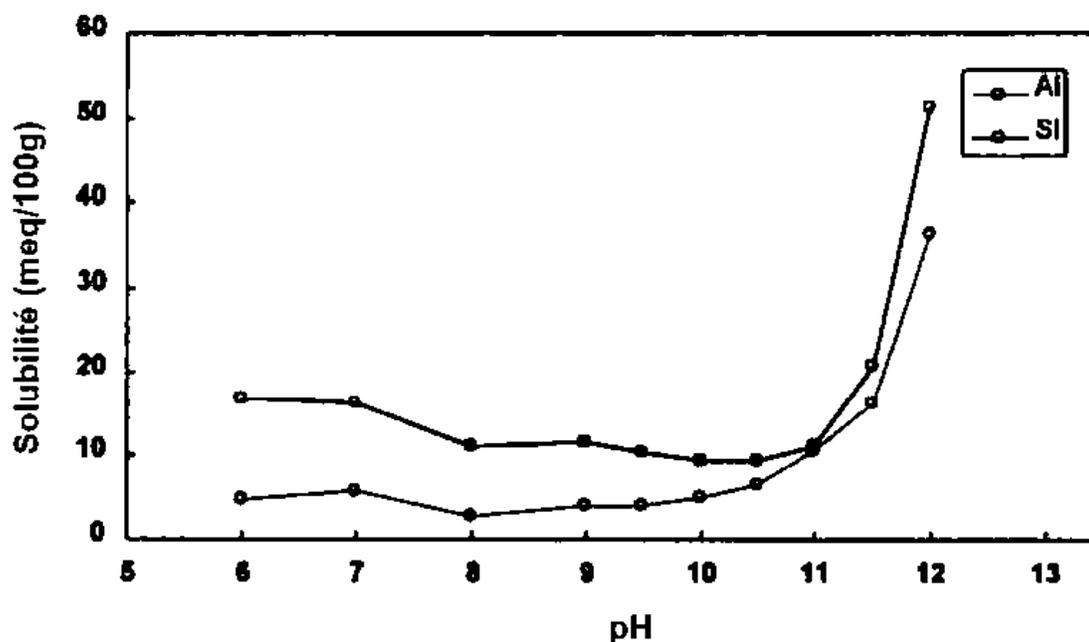


Figure 2.13 Dissolution du métakaolin en fonction du pH; de Phair et Van Deventer (2001)

La Figure 2.13 montre que le taux de dissolution du métakaolin augmente avec l'augmentation du pH, surtout lorsque  $pH > 12$ . Généralement, le comportement de dissolution du métakaolin est similaire à celui de la kaolinite et des cendres volantes en fonction du pH (Phair et Van Deventer, 2001). À noter que le taux de dissolution est mesuré par les quantités d'Al et de Si libérées à partir du métakaolin en fonction du pH après une période de 5h (Phair et Van Deventer, 2001).

Outre le pH, la concentration de la solution alcaline a un effet très important sur la dissolution des aluminosilicates. Cette conclusion a été rapportée par plusieurs chercheurs dans ce domaine. En général, il est admis que le taux de dissolution des aluminosilicates augmente avec la concentration de la solution alcaline (Bauer et Berger, 1998; Granizo *et al.*, 2014; Hajimohammadi et van Deventer, 2016; Hanzlicek et Steinerova-Vondrakova, 2002; Panagiotopoulou *et al.*, 2007; Sagoe-Crentsil et Weng, 2007; Weng et Sagoe-Crentsil, 2007; Xu et Van Deventer, 2000).

Néanmoins, la dissolution est plus forte lorsque la solution d'activation alcaline est NaOH que lorsque celle-ci est KOH (Figure 2.14). Cet effet a été associé à la plus petite taille de  $Na^+$  qui peut

mieux stabiliser les monomères et dimères des silicates dans la solution, augmentant ainsi la vitesse de dissolution des minéraux (Xu *et al.*, 2004; Xu et Van Deventer, 2000).

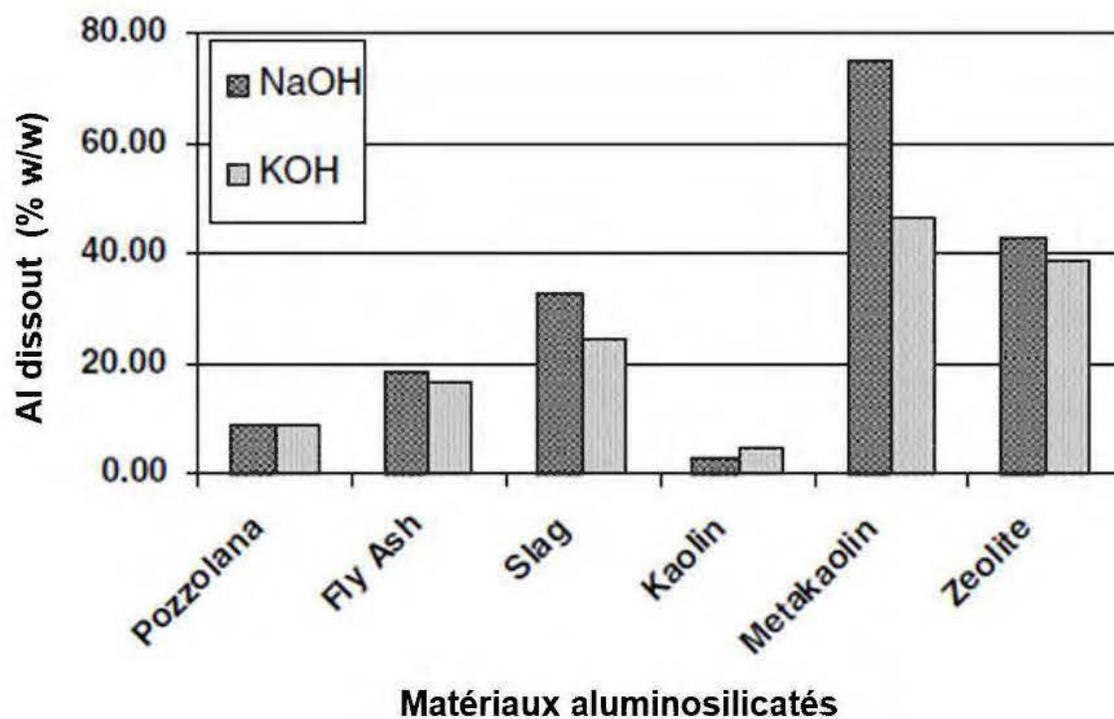


Figure 2.14 Effet du type de la solution alcaline sur la dissolution de certains aluminosilicates; de Panagiotopoulou *et al.* (2007)

Notez bien que sur Figure 2.14, l'effet est mesuré par la quantité d'Al libéré après 24 h. La concentration des solutions utilisées était de 10 M.

Xu et Van Deventer (2000) ont remarqué que la sodalite ( $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ ) avait un comportement différent des autres minéraux. Celle-ci présente un taux de dissolution plus élevé dans KOH que dans NaOH. Ils ont expliqué ce comportement par le fait que la sodalite est stabilisée par le sodium et non pas par le potassium.

Dans le cas de certains matériaux aluminosilicates et sous-produits industriels, Panagiotopoulou *et al.* (2007) ont rapporté que l'alcalinité avait un effet marginal sur la pouzzolane naturelle, les cendres volantes et le kaolin, contrairement au métakaolin, à la zéolite et aux scories (*slag*) qui ont présenté une augmentation considérable de leur dissolution avec l'augmentation de l'alcalinité.

### 2.3.4.2 Température et la calcination

Bien que l'augmentation de l'alcalinité ait un effet important sur la dissolution des aluminosilicates, la température a un effet plus important (Granizo *et al.*, 2014). Cet effet de la température n'est pas restreint au moment de la dissolution, mais il est aussi lié à l'histoire thermique du matériau, comme pour le métakaolin et le laitier de haut fourneau (Panagiotopoulou *et al.*, 2007; Yip *et al.*, 2008). Comme on peut le constater sur la Figure 2.15, les matériaux calcinés présentent des taux de dissolution plus importants que les matériaux bruts. Ainsi, **les températures de cristallisation des minéraux** peuvent avoir un effet sur leur dissolution.

L'étude de la dissolution du métakaolin et de la kaolinite réalisée par Panagiotopoulou *et al.* (2007) a révélé que presque 75% du Si et de l'Al ont été libérés du solide lorsque NaOH est la solution d'activation alcaline contre 45% avec KOH, alors que pour la kaolinite, seulement 6 % du Si et de l'Al ont été libérés. Cette différence est liée au traitement thermique. En effet, la calcination de la kaolinite induit une transformation de la coordination octaédrique de l'Al en une coordination tétraédrique plus réactive (Davidovits, 2015; Van Jaarsveld *et al.*, 2004).

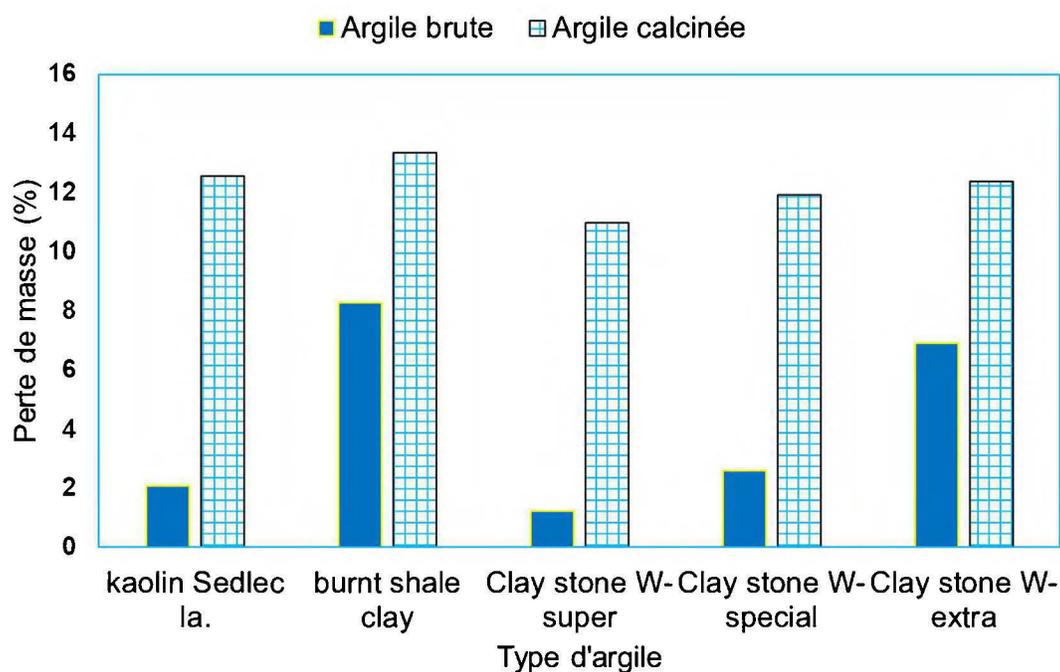


Figure 2.15 Effet de la calcination sur la dissolution de différents types d'argiles kaoliniques; les données tirées de Hanzlicek et Steinerova-Vondrakova (2002)

La Figure 2.15 met en évidence ce résultat : l'effet de la calcination est évalué par mesure de la masse perdue de l'échantillon initial après le test de dissolution, c'est-à-dire la masse dissoute dans une solution NaOH à 5M pendant 3 heures d'agitation.

### 2.3.4.3 Rôle de l'aluminium

L'aluminium constitue un élément essentiel dans la structure des aluminosilicates et joue, en même temps, un rôle clé dans leur réactivité (Hanzlicek et Steinerova-Vondrakova, 2002). En effet, dans les mêmes conditions de forte alcalinité, la charge partielle positive de l'Al est toujours plus grande que celle du silicium, ce qui indique que l'Al est plus capable d'attirer les groupes OH<sup>-</sup> des autres espèces. Les espèces aluminates existantes sous forme de Al(OH)<sub>4</sub> auront jusqu'à quatre groupes hydroxyles, et par conséquent, les réactions de condensation impliquant les espèces aluminates auront lieu plus facilement (Weng *et al.*, 2005).

Comme on peut le remarquer sur la Figure 2.16, le taux de dissolution des plagioclases (en terme du Si) augmente quand la fraction molaire de l'Al augmente dans les sites tétraédriques. Bien que le milieu de dissolution soit acide dans l'expérience, on pourra conclure que l'aluminium joue un rôle très important dans la dissolution des aluminosilicates.

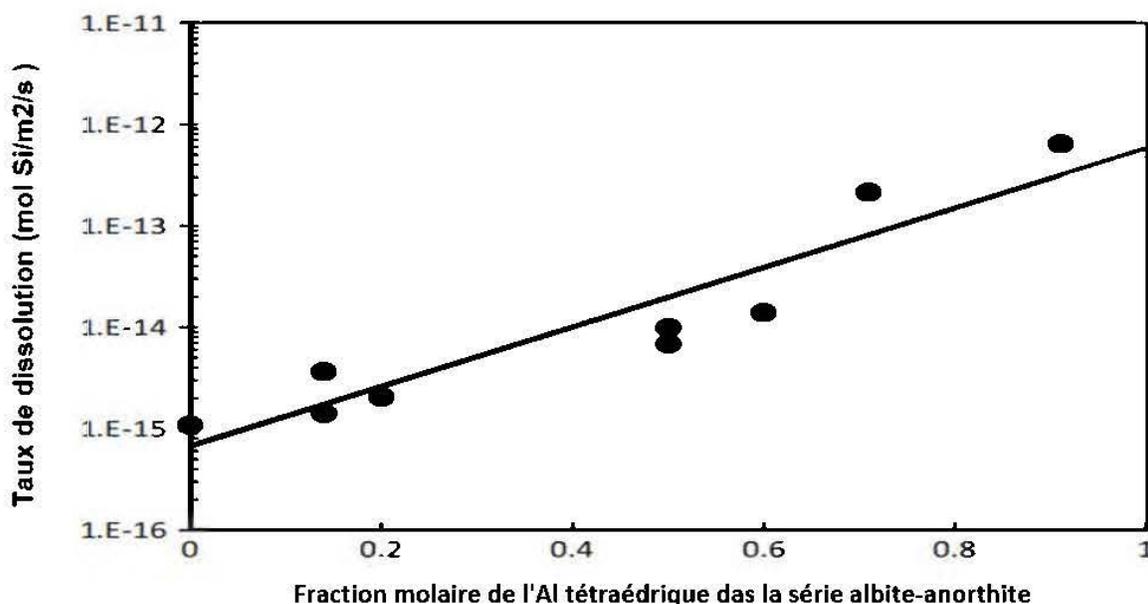


Figure 2.16 Taux de dissolution des plagioclases en fonction de l'Al dans les sites tétraédriques (Casey *et al.*, 1991; Crundwell, 2014b)

Appelons  $x$  la fraction molaire du Si dans les sites tétraédriques; donc  $1-x$  sera la fraction de l'Al (qui substitue le Si dans les sites tétraédriques). La formule générale des plagioclases s'écrit :  $[\text{Si}_{2+x} \text{Al}_{2-x} \text{O}_8] (\text{Na}_x, \text{Ca}_{1-x})$ . Donc pour l'albite, la fraction molaire de l'Al est de 0 ( $x=1$ ) et pour l'anorthite 1 ( $x=0$ ).

#### 2.3.4.4 Broyage et finesse (surface spécifique)

Selon Iler (1979), il est logique de supposer que la dépolymérisation (ou la dissolution) des particules de la silice colloïdale serait proportionnelle à la surface spécifique des particules de la silice. L'un des moyens les plus utilisés pour augmenter la surface spécifique des matériaux est le broyage.

Selon les analyses MEB-EDS faites sur des matrices géopolymères par Weng *et al.* (2005), il a été constaté que les aluminates présents dans la matrice permettent de promouvoir le durcissement des géopolymères. Selon la Figure 2.17, la résistance mécanique des géopolymères augmente avec la surface spécifique, ce qui est probablement dû au contenu élevé de l'aluminium dans les matrices. Indirectement, la surface spécifique affecte donc la quantité d'aluminium libéré et, de ce fait, la dissolution des aluminosilicates. En effet, une surface spécifique plus grande conduit à des temps de prise rapides et des microstructures homogènes (Weng *et al.*, 2005).

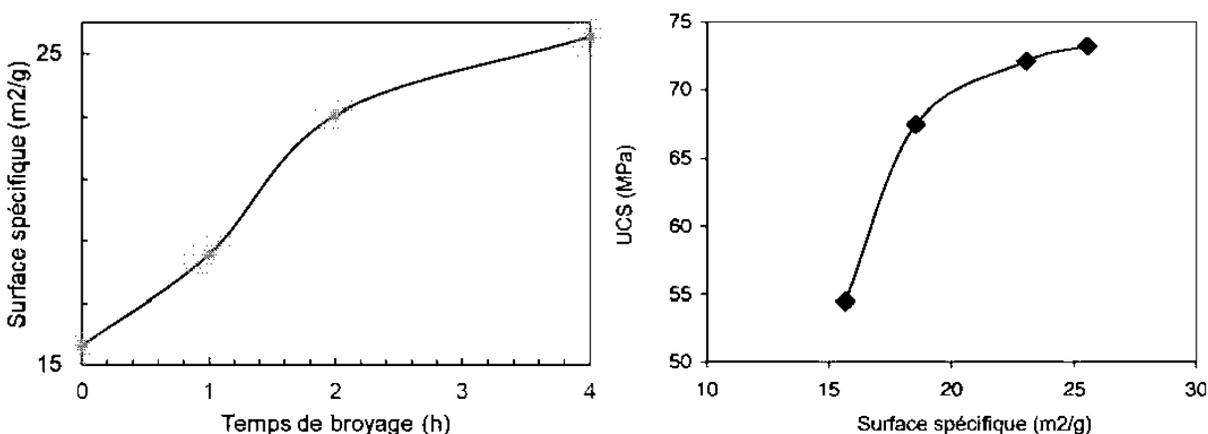


Figure 2.17 Effet du broyage sur la surface spécifique et de celle-ci sur l'UCS; adapté de Weng *et al.* (2005)

Le broyage n'a cependant pas toujours un effet positif sur la dissolution, car il ne garantit pas toujours une augmentation de la surface spécifique. Hajimohammadi et van Deventer (2016) ont étudié l'effet du broyage sur cinq matériaux aluminosilicates : FA (cendres volantes), MK

(métakaolin), laitier de haut fourneau granulé moulu (GGBFS), GTS (silice géothermique) et RHA (cendres de balle de riz) et ont constaté que le broyage a un effet direct sur leur taux de dissolution. En effet, le broyage, tant qu'il a un effet positif sur la distribution granulométrique, peut aider à améliorer la dissolution comme dans le cas du GGBFS (Figure 2.18, Figure 2.19).

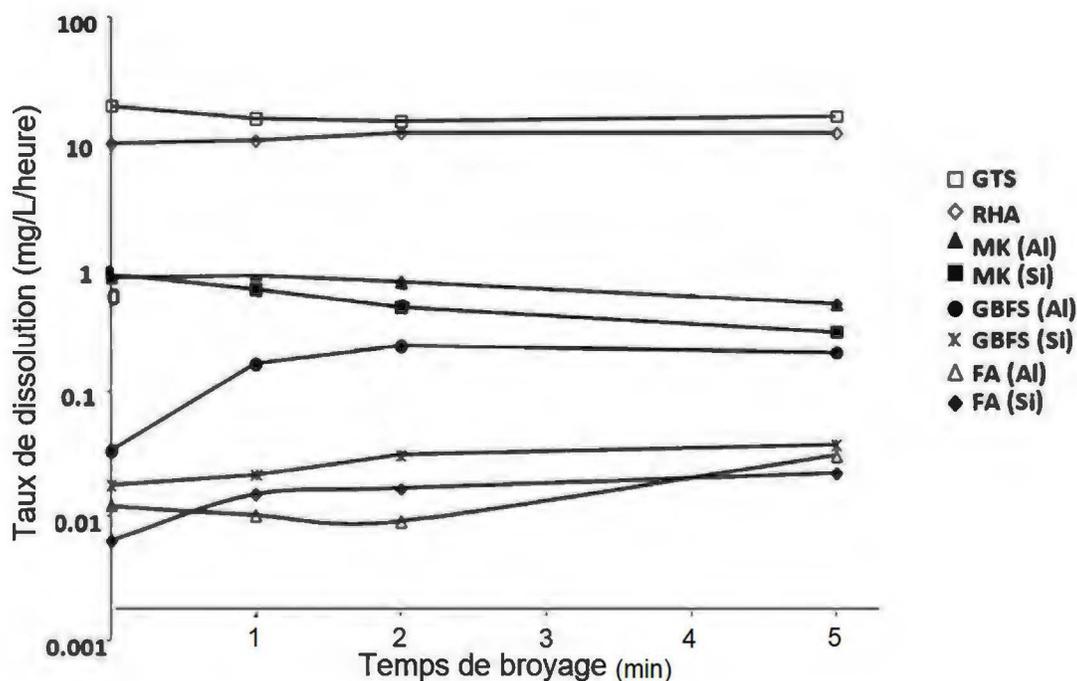


Figure 2.18 Effet d'un broyage de 0, 2, 3 ou 5 minutes sur la dissolution de certains aluminosilicates (Hajimohammadi et van Deventer, 2016)

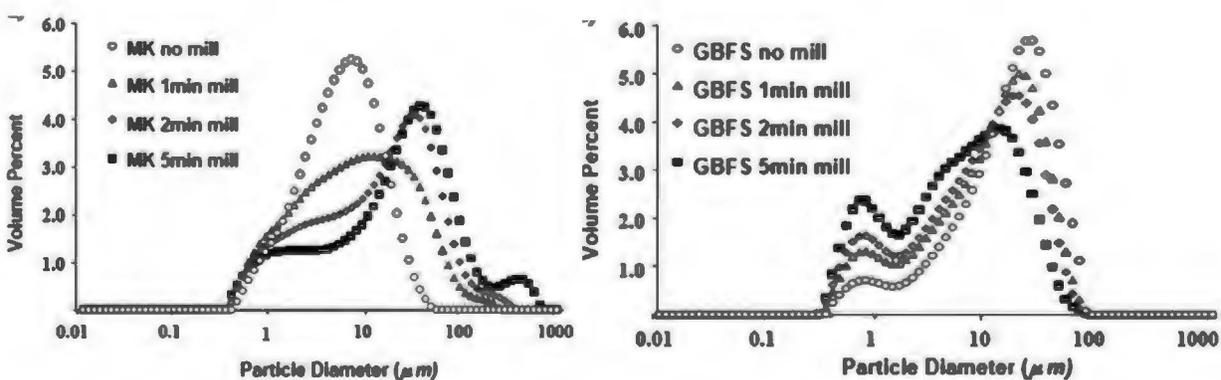


Figure 2.19 Effet du broyage sur la distribution granulométrique de deux produits (MK et GGBFS) (Hajimohammadi et van Deventer, 2016)

Cependant, dans le cas du métakaolin MK où le broyage conduit à une ré-agglomération des particules, le taux de dissolution diminue (Figure 2.18, Figure 2.19). Il faut noter ici que le MK

utilisé par Hajimohammadi et van Deventer (2016) (Figure 2.19) n'était pas le même que celui utilisé par Weng *et al.* (2005) (Figure 2.17). Toutefois, la ré-agglomération observée par Hajimohammadi et van Deventer (2016) est connue chez les phyllosilicates (le métakaolin étant bien sûr un matériau dérivant d'un phyllosilicate); le même effet a été observé par Sanchez-Soto *et al.* (1997) en étudiant le broyage du talc.

### 2.3.4.5 Capacité d'échange cationique

Souvent, le taux de dissolution des zéolites est associé à leur capacité d'échange ionique avec le milieu environnant. Les matériaux ayant un pouvoir d'échange cationique sont, dans certains cas, plus réactifs que ceux contenant des phases vitreuses (Nasser *et al.*, 2001; Panagiotopoulou *et al.*, 2007; Wang et Peng, 2010).

### 2.3.4.6 Force ionique

La force ionique  $I$  d'une solution est donnée par la formule 2-8 (Aquatech, 2018) :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n c_k z_k^2 \quad 2-8$$

Où  $z_k$  est la valence de l'ion de concentration molaire  $c_k$  et  $n$  est le nombre d'ions dans la solution.

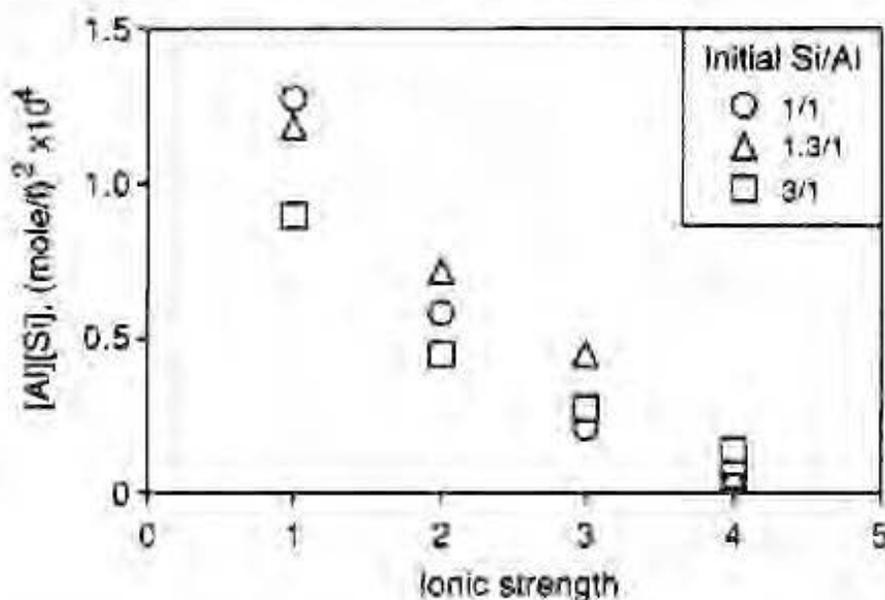


Figure 2.20 Produit de solubilité  $[Si][Al]$  en fonction de la force ionique à 1 N NaOH, 95 °C (Gasteiger *et al.*, 1992)

La Figure 2.20 montre que la force ionique d'une solution à différents rapports Si/Al. Indirectement, les quantités de silicium et d'aluminium libérées diminuent avec la force ionique (Gasteiger *et al.*, 1992). L'effet de la force ionique sur la dissolution des aluminosilicates en milieu alcalin n'est pas suffisamment investigué.

#### 2.3.4.7 Autres aspects

Lors de la dissolution des aluminosilicates, le Si et l'Al semblent avoir un comportement de dissolution synchronisé, ce qui signifie que le Si et l'Al peuvent être libérés à partir du solide sous une forme liée (Granizo *et al.*, 2014; Panagiotopoulou *et al.*, 2007; Xu et Van Deventer, 2000). Cependant, la concentration du Si dans le lixiviat est toujours plus grande que celle de l'Al correspondante. Ce résultat peut être causé, en partie, par le contenu en Si plus élevé que celui en Al dans les aluminosilicates, mais aussi, selon Xu et Van Deventer (2000), par le taux de dissolution du Si, intrinsèquement plus élevé que celui de l'Al. Il faut souligner ici que le taux évoqué ici est global et non instantané : C'est-à-dire que les premiers stades de la dissolution ne sont pas pris en considération. En effet, en faisant varier la concentration de la solution alcaline, Sagoe-Crentsil et Weng (2007) ont constaté que, pendant les premiers stades de dissolution (la première heure), le caractère synchrone du Si et de l'Al n'était pas vérifié. La concentration d'Al croît rapidement avec la concentration de la solution alcaline jusqu'à 3 N, puis continue à augmenter lentement jusqu'à 8 N. En revanche, la concentration du silicium présente une tendance exponentielle. L'Al se dissout plus facilement que le Si jusqu'à 6 N (Sagoe-Crentsil et Weng, 2007).

L'étude de la cinétique de la dissolution du métakaolin par Granizo *et al.* (2014) a révélé aussi que, pendant le premier stade de dissolution (*i.e.* la première heure) et pour une température ambiante (25 °C), l'aluminium se dissout plus facilement que le silicium. Selon eux, la raison de cette tendance est que les liaisons Al-O sont plus faibles que les liaisons Si-O, ce qui fait que, durant ce stade, Si/Al < 1.

Les analyses statistiques faites par Xu et Van Deventer (2000) sur seize minéraux aluminosilicates ont révélé que les tectosilicates présentent un plus grand degré de dissolution que les néso, soro, cyclo et phyllosilicates dans les deux solutions NaOH et KOH. Les inosilicates sont les suivants dans l'ordre de dissolution. Pour les autres familles, l'ordre était moins clair.

### 2.3.5 Dissolution alcaline du quartz

La silice peut se présenter sous plusieurs formes : quartz, coésite, tridymite, cristobalite, stishovite, silice vitreuse (Iler, 1979). Il est très important de connaître le comportement du quartz et son taux de dissolution en milieu alcalin, car il constitue une grande partie des résidus miniers abitibiens (Figure 2.26). L'étude de sa dissolution sera donc requise pour ce projet.

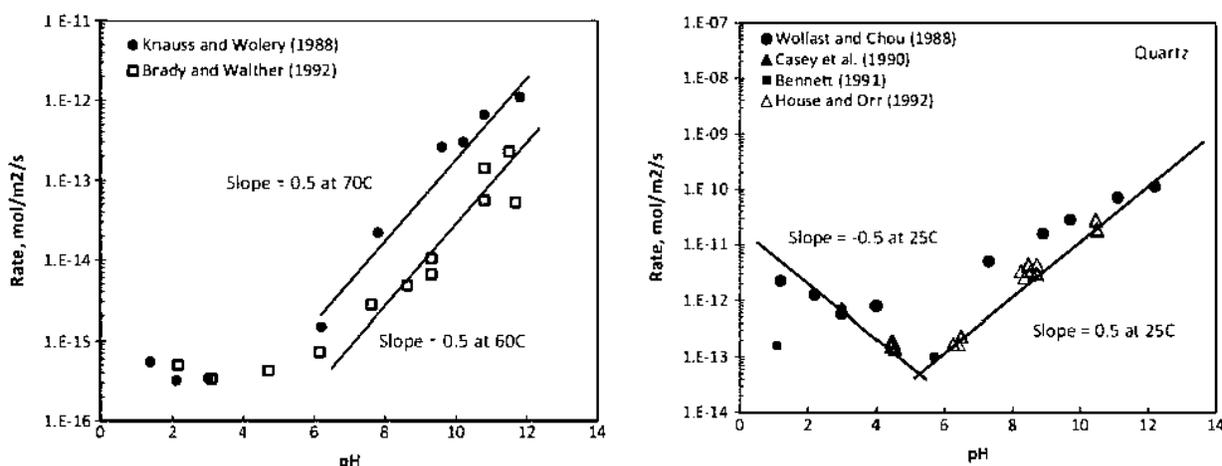


Figure 2.21 Taux de dissolution du quartz à différentes températures en fonction du pH  
(Crundwell, 2014b)

La dissolution du quartz en milieu alcalin est un sujet controversé. En effet, pour certains, le quartz est une phase inerte ou difficilement soluble (Molina et Poole, 2004; Xie et Xi, 2001); cependant, pour d'autres, il peut réagir (Criado *et al.*, 2007; Isabella *et al.*, 2003).

Selon Iler (1979), dans une suspension aqueuse neutre ou alcaline, le quartz libère à la fois de la silice soluble et des particules colloïdales de nature cristalline dont la taille varie entre 0,01 et 0,3  $\mu\text{m}$ . Selon le même auteur, lorsque le quartz est pulvérisé intensivement dans l'eau à une température de 25 °C, sa solubilité augmente et sa concentration passe de 10 à 70 ppm dans la solution.

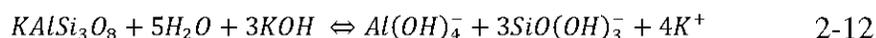
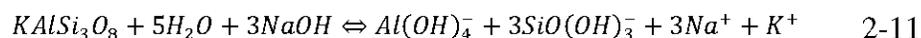
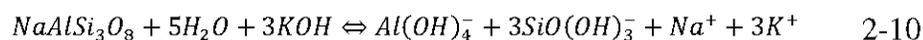
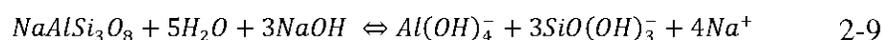
Pour Granizo *et al.* (2014), le quartz peut se dissoudre sous des conditions d'alcalinité très vigoureuses et former une part du produit final. On peut aussi constater, implicitement, d'après l'étude faite par Song *et al.* (2016), que le quartz peut se dissoudre en milieu alcalin.

À partir des données compilées de la littérature, Crundwell (2014b) a pu constater que, quand le pH de la solution dépasse une certaine valeur ( $\text{pH} \geq 6$ ), le taux de dissolution du quartz augmente avec l'augmentation de celui-ci et de la température (Figure 2.21).

D'après le travail réalisé par Isabella *et al.* (2003) sur l'effet de la distribution granulométrique des agrégats sur la formation du gel géopolymère, l'ajout des silicates solubles au mélange permet de libérer plus de silicium à partir des agrégats que lorsque la solution d'hydroxyde alcalin seule est ajoutée.

### 2.3.6 Dissolution alcaline des feldspaths alcalins

La particularité des feldspaths alcalins réside dans le fait qu'ils contiennent des métaux alcalins dans leurs réseaux cristallins. Ce qui fait qu'au moment de leur dissolution dans une base telle que KOH ou NaOH, il y a un excès de métaux alcalins dans la solution, ce qui peut favoriser une précipitation et donc probablement une inhibition de la dissolution. Xu et van Deventer (2003) ont travaillé sur ce sujet en utilisant une panoplie de techniques à savoir l'ICP-AES, PAS-FTIR-IR, Raman,  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR et MEB-EDS. En effet, ils ont étudié les deux pôles de cette série de minéraux à savoir l'albite (pôle sodique) et le microcline (pôle potassique) ainsi que leur mélange. Les auteurs ont constaté qu'effectivement en plus des cation  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$  contenus dans les solutions d'hydroxydes alcalins, les mêmes cations contenus dans le réseau cristallins des minéraux affectent bien la dissolution des feldspaths et qu'ils favorisent la précipitation, ce qui conduit à l'inhibition de la dissolution. Ils ont également proposé les équations explicatives suivantes :



### 2.3.7 Modèles de la dissolution alcaline des aluminosilicates

Des tentatives ayant pour objectif de comprendre les processus de dissolution d'une manière théorique ont également été faites. Les plus célèbres sont la théorie de la paire d'ions (pair cation-

anion theory) (Xu *et al.*, 2004; Xu et Van Deventer, 2000), le modèle de la charge partielle (Sagoe-Crentsil et Weng, 2007; Weng et Sagoe-Crentsil, 2007) ainsi que la théorie de la dissolution dans une solution non oxydante (Crundwell, 2013,2014a,b). La vérification et l'application de ces modèles nécessitent des travaux supplémentaires. Ces modèles sortent dans le cadre de l'objectif de l'étude et ne seront pas traités dans ce rapport. Le développement de modèles semi-théoriques pourrait être une bonne solution à ce problème.

