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 (UQAT) 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.

Warning

The library of the Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue and the Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) obtained the permission of the author to use a copy of this document for nonprofit 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.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Préconcentration du Co et de l'As par des procédés minéralurgiques et l'agromine à partir de résidus miniers âgés : impact des contraintes physico-chimiques et minéralogiques

SAMUEL JULIEN TEILLAUD

Département des génies civil, géologique et des mines

Polytechnique Montréal

et

Université de Lorraine

Thèse en cotutelle présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

Génie minéral

Juin 2025

© Samuel TEILLAUD, 2025.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Cette thèse intitulée :

Préconcentration du Co et de l'As par des procédés minéralurgiques et l'agromine à partir de résidus miniers âgés : impact des contraintes physico-chimiques et minéralogiques

présentée par **Samuel Julien TEILLAUD**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

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

Benoît PLANTE, président
Lucie COUDERT, membre et directrice de recherche
Marie-Odile SIMONNOT, membre et directrice de recherche
Marie GUITTONNY, membre et codirectrice de recherche
Baptiste LAUBIE, membre et codirecteur de recherche
Catherine SIRGUEY, membre
Eric D. van HULLEBUSCH, membre externe
Georgios KOLLIOPOULOS, membre externe

DÉDICACE

À mes parents.

REMERCIEMENTS

Cette thèse est l'aboutissement de plusieurs années de travail, mais elle est avant tout le fruit de rencontres, de collaborations et de soutiens sans lesquels ce projet n'aurait jamais pu aboutir. Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance à mes directrices et encadrant.es de thèse : Lucie Coudert, Marie-Odile Simonnot, Marie Guittonny et Baptiste Laubie. Leur encadrement, leurs conseils et leur confiance m'ont accompagné tout au long de ce parcours malgré tous les défis rencontrés. Un grand merci à Jean-Louis Morel pour ses encouragements et son expertise à différents moments du projet. Je remercie également les membres de mon jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail et pour le temps consacré à leurs lectures attentives et leurs futurs retours constructifs : Benoît Plante, Eric D. van Hullebusch, Georgios Kolliopoulos et Catherine Sirguey. Je souhaite remercier chaleureusement les membres de mon comité de suivi individuel (CSI), Jean-François Blais et Alexandre Chagnes, pour leurs conseils lors de nos rencontres. Un immense merci à toute l'équipe de l'URSTM, en particulier Elvin Basto, pour leur soutien technique et leurs conseils. Un grand merci à Jean-Daniel Latour d'Agnico Eagle pour son accueil, sa gentillesse et son aide. Un grand merci également à Multitech et plus particulièrement Mario Cousineau pour m'avoir fourni le compost utilisé durant les expérimentations. Merci à Solvay, en particulier David Salvatore, ainsi qu'à l'équipe de Story Environmental – Cynthia Levesque, Rebecca Henderson et Ken Korman – pour leur collaboration. Merci à la Coopérative Novago, et en particulier à Stéphane Galarneau, de nous avoir fourni des graines de *L. perenne*. Je remercie également le laboratoire Sols et Environnement (LSE) de l'Université de Lorraine, notamment Stéphanie Ouvrard, Lucas Charrois et Stéphane Colin, pour leur accueil et leur appui sur la partie expérimentale du projet. Merci à la plateforme analytique SAMPL du LRGP, et tout particulièrement à Steve Pontvianne et Camille Rubio, pour leur aide technique. Je suis également reconnaissant envers Yassine Ait-Khouia, Mostafa Benzaazoua, Rémi Demol, Odile Barrès, Philippe de Donato, Jean-François Boulanger, Michel Cathelineau et Yann Foucaud, qui ont contribué par leurs expertises à enrichir mes réflexions autour de mon projet. Je n'oublie pas les collègues et ami·es, de Rouyn-Noranda et Nancy pour leur soutien, leurs discussions stimulantes et les moments qui resteront gravés– en particulier Xavier, Eléonore, le 144 avenue du Lac (Wiwi, Fanev, Mavric, Béré), Simon, Benjo, Audrey, Hiba, Elaura, Clémence, Julie, Valentine, Julieta, Péné et toutes les autres personnes rencontrées. Un grand merci également aux stagiaires qui m'ont accompagné avec énergie et enthousiasme : Willem Code Peterson et Clarisse Gaudin. Un grand

merci à Hoda Arabyarmohammadi. Un grand merci également aux équipes administratives des différentes institutions impliquées, pour leur accompagnement efficace dans les démarches souvent complexes de la cotutelle ! Aussi, ce travail a pu être mené grâce au soutien des partenaires que je tiens à remercier : LabexRessources21, Élément08, Econick pour les graines des plantes hyperaccumulatrices, ainsi que les partenaires de l'IRME, notamment Agnico Eagle.

Enfin, je souhaite adresser une pensée toute particulière à ma famille et à mes ami·es de France et du Canada pour leur soutien et affection, même à distance.

RÉSUMÉ

La demande croissante en métaux critiques et stratégiques (MCS) tels que le cobalt (Co), essentiel pour la fabrication des batteries rechargeables, a poussé plusieurs pays comme le Canada et la France à identifier des sources secondaires pour répondre aux politiques énergétiques et économiques. La valorisation des MCS présents dans les résidus miniers représente une approche prometteuse, tant sur le plan économique (*i.e.* matériaux déjà excavés et broyés, récupération d'éléments valorisables à partir de déchets) qu'environnemental (*i.e.* diminution des charges potentielles de contaminants). Contrairement à la majorité des études qui se focalisent sur des résidus frais et non altérés, ce projet s'intéresse aux défis spécifiques liés aux parcs à résidus inactifs, souvent perçus comme des passifs environnementaux plutôt que comme des ressources secondaires potentielles de MCS. Bien que les méthodes de traitement de minerai incluant la séparation gravimétrique et la flottation soient bien connues, l'approche minéralurgique appliquée aux résidus âgés est encore peu explorée, en raison des transformations minéralogiques et géochimiques complexes qui affectent la récupération des minéraux d'intérêt. Par ailleurs, aucune étude ne cible le Co comme élément d'intérêt à extraire par l'agromine dans un contexte minier. Ainsi, cette thèse de doctorat vise à développer des approches méthodologiques en vue d'étudier la faisabilité de procédés de préconcentration pour la récupération d'éléments valorisables et la gestion des contaminants présents dans des résidus miniers âgés polymétalliques. Cette étude se concentre sur deux principales filières de retraitement de résidus miniers âgés, à savoir : i) une approche minéralurgique reposant sur la séparation physico-chimique des minéraux porteurs des éléments d'intérêt (*i.e.* Co, As) avec une emphase sur les procédés de séparation gravimétrique et la flottation et ii) une approche d'agromine reposant sur la formulation de substrats et l'utilisation de plantes hyperaccumulatrices pour préconcentrer sélectivement le Co. Toutefois, au fil des travaux, il a été question non seulement de tester ces deux voies de préconcentration, mais aussi d'affiner les procédés et conditions opératoires/culturales pour répondre aux défis posés par les contraintes physiques, chimiques et minéralogiques des résidus miniers influençant directement les performances des filières de préconcentration envisagées.

Pour répondre à cet objectif général, une caractérisation physico-chimique et minéralogique détaillée des résidus miniers collectés sur des sites miniers ayant été exploités au début du XX^{e} siècle a été réalisée. Les essais de préconcentration ont consisté en l'utilisation de différents

procédés de séparation gravimétrique (*e.g.* séparateur Knelson, Table Mozley) et la flottation en cellule Denver, combinés ou non, et précédés parfois d'étapes de prétraitement (*i.e.* attrition, re-broyage, sonication) permettant la réactivation des surfaces ou la libération des minéraux d'intérêt. À la suite des essais de préconcentration, la stabilité géochimique des rejets finaux post-retraitement des essais de flottation les plus performants a été comparée à l'aide d'essais statiques (*e.g.* TCLP, SPLP, FLT) et d'essais cinétiques réalisés en mini-cellules d'altération (MCA). Parallèlement, une étude des surfaces des minéraux d'intérêt « purs » (*i.e.* skuttérudite, érythrite, albite) a été menée pour approfondir la compréhension des phénomènes de sorption (*e.g.* sélectivité) des collecteurs et évaluer l'influence du vieillissement des minéraux sur l'efficacité des collecteurs. Ces travaux ont inclus des essais de sorption des collecteurs sur des échantillons broyés de minéraux purs suivis par des analyses de concentrations résiduelles des collecteurs par UV-visible, ainsi que des caractérisations des groupements fonctionnels minéraux-collecteurs formés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion diffuse (DRIFT). Par ailleurs, des expérimentations visant, au départ, la préconcentration du Co par des plantes hyperaccumulatrices (*O. chalcidica*) ont été réalisées en conditions contrôlées afin d'évaluer le bon développement des plantes (*O. chalcidica* et *L. perenne*) et d'estimer leur potentiel d'accumulation. Des amendements non-toxiques sélectionnés localement ont été mélangés aux résidus pour améliorer les propriétés physiques et des essais de culture ont été effectués avec l'ajout de fertilisants selon différentes modalités. Des tests de germination ont été conduits en présence de solutions arséniées et d'eaux porales des résidus afin d'évaluer l'impact potentiel des contaminants sur la germination et la croissance des plantules. Parallèlement, une expérimentation a été menée sur du terreau enrichi en Co afin d'analyser l'influence de cet élément sur le développement végétal.

Les résultats ont montré que les résidus étudiés sont principalement composés de particules fines (D_{80} = 55 µm) et contiennent 1 310 mg/kg de Co, 943 mg/kg de Ni et 5 245 mg/kg d'As. Les minéraux porteurs de Co et d'As identifiés comprennent la safflorite ($(Co,Fe)As_2$), la skuttérudite ($(Co,Ni)As_{3-x}$), la cobaltite (CoAsS) et l'érythrite ($Co_3(AsO_4)_2.8(H_2O)$), des phases minérales fortement altérées et associées à des silicates (*i.e.* albite ($NaAlSi_3O_8$), quartz (SiO_2) et clinochlore ($(Mg,Fe^{++})_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$)). Les résultats des essais de flottation, combinés à des prétraitements physiques (*i.e.* sonication, re-broyage et attrition) pour réactiver/libérer la surface des minéraux d'intérêt, ont montré une efficacité satisfaisante de la préconcentration, permettant

d'atteindre des concentrations en Co comparables à celle des concentrés traités dans les fonderies à travers le monde (0,26 % Co vs. 0,1–0,5 % Co). Plus précisément, les expériences de flottation en cellule Denver ont mis en évidence l'influence du choix des réactifs, du pH, des propriétés minéralogiques et physiques, ainsi que de l'hydrodynamique sur l'efficacité de la séparation. Malgré la complexité minéralogique et l'état partiellement oxydé des résidus, une combinaison de potassium amyl xanthate (KAX) et d'acide benzohydroxamique (Florrea 8920) s'est avérée efficace pour préconcentrer les minéraux porteurs de Co et d'As (0,2 % pour Co et 0,9 % pour As avec des récupérations de 70 et 80 % pour Co et As, respectivement) à des pH naturels. La sonication s'est révélée être le prétraitement qui améliore le plus la préconcentration des minéraux porteurs de Co et d'As (0,26 % et 1,3 %, respectivement). Les procédés de séparation gravimétriques testés (*i.e.* Knelson, Table Mozley), quant à eux, se sont avérés efficaces pour préconcentrer le Co et l'As présents dans les rejets miniers, atteignant des teneurs très élevées (5,8 % pour Co et 37,8 % pour As). Toutefois, les rendements de récupération des éléments ciblés sont très faibles (< 10 %), limitant le potentiel d'application de ces procédés pour préconcentrer les minéraux porteurs de Co et d'As dans les résidus à l'étude.

L'analyse des interactions entre les collecteurs et les minéraux d'intérêt majoritaires (*i.e*. skuttérudite, érythrite), grâce aux essais de sorption réalisés sur des minéraux « purs », a mis en évidence des tendances claires qui ont permis d'expliquer les performances de la flottation sur les rejets à l'étude. L'adsorption du KAX sur l'érythrite est fortement influencée par le pH, avec une affinité accrue en milieu acide, tandis que son adsorption sur la skuttérudite reste plus limitée. L'ajout de sulfate de cuivre a amélioré l'adsorption du KAX, en particulier sur l'érythrite, bien que son effet ait été plus limité sur la skuttérudite, reflétant ainsi les meilleures performances en termes de sélectivité lors des essais de flottation utilisant le $CuSO_4$. En revanche, l'adsorption du Florrea 8920 a été plus dispersée et hétérogène, expliquant pourquoi ce collecteur a entraîné une récupération moins sélective (mais plus importante) et un enrichissement moindre dans le concentré. Le vieillissement des minéraux a affecté différemment l'adsorption du KAX et du Florrea 8920 : une augmentation significative a été observée sur la skuttérudite, alors que l'érythrite a montré une adsorption stable, suggérant ainsi une certaine stabilité de sa surface oxydée. Cela semble logique en raison de la nature de ce minéral secondaire issu de différentes phases d'altération.

Parallèlement, les expérimentations menées dans le cadre de l'approche d'agromine ont mis en évidence l'influence des contraintes liées aux propriétés physiques et chimiques du substrat sur le développement des espèces végétales étudiées. L'ajout de compost a amélioré les propriétés physiques des substrats (*i.e.* macroporosité, densité apparente), favorisant, dans une certaine mesure, la germination et la croissance des plantes hyperaccumulatrices (*O. chalcidica*) et des plantes témoins (*L. perenne*). Sur le plan chimique, des conditions de pH et de Eh majoritairement favorables ont été observées. Toutefois, l'augmentation de la conductivité électrique (CE) avec l'augmentation de la proportion de compost dans le substrat a traduit, entre autres, une salinité accrue, pouvant induire des effets toxiques, notamment sur *O. chalcidica*. Cette salinité pose la question du compromis entre l'optimisation des propriétés physico-chimiques du substrat et la limitation de la toxicité liée, entre autres, à une salinité excessive. La toxicité des métaux et des métalloïdes présents dans le substrat, notamment le Co et l'As, constitue aussi un facteur déterminant du bon développement des plantes (*i.e.* germination, croissance et survie). Les tests de germination ont montré que l'As n'était pas le seul responsable de la toxicité observée. Le Co semble également jouer un rôle négatif sur le développement des plantes, même si la salinité pourrait également y contribuer. Enfin, l'ajout de fertilisants (*i.e.* N, P, NPK) a eu un effet limité sur la mobilité de l'As ainsi que sur le développement des plantes. En revanche, l'ajout de terreau et de sable a contribué à l'augmentation de la mobilité de l'As, probablement en raison de la création de conditions réductrices favorisant sa mise en solution. Des concentrations élevées en As ont été détectées dans l'eau des pores, ayant eu un impact considérable sur le développement des espèces, que ce soit *L. perenne* ou *O. chalcidica*.

L'évaluation de la stabilité géochimique des rejets secondaires par les MCA et les tests statiques a mis en évidence l'impact des conditions de flottation sur la mobilité des éléments d'intérêt. Les concentrations en As dépassent nettement les critères réglementaires de 0,1 mg/L au niveau provincial (Directive 019) et fédéral (Règlement sur les effluents de mines de métaux de base et de diamants), aussi bien avant qu'après le retraitement des résidus miniers, soulignant un risque environnemental persistant.

Finalement, bien que la métallurgie extractive et l'agromine semblent être des stratégies opposées en termes d'échelle et de mécanisme d'action, elles partagent un enjeu commun de gestion des contraintes liées à la matrice que sont les résidus miniers âgés. En effet, que ce soit à travers l'utilisation de la flottation et de la séparation gravimétrique ou par l'exploitation du potentiel des

plantes hyperaccumulatrices, les approches étudiées ont été confrontées aux mêmes défis fondamentaux liés aux propriétés intrinsèques des résidus miniers. La complexité de la matrice étudiée – caractérisée par une granulométrie très fine, une minéralogie complexe avec une présence de phases altérées, secondaires et remaniées ainsi que des teneurs élevées en métaux/métalloïdes et des propriétés physiques extrêmes – a influencé les performances des procédés de préconcentration des éléments d'intérêt (*i.e.* Co et As), qu'ils soient d'origine physico-chimique (minéralurgie) ou biologique (agromine) soulignant ainsi la nécessité d'optimisations complémentaires.

Mots-clés : phytoextraction ; flottation ; séparation gravimétrique ; valorisation ; hydroxamate ; amendement organique

ABSTRACT

The growing demand for critical and strategic metals (CSMs), such as cobalt (Co), a key component in the manufacture of rechargeable batteries, has led several countries, including Canada and France, to identify secondary sources to support their energy and economic policies. The recovery of CSMs from mine tailings represents a promising approach, both economically (*i.e.* materials already excavated and ground; recovery of valuable elements from waste) and environmentally (*i.e.* reduction of potential contaminant loads). Unlike most studies that focus on fresh, unaltered tailings, this research addresses the specific challenges posed by inactive tailings storage facilities, which are often perceived as environmental liabilities rather than potential secondary resources for CSMs. While conventional ore processing methods, including gravity separation and froth flotation, are well established, their application to aged tailings remains underexplored due to the complex mineralogical and geochemical transformations that hinder the recovery of target minerals. Moreover, no prior study has investigated the extraction of Co through agromining in a mining context.

This doctoral thesis aims to develop methodological approaches to assess the feasibility of preconcentration processes for the recovery of valuable elements and the management of contaminants in aged polymetallic mine tailings. The study focuses on two main reprocessing pathways: i) a mineralurgical processing approach based on the physicochemical separation of Co- and As-bearing minerals, with an emphasis on gravity separation and flotation; and ii) an agromining approach based on substrate formulation and the use of hyperaccumulator plants to selectively preconcentrate Co. However, during the project, the scope extended beyond testing these two preconcentration routes to include the refinement of process and cultivation parameters in response to the physical, chemical, and mineralogical constraints of the tailings, which directly affect preconcentration performance.

To achieve the main objective of this research project, a detailed physicochemical and mineralogical characterization of tailings collected from mine sites operated in the early 20th century was conducted. Preconcentration tests involved various gravity separation processes (*e.g.* Knelson concentrator, Mozley table) and flotation using a Denver cell, applied individually or in combination, and occasionally preceded by pretreatment steps (*i.e.* attrition, regrinding, sonication) to reactivate mineral surfaces or enhance liberation of target minerals. Following

preconcentration trials, the geochemical stability of the final flotation tailings was assessed using static leaching tests (*e.g.* TCLP, SPLP, FLT) and kinetic weathering experiments in weathering mini-cells. Concurrently, a surface study of pure minerals of interest (*i.e.* skutterudite, erythrite, albite) was conducted to better understand collector sorption phenomena (*e.g.* selectivity) and to evaluate the influence of mineral aging on collector efficiency. These investigations included collector sorption tests on ground pure mineral samples, followed by residual collector concentration analyses via UV-Visible spectrophotometry and characterization of mineral-collector functional groups using diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy (DRIFT).