## 2.4 Résistance mécanique des géopolymères

### 2.4.1 Effet du rapport Si/Al et de type de la solution alcaline

Contrairement à leur dissolution, les aluminosilicates présentent des résistances mécaniques plus grandes lorsque la solution d'activation alcaline utilisée est KOH que lorsque celle-ci est NaOH (Phair et Van Deventer, 2001; Xu et Van Deventer, 2000). Néanmoins, cette remarque suggère fortement le mélange des deux types d'hydroxydes afin de trouver un mélange optimal. C'est ce que Duxson *et al.* (2007b) ont essayé avec des géopolymères à base du métakaolin. Les meilleures résistances ont été obtenues avec les mélanges (75 % NaOH, 25 % KOH) et (50 % NaOH, 50 % KOH) avec un rapport Si/Al =1,9 (Figure 2.22). Le même rapport Si/Al a été rapporté par Duxson *et al.* (2005).

Il faut remarquer ici que les changements observés au niveau des résistances mécaniques développées sont beaucoup plus significatifs lorsque le rapport Si/Al varie que lorsque la composition de la solution alcaline change. Donc, le rapport Si/Al est un paramètre plus important dans ce cas (Figure 2.22). La même remarque a été faite par Xu et Van Deventer (2000).

Pour les minéraux aluminosilicates purs, il a été remarqué que 95 % de la résistance mécanique est due à trois variables : (i) le type de solution alcaline, (ii) le pourcentage d'oxyde du potassium dans le minéral de départ (%K<sub>2</sub>O) et (iii) la quantité du silicium libérée lors des tests de dissolution (équation 2-13) (Xu et Van Deventer, 2000).

$$UCS(MPa) = 14.1 - 3.29 (TSA) - 0.573 (\%K_2O) + 0.00937 Si(ppm) \quad 2-13$$

- TSA : type de solution alcaline; TSA=1 pour NaOH et TSA= 2 pour KOH
- % K<sub>2</sub>O dans le minéral d'origine

- Si (ppm) dissoute dans une solution de 10 N MOH à partir de 0,5 g du minéral pendant 5 heures d'agitation (M = Na ou K).

Phair *et al.* (2000) a signalé que lors des tests de dissolution, la solution KOH a tendance à faire libérer plus de Ca et Mg des cendres volantes que la solution NaOH. Alors que dans le cas de l'aluminium et du silicium, la libération est plus importante dans le cas de NaOH que dans le cas de KOH. Cette remarque suggère que dans le cas de KOH, la libération de calcium en grande quantité conduit à la formation d'un gel CSH qui entre en coexistence avec le gel géopolymère, ce qui conduit à une augmentation de la résistance mécanique par rapport au cas de NaOH (Yip *et al.*, 2005).

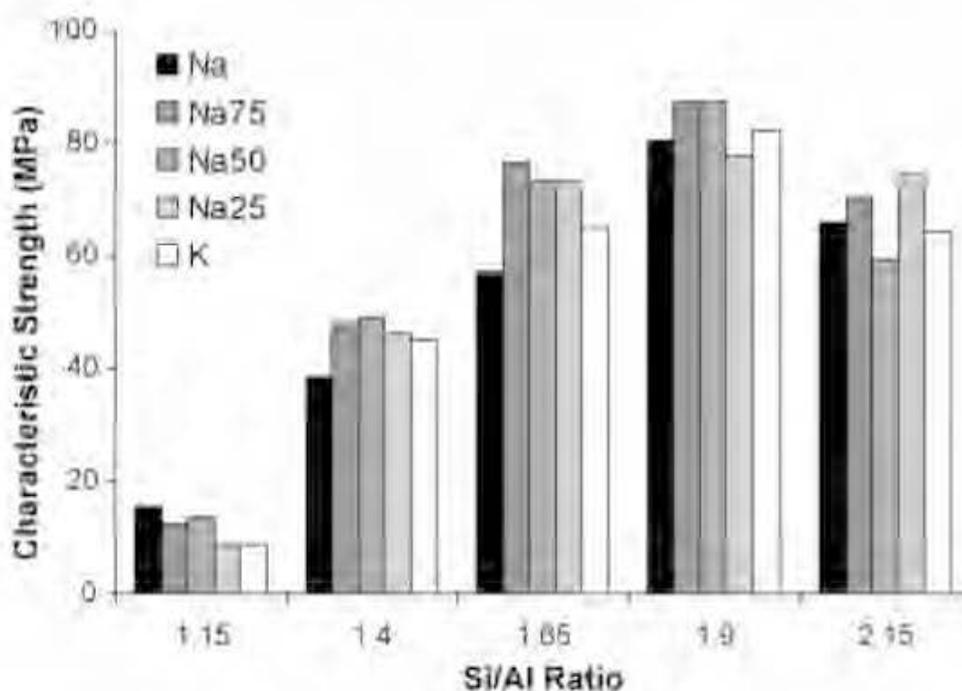


Figure 2.22 Influence de type de solution alcaline et du rapport Si/Al sur l'UCS7J des géopolymères à base de MK (Duxson *et al.*, 2007b)

À part leurs caractères corrosifs différents, l'effet des silicates solubles et celui des hydroxydes alcalins (KOH et NaOH) est aussi différent sur la résistance et la composition chimique des géopolymères. En plus des matières premières aluminosilicates, les silicates solubles sont considérés comme une deuxième source de silicium dans le système géopolymère. Elles permettent aussi la dissolution de certains matériaux considérés difficilement solubles (i.e. quartz) quand les

hydroxydes alcalins sont uniquement utilisés; ils permettent ainsi une amélioration de la résistance mécanique (Isabella *et al.*, 2003; Sagoe-Crentsil et Weng, 2007).

#### 2.4.2 Effet du pH de la solution d'activation alcaline

Comme pour la dissolution des aluminosilicates, le pH initial de la solution d'activation alcaline est crucial pour la résistance à la compression simple des géopolymères. La Figure 2.23 montre que la résistance à la compression simple des géopolymères augmente presque exponentiellement avec l'augmentation du pH : les valeurs obtenues à pH = 14 sont environ 50 fois supérieures à celles obtenues à pH = 12 (Phair et Van Deventer, 2001). Ce résultat est attendu, car la quantité d'aluminium et de silicium libérée du solide aluminosilicate augmente avec le pH (Phair et Van Deventer, 2001; Xu et Van Deventer, 2000).

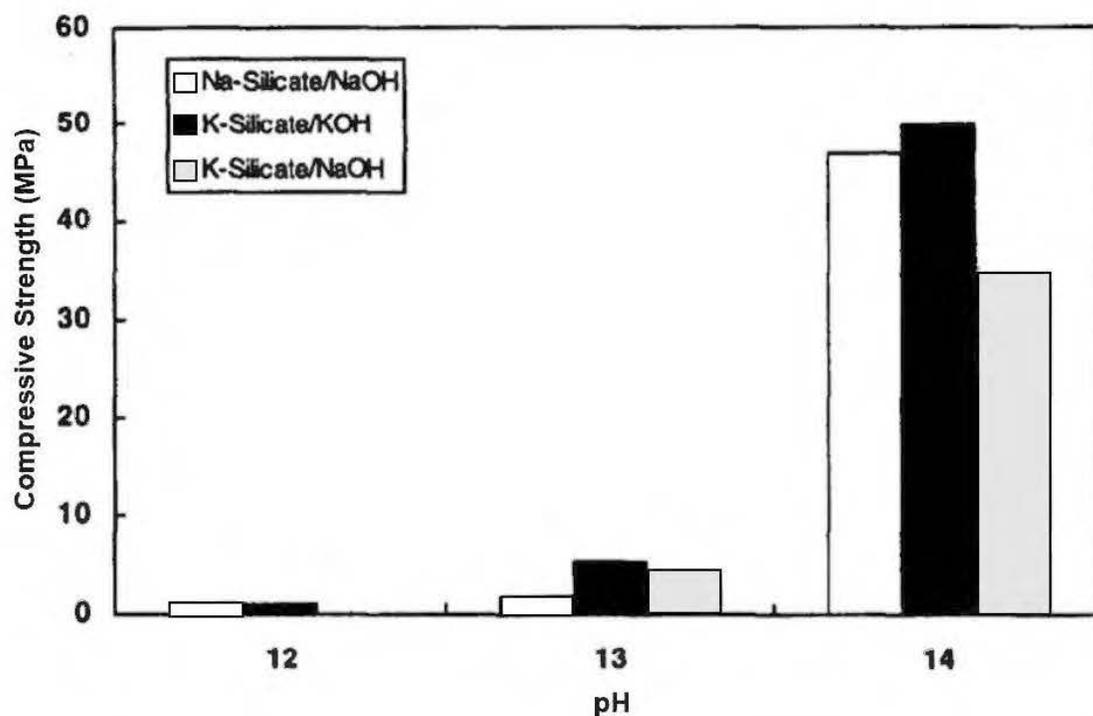


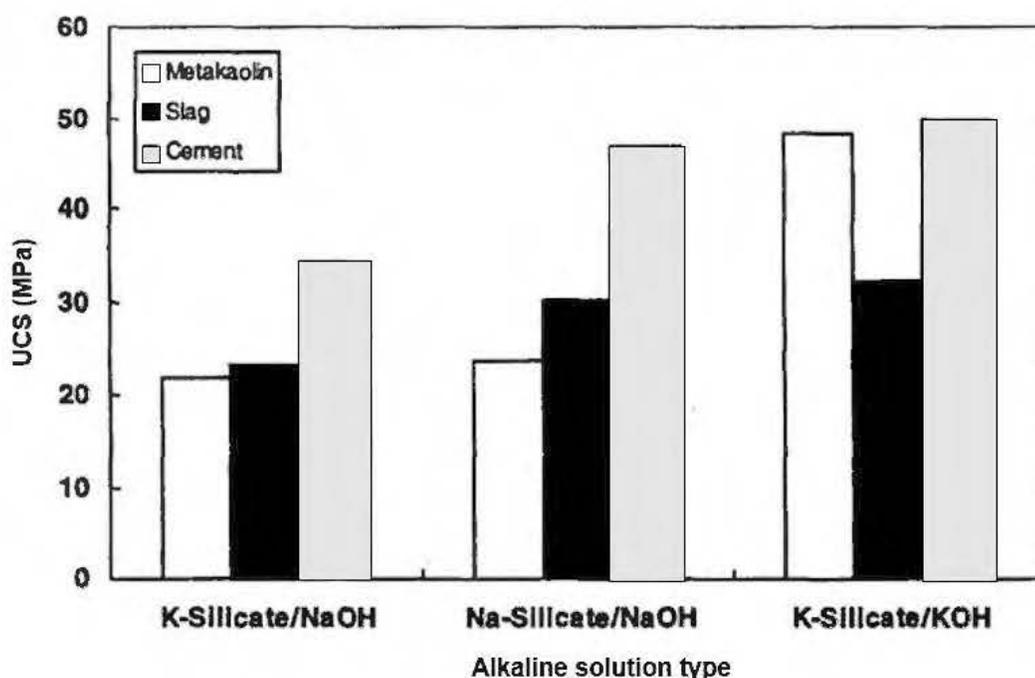
Figure 2.23 Effet du pH de la solution d'activation alcaline sur l'UCS des géopolymères (Phair et Van Deventer, 2001)

#### 2.4.3 Effet des silicates du calcium

Avant tout, il faut noter que les aluminosilicates, en général, et les aluminosilicates de calcium, en particulier, ont des taux de dissolution très variables en milieu alcalin selon leurs réactivités et donc

des quantités du calcium, du silicium et d'aluminium variables dans le système géopolymérique selon le matériau étudié (Panagiotopoulou *et al.*, 2007; Xu et Van Deventer, 2000; Yip *et al.*, 2008). Selon Yip *et al.* (2008), la présence des espèces de calcium solubles dans un système géopolymérique pourrait avoir deux effets :

- Précipiter comme  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , abaissant ainsi, l'alcalinité du milieu et donc la force motrice pour la libération du silicium et de l'aluminium à partir des aluminosilicates,
- Ou empêcher la formation du gel géopolymère en réagissant avec les aluminosilicates dissous.



- Figure 2.24 Effet de type de la solution alcaline (pH=14) sur la résistance mécanique des géopolymères à base de cendres volantes avec différents ajouts (Phair et Van Deventer, 2001)

D'après leur étude de la géopolymérisation de sept matériaux aluminosilicates du calcium, Yip *et al.* (2008) ont constaté qu' :

- À pH entre 11 et 12, la libération du calcium à partir des **aluminosilicates industriels** contribue à l'amélioration de la résistance par la formation du gel C-S-H conjointement au gel géopolymère, tandis que pour les **minéraux aluminosilicates** calciques, la dissolution

de Si et Al est faible. Les particules minérales n'ayant pas réagi perturbent alors la structure du gel géopolymère, ce qui entraîne, généralement, des résistances plus faibles.

- À pH > 12, le calcium dissous joue un rôle moindre et ne présente pas un grand effet sur la résistance.

Phair et Van Deventer (2001) ont remarqué que l'ajout du calcium aux matrices géopolymères réduit drastiquement leur temps de prise à bas pH, tandis qu'à des pH élevés, ce phénomène n'était pas évident. La Figure 2.24 montre aussi des différences au niveau de la résistance des matrices géopolymères à base des cendres volantes selon le type d'ajout : *slag*, ciment ou métakaolin. Ces différences peuvent être dues, selon Phair et Van Deventer (2001) à leurs contenus différents en calcium, ce qui est en désaccord avec la conclusion de Yip *et al.* (2008) à forte alcalinité.

#### 2.4.4 Effet de la température et du temps de cure

Mo *et al.* (2014) ont étudié l'effet de la température de cure des géopolymères à base du métakaolin sur la résistance à la compression simple (UCS) à différents temps de cure et ont constaté que la prolongation du temps de cure améliore le durcissement de la structure formée, en particulier aux premiers stades du processus de géopolymérisation (12 h).

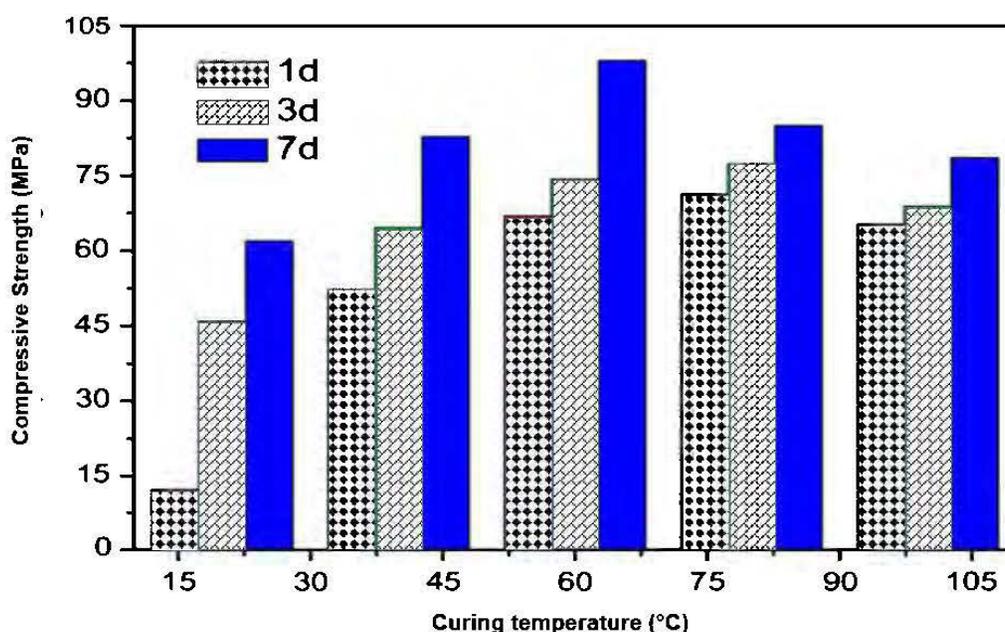


Figure 2.25 Effet de la température et du temps de cure sur la résistance mécanique des géopolymères à base du métakaolin (Mo *et al.*, 2014).

Selon Mo *et al.* (2014) également, l'augmentation de la température de cure jusqu'à 60 °C accélère le processus de durcissement et améliore les propriétés physiques des échantillons géopolymères (Figure 2.25). Cependant, le curage à des températures trop élevées (80 et 100 °C) entraîne un effet négatif sur les propriétés physiques. Le même effet a été observé par Hardjito *et al.* (2004) pour des géopolymères à base de cendres volantes. Cela peut, selon Mo *et al.* (2014), s'expliquer par le fait que la prise rapide du gel, favorisée par la température élevée, empêche la continuité de dissolution des phases amorphes

## 2.4.5 Autres facteurs d'influence

Xu et Van Deventer (2002a) ont étudié la géopolymérisation de diverses combinaisons de trois matières premières (cendres volantes, kaolinite et albite) et ont constatés qu'en général, une augmentation de la résistance à la compression simple est observée avec une diminution du rapport  $K_2O/H_2O$  et une augmentation du rapport  $Na_2O/H_2O$ .

Xu et van Deventer (2003) ont étudié la géopolymérisation des mélanges de feldspaths et ont constaté que lorsque le ratio molaire Na/K est compris entre 3.5 et 85.6 les géopolymères formés à base des mélanges [feldspaths alcalins/kaolinite] présentent de bonnes propriétés mécaniques.

En somme, le système géopolymérique est très complexe et la résistance développée par les géopolymères peut être affectée par plusieurs variables, à savoir : les ratios  $K_2O/H_2O$ ,  $Na_2O/H_2O$ , le rapport solide/liquide  $S(g)/L(mL)$ , le ratio  $M_2O/SiO_2$  ( $M=K$  ou  $Na$ ), la dureté et la densité des minéraux, le système cristallin, etc.(Xu et Van Deventer, 2000; Xu et Van Deventer, 2002b). L'analyse de l'effet de telles variables nécessite l'étude de chaque cas à part ou selon des plans d'expériences bien précis (e.g. Taguchi) et avec des matières premières simples avant de tester les combinaisons. C'est un aspect très important, à évaluer économiquement, surtout lorsque de grandes quantités de matières premières sont mises en jeu, comme dans le cas des RMP.

## 2.5 Géopolymérisation des résidus miniers

### 2.5.1 Résidus miniers abitibiens

L'Abitibi, la plus étendue des ceintures volcano-sédimentaires archéennes au monde, est connue surtout pour ses gisements volcanogènes du cuivre, du zinc, d'argent et d'or et ceux d'or filonien (Hocq *et al.*, 1994). Elle est formée essentiellement de produits volcaniques et sédimentaires

déposés il y a 2,7 Ga et d'intrusions gabbroïques, tonalitiques ou granodioritiques. La plupart de ces roches ont été métamorphisées aux faciès des schistes verts (Simard *et al.*, 1990).

Cet aperçu géologique très bref permet d'expliquer la richesse des résidus miniers de différentes mines abitibiennes en minéraux aluminosilicates et silicates tels que les feldspaths, le quartz, la biotite, la muscovite, la chlorite, l'actinolite, le talc, les pyroxènes, les amphiboles, etc.

D'un point de vue géotechnique, ces résidus sont, en général, considérés comme des sables fins ou des silts. De 70 % à 97 % des particules passent à travers un tamis de 80  $\mu\text{m}$ . Le  $D_{10}$  varie entre 0,001 et 0,004 mm, le  $D_{60}$  varie entre 0,01 et 0,05mm et le coefficient d'uniformité correspondant ( $C_U = D_{60}/D_{10}$ ) varie entre 8 et 18 (Bussiere, 2007).

Compte tenu de la géologie de l'Abitibi et de la composition minéralogique moyenne d'un échantillon de résidus miniers des mines abitibiennes (Figure 2.26, Tableau 2-3), la liste des minéraux proposée à tester au laboratoire est la suivante : labradorite, muscovite, albite, chlorite, talc, orthoclase, biotite, actinolite, anorthite, microcline, phlogopite, glaucophanite et magnésiohorneblende.

Il est aussi important de tester le quartz, car il constitue une grande partie des résidus miniers, 42% en moyenne pour l'échantillon étudié (Figure 2.26, Tableau 2-3).

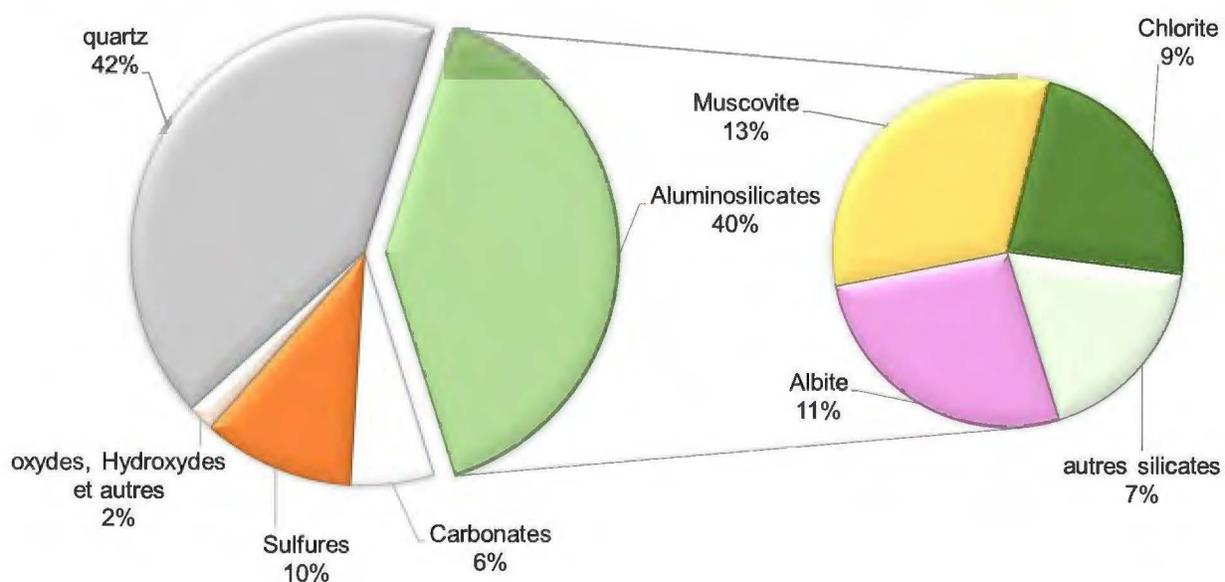


Figure 2.26 Composition minéralogique moyenne des résidus de différentes mines canadiennes

La kaolinite est un minéral important à tester, également, puisqu'il a été rapporté que son ajout est essentiel pour former des géopolymères avec des propriétés satisfaisantes à partir des minéraux aluminosilicates (Xu et Van Deventer, 2000). Bien qu'il ne figure parmi les minéraux dans les résidus miniers abitibiens, il est proposé dans le cadre de cette étude comme minéral de référence. En effet, il est beaucoup étudié dans la littérature et son comportement est relativement connu

## 2.5.2 Géopolymérisation des résidus miniers

Il a été démontré par Cihangir *et al.* (2012) et (2015) que l'utilisation de l'activation alcaline des laitiers de haut fourneau que ce soit par l'hydroxyde du sodium ou par les silicates du sodium comme liant dans un remblai à base de résidus miniers sulfureux permet d'atteindre des résistances mécaniques acceptables et de remédier au problème de l'attaque sulfatique se produisant dans le cas des remblais en pâte cimentés. Bien que cette étude ait révélé des résultats très importants en ce qui concerne l'application de la géopolymérisation aux remblais miniers à base de résidus sulfureux, il faut toutefois mentionner quelques lacunes :

- Les résidus utilisés étaient essentiellement sulfureux (76% de pyrite), le pourcentage des minéraux aluminosilicatés était faible. De ce fait, il est difficile de prédire leur contribution à la résistance mécanique obtenue par géopolymérisation. L'étude des résidus contenant peu de sulfures est essentielle afin d'évaluer l'apport des résidus (aluminosilicatés) à la résistance mécanique par géopolymérisation.
- Les analyses microstructurales par DRX et MEB effectuées sur les échantillons de remblais pourraient ne pas représenter la réalité. En effet, le séchage des échantillons récupérés après les essais mécaniques à une température de 50°C pourrait accélérer les réactions de géopolymérisation et de carbonatation. Autrement dit, il a fallu arrêter l'hydratation des échantillons avant de les préparer pour les analyses.
- En se basant sur les coûts des recettes des liants géopolymères et ciment Portland et fixant la résistance de 1MPa à 28 jours comme cible, on peut remarquer que les pourcentages des liants correspondants sont de 6% dans le cas du ciment portland et de 6% et 7% dans le cas des laitiers utilisés. Étant donné que les coûts des laitiers sont supérieurs à ceux du ciment portland, et sans prendre en considération les coûts de l'hydroxyde et de silicates du sodium, on peut dire que les coûts du remblai obtenu par activation alcaline sont supérieurs à celui

du remblai cimenté. Toutefois les auteurs ont rapporté que les estimations des coûts des recettes permettant de répondre aux exigences de  $L'UCS > 1\text{Mpa}$  à 28 jours ont révélé que l'utilisation de l'activation alcaline des laitiers permet de réduire le coût de la recette par 35% par rapport au cas du ciment Portland. Les auteurs n'ont pas présenté aucun détail de calcul, ce qui crée une confusion.

Tableau 2-3 Composition minéralogique des résidus de dix-huit mines canadiennes

Référence	Minéral Mine	Quartz	Albite	Muscovite	Chlorite	Autres silicates	Carbonates	Sulfures	Oxydes, Hydroxydes et autres
Plante <i>et al.</i> (2012)	GRE_M1	37,4	13,1	15,8	18,0	6,9	7,4	1,5	0,0
	LAR_M3	55,0	17,9	11,3	4,8	6,6	2,8	1,6	0,0
Blowes <i>et al.</i> (1994)	Keed-Creek	48,7	0,8	3,3	21,4	0,9	8,0	14,7	0,7
Kalonji (2016)	Goldex	23,6	53,5	0,4	11,2	2,1	8,1	0,0	1,0
	Meliadine	40,3	19,5	14,6	8,1	1,3	15,8	0,4	0,0
Pabst (2011)	Manitou	54,1	0,9	22,2	5,9	3,1	0,8	11,9	1,2
	Selbaie	74,9	0,6	9,7	10,9	2,0	0,0	1,6	0,0
Demers (2008)	Doyon	50,0	7,0	25,0	3,8	3,8	3,1	6,5	0,0
Hane (2015)	Laronde	43,0	9,6	3,9	8,2	0,0	0,0	32,9	2,4
Ouangrawa <i>et al.</i> (2009)	Louvicourt	19,0	0,3	11,3	11,3	1,5	11,6	40,4	6,0
URSTM, (2010; 2013)	Lapa	14,2	1,7	8,6	7,1	40,4	12,8	9,1	6,2
	Westwood	32,1	19,6	16,2	11,5	0,0	3,6	17,0	0,0
(Sahi, 2016)	Casaberardi	34,8	9,2	22,7	12,3	0,0	18,3	2,7	0,0
URSTM, 2017	Éléonore	33,2	14,5	3,2	5,3	41,8	0,0	0,2	1,8
URSTM, 2015	Beaufor	66,2	6,9	0,0	5,1	5,5	5,9	5,5	4,9
URSTM, (2017)	Canadian Malartic	32,7	17,4	22,6	10,2	7,8	3,8	0,5	0,7
Hamdi (2011)	LTA	51,0	0,0	31,4	4,7	0,0	1,6	10,6	1,3
Ethier <i>et al.</i> (2019)	Mine Principale	35,1	1,5	9,7	8,0	8,0	0,0	31,1	6,6
Statistiques	Moyenne	41,4	10,8	12,9	9,3	7,3	5,8	10,4	1,8
	Max	74,9	53,5	31,4	21,4	41,8	18,3	40,4	6,6
	Min	14,2	0,0	0,0	3,8	0,0	0,0	0,0	0,0
	Écart-Type	15,7	12,9	9,1	4,7	12,6	5,7	12,5	2,4

Plusieurs autres études ont été conduites sur la géopolymérisation des résidus miniers avec ou sans ajout d'additifs et avec ou sans prétraitement (Ahmari et Zhang, 2012; Jiao *et al.*, 2011; Kiventerä

*et al.*, 2016; Song *et al.*, 2016). Dans ces cas, les géopolymères sont destinés à des applications de génie civil nécessitant des résistances très élevées : de 5Mpa à 75Mpa pour certaines structures spéciales (Kosmatka *et al.*, 2011). Par conséquent, des concentrations élevées d'hydroxydes alcalins et des pourcentages élevés d'ajouts minéraux sont nécessaires pour obtenir de telles résistances. Or, dans le cas des remblais miniers en pâte, la résistance à la compression simple ne dépasse pas 5 MPa, elle est généralement inférieure ou égale à 1 MPa (Belem et Benzaazoua, 2004; Sheshpari, 2015a,b; Stone, 1993). Selon Belem et Benzaazoua (2004), l'UCS requise pour le support de la roche dans les chantiers miniers excavés peut se situer entre 0,2 MPa et 5 MPa, selon l'application lorsque la masse rocheuse environnante présente une pression de 5 MPa à 240 MPa (Stone, 1993).

Récemment, Falayi *et al.* (2018) ont publié les résultats d'une étude sur la synthèse de remblais géopolymères à base de résidus sulfurés sans ajouts minéraux. Dans cette étude, le remblai mentionné ne pourra pas être utilisé pour le remblayage dans les mines souterraines pour diverses raisons. Premièrement, la méthode de préparation (séchage des résidus) diffère de la pratique actuelle et il nécessite plus d'énergie (Belem et Benzaazoua, 2003,2004).

Deuxièmement, les rapports solides/liquides (S/L) varient entre 0,18 et 0,30, ce qui rend la pâte très consistante, surtout dans le cas du NaOH , un produit à viscosité dynamique élevée (Lide, 2005; Xu et van Deventer, 2003). En conséquence, la pâte est difficile à transporter dans des tuyauteries souterraines. Troisièmement, les concentrations d'hydroxydes alcalins sont très élevées, ce qui rend leur manipulation très dangereuse (CNESST, 2016a,b). Enfin, l'ajout d'hydroxydes alcalins à de telles concentrations entraînera des coûts de remblayage exorbitants, qui dépassent les coûts des remblais en pâte conventionnels (ISH\_Market, 2018; Tariq et Yanful, 2013).

## **2.6 Synthèse et perspectives**

Le présent rapport a survolé les résultats de recherche les plus importants, durant les quatre dernières décennies, concernant la synthèse des géopolymères plus particulièrement dans le contexte minier. Les facteurs qui influencent les propriétés des matériaux géopolymères ont été aussi abordés. Les connaissances acquises jusqu'à aujourd'hui permettront une large exploitation du potentiel technologique de ces matériaux et la production de géopolymères avec des propriétés

plus ou moins satisfaisantes. Néanmoins, les mécanismes chimiques de réaction de géopolymérisation ne sont pas encore bien compris et nécessitent des investigations plus poussées.

L'introduction de la géopolymérisation comme technologie alternative pour la gestion des résidus miniers contribuera potentiellement à des économies considérables dans le remblayage minier, la restauration des sites miniers et par ailleurs la réduction des émissions de gaz à effet de serre sachant les quantités énormes du ciment portland consommé dans le remblayage surtout au Canada. En effet, la synthèse des géopolymères se fait par activation alcaline des matières riches en alumine et silice. Elle ne dégage aucune fumée nuisible à l'environnement et les matrices géopolymères permettent l'encapsulation des métaux toxiques. Enfin, la technologie des géopolymères sera un atout considérable pour un développement durable et une gestion éco-responsable des ressources minérales.

En principe, les résidus miniers peuvent être utilisés comme matières premières pour la géopolymérisation. Cependant, la plupart des recherches faites dans ce domaine utilisent des cendres volantes, du métakaolin, des scories ou d'autres aluminosilicates comme additifs pour la fabrication des géopolymères ayant les propriétés recherchées, car ces matériaux sont beaucoup plus réactifs en milieu alcalin. Les résidus miniers sont des matériaux formés de minéraux naturels aluminosilicates avec des proportions variées et des propriétés différentes de celles de ces produits industriels.

Plusieurs recherches ont été conduites sur la géopolymérisation des résidus miniers dans le but d'immobiliser des métaux toxiques ou pour la fabrication de matériaux de construction ou du génie civil en général, alors que peu d'études ont été faites pour fabriquer des remblais miniers. L'objectif de ce projet est d'évaluer le potentiel de la géopolymérisation dans la fabrication des remblais miniers en pâte à partir de ces résidus par dopage avec des minéraux aluminosilicates très réactifs ou ajout d'une faible quantité de produits industriels aluminosilicates tels que les laitiers de hauts fourneaux et les cendres volantes

## CHAPITRE 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES

Dans ce chapitre, les différents matériaux utilisés et les protocoles expérimentaux suivis seront décrits. Les différentes méthodes de caractérisation ainsi que les formules de calcul seront également brièvement, présentées. Les résultats des différentes caractérisations seront présentés séparément, selon le besoin, dans les deux chapitres 4 et 5. En effet, le chapitre 4 porte sur la dissolution alcaline des minéraux purs et le chapitre 5 porte sur les mélanges de remblais en pâte.

### 3.1 Matériaux utilisés

#### 3.1.1 Minéraux aluminosilicatés purs

Les minéraux utilisés dans la présente étude sont au nombre de 15 et appartiennent à trois familles de silicates : les phyllosilicates, les tectosilicates et les inosilicates. Le talc, la pyrophyllite, la muscovite, la phlogopite, le clinochlore, l'albite, le glaucophane, l'actinolite et la cordiérite proviennent de Minroc Science ©, Montréal, QC, Canada. L'anorthite est fournie par Ward's Science, Rochester, NY, USA. Les six autres minéraux ont été fournis par le laboratoire de minéralogie de l'Université du Québec à Abitibi-Témiscamingue, QC, Canada. La sélection des minéraux étudiés est basée sur leur abondance dans les résidus miniers des mines abitibiennes.

#### 3.1.2 Matériaux utilisés dans les mélanges de remblais

Les matériaux utilisés dans les mélanges de remblais (simulés et réels) comprennent trois types de résidus miniers, le sable fin siliceux, les minéraux sélectionnés lors des tests de dissolution i.e. la kaolinite et la muscovite, l'hydroxyde du sodium (NaOH, pureté : 99.2%) et l'hydroxyde du potassium (KOH, pureté : 85.0), l'eau désionisée, le ciment Portland (CSA/ASTM, GU ou T10), le laitier de haut fourneau granulé moulu (GGBFS) et les cendres volantes F (FA\_F).

Les résidus miniers utilisés ont été reçus sous forme humide et proviennent de trois mines situées dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue, dans le nord-ouest du Québec, au Canada : résidus miniers de la mine Lapa (T\_LP), de la mine Goldex (T\_GLDX) et de la mine Canadian Malartic (T\_CM). Les deux premières mines appartiennent à la société Agnico Eagle; la dernière est détenue conjointement par Yamana Gold Inc. et la société Agnico Eagle.

Les hydroxydes du sodium et du potassium ont été fournis par Fisher scientific, On, Canada et Anachemia, QC, Canada, respectivement.

En se basant sur la pratique du remblayage dans les mines d'Abitibi, le liant composé de 20%GU et 80%GGBFS (20GU/80GGBFS) a été choisi comme liant de référence. Les liants géopolymères sont des mélanges de solutions NaOH et/ou KOH, de FA\_F et de GGBFS. Le GU, le GGBFS et les FA\_F ont été fournis par Lafarge Canada Inc.

## 3.2 Différentes méthodes de caractérisation

### 3.2.1 Caractérisation physique

Les densités des matériaux ont été mesurées à l'aide du pycnomètre à hélium Micrometrics AccuPyc 1330 conformément à la norme ASTM C128. La surface spécifique a été mesurée par un analyseur GEMINI de Micrometrics selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET).



Figure 3.1 De droite à gauche : le pycnomètre à hélium, l'analyseur GEMINI et le granulomètre laser

Les densités et les duretés des minéraux ont été tirées de Nickel (1991). Les températures et pressions moyennes de cristallisation des minéraux ont été tirées de Beaux et al. (2012). Les dimensions des mailles primitives des minéraux ont été tirées de webmineral.com.

La distribution granulométrique des matériaux a été identifiée par un granulomètre laser Mastersizer S2000 de Malvern®. Ce granulomètre utilise un rayonnement laser permettant (par diffraction) de mesurer la taille des particules comprises entre 0.06 à 879 $\mu$ m

### 3.2.2 Caractérisation minéralogique

La caractérisation minéralogique des matériaux et d'échantillons géopolymères a été faite par diffraction des rayons X (DRX) en utilisant l'appareil Bruker A.X.S. Advance D8 avec un

rayonnement  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $k = 1.5405 \text{ \AA}$ ), fonctionnant à 40 kV, 30 mA. Les diffractogrammes obtenus ont été interprétés par modélisation de Rietveld à l'aide des logiciels Diffract Eva 4.0 et Topas et la base de données JCPDS-ICDD 2018. La formule chimique théorique de chaque minéral est tirée de Nickel (1991).

### 3.2.3 Caractérisation chimique

Les analyses chimiques par fluorescence des rayons X (XRF) ont été effectuées par un laboratoire externe : SGS Minerals Services (Lakefield). L'analyse ICP-AES des trois résidus bruts a été également effectuée par le même laboratoire.

La mesure des concentrations du silicium et de l'aluminium libérées par les poudres minérales lors des tests de dissolution a été faite par Perkin Elmer DV 3000 - ICP-AES.

### 3.3 Protocole des tests de dissolution alcaline

Les minéraux ont été reçus sous forme de petits morceaux de roche et ont été, ensuite, réduits à l'aide de mortier ou à l'aide d'un moulin de cuisine puis pulvérisés à l'aide de la pulvérisette planétaire (Planetary Ball Mill Fritch). Ensuite la poudre est tamisée à l'aide d'un tamiseur électrique de type ROTAP de GENEQ Inc. jusqu'à une taille  $<212\mu\text{m}$ .



Figure 3.2 Matériels utilisés pour le traitement mécanique des minéraux

La préparation des solutions des hydroxydes alcalins a été faite en dissolvant des masses d'hydroxydes sous forme de pastilles dans de l'eau déionisée. Les masses d'eau et de pastilles sont

calculées en fonction de la concentration désirée. Comme cette dissolution est exothermique, dégageant beaucoup de chaleur, les solutions ont été laissées pendant au moins vingt-quatre heures sous la hotte pour favoriser leur refroidissement avant de les utiliser.

La masse de chaque échantillon (poudre minérale) était de  $500 \pm 0.1$  mg. Tous les tests ont été réalisés dans les conditions de température et de pression du laboratoire. Chaque échantillon a été dissout dans 20ml d'une solution d'hydroxyde alcalin (KOH ou NaOH) de concentration de 10N sous agitation continue pendant cinq heures sur des petites tables agitatrices (Figure 3.3) en utilisant des agitateurs magnétiques de dimensions 38.1mm×8mm. Les tubes d'agitation sont des éprouvettes cylindriques graduées DigiTUBE® de 50ml en polypropylène vierge avec bouchon dévissable en polyéthylène sans additifs métalliques.



Figure 3.3 Balance de pesage des poudres et tables agitatrices des solutions

Ensuite, les solutions des échantillons ont été centrifugées à l'aide de la centrifugeuse MSE MISTRAL 2000R et filtrées par une pompe sous vide à travers un filtre Téflon® Hydrophilic avec une taille de pores de  $0,45\mu\text{m}$  et les résidus ont été lavés avec de l'eau distillée, centrifugés et filtrés encore trois fois plus pour s'assurer que tous l'Aluminium (Al) et le Silicium (Si) dissous n'y restaient pas.

Les solutions filtrées ont été, ensuite, diluées jusqu'à 0.1N, puis un aliquat de 10ml est pris de chaque solution puis analysé à l'aide de Perkin Elmer DV 3000 – ICP-AES. De plus les pH des solutions diluées ont été mesurés immédiatement et les valeurs étaient toutes autour de 12.93 en moyenne avec un écart type de 0.03.



Figure 3.4 Centrifugation, filtration et mesure des concentration de Si et Al par ICP-AES

Après environ trois mois, aucun précipité n'a été observé au fond des tubes et le pH des solutions diluées a été mesuré à nouveau, et les valeurs sont constantes, de sorte qu'il n'y a eu aucune précipitation.

Xu et Van Deventer (2000) ont signalé que le taux de la dissolution des minéraux à des rapports solides/solution (S/L) faibles pouvait être utilisée pour prédire leur performance à des rapports S/L élevés. Ainsi, pour éviter les précipitations, un faible S/L a été utilisé. Et comme le taux de dissolution des aluminosilicates augmente avec la concentration de la solution alcaline et que ce taux est généralement faible (Xu et Van Deventer, 2000), une concentration élevée a été utilisée pour mieux voir les différences de dissolution entre les différents minéraux.

Il faut noter que le protocole expérimentale suivi est quasi-semblable (dans ces grandes lignes) à celui suivi par Xu et Van Deventer (2000). La raison derrière est de pouvoir obtenir des résultats comparables.

### 3.4 Mélanges de remblais miniers géopolymères

Après leur réception, les résidus ont été homogénéisés et échantillonnés pour les différentes caractérisations. Leurs teneurs en eau ont été mesurées et correspondent à 18%, 31% et 23% respectivement pour T\_GLDX, T\_LP et T\_CM.

Comme dans le cas de la mine Goldex, le pourcentage solide dans tous les mélanges de remblais est fixé à 75 %. Le liant binaire choisi, c'est-à-dire GGBFS/FA\_F, est utilisé. Pour évaluer l'effet du rapport liant ( $B_w$ ), la concentration de la solution alcaline ( $[NaOH]$ ), le rapport massique GGBFS/FA\_F et la température de cure ( $T^{\circ}C$ ), un plan d'expériences (de Taguchi) a été adopté. L'effet de l'ajout des minéraux sélectionnés (enrichissement) pendant les tests de dissolution, c'est-à-dire la kaolinite et la muscovite dans des proportions variant de 0 % à 5 %, a déjà été testé avec

une solution de NaOH à une concentration  $[\text{NaOH}] = 0,75\text{N}$  et  $B_w = 3,5\%$ . Pour comparer les résultats avec le remblai en pâte conventionnel, c.-à-d. le remblai en pâte à base du liant binaire 20GU/80GGFBS, le plan orthogonal de Taguchi  $L_9(3^2)$  a été suivi. Dans cette section, seuls des essais de compression uni-axiale (UCS) ont été effectués.



Figure 3.5 Étapes de préparation des remblais et essais mécaniques

Pour préparer la pâte, les résidus, le liant et le minéral sont d'abord mélangés à sec. Ensuite, la solution alcaline a été ajoutée et mélangée pendant 10 minutes pour assurer l'homogénéité à l'aide d'un mélangeur Hobart. Le mélange est ensuite placé dans des moules cylindriques de 30 mm de diamètre et 60 mm de hauteur (aspect ratio = 2). Les moules sont ensuite secoués pour chasser les bulles d'air. Les échantillons ont été placés dans trois étuves à températures de 20°C, 30°C et 40°C pendant 7 jours et 28 jours. La résistance à la compression simple obtenue a été mesurée conformément à la norme ASTM C39 à l'aide d'une presse mécanique MTS 10/GL ayant une capacité de chargement axiale de 50 kN et une vitesse de déformation minimale de 1 mm/min.

Afin de mesurer la contribution des résidus à l'UCS à long terme, des essais ont été effectués sur les trois types de résidus. De l'hydroxyde de sodium a été utilisé à des concentrations de 1N et 0,5N.

Dans la pratique courante, les professionnels du remblai travaillent avec des masses plutôt qu'avec d'autres grandeurs comme les volumes et les concentrations. C'est pourquoi, afin de faciliter la

conversion des concentrations des solutions alcalines en masses de liquides correspondantes, deux formules de calcul ont été développées au cours de ce projet :

$$d_{NaOH\ solution} = 0.8678(1 - e^{(-[NaOH]/21)}) + 1.0006$$

$$d_{KOH\ solution} = 0.1559e^{(-[KOH]/10)} - 1.24340.1559e^{(-[KOH]/20)} + 2.0868$$

[MOH] est la concentration de l'hydroxyde MOH en N (mol/L),  $d_{MOH\ solution}$  est la densité de la solution MOH (où M est Na ou K).

Dans le cas des deux équations ci-dessous, le coefficient de détermination  $R^2$  égal à 1. Les données ont été tirées de Lide (2005).

### 3.5 Définitions des différentes grandeurs liés au remblai

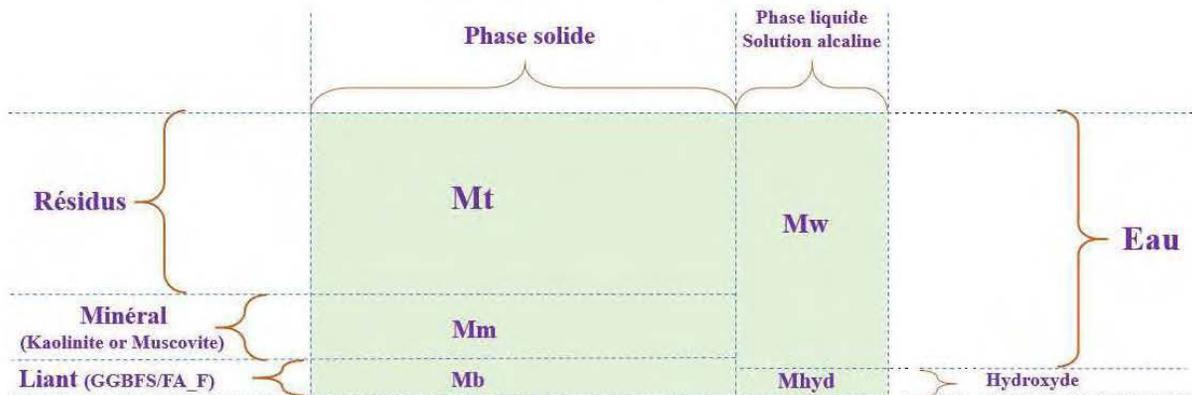


Figure 3.6 Représentation schématique du remblai en pâte géopolymère (la distribution des constituants est approximative)

$M_{totale} = M_s + M_w$  : masse totale du remblai.

$M_s$  : masse sèche réelle du remblai

$M'_s = M_s - M_s(NaOH) = M_s - M_{hyd}(\text{hydroxyde})$  : masse sèche apparente du remblai

$M_{hyd}$  : masse de l'hydroxyde solide et  $V_{hyd}$  son volume.  $M_{NaOH} = 40\text{g/mol}$

$M_t$  : masse sèche de résidu minier.

$M_b$  : masse du liant.

$M_m$  : masse de la poudre minérale (kaolinite ou muscovite)

$$M_s = M_t + M_m + M_{hyd} + M_b$$

$$M'_s = M_s - M_{hyd} = M_t + M_m + M_b$$

$M_w$ : masse de l'eau,  $V_w$  son volume

- **Pourcentage solide réel du remblai**

$$C_w = \frac{M_s}{M_{totale}} = \frac{M_t + M_m + M_b + M_{hyd}}{M_{totale}}$$

- **Pourcentage solide apparent du remblai**

$$C'_w = \frac{M'_s}{M_{totale}} = \frac{M_t + M_m + M_b}{M_{totale}}$$

$$C_w = C'_w + \frac{M_{hyd}}{M_{totale}}$$

Apparent: le mot apparent ici est utilisé car on a tendance à ignorer la masse de l'hydroxyde solide quand il est dissous dans l'eau; la solution alcaline est considérée comme une eau chargée. Dans le cas des remblais miniers, des masses importantes sont mises en jeu, c'est pourquoi il est important de considérer la masse solide de l'hydroxyde alcalin.

- **Ratio du liant**

$$B_w = \frac{M_b}{M_{squelette}} = \frac{M_b}{M_t + M_m}$$

- **Teneur en liant**

$$C_c = \frac{M_b}{M_b + M_{squelette}} = \frac{M_b}{M_b + M_t + M_m}$$

- **Teneur réelle du liant dans le remblai**

$$C_b = \frac{M_b}{M_{totale}}$$

- **Ratio de l'hydroxyde alcalin solide**

$$B'_w = \frac{M_{hyd}}{M_{squelette}} = \frac{M_{hyd}}{M_t + M_m}$$

- **Teneur en hydroxyde solide**

$$C'_c = \frac{M_{hyd}}{M_t + M_m + M_b + M_{hyd}}$$

- **Relations entre les différents indices**

$$C'_c = \frac{M_{hyd}}{M_t + M_m + M_b + M_{hyd}} = \frac{M_{hyd}}{M_{totale}} \times \frac{M_{totale}}{M_s}$$

$$C'_c = \frac{1 - C'_w}{C_w}$$

$$C_c = \frac{M_b}{M_t + M_m + M_b} = \frac{M_b}{M_{totale}} \times \frac{M_{totale}}{M'_s}$$

$$C_c = \frac{C_b}{C'_w}$$

$$C'_c = \frac{M_{hyd}}{M_t + M_m + M_b + M_{hyd}} = \frac{1}{\frac{M_t + M_m}{M_{hyd}} + \frac{M_b}{M_{hyd}} + 1}$$

$$C'_c = \frac{1}{\frac{1}{B'_w} + \frac{B_w}{B'_w} + 1} = \frac{B'_w}{1 + B'_w + B_w}$$

- **Taux du dopage en minéral (kaolinite, muscovite)**

$$\tau_w = \frac{M_m}{M_m + M_t}$$

$$\frac{M_m}{\tau_w} = \frac{M_b}{B_w}$$

- **Masse du NaOH solide**

$$[NaOH] = C_0 = \frac{n(NaOH \text{ solide})}{\text{Volume de la solution}}$$

$$M_{hyd} = \frac{C_0 \times M_{NaOH} \times M_w}{\rho_w - \frac{C_0 \times M_{NaOH}}{d_{NaOH}}}$$

## CHAPITRE 4    ARTICLE 1: ALKALINE DISSOLUTION POTENTIAL OF ALUMINOSILICATE MINERALS FOR THE GEOSYNTHESIS OF MINE PASTE BACKFILL

La première phase du projet a fait l'objet d'un article de revue. Le présent chapitre présente cet article qui est présenté par N. Ouffa, M. Benzaazoua, T. Belem, R. Trauchessec et A. Lecomte. Il a été soumis au journal "Materials Today Communications" le 03 Août 2019. Il répond au premier objectif spécifique du projet qui consiste à réaliser des tests de dissolution alcaline de certains minéraux aluminosilicatés (fréquemment rencontrés dans les résidus miniers abitibiens) et des tests sur remblais géopolymères à base de résidus bruts (sans liant). En effet ces tests visent à quantifier les taux de dissolution alcaline de chaque minéral, déterminer les facteurs qui contrôlent cette dissolution, sélectionner les minéraux les plus solubles pour l'enrichissement des résidus miniers et finalement évaluer le potentiel de géopolymérisation de résidus bruts dans les remblais en pâte à court et à long terme.

### **Abstract**

Geopolymers are amorphous aluminosilicate materials geosynthesized by alkaline activation of native aluminosilicate minerals and/or industrial by-products. This study aimed to understand the geopolymerization processes that could occur in Al/Si-rich mine tailings for producing geopolymer paste backfill (GPB). To do so, the alkaline dissolution of fifteen pure aluminosilicate minerals, widely encountered in mine tailings, was investigated. Different relationships of alkaline dissolution rates are proposed. They revealed that the rate of alkaline dissolution of involved minerals depends on both their crystallization conditions and their chemical composition. Then, preliminary geopolymerization tests at 20°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) was conducted on conventional mine tailings from Abitibi region. These tests suggested that GPB could be obtained with appreciable compressive strength (UCS) at low alkalinity ( $[\text{NaOH}] \leq 1\text{N}$  or 1mol/L) in the long term (beyond 28 days). At short term ( $\leq 7$  days), the use of more soluble aluminosilicate materials is mandatory for ensuring the required target UCS in underground mining operations.

## Keywords:

Alkaline dissolution, geopolymerization, aluminosilicates, low-cost binders, paste backfill.

### 4.1 Introduction

Cemented paste backfill (CPB) is an innovative engineered material based on a mix of mine tailings, mixing water and a small amount of hydraulic binder [1, 2]. Since its first implementation in the 1980s [3-6], CPB have become common practice in several modern underground hard-rock mines [7, 8] for its beneficial advantages: increasing ore recovery and the safety of mine workings, as well as reductions in the amount of tailings requiring surface storage [9]. However, the constant increase of the Portland cement costs and other cementitious additives (e.g. slags and fly ashes) makes CPB more expensive. In most cases, the price of the binder exceeds 75% of the overall backfilling operation costs [10, 11]. To address this constraint while ensuring the performance of CPBs, there is a need for alternative lower-cost binders. One potential solution is the geopolymer binders involving mine tailings to prepare what is called geopolymer paste backfill [12].

Geopolymers are a kind of polymers that are synthesized from materials rich in alumina and silica. They transform and polycondense at low temperatures in a few minutes. They are hard, stable at temperatures up to 1250°C and are non-flammable [13]. These materials have excellent chemical and physical properties and they are used in several industrial fields such as civil engineering constructions (concretes), automotive, aeronautics, defense, bone prosthesis, CO<sub>2</sub>-free cements, *etc.* [14, 15]. Geopolymers have been extensively studied during the last three decades [16, 17] and applied in civil engineering [18, 19]. It has also been demonstrated that geopolymers lead to the reduction of CO<sub>2</sub> footprint [20-23]. Unfortunately, the addition of soluble silicates in geopolymerization still released a significant amount of CO<sub>2</sub> [24]. It is worth mentioning, that the geopolymerization occurs with or without the presence of soluble silicates [25, 26]. The geopolymerization process is schematically divided in two steps. First, the dissolution of aluminosilicate minerals (*e.g.* kaolinite, albite, stilbite, quartz) and/or Al-Si industrial by-products (*e.g.* slags, fly ashes) in a strong alkaline medium. Secondly, the polycondensation of aluminates and silicates species resulted during dissolution process [27].

Before 2000, knowledge about the dissolution of aluminosilicates in alkaline medium was limited. The available information was mainly related to the studies about some individual silicate minerals

[28-38]. According to Gasteiger, *et al.* [39], Al-Si minerals dissolution knowledge was also related to bauxite processing industry [40], zeolite synthesis, and alkaline pulp liquors with relatively low alkaline concentrations [41]. However, due to the development of geopolymerization in the late 20<sup>th</sup> and early 21<sup>st</sup> centuries [15, 42, 43], understanding the dissolution of aluminosilicates becomes a major objective due to its role in geopolymerization. An important work has been carried out in this direction; it was an exhaustive analysis of the dissolution of sixteen pure aluminosilicate minerals covering a wide range of groups (*e.g.* nesosilicates, inosilicates, tectosilicates), crystal structures, hardness, density and content of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> [44]. In addition, several works have been also carried out on the dissolution of aluminosilicate based industrial products and by-products for both their interest in geopolymerization and their concern for environmental management. The most studied are metakaolin, fly ashes and blast furnace slags [45-52]. All these studies and several others have led to a set of conclusions on the behaviour of these types of materials in an alkaline environment and the factors that control their dissolution. Among the most important factors controlling the alkaline dissolution are pH, concentration of alkaline solutions, number of aluminum coordination, calcination, temperature and ionic strength. Most of these factors are extrinsic related to the experimental conditions. The actual intrinsic factors related to the raw materials themselves have not yet been found. In addition, many of these studies were conducted on the aluminosilicate dissolution remained experimental, characterized by conventional techniques (*e.g.* ICP-AES, MAS-NMR, SDC, SEM, XRF, and XRD) in order to study and understand the reaction mechanisms. However, few attempts to understand the theoretical processes have been also conducted. The most pertinent are ion-pair theory [44, 53], the partial charge model [54, 55] as well as the dissolution theory in a non-oxidative solution [56]. The generalization and application of these models requires many additional works. The development of semi-theoretical models might be a good solution for this problem.

After the dissolution stage in geopolymerization, the development of mechanical strength (generally determined by unconfined compressive strength, UCS) is the main asset sought from geopolymer paste backfill. UCS depends on the rate of release of aluminum (Al) and silicon (Si) by minerals during alkaline dissolution phase; in general, the higher this rate is, the greater the developed strength is [44, 57]. However, the rate of Al and Si release from aluminosilicate minerals dissolution is often insufficient to produce gel phases with a satisfactory composition required for the development of desired strength. In order to overcome this problem, doping with some more

soluble minerals or industrial by-products could be an alternative practical solution [44, 58]. It has been shown that it was possible to produce geopolymers with appreciable strengths by alkaline activation of mine tailings and without the addition of any binder [58-63]. Xu and Van Deventer [44] have also demonstrated that it was possible to produce geopolymers from kaolinite-doped aluminosilicate minerals. In most previous studies, these geopolymers are intended for civil engineering purposes that require UCS from 5 MPa to 75 MPa for some special structures [64]. As a result, high concentrations of alkali-hydroxides and high solid percentages are required to achieve such strengths. According to Belem and Benzaazoua [2], the required UCS for CPB can be between 0.2 MPa and 5 MPa, depending on application when the surrounding rock mass has a UCS of 5 MPa to 240 MPa [65]. For freestanding CPB applications, the UCS can be commonly lower than 1 MPa [2, 65].

Thus, understanding the alkaline dissolution of aluminosilicate minerals in mine tailings is a key step in the proposed study, which involves the production of paste mine backfill by geopolymerization. Aluminosilicate minerals are potential raw materials for the manufacturing of geopolymers [44]. As Abitibian mine tailings, mostly rich in aluminosilicates minerals, it could be therefore a potential raw material for geopolymerization and thus for the manufacturing of geopolymer paste backfill (GPB) as well. In this paper, the experiments aimed in selecting the most favorable aluminosilicate minerals commonly encountered in Abitibian mine for geopolymerization, finding the intrinsic factors controlling the dissolution of these minerals and testing the short-term and long-term strength developed by three different mine tailings activated by sodium hydroxide solution.

## **4.2 Materials and methods**

### **4.2.1 Materials**

#### **4.2.1.1 Mine tailings sample**

The Abitibi region in Quebec (Canada), the largest Archean volcano-sedimentary belt in the world, is known mainly for its volcanogenic deposits of copper, zinc, silver and gold, and vein gold [66]. It consists mainly of volcanic and sedimentary products deposited 2.7 Gy ago and gabbroic, tonalitic or granodioritic intrusions. Most of these rocks have been metamorphosed to green shale facies [67]. Consequently, the Abitibian mine tailings are rich in aluminosilicate minerals such as

feldspar, quartz, biotite, muscovite, chlorite, actinolite, talc, pyroxenes and amphiboles. Figure 4.1. presents the average mineralogical composition of mine tailings from Abitibi region, which confirms that these tailings are rich in aluminosilicates minerals, mainly phyllosilicates and tectosilicates minerals (data taken from literature [68-76]).

#### 4.2.1.2 Native aluminosilicate minerals

For this study, fifteen aluminosilicate minerals were selected: talc ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), pyrophyllite ( $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), muscovite ( $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ ), biotite ( $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}^{++})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2]$ ), phlogopite ( $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2]$ ), clinocllore ( $(\text{Mg},\text{Fe}^{++})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ), kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), quartz ( $\text{SiO}_2$ ), albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), microcline ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), labradorite ( $(\text{Na},\text{Ca})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$ ), anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), cordierite ( $[\text{Si}_5\text{Al}_4\text{O}_{18}](\text{Fe},\text{Mg})_2$ ), magnesiohornblende ( $\text{Ca}_2[\text{Mg}_4(\text{Al},\text{Fe}^{3+})]\text{Si}_7\text{AlO}_{22}(\text{OH})_2$ ), and actinolite ( $\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe}^{++})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ). The kaolinite is considered here as reference. The native minerals used in the current study are summed up and labelled from 1 to 15 in Table 4-2 : Talc, pyrophyllite, muscovite, phlogopite, clinocllore, albite, actinolite and cordierite were provided by Minroc Science © Inc., Montreal, QC, Canada. Anorthite is provided by Ward's Science, Rochester, NY, USA. All other six minerals were provided by the laboratory of mineralogy, *Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue* (UQAT), QC, Canada.

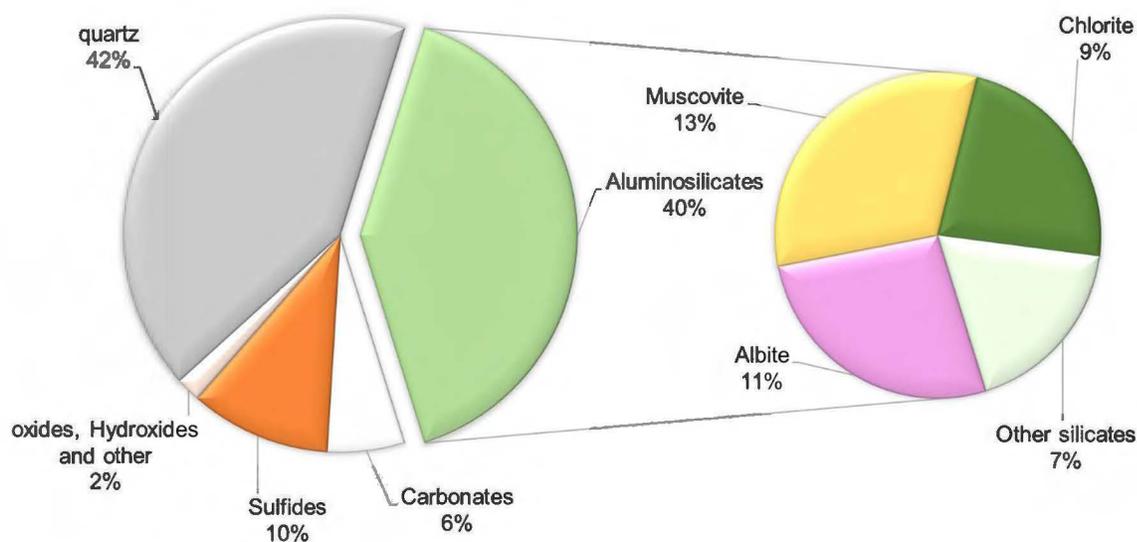


Figure 4.1 Main average composition of some Abitibian mine tailings (data from the literature)

### 4.2.1.3 Materials used in the paste backfill preparation

The materials used in the backfill's mixtures include mine tailings, reagent grade sodium hydroxide (NaOH, 99.2% purity) and potassium hydroxide (KOH, 85.0% purity), and de-ionized water. The mine tailings used were received in the form of wet tailings from three mines located in the Abitibi region of northwestern Quebec, Canada: Lapa mine tailings (T\_LP), Goldex mine tailings (T\_GLDX) and Canadian Malartic mine tailings (T\_CM). Agnico Eagle Mines Ltd owns the first two mines. The latter is owned jointly by Yamana Gold Inc. and Agnico Eagle Mines Ltd. Sodium hydroxides (NaOH) and potassium hydroxides (KOH) were provided by Fisher Scientific, ON, Canada and Anachemia, QC, Canada, respectively.

## 4.2.2 Methods

### 4.2.2.1 Physical characterization

The density of materials was determined, in accordance with ASTM C128 standard, using the Micrometrics® AccuPyc 1330 pycnometer and the specific surface area was measured using the Micrometrics® GEMINI surface analyzer based on the Brunauer, Emmett and Teller (BET) adsorption model. The particle size distribution was determined using the Malvern® Mastersizer laser diffractometer.

Densities and hardness of pure minerals were taken from Nickel [78]. The average crystallization temperatures and pressures of the minerals were taken from Beaux, *et al.* [79].  $V_0$  (volume) of primitive cell of all minerals were taken from [www.webmineral.com](http://www.webmineral.com) as source of data.

### 4.2.2.2 Chemical characterization

The chemical characterization of the materials was done using X-ray fluorescence (XRF) whole rock method including the loss on ignition (LOI) in an external laboratory, which is SGS Minerals Services (Lakefield, ON, Canada). ICP-AES analysis on the three tailings samples was done using the same laboratory after total acid dissolution. The measurement of the amount of silica and aluminum released from mineral powders during the dissolution tests was done using Perkin Elmer DV 3000 - ICP-AES.

Table 4-1 Chemical and physical characterization of mine tailings

	Materials	Tailings		
		T_LP	T_CM	T_GLDX
Major oxides (%)	SiO <sub>2</sub>	50.00	60.90	60,50
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.30	14.50	16,10
	CaO	6.72	2.82	5,26
	K <sub>2</sub> O	0.95	3.29	0,58
	Na <sub>2</sub> O	1.48	4.00	5,83
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.00	4.97	3,12
	MgO	14.00	2.61	2,58
	LOI (%)	5,78	2.55	4.24
	Gs (g/cm <sup>3</sup> )	2,92	2.74	2.72
	BET S.S.A. (m <sup>2</sup> /g)	3,21	1.56	1.49
	D <sub>10</sub>	2,96	3.48	3.96
	D <sub>30</sub>	7,94	10.56	17.20
	D <sub>50</sub>	15,00	24.30	46.99
	D <sub>60</sub>	19,85	36.25	71.02
	D <sub>90</sub>	47,08	129.74	204.52
C <sub>U</sub> = D <sub>60</sub> /D <sub>10</sub>	6,71	10.42	17.95	
C <sub>c</sub> = D <sub>30</sub> <sup>2</sup> /(D <sub>60</sub> *D <sub>10</sub> )	1,07	0.88	1.05	

LOI: Loss on Ignition, Gs: specific gravity (density), D<sub>x</sub> is the sieve diameter through which x percentage of the sample passes, C<sub>U</sub>: uniformity coefficient, C<sub>c</sub>: coefficient of curvature.

Table 4-1 provides the results obtained from the physical and chemical analysis of the three studied tailings samples and Table 4-2 provides chemical analysis of the aluminosilicate minerals studied (fifteen in total). The three tailings samples (see Table 4-1) are mainly rich in alumina and silica and contain variable proportions of alkali metals (due to feldspar) and iron. Lapa mine tailings are particularly rich in magnesium due to the presence of a large amount of talc (Figure 4.2). The tailings have a semi-spread particle size distribution ( $5 < C_U < 20$ ). It can be seen from Table 4-2 that the major minerals are alumina and silica. They also contain different amounts of alkaline-oxides and iron. Phyllosilicate minerals occur in significant contents as could be seen in Table 4-2 (#1 to 7); these minerals area characterized by the highest LOI values.

#### 4.2.2.3 Mineralogical characterisation

X-ray diffraction (XRD) random powder diffractograms of the minerals and materials were collected on an in-house Bruker A.X.S. Advance D8 diffractometer with CuK1 radiation ( $k = 1.5405 \text{ \AA}$ ), operating at 40 kV and 30 mA. The diffraction rate was  $5^\circ$  to  $70^\circ$  ( $2\theta$ ). The diffractograms obtained were interpreted through Rietveld modelling using Diffract Eva 4.0 and Topas software and the JCPDS-ICDD 2018 (Joint Committee on Powder Diffraction-International Centre for Diffraction Data) database. XRD modal mineralogical composition of the studied

tailings were reconciliated using the chemical data for more accuracy [80, 81]. The theoretical chemical formula of each mineral are taken from Nickel [78].

Figure 4.2 presents the mineralogical and physical data of studied pure minerals. From this table, one can notice that phyllosilicate (Table 4-3, #1 to 7) are the finest minerals (highest specific surface area values) and tectosilicates (Table 4-3, #8 to 13) are the hardest among the studied minerals. The list also contains two minerals of the inosilicate group (Table 4-3, #14 and #15) and are the densest among the minerals studied. Modal mineralogical composition of the mine tailings presented in Figure 4.2 showed that the three tailings samples are mainly rich in aluminosilicate minerals and quartz. They also contain carbonates and small amount of sulphides.