In parallel, controlled-condition experiments were carried out to explore Co preconcentration through hyperaccumulator plants (*Odontarrhena chalcidica*), aiming to assess their accumulation potential and growth performance (including *O. chalcidica* and *L. perenne*). Amendments selected based on various criteria were mixed with tailings, and cultivation trials were conducted under different conditions. Germination tests were performed using As-containing solutions and tailings porewater to evaluate the potential impact of contaminants on seedling germination and growth. Additionally, a separate experiment was conducted on potting soil enriched with Co to investigate the influence of this element on plant development.

The results showed that the studied tailings were predominantly composed of fine particles (D_{80} = 55 µm) and initially contained 1,310 mg/kg of Co, 943 mg/kg of Ni, and 5,245 mg/kg of As. Identified Co- and As-bearing minerals included safflorite ($(Co,Fe)As_2$), skutterudite ($(Co,Ni)As_{3-x}$), cobaltite (CoAsS), and erythrite ($Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$), all of which were heavily weathered and associated with silicates such as albite ($NaAlSi_3O_8$), quartz (SiO_2), and clinochlore ($(Mg,Fe^{2+})_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$). Flotation experiments, combined with physical pretreatments (*i.e.* sonication, regrinding, attrition) to enhance surface reactivity and mineral liberation, demonstrated effective preconcentration, yielding Co concentrations comparable to those of industrial concentrates processed in smelters worldwide (0.26% Co vs. 0.1–0.5% Co). Specifically, flotation tests using a Denver cell highlighted the impact of reagent selection, pH, mineralogical and physical properties, and hydrodynamics on separation efficiency. Despite the mineralogical complexity and partial oxidation of the tailings, a reagent combination of potassium amyl xanthate (KAX) and benzohydroxamic acid (Florrea 8920) proved effective in preconcentrating Co- and As-bearing minerals (0.2% Co and 0.9% As, with recoveries of 70% and 80%, respectively) under

natural pH conditions. Sonication emerged as the most effective pretreatment, enhancing preconcentration to 0.26% Co and 1.3% As. Gravity separation processes (*i.e*. Knelson concentrator, Mozley table) were also effective in achieving high Co and As grades (5.8% and 37.8%, respectively), although their recoveries remained very low (< 10%), thereby limiting their practical applicability for Co and As preconcentration from these tailings.

The analysis of collector–mineral interactions using sorption tests on pure minerals revealed consistent trends that helped explain flotation performance on the tailings. KAX adsorption on erythrite was strongly pH-dependent, with enhanced affinity under acidic conditions, while its adsorption on skutterudite was more limited. The addition of copper sulfate improved KAX adsorption, particularly on erythrite, though its effect on skutterudite was more modest, corroborating the improved selectivity observed in flotation tests using $CuSO_4$. In contrast, Florrea 8920 exhibited more heterogeneous and diffuse adsorption behavior, explaining its lower selectivity (but higher overall recovery) and reduced grade in concentrates. Mineral aging had divergent effects on collector adsorption: a significant increase was observed for KAX on skutterudite, whereas erythrite showed stable adsorption, likely due to the inherently oxidized nature of this secondary alteration mineral.

Agromining experiments revealed the significant influence of physical and chemical substrate constraints on plant development. Compost addition improved substrate physical properties (*i.e.* macroporosity, bulk density), thereby facilitating, to some extent, the germination and growth of hyperaccumulator (*O. chalcidica*) and control (*L. perenne*) species. Both pH and redox conditions were generally favorable to plant germination and growth. However, increasing compost content also raised electrical conductivity (EC), indicating higher salinity, which can induce phytotoxicity, particularly in *O. chalcidica*. This raises the question of how to balance substrate physicochemical optimization with the need to limit salt-related toxicity. Metal(loid) toxicity—particularly from Co and As—also proved critical for plant performance (*i.e*. germination, growth, survival). Germination tests showed that As alone could not explain the observed toxicity; Co likely contributed negatively as well, although salinity may have played a role. Fertilizer addition (*i.e*. N, P, NPK) had limited effects on both As mobility and plant growth. In contrast, the addition of potting soil and sand increased As mobility, likely due to the creation of reducing conditions that promoted its solubilization. High As concentrations were detected in porewater, severely impacting the development of both *L. perenne* and *O. chalcidica*.

The evaluation of the geochemical stability of secondary residues through MCA and static leaching tests revealed the influence of flotation conditions on the mobility of target elements. The concentrations of As significantly exceeded the regulatory limit of 0.1 mg/L at both provincial (Directive 019) and federal (Metal and Diamond Mining Effluent Regulations) levels, before and after tailings reprocessing, underscoring a persistent environmental risk.

In conclusion, although extractive metallurgy and agromining may appear as contrasting strategies in terms of scale and mechanisms, they share a common challenge in managing the limitations imposed by the tailings matrix. Whether through flotation and gravity separation or the use of hyperaccumulator plants, both approaches encountered similar fundamental challenges linked to the intrinsic properties of aged mine tailings. The complexity of the studied matrix—characterized by fine particle size, complex and altered mineralogy, high metal(loid) concentrations, and extreme physical properties—significantly influenced the performance of the preconcentration processes, whether physicochemical (extractive metallurgy) or biological (agromining), thereby highlighting the need for further processes optimization.

Keywords: phytoextraction; flotation; gravity separation; repurposing; hydroxamic acid; organic amendment

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE III

REMERCIEMENTS V

RÉSUMÉ VII

ABSTRACT XIII

TABLE DES MATIÈRES XVII

LISTE DES TABLEAUX XXI

LISTE DES FIGURES XXV

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XXXI

LISTE DES ANNEXES XXXIII

AVANT-PROPOS XXXV

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

1.1 Présentation des sites à l'étude 2

1.2 Hypothèses et objectifs de recherche 3

1.2.1 Objectif général 3

1.2.2 Objectifs spécifiques et hypothèses de recherche 4

1.3 Originalité de recherche 7

1.4 Structure du mémoire 7

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE 9

2.1 Exploitation primaire du Ni et du Co 9

2.1.1 Principaux gisements et production de Co à travers le monde 9

2.1.2 Généralités sur la chimie du Co, du Ni et de l'As 12

2.1.3 Procédés conventionnels d'extraction du Co et du Ni à partir de source primaire 13

2.2 Procédés de préconcentration du Co et de l'As applicables à des rejets miniers 14
2.2.1 Procédés de séparation gravimétrique 15
2.2.2 Préconcentration des minéraux d'intérêt par flottation 19
2.2.3 Synthèse 30
2.3 Préconcentration des éléments d'intérêt par l'agromine 31
2.3.1 Phytoextraction 31
2.3.2 Applications de l'agromine à la valorisation des MCS 40
2.3.3 Synthèse 52
2.4 Procédés de mise en solution des éléments d'intérêt 53
2.4.1 Lixiviation du Co et du Ni à partir des rejets miniers 53
2.4.2 Lixiviation du Co et du Ni à partir des cendres de combustion 58
2.4.3 Procédés de purification et de récupération des éléments solubilisés 60
2.4.4 Synthèse 65
CHAPITRE 3 MATÉRIEL ET MÉTHODES 67
3.1 Démarche méthodologique 67
3.2 Échantillonnage et préparation des rejets miniers 69
3.2.1 Échantillonnage des rejets miniers 69
3.2.2 Profils de sol et prélèvements en profondeur 71
3.2.3 Homogénéisation des résidus 75
3.3 Préconcentration des minéraux d'intérêt par des procédés de séparation gravimétrique et/ou de flottation 76
3.3.1 Préconcentration par séparation gravimétrique 78
3.3.2 Essais de préconcentration par flottation 80
3.3.3 Prétraitement pour la libération et/ou la réactivation des surfaces des minéraux d'intérêt 83

3.3.4 Investigations des interactions collecteur-minéral 85
3.4 Préconcentration par l'agromine 94
3.4.1 Sélection des espèces de plantes hyperaccumulatrices, collecte et viabilité des graines 96
3.4.2 Choix d'amendements 97
3.4.3 Essais de culture 98
3.4.4 Identification des potentielles contraintes chimiques limitant le développement des plantes 100
3.5 Évaluation de la stabilité des rejets issus des filières de préconcentration 103
3.6 Méthodes analytiques 104
3.6.1 Caractérisation minéralogique des rejets miniers 105
3.6.2 Caractérisation physico-chimique des rejets 107
3.6.3 Détermination de la mobilité du Co et de l'As dans les rejets miniers 109
3.6.4 Caractérisation des échantillons d'eau interstitielle et de lixiviat 110
3.6.5 Détermination de la teneur résiduelle en collecteur par UV-visible 110
CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION 113
4.1 Caractérisation physico-chimique et minéralogique des résidus miniers 113
4.1.1 Caractérisation physique et chimique des résidus miniers 113
4.1.2 Caractérisation minéralogique 114
4.2 Performances de la filière métallurgique pour la préconcentration des minéraux d'intérêt à partir des résidus miniers âgés 119
4.2.1 Performances des procédés de séparation gravimétrique 119
4.2.2 Performances de la flottation 122
4.2.3 Synthèse 139
4.3 Étude de la surface des minéraux purs 141

4.3.1 Caractéristiques physiques et chimiques des minéraux « purs » 141
4.3.2 Détermination de la pureté et des conditions de pH des collecteurs 142
4.3.3 Isothermes d'adsorption – modèles 149
4.3.4 Caractérisation des surfaces minérales au DRIFT 162
4.3.5 Synthèse de l'étude de l'adsorption des collecteurs sur les minéraux « purs » ...166
4.4 Agromine 169
4.4.1 Choix de l'amendement 169
4.4.2 Germination et croissance des espèces 170
4.4.3 Propriétés physiques des substrats 178
4.4.4 Toxicité chimique et rôle des fertilisants 183
4.4.5 Synthèse 203
4.5 Stabilité géochimique des rejets finaux 205
4.5.1 Tests TCLP, SPLP et FLT 205
4.5.2 Mini-cellules d'altération 209
4.5.3 Synthèse 215
CHAPITRE 5 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS 217
5.1 Contributions à l'avancement des connaissances scientifiques et pratiques 217
5.2 Défis et limites de l'étude 224
5.3 Perspectives de recherche 225
RÉFÉRENCES 228
ANNEXES 259

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 Principaux minéraux porteurs de Co et de Ni exploités à travers le monde (Powell, 1967 ; Mindat, 2025 ; Webmineral, 2025)..... 11
Tableau 2-2 Exemples d'études appliquant la séparation gravimétrique à des minerais contenant des minéraux porteurs de Ni et de Co..... 18
Tableau 2-3 Exemples d'études portant sur la récupération de minéraux cobaltifères par flottation et quelques études sur la flottation de minéraux porteurs de Co et d'As..... 24
Tableau 2-4 Seuils d'hyperaccumulation définis pour certains éléments en comparaison avec des concentrations normales dans les plantes (d'après Kabata-Pendias, 2004 ; Krämer, 2010 ; van der Ent *et al.*, 2013)..... 32
Tableau 2-5 Études de cas d'applications de l'agromine du Ni réalisées en pots ou *in situ* sur différentes matrices solides..... 43
Tableau 2-6 Principaux paramètres affectant de manière préférable la phytoextraction du Co et du Ni par *O. chalcidica* (Krämer *et al*., 2010 ; Chaney *et al*., 2007 ; Malik *et al*., 2000 ; Lange *et al*., 2017)..... 46
Tableau 2-7 Études de cas sur l'impact de l'apport d'amendements sur les paramètres physico-chimiques du sol..... 48
Tableau 2-8 Études portant sur la solubilisation du Co et du Ni à partir de différentes matrices..... 57
Tableau 2-9 Exemples d'extractants cationiques utilisés dans la séparation Co/Ni (Dunne *et al.*, 2019)..... 64
Tableau 3-1 Caractéristiques des sites à l'étude..... 69
Tableau 3-2 Gammes de concentrations en Co et en Ni et ratio massique moyen Co/Ni mesurés par FRX lors de la campagne de caractérisation..... 70
Tableau 3-3 Masses des résidus prélevés et disponibles pour les essais..... 70
Tableau 3-4 Collecteurs utilisés dans le cadre des essais de flottation..... 83
Tableau 3-5 Modèles utilisés dans le cadre des essais de sorption (Langmuir, 1918 ; Freundlich, 1907 ; Sips, 1948 ; Redlich et Peterson, 1959)..... 90
Tableau 3-6 Ensemble des incertitudes retenues pour quantifier les erreurs expérimentales et analytiques..... 93
Tableau 3-7 Espèces végétales sélectionnées..... 96

Tableau 3-8 Tests réalisés afin de déterminer le ratio volumique amendement/résidus le plus adapté pour les essais en culture (n = nombre de pots par modalité) 99
Tableau 3-9 Composition chimique des solutions A, B, C, D et du contrôle pour les tests de germination 101
Tableau 3-10 pH, Eh et CE des solutions A, B, C et D des tests de germination 101
Tableau 3-11 Essais de lixiviation TCLP, FLT et SPLP 104
Tableau 3-12 Liste des paramètres mesurés et des équipements pour chaque type d'échantillon 105
Tableau 4-1 Principales caractéristiques physiques et chimiques des résidus miniers à l'étude 113
Tableau 4-2 Performances du concentrateur Knelson et de la table Mozley, seuls ou en combinaison, pour la préconcentration des minéraux porteurs de Co et d'As ($[Co]_i$ = 0,13 % et $[As]_i$ = 0,52 %) 120
Tableau 4-3 Compositions chimiques mesurées (et théoriques) et propriétés physiques de l'érythrite et de la skuttérudite pour la fraction granulométrique tamisée (32 – 63 µm) (source : Webmineral) 141
Tableau 4-4 Équations des courbes de calibration, détermination du coefficient d'extinction molaire et pureté des différents collecteurs (KAX, AERO 3477, MBT et Florrea 8920) 147
Tableau 4-5 Récapitulatif des modèles les mieux ajustés aux données expérimentales et la capacité de sorption maximale (mol/m^2) modélisée et observée 151
Tableau 4-6 Propriétés physico-chimiques du compost de table 169
Tableau 4-7 Concentrations en N, P et K dans les différents substrats testés (n = 4) 172
Tableau 4-8 Mesures de pH de pâte, Eh et CE pour les résidus seuls et les mélanges amendement/résidus homogénéisés 184
Tableau 4-9 Mesures de pH, Eh et CE des différentes concentrations en Co dans les différents substrats 193
Tableau 4-10 Concentrations des éléments chimiques dans les substrats initiaux en fonction des différentes modalités (n = 3) 198
Tableau 4-11 Pourcentage de lixiviation totale de l'As et Co après 18 rinçages 214

Tableau 4-12 Comparaison des concentrations en As des différents tests aux seuils réglementaires 216
Tableau 5-1 Évaluation des hypothèses en lien avec les objectifs spécifiques du projet et des résultats obtenus 221

LISTE DES FIGURES

Figure 2-1 Répartition des différents types de gisements de Co à travers le monde (Cobalt Institute, 2021) 10
Figure 2-2 Schéma représentant le degré de libération des minéraux d'intérêt (représentés en gris) après des étapes de comminution 16
Figure 2-3 Classification des principaux collecteurs utilisés en flottation (d'après Bouchard, 2001) 20
Figure 2-4 Schématisation de la récupération de minéraux d'intérêt par flottation en fonction de la taille des particules (inspirée de Farrokhpay *et al.*, 2021) 27
Figure 2-5 Schéma illustrant les mécanismes de phytoextraction 32
Figure 2-6 Schéma synthétique des compartiments réactifs avec les métaux/métalloïdes **disponibles pour les plantes* 34
Figure 2-7 Schéma du transport radial des éléments par les voies apoplasmique et symplasmique (Briat et Lemaire, 2022) 38
Figure 2-8 Schéma représentant la filière d'agromine (Projet Life Agromine, 2017) 41
Figure 2-9 Schéma générique de la récupération du Cu-Co-Ni (Fisher, 2011) 53
Figure 2-10 Chaîne d'opération de traitement (Houzelot *et al.,* 2017) 59
Figure 3-1 Démarche méthodologique du projet de recherche 68
Figure 3-2 Représentation schématique et photos des profils de sol réalisés sur le site A : a) directement sur des résidus et b) au niveau de la végétation 72
Figure 3-3 Représentation schématique et photo du profil de sol réalisé sur le site B 73
Figure 3-4 Représentation schématique et photos du profil de sol réalisé sur le site C 74
Figure 3-5 Méthodologie globale de la filière de métallurgie extractive 77
Figure 3-6 Représentation schématique du fonctionnement d'un appareil de séparation gravimétrique Falcon® (Wills et Finch, 2015) 79
Figure 3-7 Photographie de la table Mozley utilisée dans cette étude (a.) et des concentrés/résidus obtenus (b.) 80
Figure 3-8 Diagramme d'écoulement du circuit de flottation 81
Figure 3-9 Méthodologie appliquée à l'investigation des interactions collecteur-minéral 86
Figure 3-10 Démarche méthodologique appliquée à la filière agromine 95
Figure 4-1 Composition minéralogique modale du rejet au complet (a.) et distribution des minéraux porteurs de As-Co (b.) 115

Figure 4-2 Identification des phases minéralogiques présentes dans les rejets miniers par pDRX 116
Figure 4-3 Images MEB montrant des minéraux porteurs de Co et d'As avec leur degré de libération et leurs associations ainsi que leur altération 117
Figure 4-4 Libération et association des minéraux porteurs de Co présents dans les résidus miniers d'après l'analyse QEMSCAN® 118
Figure 4-5 Courbes de récupération-teneur pour le Co (a.) et l'As (b.) pour la flottation effectuée sur l'ensemble des résidus (rouge) et sur le rejet d'un essai Knelson (orange) avec KAX + Florrea 8920 121
Figure 4-6 Analyse comparative du type et du dosage de collecteurs sur les performances de flottation des minéraux porteurs d'As (a.) et de Co (b.) 123
Figure 4-7 Courbes de récupération-teneur pour le Co (a.) et l'As (b.) par flottation en utilisant le KAX et le Florrea 8920 seuls ou en combinaison, en présence ou non de $CuSO_4$ ([Co]i = 0,13 % et [As]i = 0,52 %) à pH naturel (≈8) 125
Figure 4-8 Matrices de corrélation des teneurs élémentaires (a.) et des récupérations (b.) 127
Figure 4-9 Indice d'entraînement pour le Co (a.), l'As (b.) et le Si (c.) dans les concentrés pour KAX seul (bleu), KAX + Florrea 8920 (vert) et KAX + Florrea 8920 + $CuSO_4$ (rouge) 129
Figure 4-10 Détermination du D_{80} du concentré 1 (C1) et du résidu de flottation en fonction du collecteur utilisé (1 : KAX seul ; 2 : KAX + Florrea 8920 ; 3 : KAX + Florrea 8920 + $CuSO_4$) 130
Figure 4-11 Récupération cumulative et teneur cumulative pour l'As et le Co lors de la flottation réalisée sur l'ensemble des résidus (orange) ou sur la fraction grossière (bleu) en utilisant KAX + Florrea 8920 133
Figure 4-12 Indice d'entraînement pour le Co (a.), l'As (b.) et le Si (c.) pour le mélange KAX et Florrea 8920 utilisé pour la flottation de l'ensemble des résidus ou uniquement de la fraction grossière (> 38 µm) 134
Figure 4-13 Effet des collecteurs (KAX et Florrea 8920) sur les performances de récupération du Co (a.) et de l'As (b.) à partir des résidus initiaux 136
Figure 4-14 Effets des prétraitements (re-broyage, attrition, sonication) sur la flottation des minéraux porteurs de Co (a.) et d'As (b.) à partir des rejets initiaux en présence de KAX + Florrea 8920 138