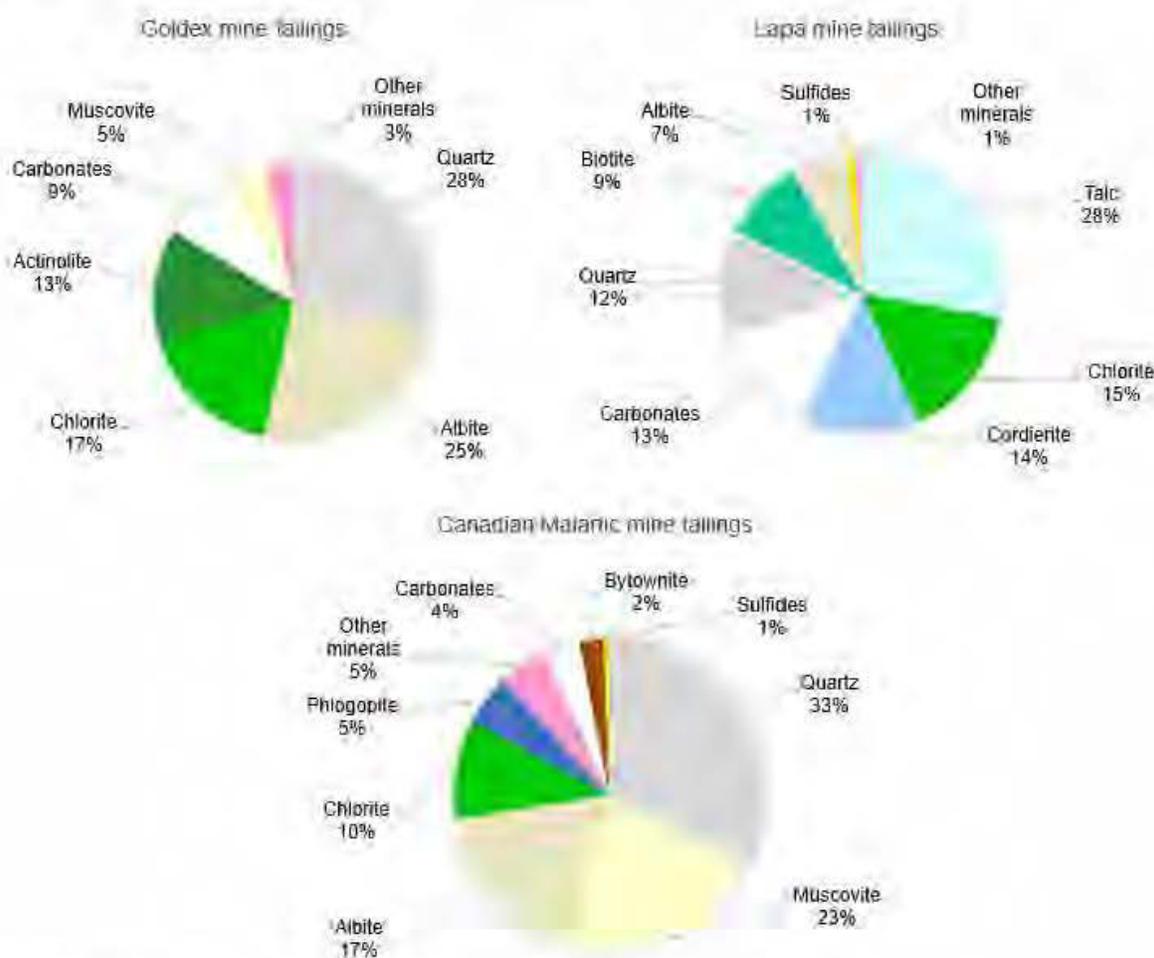


Figure 4.2. XRD modal mineralogical composition of mine tailings

Table 4-2 XRF analysis results of mineral powders and ICP-AES analysis results of leachate after dissolution

#	Mineral	Percentage of the major oxides in the mineral powder (%)							Loss on ignition LOI (%)	Concentration in leachate (ppm)			
										NaOH		KOH	
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO		Al	Si	Al	Si
1	Talc	61.60	0.05	-	-	0.01	2.01	30.20	5.76	-	286	-	292
2	Pyrophyllite	63.70	28.60	0.01	0.52	0.13	0.33	-	5.97	93.7	299	67.7	238
3	Muscovite	44.70	33.70	0.01	9.89	0.79	1.91	1.53	6.05	464	536	376	435
4	Biotite	38.30	10.80	0.36	9.18	0.54	19.70	13.70	1.78	57	150	52	135
5	Phlogopite	40.20	14.20	0.07	10.10	0.15	1.66	25.70	2.34	20.4	237	18.1	218
6	Clinocllore	32.90	11.90	0.58	0.03	0.05	9.62	30.60	13.50	62	212	67	211
7	Kaolinite	44.50	38.10	0.09	0.27	0.05	0.49	0.03	15.80	1690	1740	1690	1740
8	Quartz	96.90	0.04	0.05	-	0.01	3.54	-	-0.80	-	117	-	118
9	Albite	68.00	19.70	0.29	0.31	11.30	0.55	0.04	0.45	84	135	-	-
10	Microcline	64.30	18.20	0.11	12.90	2.40	1.18	-	0.64	55.4	285	33.3	223
11	Labradorite	54.80	26.40	10.40	0.48	5.03	2.25	0.22	0.64	61.3	158	43.6	131
12	Anorthite	51.00	21.10	12.90	0.33	2.85	6.84	4.02	0.20	107	124	87.6	91.6
13	Cordierite	46.10	26.70	1.17	0.32	0.30	16.40	6.71	0.24	90.7	80.4	86.3	80.4
14	Magnesian-hornblende	44.50	6.01	6.99	1.36	5.05	21.10	10.00	1.89	-	58.5	-	48.7
15	Actinolite	51.10	7.56	11.50	0.50	1.37	8.75	15.90	2.64	19	64	18	56

Table 4-3 XRD analysis results and mineralogical data of studied minerals

#	Mineral	XRD results		Hardness (Mohs scale)	Density	Specific Surface Area SSA (m <sup>2</sup> /g)	Average crystallization temperature T(°C)	Average crystallization pressure P(GPa)	Volume of mineral's primitive cell V <sub>0</sub> (Å <sup>3</sup> )
		Purity (%)	Major contaminants						
1	Talc	75,37	Lizardite, quartz	1	2,75	23,32	375	0,2	892,17
2	Pyrophyllite	89,37	Biotite, quartz	1,75	2,84	17,27	270	0,2	425,14
3	Muscovite	96,62	Quartz	2,35	2,82	10,93	725	0,625	935,33
4	Biotite	68,19	Quartz	2,75	3,09	5,69	650	0,875	497,79
5	Phlogopite	98,4	Quartz	2,75	2,8	6,77	650	0,875	984,75
6	Clinocllore	94,72	Biotite, quartz	2,25	2,65	20,15	450	0,5	699,59
7	Kaolinite	96,72	Biotite, albite	1,75	2,6	22,29	25	0,1	327,35
8	Quartz	100	-	7	2,62	3,05	900	2,25	113,00
9	Albite	98,8	Quartz	7	2,62	3,34	450	0,5	664,40
10	Microcline	56,68	Sanidine, albite	6	2,56	4,49	750	0,6	721,85
11	Labradorite	95,91	Quartz, actinolite	7	2,69	3,15	1000	0,75	952,25
12	Anorthite	62,73	Augite, actinolite	6	2,73	2,60	1000	0,75	1340,29
13	Cordiérite	76,2	Orthoclase, albite	7	2,65	1,01	850	0,625	1569,62
14	Magnesio-homblende	98,19	Muscovite	5,5	3,23	2,93	650	0,75	921,28
15	Actinolite	71,22	Albite, chlorite, biotite, quartz	5,5	3,04	2,94	650	0,75	909,61

#### 4.2.2.4 Experimental leaching protocol

The preparation of the alkali hydroxide solutions was done by dissolving an amount of hydroxide in the form of pellets in deionized water. As this dissolution is exothermic, releasing a lot of heat, the solutions are left for at least 24 h to cool-down before being used.

It was reported by Xu and Van Deventer [44] that the extent of dissolution of the aluminosilicate minerals at low solid/solution (S/L) ratios could be used to predict their performance at high S/L ratios. Thus, to avoid precipitation, a low S/L was used. Also, since the dissolution rate of aluminosilicates increases with the concentration of the alkaline solution and this rate is generally low [44], a high concentration has been used to better visualize the differences in dissolution rates between minerals. Based in the literature, conditions of mineral dissolution tests were set. The mineral powders have a grain size  $< 212 \mu\text{m}$ . The mass of each sample was  $500 \pm 0.1 \text{ mg}$ . All tests were performed under laboratory temperature (room temperature) and pressure (atmospheric pressure) conditions. Each sample was dissolved in 20 mL of an alkaline hydroxide solution (KOH or NaOH) of 10N concentration under continuous agitation for five hours on stirring tables using magnetic stirrers measuring  $38.1 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ . During all leaching trials, plastic materials were used throughout to prevent contamination from glass accessories. The 50 mL DigiTUBE® stirring tubes were made of virgin polypropylene with screw cap made of polyethylene without metal additives. Then, the solutions were centrifuged for 15 min at 5000 rpm using the MSE MISTRAL 2000R centrifuge and filtered using a vacuum pump through a Teflon® Hydrophilic filter with a pore size of  $0.45 \mu\text{m}$ . The residues were washed with deionised water, centrifuged and filtered three more times to ensure that no dissolved Al and Si remained.

The filtrates were then diluted to 0.1N, and then an aliquot of 10 mL was taken from each solution and analyzed using Perkin Elmer DV 3000 - ICP-AES to determine the dissolved Si and Al content. In addition, the average pH of the diluted solutions was measured immediately after filtration, and the values were all around  $12.93 \pm 0.03$ . After about three months, no precipitate was observed at the bottom of the tubes and the pH of diluted solutions were measured again, and the values remained constant, so no precipitation had occurred.

#### 4.2.2.5 Mine tailings based geopolymer (geosynthesis) paste backfill

As with the Goldex mine (T\_GLDX), the final solid mass concentration of all backfill mixtures is fixed at 75% (mass\_solids/mass\_backfill). To prepare the paste mixture, the tailings were mixed

with the alkaline solution for 10 min to ensure the homogeneity using a Hobart mixer. The mixture was then poured in cylindrical molds of 30 mm diameter and 60 mm height (aspect ratio of 2). The molds are then shaken by hand to drive out the air bubbles. The specimens were placed for curing at a temperature of  $20 \pm 2$  °C and at  $\geq 95\%$  of relative humidity (RH). The resulting unconfined compressive strength was measured in accordance with ASTM C39 standard using a MTS 10/GL mechanical press having an axial loading capacity of 50 kN and performed at a deformation rate of 1 mm/min.

### 4.3 Results and discussion

This section presents the results of alkaline dissolution tests on pure Al/Si-minerals as well as dissolution rate relationships. Then, the preliminary tests on geopolymerization using total mine tailings (without binders) will follow.

#### 4.3.1 Dissolution tests and proposed dissolution rate relationships

The alkaline dissolution tests were performed under the condition described in the previous section. The obtained results were then interpreted as dissolution rate, which is defined as:

$$\text{Dissolution rate} = \frac{\text{Mass of Si (or Al) leached in NaOH (or KOH) solution}}{\text{Mass of Si (or Al) in raw mineral powder}} \times 100 \quad [1]$$

In the following, the four dissolution rates considered are:  $\text{Si}_{\text{NaOH}}/\text{Si}_{\text{Raw}}$ ,  $\text{Al}_{\text{NaOH}}/\text{Al}_{\text{Raw}}$ ,  $\text{Si}_{\text{KOH}}/\text{Si}_{\text{Raw}}$  and  $\text{Al}_{\text{KOH}}/\text{Al}_{\text{Raw}}$ ; where  $\text{Al}_{\text{Raw}}$  and  $\text{Si}_{\text{Raw}}$  are the masses of aluminum and silicon in 0.5 g of pure mineral powder, respectively.  $\text{Al}_{\text{MOH}}$  and  $\text{Si}_{\text{MOH}}$  are masses of aluminum and silicon respectively leached from the mineral powder when the alkaline solution used is MOH (where M = Na or K).

Figure 4.3 presents the dissolution rates of all fifteen minerals. The results showed that kaolinite presents the highest dissolution rate; this could justify why, in the literature, it is stipulated that the geopolymerization of kaolinite enriched-aluminosilicate minerals showed good compressive strengths, unlike the geopolymerization of pure aluminosilicate minerals [44]. Moreover, the majority of phyllosilicate minerals were more soluble than tectosilicates and inosilicates, which is not consistent with the statistical analysis results of Xu and Van Deventer [44], who assumed that

tectosilicate minerals are the most soluble aluminosilicate minerals. Kaolinite is followed, in terms of dissolution, by muscovite, chlorite and biotite; the three minerals constitute more than 20% of the mineralogical composition of Abitibian tailings (Figure 4.1). At the same time, quartz, which constitute more than 40% (on mean) of the mineralogical composition of Abitibian tailings (Figure 4.1), showed a significant rate compare to tectosilicate minerals.

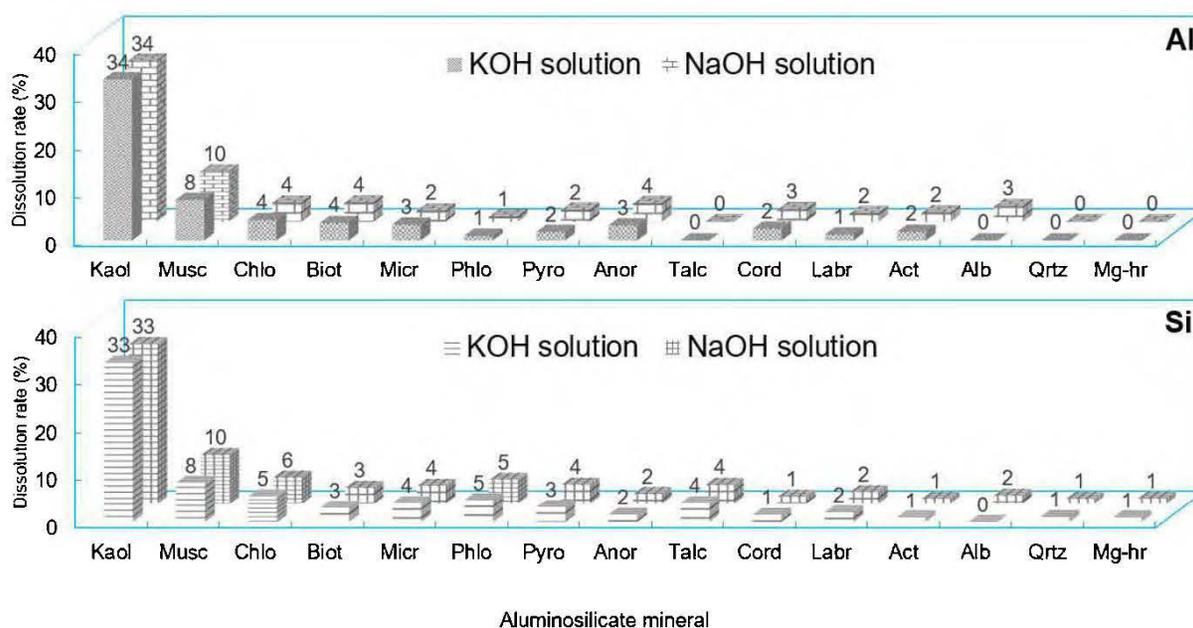


Figure 4.3 The dissolution rates of studied aluminosilicate minerals in NaOH and KOH in terms of Al and Si under the experimental conditions of the study

Kaol: kaolinite, Musc: muscovite, Chlo: chlorite, Biot: biotite, Micr: Microcline, Phlo: phlogopite, Pyro: pyrophyllite, Anor: Anorthite, Labr: labradorite, Cord: cordierite, Act: actinolite, Alb: albite, Qtz: quartz, Mg-hr: Magnesiohornblende.

Overall, the Si release was higher comparing to Al release in terms of concentrations of Si and Al in ppm on leachate (Table 4-2). However, in terms of dissolution rate (defined above), Si and Al are almost similar (Figure 4.4 A and B) and closely correlated (Table 4-4) which means that Si and Al have a synchro-dissolution as previously reported by Xu and Van Deventer [44] and Panagiotopoulou, *et al.* [50]. It can also be seen from Figure 4.4 C and D that, except for albite (the squares on the abscissa axis in Figure 4.4 C and D respectively), the dissolution rate of aluminosilicate minerals in NaOH and KOH are closely similar and correlated (Table 4-4). It

should be mentioned here that, the researchers who worked on the alkaline dissolution of aluminosilicates (e.g. Aldabsheh, *et al.* [52], Xu, *et al.* [82], Panagiotopoulou, *et al.* [50] and Xu and Van Deventer [44]) considered the concentrations of Si and Al (in ppm) released by the materials as studied response but not the dissolution rate (as defined in this study). For these researchers, the dissolution in NaOH are generally higher than that in KOH; which is consistent with our study (Table 4-2).

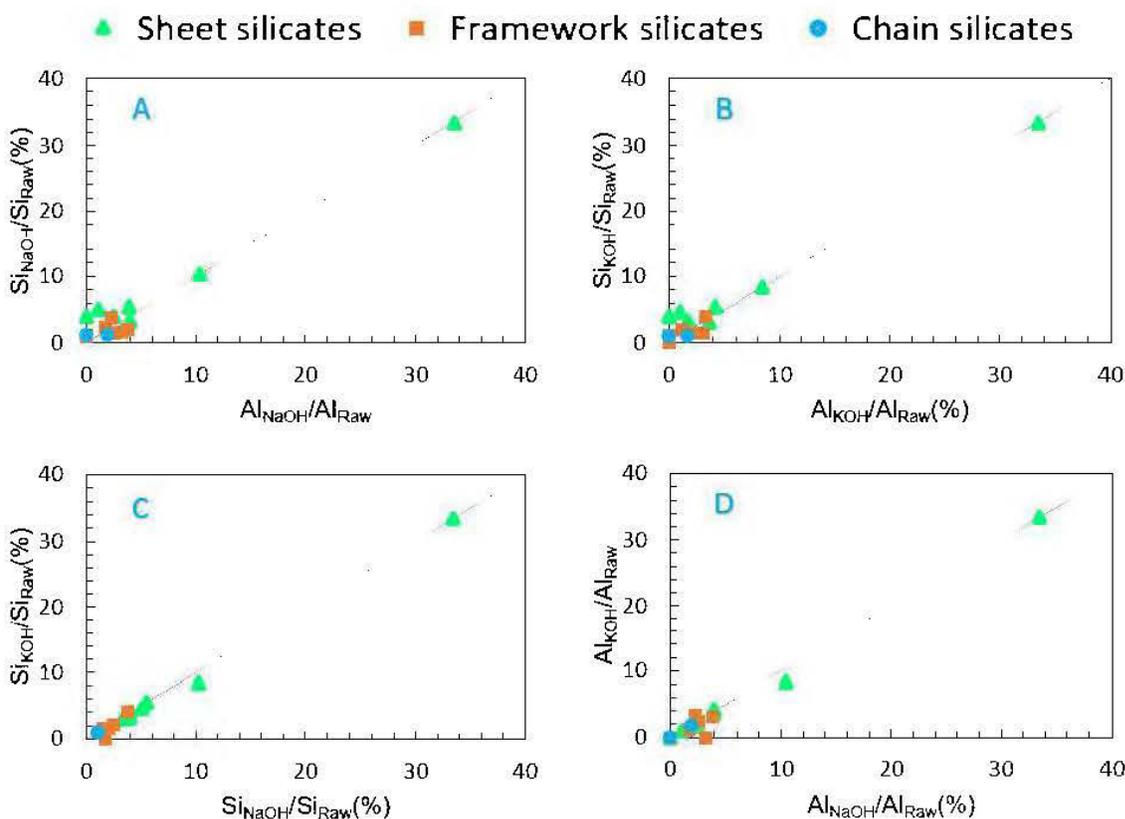


Figure 4.4 Relationships between dissolution rates of the fifteen Al-Si minerals

To find parameters that control the dissolution rate of Al-Si minerals, multiple linear regressions were performed using R software (language and environment for statistical analysis and graphical representation of data) [83]. To do so, a preliminary study of the explanatory variables (Table 4-3 and 4-4) was carried out in order to eliminate the well-correlated ones. It aims to find, as far as possible, the simplest and most optimal (the minimum number of explanatory variables) relationship that expresses the response (alkaline dissolution rate) as a function of the explanatory

variables. Table 4-5 presents the result of this analysis. In all tests, p-value<sup>1</sup> <<< 0.05, therefore, the four studied correlations (Table 4-5) are largely significant: the corresponding correlation coefficients are significantly different from zero. Therefore, physical factors (e.g. hardness, SSA, density) will not be included in the explanatory model of the Al-Si minerals dissolution rate (because the linear model must be explained only by independent variables). After this statistical analysis, the number of explanatory variables is reduced so that there is no longer any correlation between the remaining variables. Then, a linear regression is performed; the statistical model found was dependent on LOI (Loss on ignition) only. However, this single variable is insufficient to explain all the variability of the experimental results (the coefficient of determination value was too low =  $R^2 \llll 1$ ). To solve this problem, the approach adopted was to introduce new variables from the literature and transforming the initial ones.

i. Modified LOI: LOIMOD

$$LOIMOD = 0.006LOI^4 - 0.1307LOI^3 + 0.715LOI^2 - 0.2093LOI + 1.7472 \quad [2]$$

This relationship is obtained by applying a polynomial regression between LOI and the response. It should be recalled that LOI expresses the contribution of volatile substances and trace elements.

ii. The substitution rate of silicon by aluminum in the crystal framework: SA

$$SA(\%) = \frac{Al_2O_3}{SiO_2} \times 100 = 339.41 \times \left(\frac{Al}{Si}\right)_{molar} \quad [3]$$

Variable SA expresses the rate of substitution of Si by Al in crystal network. It has been reported that this rate affects positively the dissolution of feldspars minerals in acidic medium: the dissolution rate increases with the increase in the substitution rate of Si by Al [32, 84]. It is also an important factor in the geopolymer research area by allowing to anticipate the mechanical strength of geopolymer materials. Indeed, in general the geopolymers exhibit significant strengths development when SA value is close to 169.705 (Si/Al  $\approx$  2) [85].

---

<sup>1</sup> for a statistical test, the p-value is the probability value that the null hypothesis is true when it is false.

iii. The Kühl aluminoferric module: AR

$$AR(\%) = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \times 100 = 63.85 \times \left(\frac{Al}{Fe}\right)_{molar} \quad [4]$$

This variable was used by cement manufacturers [86] to control the melting temperature of the rotary kiln. It determined the relationship between the amount of  $Al_2O_3$  and  $Fe_2O_3$ . Statistical analysis revealed that AR is also an important factor in alkaline dissolution of aluminosilicate minerals, but the explanation of its role still not well understood. The modified AR is defined as follows:

$$ARMOD = -2.10^{-13}AR^4 + 3.10^{-9}AR^3 - 10^{-5}AR^2 + 0.0129AR + 1.3783 \quad [5]$$

iv. The alkalinity coefficient: Mb

$$Mb(\%) = \left(\frac{Na+K}{Si+Al}\right)_{molar} \times 100 \quad [6]$$

This variable expresses part of the “intrinsic alkalinity” of a mineral, which is formulated by analogy to the alkalinity coefficient ( $[Ca+Mg]/[Si+Al]$ ) used for evaluating the alkalinity (basicity) of slags. It has been demonstrated also that K and Na in raw materials affect the hydration of Portland cement [87] and dissolution of aluminosilicate minerals in alkaline medium [88].

All the variables involving oxides (SA, ARMOD and Mb) were calculated from the oxides given by the XRF analysis of the mineral powder (Table 4-3).

v. Rate of kinetic energy to pressure energy of crystallisation of minerals: F

$$F(\%) = \frac{K_B \times T}{P \times V_0} * 100 \quad [7]$$

where  $K_B$ : Boltzmann's constant =  $1.38 \times 10^{-23}$  J.  $K^{-1}$ , T ( $^{\circ}K$ ) and P (Pa): average crystallization temperature and pressure of the considered mineral, respectively.  $V_0$  ( $\text{\AA}$ ): volume of the mineral's primitive cell.

In order to optimize the number of meaningful responses, relationships between these responses (*i.e.*:  $Si_{NaOH}/Si_{Raw}$ ,  $Al_{NaOH}/Al_{Raw}$ ,  $Si_{KOH}/Si_{Raw}$  and  $Al_{KOH}/Al_{Raw}$ .) are analyzed. Table 4-4 presents the results of this analysis.

Considering the above correlations (Table 4-4), the rate ( $Si_{NaOH}/Si_{Raw}$ ) will only be presented in the subsequent step. The other variables can be deduced automatically by simple linear regressions.

Table 4-4 Correlations between the four responses (dissolution rates)

Type	Correlation	p-value	95% confidence interval	Estimate Pearson coefficient
Initial variables	SSA - Hardness	$4.32.10^{-5}$	[-0.95, -0.62]	-0.86
	LOI - Hardness	$2.08.10^{-3}$	[-0.90, -0.34]	-0.73
	LOI - SSA	$3.32.10^{-5}$	[+0.63, +0.95]	0.86
	Density - $Fe_2O_3$	$7.85.10^{-3}$	[+0.22, +0.87]	0.66
Responses (Dissolution rates)	$(Si_{NaOH}/Si_{Raw}) - (Al_{NaOH}/Al_{Raw})$	$3.87.10^{-10}$	[0.93, 0.99]	0.98
	$(Si_{KOH}/Si_{Raw}) - (Al_{KOH}/Al_{Raw})$	$8.78.10^{-11}$	[0.95, 0.99]	0.98
	$(Si_{NaOH}/Si_{Raw}) - (Si_{KOH}/Si_{Raw})$	$1.34.10^{-15}$	[0.98, 0.99]	0.99
	$(Al_{NaOH}/Al_{Raw}) - (Al_{KOH}/Al_{Raw})$	$5.11.10^{-13}$	[0.97, 0.99]	0.99

### 4.3.2 Statistical modeling of the dissolution rate $Si_{NaOH}/Si_{Raw}$

The rate of dissolution is obtained after the analysis of the correlations between the explanatory variables and relationships between the four responses (dissolution rates). This rate, in terms of Si in NaOH, is expressed as follows:

$$\frac{Si_{NaOH}}{Si_{raw}} (\%) = \alpha_0 + \alpha_1 \times SA + \alpha_2 \times ARMOD + \alpha_3 \times Mb + \alpha_4 \times LOIMOD + \alpha_5 \times F \quad [8]$$

As it can be seen from Table 4-5, p-value  $\gg 0.05$  in all tests (linear regression hypothesis). Therefore, the hypothesis of linear regression is valid.  $Si_{NaOH}/Si_{Raw}$  model is largely significant (p-value =  $1.22 \times 10^{-09} \lll 0.05$ ) and can explain most of the data's variability ( $R^2_{adjusted} = 0.99$ ). Thus, the rate of dissolution is largely controlled by the chemical composition and the crystallization conditions of the involved minerals (*i.e.* SA, ARMOD, Mb and F). In addition, ARMOD affects negatively the dissolution rate of minerals, while SA, LOIMOD and F affect positively the

dissolution rate (Table 4-5). Noteworthy, LOIMOD and F are the most important variables ( $\alpha_4 = 0.78$   $\alpha_5 = 0.74$ ), which means that the degree of hydration ( $H_2O$  as volatile element expressed by LOI) and the thermal history (crystallisation temperature) of minerals are more important than chemical composition of minerals (Si, Al, Na, K) during dissolution. This observation indicates that the calcination of tailings (especially those mainly containing phyllosilicates such as tailings from the Lapa mine (T\_LP)) is recommended to increase their dissolution rate and thus to promote their geopolymerization provided that the calcination temperature is chosen correctly and that the mine tailings are finely ground materials [89]. The calcination temperatures remain significantly lower than temperatures widely used to produce clinker for cement (<900°C for calcination vs 1450°C for clinker production).

Table 4-5 Summary of  $Si_{NaOH}/Si_{Raw}$  dissolution rate model and linear regression hypothesis

Coefficient	Estimate	Standard error	t-value	p-value
$\alpha_0$	-5.236	0.876	-5.978	$2.08 \cdot 10^{-4}$
$\alpha_1$	0.090	0.014	6.651	$9.36 \cdot 10^{-05}$
$\alpha_2$	-0.033	0.008	-3.932	$3.45 \cdot 10^{-3}$
$\alpha_3$	0.319	0.075	4.243	$2.16 \cdot 10^{-3}$
$\alpha_4$	0.785	0.054	14.573	$1.45 \cdot 10^{-07}$
$\alpha_5$	0.740	0.211	3.500	$6.73 \cdot 10^{-3}$
Residual standard error: 0.798 on 9 degree of freedom (DF)				
Multiple R-squared: 0.9938			Adjusted R-squared: 0.9903	
F-statistic: 287.4 on 5 and 9 DF			p-value: $1.22 \cdot 10^{-09}$	
Linear regression hypothesis				
Type of test			Test	p-value
Autocorrelation			Durbin-Watson	0.44
Normality			Shapiro-Wilk	0.71
Homoscedasticity			Breusch-Pagan	0.78

### 4.3.3 Preliminary results on geopolymer paste backfill tests

The first geopolymer paste backfill tests were carried out on the Lapa mine tailings without any binder addition because of their high aluminosilicate mineral content, mainly phyllosilicates (Figure 4.2). These tests (Figure 4.5) revealed that even at high concentrations of alkali-hydroxides, the compressive strength (UCS) developed was very low compared to mining requirements (at least 1 MPa at 28 days). However, it can be observed in the same Figure 4.5, that the UCS developed after 28 days is generally greatly higher (four times) than that of UCS developed after 14 days.

This indicates that geopolymerization exhibits slow kinetics. The strength observed after 28 days does not increase with the alkali's concentration. Moreover, given the high amount of water contained in GPB (mass\_water/mass\_backfill =25%), the use of high alkali's concentration requires a very high alkali consumption in GPB. Such a proportion would be like the one of ordinary Portland cement (OPC equivalent to general use or type GU Portland cement), or slag-cement used in CPB, which would justify the irrelevance of using alkaline dissolution of aluminosilicate minerals during the geosynthesis of paste backfills. Therefore, geopolymerization of total tailings (without any binder addition) to produce GPB seems not technically and economically feasible; which is in disagreement with the study of Falayi, *et al.* [90]. Consequently, other investigations (not presented in this paper) with lower alkaline concentration and addition of a small amount of more soluble aluminosilicate materials (e.g. fly ashes, slags) were tested. These additional tests were intended to ensure the required strength at short term (28 days) and to give enough time for tailings to react and to enhance the strength in the long terms.

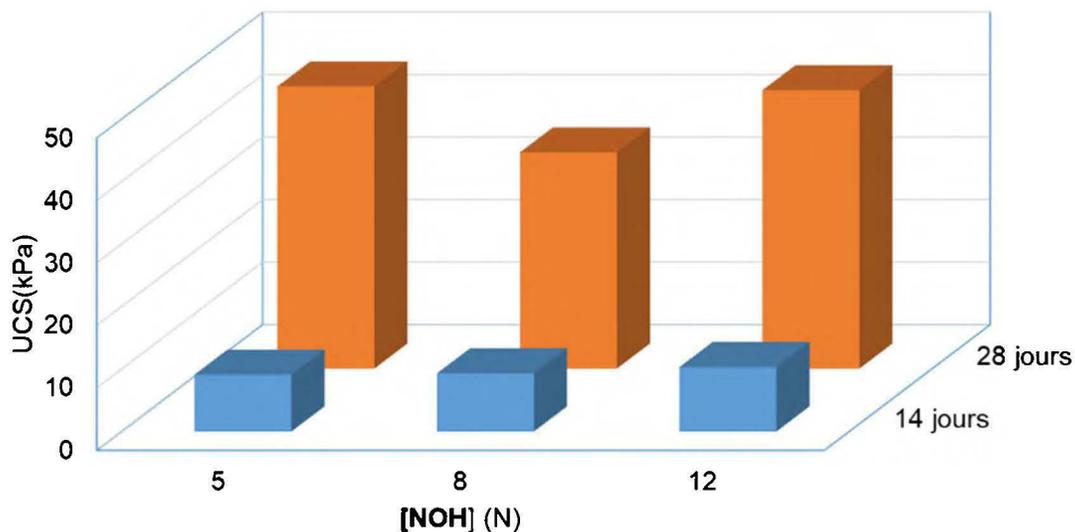


Figure 4.5 UCS results from preliminary tests on geopolymer based total tailings (T\_LP) at 20°C, RH = 95% after short-term curing period (14 and 28 days)

Figure 4.6 presents the UCS results from the tests on geopolymer paste backfill (GPB) based on total un-cemented tailings at 20°C. At long terms (3 months), the main observation are that the

backfill have developed significant strengths even at low alkalinity (comparable to those obtained in the mining operation with cemented paste backfill [65]).

Moreover, from Figure 4.6 it should be emphasized that the strengths developed at 0.5N are higher than those developed at 1N, which suggests the existence of an optimal concentration between 0.5N and 1N, without considering the alkalinity that comes with the tailings. The strength developed when using 1N-NaOH was higher with the Lapa tailings based GPB, while the strength developed when using 0.5-NaOH was higher with the Goldex tailings based GPB and all the UCS are higher compared to the Lapa and Canadian Malartic tailings based GPB. Therefore, based on dissolution results, the differences in strength development can be explained by the differences in the mineralogical composition between the three types of tailings (Figure 4.2) as well as most probably the pore water chemistry that comes with the tailings. From the two figures (Figure 4.5 and 4.6), it can be said that the geopolymerization of total tailings for the synthesis of mine paste backfill seems not feasible in the short term (technically and economically). It is therefore suggested to add a small amount of more soluble aluminosilicates materials (e.g. fly ashes and slags) in order for the backfill to develop the required compressive strength for underground mining operations (future works) and to give more time to the tailings to react and contribute to the long-term strength (Figure 4.6).