Figure 4-15 Détermination des pics d'absorbance et du coefficient d'extinction molaire pour le KAX 143
Figure 4-16 Détermination des pics d'absorbance et du coefficient d'extinction molaire pour le AERO 3477® 144
Figure 4-17 Détermination des pics d'absorbance et du coefficient d'extinction molaire pour le MBT 145
Figure 4-18 Détermination des pics d'absorbance et du coefficient d'extinction molaire pour Florrea 8920® 146
Figure 4-19 Modèles de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich et Redlich-Peterson pour le KAX l'érythrite à pH naturel (a.) et acide (b.) 153
Figure 4-20 Modèles de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich et Redlich-Peterson pour le KAX sur la skuttérudite à pH naturel (a.) et acide (b.) 154
Figure 4-21 Modèles de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich et Redlich-Peterson pour le Florrea 8920 sur l'érythrite (a.) et la skuttérudite (b.) à pH naturel. 157
Figure 4-22 Spectres UV-visible de la sorption du KAX (a.) et de Florrea 8920 (b.) sur l'albite à pH naturel 160
Figure 4-23 Taux de germination de *L. perenne* (a.) et *O. chalcidica* (b.) en fonction des ratios amendement/résidus (n = 4 par espèce et par modalité) 171
Figure 4-24 Comparaison des taux de germination à 3 semaines de *L. perenne* (a.) et *O. chalcidica* (b.) avec (« nouveau ») et sans (« ancien ») l'ajout d'une fine couche d'amendement à la surface du substrat et par rapport au taux de viabilité mesuré en boite de Petri 173
Figure 4-25 Cinétique de croissance de *L. perenne* et *O. chalcidica* en fonction des ratios amendement/résidus (n = 4 par espèce et par modalité) 175
Figure 4-26 Cinétique de croissance de *L. perenne* (a.) et *O. chalcidica* (b.) avec (« nouveau ») et sans (« ancien ») l'ajout d'une fine couche d'amendement 176
Figure 4-27 Comparaison des moyennes de la macroporosité (a.) et de la densité apparente (b.) mesurées par cylindre (n = 4) pour chaque modalité entre les ratios volumiques (%.v) et les ratios massiques (%.wt) 178
Figure 4-28 Moyennes des masses sèches en (g) des biomasses aériennes (a.) et racinaires (b.) de *L. perenne* mesurées par pot (n = 4 par modalité) pour chaque ratio 181

Figure 4-29 Allocation de la biomasse en fonction des différentes modalités à travers trois ratios clés : biomasse aérienne/biomasse racinaire ; biomasse aérienne/biomasse totale et biomasse racinaire/biomasse totale (n = 4)..... 182
Figure 4-30 Synthèse des contraintes agronomiques et des conditions optimales pour la croissance des plantes, fonction du pH et de l'Eh (Husson, 2013) 185
Figure 4-31 Diagramme de Pourbaix des systèmes As-O-H (a.), Ni-O-H (b.) et Co-O-H (c.) dans l'eau à 25 °C, 1 bar et Σ As = Σ Ni = Σ Co = 1 (Takeno, 2005)..... 187
Figure 4-32 Fractionnement du Co et de l'As présents dans les différentes modalités étudiées selon une extraction non séquentielle 188
Figure 4-33 Taux de germination à 4 semaines de *L. perenne* (a.) et *O. chalcidica* (b.) en fonction des solutions utilisées (Robinet, Résidus appauvris lavés, Résidus lavés, Solution As(V) (C_1 = 15,9 mg/L) et Solution As(V) (C_2 = 37,2 mg/L)) (n = 10)..... 190
Figure 4-34 Cinétique de germination de *L. perenne* (a.) et *O. chalcidica* (b.) en fonction des solutions utilisées (Robinet, Résidus appauvris lavés, Résidus lavés, Solution As(V) (C_1 = 15,9 mg/L) et Solution As(V) (C_2 = 37,2 mg/L)) (n = 10) 191
Figure 4-35 Nombre de graines germées et vivantes (histogramme) et de croissance (courbe) de *O. chalcidica* en fonction des concentrations en Co dans le terreau (témoin, 250, 650 et 1 300 mg Co/kg) (n = 4) 194
Figure 4-36 Cinétique de croissance de *L. perenne* sur le terreau avec et sans Co (n = 4) 195
Figure 4-37 Évolution du pH, du Eh et de la CE entre $t_{initial}$ et t_{final} en fonction des différentes modalités (m : sans fertilisant ; mP : phosphate seul ; mN : azote seul ; mNPK : substrat avec NPK) (n = 3)..... 197
Figure 4-38 Concentrations en As (mg/L) et Co (mg/L) dans les eaux de pores en fonction des différentes modalités (m : sans fertilisant ; mP : phosphate seul ; mN : azote seul ; mNPK : substrat avec NPK) (n = 3) 199
Figure 4-39 Taux de germination de *L. perenne* et *O. chalcidica* pour chaque modalité (m : sans fertilisant ; mP : phosphate seul ; mN : azote seul ; mNPK : substrat avec NPK et terreau) (n = 5)..... 201
Figure 4-40 Concentrations en As (mg/L) et Co (mg/L) des extractions au $CaCl_2$ (0,1 M) en fonction des différentes modalités (m : sans fertilisant ; mP : phosphate seul ; mN : azote seul ; mNPK : substrat avec NPK) (n = 3)..... 203

Figure 4-41 Concentrations en As et Co solubilisé lors des tests TCLP (a.), FLT (b.) et SPLP (c.) à partir des rejets avant et après retraitement par flottation avec KAX + $CuSO_4$ (125402) ou KAX + Florrea 8920 (125394)..... 207

Figure 4-42 Évolution du pH (a.), du Eh (b.) et de la CE (c.) pour les résidus miniers initiaux (alimentation), les rejets post-retraitement par flottation avec KAX + sulfate de cuivre (125402) ou avec KAX + Florrea 8920 (125394) au cours des rinçages des MCA 211

Figure 4-43 Évolution des concentrations pour les résidus miniers initiaux (alimentation), les rejets post-retraitement par flottation avec KAX + sulfate de cuivre (125402) ou avec KAX + Florrea 8920 (125394) au cours des rinçages des MCA..... 212

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

BCF	Facteur de bioconcentration
BHA	*Benzohydroxamic acid*
CE	Conductivité électrique
CEC	Capacité d'échange cationique
CGS	Système centimètre-gramme-seconde
CMC	Concentration micellaire critique
COT	Carbone organique total
DRIFT	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse
DRX	Diffraction des rayons X
DTPA	Acide diéthylènetriaminepentaacétique
EDTA	Acide éthylènediaminetétraacétique
ETM	Élément trace métallique
FLT	*Field leaching test*
FRX	Spectrométrie de fluorescence des rayons X
HPAL	*High pressure acid leaching*
ICP-AES	*Inductive coupled plasma atomic emission spectroscopy*
ICP-MS	*Inductively coupled plasma mass spectrometry*
IMA	Association Minéralogique Internationale
IRME	Institut de Recherche en Mines et Environnement
KAX	Potassium amyl xanthate
L. D.	Limite de détection
MBT	2-mercaptobenzothiazole
MCA	Mini-cellule d'altération
MCS	Minéraux critiques et stratégiques
MEB-EDS	Microscope électronique à balayage- spectroscopie à dispersion d'énergie

MGS	Séparateur multi-gravimétrique
MO	Matière organique
n. c.	Non communiqué
PAL	*Pressure acid leaching*
RDC	République Démocratique du Congo
SI	Système international
SPLP	*Synthetic precipitation leaching procedure*
TCLP	*Toxicity characteristic leaching procedure*
TF	Facteur de translocation
UPT	Prétraitement ultrasonique
UQAT	Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue
UST	Traitement ultrasonique simultané

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A – Préconcentration par séparation magnétique 259
ANNEXE B – Diagrammes de Pourbaix 265
ANNEXE C – Matériel et méthodes 268
ANNEXE D – Étude de la surface des minéraux purs 269
ANNEXE E – Stabilité géochimique des rejets 284

AVANT-PROPOS

La présente thèse de doctorat, réalisée en cotutelle entre l'Institut de recherche en mines et en environnement (IRME) de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Polytechnique Montréal et le laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) de l'Université de Lorraine, s'inscrit dans une démarche interdisciplinaire visant à mieux comprendre les leviers techniques, environnementaux et économiques qui conditionnent l'émergence de stratégies de gestion intégrée et de valorisation des résidus miniers. Elle se positionne dans un contexte plus large de valorisation des sources secondaires de métaux critiques et stratégiques, qui s'inscrit dans la mission de la Chaire de recherche du Canada de niveau 2 sur le retraitement des rejets miniers, dont l'objectif est de favoriser l'intégration de procédés de retraitement dans les opérations minières, afin de réduire les impacts environnementaux liés à la gestion à long terme des rejets, tout en maximisant la récupération des substances minérales encore présentes dans ces matériaux. Les finalités de cette recherche ont été multiples. Parmi celles-ci, nous pouvons notamment citer : la caractérisation des contraintes physico-chimiques et minéralogiques des résidus miniers au regard des procédés envisagés, ainsi que l'évaluation des performances des procédés de retraitement sélectionnés face à ces contraintes. L'approche adoptée a permis de dégager des pistes de réflexion sur les opportunités de valorisation de résidus miniers âgés. Néanmoins, ce travail n'a pas été sans embûches. La complexité des matrices traitées a exigé une adaptation constante des protocoles expérimentaux.

Dans le cadre de ce doctorat, j'ai également eu l'opportunité de m'impliquer activement dans la conception et l'aménagement du laboratoire de métallurgie extractive de l'IRME. Cette expérience, conséquente mais formatrice, a enrichi mon parcours à la fois sur les plans technique et théorique. Sur le plan scientifique, cette thèse a donné lieu à plusieurs communications dans des congrès nationaux et internationaux, ainsi qu'à la rédaction de publications dans des revues à comité de lecture, dont deux sont en cours à la date de rédaction du présent manuscrit.

Articles :

- Teillaud S, Coudert L, Ait-Khouia Y, Benzaazoua M, Guittonny M, Laubie B, Simonnot M-O (2025). Challenges associated with the recovery of Co– and As-bearing minerals from aged mine tailings. Minerals Engineering, 222, 109167. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.109167

- Teillaud S, Guittonny M, Coudert L, Laubie B, Simonnot M-O, Morel JL (2025). Addressing the toxicity and physical constraints of aged mine tailings: methodological approaches to enhance performance as growing substrate for agromine. *En rédaction*.
- Teillaud S, Coudert L, Ait-Khouia Y, Laubie B, Guittonny M, Simonnot M-O (2025). Comparative adsorption of xanthate and hydroxamate collectors on erythrite, skutterudite, and albite: influence of surface chemistry and conditioning. *En rédaction*.

Conférences :

- Teillaud S, Coudert L, Guittonny M, Morel JL, Laubie B, Simonnot M-O (2025). Formulation de substrats pour l'agromine du cobalt à partir de résidus miniers âgés riches en arsenic. Symposium Mines et Environnement, Rouyn-Noranda, 8-11 juin.
- Teillaud S, Coudert L, Simonnot M-O, Laubie B, Morel JL, Guittonny M (2024). Méthodologie et faisabilité de techniques de préconcentration pour la récupération d'éléments à valeur ajoutée et la gestion de contaminants à partir de résidus miniers âgés polymétalliques. GISFI, Homécourt, France, 27 juin.
- Teillaud S, Coudert L, Simonnot M-O, Laubie B, Morel JL, Guittonny M (2024). Évaluation comparative du potentiel de récupération de métaux stratégiques (Co) à partir de résidus miniers âgés par des approches (hydro-)métallurgiques et d'agromine. LabEx21, Nancy, France, 13 juin.
- Teillaud S, Coudert L, Laubie B, Morel JL, Guittonny M, Simonnot M-O (2023). Préconcentration du cobalt et de l'arsenic : valorisation des résidus miniers âgés. QuébecMines, Québec, Canada, 20-23 novembre.
- Teillaud S, Coudert L, Simonnot M-O, Laubie B, Morel JL, Guittonny M (2023). Preconcentration of Co and Ni from aged mine tailings: exploring mineral processing techniques. Goldschmidt 2023, Lyon, France, 9-14 juillet.
- Teillaud S, Coudert L, Guittonny M, Morel JL, Laubie B, Simonnot M-O (2023). Substrate formation for agromining of cobalt from aged mine tailings. 10th International Conference on Serpentine Ecology 2023, Nancy, France, 12-16 juin.
- Coudert L, Laubie B, Teillaud S, Simonnot M-O, Guittonny M, Morel JL (2023). Récupération des métaux stratégiques et stabilisation des contaminants dans les parcs à résidus miniers inactifs. ACFAS2023, Montréal, Canada, 11 mai.
- Teillaud S, Coudert L, Guittony M, Morel JL, Laubie B, Simonnot M-O (2022). Valorisation de métaux stratégiques à partir de résidus miniers âgés par hydrométallurgie et agromine. SFGP, Toulouse, France, 7-10 novembre.

- Coudert L, Teillaud S, Simonnot M-O, Guittonny M, Laubie B, Neculita CM, Morel JL, Reynier N (2021). Récupération des minéraux critiques et stratégiques à partir des rejets miniers par voie hydrométallurgique. QuébecMines, Virtuel, 16-18 novembre.
- Teillaud S, Coudert L, Simonnot M-O, Guittonny M, Laubie B, Morel JL (2021). Comparative evaluation of the potential recovery of strategic metals (Co, Ni) from old mine tailings using (hydro-)metallurgy and agromining approaches. Symposium Mines et Environnement, Virtuel, 14-16 juin.

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Certains métaux comme le cobalt (Co) et le nickel (Ni) sont considérés comme critiques ou stratégiques (MCS) dans plusieurs pays à travers le monde, du fait de leur importance dans le développement et la fabrication de nombreux produits de haute technologie, dont les « technologies vertes », les applications médicales ou la défense militaire. Ces MCS prennent également une place importante dans la fabrication de technologies utilisées au quotidien (*i.e.* téléphones, ordinateurs, tablettes, superalliages). En raison de leur utilisation dans la production de batteries rechargeables, de panneaux solaires et d'éoliennes, certains MCS trouvent une place prépondérante dans la transition énergétique soutenue par plusieurs plans nationaux au Canada et en France. C'est pourquoi, d'après une projection publiée dans un rapport de la banque mondiale en 2020, une hausse de la demande mondiale de 460 % et de 99 % est attendue pour le Co et le Ni, respectivement, d'ici 2050 (Hund *et al.*, 2020). Une étude réalisée en 2017 a montré que, si 100 % des véhicules en circulation sur Terre étaient électriques, le besoin en Co serait d'environ 2 000 % de la production mondiale actuelle (UBS, 2017). L'augmentation de la demande et le monopole de certains pays étrangers ont encouragé des pays, comme le Canada et la France, à identifier des sources primaires (*i.e.* minerais) et secondaires (*i.e.* rejets miniers, métallurgiques, industriels) économiquement viables.

En raison de la diminution des gisements primaires à hautes teneurs, l'utilisation des résidus miniers comme source secondaire de MCS semble prometteuse, car ils peuvent contenir une certaine quantité de ces éléments et sont déjà excavés et finement broyés, ce qui réduit considérablement les coûts d'exploitation. De plus, la récupération du Co et du Ni à partir de résidus miniers pourrait être intéressante pour permettre un approvisionnement stable et sûr en diversifiant les sources (*i.e.* minerais, rejets miniers, recyclage des batteries), tout en soutenant le développement d'une économie circulaire par le recyclage des résidus miniers (bénéfice économique) et en limitant leur impact sur l'environnement lors de leur entreposage à long terme (bénéfice environnemental).

En effet, l'extraction et le traitement des matières minérales par l'industrie minière produisent des quantités importantes de rejets solides (*i.e.* stériles et résidus de concentrateur) nécessitant une gestion adéquate. Au Canada, de nombreux sites miniers abandonnés sont générateurs de drainage minier contaminé. En l'absence de travaux de restauration, une modification conséquente du milieu peut apparaître en raison de la réactivité de certains minéraux

potentiellement problématiques au contact de l'eau et de l'air (Bussière et Guittonny, 2021). Ainsi, une gestion intégrée (*e.g.* décontamination, valorisation, restauration) des rejets potentiellement réactifs peut être entreprise via des procédés physico-chimiques et/ou d'agromine lorsque les concentrations en éléments d'intérêt (*e.g.* Co) et en éléments problématiques (*e.g.* As, Sb) sont importantes.

Ainsi, la récupération des MCS présents dans les résidus miniers ou les rejets métallurgiques est de plus en plus étudiée du fait de leur présence à des concentrations résiduelles prometteuses, pouvant ainsi justifier leur utilisation comme sources secondaires, particulièrement dans les rejets provenant d'anciennes exploitations où les procédés n'étaient pas aussi efficaces qu'aujourd'hui ou lorsque certains minéraux présents n'étaient pas considérés intéressants mais dont la valeur et l'utilisation ont augmenté de nos jours (Das *et al*., 2024 ; Falagán *et al.*, 2017).

1.1 Présentation des sites à l'étude

L'ancien camp minier de Cobalt (ON, Canada) est un exemple d'endroit prometteur pour la récupération du Co et dans une moindre mesure du Ni encore présents dans des rejets miniers. En effet, plusieurs anciens sites miniers aux alentours de la ville de Cobalt, composés de riches filons d'Ag associés à des arséniures, des sulfoarséniures et des sulfures, ont été exploités au début du XX^{e} siècle, générant plusieurs millions de tonnes de rejets miniers (*e.g.* stériles, résidus de concentrateur) (Percival *et al.*, 2007).

Trois sites miniers fermés ont été sélectionnés pour cette étude : site A, site B et site C. Les résidus de l'usine du site A ont été déposés dans une dépression d'environ 400 m sur 150 m, au nord de l'usine. Trois barrages de confinement ont été construits, mais tous ont cédé et une quantité considérable de résidus a migré vers les ruisseaux et lacs avoisinants. Les résidus de l'usine du site B ont été localisés dans une zone d'environ 100 m par 25 m, en aval de l'usine de traitement du minerai. Ils sont contenus par une digue en béton avec un ponceau à sa base, et une grande quantité a été érodée et transportée vers les cours d'eau avoisinants (Dumaresq, 1993). Plus récemment, une végétalisation du parc à résidus du site A a été favorisée par la mise en place d'une mince couche d'argile à la surface, suivie d'une recolonisation naturelle de la végétation. Les résidus du site B sont végétalisés, sans savoir si cela résulte des activités du propriétaire ou d'une recolonisation naturelle (Dumaresq, 1993). Toutefois, une mince couche de sable semble être mélangée avec les résidus à la surface. Les résidus du site C ont été déposés dans une petite vallée (375 m x 50 m) adjacente au site, dans laquelle une digue avait été

construite mais sa défaillance a conduit à une forte érosion et à un déversement des rejets dans le lac avoisinant. Une nouvelle digue a été construite pour éviter ces déversements.

L'entreposage inadéquat des rejets miniers au début du XX^{e} siècle a entraîné la dispersion des résidus dans toute la région, et la contamination par plusieurs métaux et métalloïdes des cours d'eau et des lacs avoisinants. À titre d'exemple, au cours du broyage et de la préconcentration de l'Ag, l'As associé à ces gisements s'est retrouvé concentré dans les résidus et a été rendu plus mobile par une combinaison de plusieurs facteurs (libération, exposition à l'air et à l'eau, etc.), conduisant ainsi à une contamination importante des cours d'eau et des lacs (Courchesne, 2020 ; Percival *et al.*, 2004 ; Sprague *et al.*, 2016). Aussi, en raison des techniques de traitement du minerai moins performantes utilisées par le passé et du fait que certains éléments n'étaient pas considérés rentables à cette époque, les rejets miniers contiennent des teneurs massiques en Co et en Ni intéressantes (jusqu'à 3,5 % et 2,2 %, respectivement) pour une valorisation éventuelle (Percival *et al.*, 2007).

Ainsi, le retraitement de ces rejets miniers par voie hydrométallurgique, basé sur l'utilisation de réactifs chimiques pour solubiliser les éléments d'intérêt et couplé à des approches de préconcentration par des procédés de traitement du minerai ou l'utilisation de plantes hyperaccumulatrices pourrait s'avérer prometteur. Il permettrait de récupérer les MCS présents, tout en diminuant la quantité d'As problématique et ainsi limiter la contamination de l'environnement. En effet, d'après les caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques des sites, l'As semblerait être étroitement lié au Co et au Ni (OME, 2011). Ainsi, un traitement simultané visant à la fois la récupération des valeurs économiques et la diminution des concentrations en éléments problématiques est envisageable.

1.2 Hypothèses et objectifs de recherche

1.2.1 Objectif général

Ce travail de recherche vise à explorer le potentiel de valorisation du cobalt (Co) présent dans des résidus miniers âgés du camp minier historique de Cobalt (ON, Canada), tout en diminuant la charge en contaminants (*i.e.* Co, As). L'objectif principal de ce projet de doctorat est de développer et comparer les performances de deux stratégies de préconcentration du Co et de l'As présents dans des rejets miniers âgés, à savoir : i) une approche minéralurgique reposant sur la séparation physico-chimique des minéraux porteurs des éléments d'intérêt (*i.e.* Co, As) et ii) une approche d'agromine reposant sur la formulation de substrats et l'utilisation de plantes hyperaccumulatrices pour préconcentrer sélectivement le Co. Toutefois, au fil des travaux, il a

été question non seulement de tester ces deux voies de préconcentration, mais aussi d'affiner les procédés et les conditions culturales pour répondre aux défis posés par les contraintes physiques, chimiques et minéralogiques des résidus miniers influençant directement les performances des filières de préconcentration envisagées.

1.2.2 Objectifs spécifiques et hypothèses de recherche

Afin d'atteindre l'objectif principal de ce projet de recherche, différents objectifs spécifiques (OS) et hypothèses de recherche ont été définis comme suit sur la base de la littérature scientifique :

OS1 : Évaluer les performances de procédés de traitement du minerai combinés ou non à des étapes de prétraitement pour préconcentrer sélectivement les minéraux porteurs de Co et d'As à partir de résidus miniers âgés.

Hypothèse 1.1 : la fine granulométrie des résidus miniers peut constituer un frein à la séparation gravimétrique et à la flottation des minéraux d'intérêt, limitant les performances des procédés de préconcentration à des cibles inférieures à 50 % de récupération.

Hypothèse 1.2 : l'efficacité de la flottation est limitée par l'altération des minéraux et les interactions complexes des minéraux d'intérêt avec les phases silicatées et d'oxyhydroxydes, mais l'ajout combiné de collecteurs à base de xanthates et d'acide hydroxamique sélectifs aux minéraux d'intérêt pourrait améliorer la récupération des minéraux porteurs de Co et d'As.

Hypothèse 1.3 : l'efficacité de la flottation est limitée par l'altération des minéraux et la présence de couches de passivation mais l'intégration d'étapes de prétraitement, telles que l'attrition, la sonication ou le re-broyage, peut améliorer la récupération sélective des minéraux porteurs de Co et d'As.

Tests associés : caractérisation physico-chimique et minéralogique détaillée des rejets miniers, essais de flottation avec différentes formulations de réactifs sur les rejets miniers avec et sans prétraitements (re-broyage, attrition, sonication) et sur des minéraux purs pour mieux comprendre l'effet des collecteurs sur les minéraux d'intérêt et les performances limitées observées, tests de séparation gravimétrique à l'aide d'un séparateur Knelson et d'une table Mozley en utilisant différentes conditions opératoires.

OS2 : Étudier les propriétés de surface des minéraux purs et leurs interactions avec les collecteurs utilisés en flottation

Hypothèse 2.1 : les interactions entre les collecteurs et les minéraux d'intérêt sont fortement influencées par les conditions physico-chimiques du milieu (pH, activation au sulfate de cuivre, vieillissement des surfaces), impactant ainsi leur efficacité d'adsorption.

Tests associés : caractérisation physico-chimique et spectroscopique des minéraux purs (skuttérudite, érythrite, albite) après broyage et conditionnement dans différentes conditions, analyse des interactions collecteur-minéral via spectrophotométrie UV-Visible et spectroscopie infrarouge (DRIFT).

OS3 : Évaluer les performances de plantes hyperaccumulatrices à préconcentrer du Co face aux contraintes physiques et chimiques des résidus miniers

Hypothèse 3.1 : les espèces végétales hyperaccumulatrices de Ni testées sont capables de tolérer des substrats riches en Co et d'accumuler cet élément dans leurs tissus. Cette tolérance et cette capacité d'accumulation peuvent être évaluées à travers le taux de germination, la biomasse produite et la concentration de Co dans les parties aériennes des plantes.

Hypothèse 3.2 : la faible macroporosité, la densité apparente élevée, le degré de saturation élevé, une faible diffusion de l'oxygène et un mauvais drainage des résidus miniers limitent le développement des plantes, mais l'ajout d'amendements organiques et/ou de sable pourrait améliorer la structure du substrat et ainsi favoriser la germination et la croissance des espèces végétales sélectionnées. Cet effet peut être mesuré à travers l'évolution des propriétés physiques du substrat, le taux de germination et la biomasse végétale produite.

Hypothèse 3.3 : la forte concentration en As dans les résidus miniers peut limiter l'établissement des plantes et affecter leur développement, mais l'ajout d'amendements organiques pourrait modifier la mobilité et la biodisponibilité de l'As en influençant sa spéciation chimique et en diluant les concentrations. Ces effets peuvent être évalués à travers l'évolution des concentrations d'As dans le substrat, celles dans les eaux de pores et les tissus végétaux, ainsi que par le développement des plantes (taux de germination, biomasse).

Hypothèse 3.4 : les faibles concentrations en nutriments dans les résidus miniers limitent le développement des plantes, mais l'ajout d'amendements organiques et/ou une fertilisation ciblée pourrait améliorer l'apport en nutriments essentiels (N, P et K) et ainsi favoriser la

croissance. Ces effets peuvent être évalués à travers l'évolution des concentrations de nutriments dans le sol, la teneur en nutriments dans les tissus végétaux et la biomasse produite.

Hypothèse 3.5 : l'As présent dans le substrat peut être phytotoxique et limiter la croissance des plantes, mais l'apport en phosphore (P) par fertilisation pourrait réduire cette phytotoxicité en favorisant une compétition entre P et As dans le substrat pour l'absorption par les racines, diminuant ainsi l'absorption de l'As par les plantes. Cet effet peut être évalué à travers la croissance végétale et les concentrations en As et en P dans les tissus végétaux et le substrat.

Tests associés : expérimentations en conditions de culture contrôlées avec ajustement des paramètres du substrat (*i.e.* amendements organiques, fertilisants, solutions de Co, solutions arséniées) et suivi des paramètres de développement (*i.e.* biomasse, hauteur, taux de germination).

OS4 : Évaluer les impacts environnementaux et la stabilité des résidus post-traitement minéralurgique

Hypothèse 4.1 : la préconcentration des minéraux d'intérêt permet d'améliorer le comportement géochimique des nouveaux rejets générés par les procédés de préconcentration en diminuant la mobilité de l'As selon des tests normés.

Tests associés : caractérisations physico-chimiques des rejets post-traitement, tests de lixiviation statique pour évaluer la mobilité des contaminants (*i.e.* TCLP, SPLP, FLT, mini-cellules d'altération).

L'étude a permis d'évaluer les limites de la flottation et de la séparation gravimétrique en raison de la présence de fines particules et de la complexité minéralogique des résidus (*i.e.* minéraux partiellement altérés et associés à des phases minérales parfois réactives aux collecteurs utilisés), ainsi que de préciser les contraintes physico-chimiques prépondérantes du substrat pour le développement des espèces végétales sélectionnées. Par ailleurs, une étude des propriétés de surface des minéraux d'intérêt, en lien avec les conditions physico-chimiques du milieu et l'interaction avec les collecteurs, a été réalisée afin de mieux comprendre les mécanismes limitant leur récupération par flottation.

1.3 Originalité de recherche

L'originalité de ce projet réside dans l'intégration et la comparaison de deux filières de préconcentration (*i.e.* phytoextraction et traitement de minerai – séparation gravimétrique et/ou flottation) des minéraux porteurs de MCS à partir de résidus miniers âgés, contaminés et fortement altérés. Contrairement à la majorité des études qui se focalisent sur des résidus frais et non altérés, ce projet s'intéresse aux défis spécifiques liés aux parcs à résidus inactifs, souvent perçus comme des passifs environnementaux plutôt que comme des ressources potentielles de MCS. Bien que les méthodes de traitement de minerai incluant la séparation gravimétrique et la flottation soient bien connues, l'approche minéralurgique appliquée aux résidus âgés est encore peu explorée, en raison des transformations minéralogiques et géochimiques complexes qui affectent la récupération des minéraux d'intérêt. Par ailleurs, à ma connaissance, aucune étude ne cible le Co comme élément d'intérêt à extraire par la filière agromine dans un contexte minier. Enfin, l'intégration de l'évaluation de la stabilité géochimique des « nouveaux » rejets issus des procédés, un aspect rarement abordé dans les études antérieures portant sur la récupération des métaux, est un autre aspect novateur de ce projet de recherche. Cette prise en compte globale, incluant à la fois les dimensions environnementales et économiques, permettrait de proposer une approche plus responsable de l'exploitation des MCS à partir des ressources disponibles dans les parcs inactifs, tout en contribuant à la diminution de leur charge en contaminants.

1.4 Structure du mémoire

Ce mémoire est structuré en cinq chapitres principaux. Le Chapitre 1 introduit le contexte général de la recherche. Il présente les sites à l'étude, expose les objectifs et hypothèses de recherche, ainsi que l'originalité du projet. Le Chapitre 2 constitue une revue de littérature sur les filières de valorisation du Co à partir de rejets miniers. Il aborde dans un premier temps les procédés conventionnels de préconcentration, notamment la séparation gravimétrique et la flottation. Ensuite, il explore des approches alternatives telles que l'agromine, en mettant l'accent sur la phytoextraction et la culture de plantes, et se termine par une analyse non exhaustive des procédés de mise en solution et de récupération des éléments d'intérêt. Le Chapitre 3 décrit le matériel utilisé et la méthodologie expérimentale. Il présente les stratégies d'échantillonnage et de préparation des résidus miniers, les protocoles de préconcentration appliqués, les essais de culture, ainsi que les méthodes analytiques employées pour évaluer les performances et limites des différentes expérimentations. Le Chapitre 4 présente et discute les résultats obtenus. Ce chapitre est structuré en plusieurs sections, chacune correspondant à un

axe de recherche : la caractérisation des résidus, l'évaluation des performances des procédés minéralurgiques, l'étude des mécanismes d'interaction entre collecteurs et minéraux purs, les résultats liés aux essais de culture des plantes hyperaccumulatrices, ainsi que l'analyse de la stabilité géochimique des résidus secondaires après retraitement par flottation. Enfin, le Chapitre 5 synthétise les conclusions générales du travail et propose des recommandations pour de recherches futures.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Exploitation primaire du Ni et du Co

2.1.1 Principaux gisements et production de Co à travers le monde

Les minerais sulfurés (*e.g.* Canada, Russie) et latéritiques (*e.g.* Nouvelle-Calédonie, Indonésie) sont les deux principales ressources minérales de Ni et de Co. En raison de la diminution des gisements sulfurés, les latérites jouent un rôle de plus en plus important dans la production grandissante du Ni (Quast *et al.*, 2015). En effet, environ 70 % des réserves de Ni se retrouvent dans les latérites (*i.e.* saprolite, limonite et smectite) alors que seulement 40 % de la production mondiale est issue de ce type de minerai pour produire principalement des alliages de ferronickel via des procédés pyrométallurgiques (Crundwell *et al.*, 2011). Ces deux types de gisements sont souvent exploités lorsque les teneurs dépassent 1,3 % de Ni et 0,1 % de Co (Crundwell *et al.*, 2011). En 2023, près de 3 600 000 tonnes de Ni ont été produites pour un prix à la fin de l'année 2023 de 22 000 US$/t (LME, 2024 ; USGS, 2024). Le Co est, quant à lui, presque toujours un sous-produit ou un co-produit issu de l'extraction d'autres métaux (98 %), principalement le Ni et le Cu (Cobalt Institute, 2021). Environ 70 % du Co mondial est produit en République démocratique du Congo (RDC), principalement dans les deux provinces méridionales du Lualaba et du Haut-Katanga, connues sous le nom de « Central African Copperbelt » à partir de gisements stratiformes (Figure 2-1). Environ 230 000 tonnes de Co ont été produites en 2023, dont 170 000 tonnes provenaient de la RDC (USGS, 2024). En 2023, le prix atteignait 30 000 US$/t (LME, 2024).

Les différentes minéralisations peuvent varier d'un gisement à l'autre mais les principaux minéraux porteurs de Co et de Ni, extraits et concentrés, sont très souvent les mêmes en raison de leur teneur en Co économiquement viable (Tableau 2-1). Il s'agit d'arséniures (*e.g.* skuttérudite $(Co,Ni)As_{3-x}$), de sulfarséniures (*e.g.* cobaltite (CoAsS)), de sulfures (*e.g.* millérite (NiS)), d'oxydes (*e.g.* hétérogénite (CoO(OH)) et d'arséniates (*e.g.* érythrite $(Co_3(AsO_4)_2.8(H_2O))$. Ces éléments sont très souvent associés à l'As, c'est pour cela que de fortes concentrations en As sont retrouvées dans certaines exploitations à dominante cobaltifère (*e.g.* Bou Azzer (Maroc), Blackbird (USA), Mount Cobalt (Australie), Khovu-Aksy (Russie)), entraînant ainsi des défis environnementaux importants (Mudd *et al.*, 2013).

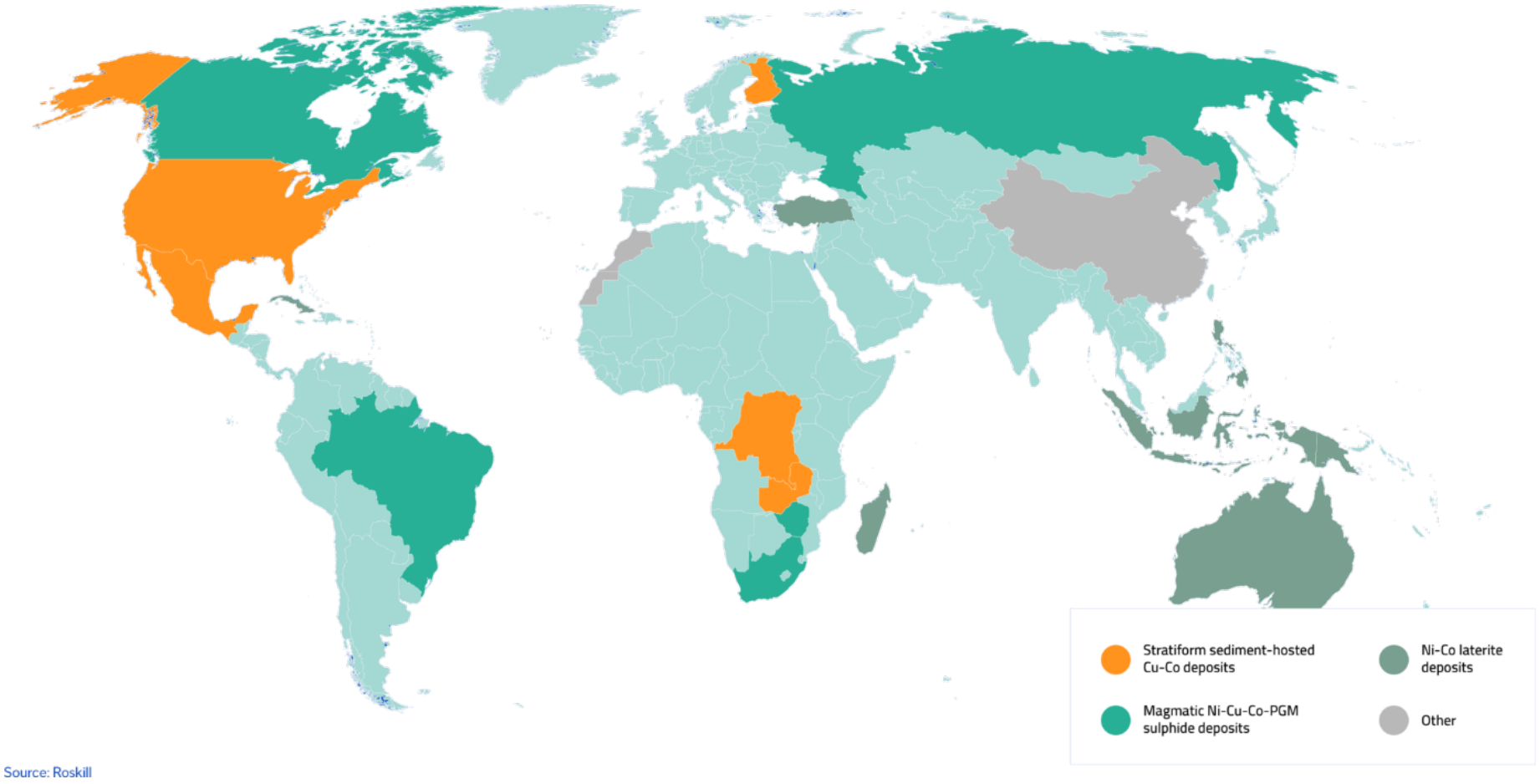


Figure 2-1 Répartition des différents types de gisements de Co à travers le monde (Cobalt Institute, 2021)