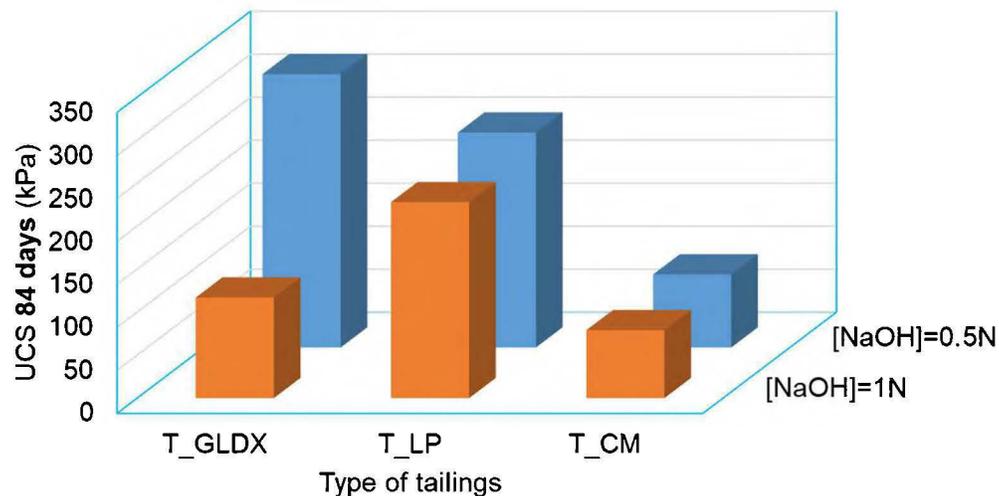


Figure 4.6 UCS results from the tests on GPB based on total un-cemented tailings at 20°C, RH = 95% at long term (84 days)

## 4.4 Conclusions

The aim of the present study was to understand the geopolymerization processes that could happen when using mine tailings for geosynthesis of paste backfills. Thus, alkaline dissolution tests were carried out on pure aluminosilicate minerals, followed by geopolymer backfill tests based on conventional tailings (total tailings without any binder). Results of the alkaline dissolution tests on pure aluminosilicate minerals showed that phyllosilicates (kaolinite, muscovite, chlorite and biotite), representing more than 20% of the Abitibian mine tailings, exhibit the highest dissolution rates. Quartz, the major silicate mineral present in the Abitibian mine tailings, exhibits a non-negligible rate of dissolution and can also contribute to enhance the long-term strength of backfill through geopolymerization. The results obtained also showed that the alkaline dissolution rate of aluminosilicate minerals is largely dependent on their crystal-chemistry: crystallization conditions and chemical composition. Therefore, calcination could be a promising way to increase the solubility of mine tailings and thus promote their geopolymerization to produce mine paste backfill. In particular, for the mines located in the northern Quebec, near hydroelectric dams and away from cement supply centres for CPB. The geosynthesis of paste backfill based on geopolymerization of conventional tailings at 20°C is difficult to achieve with the required conditions (compressive strength at 28 days, costs, handling and underground pipeline transport). Since the kinetics of dissolution of the minerals contained in the mine tailings are too slow, the contribution of tailing's minerals on the compressive strength of backfill geosynthesized from alkaline dissolution seems to be more significant at the long-term. Therefore, enriching mine tailings with more soluble material (*e.g.* mineral additives such as slag and fly ash) could be a good solution to ensure the required strength at short-term curing period.

## Acknowledgements

This research was financially supported through an NSERC Discovery Grant, and the Research Institute in Mining and Environment (RIME) at the Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT). They are also grateful to the Concrete Infrastructure Research Center (CRIB) and the Quebec Research Fund - Nature and Technology (QRFNT) for the fellowship of my internship at the Jean Lamour Institute in Nancy, France. The authors would also like to

sincerely thank their industrial partners, Agnico Eagles Mines Ltd (Lapa mine and Goldex mine, Québec, Canada) and Yamana Gold Inc. and Agnico Eagle Mines Ltd (Canadian Malartic Mine, Québec, Canada) for providing tailings samples.

## References

- [1] T. Belem and M. Benzaazoua, "Design and application of underground mine paste backfill technology," *Geotechnical and Geological Engineering*, vol. 26, no. 2, pp. 147-174, 2008.
- [2] T. Belem and M. Benzaazoua, "An overview on the use of paste backfill technology as a ground support method in cut-and-fill mines," in *Proceedings of the 5th Int. Symp. on Ground support in Mining and Underground Construction. Villaescusa & Potvin (eds.)*, 2004, pp. 28-30.
- [3] F. Hassani and D. Bois, "Economic and technical feasibility for backfill design in Quebec underground mines. Final report 1/2, Canada-Quebec Mineral Development Agreement," *Research and Development in Quebec Mines. Contract No. EADM*, vol. 1992, 1989.
- [4] D. Landriault and W. Lidkea, "Paste fill and high density slurry fill," in *Proceedings of the international congress on mine design, Queens University, Kingston, Ontario, Canada, August, 1993*.
- [5] D. Landriault, "The present state of paste fill in Canadian underground mining," in *97<sup>th</sup> Annual General Meeting of CIM Rock Mechanics and Strata Control*, 1995, pp. 229-238.
- [6] D. Landriault, "Paste backfill mix design for Canadian underground hard rock mining," in *97th Annual General Meeting of CIM. Rock Mechanics and Strata Control Session. Halifax, Nova Scotia, 1995*, pp. 239-238.
- [7] J. Cayouette, "Optimization of the paste backfill plant at Louvicourt mine," *CIM bulletin*, pp. 51-57, 2003.
- [8] D. Landriault, "Paste backfill study for deep mining at Kidd Creek," *CIM bulletin*, pp. 156-161, 2000.
- [9] F. Brackebusch, "Basics of paste backfill systems," in *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences and Geomechanics Abstracts*, 1995, vol. 3, no. 32, p. 122A.

- [10] P. Gauthier, "Valorisation des liants et des rejets industriels dans les remblais miniers," *DESS Thesis, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue Rouyn-Noranda, Canada*, 2004.
- [11] A. Tariq and E. K. Yanful, "A review of binders used in cemented paste tailings for underground and surface disposal practices," *Journal of environmental management*, vol. 131, pp. 138-149, 2013.
- [12] M. Drechsler and A. Graham, "Geopolymers—An Innovative Materials Technology Bringing Resource Sustainability to Construction and Mining Industries," in *Institute of Quarrying Australia, Annual Conference*, 2005.
- [13] J. Davidovits, "The need to create a new technical language for the transfer of basic scientific information," *Transfer and Exploitation of Scientific and Technical Information, EUR*, vol. 7716, pp. 316-320, 1982.
- [14] J. Davidovits, "Chimie des géopolymères. Introduction," (in fre), *Techniques de l'ingénieur Surfaces et structures fonctionnelles*, Article de base documentaire vol. base documentaire : TIB534DUO, no. ref. article : n3300, 2014.
- [15] J. Davidovits, "Geopolymers: inorganic polymeric new materials," *Journal of Thermal Analysis and calorimetry*, vol. 37, no. 8, pp. 1633-1656, 1991.
- [16] J. L. Provis and J. S. J. Van Deventer, *Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications*. Elsevier, 2009.
- [17] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Applications*. 2015, p. 623.
- [18] T. Glasby, J. Day, R. Genrich, and J. Aldred, "EFC geopolymer concrete aircraft pavements at Brisbane West Wellcamp Airport," *Concrete*, vol. 2015, pp. 1-9, 2015.
- [19] R. Bligh and T. Glasby, "Development of geopolymer precast floor panels for the Global Change Institute at University of Queensland," in *Proceedings Concrete Institute of Australia Biennial Conference, Concrete*, 2013.
- [20] B. C. McLellan, R. P. Williams, J. Lay, A. Van Riessen, and G. D. Corder, "Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement," *Journal of cleaner production*, vol. 19, no. 9-10, pp. 1080-1090, 2011.

- [21] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. J. van Deventer, "The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'," *Cement and Concrete Research*, vol. 37, no. 12, pp. 1590-1597, 12// 2007.
- [22] L. K. Turner and F. G. Collins, "Carbon dioxide equivalent (CO<sub>2</sub>-e) emissions: A comparison between geopolimer and OPC cement concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 43, pp. 125-130, 2013.
- [23] G. Habert and C. Ouellet-Plamondon, "Recent update on the environmental impact of geopolymers," *RILEM technical Letters*, vol. 1, pp. 17-23, 2016.
- [24] CEES, "SOLUBLE SILICATES, Chemical, toxicological, ecological and legal aspects of production, transport, handling and application," Centre Européen d'Etudes des silicates2013, Available: [www.cees-silicates.eu](http://www.cees-silicates.eu)
- [25] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, and J. Sanz, "The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 91, no. 1-3, pp. 111-119, 4/15/ 2006.
- [26] S. Kumar, R. Kumar, T. Alex, A. Bandopadhyay, and S. Mehrotra, "Effect of mechanically activated fly ash on the properties of geopolimer cement," in *Proceedings of the 4th World Congress on Geopolymer*, 2005, pp. 113-116.
- [27] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, and J. Van Deventer, "Geopolymer technology: the current state of the art," *Journal of Materials Science*, vol. 42, no. 9, pp. 2917-2933, 2007.
- [28] A. Bauer and G. Berger, "Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35° and 80°C," *Applied Geochemistry*, vol. 13, no. 7, pp. 905-916, 9// 1998.
- [29] A. Bauer, B. Velde, and G. Berger, "Kaolinite transformation in high molar KOH solutions," *Applied Geochemistry*, vol. 13, no. 5, pp. 619-629, 7// 1998.
- [30] J. Cama, J. Ganor, C. Ayora, and C. A. Lasaga, "Smectite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 64, no. 15, pp. 2701-2717, 8// 2000.
- [31] S. A. Carroll and J. V. Walther, "Kaolinite dissolution at 25 degrees, 60 degrees, and 80 degrees C," *American Journal of Science*, vol. 290, no. 7, pp. 797-810, 1990.
- [32] W. H. Casey, H. R. Westrich, and G. R. Holdren, "Dissolution rates of plagioclase at pH= 2 and 3," *American Mineralogist;(United States)*, vol. 76, 1991.

- [33] L. Chou and R. Wollast, "Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite," *American Journal of Science*, vol. 285, no. 10, pp. 963-993, 1985.
- [34] W. A. House and D. R. Orr, "Investigation of the pH dependence of the kinetics of quartz dissolution at 25 C," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 88, no. 2, pp. 233-241, 1992.
- [35] F. J. Huertas, L. Chou, and R. Wollast, "Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part 1. Surface speciation," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 62, no. 3, pp. 417-431, 1998.
- [36] F. J. Huertas, L. Chou, and R. Wollast, "Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure Part II: Kinetic study," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 63, no. 19, pp. 3261-3275, 1999.
- [37] K. G. Knauss, "Muscovite dissolution kinetics as a function of pH and time at 70 C," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 53, no. 7, pp. 1493-1501, 1989.
- [38] K. G. Knauss and T. J. Wolery, "The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70 C," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 52, no. 1, pp. 43-53, 1988.
- [39] H. A. Gasteiger, W. J. Frederick, and R. C. Streisel, "Solubility of aluminosilicates in alkaline solutions and a thermodynamic equilibrium model," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 31, no. 4, pp. 1183-1190, 1992.
- [40] R. G. Breuer, L. R. Barsotti, and A. C. Kelly, "Extractive Metallurgy of Aluminum," *I. Alumina; Interscience: New York*, p. p 163, 1963.
- [41] P. Ulmgren, "Consequences of Build-Up of Non-Process Chemical Elements in Closed Kraft Recovery Cycles-Aluminosilicate Scaling.," *CPPA Trans. 1982,8 (2), TR27.*, vol. 8, p. TR27, 1982.
- [42] J. Van Jaarsveld, G. Lukey, J. Van Deventer, and A. Graham, "The stabilisation of mine tailings by reactive geopolymerisation," *Publications of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy*, vol. 5, no. 2000, pp. 363-371, 2000.
- [43] J. Davidovits, M. Davidovits, and N. Davidovits, "Process for obtaining a geopolymeric alumino-silicate and products thus obtained," ed: Google Patents, 1994.
- [44] H. Xu and J. S. J. Van Deventer, "The geopolymerisation of alumino-silicate minerals," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 59, no. 3, pp. 247-266, 6// 2000.

- [45] C. Chen, W. Gong, W. Lutze, I. L. Pegg, and J. Zhai, "Kinetics of fly ash leaching in strongly alkaline solutions," *Journal of Materials Science*, vol. 46, no. 3, pp. 590-597, 2011.
- [46] N. Granizo, A. Palomo, and A. Fernandez-Jiménez, "Effect of temperature and alkaline concentration on metakaolin leaching kinetics," *Ceramics International*, vol. 40, no. 7, Part A, pp. 8975-8985, 8// 2014.
- [47] A. Hajimohammadi and J. S. J. van Deventer, "Dissolution behaviour of source materials for synthesis of geopolymer binders: A kinetic approach," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 153, pp. 80-86, 8/10/ 2016.
- [48] T. Hanzlicek and M. Steinerova-Vondrakova, "Investigation of dissolution of aluminosilicates in aqueous alkaline solution under laboratory conditions," *Ceramics*, vol. 46, no. 3, pp. 97-103, 2002.
- [49] A. Mikuni, R. Komatsu, and K. Ikeda, "Dissolution properties of some fly ash fillers applying to geopolymeric materials in alkali solution," *Journal of materials science*, vol. 42, no. 9, pp. 2953-2957, 2007.
- [50] C. Panagiotopoulou, E. Kontori, T. Perraki, and G. Kakali, "Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media," *Journal of Materials Science*, vol. 42, no. 9, pp. 2967-2973, 2007.
- [51] J. Phair and J. Van Deventer, "Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers," *Minerals Engineering*, vol. 14, no. 3, pp. 289-304, 2001.
- [52] I. Aldabsheh, H. Khoury, J. Wastiels, and H. Rahier, "Dissolution behavior of Jordanian clay-rich materials in alkaline solutions for alkali activation purpose. Part I," *Applied Clay Science*, vol. 115, pp. 238-247, 2015.
- [53] H. Xu, J. Van Deventer, S. Roszak, and J. Leszczynski, "Ab initio study of dissolution reactions of five-membered aluminosilicate framework rings," *International journal of quantum chemistry*, vol. 96, no. 4, pp. 365-373, 2004.
- [54] K. Sagoe-Crentsil and L. Weng, "Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio systems," *Journal of materials science*, vol. 42, no. 9, pp. 3007-3014, 2007.

- [55] L. Weng and K. Sagoe-Crentsil, "Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I—Low Si/Al ratio systems," *Journal of Materials Science*, vol. 42, no. 9, pp. 2997-3006, 2007.
- [56] F. K. Crundwell, "The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part I—A new theory of non-oxidation dissolution," *Hydrometallurgy*, vol. 149, pp. 252-264, 2014.
- [57] C. K. Yip, G. C. Lukey, J. L. Provis, and J. S. van Deventer, "Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation," *Cement and Concrete Research*, vol. 38, no. 4, pp. 554-564, 2008.
- [58] J. Kiventerä, L. Golek, J. Yliniemi, V. Ferreira, J. Deja, and M. Illikainen, "Utilization of sulphidic tailings from gold mine as a raw material in geopolymerization," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 149, pp. 104-110, 4/10/ 2016.
- [59] S. Ahmari and L. Zhang, "Production of eco-friendly bricks from copper mine tailings through geopolymerization," *Construction and Building Materials*, vol. 29, pp. 323-331, 2012/04/01/ 2012.
- [60] F. Cihangir, B. Ercikdi, A. Kesimal, A. Turan, and H. Deveci, "Utilisation of alkali-activated blast furnace slag in paste backfill of high-sulphide mill tailings: Effect of binder type and dosage," *Minerals Engineering*, vol. 30, pp. 33-43, 4// 2012.
- [61] M. Song, L. Jiaping, J. Qian, L. Jianzhong, and S. Liang, "Experimental Study on Utilization of Quartz Mill Tailings as a Filler to Prepare Geopolymer," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 37, no. 5, pp. 311-322, 2016.
- [62] F. Yang, "Geopolymerization of Copper Mine Tailings," ed: The University of Arizona.
- [63] L. Zhang, S. Ahmari, and J. Zhang, "Synthesis and characterization of fly ash modified mine tailings-based geopolymers," *Construction and Building Materials*, vol. 25, no. 9, pp. 3773-3781, 9// 2011.
- [64] S. H. Kosmatka, B. Kerkhoff, W. Panarese, N. MacLeod, and R. McGrath, *Dosage et contrôle des mélanges de béton : Manuel d'applications, méthodes et matériaux* 8ÈME ÉDITION ed. Ottawa, Ontario, Canada 2011, p. 421.
- [65] D. Stone, "The optimization of mix designs for cemented rockfill," in *Minefill*, 1993, vol. 93, pp. 249-253.

- [66] M. Hocq *et al.*, *Géologie du Québec*. Sainte-Foy, Québec: MERN Publications du Québec, 1994, pp. viii, 154 p.
- [67] A. Simard, A. Gobeil, P. Verpaelst, M. Rive, S. Lacroix, and D. Racicot, "Relationship between mineral deposits and geologic domains of the Abitibi volcano-plutonic belt of Northwestern Quebec," *The northwestern Québec polymetallic belt. Edited by Rive M., Verpaelst P., Gagnon Y., Lulin JM, Riverin G., Simard A.. Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Special*, vol. 43, pp. 1-16, 1990.
- [68] D. W. Blowes, J. L. Jambor, and J. D. Scott, "The geochemistry of mine-waste pore affected by the combined disposal of natrojarosite and base-metal sulphide tailings at Kidd Creek, Timmins, Ontario," *Canadian Geotechnical Journal*, vol. 31, no. 4, pp. 502-512, 1994.
- [69] B. Bussiere, "Colloquium 2004: Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposal approaches," *Canadian Geotechnical Journal*, vol. 44, no. 9, pp. 1019-1052, 2007.
- [70] I. Demers, "Performance d'une barrière à l'oxygène constituée de résidus miniers faiblement sulfureux pour contrôler la production de drainage minier acide," Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, 2008.
- [71] I. Hane, "Caractérisation en laboratoire des remblais en pâte cimentés avec ajout de granulats (stériles concassés)," Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, 2015.
- [72] K. Kalonji, "Étude des propriétés rhéologiques et du transport du remblai cimenté en pâte en conditions nordiques," Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, 2016.
- [73] M. Ouangrawa, J. Molson, M. Aubertin, B. Bussière, and G. J. Zagury, "Reactive transport modelling of mine tailings columns with capillarity-induced high water saturation for preventing sulfide oxidation," *Applied Geochemistry*, vol. 24, no. 7, pp. 1312-1323, 7// 2009.
- [74] T. Pabst, "Etude expérimentale et numérique du comportement hydro-géochimique de recouvrements placés sur des résidus sulfureux partiellement oxydés," École Polytechnique de Montréal, 2011.
- [75] B. Plante, B. Bussière, and M. Benzaazoua, "Static tests response on 5 Canadian hard rock mine tailings with low net acid-generating potentials," *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 114, pp. 57-69, 2012.

- [76] M. Benzaazoua, B. Bussière, I. Demers, M. Aubertin, É. Fried, and A. Blier, "Integrated mine tailings management by combining environmental desulphurization and cemented paste backfill: Application to mine Doyon, Quebec, Canada," *Minerals Engineering*, vol. 21, no. 4, pp. 330-340, 2008/03/01/ 2008.
- [77] *Standart test methods for specific gravity of soil solids by water pycnometer*, 2012.
- [78] E. H. Nickel, *Mineral reference manual*. Springer Science & Business Media, 1991.
- [79] J.-F. Beaux, B. Platevoet, and J.-F. Fogelgesang, *Atlas de pétrologie* Paris: Dunod, 2012.
- [80] A. Elghali, M. Benzaazoua, H. Bouzahzah, B. Bussière, and H. Villarraga-Gómez, "Determination of the available acid-generating potential of waste rock, part I: Mineralogical approach," *Applied Geochemistry*, vol. 99, pp. 31-41, 2018/12/01/ 2018.
- [81] A. Elghali, M. Benzaazoua, B. Bussière, and H. Bouzahzah, "Determination of the available acid-generating potential of waste rock, part II: Waste management involvement," *Applied Geochemistry*, vol. 100, pp. 316-325, 2019/01/01/ 2019.
- [82] H. Xu, Q. Li, L. Shen, W. Wang, and J. Zhai, "Synthesis of thermostable geopolymer from circulating fluidized bed combustion (CFBC) bottom ashes," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 175, no. 1, pp. 198-204, 2010.
- [83] R Core Team. (2018). *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing. Available: <https://www.R-project.org/>
- [84] F. K. Crundwell, "The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part II Application of a new theory to silicates, aluminosilicates and quartz," *Hydrometallurgy*, vol. 149, no. Supplement C, pp. 265-275, 2014/10/01/ 2014.
- [85] P. Duxson, S. W. Mallicoat, G. C. Lukey, W. M. Kriven, and J. S. J. van Deventer, "The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 292, no. 1, pp. 8-20, 1/5/ 2007.
- [86] B.-J. R. M. Bisulandu and F. Marias, "Modélisation de la chimie du clinker et de l'ingénierie du processus de fabrication du ciment: Etat de l'art," *International Journal of Innovation and Applied Studies*, vol. 25, no. 2, p. 528, 2019.

- [87] I. Jawed and J. Skalny, "Alkalies in cement: A review: II. Effects of alkalies on hydration and performance of Portland cement," *Cement and Concrete Research*, vol. 8, no. 1, pp. 37-51, 1978/01/01/ 1978.
- [88] H. Xu and J. S. J. van Deventer, "The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 216, no. 1, pp. 27-44, 2003/04/15/ 2003.
- [89] J. Bednárek *et al.*, "Reactivity of meta-talc in sodium hydroxide medium," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, vol. 379, no. 1, p. 012003: IOP Publishing.
- [90] T. Falayi, F. Ntuli, and F. Okonta, "Synthesis of a Paste Backfill Geopolymer Using Pure Acidic Gold Mine Tailings," *The Journal of Solid Waste Technology and Management*, vol. 44, no. 4, pp. 311-320, 2018.

## CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE : FORMULATION DE REMBLAIS MINIERS EN PÂTE GÉOPOLYMÈRES

Ce chapitre est constitué de cinq principales sections. La première présente les résultats de la caractérisation des matériaux de base utilisés dans les mélanges de remblais (ingrédients). La deuxième présente les résultats des essais sur les remblais à base des résidus miniers conventionnels enrichis avec les minéraux les plus solubles parmi ceux étudiés au Chapitre 4. La troisième présente les résultats des essais sur le remblai de référence, c'est-à-dire à base du liant de référence 20GU/80GGBFS. La quatrième présente les résultats des essais sur les remblais géopolymères. Enfin, la cinquième présente une brève analyse économique comparative d'une recette à base du liant de référence d'une part, et d'une recette géopolymère d'autre part. À noter que les deux types de recettes de remblai ont permis le développement d'une résistance en compression uni-axiale de 1 MPa après 28 jours de temps de cure.

Les plans d'expériences Taguchi proposés dans le cadre de cette étude étaient des plans statiques (pas de facteurs de signal : temps de cure, type de résidus, type d'eau de mélange, énergie de mélange, etc.). Les facteurs de bruit (composition des résidus, chimie de l'eau de mélange, temps de malaxage, énergie de mélange, etc.) étaient aussi fixés. Par conséquent, la réponse étudiée était la moyenne de la réponse qui est la résistance mécanique (pas de ratio Signal/Bruit). Certains détails sur la méthode de Taguchi ont été rapporté dans l'ANNEXE B, toutefois, pour bien comprendre cette méthode, le lecteur est invité à se référer à Pillet (2001).

Les modèles de régression linéaire présentés dans ce chapitre concernent uniquement la résistance en compression uni-axiale des remblais à 28 jours de cure (UCS28j). Les informations fournies concernant l'UCS7j sont seulement complémentaires pour la compréhension. L'établissement des deux modèles a été effectué à l'aide de changements des variables initiaux (en général). La théorie de la régression linéaire et les commandes du logiciel R pour appliquer cette méthode ne sont pas présentées ici afin d'alléger le rapport. Le lecteur, pourrait toutefois, se référer à Chesneau (2017).

### 5.1 Caractérisation des matériaux utilisés (ingrédients)

Les caractérisations réalisées sur les matériaux utilisés (ingrédients) sont : physique (surface spécifique, densité relative, distribution granulométrique), chimique (par XRF) et minéralogique

(voir ANNEXE A). Le Tableau 5-1 montre que les matériaux utilisés sont composés principalement de silice ( $\text{SiO}_2$ ) et d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) avec des proportions variables de métaux alcalins et de fer. Les matériaux présentent généralement une granulométrie semi-étalée ( $5 < \text{Cu} < 20$ ) bien qu'ils soient largement différents en termes de finesse. La kaolinite offre une plus grande surface spécifique par rapport aux autres matériaux.

Tableau 5-1 Caractéristiques physique et chimique des matériaux utilisés

Matériaux	Résidus	Ciment et ajouts minéraux			Minéraux		
	T_GLDX	GU	GGBFS	FA_F	Kaolinite#2	Muscovite#2	
Oxydes majeurs (%)	SiO <sub>2</sub>	60,50	19,2	37,7	56,7	50,4	45,1
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,10	4,9	9,64	23,6	29,4	30,5
	CaO	5,26	61,7	37,9	9,36	0,27	0,28
	K <sub>2</sub> O	0,58	0,78	0,52	0,94	1,94	10,2
	Na <sub>2</sub> O	5,83	0,31	0,38	2,51	0,5	0,63
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,12	3,81	0,47	3,82	3,72	3,68
	MgO	2,58	2,55	10,7	1,07	0,67	2,62
	LOI (%)	4,24	2,26	-0,15	0,84	12,5	5,43
	Gs (g/ml)	2,72	3,17	2,87	2,04	2,65	2,78
	S.S.A. BET (m <sup>2</sup> /g)	1,49	1,38	3,45	2,02	31,85	13,7
Granulométrie	D <sub>10</sub>	3,96	3,11	2,16	2,74	1,65	3,95
	D <sub>20</sub>	9,05	5,10	4,10	5,15	3,14	8,45
	D <sub>30</sub>	17,20	7,11	6,33	8,48	5,35	14,98
	D <sub>40</sub>	29,49	9,41	8,91	13,56	8,53	24,00
	D <sub>50</sub>	46,99	12,22	11,89	20,93	12,94	35,18
	D <sub>60</sub>	71,02	15,83	15,47	31,20	19,02	48,09
	D <sub>70</sub>	102,77	20,69	19,96	46,11	27,46	62,98
	D <sub>80</sub>	143,84	27,67	25,96	69,86	39,78	81,81
	D <sub>90</sub>	204,52	39,40	36,09	117,03	63,10	110,68
	Cu = D <sub>60</sub> /D <sub>10</sub>	17,95	5,09	7,16	11,37	11,50	12,18
Cc = D <sub>30</sub> <sup>2</sup> /(D <sub>60</sub> *D <sub>10</sub> )	1,05	1,03	1,20	0,84	0,91	1,18	

## 5.2 Enrichissement des résidus par les minéraux sélectionnés

D'après les tests de dissolution réalisés et présentés dans le Chapitre 4, les minéraux ayant présentés les taux de dissolution les plus élevés parmi ceux étudiés étaient la kaolinite en premier rang et la muscovite en deuxième rang. Ainsi, l'effet de l'enrichissement des résidus miniers sur l'UCS a été

testé au travers de ces deux minéraux. La Figure 5.1 montre que l'ajout de ces deux minéraux a un impact négatif sur l'UCS7j (UCS après 7 jours de cure). Dans la suite de cette étude, aucun autre minéral n'a été ajouté. Les résidus miniers ont été utilisés dans leur état initial sans enrichissement. Le remblai géopolymère a alors été formulé par des ajouts minéraux classiques qui sont plus solubles : GGBFS (slag) et FA\_F (*fly ash* de type F). Les tests ont également été limités à l'UCS7j, car c'est la résistance à court terme qui était recherchée par l'enrichissement.

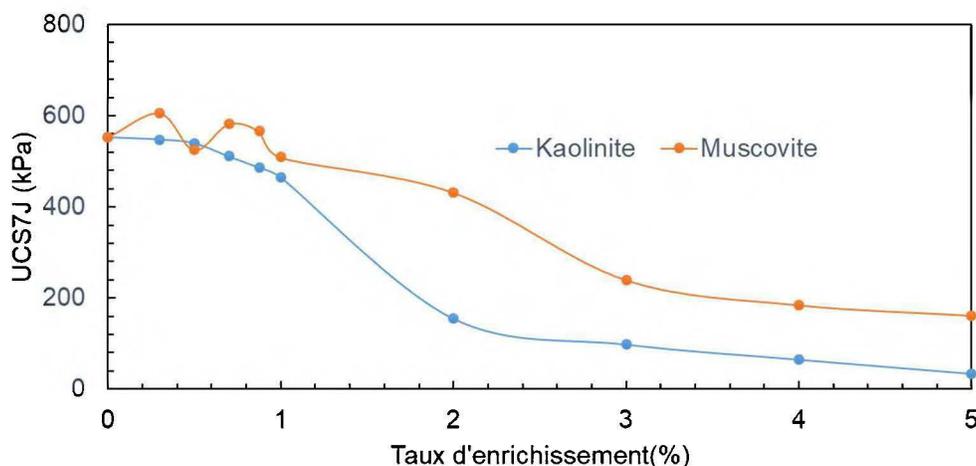


Figure 5.1 Effet de l'enrichissement des résidus miniers par la kaolinite et la muscovite sur l'UCS7j des remblais géopolymères à  $B_w$  (75GGBFS/25FA\_F) = 3.5%; [NaOH] = 0.75N, T = 20°C

### 5.3 Formulation du remblai en pâte de référence par Taguchi

Le Tableau 5-2 présente le plan d'expériences  $L_9(3^2)$  de Taguchi sur le remblai de référence à base de résidus de la mine Goldex (T\_GLDX). Les facteurs étudiés sont la température T et le ratio de liant  $B_w$ . Rappelons ici que le remblai de référence est un remblai en pâte à base de liant composé 20%GU/80%GGBFS (dit liant de référence).

Pour pouvoir classer les effets principaux des facteurs étudiés selon l'ordre d'importance, le rang de chaque facteur a été utilisé. Ce rang est le classement croissant (à partir de 1) des facteurs selon l'ordre décroissant de leur Delta correspondant. Delta, étant la différence entre la moyenne

caractéristique maximale et minimale pour un facteur Le résultat de cette analyse du plan  $L_9(3^2)$  est résumée dans le Tableau 5-2.

Tableau 5-2 Plan d'expérience  $L_9(3^2)$  de Taguchi pour le remblai de référence

N°	T (°C)	B <sub>w</sub> (%)	UCS7j (kPa)	Écart type7j (KPa)	UCS28j (KPa)	Écart type28j (KPa)
L9_1	20	2	84	13	228	10
L9_2	20	4,5	877	21	1394	2
L9_3	20	7	1585	1	2634	22
L9_4	30	2	168	13	368	13
L9_5	30	4,5	1224	4	1773	45
L9_6	30	7	2048	9	3492	65
L9_7	40	2	412	9	529	18
L9_8	40	4,5	1547	38	1928	24
L9_9	40	7	2977	23	3859	88

Tableau 5-3 L'ordre d'influence des facteurs sur UCS<sub>réf</sub>

Niveau	UCS7j		UCS28j	
	T(°C)	B <sub>w</sub> (%)	T(°C)	B <sub>w</sub> (%)
<b>1</b>	848,5	221,0	1418,9	375,1
<b>2</b>	1146,5	1216,1	1877,7	1698,4
<b>3</b>	1645,6	2203,4	2105,3	3328,5
<b>Delta</b>	797,0	1982,4	686,4	2953,4
<b>Rang</b>	2	1	2	1

Il montre que l'effet du ratio de liant (B<sub>w</sub>) est plus important que l'effet de la température (T) sur les deux réponses UCS7j et UCS28j. En effet, on peut voir dans le Tableau 5-3 que B<sub>w</sub> a le rang 1 alors que T a le rang 2. On peut aussi constater graphiquement, à partir de la Figure 5.2, que l'effet de B<sub>w</sub> varie linéairement avec une pente assez importante (l'angle par rapport à l'horizontale vaut à peu près 45°) alors que l'effet de T varie légèrement d'une façon non linéaire (avec un angle moyen par rapport à l'horizontale vaut à peu près 10°). La ligne horizontale en pointillé désigne la moyenne générale des neuf essais du plan de Taguchi  $L_9(3^2)$ .

Afin de mieux exploiter les résultats du plan d'expériences  $L_9(3^2)$ , un modèle de régression linéaire multiple (désigné par M<sub>1</sub>) a été proposé. Le modèle traduit la variation de UCS28j<sub>réf</sub> en fonction de T et B<sub>w</sub> dans le domaine [293.15K, 313.15K] pour T et [1,96, 6,57] pour B<sub>w</sub>. La raison du choix de

UCS28j vient du fait que les exigences de remblais sont définies en termes de cette résistance (i.e. 1MPa au moins à 28 jours de cure).