Tableau 2-1 Principaux minéraux porteurs de Co et de Ni exploités à travers le monde (Powell, 1967 ; Mindat, 2025 ; Webmineral, 2025)

Espèces minérales	**Minéral**	**Formule chimique**	**Masse volumique moyenne (g/cm^3)**	**Susceptibilité magnétique moyenne (10^{-6} cm^3/g [CGS])**
Arséniures	Cobaltite	CoAsS	6,30	0,53
	Skuttérudite	$(Co,Ni)As_{3-x}$	6,50	0,49
	Safflorite	$(Co,Fe)As_2$	7,10	0,83
	Smaltite	$(Co,Fe,Ni)As_{3-x}$	6,50	0,47
	Gersdorffite	NiAsS	6,11	1,12
	Nickéline	NiAs	7,79	0,58
Sulfures	Carrollite	$Cu(Co, Ni)_2S_4$	4,65	1,75
	Millérite	NiS	5,50	1,52
	Linnaéite	Co_3S_4	4,80	532 [SI]
	Cattiérite	CoS_2	4,80	16,80
	(Co)-pentlandite	$(Co,Ni,Fe)_9S_8$	5,22	-
Oxyde	Hétérogénite	CoO(OH)	4,30	4,73
Arséniates	Érythrite	$Co_3(AsO_4)_2.8(H_2O)$	3,12	38,70
	Annabergite	$Ni_3(AsO_4)_2.8(H_2O)$	3,05	18,50

A noter qu'il peut exister des substitutions dans certains minéraux que ce soient des sulfures (pyrrhotite, pyrite, arsénopyrite), des oxydes, des carbonates et que certains minéraux peuvent présenter des valeurs de susceptibilité magnétique très variables. CGS : système centimètre-gramme-seconde, SI : système international

2.1.2 Généralités sur la chimie du Co, du Ni et de l'As

- Cobalt et nickel

Tout comme la plupart des cations métalliques, le Ni et le Co sont mobiles dans des conditions acides et oxydantes (Meshram et Pandey, 2018). Dans l'eau naturelle, le Ni existe principalement dans l'un ou l'autre des trois états d'oxydation (+II, +III et +IV), bien que Ni(II) domine. Le Co présente, quant à lui, deux principaux états d'oxydation (+II et +III). Le Co^{2+} est l'espèce aqueuse dominante à des valeurs de pH inférieures à 9,5 et de Eh (par rapport à une électrode normale à hydrogène) située entre -0,5 V et 1,8 V, tout comme le Ni^{2+} (Takeno, 2005). À des valeurs de pH comprises entre 9,5 et 13,5, $Co(OH)_2$ devient l'espèce dominante (Krupka et Serne, 2002). L'oxydation des minéraux sulfurés primaires porteurs de Co/Ni et d'As peut conduire à la mise en solution des éléments puis à la formation de minéraux secondaires (Ziwa *et al.*, 2020). En effet, la dissolution d'arséniures de Co ou Ni (*e.g.* cobaltite (CoAsS), skuttérudite ($(Co,Ni)As_{3-x}$), gersdorffite (NiAsS)) peut conduire à la précipitation d'érythrite ($Co_3(AsO_4)_2.8H_2O$) et d'annabergite ($Ni_3(AsO_4)_2.8H_2O$) lorsque le pH est proche de la neutralité (Zhu *et al.*, 2013). Ce type de précipité a été particulièrement observé à Cobalt (Clarke, 2017). Dans la ceinture de cuivre du Katanga, l'hétérogénite (CoO(OH)) provient de l'oxydation de minéraux sulfurés primaires. Toutefois, l'hétérogénite peut subir par la suite une dissolution réductrice, libérant le Co sous forme de Co(II) (Decree *et al.*, 2015).

- Arsenic

L'arsenic est présent dans le sol sous forme de minéraux sulfurés, stables uniquement en conditions réductrices. L'As est un élément chalcophile, c'est pourquoi il est très souvent retrouvé dans les minerais sulfurés où le Ni et le Co sont exploités. Lors de l'ajout d'oxygène (*e.g.* lors de l'exploitation minière), l'oxydation des minéraux sulfurés libère l'As dans l'eau, causant ainsi de graves problèmes environnementaux. Il peut ainsi être retrouvé dans les eaux sous différents degrés d'oxydation, à savoir l'arsénite (As(III)) et l'arséniate (As(V)). Dans l'environnement, l'As(V) se retrouve majoritairement dans des conditions oxydantes et s'avère moins mobile et moins toxique que la forme As(III), majoritaire dans des conditions réductrices (Smedley et Kinniburgh, 2002). Au pH des eaux naturelles, les formes trivalente et pentavalente prépondérantes sont : H_3AsO_3 et $H_2AsO_4^-$, H_3AsO_4, respectivement. Des espèces organiques méthylées $(CH_3)AsO(OH)^-$, $(CH_3)_2AsO(OH)$ et $(CH_3)_2AsO^{2-}$ issues de processus de méthylation peuvent également être retrouvées dans l'environnement naturel, comme des lacs

en aval de résidus miniers (Bright *et al.*, 1996). Comme décrit précédemment, l'As peut reprécipiter sous forme de minéraux secondaires (*e.g.* érythrite, annabergite) ou être sorbé ou co-précipité avec les oxy-(hydroxydes) de Fe ou d'Al (Bowell, 1994).

2.1.3 Procédés conventionnels d'extraction du Co et du Ni à partir de source primaire

Afin de séparer et de préconcentrer les différents minéraux présents dans un minerai, différents procédés de traitement, physiques ou physico-chimiques, sont utilisés afin de produire un concentré valorisable. Après les étapes de comminution (*i.e.* concassage, broyage) permettant de réduire la granulométrie jusqu'à une taille optimale et d'atteindre une libération acceptable des minéraux d'intérêt, plusieurs méthodes fondées sur les propriétés physico-chimiques des particules ciblées, sont utilisées afin de séparer les minéraux d'intérêt de la gangue dans le but de produire un concentré. Ces méthodes incluent : i) la séparation granulométrique, ii) la séparation gravimétrique, iii) la séparation magnétique, iv) la flottation, v) la séparation par milieu dense et vi) le tri optique. Le choix des procédés de préconcentration est influencé par la nature des minéraux porteurs de Ni, principalement la pentlandite ($(Fe, Ni)_9S_8$) dans les gisements sulfurés (Bulatovic, 2010 ; Rao, 2000). Étant principalement valorisé comme co-produit, les procédés minéralurgiques et métallurgiques ne sont pas spécifiquement optimisés pour la récupération des minéraux porteurs de Co. Cependant, la flottation reste l'un des procédés les plus utilisés pour la récupération des sulfures de Co, parfois couplée à des méthodes de séparation gravimétrique et magnétique (Crundwell *et al.*, 2011). Une fois le concentré de minéraux porteurs de Ni et/ou de Co obtenu, des procédés pyrométallurgique ou hydrométallurgique sont appliqués afin d'extraire et de récupérer les éléments d'intérêt sous une forme commercialisable. De nos jours, les sulfures de Ni et/Co sont principalement traités à l'aide de procédés pyrométallurgiques constitués d'une étape de grillage ($T < 900$ ºC), d'une étape de fusion à 1350 ºC dans un four à arc électrique, d'une étape de convertissage en conditions oxydantes à 1300 ºC et d'étapes de raffinage électrolytique et/ou thermique pour obtenir un produit de Ni de haute pureté (> 99 %) (Dunne *et al.*, 2019). Récemment, des procédés hydrométallurgiques utilisant de l'ammoniac sous pression (*i.e.* procédé Sherritt), de l'acide sulfurique en conditions oxydantes et sous pression ou de l'acide chlorhydrique à pression ambiante en présence d'O_2 (*i.e.* procédé Hydronic) ont été développés pour valoriser le Ni et le Co à partir de concentrés sulfurés (Dunne *et al.*, 2019). Dans le cas des concentrés provenant de latérites de types saprolites, des procédés pyrométallurgiques sont utilisés pour

produire directement du ferronickel, tandis que le Ni et le Co contenus dans les concentrés provenant de latérites de type limonites sont extraits par lixiviation acide (*i.e.* H_2SO_4) sous pression (Dunne *et al.*, 2019). Après lixiviation chimique, les éléments d'intérêt sont récupérés à l'aide de procédés conventionnels de traitement des effluents incluant la précipitation sélective, l'extraction par solvant, l'échange ionique, l'électrodéposition, selon la composition des solutions de lixiviation produite.

Bien que la majorité du Ni et du Co produits de nos jours proviennent de sources primaires (*i.e.* minerais), de nombreux pays à travers le monde s'intéressent au potentiel de valoriser ces éléments à partir de sources secondaires telles que les déchets électroniques et les rejets miniers. Dans le cadre de ce mémoire, nous nous intéresserons principalement aux procédés de préconcentration permettant d'améliorer le potentiel de valorisation de ces éléments à partir des rejets miniers uniquement.

2.2 Procédés de préconcentration du Co et de l'As applicables à des rejets miniers

La préconcentration de minéraux porteurs de MCS à partir de rejets miniers revêt un intérêt croissant en raison de l'appauvrissement des gisements exploités, car elle permet, à faibles coûts, l'enrichissement de matériaux auparavant non rentables. Toutefois, d'après le Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec, « l'utilisation des résidus miniers ne doit pas nécessiter de mesures de confinement supplémentaires afin de protéger la qualité des sols et des eaux de surface ou souterraines » et « tout mode de gestion valorisant les résidus miniers doit conduire à une situation plus avantageuse sur le plan environnemental qu'elle ne le serait en l'absence de l'application de ce mode de gestion » (MELCC, 2014).

La sélection des procédés de préconcentration des minéraux d'intérêt à partir de rejets miniers ainsi que leurs performances sont fortement influencées par divers paramètres incluant notamment la nature des minéraux d'intérêt (sulfures ou oxydes) et la gangue associée, les associations minéralogiques et le degré de libération ainsi que l'état d'oxydation, le degré d'altération et la présence d'impuretés (Bulatovic, 2010). Par conséquent, les performances des procédés de préconcentration sont souvent spécifiques au site à l'étude et de nombreux essais-erreurs sont requis pour définir les conditions optimales d'opération.

Les procédés de préconcentration minéralurgique (*e.g.* flottation, séparation gravimétrique, séparation magnétique) peuvent être utilisés pour préconcentrer les minéraux porteurs des éléments d'intérêt à partir de rejets miniers. Au cours ces dernières années, ces procédés ont été notamment étudiés pour la désulfuration environnementale des rejets miniers, une approche de gestion intégrée visant à séparer les sulfures ou sulfosels des minéraux de gangue non générateurs de drainage minier contaminé (Benzaazoua, 2000). Les MCS étant parfois associés aux minéraux sulfurés, ces procédés pourraient donc s'avérer intéressants pour préconcentrer les minéraux porteurs de Co, même si cette application est actuellement moins documentée dans la littérature, notamment pour des rejets miniers âgés, où une altération des surfaces des minéraux porteurs des MCS est attendue. D'autres méthodes, moins conventionnelles, peuvent être utilisées afin d'extraire certains métaux d'intérêt et de diminuer la charge en contaminants. L'agromine est une filière récente de préconcentration des éléments d'intérêt présents dans des rejets miniers ou des sols contaminés, s'appuyant sur des plantes dites « hyperaccumulatrices » permettant l'extraction (phytoextraction) d'éléments métalliques puis leur récupération et leur valorisation via des procédés de lixiviation chimique appliqués aux cendres provenant de la combustion des parties aériennes des plantes (van der Ent *et al.*, 2015). Cette filière s'appuie sur la mise en œuvre de procédés agronomiques permettant la culture à grande échelle d'espèces hyperaccumulatrices sur des matrices potentiellement toxiques (*e.g.* sols ultramafiques, sols contaminés, rejets miniers, boues industrielles).

2.2.1 Procédés de séparation gravimétrique

Les procédés de séparation minéralurgiques sont basés sur les différences de propriétés physico-chimiques (*e.g.* masse volumique, susceptibilité magnétique, hydrophobicité des surfaces) entre les minéraux porteurs des éléments d'intérêt et ceux de gangue. Parmi les méthodes de préconcentration minéralurgique les plus rencontrées pour les minéraux porteurs de Co et d'As, figure la flottation couplée ou non aux méthodes de séparation gravimétrique et dans une moindre mesure la séparation magnétique qui ne sera pas couverte en détail dans ce manuscrit (Annexe A).

Les méthodes de séparation gravimétrique reposent sur la différence de densité entre les minéraux porteurs des éléments d'intérêt et les minéraux de gangue. Plus précisément, les méthodes de concentration gravitationnelle utilisent l'effet combiné de la masse, du volume et de la forme des particules pour séparer différentes phases minérales (Bouchard, 2001 ; Shengo

et al., 2019). Ainsi, le degré de libération des particules d'intérêt, qui est définit comme étant la proportion de la surface du minéral qui n'est partagée avec aucun autre minéral (Figure 2-2), est déterminant pour l'efficacité de ces méthodes (Bouchard, 2001).

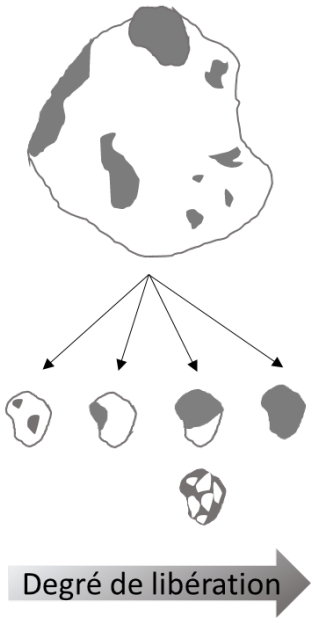


Figure 2-2 Schéma représentant le degré de libération des minéraux d'intérêt (représentés en gris) après des étapes de comminution

Les procédés de séparation gravimétrique sont appliqués lorsque les minéraux utiles visés ont des masses volumiques suffisamment différentes de celles des minéraux de gangue, l'écart étant souvent estimé par le critère de Taggart (C_T) (Équation 2-1) (Wills et Finch, 2015). Bien que ce concept empirique soit un bon indicateur de l'efficacité de séparation gravimétrique pour des approches conventionnelles (*e.g.* jigs, spirales, tables à secousses), il n'est pas toujours applicable, notamment lorsque la vitesse de sédimentation des particules est très faible (particules fines).

$$C_T = \frac{\rho 1 - \rho f}{\rho 2 - \rho f} \qquad \text{(Équation 2-1)}$$

avec ρ1 : masse volumique du minéral d'intérêt (minéral lourd) (g/cm³) ; ρ2 : masse volumique du minéral de gangue (minéral léger) (g/cm³) et ρƒ : masse volumique du fluide (g/cm³)

Dans le cas des particules fines (< 75 µm), des concentrateurs gravimétriques plus avancés (Knelson®, Falcon®, séparateurs multi-gravimétriques MGS) soumettant les particules à une force centrifuge et accélérant ainsi la vitesse de sédimentation sont recommandés (Singh *et al.*, 1997). En effet, lorsque la pesanteur ne suffit pas, le recours à la force centrifuge est envisagé afin de surmonter les forces résistantes liées à l'écoulement de l'eau (*e.g.* forces de friction, forces de flottaison), ce qui entraîne la sédimentation des particules. Ainsi, l'application de la concentration gravimétrique pour les résidus miniers nécessite des appareils de séparation gravimétrique plus avancés pouvant séparer des particules fines (< 75 µm) voire ultrafines (< 20 µm). Les performances de plusieurs procédés de séparation gravimétrique, couplés ou non à des étapes de flottation, visant la préconcentration des minéraux porteurs de Co ou d'As présents dans des minerais et dans une moindre mesure des rejets miniers sont présentées au Tableau 2-2. Les études présentées montrent que les méthodes de séparation gravimétrique pour préconcentrer les minéraux porteurs de Co et d'As (*e.g.* cobaltite, skuttérudite, érythrite, safflorite) semblent être efficaces (80-96 % de récupération) (Tableau 2-2). Les minéraux sulfurés d'As sont souvent associés à d'autres minéraux sulfurés, notamment dans les gisements de Cu, d'Au et d'Ag. Comme décrit précédemment, certains minéraux porteurs d'éléments d'intérêt des sites à l'étude contiennent de l'As qui suit donc ces minéraux dans le cas où la séparation gravimétrique est possible. Ainsi, l'As peut également être préconcentré mais n'est pas quantifié dans la plupart des études présentées dans le Tableau 2-2.

À titre d'exemple, une séparation gravimétrique est utilisée à l'exploitation minière de Bou-Azzer (Maroc) pour préconcentrer les arséniures de cobalt (skuttérudite – $(Co,Ni)As_{3-x}$, safflorite - $(Co,Fe)As_2$) présents dans un minerai cobaltifère. L'utilisation de jigs, de spirales et de tables à secousses a permis d'obtenir un concentré de Co (~14 %) à partir d'un minerai (~ 2 %) et ce, avec des récupérations allant de 94 à 96 % (De Cuyper, 1975 ; Dehaine *et al.*, 2021). La récupération d'un concentré contenant 10 % de Co après combinaison d'une séparation gravimétrique (tables à secousse, jigs et spirales) et d'une flottation à partir d'une alimentation ayant une teneur de 0,9 % de Co est documentée par Rao (2000) pour ce même gisement. Les différences observées en termes de teneurs initiales de l'alimentation et finales du concentré peuvent être expliquées par les différentes périodes (*i.e.* différentes teneurs/minéralogie du minerai) auxquelles les études ont été réalisées.

Tableau 2-2 Exemples d'études appliquant la séparation gravimétrique à des minerais contenant des minéraux porteurs de Ni et de Co

Sites	**Matériels**	**Minéraux majoritaires porteurs de Co/Ni et *gangue***	**Taille des particules (µm)**	**Procédés**	**Récupération (%)**	**Teneurs (% mass.)**	**Références**
Orhaneli–Marmara (Turquie)	Minerai de sulfures de nickel/oxydes	Pentlandite Violarite Millerite Absolane *Magnetite* *Pyrrhotite* *Hematite*	5 à 30	Gravimétrie (table à secousse + MGS) → Flottation	Ni : 89,7	Ni : 12	Yüce *et al.* (2007)
Asie/Océanie	Latérites nickélifères (minerai S : saprolite et I : intermédiaire)	Serpentine Goethite *Quartz* *Argiles*	< 300	Falcon®	Ni : 89 (S) Ni : 68 (I)	Ni : 4,1 (S) Ni : 1,5 (I)	Farrokhpay *et al.* (2019)
Bou-Azzer (Maroc)	Arséniures de cobalt	Skuttérudite Érythrite Safflorite	-	Flottation → Gravimétrie (jigs, spirales, tables à secousses)	Co : 94-96 As : *n.c*	Co : 14 As : *n.c*	De Cuyper (1975) Dehaine *et al.* (2021)
Luiswishi (RDC*)	Résidus de flottation de cuivre-cobalt	Hétérogénite *Quartz* *Goethite* *Hématite*	< 50	Flottation → Knelson	Co : 87	Co : 5,6	Katwika *et al.* (2018)
Mount-Cobalt (Australie)	Arséniures de cobalt	Cobaltite	< 100	Table à secousses	Co : 82 As : *n.c*	Co : 35 As : *n.c*	Smith *et al.* (1976)

** RDC : République Démocratique du Congo ; n.c : non communiqué*

En résumé, les études trouvées à ce sujet suggèrent qu'une séparation gravimétrique avant ou après un circuit de flottation pourrait s'avérer intéressante pour la préconcentration des minéraux porteurs de Co et/ou d'As afin d'augmenter la récupération et/ou la teneur des éléments d'intérêt ainsi que des éléments potentiellement délétères en vue de produire un rejet ayant des impacts environnementaux moindres. Cette approche pourrait ainsi permettre de réduire les coûts d'opération ainsi que de restauration des sites miniers si les rejets finaux sont considérés comme moins réactifs ou « inertes ». Toutefois, les performances de ces procédés gravimétriques restent souvent spécifiques au matériel du site à l'étude.

2.2.2 Préconcentration des minéraux d'intérêt par flottation

2.2.2.1 Principe et mécanismes impliqués

La flottation repose principalement sur les propriétés physico-chimiques des surfaces minérales et son efficacité dépend fortement de celles-ci. La flottation directe consiste à rendre les minéraux d'intérêt hydrophobes par l'ajout de réactifs chimiques (*e.g*. collecteurs). Cet ajout augmente leur affinité avec les bulles d'air, favorisant ainsi leur flottation et leur récupération dans le concentré. Tandis que dans le cas de la flottation inverse, ce sont les minéraux de gangue qui sont rendus hydrophobes et qui vont flotter, les minéraux d'intérêt restant dans la pulpe. La flottation inverse est une voie intéressante lorsqu'il est difficile de flotter directement les minéraux d'intérêt, par exemple lorsque le minerai est trop riche en carbonates. Cette technique est principalement utilisée dans l'industrie du phosphate.

Différents réactifs chimiques sont utilisés en flottation afin d'améliorer les propriétés de surface des minéraux (*e.g.* augmenter ou diminuer leur hydrophobicité, ajuster le pH modifiant les charges de surface) et permettre une meilleure séparation des minéraux d'intérêt des minéraux de gangue. De plus, des conditions hydrodynamiques optimales pour chaque type d'appareil de flottation sont nécessaires afin de maximiser la probabilité de collision et d'attachement des particules hydrophobes aux bulles d'air. Enfin, la flottation représente une approche particulièrement intéressante pour la gestion intégrée des rejets miniers dans l'optique de prévenir le drainage minier acide via la désulfuration environnementale (séparation des sulfures et sulfosels du reste de la gangue) (Benzaazoua et Kongolo, 2003 ; Demers *et al.*, 2008).

Le **collecteur** permet de réduire l'affinité du minéral ciblé avec l'eau, en le rendant hydrophobe. Tel qu'illustré à la Figure 2-3, il existe trois classes de collecteurs, à savoir les collecteurs : i) non ionisés et non polaires, très peu utilisés, ii) anioniques (oxhydryles et sulfhydryles) et

iii) cationiques (amines) (Bouchard, 2001). Selon le pH de la pulpe, la charge de surface des minéraux peut changer. Ainsi, des collecteurs cationiques sont utilisés pour les surfaces chargées négativement ($pH > pH_{pzc}$) et des collecteurs anioniques pour les surfaces chargées positivement ($pH < pH_{pzc}$). Ces collecteurs sont des molécules organiques, composés d'un groupement polaire qui favorise la sélectivité de l'adsorption avec le minéral d'intérêt et d'un groupement non polaire (chaîne carbonée hydrophobe) qui améliore l'hydrophobicité du minéral. Ainsi, la polarité du collecteur est à adapter à celle de la surface minérale en évitant le point de charge nulle (pH_{pzc}). Le collecteur est adsorbé à l'interface solide-liquide (adsorption physique et/ou chimique), en recouvrant les surfaces utiles d'un film ou d'une pellicule hydrophobe (Bouchard, 2001). Souvent sélectif (particulièrement les collecteurs de type sulfhydryles comme les xanthates), le dosage du collecteur a un impact sur les performances de flottation des minéraux d'intérêt. En effet, des phénomènes de micellisation (*i.e.* agrégation de molécules ou d'ions de collecteurs) peuvent survenir lorsque les concentrations dépassent la concentration micellaire critique (CMC), dépendante de la longueur des chaînes hydrocarbonées. Ce phénomène limite la capacité d'hydrophobie du collecteur (Bouchard, 2001 ; Bulatovic, 2007).

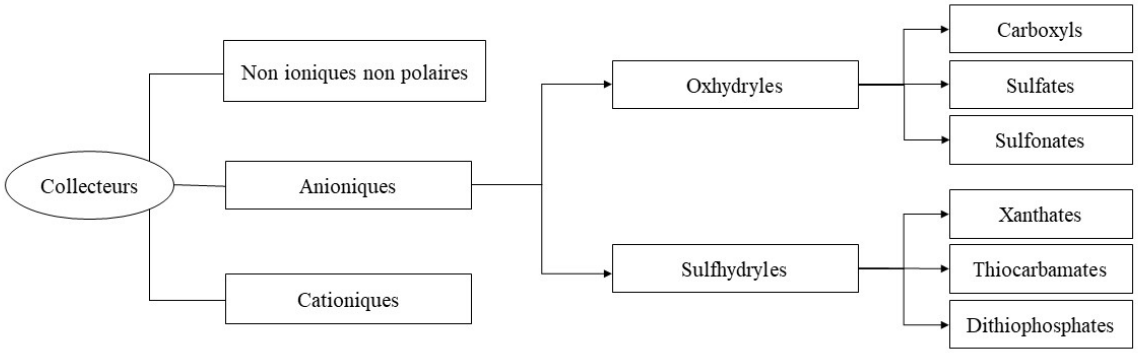


Figure 2-3 Classification des principaux collecteurs utilisés en flottation (d'après Bouchard, 2001)

Bien souvent, le collecteur seul ne suffit pas et nécessite deux autres réactifs, à savoir un **activant,** un **déprimant**, ou parfois les deux. L'activant favorise l'adsorption du collecteur sur le minéral d'intérêt tandis que le déprimant, qui se fixe également à l'interface solide-liquide, empêche l'adsorption de collecteurs à la surface des minéraux non désirés (Bouchard, 2001).

Un activant fréquemment utilisé dans la flottation de minéraux sulfurés est le sulfate de cuivre ($CuSO_4$).

Enfin, trois autres réactifs sont parfois utilisés : i) le **moussant**, ii) le **dispersant** et iii) le **floculant/coagulant**. Le moussant est adsorbé à l'interface solide-gaz rendant les bulles d'air aptes à capter les particules hydrophobes pour les entraîner à la surface de la pulpe (Bouchard, 2001). En réduisant la tension de surface des bulles, il améliore leur stabilité lors de la collision et de l'adhésion des particules hydrophobes grâce à la formation et au maintien de bulles de petites tailles. Les dispersants et les floculants/coagulants permettent, respectivement, à des particules de se repousser et de se disperser pour éviter qu'elles s'agglomèrent ou à l'inverse de s'attirer et de s'agglomérer. Des **modificateurs de pH** sont également utilisés pour modifier l'interaction collecteur-minéral, se traduisant par une adsorption plus ou moins forte des collecteurs sur le minéral d'intérêt selon le pH de la pulpe utilisée.

2.2.2.2 Facteurs influençant les performances de la flottation des minéraux d'intérêt

Des exemples de performances de préconcentration des minéraux d'intérêt obtenues par flottation directe à partir de minerai à faible teneur ou de rejets miniers sont présentés dans le Tableau 2-3. Le choix et le dosage des réactifs ainsi que les conditions de pH/Eh et de température de la pulpe dépendent de la composition minéralogique et des propriétés de surface des matériaux à l'étude. En effet, le type de minerai (*i.e.* sulfures, oxydes) et la gangue associée, les associations minéralogiques et le degré de libération ainsi que l'état d'oxydation, le degré d'altération et la présence d'impuretés peuvent exercer une influence sur les propriétés de surfaces et donc sur les performances d'enrichissement des minéraux porteurs de Co et/ou d'As par flottation (Bulatovic, 2010).

Choix et dosage des réactifs

Le choix des collecteurs est lié : i) à leur sélectivité envers les minéraux d'intérêt, ii) aux phases porteuses des éléments d'intérêt (sulfures vs. oxydes), iii) à la cinétique, iv) à leur solubilité, v) à un possible effet moussant du collecteur, vi) au dosage requis ainsi qu'aux coûts d'opération et vii) à leur impact environnemental (Bouchard, 2001 ; Bulatovic, 2010).

La récupération sélective des minéraux cobaltifères avec des collecteurs conventionnels (*e.g.* xanthates) est majoritairement faible, en raison d'une oxydation superficielle des particules, limitant l'adsorption des collecteurs (Buckley, 1987). Les principaux collecteurs utilisés pour la récupération des minéraux cobaltifères, parfois couplés à des xanthates, sont : i) les dithiophosphates (appliqués aux sulfures de Co), ii) les thionocarbamates (appliqués aux sulfures de Co), iii) les huiles/acides gras (appliqués aux oxydes de Co), iv) les collecteurs à base de nitroso-naphtol (appliqués aux minéraux Co-As) et v) les hydroxamates (appliqués aux oxydes de Co) (Tableau 2-3). Toutefois, il n'existe pas encore de collecteurs spécifiques pour les minéraux porteurs de Co qui possèdent à la fois une bonne efficacité (récupération efficace) et une bonne sélectivité (teneur dans le concentré satisfaisante) et qui ne soient pas fortement influencés par d'autres facteurs de la pulpe (Dehaine *et al.*, 2021 ; Xiao et Zhang, 2019). À titre d'exemple, certaines études ont montré que la flottation des sulfures de Co pouvait être efficace à l'aide de xanthates à des pH acides (pH ≈ 4). Dans la majorité des gisements de minerais sulfurés de Ni et de Cu-Ni, la pentlandite ($(Fe,Ni)_9S_8$) est le minéral porteur de Ni et de Co majoritaire, associé à la pyrrhotite et à la chalcopyrite (et/ou à l'arsénopyrite et à la magnétite) (Rao, 2000). Généralement, ces minéraux peuvent être séparés par flottation à l'aide de xanthates et de ditiophosphates/mercaptobenzothiazole en présence d'activant (*i.e.* $CuSO_4$), de déprimant et de dispersant comme le carbonate de sodium, permettant la dispersion du talc et la dépression des minéraux de gangue (Iwasaki *et al.*, 1988 ; Rao, 2000). La minéralogie de la pyrrhotite jouerait le rôle le plus important dans la préconcentration sélective des sulfures de Ni/Co, à cause des intrusions ou non de pentlandite dans la pyrrhotite et de son magnétisme ou non (Becker *et al.*, 2010 ; Bulatovic, 2010 ; Senior *et al.*, 1995). Toutefois, les xanthates se fixent moins bien sur les minéraux partiellement oxydés. Dans ce cas, des réactifs doivent être ajoutés pour éviter la passivation des surfaces et sont nécessaires pour les réactiver comme le sulfure de sodium (Na_2S), permettant la sulfuration des surfaces. De plus, il a été démontré que les collecteurs à base de nitroso-naphtol étaient sélectifs et efficaces pour les minéraux de Co oxydés avec un pH optimum autour de 7,5 (Buckley, 1987 ; Rao, 2000 ; Teoh *et al.*, 1982). Cependant, les collecteurs à base de nitroso-naphtol sont très peu commercialisés. À Bou-Azzer, une flottation du talc (naturellement hydrophobe) suivie d'un déshlammage à 10 µm et d'un conditionnement de la pulpe avec du $CuSO_4$ (activant), du Na_2S (réactivateur de surface) et du KAX (collecteur) semblent efficaces (de Cuyper, 1975). Pour le retraitement de rejets de flottation, le conditionnement à l'aide de Na_2CO_3, de Na_2SiO_3, de NaHS et de KAX (KAX/NaHS : 0,60/6,0) à pH 8,5 s'est avéré efficace pour la préconcentration des minéraux

oxydés de Cu (44,8 % à une teneur de 3,31 %) et de Co (88,3 % à une teneur de 2,22 %) (Lutandula *et al.*, 2013). Ces conditions propres à ces rejets confirment l'efficacité et le potentiel de retraitement des résidus de concentrateur comme source secondaire de MCS et la possibilité d'une meilleure gestion environnementale de ces rejets miniers.

Dans le traitement de minerais de Cu-Ni à faible teneur, deux schémas principaux sont utilisés, à savoir : i) la flottation séquentielle du Cu suivie du Ni/Co, lorsque le minerai a une teneur en Cu beaucoup plus élevée que celle du Ni, et ii) une méthode de flottation des minerais de Cu-Ni-Co en vrac, suivie d'une séparation Cu/Ni-Co par dépression des minéraux porteurs de Ni/Co (*e.g.* pentlandite) et d'une flottation des minéraux porteurs de Cu (*e.g.* chalcopyrite) (Bulatovic, 2010). Dans le cas de la flottation des minéraux porteurs de Ni/Co présents dans les limonites et/ou saprolites, la minéralogie complexe et la granulométrie très fine nécessaire à la libération des particules d'intérêt limitent la récupération des minéraux d'intérêt par des cellules de flottation conventionnelles (Farrokhpay et Filippov, 2016). Une floculation sélective pourrait s'avérer intéressante pour améliorer les performances. Néanmoins, la flottation à partir de latérites nickélifères reste peu utilisée. L'hydrocyclone semble être le procédé le plus utilisé pour le traitement du Ni-Co latéritique afin de préconcentrer les particules d'intérêt (Quast *et al.*, 2015).

La flottation sélective d'autres minéraux porteurs d'As (*e.g.* réalgar (AsS), orpiment (As_2S_3), arsénopyrite (FeAsS), énargite (Cu_3AsS_4)) peut être réalisée grâce à la pré-oxydation de la pulpe, le contrôle du potentiel d'oxydo-réduction (pOR) pendant la flottation et/ou l'utilisation de déprimants et de collecteurs sélectifs (Ma et Bruckard, 2009). De manière générale, lorsque les minéraux porteurs des éléments d'intérêt sont également porteurs d'As, un traitement subséquent de l'As sera nécessaire. Néanmoins, dans le cas où le gisement contient des minéraux d'intérêt porteurs d'As et des minéraux d'intérêt n'en contenant pas, la chaîne de traitement peut être subdivisée afin d'obtenir un concentré avec une teneur élevée en As et un autre dont la teneur est plus faible (Smith *et al.*, 2012).

Tableau 2-3 Exemples d'études portant sur la récupération de minéraux cobaltifères par flottation et quelques études sur la flottation de minéraux porteurs de Co et d'As

Provenance	**Type**	**Minéraux**	**pH**	**Collecteur (g/t)**	**Collecteur secondaire (kg/t)**	**Conditionnement (kg/t)**	**Récupération (%)**	**Références**
Luiswishi, RDC	Oxyde	Hétérogénite	8,49	KAX (600)	Mélanges (0,15) gazole (90 %) / huile de tall (10 %)	NaHS (6), Na_2SiO_3 (0,25), Na_2CO_3 (0,05)	Co : 83	Lutandula et Maloba (2013)
Kamwale, RDC	Oxyde	Hétérogénite	Naturel	KAX (350)	Mélanges (0,35) gazole (90 %) / huile de palme (10 %)	NaHS / $(NH_4)_2S$ (6) ratio 1/1	Co : 80	Kongolo *et al.* (2003)
Bou-Azzer, Maroc	Sulfure d'As	Skuttérudite, Érythrite, Safflorite,	-	KAX	-	$CuSO_4$ (0,2–0,6), Na_2S (1–2), Na_2SiO_3	Co : ~70	Rao (2000) de Cuyper (1975)
Mount Cobalt, Australie	Sulfure d'As	Cobaltite	4,2 8,5	KAX, NN	-	MIBC	Co : 99,2	Rao (2000) Institution for Mining and Metallurgy
Divriği, Turquie	Sulfure d'As	Safflorite	4	KAX (100)	AERO 3477 (0,1)	Na_2SiO_3 (1), $CuSO_4$ (0,5), Huile de pin	Co : 94,7	Sirkeci *et al.* (2006)
Kamoto, RDC	Sulfure	Carrollite	-	SNBX (70), SIPX (52), KAX (19), Gazole (51), Unitol (2)	Dodecyl mercaptans	Na_2SiO_3 (0,14), Chaux (0,376), NaHS (0,36)	Co : 77	Shungu *et al.* (1988)
Lubumbashi, RDC	Sulfure	Carrollite	Naturel/11	KAX (105) DANA (105)	-	Na_2SiO_3 (0,2), DF250 (5 gouttes), $Ca(OH)_2$	Co : 47,4/85,2 Co : 76,5/45	Mukunga (2019)

DF571 : dialkyl dithiophosphate and mercaptobenzothiazole ; DF245 : dialkyl dithiophosphate ; DF068 : di cresyl dithiophosphate ; DF507B : dialkyl dithiophosphate, thionocarbamate and iso-butanol ; AERO3477 : Sodium dialkyl dithiophosphate ; SNBX : Sodium n-butyl Xanthate ; SIPX : Sodium Isopropyl Xanthate ; KAX : potassium amyl xanthate

Tableau 2-3 Principales études portant sur la récupération de minéraux cobaltifères par flottation et quelques études sur la flottation de minéraux porteurs de Co et d'As (suite)

Provenance	Type	Minéraux	pH	Collecteur (g/t)	Collecteur secondaire (kg/t)	Conditionnement (kg/t)	Récupération (%)	Références
Katanga, RDC	Mixte oxyde-sulfure	Carrollite Hétérogénite Kolwezite Cupro-asbolane	Naturel	SIPX (30) DF068 (30) DF245 (30) DF507B (30) DF571 (30)	-	MIBC (0,05), NaHS	Co : 24-31 (sulfure) Co : 25-48 (oxyde)	Tijsseling *et al.* (2019)
Panxi, Chine	Rejets provenant de l'extraction de V-Ti	Linnaéite Co-pyrite	8	Butyl Xanthate (100)	-	$CuSO_4$ (0,03), Huile de pin (0,02)	Co : 85	Xiao et Zhang (2019)
Orhaneli–Marmara (Turquie)	Sulfures de nickel	Pentlandite Violarite Millérite	6,9	KAX (100)	-	$CuSO_4$ (1) Huile de pin (0,025)	Ni : 74,7	Yüce *et al.* (2007)
Divriği, Turquie	Sulfures de nickel Arséniure de nickel	Pentlandite Nickéline Bravoïte	4	KAX (100)	AERO 3477 (0,1)	Na_2SiO_3 (1), $CuSO_4$ (0,5), Huile de pin	Ni : 82,9	Sirkeci *et al.* (2006)
Kambalda, Australie	Sulfoarséniures de nickel	Gersdorffite	9	KEX (120)	-	Chaux	As/Ni : 90	Senior *et al.* (2009)
-	Sulfoarséniure de cuivre	Énargite	10	AERO 3894	AERO 3302	Chaux	As : 91	Smith *et al.* (2012)
Sachowia Lake, Canada	Arséniure de nickel	Nickéline	9	KEX (120) KEX (240)	-	Chaux NaOH ou $NH0_3$	As : 20 As : 35	Senior *et al.* (2010)

DF571 : dialkyl dithiophosphate and mercaptobenzothiazole ; DF245 : dialkyl dithiophosphate ; DF068 : di cresyl dithiophosphate ; DF507B : dialkyl dithiophosphate, thionocarbamate and iso-butanol ; AERO3477 : Sodium dialkyl dithiophosphate ; SNBX : Sodium n-butyl Xanthate ; SIPX : Sodium Isopropyl Xanthate ; KAX : potassium amyl xanthate ; KEX : potassium éthyl xanthate

En résumé, l'utilisation de collecteurs appartenant à la famille des xanthates ($RCOS_2Na$) s'avère très efficace pour flotter les minéraux sulfureux d'intérêt (Bouchard, 2001) (Tableau 2-3). L'utilisation de collecteurs alternatifs aux xanthates tels que les dithiophosphates ou les dithiocarbamates semble également efficace. Dans une moindre mesure, la flottation peut être utilisée pour les oxydes avec certains collecteurs de type oxhydryles, des acides gras (Evrard et de Cuyper, 1975) ou bien par des procédés de sulfuration comme décrit plus bas. Aussi, l'ajout d'un agent chélatant utilisé comme collecteur pour des oxydes (n-octyl hydroxamate) couplé à un collecteur traditionnel de sulfures (xanthates) a montré une amélioration de la récupération totale des éléments d'intérêt à partir d'un minerai contenant des phases porteuses de sulfures et d'oxydes grâce à la récupération des oxydes par l'hydroxamate (Lee *et al.*, 2009 ; Nagaraj, 1992).