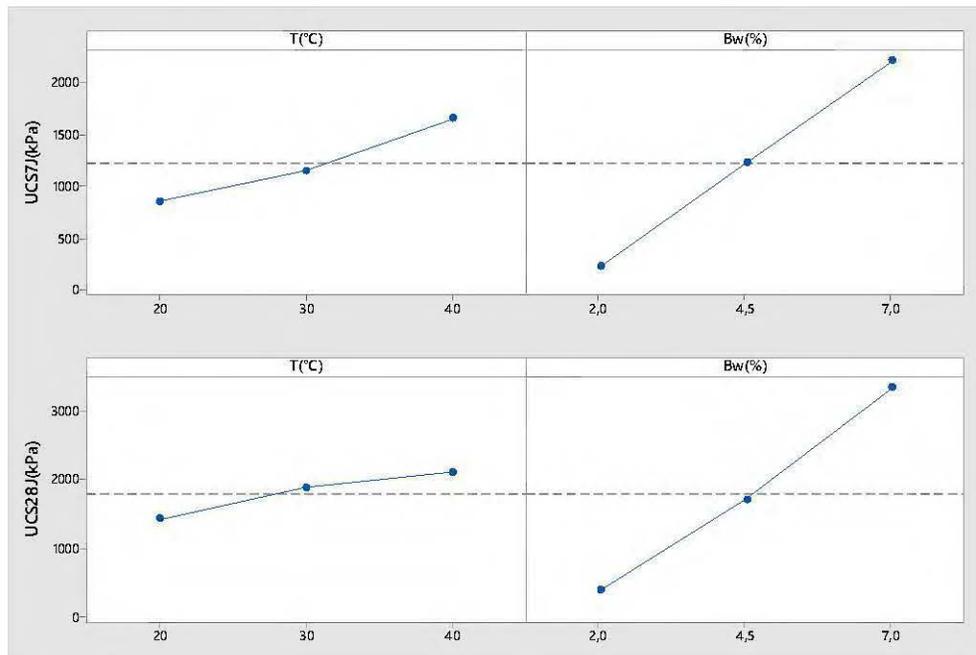


Figure 5.2 Diagramme des effets principaux de  $L_9(3^2)$  pour le remblai de référence

### 5.3.1 Expression du premier modèle linéaire multiple $M_1$

Selon la méthode Taguchi, la réponse est la somme des effets principaux et les interactions d'ordre 1; les interactions d'ordre supérieurs sont supposés nulles (Pillet, 2001). Ainsi, la réponse ( $UCS28j_{réf}$  dans ce cas) est donnée par :

$$UCS28j_{réf} = \alpha_0 + \alpha_1 U + \alpha_2 V + \alpha_{12} UV \quad (M_1) \quad 5-1$$

Dans la suite du rapport l'équation ci-dessus sera appelé modèle (M1).

$$U = 100 \times \exp(-T_0/T) \quad 5-2$$

$$T(^{\circ}K) = \theta(^{\circ}C) + 273,15 \quad 5-3$$

$$T_0 = 293,15 \text{ } ^{\circ}K \text{ (} 20^{\circ}C \text{)} \quad 5-4$$

$$V = B_w$$

5-5

### 5.3.2 Signification statistique du premier modèle de régression linéaire multiple M1

Tableau 5-4 Signification du modèle M1

Coefficient	Valeur	Erreur standard	Valeur de t	Valeur de p
$\alpha_0$	1440.19	4707.97	0.306	0.77
$\alpha_1$	-60.46	123.85	-0.488	0.65
$\alpha_2$	-2335.01	952.78	-2.451	0.05
$\alpha_{12}$	76.99	25.06	3.072	0.02
Erreur standard résiduelle = 150.4 sur 5 degrés de liberté (ddl)				
Coefficient de détermination $R^2 = 0,992$			$R^2$ ajusté = 0,9872	
Coefficient de Fisher $F = 206.4$ sur 3 et 5 ddl			Valeur de p	$1,167 \times 10^{-5}$

Le Tableau 5-4 montre que le modèle M1 est très significatif (valeur de  $p = 1,167 \times 10^{-5} < 0,05$ ), et il explique la majorité de la variabilité ( $R_{aj}^2 = 0,9872$ ).

### 5.3.3 Tests des hypothèses d'application de la régression linéaire pour M1

La régression linéaire multiple est une régression mathématique permettant de décrire la résistance mécanique à la compression simple (dans notre cas) en fonction de variables indépendantes : le ratio du liant et la température de cure. Cette méthode s'appuie sur certaines hypothèses mathématiques pour pouvoir l'appliquer. Parmi ces hypothèses, on cite les fondamentales :

- Autocorrélation : cette hypothèse traduit l'indépendance des termes d'erreur dans le modèle linéaire. On peut la vérifier à l'aide de l'un des tests de Ljung-Box ou de Durbin-Watson.
- Normalité : traduit le fait que les termes d'erreurs suivent une loi normale centrée réduite. Elle peut être vérifiée à l'aide du test de Shapiro-Wilk.
- Homoscédasticité : traduit la constance de variance des termes d'erreurs de la régression linéaire. Elle peut être vérifiée à l'aide du test de Breusch-Pagan.

L'explication de la méthode de régression linéaire et ses hypothèses ainsi que sa mise en œuvre par le logiciel R nécessitent beaucoup de notions préliminaires et sort du cadre de ce projet. Le lecteur est vivement invité à consulter Chesneau (2017) où ce sujet est très bien expliqué.

Le Tableau 5-5 présente le résultat des tests sur les trois hypothèses fondamentales pour l'application de la régression linéaire multiple: autocorrélation (indépendance des résidus), normalité (normalité des résidus), homoscedasticité (la variance des erreurs stochastiques est la même pour chaque observation). On peut remarquer que pour tous les tests, la valeur de p est supérieure à 0,05 (seuil de signification à 95%), donc les hypothèses sont valides.

Tableau 5-5 Vérification des hypothèses de régression linéaire pour M1

Type de test	Test	Valeur de p
Autocorrélation	Ljung-Box	0,79
	Durbin-Watson	0,36
Normalité	Shapiro-Wilk	0,90
Homoscedasticité	Breusch-Pagan	0,57

### 5.3.4 Validation du premier modèle de régression linéaire multiple M1

Dans le cas du remblai de référence, deux essais de confirmation ont été réalisés. Le Tableau 5-6 présente le résultat de ces essais. Les écarts entre les valeurs calculées et mesurées étaient de -2,6 et 4,3% respectivement pour les essais 1 et 2. Étant donné la grande variabilité concernant les résistances des remblais miniers, ces écarts peuvent être considérés acceptables et par conséquent, le modèle peut être considéré valide dans le domaine [293.15K, 313.15K] pour T et [1,96; 6,57] pour B<sub>w</sub> et avec les caractéristiques des résidus de la mine Goldex. Il est à noter cependant qu'il n'est pas garanti que le modèle prédirait correctement les résistances pour un remblai de référence préparé avec d'autres types de résidus miniers.

Tableau 5-6 Essais de validation du premier modèle de régression linéaire multiple M1

N°	Facteurs		UCS28j mesurée	UCS28j calculée	Écart (%)
	T (°C)	B <sub>w</sub> (%)			
1	20	6	2258,40	2200	-2,6
2	30	5	2197,85	2103	-4,3

## 5.4 Remblais en pâte géopolymère

Le Tableau 5-9 présente le plan d'expériences L<sub>27</sub>(3<sup>3</sup>) de Taguchi (à différent ratio GGBFS/FA\_F) sur le remblai géopolymère à base de résidus de la mine Goldex (T\_GLDX). En réalité, il s'agit d'un plan dit complet à 81 expériences de 4 facteurs à 3 niveaux (Tableau 5-7). Les quatre facteurs

étudiés sont : le rapport GGBFS/FA\_F, la température de cure T, la concentration en [NaOH] et le ratio de liant B<sub>w</sub>.

Tableau 5-7 Niveaux des facteurs étudiés pour le remblai géopolymères

Niveau	GGBFS/FA_F	T (K)	[NaOH] (N)	B <sub>w</sub> (%)
1	75/25=3	293,15	0,5	1,96
2	60/40=1,5	303,15	0,75	4,31
3	50/50=1	313,15	1	6,57

À partir du Tableau 5-8, le diagramme des effets principaux (Figure 5-3) et le diagramme des interactions (Figure 5-4), l'ordre d'influence des facteurs sont calculés et permettent de tirer des conclusions sur l'évolution de la réponse (UCS28j) en fonction des facteurs étudiés. Tous ces diagrammes ont permis de modéliser les effets principaux et de modéliser par la suite la réponse dans le domaine de variation des facteurs.

Tableau 5-8 L'ordre d'influence des facteurs sur UCS28j<sub>géop</sub>

Niveau	GGBFS/FA_F	T (°C)	[NaOH] (N)	B <sub>w</sub> (%)
1	1220,6	1197,2	1504,0	614,5
2	1424,2	1406,9	1309,0	1477,8
3	1475,2	1516,0	1307,0	2027,7
Delta	254,6	318,8	197,0	1413,2
Rang	3	2	4	1

#### 5.4.1 Diagrammes des effets de GGBFS/FA\_F, T, [NaOH] et B<sub>w</sub>

À partir du diagramme des effets principaux (Figure 5.3) et le tableau des réponses pour les moyennes (Tableau 5-9), on constate que pour:

- Le rapport GGBFS/FA\_F : le niveau 3 est le plus élevé;
- La température T (°): le niveau 3 est le plus élevé, soit 293,18 K ou 40°C;
- NaOH : le niveau 1 est le plus élevé, soit 0.5N;
- Le ratio de liant B<sub>w</sub> : le niveau 3 est le plus élevé, soit 6,5%.

L'analyse des effets principaux (Tableau 5-8) révèle que l'ordre d'importance des variables selon leurs effets sur UCS28j est comme suit : B<sub>w</sub> > T > GGBFS/FA\_F > [NaOH].

À partir de ce diagramme, on peut constater que, sauf dans le cas du [NaOH], l'augmentation des facteurs a un effet positif sur la réponse qui est l'UCS.

Tableau 5-9 Plan d'expériences  $L_{27}(3^4)$  de Taguchi à différents rapport GGBFS/FA\_F pour le remblai géopolymère

N°	T (°C)	[NaOH] (N)	Bw (%) [Cc (%)]	UCS7j (kPa)	UCS28j (kPa)	UCS28j (kPa)	UCS28j (kPa)
				75/25	75/25	60/40	50/50
L27_1	20	0.5	1,96 [2]	227	322	335	300
L27_2	20	0.5	4,31[5]	637	1095	1134	667
L27_3	20	0.5	6,57[7]	1276	2806	2042	1252
L27_4	20	0.75	1,96	241	474	401	345
L27_5	20	0.75	4,31	813	1600	1300	1025
L27_6	20	0.75	6,57	1302	2093	2177	1628
L27_7	20	1	1,96	236	445	398	314
L27_8	20	1	4,31	826	1557	1512	1067
L27_9	20	1	6,57	1418	1884	2142	2013
L27_10	30	0.5	1,96	307	641	533	484
L27_11	30	0.5	4,31	999	2101	1576	954
L27_12	30	0.5	6,57	2169	3434	2468	1794
L27_13	30	0.75	1,96	387	738	611	520
L27_14	30	0.75	4,31	1187	1475	1687	1479
L27_15	30	0.75	6,57	1500	1557	1954	1995
L27_16	30	1	1,96	395	751	543	475
L27_17	30	1	4,31	1141	1435	1608	1566
L27_18	30	1	6,57	1388	1610	1954	2043
L27_19	40	0.5	1,96	529	833	730	728
L27_20	40	0.5	4,31	1439	2340	2283	1458
L27_21	40	0.5	6,57	2322	3091	2977	2235
L27_22	40	0.75	1,96	641	1038	1029	805
L27_23	40	0.75	4,31	1163	1325	1440	1768
L27_24	40	0.75	6,57	1307	1550	1589	1739
L27_25	40	1	1,96	684	956	1022	822
L27_26	40	1	4,31	1169	1264	1429	1754
L27_27	40	1	6,57	1255	1419	1580	1726

Les ratios 72/25, 60/40 et 50/50 représentent les rapports GGBFS/FA\_F

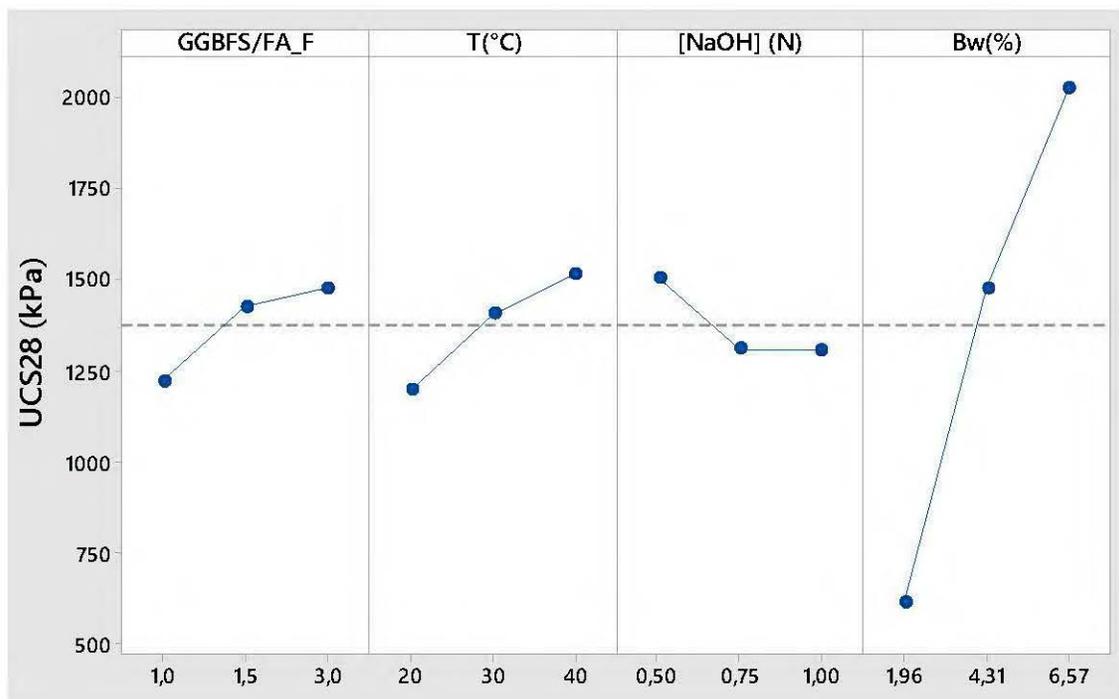


Figure 5.3 Diagramme des effets principaux pour UCS28j pour le remblai géopolymère

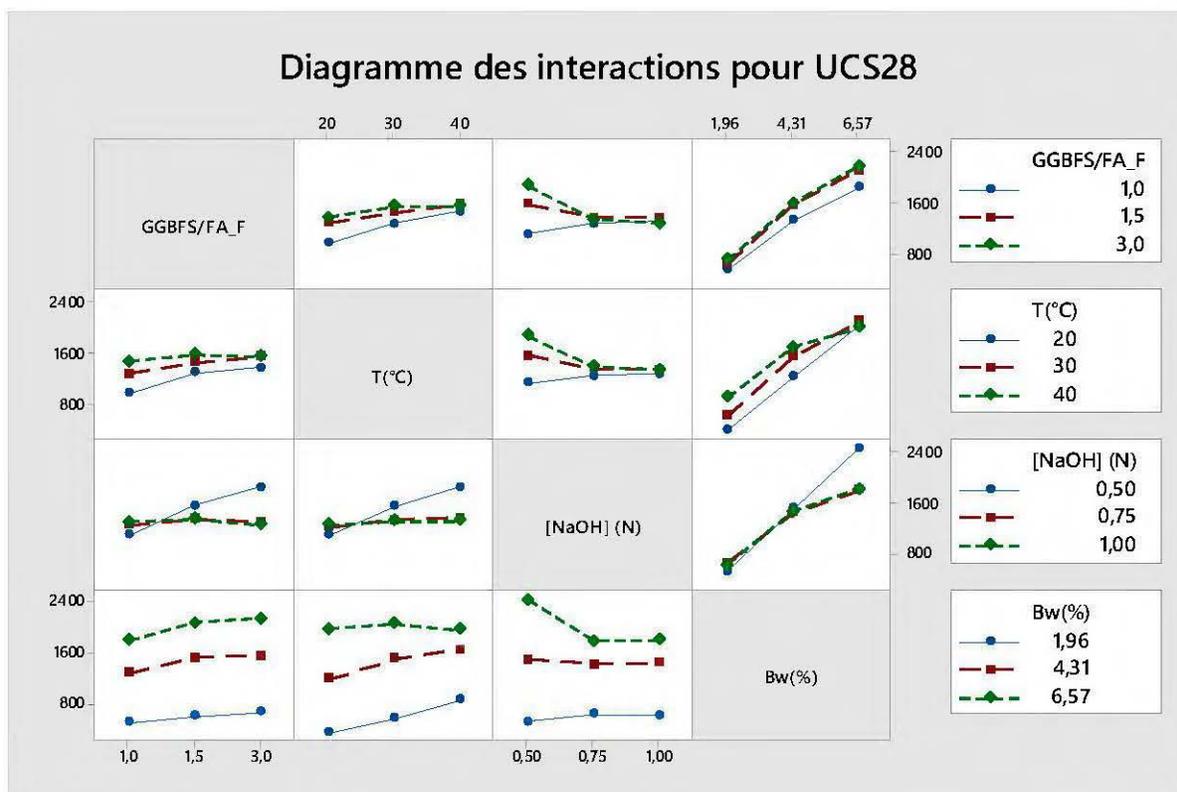


Figure 5.4 Diagrammes des interactions des effets GGBFS/FA\_F, T, [NaOH] et B<sub>w</sub>

Toutefois, il faut signaler que l'on a enregistré pour certaines recettes des chutes de résistance lorsque la température a varié de 20°C à 30°C (e.g. L27\_9 vs L27\_18 pour UCS28j avec GGBFS/FA\_F = 75/25) et pour d'autres recettes quand la température a varié de 30°C à 40°C (e.g. L27\_12 vs L27\_21 pour UCS28j avec GGBFS/FA\_F = 75/25) mais globalement l'effet de la température est positif (Tableau 5-9). Par conséquent, la chute de résistance ne peut être associée à la température uniquement, mais à son interaction avec les autres facteurs tel qu'avec le [NaOH] (Figure 5.4).

On peut observer sur la Figure 5.4 que toutes les interactions sont importantes sauf l'interaction entre  $B_w$  et GGBFS/FA\_F (les lignes sont parallèles) ce qui justifiera l'absence de cette interaction dans le deuxième modèle de régression linéaire ( $M_2$ ). Les interactions entre les différents facteurs sont plus fortes avec le [NaOH].

#### 5.4.2 Expression du deuxième modèle de régression linéaire multiple M2

Le deuxième modèle de régression linéaire concernant, cette fois, les remblais géopolymères peut s'écrire sous la forme :

$$\ln(UCS28j_{g\acute{e}op}) = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_4 D + \beta_{12} AB + \beta_{13} AC + \beta_{23} BC + \beta_{24} BD + \beta_{34} CD \quad (M_2) \quad 5-6$$

Dans la suite du rapport cette équation est appelée modèle M2

Avec :

$$A = 100 \times \tanh(GGBFS/FA\_F) \quad 5-7$$

$$B = -0,5034T^2 + 321,15T(K) - 49688 \quad 5-8$$

$$T(^{\circ}K) = \theta(^{\circ}C) + 273,15 \quad 5-9$$

$$C = 105,85C_m^2 - 719,75C_m + 2508,1 \quad 5-10$$

$$C_m(\%) = \frac{1}{0,9} \times \frac{n(\text{Na}_2\text{O})}{n(\text{H}_2\text{O})} \times 100 = \frac{m(\text{NaOH}_{\text{solide}})}{m(\text{H}_2\text{O})} \times 100 \quad 5-11$$

$$D = 100 \times (1 - \exp(-B_w/3)) \quad 5-12$$

ln = fonction logarithme népérien, tanh = fonction tangente hyperbolique et exp = fonction exponentielle de base e.

### 5.4.3 Signification statistique du deuxième modèle de régression linéaire multiple M2

Le Tableau 5-10 présente le résultat de l'analyse de variance du deuxième modèle de régression multiple M2. On peut y observer que ce modèle est très significatif (valeur p < 2,2.10<sup>-16</sup>) et explique la majorité de la variabilité (R<sub>aj</sub><sup>2</sup> = 0,9436).

Tableau 5-10 Signification statistique du deuxième modèle de régression linéaire M2

Coefficients	Valeur	Erreur standard	Valeur de t	Valeur de p
β <sub>0</sub>	1,792.10 <sup>+01</sup>	3,871.10 <sup>+00</sup>	4,628	1,62.10 <sup>-05</sup>
β <sub>1</sub>	-4,995.10 <sup>-02</sup>	3,039.10 <sup>-02</sup>	-1,644	0,10465
β <sub>2</sub>	5,137.10 <sup>-04</sup>	2,191.10 <sup>-03</sup>	0,234	0,81529
β <sub>3</sub>	-1,927.10 <sup>-02</sup>	2,530.10 <sup>-03</sup>	-7,615	8,62.10 <sup>-11</sup>
β <sub>4</sub>	5,196.10 <sup>-02</sup>	1,711.10 <sup>-02</sup>	3,037	0,00334
β <sub>12</sub>	-3,806.10 <sup>-05</sup>	1,265.10 <sup>-05</sup>	-3,008	0,00364
β <sub>13</sub>	8,084.10 <sup>-05</sup>	1,811.10 <sup>-05</sup>	4,463	2,97.10 <sup>-05</sup>
β <sub>23</sub>	6,337.10 <sup>-06</sup>	1,316.10 <sup>-06</sup>	4,814	8,09.10 <sup>-06</sup>
β <sub>24</sub>	-6,504.10 <sup>-05</sup>	7,125.10 <sup>-06</sup>	-9,128	1,36.10 <sup>-13</sup>
β <sub>34</sub>	4,950.10 <sup>-05</sup>	1,020.10 <sup>-05</sup>	4,854	6,95.10 <sup>-06</sup>
Erreur résiduelle standard		0,1449	sur 71 degrés de liberté (ddl)	
Coefficient de détermination R <sup>2</sup> =		0,9499	Coefficient de détermination ajusté R <sup>2</sup> <sub>ajusté</sub> = 0,9436	
Coefficient de Fischer F=149,7 sur 9 et 71 ddl			Valeur de p	< 2,2.10 <sup>-16</sup>

### 5.4.4 Tests des hypothèses d'application de la régression linéaire pour M2

Le Tableau 5-5-11 présente le résultat des tests des hypothèses de l'application de la régression linéaire multiple concernant le modèle M2. On peut à nouveau observer que pour toutes les trois

hypothèses, la valeur de p est supérieure à 0,05. Par conséquent, toutes les hypothèses sont valides et l'application de la régression linéaire multiple est justifiée.

Tableau 5-5-11 Vérification des hypothèses de régression linéaire pour M2

Type de test	Test	Valeur de p
Autocorrelation	Ljung-Box	0,2191715
	Durbin-Watson	0,6776892
Normalité	Shapiro-Wilk	0,3929963
Homoscédasticité	Breusch-Pagan	0,1004135

### 5.4.5 Validation du deuxième modèle de régression linéaire multiple M2

Pour valider le modèle, des tests supplémentaires ont été réalisés en parallèle des essais du plan d'expériences  $L_{27}(3^3)$ . Au total, 5 essais supplémentaires différents ont été réalisés. Ces essais montrent que les valeurs calculées par le modèle et les valeurs mesurées sont assez proches. Les écarts sont inférieurs à 9% (Tableau 5-5-12) ce qui peut être considéré comme acceptable dans le cas des remblais miniers dont les paramètres sont généralement très variables. On peut donc supposer que le modèle est valide dans le domaine de variation des facteurs, c'est-à-dire de 20°C à 40°C pour T, de 1 (50/50) à 3 (75/25) pour le ratio GGBFS/FA\_F, de 0.5 N à 1 N pour [NaOH] et de 1,96% à 6,57% pour  $B_w$  et avec les caractéristiques des résidus de la mine Goldex. Il faut souligner cependant qu'il n'est pas garanti que le modèle prédirait correctement les résistances pour un remblai de référence préparé avec d'autres types de résidus miniers.

Tableau 5-5-12 Essais de validation du deuxième modèle de régression linéaire multiple M2

N°	Facteurs				UCS28j mesurée	UCS28j calculée	Écart (%)
	GGBFS/FA_F	T (°C)	[NaOH] (N)	$B_w$ (%)			
1	75/25	20	0,6	5,68	2201	2041	7
2	75/25	30	0,8	4,77	1361	1486	9
3	75/25	40	0,9	2,92	1083	1054	3
4	65/35	20	0,6	5,68	1912	1934	1
5	55/45	30	0,8	4,77	1608	1469	9

## 5.5 Évaluation économique sommaire des recettes de remblais

Les prix des liants et des ajouts minéraux ne sont pas toujours bien connus et varient beaucoup. Ces prix relèvent souvent d'accords contractuels entre les fabricants et les acheteurs dépendamment

de la durée du contrat et des quantité engagées. Ainsi, pour faire une évaluation économique comparative entre la recette de référence et une recette de liant géopolymère, les prix des ajouts minéraux (GGBFS et FA\_F) sont à titre indicatif et sont supposés ici sur la base des connaissances acquises dans le cours de remblais miniers (Belem, 2017). De plus, ces prix sont normalisés par rapport au prix du ciment Portland à usage courant ou général (GU pour *general use*).

Soit P, le ratio de prix de la tonne de ciment Portland de type GU ou des ajouts minéraux par rapport au prix de la tonne de ciment Portland type GU ( $P = \text{prix relatif} = \text{\$/ciment ou ajout minéral}/\text{\$/GU}$ ). Par conséquent, le prix relatif du ciment Portland de type GU =  $P_{GU} = \text{\$/GU}/\text{\$/GU} = 1$ . Avec les informations disponibles, le prix relatif de la fly ash de type F =  $P_{FA\_F} = \text{\$/FA\_F}/\text{\$/GU} = 0,62$  et le prix relatif de la slag =  $P_{GGBFS} = \text{\$/slag}/\text{\$/GU} = 1,08$ .

Le prix de l'hydroxyde de sodium solide (NaOH) est également relatif à celui du ciment Portland de type GU et est resté paramétré (c'est-à-dire qu'on ne lui attribut pas de valeur numérique) dans cette étude vue que ce produit n'est pas encore utilisé dans les remblais miniers. Dans cette analyse économique sommaire la température de cure a été prise égale à 30°C; ce qui semble réaliste étant donné que ce remblai est destiné aux mines souterraines (surtout profondes).

En se basant sur le premier modèle de régression linéaire multiple  $M_1$  pour le remblai de référence, le ratio ou taux de liant correspondant à une résistance de 1 MPa à 28 jours de cure et à une température de cure  $T = 30^\circ\text{C}$  vaut  $B_{w\text{ réf}} = 3,14 \%$

↳ Le coût de la recette de référence  $\$C_{\text{réf}}$  est donné par :

$$\$C_{\text{réf}} = \left( \frac{B_{w\text{ réf}}}{1 + B_{w\text{ réf}}} \right) \times C_w \times (0,2 \times P_{GU} + 0,8 \times P_{GGBFS}) \quad 5-13$$

$$\$C_{\text{réf}} = \frac{0.0314}{1.0314} \times 0.75 \times (0.2 \times 1 + 0.8 \times 1.08) \quad 5-14$$

$$C_{\text{réf}} = 2.428 \times 10^{-2}$$

↳ Le coût d'une recette de liant géopolymère est donné par :

$$\$C_{\text{gép}} = \$C_{\text{NaOH}} + \$C_{\text{liant}} \quad 5-15$$

Pour ce calcul, on prend  $[\text{NaOH}] = 0.5 \text{ N}$  ( $C_m = 1.96\%$ ) et  $\text{GGBFS/FA}_F = 60/40 = 1.5$  car dans ces conditions (Tableau 5-9) les résistances sont stables, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de chute de résistance lorsque la température s'élève de  $20^\circ\text{C}$  à  $30^\circ\text{C}$  ni de  $30$  à  $40^\circ\text{C}$ .

Pour une résistance de  $1 \text{ MPa}$  à 28 jours de cure (voir ANNEXE C) et dans les conditions précédentes,

$$B_{w\text{-géop}} = 2,992\% \approx 3\%$$

$$\$C_{\text{NaOH}} = C_m \times (1 - C_w) \times P \quad 5-16$$

$$\$C_{\text{NaOH}} = 0.0196 \times (1 - 0.75) \times P_{\text{NaOH}} = 0.0049 \times P_{\text{NaOH}} \quad 5-17$$

$$\$C_{\text{liant}} = \frac{B_{w\text{géop}}}{1 + B_{w\text{géop}}} [C_w - C_m \times (1 - C_w)] \times (0.6 \times P_{\text{GGBFS}} + 0.4 \times P_{\text{FA}_F}) \quad 5-18$$

$$C_m = \frac{1}{0.9} \times \frac{n(\text{Na}_2\text{O})}{n(\text{H}_2\text{O})} \times 100 = \frac{m(\text{NaOH}_{\text{solide}})}{m(\text{H}_2\text{O})} \times 100 = 1.96\%$$

$$C_{\text{liant}} = \frac{0.02992}{1.02992} [0.75 - 0.0196 \times (1 - 0.75)] \times (0.6 \times 1.08 + 0.4 \times 0.62)$$

$$C_{\text{liant}} = 1.94 \times 10^{-2}$$

$$\$C_{\text{géop}} = 0.0049 \times P_{\text{NaOH}} + 0.0194$$

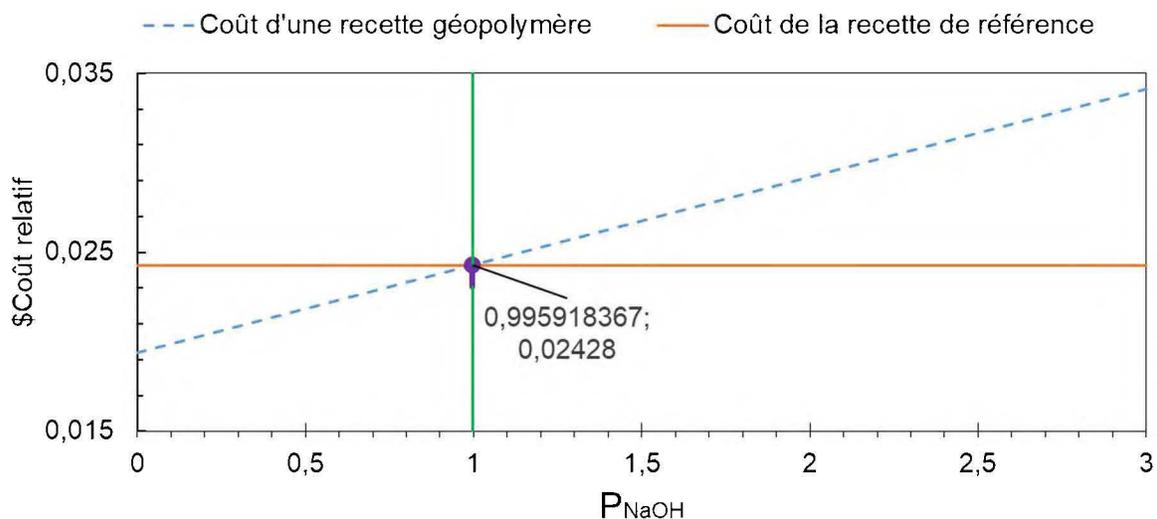


Figure 5.5 Seuil de rentabilité d'une recette de liant géopolymère en fonction du prix de  $\text{NaOH}_{\text{solide}}$

Pour qu'il y ait égalité des coûts des deux recettes (celle de référence d'une part et celle de géopolymère d'autre part), il faudrait que :

$$P_{NaOH} = 0.9959184 \approx 1$$

C'est-à-dire lorsque le prix de l'hydroxyde de sodium (solide) est égal au prix du ciment portland GU (Figure 5.5).

Il faut noter ici que l'évaluation économique présentée ci-dessus est limitée seulement aux recettes de liants utilisées dans les remblais. Car, le coût d'une opération de remblayage est majoritairement contrôlé par celui de liant. Toutefois, une éventuelle application de la géopolymérisation dans un cas réel nécessitera des investissements initiaux notamment des installations résistantes aux corrosions (en polymères par exemple). Cette application nécessitera aussi beaucoup de précautions au niveau de la manipulation étant donné que les solutions alcalines utilisés (NaOH ou KOH) sont très corrosives ( $\text{pH} \geq 14$ ).

## CHAPITRE 6 CONCLUSION (ET RECOMMANDATIONS)

### Conclusions

Le remblai minier en pâte cimenté (RMPC) est un matériau innovant couramment utilisé dans les mines souterraines grâce à ses nombreux avantages, notamment, sur les plans de la productivité minière, de la sécurité des travailleurs et de la réduction de l'empreinte écologique au niveau du site minier. Le liant assurant la cohésion de ce matériau est généralement composé du ciment GU et de GGBFS, dans la plupart des cas des mines abitibiennes 20%GU/80%GGBFS (appelé dans ce projet liant de référence). Toutefois, à cause de l'augmentation continue des prix des liants, l'utilisation du RMPC devient de plus en plus dispendieuse. En outre, le développement des mines au-delà de 2km de profondeur implique, désormais, une demande en remblai plus résistant. Par conséquent, des quantités considérables de liants sont nécessaires induisant des coûts de remblais davantage élevés. Dans ces conditions, la recherche de liants alternatifs plus performants et moins coûteux s'est avérée pertinente pour que l'exploitation minière souterraine demeure compétitive.

Les liants géopolymères, en tant que produits de l'activation alcaline des matériaux aluminosilicatés (minéraux et sous-produits industriels), peuvent constituer une bonne alternative. Les résidus miniers riches en minéraux aluminosilicatés peuvent en constituer des matières premières et peut, ainsi, aider à réduire dans la consommation du ciment. Le processus de géopolymérisation est composé de deux sous-processus : La dissolution et la polycondensation. Seul le premier peut être étudié quantitativement jusqu'à aujourd'hui.

Dans la première partie du projet, la dissolution des minéraux aluminosilicatés abondants dans les résidus miniers abitibiens a été étudiée. Ensuite, la géopolymérisation des résidus purs a été testée. L'analyse des résultats a révélé que les paramètres qui contrôlent la dissolution des minéraux aluminosilicatés sont liés, principalement, aux conditions de cristallisation de ces minéraux ainsi qu'à leurs compositions chimiques. L'identification des quatre paramètres les plus importants a été faite. De plus, les résultats ont montré que la dissolution des minéraux aluminosilicatés dans un milieu alcalin est très lente. Toutefois, les tests de géopolymérisation des résidus purs ont révélé que les remblais géopolymères sont capables de développer des résistances non négligeables à long terme (trois mois). Par conséquent, un liant qui assure la résistance à court terme est nécessaire.

Dans la deuxième partie du projet, différentes formulations des liants géopolymères ont été testés à l'aide d'un remblai synthétique à base de sable fin. Les formulations retenues ont été appliquées aux remblais en pâte à base de résidus miniers. Les résultats ont montré que ces liants géopolymères obtenus par activation alcaline des mélanges de GGBFS et FA\_F peuvent conférer aux remblais de bonnes résistances mécaniques à court terme. En effet, l'activation par NaOH, à de faibles concentrations ( $[\text{NaOH}] \in [0.5; 1\text{N}]$ ), des mélanges GGBFS/FA\_F (variant entre 75%/25% jusqu'à 50%/50%), à des ratios de liant variant entre 1.96% et 6.57% dans des températures de cure modérées ( $T \in [20\text{ C}^\circ; 40\text{ C}^\circ]$ ) permet au remblai d'atteindre de bonnes performances mécaniques (les résistances mécaniques à 28 jours varient de 300kPa à 3434kPa).