Taille des particules

Le degré de libération des éléments d'intérêt et la taille des particules sont des paramètres décisifs en termes d'efficacité de séparation des minéraux d'intérêt de la gangue par flottation (Figure 2-4). Néanmoins, des matériaux très fins voire ultrafins, comme pour les résidus de concentrateurs, peuvent ne pas être rentables à traiter par flottation car la récupération sélective des minéraux d'intérêt diminue considérablement en raison de l'entraînement particulaire et nécessite des quantités de réactifs plus importantes (Demers, 2005). En effet, les particules très fines (< 20 µm) ont moins de chance de rentrer en collision et d'adhérer aux bulles d'air et ont tendance à adsorber de manière non sélective les réactifs. De plus, elles sont enclines à consommer une plus grande quantité de réactifs en raison de leur grande surface spécifique ainsi que d'avoir une plus grande probabilité de subir un entraînement hydraulique à cause de leur faible masse (Farrokhpay *et al.*, 2021 ; Singh *et al.*, 1997 ; Trahar et Warren, 1976). C'est pourquoi, certaines techniques (*i.e.* floculation/agrégation/coagulation, réduction de la taille des bulles, équipements spécifiques (*e.g.* colonne)) peuvent être mises en place pour améliorer la flottation des particules les plus fines mais elles ne seront pas détaillées dans ce manuscrit.

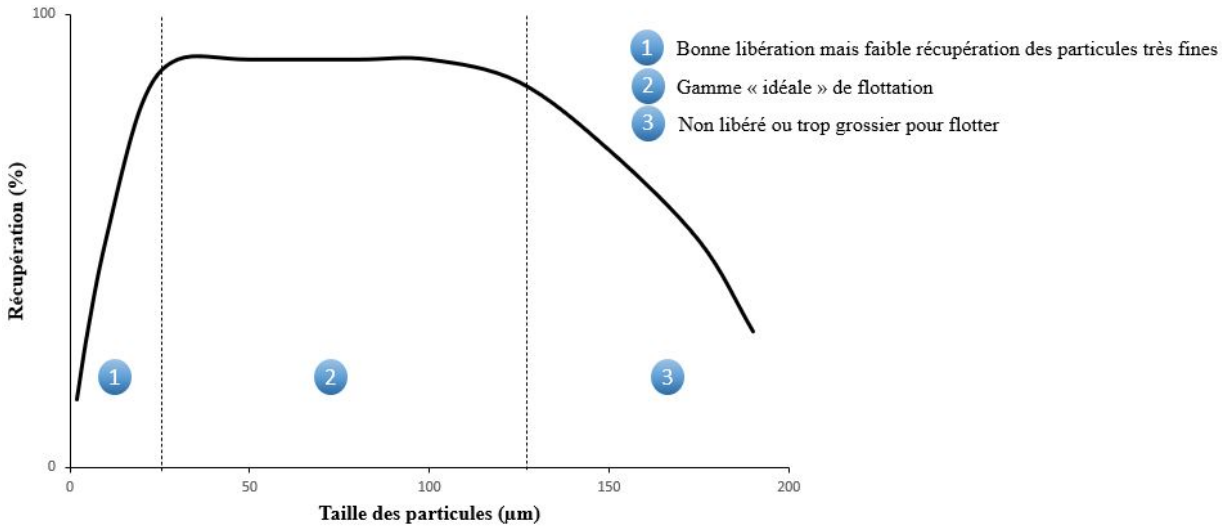


Figure 2-4 Schématisation de la récupération de minéraux d'intérêt par flottation en fonction de la taille des particules (inspirée de Farrokhpay *et al.*, 2021)

2.2.2.3 Optimisation de la flottation de résidus âgés et partiellement oxydés

Dans le cas de la flottation sur des résidus miniers, déjà finement broyés et plus ou moins altérés en raison de leur surface spécifique élevée, la connaissance de l'état de surface des minéraux d'intérêt est déterminante afin de définir les conditions opératoires optimales. En effet, les résidus provenant d'anciens sites miniers sont souvent partiellement ou totalement oxydés et peuvent présenter à leur surface des couches d'oxyhydroxydes hydrophiles, limitant l'adsorption du collecteur (Smart, 1991). Ainsi, des techniques de prétraitement peuvent être intéressantes pour réactiver la surface des minéraux. Des méthodes physiques (*e.g.* attrition, sonication, re-broyage) et/ou chimiques (*e.g.* utilisation d'agents complexants ou réducteurs) peuvent être utilisées pour modifier l'état de surface des sulfures partiellement ou complètement oxydés et ainsi améliorer leur flottation sélective subséquente (Chen *et al.*, 2020 ; Clarke *et al.*, 1995 ; Skandrani *et al.*, 2019 ; Smart, 1991).

Attrition

L'attrition est couramment utilisée pour réduire le « coating » à la surface des minéraux afin d'augmenter la valeur des minéraux d'intérêt. Ce processus met en jeu des forces de frottement entre les particules fines et grossières afin de créer des surfaces fraîches en enlevant les couches d'oxyhydroxydes, sans pour autant détruire la maille cristalline. Par conséquent, la flottabilité des minéraux peut être augmentée, entraînant une meilleure récupération sélective (Boujlel *et*

al., 2018 ; Zhai *et al.*, 2017). L'efficacité de l'attrition est fonction du pourcentage solide et de la vitesse de rotation, qui dépendent souvent du matériel à prétraiter. De plus, il est possible d'ajouter du quartz qui va améliorer l'abrasion des particules et par conséquent les performances de la flottation subséquente grâce à l'adsorption ou à la précipitation préférentielle des hydroxydes à la surface des particules de quartz formées à la suite de la mise en pulpe du minerai ou du rejet (Chander, 1991 ; Clarke *et al.,* 1995 ; Skandrani *et al.*, 2019).

Sonication

La sonication consiste à utiliser un bain ou une sonde à ultrasons pour appliquer une énergie sonore à un liquide dans le but d'agiter les particules. Cette technique peut être couplée à un mélange d'agents chimiques afin d'optimiser le conditionnement. En effet, les ultrasons peuvent améliorer l'efficacité d'un réactif en permettant sa distribution plus uniforme et en améliorant son activité (Ozkan *et al.*, 2006). Un lien direct entre l'augmentation de l'intensité des ultrasons et l'augmentation de la récupération de la chalcopyrite (de 40 à 83 %) et de la galène (de 30 à 64 %) par flottation subséquente a été observé grâce à la dissolution des couches d'oxyhydroxydes formées à la surface des minéraux (Clarke *et al.,* 1995). Néanmoins, les couches d'oxydation enlevées par sonication peuvent se réadsorber si elles ne sont pas enlevées de la pulpe ou si la flottation n'a pas lieu directement (Clarke *et al.*, 1995). Ainsi, la sonication peut permettre d'enlever des composés de surface tels que les couches d'oxyhydroxydes pouvant retarder voire empêcher la fixation de certains réactifs chimiques et ainsi améliorer les propriétés de surface importantes pour la flottation (Farmer *et al.*, 2000). Aussi, l'utilisation des ultrasons peut permettre de briser les agglomérats et donc de faciliter l'accès des réactifs à la surface des minéraux visés (Turri, 2017). En revanche, une telle méthode de conditionnement peut s'avérer coûteuse et les effets à la fois physiques et chimiques des ultrasons sur les minéraux sont complexes à comprendre et nécessitent de poursuivre les efforts en recherche (Chen *et al.*, 2020).

Re-broyage

Le re-broyage peut s'avérer intéressant pour créer de nouvelles surfaces pouvant favoriser l'adsorption du collecteur et augmenter la libération des particules d'intérêt et donc la récupération des minéraux d'intérêt par flottation subséquente. À titre d'exemple, une nette augmentation de la récupération des sulfures et de l'or (48 % et 80 %, respectivement) a été observée pour un concentré issu d'un prétraitement par re-broyage (Skandrani *et al.,* 2019).

Néanmoins, les coûts énergétique et économique du re-broyage peuvent être restrictifs pour une réutilisation à grande échelle, en plus de complexifier la gestion des rejets finaux. En effet, environ 47 % des coûts d'une exploitation minière sont issus du broyage (Wills et Finch, 2015). De plus, une granulométrie trop fine peut s'avérer limitante sur l'efficacité de la flottation ainsi que sur la séparation solide-liquide et la gestion des rejets finaux (*e.g.* risque d'érosion éolienne plus élevé). Ainsi, des conditions opératoires permettant une simple réactivation de surfaces sans diminuer de façon importante la taille des particules semblent primordiales.

Sulfuration

Des procédés de sulfuration, qui consistent à activer la surface des minéraux oxydés avec l'ajout d'un agent de sulfuration ou activant (*e.g.* H_2S, Na_2S, NaHS, $(NH_4)_2S$) peuvent être utilisés afin de rendre les minéraux oxydés réceptifs aux principaux collecteurs de minéraux sulfurés de la famille des sulfhydryles comme les xanthates, les dithiophosphates et les thiocarbamates (Tijsseling *et al.*, 2019) en formant à la surface un sulfure métallique ou du soufre élémentaire selon la réaction chimique présentée à l'Équation 2-2.

$$MO_{(s)} + S^{2-}{}_{(aq)} + 2H^{+}{}_{(aq)} \rightarrow MS(s) + H_2O \qquad \text{(Équation 2-2)}$$

Ce procédé, via l'ajout de Na_2S, est particulièrement utilisé en République Démocratique du Congo (RDC) pour l'exploitation des oxydes de Cu ou des minerais mixtes mais il reste dispendieux (Shengo *et al.*, 2019). Le dosage et le ratio collecteur/sulfurant est important à prendre en compte afin d'avoir une récupération optimale, car un excès de sulfurant peut diminuer la récupération du minéral d'intérêt (Bulatovic, 2007 ; Lutandula et Maloba, 2013). En effet, une variation du simple au double dans la récupération du Cu est observée pour un ratio KAX/NaHS passant de 0,7/70 à 0,6/60, respectivement (Lutandula et Maloba, 2013). Une combinaison d'agent sulfurant (Na_2S et $(NH_4)_2S$) à un ratio précis permettrait d'améliorer l'efficacité de flottation pour des minéraux porteurs de Cu et de Co et de diminuer les coûts liés à la consommation de Na_2S (Kongolo *et al.*, 2003).

EDTA et autres agents réducteurs

L'éthylènediaminetétraacétique (EDTA), agent complexant très puissant, peut être utilisé afin d'enlever les couches d'oxyhydroxydes à la surface des minéraux faisant apparaître des surfaces hydrophobes, augmentant ainsi la récupération des minéraux d'intérêt par flottation subséquente (Aikawa *et al.*, 2021 ; Clarke *et al.*, 1995 ; Rumball et Richmond, 1996). Néanmoins, l'EDTA peut également complexer différentes espèces métalliques en formant des complexes solubles très stables, pouvant s'avérer problématiques lors des phases de lixiviation et de récupération sélective des valeurs commerciales (Zachara *et al.*, 1995). De plus, l'EDTA persiste longtemps dans l'environnement en raison de sa faible biodégradabilité et peut contribuer à des processus de (bio)disponibilité et de remobilisation de métaux/métalloïdes dans l'environnement (Oviedo *et al.*, 2003). Des études ont montré que le dosage d'EDTA semblait primordial pour assurer un effet positif sur la récupération mais pouvait diminuer la sélectivité lors de la flottation en raison de la mise en solution d'éléments non désirables tels que les carbonates et les oxydes métalliques (Rumball et Richmond, 1996). Plus récemment, une attaque au chlorhydrate d'hydroxylamine (NH_2OH-HCl) (0,04 M dans 25 % (v/v) d'acide acétique) à 96 ± 3 °C s'est avérée efficace pour l'enlèvement de couches d'oxyhydroxydes à la surface de minéraux présents dans les stériles des mines Beaufor et Tio (pyrite et chalcopyrite) au Canada et les rejets de concentrateur des mines Tiouit et Zgounder au Maroc (pyrite, chalcopyrite, sphalérite et galène) (Hotton, 2015).

2.2.3 Synthèse

Les méthodes de préconcentration sont de plus en plus utilisées dans l'industrie minière en raison de la teneur des gisements de plus en plus faible et de la minéralogie de plus en plus complexe, nécessitant ainsi un traitement adapté afin d'identifier la meilleure solution. Même si la flottation reste le procédé le plus utilisé pour la préconcentration des minéraux cobaltifères, de plus en plus d'études mettent en avant l'utilisation de méthodes de séparation gravimétrique et, dans une moindre mesure, de séparation magnétique afin d'améliorer l'efficacité de séparation entre les minéraux d'intérêt et ceux composant la gangue (*i.e.* récupération et teneur). La connaissance des caractéristiques minéralogiques, physiques et chimiques du matériel à l'étude est indispensable à la mise en place de conditions opératoires optimales dans le respect de l'environnement et applicables commercialement à moindre coût. La valorisation des résidus miniers âgés peut s'avérer difficile en raison de leur altération et de la granulométrie parfois

très fine. Néanmoins, des techniques peuvent être mises en place afin de réduire ces facteurs limitants (*i.e.* réactivation des surfaces, utilisation d'équipements spécifiques, combinaison de procédés de préconcentration). Toutefois, un défi majeur réside dans l'optimisation des réactifs de flottation, notamment les collecteurs, afin d'améliorer la sélectivité du procédé vis-à-vis des minéraux cobaltifères. De nouveaux agents doivent être développés pour mieux séparer les phases porteuses de Co des minéraux de gangue, en minimisant les phénomènes non sélectifs et tout en réduisant l'impact environnemental des réactifs utilisés.

2.3 Préconcentration des éléments d'intérêt par l'agromine

2.3.1 Phytoextraction

Cette première section a pour but de présenter les principaux mécanismes qui régissent la phytoextraction et la phytodisponibilité des éléments métalliques présents, et plus particulièrement du Co, dans des matrices solides (*e.g.* sols, rejets miniers).

2.3.1.1 Principe et mécanismes impliqués

La phytoextraction repose sur l'utilisation d'espèces végétales dites accumulatrices ou hyperaccumulatrices qui vont extraire, transférer et accumuler 10 à 1 000 fois plus les contaminants ou les éléments d'intérêt dans leurs parties aériennes récoltables (*i.e.* tiges, feuilles, fleurs) que les autres plantes habituellement rencontrées sur le même sol (Brooks *et al.*, 1977 ; Kumar *et al.*, 1995). Plus spécifiquement, la phytoextraction s'intéresse à la fraction de certains éléments dits phyto-disponibles d'un sol, c'est-à-dire à la quantité d'éléments qui peut être prélevée par la plante durant son développement (Bourrelier et Berthelin, 1998). Cette fraction résulte d'un ensemble de processus qui permettent : i) le passage de l'élément de la phase solide du sol vers la solution du sol et, ii) l'absorption de cet élément au niveau des racines puis vers les tissus de la plante (Figure 2-5). Cette technique se limite aux sols de subsurface, c'est-à-dire aux horizons que les racines peuvent coloniser, selon les propriétés physico-chimiques du sol et de l'espèce végétale utilisée.

Plusieurs centaines d'espèces végétales sont répertoriées à ce jour pour leurs capacités à accumuler naturellement des quantités élevées en métaux/métalloïdes tels que le Ni, le Cu, le Co, le Cd, le Zn et l'As (Krämer, 2010 ; van der Ent *et al.*, 2013). Les premiers seuils de concentrations dans les parties aériennes traduisant l'hyperaccumulation par une espèce végétale ont été définis par Brooks *et al.* (1977) et Baker et Brooks (1989). Ils ont été établis à

> 1 000 µg/g pour le Ni et le Co (0,1 % de la masse sèche) (Tableau 2-4). Celui du Co a été redéfini à > 300 µg/g (0,03 % de la masse sèche) dans les années 2010 (Tableau 2-4) (Krämer, 2010 ; van der Ent *et al.*, 2013).