Les liants géopolymères permettent ainsi une substitution totale du ciment portland et une réduction dans l'utilisation de GGBFS. Toutefois, Le coût de ces liants dépend fortement du prix de NaOH. L'utilisation de NaOH dans les remblais miniers (en grosses quantités) n'a pas encore dépassé le stade de laboratoire. Cela offre une possibilité d'avoir ce produit à des coûts abordables étant donné qu'il dépend des conventions contractuelles entre les fabricants et les acheteurs; ces conventions dépendant à leur tour des quantités engagées et de leurs durées, ces quantités pouvant être considérables en cas d'utilisation dans les mines pour la production du remblai en pâte.

### **Recommandations**

Comme annoncé ci-dessus, la géopolymérisation est constituée de deux sous processus indissociables et se déroulent au même temps et seul le premier (i.e. la dissolution) peut être étudié quantitativement. La polycondensation quant à elle, est un processus qui n'est peut pas être examiné car les réactions ne peuvent pas être stoppées. Cela laisse le processus de géopolymérisation non entièrement élucidé. Par conséquent, les géopolymères, bien qu'ils offrent des propriétés remarquables plus que celles des liants de référence, leurs mécanismes de formation restent encore non élucidés. L'application de cette technologie dans le contexte minier nécessite beaucoup de précautions et plus d'études notamment **la stabilité à long terme**.

Ce projet a abouti à plusieurs résultats importants tant sur le plan des connaissances scientifiques que sur le plan de l'application industrielle. Toutefois, plusieurs points ont été soulevés et méritent encore d'investigation afin d'assurer une rentabilité économique et une sécurité maximale dans le cas d'une application potentielle. Ces points sont classés selon quatre sujets différents, on cite :

### **Dissolution des résidus**

- Investigation plus approfondie sur la dissolution en milieu alcalin de quelques minéraux tels que muscovite, chlorite et quartz (effet de la température, effet du temps d'agitation, faibles concentrations de NaOH...*etc.*),
- Étude, également, de la dissolution des résidus miniers en tant que combinaisons de minéraux aluminosilicatés et autres afin de pouvoir assimiler les conditions réelles de géopolymérisation dans les remblais miniers,
- Étude de la dissolution des GGBFS et des FA\_F,
- Étude de la dissolution en termes d'autres éléments tels que calcium (Ca), magnésium (Mg), sodium (Na) et potassium (K) (en plus de Si et Al).

### **Prétraitement des résidus miniers**

Étude de l'intérêt de prétraitement des résidus miniers afin de favoriser leur géopolymérisation dans les remblais miniers. Cette étude pourrait être utile surtout pour les mines du nord du Québec loin des centres d'approvisionnement en liants (cimenteries) et proches des centres d'énergies (barrages hydro-électriques).

### **Géopolymérisation**

- Étude de la géopolymérisation des résidus dans les mélanges NaOH/KOH. En effet, les aluminosilicates sont plus solubles dans NaOH que dans KOH alors qu'ils développent des résistances plus importantes dans KOH que dans NaOH.
- Étude de la stabilité à long terme (au-delà de 28 jours). Et de la microstructure de quelques recettes à sélectionner.

### **Économie**

- Recherche d'autres sources d'alcalinité dans le contexte minier (substitution de NaOH et KOH).
- Recherche d'autres alternatives pour les laitiers de haut fourneau (laitiers des aciéries).

### **Environnement (l'aspect vert des géopolymères)**

Les études réalisées sur les bénéfices de la géopolymérisation en ce qui concerne le respect de l'environnement ont conclu qu'il y a généralement une réduction considérable des émissions de CO<sub>2</sub> par rapport à l'utilisation du ciment portland dans les bétons. Ces études ont signalé toutefois qu'il y a une part importante de CO<sub>2</sub> qui se dégage à cause des silicates solubles. Dans le cas des remblais miniers, l'utilisation des silicates solubles n'est pas nécessaire vu que les résistances requises sont très faibles par rapport à celles requises dans le cas des structures du génie civil. Afin de mieux quantifier l'apport de cette technique (i.e. la géopolymérisation) en matière du respect de l'environnement et de valoriser son aspect vert surtout dans le contexte des changements climatiques, une analyse du cycle de vie est fortement recommandée.

## Références

- Ahmari, S., & Zhang, L. (2012). Production of eco-friendly bricks from copper mine tailings through geopolymerization. *Construction and Building Materials*, 29, 323-331. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.10.048>
- Aquatech. (2018). Notion de force ionique. Retrieved from [http://bernard.pironin.pagesperso-orange.fr/aquatech/force\\_ionique.htm](http://bernard.pironin.pagesperso-orange.fr/aquatech/force_ionique.htm)
- ASTM. (2012). Standard test methods for specific gravity of soil solids by water pycnometer. In. West Conshohocken, Pa: ASTM annual CDs of Standards, American Society for Testing and Materials (ASTM).
- Autef, A., Joussein, E., Gasgnier, G., Pronier, S., Sobrados, I., Sanz, J., & Rossignol, S. (2013). Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis. *Powder Technology*, 250, 33-39. doi:<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.09.022>
- Bauer, A., & Berger, G. (1998). Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35° and 80°C. *Applied Geochemistry*, 13(7), 905-916. doi:[https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(98\)00018-3](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(98)00018-3)
- Bauer, A., Velde, B., & Berger, G. (1998). Kaolinite transformation in high molar KOH solutions. *Applied Geochemistry*, 13(5), 619-629. doi:[https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(97\)00094-2](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00094-2)
- Beaux, J.-F., Platevoet, B., & Fogelgesang, J.-F. (2012). *Atlas de pétrologie* Paris: Dunod.
- Belem, T. (2017, 2017). [Remblais miniers ].
- Belem, T., & Benzaazoua, M. (2003). *UTILISATION DU REMBLAI EN PATE COMME SUPPORT DE TERRAIN. PARTIE I : DE SA FABRICATION A SA MISE EN PLACE SOUS TERRE.*
- Belem, T., & Benzaazoua, M. (2004). *An overview on the use of paste backfill technology as a ground support method in cut-and-fill mines.* Paper presented at the Proceedings of the 5th Int. Symp. on Ground support in Mining and Underground Construction. Villaescusa & Potvin (eds.).

- Belem, T., & Benzaazoua, M. (2008). Design and application of underground mine paste backfill technology. *Geotechnical and Geological Engineering*, 26(2), 147-174.
- Benzaazoua, M., Belem, T., & Jolette, D. (2000). *Investigation de la stabilité chimique et son impact sur la qualité des remblais miniers cimentés: résumé*: Institut Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail du Québec.
- Benzaazoua, M., Bois, D., Belem, T., Gauthier, P., Ouellet, S., Fall, M., & St-Onge, J.-F. (2005). *Remblais souterrains, évolution des connaissances et de la pratique*. Paper presented at the 20th Colloque Contrôle de terrains.
- Benzaazoua, M., Fall, M., & Belem, T. (2004a). A contribution to understanding the hardening process of cemented pastefill. *Minerals Engineering*, 17(2), 141-152. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.10.022>
- Benzaazoua, M., Marion, P., Picquet, I., & Bussière, B. (2004b). The use of pastefill as a solidification and stabilization process for the control of acid mine drainage. *Minerals Engineering*, 17(2), 233-243. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.10.027>
- Benzaazoua, M., Ouellet, J., Servant, S., Newman, P., & Verburg, R. (1999). Cementitious backfill with high sulfur content Physical, chemical, and mineralogical characterization. *Cement and Concrete Research*, 29(5), 719-725. doi:[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00023-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00023-X)
- Benzaazoua, M., Tikou, B., Serge, O., & Fall, M. (2003). *Utilisation du remblai en pâte comme support de terrain. Partie II: comportement a court, a moyen et a long terme*.
- Bergaya, F., Dion, P., Alcover, J.-F., Clinard, C., & Tchoubar, D. (1996). TEM study of kaolinite thermal decomposition by controlled-rate thermal analysis. *Journal of Materials Science*, 31(19), 5069-5075.
- Betekhtin, A. G., & Davydov, G. (1968). *Manuel de minéralogie descriptive*: Ed. Mir.
- Blowes, D. W., Jambor, J. L., & Scott, J. D. (1994). The geochemistry of mine-waste pore affected by the combined disposal of natrojarosite and base-metal sulphide tailings at Kidd Creek, Timmins, Ontario. *Canadian Geotechnical Journal*, 31(4), 502-512.

- Bourque, P.-A. (2012). [GLG-1000 Cahier d'accompagnement du cours ].
- Bowker, L. N., & Chambers, D. M. (2015). The risk, public liability, & economics of tailings storage facility failures. *Research Paper. Stonington, ME.*
- Brackebusch, F. (1995). *Basics of paste backfill systems*. Paper presented at the International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences and Geomechanics Abstracts.
- Bresson, A. (2006). Influence de la minéralogie sur le comportement des mortiers de ciment au jeune âge. *Université Laval, Québec.*
- Brew, D. R. M., & MacKenzie, K. J. D. (2007). Geopolymer synthesis using silica fume and sodium aluminate. *Journal of Materials Science*, 42(11), 3990-3993. doi:10.1007/s10853-006-0376-1
- Bussiere, B. (2007). Colloquium 2004: Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposal approaches. *Canadian Geotechnical Journal*, 44(9), 1019-1052.
- Cama, J., Ganor, J., Ayora, C., & Lasaga, C. A. (2000). Smectite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(15), 2701-2717. doi:[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00378-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00378-1)
- Carroll, S. A., & Walther, J. V. (1990). Kaolinite dissolution at 25 degrees, 60 degrees, and 80 degrees C. *American Journal of Science*, 290(7), 797-810.
- Casey, W. H., Westrich, H. R., & Holdren, G. R. (1991). Dissolution rates of plagioclase at pH= 2 and 3. *American Mineralogist;(United States)*, 76.
- CEES. (2013). *SOLUBLE SILICATES, Chemical, toxicological, ecological and legal aspects of production, transport, handling and application*. Retrieved from [www.cees-silicates.eu](http://www.cees-silicates.eu)
- Chazot, G., Maury, R., Roche, O., Agranier, A., & Lénat, J.-F. (2017). *Volcanologie: De Boeck Supérieur.*
- Chesneau, C. (2017). Modèles de régression.
- Chou, L., & Wollast, R. (1985). Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite. *American Journal of Science*, 285(10), 963-993.

- Cihangir, F., Ercikdi, B., Kesimal, A., Turan, A., & Deveci, H. (2012). Utilisation of alkali-activated blast furnace slag in paste backfill of high-sulphide mill tailings: Effect of binder type and dosage. *Minerals Engineering*, 30, 33-43. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.01.009>
- CNESST. (2016a, 2016). Potassium, hydroxyde de. Retrieved from [http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no\\_produit=1644](http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no_produit=1644)
- CNESST. (2016b, 2016). Sodium, hydroxyde de. Retrieved from [http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/pages/fiche-complete.aspx?no\\_produit=1164](http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/pages/fiche-complete.aspx?no_produit=1164)
- CONDENSIL. (2008). La fumée de silice. Retrieved from [http://www.condensil.com/fre\\_FR/presentation](http://www.condensil.com/fre_FR/presentation)
- Constant, C. (1989). La méthodologie Taguchi: introduction à la recherche technologique gestion fonctionnelle de la qualité ou gestion «off-line». *Revue de statistique appliquée*, 37(2), 47-77.
- cptl.info. (2004). Laitier de Haut-Fourneau Cristallisé. Retrieved from <http://www.cptl.info/wp-content/uploads/2013/03/Fiche-LHFC.pdf>
- Criado, M., Fernández-Jiménez, A., de la Torre, A. G., Aranda, M. A. G., & Palomo, A. (2007). An XRD study of the effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio on the alkali activation of fly ash. *Cement and Concrete Research*, 37(5), 671-679. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.01.013>
- Crundwell, F. K. (2013). The dissolution and leaching of minerals: Mechanisms, myths and misunderstandings. *Hydrometallurgy*, 139(Supplement C), 132-148. doi:<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.08.003>
- Crundwell, F. K. (2014a). The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part I—A new theory of non-oxidation dissolution. *Hydrometallurgy*, 149, 252-264.
- Crundwell, F. K. (2014b). The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part II Application of a new theory to silicates, aluminosilicates and quartz.

*Hydrometallurgy*, 149(Supplement C), 265-275.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.07.003>

- Davidovits, J. (1991). Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis and calorimetry*, 37(8), 1633-1656.
- Davidovits, J. (1982). Transfer and Exploitation of Scientific and Technical Information. *EUR*, 7716, 316.
- Davidovits, J. (2014). Chimie des géopolymères. Introduction. *Techniques de l'ingénieur Surfaces et structures fonctionnelles, base documentaire : TIB534DUO*(ref. article : n3300).
- Davidovits, J. (2015). *Geopolymer Chemistry and Applications* (Vol. 171).
- Davidovits, J., Davidovits, M., & Davidovits, N. (1994). Process for obtaining a geopolymeric alumino-silicate and products thus obtained. In: Google Patents.
- Demers, I. (2008). *Performance d'une barrière à l'oxygène constituée de résidus miniers faiblement sulfureux pour contrôler la production de drainage minier acide*. Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue,
- Djobo, J. N. Y., Elimbi, A., Tchakouté, H. K., & Kumar, S. (2017). Volcanic ash-based geopolymer cements/concretes: the current state of the art and perspectives. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(5), 4433-4446.
- Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., & Van Deventer, J. (2007a). Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42(9), 2917-2933.
- Duxson, P., Mallicoat, S. W., Lukey, G. C., Kriven, W. M., & van Deventer, J. S. J. (2007b). The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 292(1), 8-20. doi:<http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.05.044>
- Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., Mallicoat, S. W., Kriven, W. M., & Van Deventer, J. S. (2005). Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure

and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 269(1), 47-58.

- Ethier, M. P., Bussière, B., Ptacek, C. J., & Demers, I. (2019). *Contribution in the production of contaminants by oxidized mine tailings after reclamation with an oxygen-barrier cover*. Paper presented at the Goldschmidt, European Association of Geochemistry and Geochemical Society, Barcelona, Spain.
- Falayi, T., Ntuli, F., & Okonta, F. (2018). Synthesis of a Paste Backfill Geopolymer Using Pure Acidic Gold Mine Tailings. *The Journal of Solid Waste Technology and Management*, 44(4), 311-320.
- Fall, M., & Benzaazoua, M. (2003). *Modeling and simulation of paste backfill performance properties*. Paper presented at the Proceedings of 56th Canadian Geotechnical Conference.
- Fernandez-Jimenez, A. M., Palomo, A., & Lopez-Hombrados, C. (2006). Engineering properties of alkali-activated fly ash concrete. *ACI Materials Journal*, 103(2), 106.
- Flint, E. (1934). Study of the system CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 30°C and of the reaction of water on the anhydrous calcium calcium silicates. *J. Research NBS*, 12, 751.
- Gasteiger, H. A., Frederick, W. J., & Streisel, R. C. (1992). Solubility of aluminosilicates in alkaline solutions and a thermodynamic equilibrium model. *Industrial & engineering chemistry research*, 31(4), 1183-1190.
- Gauthier, P. (2004). Valorisation des liants et des rejets industriels dans les remblais miniers. *DESS Thesis, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue Rouyn-Noranda, Canada*.
- Genest, R., Lagueux, J.-F., Robichaud, F., & Boily, S. (2012). *Technical Report on Production of the M and E Zones at Goldex Mine*. Retrieved from
- Granizo, N., Palomo, A., & Fernandez-Jiménez, A. (2014). Effect of temperature and alkaline concentration on metakaolin leaching kinetics. *Ceramics International*, 40(7, Part A), 8975-8985. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.071>

- Hajimohammadi, A., & van Deventer, J. S. J. (2016). Dissolution behaviour of source materials for synthesis of geopolymer binders: A kinetic approach. *International Journal of Mineral Processing*, 153, 80-86. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2016.05.014>
- Hamdi, J. (2011). *Mesures expérimentales des concentrations en oxygène sur le terrain et modélisation numérique pour évaluer le flux de diffusion dans la couverture du site minier LTA*. École Polytechnique de Montréal,
- Hane, I. (2015). *Caractérisation en laboratoire des remblais en pâte cimentés avec ajout de granulats (stériles concassés)*. Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue,
- Hanzlicek, T., & Steinerova-Vondrakova, M. (2002). Investigation of dissolution of aluminosilicates in aqueous alkaline solution under laboratory conditions. *Ceramics*, 46(3), 97-103.
- Hardjito, D., Wallah, S. E., Sumajouw, D. M., & Rangan, B. V. (2004). On the development of fly ash-based geopolymer concrete. *ACI Materials Journal-American Concrete Institute*, 101(6), 467-472.
- Hocq, M., Dubé, C., Caty, J. L., Québec MERN, Québec Direction de la recherche géologique, Québec Service de la géoinformation Division de l'édition, . . . Québec Service géologique du Nord-Ouest. (1994). *Géologie du Québec*. Sainte-Foy, Québec: MERN Publications du Québec.
- Holland, T. C. (2005). *Silica fume user's manual*: Federal Highway Administration.
- Huertas, F. J., Chou, L., & Wollast, R. (1998). Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part 1. Surface speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(3), 417-431.
- Huertas, F. J., Chou, L., & Wollast, R. (1999). Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure Part II: Kinetic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19), 3261-3275.

- Ikeda, K. (1998). Consolidation of mineral powders by the geopolymer binder technique for materials use. *JOURNAL-MINING AND MATERIALS PROCESSING INSTITUTE OF JAPAN*, 114, 497-500.
- Iler, K. R. (1979). The chemistry of silica. *Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*.
- Isabella, C., Lukey, G. C., Xu, H., & van Deventer, J. S. (2003). The effect of aggregate particle size on formation of geopolymeric gel.
- ISH\_Market. (2018). *Global Chlor-Alkali Report*. Retrieved from <http://www.owichloralkali.com/Portals/0/IHS%20%201-31-2018%20%20Global%20Chlor-Alkali%20-%20Monthly%20Market%20Report%20Issue%2073.pdf>
- Jiao, X., Zhang, Y., Chen, T., Bao, S., Liu, T., & Huang, J. (2011). Geopolymerisation of a silica-rich tailing. *Minerals Engineering*, 24(15), 1710-1712.
- Kakali, G., Perraki, T., Tsivilis, S., & Badogiannis, E. (2001). Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied Clay Science*, 20(1), 73-80.
- Kalonji, K. (2016). *Étude des propriétés rhéologiques et du transport du remblai cimenté en pâte en conditions nordiques*. Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue,
- Kiventerä, J., Golek, L., Yliniemi, J., Ferreira, V., Deja, J., & Illikainen, M. (2016). Utilization of sulphidic tailings from gold mine as a raw material in geopolymerization. *International Journal of Mineral Processing*, 149, 104-110. doi:<http://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.02.012>
- Knauss, K. G. (1989). Muscovite dissolution kinetics as a function of pH and time at 70 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(7), 1493-1501.
- Knauss, K. G., & Wolery, T. J. (1988). The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(1), 43-53.
- Komnitsas, K., & Zaharaki, D. (2007). Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering*, 20(14), 1261-1277.

- Kosmatka, S. H., Kerkhoff, B., Panarese, W., MacLeod, N., & McGrath, R. (2011). *Dosage et contrôle des mélanges de béton : Manuel d'applications, méthodes et matériaux* (8ÈME ÉDITION ed.). Ottawa, Ontario, Canada
- Leonelli, C., Kamsu, E., Boccaccini, D., Melo, U., Rizzuti, A., Billong, N., & Miselli, P. (2007). Volcanic ash as alternative raw materials for traditional vitrified ceramic products. *Advances in applied ceramics*, 106(3), 135-141.
- Lerm. (2017a). Qu'est ce qu'une cendre volante ? Retrieved from <http://doc.lerm.fr/quest-ce-quune-cendre-volante/>
- Lerm. (2017b). Volcans, cendres volcaniques et pouzzolanes. Retrieved from <http://doc.lerm.fr/volcans-cendres-volcaniques-et-pouzzolanes/>
- Lide, D. R. (2005). "Viscosity and Density of Aqueous Hydroxide Solutions" in CRC Handbook of Chemistry and Physics: 2005. In (pp. 6-196): Boca Raton, FL: CRC Press.
- Lulin, J. (1990). Une analyse du développement minier du Nord-Ouest québécois. *The Northwestern Quebec Polymetallic Belt: A summary of*, 60, 17-34.
- MacKenzie, K., Brown, I., Meinhold, R., & Bowden, M. (1985). Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  solid-state nuclear magnetic resonance: I, metakaolinite. *Journal of the American Ceramic Society*, 68(6), 293-297.
- MacKenzie, K. J., Brew, D. R., Fletcher, R. A., & Vagana, R. (2007). Formation of aluminosilicate geopolymers from 1: 1 layer-lattice minerals pre-treated by various methods: a comparative study. *Journal of Materials Science*, 42(12), 4667-4674.
- Manz, O. E. (1999). Coal fly ash: a retrospective and future look. *Fuel*, 78(2), 133-136.
- MDDEP. (2012). Directive 019 sur l'industrie minière. *Ministère du développement durable, environnement et parcs, Gouvernement du Québec*, 105.
- Mikuni, A., Komatsu, R., & Ikeda, K. (2007). Dissolution properties of some fly ash fillers applying to geopolymeric materials in alkali solution. *Journal of Materials Science*, 42(9), 2953-2957.

- Minalliance. (2012). *100 Innovations in the Mining Industry*: Minalliance.
- Mo, B.-h., Zhu, H., Cui, X.-m., He, Y., & Gong, S.-y. (2014). Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers. *Applied Clay Science*, 99, 144-148.
- Molina, A., & Poole, C. (2004). A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash. *Minerals Engineering*, 17(2), 167-173. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.10.025>
- Montel, J.-M., & Martin, F. (2014). *Minéralogie : Cours et exercices corrigés* (Dunod Ed.). Paris.
- Murmu, M. (2009). *Evaluation of Strength characteristics of steel slag hydrated matrix*.
- Nasser, M., El-Hemaly, S., Al-Wakeel, E., El-Korashy, S., & Brown, P. (2001). Characterization and evaluation of the pozzolanic activity of Egyptian industrial by-products: I: Silica fume and dealuminated kaolin. *Cement and Concrete Research*, 31(3), 467-474.
- Neville, A. M. (1995). *Properties of concrete* (Vol. 4): Longman London.
- Neville, A. M. (2011). *Properties of Concrete*, 4th. London: Pitman Publishing, 687, 331.
- Nickel, E. H. (1991). *Mineral reference manual*: Springer Science & Business Media.
- Ouangrawa, M., Molson, J., Aubertin, M., Bussière, B., & Zagury, G. J. (2009). Reactive transport modelling of mine tailings columns with capillarity-induced high water saturation for preventing sulfide oxidation. *Applied Geochemistry*, 24(7), 1312-1323. doi:<http://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.04.005>
- Pabst, T. (2011). *Etude expérimentale et numérique du comportement hydro-géochimique de recouvrements placés sur des résidus sulfureux partiellement oxydés*. École Polytechnique de Montréal,
- Panagiotopoulou, C., Kontori, E., Perraki, T., & Kakali, G. (2007). Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media. *Journal of Materials Science*, 42(9), 2967-2973.
- Phair, J., & Van Deventer, J. (2001). Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. *Minerals Engineering*, 14(3), 289-304.

- Phair, J., Van Deventer, J., & Smith, J. (2000). Mechanism of polysialation in the incorporation of zirconia into fly ash-based geopolymers. *Industrial & engineering chemistry research*, 39(8), 2925-2934.
- Pillet, M. (2001). *Les plans d'expériences par la méthode Taguchi*: Maurice Pillet.
- Plante, B., Bussière, B., & Benzaazoua, M. (2012). Static tests response on 5 Canadian hard rock mine tailings with low net acid-generating potentials. *Journal of Geochemical Exploration*, 114, 57-69.
- Plumlee, G. S. (1999). The environmental geology of mineral deposits. *The environmental geochemistry of mineral deposits. Society of Economic Geologists. Part A*, 71-116.
- Provis, J. L., & Van Deventer, J. S. J. (2009). *Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications*: Elsevier.
- Racicot, D. (1990). *La production minière dans la partie québécoise de la sous-province de l'abitiibi: 1927-1988*. Paper presented at the The Northwestern Quebec polymetallic belt a summary of 60 years of mining exploration proceedings of the Rouyn-Noranda 1990 Symposium, May 28 - June 1, 1990, sponsored by the Geology division of CIM, Montréal.
- Rogich, D. G., & Matos, G. R. (2008). *The global flows of metals and minerals* (2331-1258). Retrieved from <https://pubs.usgs.gov/of/2008/1355/>
- Rogue, R., & Lerch, W. (1934). Hydration of Portland cement compounds. *Industrial & Engineering Chemistry*, 26(8), 837-847.
- Rose, W. I., & Durant, A. J. (2009). Fine ash content of explosive eruptions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 186(1), 32-39.
- Sabir, B. B., Wild, S., & Bai, J. (2001). Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement and Concrete Composites*, 23(6), 441-454. doi:[https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(00\)00092-5](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00092-5)
- Sabre, R. (2007). Plans d'expériences-Méthode de Taguchi.

- Sagoe-Cretnsil, K., & Weng, L. (2007). Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio systems. *Journal of Materials Science*, 42(9), 3007-3014.
- Sahi, A. (2016). *Validation expérimentale d'un modèle de sélection optimale des liants dans la fabrication des remblais miniers cimentés*. École Polytechnique de Montréal (UQAT),
- Sanchez-Soto, P. J., Wiewióra, A., Avilés, M. A., Justo, A., Pérez-Maqueda, L. A., Pérez-Rodríguez, J. L., & Bylina, P. (1997). Talc from Puebla de Lillo, Spain. II. Effect of dry grinding on particle size and shape. *Applied Clay Science*, 12(4), 297-312. doi:[https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(97\)00013-6](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(97)00013-6)
- Sheshpari, M. (2015a). Failures in backfilled stopes and barricades in underground mines. *Electronic journal of geotechnical engineering*, 1.
- Sheshpari, M. (2015b). A review of underground mine backfilling methods with emphasis on cemented paste backfill. *Electronic journal of geotechnical engineering*, 20(13), 5183-5208.
- Simard, A., Gobeil, A., Verpaelst, P., Rive, M., Lacroix, S., & Racicot, D. (1990). Relationship between mineral deposits and geologic domains of the Abitibi volcano-plutonic belt of Northwestern Quebec. *The northwestern Québec polymetallic belt. Edited by Rive M., Verpaelst P., Gagnon Y., Lulin JM, Riverin G., Simard A.. Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Special*, 43, 1-16.
- Song, M., Jiaping, L., Qian, J., Jianzhong, L., & Liang, S. (2016). Experimental Study on Utilization of Quartz Mill Tailings as a Filler to Prepare Geopolymer. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 37(5), 311-322.
- Steinour, H. H. (1952). *The reactions and thermochemistry of cement hydration at ordinary temperature*. Retrieved from
- Stone, D. (1993). *The optimization of mix designs for cemented rockfill*. Paper presented at the Minefill.

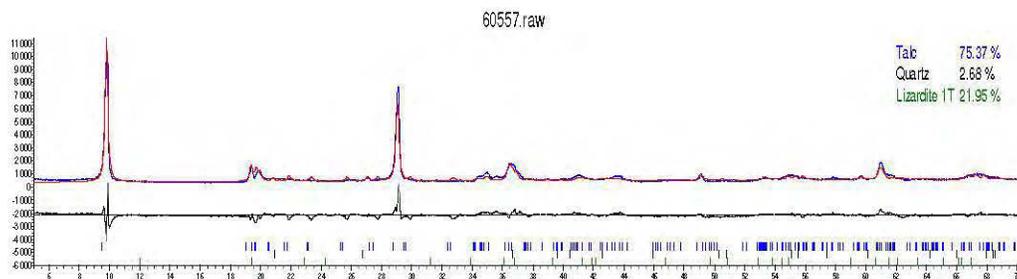
- Tariq, A., & Yanful, E. K. (2013). A review of binders used in cemented paste tailings for underground and surface disposal practices. *Journal of environmental management*, 131, 138-149.
- Thomas, M. (2007). *Optimizing the use of fly ash in concrete* (Vol. 5420): Portland Cement Association Skokie, IL.
- Tsuyuki, N., & Koizumi, K. (1999). Granularity and Surface Structure of Ground Granulated Blast-Furnace Slags. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(8), 2188-2192.
- USGS. (2013, 27 Janvier 2015). Metal Prices in the United States Through 2010 : U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2012-5188. Retrieved from <https://pubs.usgs.gov/sir/2012/5188/>
- Van Jaarsveld, J., Van Deventer, J., & Lukey, G. (2004). A comparative study of kaolinite versus metakaolinite in fly ash based geopolymers containing immobilized metals. *Chemical Engineering Communications*, 191(4), 531-549.
- Van Jaarsveld, J. G. S., Van Deventer, J. S. J., & Lorenzen, L. (1997). The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications. *Minerals Engineering*, 10(7), 659-669.
- Van Jaarsveld, J. G. S., Van Deventer, J. S. J., & Schwartzman, A. (1998). The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics. *Minerals Engineering*, 12(1), 75-91.
- Wang, S., & Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 11-24.
- Weng, L., & Sagoe-Crentsil, K. (2007). Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I—Low Si/Al ratio systems. *Journal of Materials Science*, 42(9), 2997-3006.
- Weng, L., Sagoe-Crentsil, K., Brown, T., & Song, S. (2005). Effects of aluminates on the formation of geopolymers. *Materials Science and Engineering: B*, 117(2), 163-168.

- Wiseup. (2015, 8 Juillet 2017). Chronology of major tailings dam failures. Retrieved from <http://www.wise-uranium.org/mdaf.html>
- Xie, Z., & Xi, Y. (2001). Hardening mechanisms of an alkaline-activated class F fly ash. *Cement and Concrete Research*, 31(9), 1245-1249. doi:[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00571-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00571-3)
- Xu, H., Van Deventer, J., Roszak, S., & Leszczynski, J. (2004). Ab initio study of dissolution reactions of five-membered aluminosilicate framework rings. *International journal of quantum chemistry*, 96(4), 365-373.
- Xu, H., & Van Deventer, J. S. (2002a). Geopolymerisation of multiple minerals. *Minerals Engineering*, 15(12), 1131-1139.
- Xu, H., & Van Deventer, J. S. J. (2000). The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 59(3), 247-266. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00074-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00074-5)
- Xu, H., & Van Deventer, J. S. J. (2002b). Microstructural characterisation of geopolymers synthesised from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX, and HREM. *Cement and Concrete Research*, 32(11), 1705-1716. doi:[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00859-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00859-1)
- Xu, H., & van Deventer, J. S. J. (2003). The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 216(1), 27-44. doi:[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00499-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00499-5)
- Yao, X., Zhang, Z., Zhu, H., & Chen, Y. (2009). Geopolymerization process of alkali–metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. *Thermochimica Acta*, 493(1-2), 49-54.
- Yip, C., Lukey, G. C., & van Deventer, J. S. J. (2005). The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cement and Concrete Research*, 35(9), 1688-1697. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.10.042>

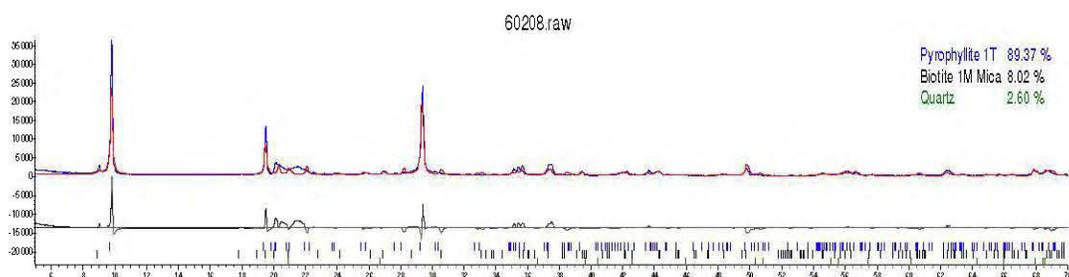
Yip, C. K., Lukey, G. C., Provis, J. L., & van Deventer, J. S. (2008). Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation. *Cement and Concrete Research*, 38(4), 554-564.

## ANNEXE A ANALYSES DRX DES MINÉRAUX ET RÉSIDUS MINERS

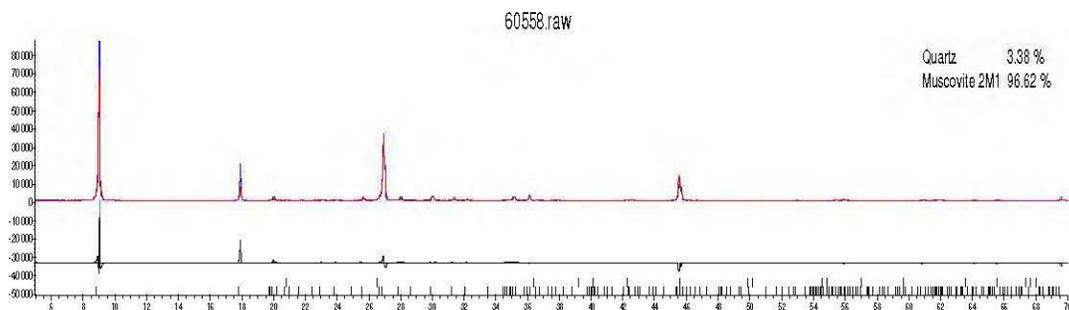
## 1. Talc



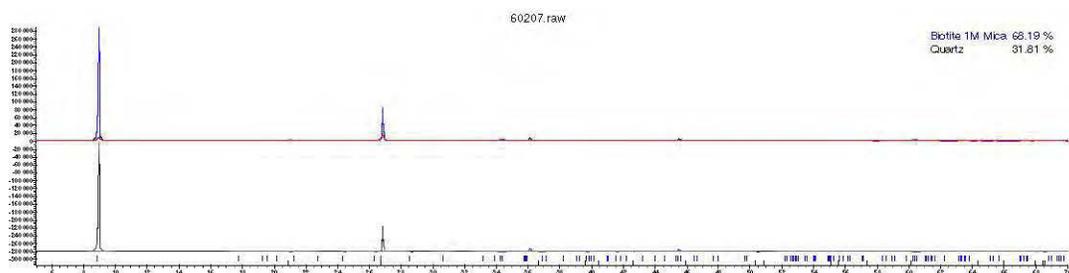
## 2. Pyrophyllite



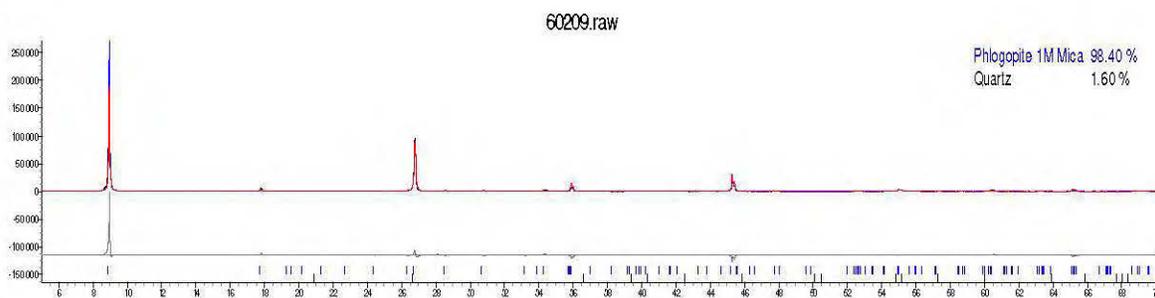
## 3. Muscovite



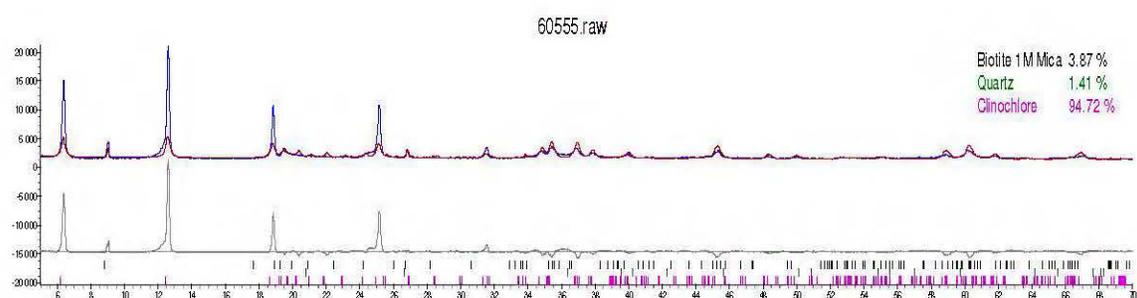
## 4. Biotite



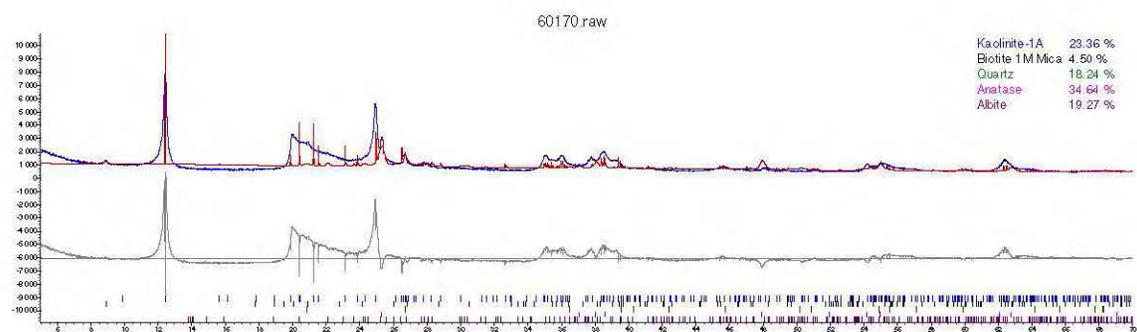
## 5. Phlogopite



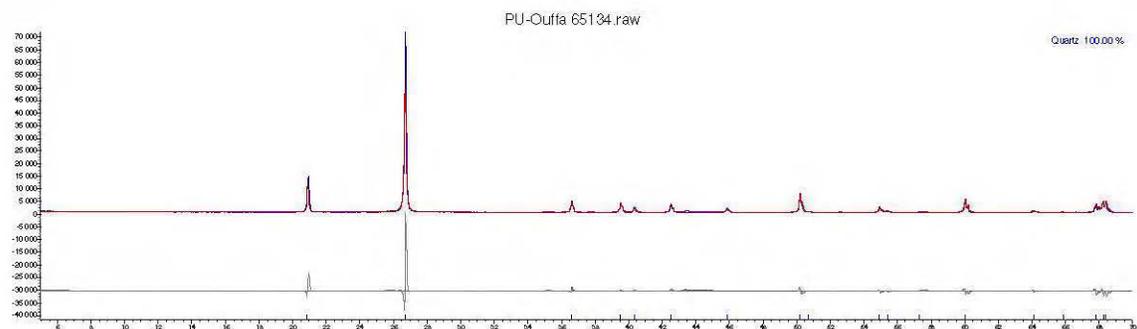
## 6. Chlorite



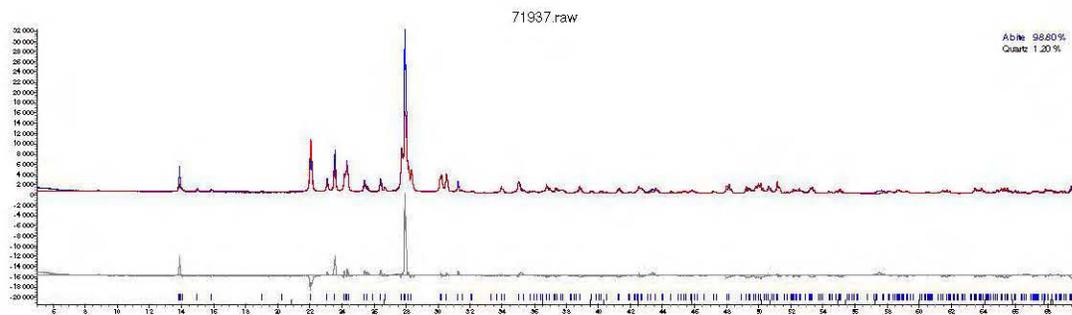
## 7. Kaolinite



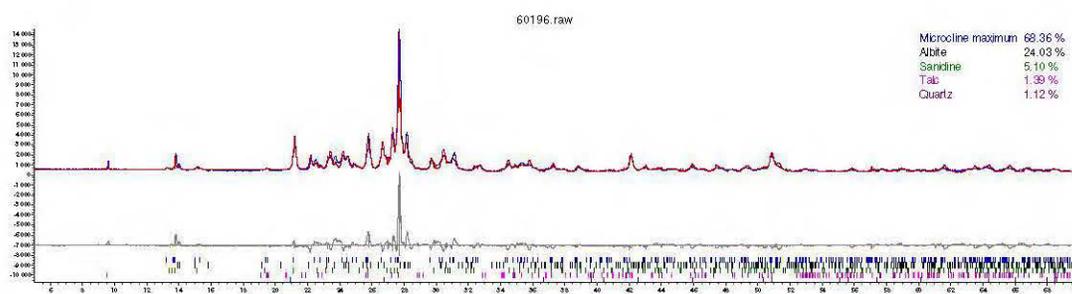
## 8. Quartz



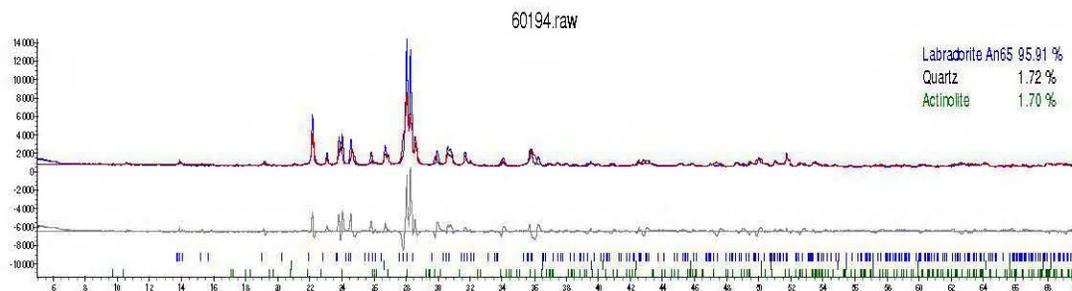
## 9. Albite



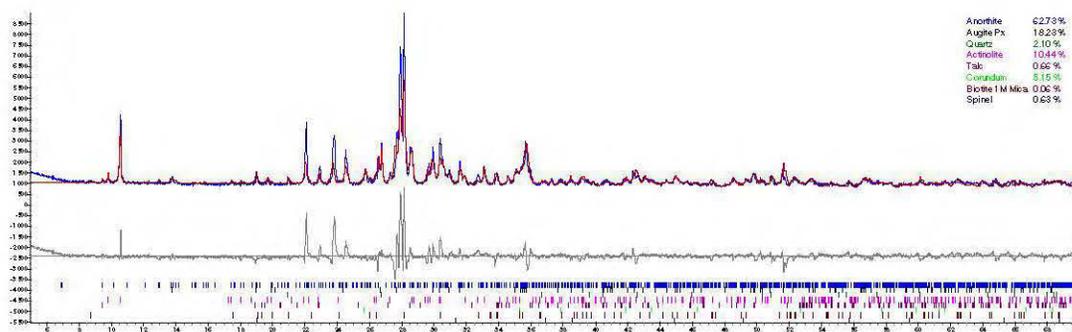
## 10. Microcline



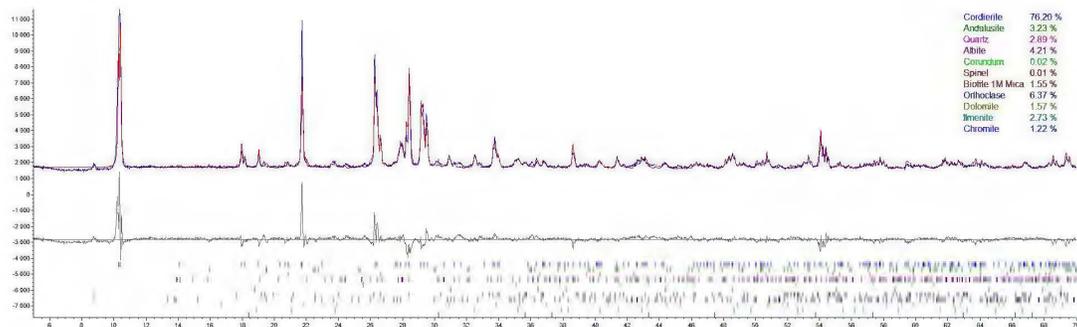
## 11. Labradorite



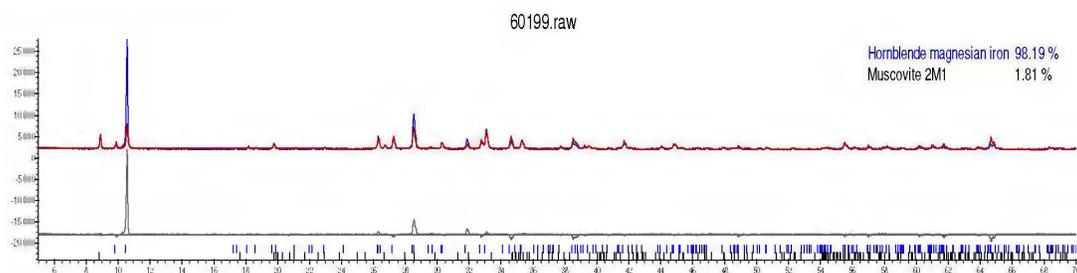
## 12. Anorthite



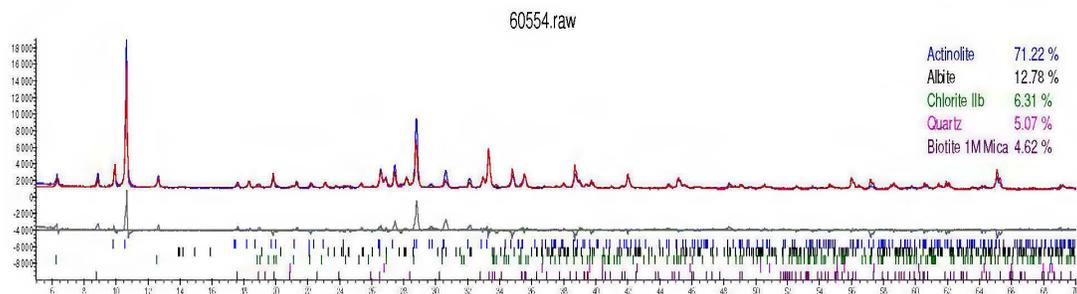
## 13. Cordiérite



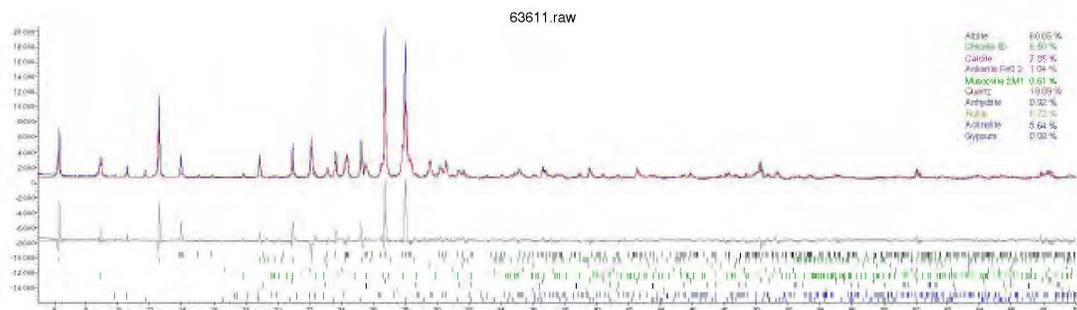
## 14. Magnésiohorneblende



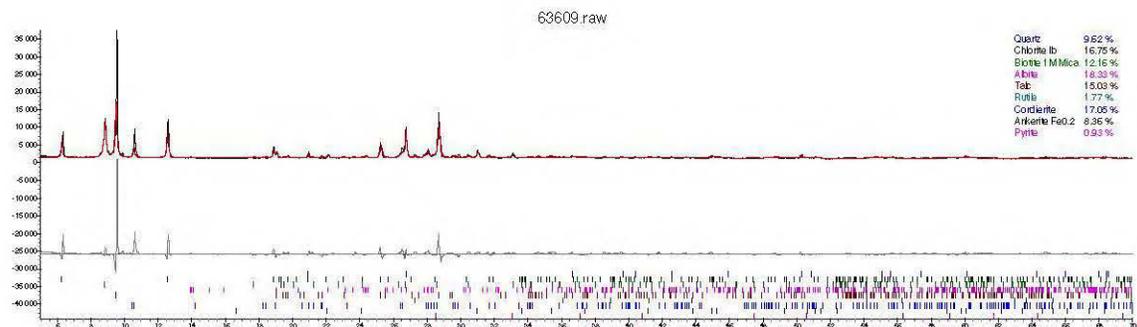
## 15. Actinolite



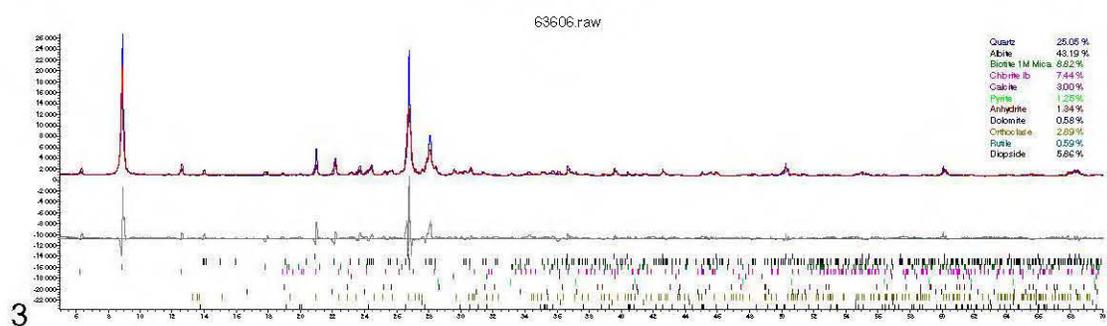
## Résidus Goldex



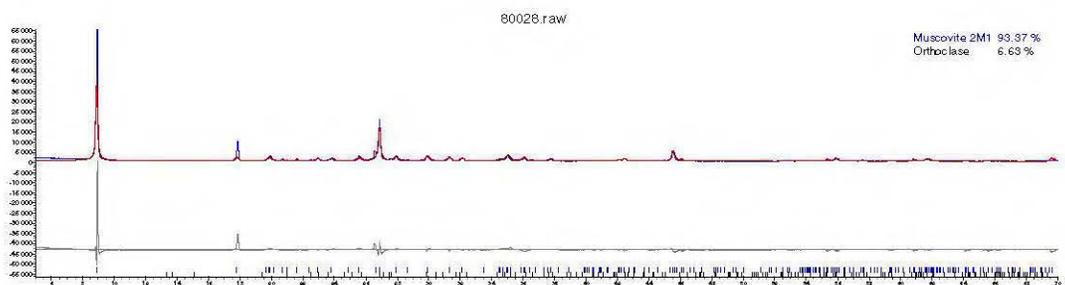
## R s dus LAPA



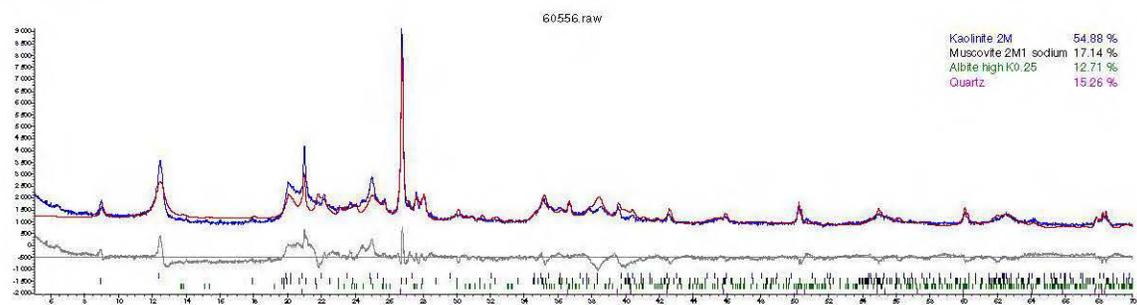
## R s dus CANADIAN MALARTIC



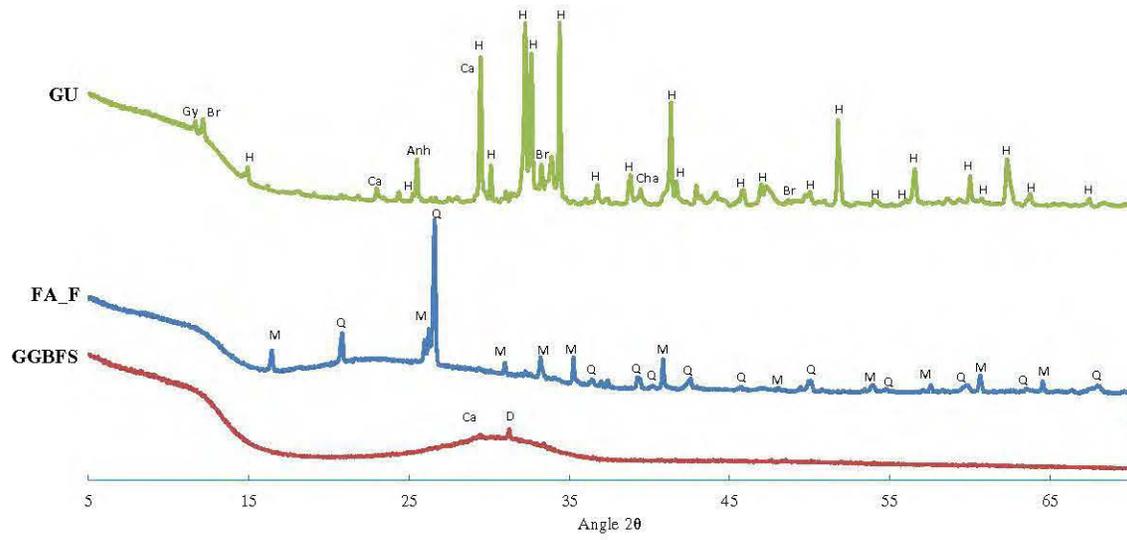
## Muscovite#2



## Kaolinite#2



## Ciment et ajouts minéraux (GGBFS et FA\_F)



H = hematite, Br = brownmillerite (Si; Mg), Gy = gypse, Anh = anhydrite, Cha = chaux, Ca = calcite, D = dolomite.

## ANNEXE B GÉNÉRALITÉS SUR LA MÉTHODE DE TAGUCHI

La méthode de Taguchi vise à neutraliser les effets des facteurs de bruits (facteurs incontrôlables) sans s'attaquer directement à ceux-ci : On parle d'un système robuste, c'est-à-dire un système aussi résistant qu'il est insensible aux variabilités causées par les facteurs de bruit. Concrètement, elle consiste à identifier les combinaisons de paramètres qui "neutralisent" les effets de bruit (Constant, 1989; Pillet, 2001).

Normalement, cette étude devrait se faire dans une usine de remblai pour tirer plus de bénéfices de la méthode de Taguchi. En effet, les caractéristiques des résidus miniers et l'eau de mélange varient continuellement avec la variation des zones exploitées. Dans ce cas, l'étude est réalisée au laboratoire; certains de ces facteurs de bruit sont tout simplement fixés : comme l'eau de mélange (désionisée) les résidu (un type de résidu précis).

La méthode Taguchi repose sur l'expérimentation. Elle se décompose en sept étapes (Pillet, 2001) :

- Choix d'une stratégie et définition des caractéristiques (réponses) à mesurer et des modalités de mesure (protocole expérimental),
- Sélection des facteurs et de leurs valeurs, à tester (Réunions, Brainstorming),
- Sélection de la matrice d'expérience à utiliser (table orthogonale de Taguchi),
- Essais, avec mesure des résultats,
- Analyse des résultats et recherche de configuration d'optimisation (analyse mathématique, statistique et graphique),
- Essai de validation.
- Réunions et perspectives

### **B.1. Choix d'une stratégie**

Le but de l'étude est de trouver une recette de liant géopolymère qui permettra au remblai de développer une résistance uni-axiale d'au moins 1Mpa à 28 jours avec un coût minimal (comparable au coût de remblai conventionnel). Ainsi, la stratégie est "la recherche d'une valeur nominale"(Pillet, 2001). Par conséquent, il sera question de trouver un modèle capable de prédire la réponse (UCS) du système (remblai) pour une configuration quelconque des facteurs (Pillet, 2001).

Autrement dit, un remblai en pâte fabriqué par la méthode d'activation alcaline (ou géopolymérisation) ayant les performances mécaniques d'un CPB (UCS [28j]  $\geq 1\text{Mpa}$ ) avec un coût moins élevé.

## B.2. Choix de facteurs et leurs niveaux

Le choix des facteurs est basé, entre autres, sur :

- Des réunions avec Mostafa Benzaazoua (Directeur de recherche) et Tikou Belem (Codirecteur de recherche),
- La revue de littérature sur les remblais miniers et la géopolymérisation,
- Les connaissances acquises durant le cours de remblais miniers donnée par le professeur Tikou Belem à la session d'hiver 2017.
- Des visites des usines de remblais Westwood et Goldex et discussions avec le personnel (techniciens, ingénieurs),
- Un stage de trois mois à l'institut Jean Lamour, Nancy, France (étude des liants géopolymères).

Tableau B.1 Les différents facteurs retenus et leurs niveaux en valeurs réels

Facteurs	Symbole	Niveaux des facteurs		
Température : T°	B	20°C	30°C	40°C
Solution NaOH : [NaOH]	C	0.5N	0.75N	1N
Liant : B <sub>w</sub>	D	1.96%	4.31%	6.57%
Rapport GGBFS/FA_F	A	1	1.5	3

Le facteur A n'est pas étudié depuis le début. Il est introduit par suite de la chute de résistances de certaines recettes à cause de l'augmentation de la température. C'est un facteur de stabilisation thermique. Il est choisi sur la base des essais calorimétriques effectués durant le stage à Nancy.

Les facteurs de bruit :

- Type de résidus (densité, minéralogie, composition chimique, granulométrie.)
- Chimie de l'eau (alcalinité, métaux,)
- Paramètres in situ (drainage, consolidation, tassements, taux d'humidité,)

Dans cette étude la plupart de ces paramètres seront fixés car l'expérimentation sera réalisée au laboratoire. Idéalement, l'étude doit se faire dans une usine de remblai pour tirer le maximum de bénéfices de la méthode de Taguchi (une étude pour une longue période allant jusqu'à six mois pour assister à différentes zones d'exploitation). Dans une telle situation, chaque essai doit être répétée au moins dix fois afin que la variabilité due aux facteurs de bruit soit significative et que les indicateurs de robustesse (rapport signal/bruit) soient les plus exactes possibles.

### **B.3. Choix de la matrice d'expériences**

#### **B.3. 1. Hypothèse (de Taguchi)**

Taguchi considère les interactions d'ordre deux, entre les facteurs, négligeables sauf quelques-unes parfaitement identifiées. Les interactions d'ordre supérieure à 2 seront toujours considérées comme négligeables (Pillet, 2001). Une interaction est l'action combiné de deux ou plusieurs facteurs qui s'additionne à l'effet principal de ces facteurs.

Puisque l'on a fait un plan complet (au lieu d'un plan L27(3<sup>3</sup>) standard) à la suite de l'ajout du facteur GGBFS/FA\_F pour stabiliser thermiquement les recettes, le modèle est proposé avec toutes les interactions (sauf une qui était non significatif : AD = 0).

Le modèle proposé dans ce cas est le suivant :  $Y \sim M + A + B + C + D + AB + AC + BC + BD + CD$

M : moyenne générale du modèle, A (B, C ...) effet principal et AB (AC, BC, ...) interaction.

#### **B.3. 2. Choix de la table de Taguchi**

- Condition sur le degré de liberté ( $d_M$ ) du modèle

Le nombre de lignes de la table (T) à choisir doit être supérieur ou égale au nombre de degré de liberté du modèle ( $d_M$ ), ce dernier étant la somme des degrés de libertés de tous les termes du modèle. Pour la moyenne générale, le nombre de degré de liberté vaut 0. Pour un effet principal, il est égal au niveau moins un. Enfin pour une interaction, il est égal aux produits des degrés de liberté des deux effets principaux respectifs. Par conséquent dans notre cas

- Condition d'orthogonalité (ppcm)

On dit que deux facteurs A et B sont orthogonaux si chaque niveau du facteur A est associé à tous les niveaux du facteurs B en proportions égales : c'est la condition fondamentale pour pouvoir

calculer les effets d'un facteur indépendamment des autres. Une table est dite orthogonale, si tous ses facteurs sont orthogonaux deux à deux. On dit qu'une table d'expériences est orthogonale par rapport à un modèle si tous les éléments de ce modèle sont orthogonaux. Le nombre d'essais T dans une table orthogonale par rapport à un modèle vérifie :  $T = k \text{ ppcm} (n_i * n_j / i \neq j)$  où k est un entier positif et ppcm désigne le plus petit commun multiple.  $n_i$  nombre de niveaux du facteur  $F_i$ ,  $n_j$  nombre de niveaux du facteur  $F_j$  (Sabre, 2007). Habituellement, on prend  $k=1$ .

Tableau B.2 La table L27( $3^{13}$ ) de Taguchi (Maurice Pillet, 2001)

Nj essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	Facteurs contr <sup>TM</sup> ls												
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3	1	1	1	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3
4	1	2	2	2	1	1	1	2	2	2	3	3	3
5	1	2	2	2	2	2	2	3	3	3	1	1	1
6	1	2	2	2	3	3	3	1	1	1	2	2	2
7	1	3	3	3	1	1	1	3	3	3	2	2	2
8	1	3	3	3	2	2	2	1	1	1	3	3	3
9	1	3	3	3	3	3	3	2	2	2	1	1	1
10	2	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
11	2	1	2	3	2	3	1	2	3	1	2	3	1
12	2	1	2	3	3	1	2	3	1	2	3	1	2
13	2	2	3	1	1	2	3	2	3	1	3	1	2
14	2	2	3	1	2	3	1	3	1	2	1	2	3
15	2	2	3	1	3	1	2	1	2	3	2	3	1
16	2	3	1	2	1	2	3	3	1	2	2	3	1
17	2	3	1	2	2	3	1	1	2	3	3	1	2
18	2	3	1	2	3	1	2	2	3	1	1	2	3
19	3	1	3	2	1	3	2	1	3	2	1	3	2
20	3	1	3	2	2	1	3	2	1	3	2	1	3
21	3	1	3	2	3	2	1	3	2	1	3	2	1
22	3	2	1	3	1	3	2	2	1	3	3	2	1
23	3	2	1	3	2	1	3	3	2	1	1	3	2
24	3	2	1	3	3	2	1	1	3	2	2	1	3
25	3	3	2	1	1	3	2	3	2	1	2	1	3
26	3	3	2	1	2	1	3	1	3	2	3	2	1
27	3	3	2	1	3	2	1	2	1	3	1	3	2

- Affectation des variables aux colonnes

Une fois la table de Taguchi est choisie, l'étape qui suit consiste à affecter les facteurs aux colonnes de la table. En effet, souvent le nombre de facteur à étudier est beaucoup plus petit par rapport aux nombres de colonnes de la table. Ainsi, pour ce choix on s'appuie sur le graphe linéaire associé à la table (Figure B.1.) et la difficulté de modification des variables (Tableau B.3) ainsi que sur le triangle des interactions (Tableau B.4).

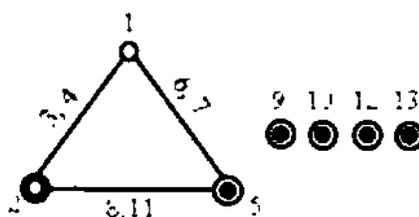


Figure B.1. Le graphe linéaire associé à la table L27(3<sup>13</sup>) (Maurice Pillet, 2001).

Tableau B.3 Symboles des groupes des facteurs (Maurice Pillet, 2001)

Symbole	Groupe	Difficulté de modification
○	1	Difficile
◉	2	Assez difficile
◐	3	Assez facile
●	4	Facile

#### B.4. Essais avec mesure des résultats

C'est la phase des travaux de laboratoire qui va de l'échantillonnage des résidus, passant par les mélanges et enfin par les essais de compression uni axiale sur les éprouvettes de remblais.

#### B.5. Analyse des résultats et recherche de la valeur nominale

Trois types d'analyses à faire : mathématique, statistiques et graphiques. Mais ces analyses ne peuvent pas se faire qu'une fois les valeurs des réponses sont connues.

#### B.6. Essai de validation

Il est conseillé de réaliser le point de validation dans la même campagne d'essais afin d'éviter la confusion des actions. Dans ce cas c'est l'essai 28. Vu la grande variabilité dans les remblais, plus d'un essai de



## ANNEXE C EXIGENCES MINÈRES EN TERMES DE UCS28J

### C.1. Essais mécaniques sur les RMPC

Afin de mieux le designer, le remblai minier en pâte cimenté, en tant que matériau de génie civil minier, peut être assujéti à plusieurs essais mécaniques, parmi lesquels, on peut citer : l'essais de compression simple, l'essais triaxial, l'essais brésilien ...etc (Benzaazoua *et al.*, 2005). À part les essais de compression simple, les autres servent surtout à déterminer certaines caractéristiques intrinsèques du remblai (*e.g.* angle de frottement interne, cohésion) et ils sont rarement demandés par les opérateurs miniers (Benzaazoua *et al.*, 2005). C'est surtout la résistance à la compression simple (ou uni-axiale) qui est demandée; plus particulièrement à 28 jours de cure.

### C.2. Pourquoi la résistance à 28 jours?

L'importance de la valeur de la résistance à la compression simple à 28 jours de cure peut être liée à deux raisons : la première étant le fait que le cycle d'exploitation minier est d'environ un mois dans les mines souterraines, la deuxième étant la pratique du génie civil sachant que les premiers avancés réalisés dans le domaine des RMPCs étaient le résultat d'une transposition des connaissances du génie civil en génie minier.

### C.3. Pourquoi 1MPa à 28 jours est suffisante

La résistance mécanique à atteindre par le remblai en pâte dépend de son utilisation : support vertical, bloc confiné (avec au moins une face exposée), pilier autoportant (plusieurs faces exposées), plancher de travail (et/ou de roulage d'engins lourds) ou finalement comme moyen de stockage des résidus (potentiel de liquéfaction) (Belem, 2017).

### C.4. Exemple de calcul

Le cas le plus courant est lorsque le remblai a deux faces exposées par exemple dans le cas de récupération de piliers de minerais ou dans le cas de la méthode d'exploitation par chantiers primaires et secondaires. Il faut dans ce cas que le remblai soit autoportant. Le design de l'autoportante pose comme hypothèse que le plan de rupture est un plan de glissement (faisant un certain angle avec le plancher de chantier) qui traverse pratiquement le chantier et que la masse du remblai (en état de rupture) glisse dans le chantier ouvert. Le design repose sur le calcul du facteur

de sécurité (FS) qui est le rapport des forces résistantes au mouvement et celles causant l'instabilité (FS = capacité/demande). Le glissement a lieu lorsque  $FS < 1$ .

La capacité du remblai correspond à la somme de ses forces de cohésion interne (friction entre les particules) et à son poids propre. La demande correspond essentiellement à la force de gravité associée au poids du bloc de remblai en glissement.

- **Cas d'un pilier autoportant**

Si on prend :  $FS = 1$ ,  $\gamma = 22 \text{ kN/m}^3$  et  $H=45\text{m}$ ,  $L= 30\text{m}$ .  $\gamma$  étant le poids volumique du remblai, H la hauteur de chantier et L sa largeur.

$$UCS = FS \times \gamma \times H$$

Où FS est le facteur de sécurité,  $\gamma$  est le poids volumique (en  $\text{kN/m}^3$ ) et H la hauteur de chantier remblayé.

On trouve :  $UCS = 990 \text{ kPa}$ .

- **Cas d'un bloc confiné** (Solution conservatrice  $1.3 < FS < 1.5$ )

Si on prend :  $\gamma = 22 \text{ kN/m}^3$ ,  $H=45\text{m}$  et  $L= 30\text{m}$ .

$$UCS = \frac{\gamma H}{1 + \frac{H}{L}}$$

On trouve  $UCS = 396.42 \text{ kPa}$ .