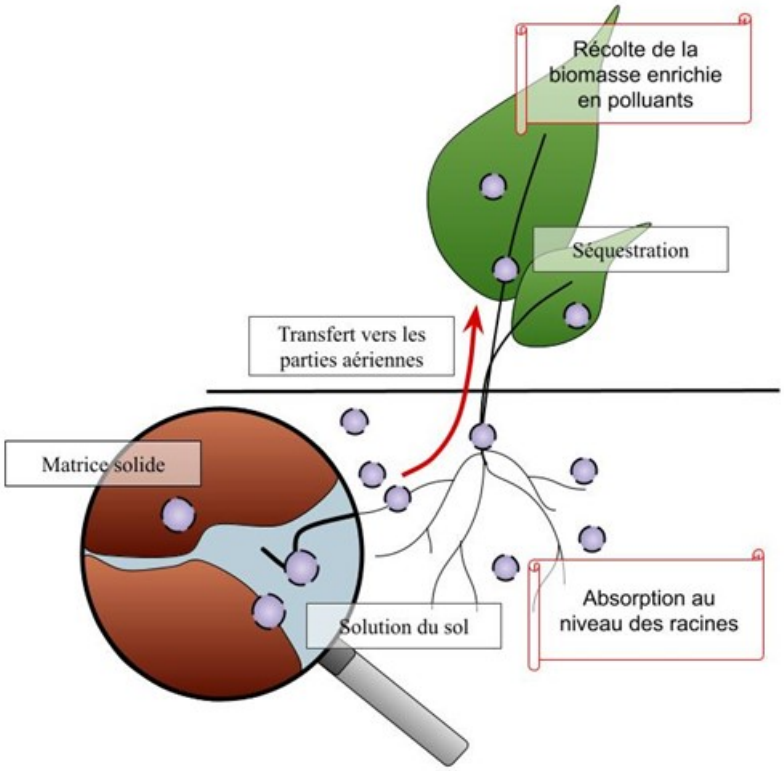


Figure 2-5 Schéma illustrant les mécanismes de phytoextraction

Tableau 2-4 Seuils d'hyperaccumulation définis pour certains éléments en comparaison avec des concentrations normales dans les plantes (d'après Kabata-Pendias, 2004 ; Krämer, 2010 ; van der Ent *et al.*, 2013)

Élément	**Concentration normale (µg/g poids sec)**	**Seuil d'hyperaccumulation (µg/g poids sec)**
Zn	27–150	3 000
Co	0,02–1	300
Ni	0,1–5	1 000
Cu	5–30	300
Cd	0,05–0,2	100
As	1–1,7	1 000

2.3.1.2 Facteurs influençant la phytodisponibilité des métaux et leur comportement dans les sols

L'oxydation des minéraux sulfurés peut mettre en solution des éléments d'intérêt (*e.g.* Co, Ni) mais également des éléments plus toxiques comme l'As, potentiellement prélevables par les plantes. Les métaux/métalloïdes présents dans la phase liquide sous forme ionique libre seront potentiellement accessibles pour les végétaux, tandis que leur phytodisponibilité est moins évidente pour les formes complexées à des ligands organiques ou inorganiques dans la matière organique (MO) dissoute (Kabata-Pendias et Pendias, 2001). La facilité d'absorption des éléments métalliques et métalloïdes par les plantes dépend de plusieurs paramètres incluant : i) la forme chimique des éléments, ii) la nature et les propriétés bio-physico-chimiques du sol et, iii) les espèces végétales utilisées. Certains paramètres comme le pH, les teneurs totales en métaux/métalloïdes et la teneur en MO (spécialement la MO dissoute) seraient parmi les plus importants pour prévoir le coefficient de distribution (Kd) d'un métal dans un sol et qui représente la distribution de l'élément entre la phase dissoute et la phase particulaire (Sauvé *et al.*, 2000). Certains paramètres du sol jouent également un rôle important sur les interactions métal-plante et par conséquent, sur les mécanismes impliqués dans la phytoextraction (Figure 2-6). Parmi ces paramètres, nous pouvons citer la capacité d'échange cationique (CEC), le pH, le pOR, la force ionique, la température, la texture et la structure du sol, le régime hydrique, la granulométrie, la proportion et le type de MO, la présence de minéraux argileux, d'oxydes et d'hydroxydes (Al, Fe et Mn principalement), de carbonates, de phosphates et/ou de sulfates/sulfures (Hinsinger *et al.*, 2003 et 2007 ; Kabata-Pendias et Pendias, 2001 ; McBride *et al.*, 2004). Par exemple, des concentrations élevées d'oxyhydroxydes de Mn dans le sol peuvent inhiber l'absorption du Co par les plantes en raison de leur capacité élevée de sorption (Poole *et al.*, 1974). Ces oxyhydroxydes de Mn peuvent donc accumuler des quantités importantes de Co à partir de la solution du sol.

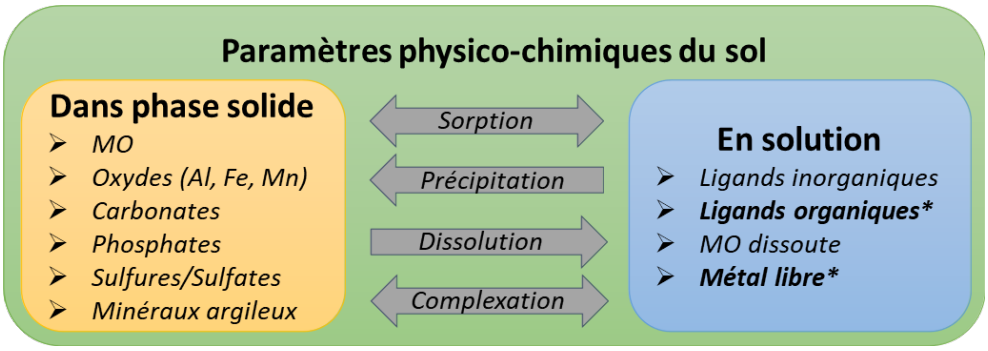


Figure 2-6 Schéma synthétique des compartiments réactifs avec les métaux/métalloïdes **disponibles pour les plantes*

L'espèce végétale, ses variétés et son cycle de vie vont également jouer un rôle crucial sur la quantité des éléments métalliques qui seront absorbés et ces impacts seront discutés dans la section spécifique à l'agromine.

Influence du pH/Eh

Le pH serait le facteur affectant le plus la mobilité et la solubilité des ions métalliques dans les sols. En effet, les réactions de complexation, de (co-)précipitation, de dissolution et de sorption sont très sensibles aux variations de pH. D'une façon générale, lorsque le pH est acide, une augmentation de la disponibilité du Co et du Ni a été observée (Palit *et al.*, 1994). Ce phénomène peut être expliqué par le fait que les ions H^+ (issus par exemple de la respiration végétale et microbienne) ont une plus grande affinité pour les charges négatives des colloïdes et rentrent alors en compétition avec les cations métalliques ; il y a donc un relargage des éléments traces métalliques (ETM) dans la solution du sol. À l'inverse, un pH élevé va favoriser la précipitation et l'immobilisation des métaux sous forme de carbonates et/ou d'(oxy-)hydroxydes, particulièrement lorsque les concentrations en métaux sont importantes. Un pH élevé (> 8) va également engendrer un nombre de sites négatifs plus important dans la matrice du sol, favorisant ainsi l'augmentation de la CEC et donc la sorption des cations sur la phase solide du sol (*e.g.* argiles, MO, oxydes). En revanche, en milieu oxydant et à pH faiblement acide à neutre, l'As est principalement sous forme d'arséniate (As(V)), qui est fortement adsorbé sur les oxyhydroxydes de fer, limitant ainsi sa mobilité (Laperche *et al.*, 2003). Cependant, à pH alcalin, l'adsorption de l'arséniate diminue, entraînant une augmentation de sa solubilité. En conditions réductrices (Eh faible), les oxyhydroxydes de fer se dissolvent, libérant l'As adsorbé et favorisant sa réduction en arsénite (As(III)), une forme

plus toxique et plus mobile (Laperche *et al.*, 2003). La MO peut également jouer un rôle ambivalent : elle complexe l'As et favorise la dissolution des minéraux porteurs, augmentant sa mobilité, mais elle peut aussi contribuer à son immobilisation via des interactions avec certains groupements fonctionnels (Guénet, 2017). Ainsi, l'As est généralement moins mobile en conditions oxydantes et acides, alors qu'il devient plus mobile en conditions réductrices et à pH alcalin.

Toutefois, une augmentation de la mobilité des métaux/métalloïdes à des pH faibles ne se traduit pas forcément par une meilleure accumulation par les plantes. En effet, une étude a montré que *Odontarrhena chalcidica (*autrefois appelée *Alyssum murale* puis *Odontarrhena muralis)* et *Al*yssum *corsicum,* deux espèces hyperaccumulatrices de Ni*,* présentaient de plus faibles concentrations en Ni dans la biomasse lorsque le pH du sol était plus faible (~ 5), tandis qu'elles augmentaient lorsque le pH du sol était légèrement plus élevé (~ 6) (Li *et al.*, 2003a). Comme rapporté par Chaney *et al.* (2007), une autre étude réalisée par Peters *et al.* (2000) a confirmé que *A. corsicum* accumulait davantage de Ni lorsque le pH de la solution nutritive était plus élevé (> 6). Ainsi, l'effet serait probablement lié à l'espèce végétale plutôt qu'au sol ; le principal transporteur du Ni^{2+} serait favorisé à un pH autour de 7,5, plutôt qu'à des pH relativement plus faibles chez *Odontarrhena* (Sheoran *et al.*, 2016).

Le pOR permet de caractériser les échanges d'électrons entre les espèces chimiques. À des valeurs de Eh élevées, les formes oxydées prédominent, tandis qu'à des valeurs faibles, ce sont les espèces réduites qui sont dominantes. L'influence du Eh sur la mobilité des métaux/métalloïdes reste complexe à comprendre en raison de son influence combinée à celle du pH.

Influence de la CEC

La CEC représente la quantité de sites de surface des particules portant des charges négatives, capables de fixer et d'échanger des cations. Elle dépend fortement du pH, car le nombre de sites disponibles varie en fonction de ce dernier, étant donné que ces sites sont souvent des groupements fonctionnels ionisables. Une CEC élevée (> 15 meq/100 g) indique généralement une plus grande capacité des cations métalliques à être adsorbés ou complexés par certains composants du sol comme les argiles, la MO et les oxyhydroxydes de Fe, d'Al et de Mn (Kabata-Pendias, 2004). Une CEC élevée va donc traduire une mobilité plus faible et par conséquent, une assimilation des cations moins importante par les plantes. Elle peut aussi

limiter la perte d'éléments nutritifs, importante dans un contexte de rejets miniers où la présence de MO et de minéraux argileux est très faible voire inexistante.

Influence de la rhizosphère et des micro-organismes

La présence de micro-organismes (*i.e.* bactéries, champignons) affecte également la disponibilité pour les plantes des métaux/métalloïdes présents dans le sol (Mench *et al.*, 1988). Ils peuvent entraîner : i) une acidification du sol au niveau des racines (chez certaines espèces végétales, une augmentation du pH peut être observée au niveau de la rhizosphère) ; ii) une augmentation de la surface d'absorption des racines grâces aux mycéliums ; iii) une absorption, modification de la forme chimique, oxydation, volatilisation, dégradation des métaux/métalloïdes. Certains micro-organismes ont également la capacité d'excréter des molécules organiques, qui sont des ligands capables de complexer les nutriments et les métaux/métalloïdes en solution, en formant des complexes solubles (*e.g.* sidérophores qui peuvent capter le fer), facilitant ainsi la biodisponibilité du métal/métalloïde dans le sol. À titre d'exemple, l'inoculation de souches de bactéries a facilité la libération du Ni à partir des phases non solubles du sol, améliorant ainsi la disponibilité du Ni pour les plantes (Ma *et al.*, 2009). Elle a également permis, non seulement de protéger la plante de la toxicité du Ni, mais aussi de favoriser son accumulation en stimulant sa croissance (Zaidi *et al.*, 2006). Certains de ces micro-organismes entrent en compétition avec la plante pour l'absorption de métaux ou de métalloïdes ; d'autres permettent une décomposition de la MO qui conduit à une libération des ETM chélatés par les acides humiques qui entrent dans la solution du sol et qui seront donc plus facilement disponibles pour les plantes (Kidd *et al.*, 2009).

Pour résumer, la rhizosphère joue un rôle primordial dans la solubilité des métaux/métalloïdes et leur phytodisponibilité : i) acidification au niveau des racines, ii) sécrétion de ligands (*e.g.* sidérophore, acides organiques) et d'enzymes permettant de chélater ou de réaliser des hydrolyses enzymatiques, ou iii) libération d'exsudats racinaires nourrissant les micro-organismes et leur permettant de jouer un rôle sur la disponibilité des métaux/métalloïdes (Nascimento et Xing, 2006).

Impact de la matière organique et des minéraux argileux

La MO des sols, possédant une surface réactionnelle chargée négativement, a la capacité de retenir les cations. Selon sa nature et son stade de décomposition, sa réactivité peut varier et lui permettre ainsi de sorber plus ou moins facilement les cations ou bien d'en libérer (Kabata-

Pendias, 2004). Les minéraux argileux présentant une grande surface chargée négativement peuvent contribuer de manière significative à la sorption importante des cations métalliques tels que le Co et le Ni. Ces derniers peuvent être inclus dans le réseau cristallin et/ou sorbés à la surface.

Pour résumer, la (bio)disponibilité du Co et de l'As (et du Ni) est régie par un équilibre entre sorption/désorption (physique et/ou chimique) et d'autres mécanismes facilitants plus ou moins la rétention des éléments métalliques dans le sol (*e.g.* complexation, précipitation, dissolution, inclusion, substitution). Ainsi, connaître la spéciation de ces éléments métalliques dans les deux compartiments du sol (solution et phase solide) paraît essentiel pour comprendre leur devenir dans l'environnement. L'ensemble de ces paramètres bio-physico-chimiques du sol jouent un rôle primordial dans la phytodisponibilité des éléments métalliques.

2.3.1.3 Transfert des ETM du sol vers la rhizosphère

Les éléments en solution dans le sol peuvent être transférés vers la rhizosphère par deux mécanismes principaux : i) la diffusion et ii) l'advection.

- La diffusion s'effectue sur de petites distances, négligeables lorsque les concentrations dans la solution sont très élevées. Ce transfert des nutriments et des ETM vers la rhizosphère provient d'une différence de concentrations entre la rhizosphère et le sol plus lointain : les éléments vont se déplacer vers les racines, c'est-à-dire vers la zone où les concentrations sont les plus faibles (Barber, 1995).
- L'advection est liée à l'écoulement de l'eau dans le milieu poreux, qui permet de transporter les solutés sur de plus longues distances que la diffusion.

Certains éléments non essentiels voire toxiques comportent des similitudes au niveau moléculaire (*e.g.* valence, taille ionique, électronégativité) avec des éléments essentiels. Par exemple, l'As sous sa forme d'ion arséniate (AsO_4^{3-}) est analogue aux phosphates (PO_4^{3-}) et peut être absorbé (Zhao *et al.*, 2009). Une compétition peut avoir lieu entre éléments pour les transporteurs, limitant ainsi l'absorption et la translocation de l'élément ciblé (Cataldo *et al.*, 1987). En effet, des concentrations élevées de Zn ou de Co peuvent diminuer l'hyperaccumulation du Ni chez des espèces d'*Odontarrhena* du fait de la compétition entre ces éléments, probablement dû à leur similarité chimique (Deng *et al.*, 2014 ; Homer *et al.*, 1991). De plus, la présence de fortes concentrations de Ca dans le sol peut inhiber l'hyperaccumulation de Ni/Co par *Odontarrhena* (Chaney *et al.*, 1999).

2.3.1.4 Absorption par les racines

Le prélèvement des ETM s'effectue au niveau des racines, principalement par les poils absorbants, et peut se faire par deux voies (Figure 2-7), à savoir les voies : i) symplasmique, ou ii) apoplasmique (Barber, 1995).

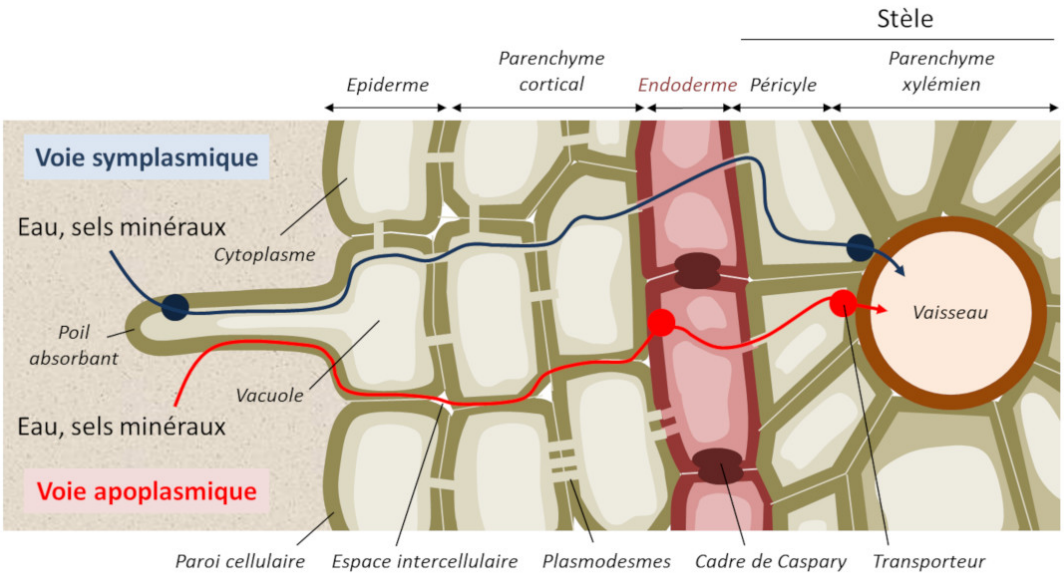


Figure 2-7 Schéma du transport radial des éléments par les voies apoplasmique et symplasmique (Briat et Lemaire, 2022)

Voie symplasmique

La voie symplasmique est une absorption « réelle », c'est-à-dire une absorption au sein du cytoplasme de la cellule végétale, car l'élément se retrouve à l'intérieur de celle-là. Elle peut fonctionner en particulier selon deux modes (Barber, 1995) :

a) l'absorption passive, qui est la diffusion des cations de la solution externe par l'endoderme des racines selon un gradient électrochimique, par des canaux ioniques par exemple. Elle est couplée à une absorption active nécessitant de l'énergie comme les pompes à protons (excrétion d'ions H^+) permettant le maintien du gradient électrochimique entre l'intérieur de la racine et la solution extérieure et conduisant à l'entrée passive des cations.

b) l'absorption active, qui requiert une activité métabolique (donc de l'énergie) ainsi que des transporteurs (symport, antiport), ce qui implique une sélectivité des ions absorbés, et qui s'effectue contre un gradient électrochimique.

Voie apoplasmique

La voie apoplasmique n'est pas à proprement parler une absorption, car les éléments restent situés dans la paroi pectocellulosique à l'extérieur des cellules végétales (Morel, 1997). Il s'agit d'une diffusion passive non sélective entre les cellules, qui peut aller jusqu'à l'entrée dans les cellules par la voie symplasmique une fois le cadre de Caspary atteint, qui permet à ces éléments de rejoindre ensuite les vaisseaux conducteurs de sève via les plasmodesmes (Barber, 1995).

2.3.1.5 Translocation et stockage dans les parties aériennes

La translocation (transport des racines vers les feuilles) se fait grâce au xylème qui permet le transfert ascendant de la sève brute transportant les ETM. Ce mouvement résulte entre autres d'une différence de pression due à l'évaporation de l'eau au niveau des feuilles et du flux d'eau entrant dans les racines. La translocation peut se faire via des agents chélatants afin de diminuer la toxicité de certains éléments ou bien sous formes libres. Ces ligands peuvent être des acides organiques, divers peptides ou bien des acides aminés. D'après une étude, le Ni serait stocké dans les feuilles d'*O. chalcidica* et de *B. emarginata* sous forme de complexe Ni-malate et dans les tiges sous forme de complexe Ni-citrate (Montargès-Pelletier *et al.*, 2008). Le stockage des éléments (essentiels ou non) va se faire principalement dans les vacuoles situées dans les cellules végétales (Prasad, 1999). Il s'agit d'une part de stocker les nutriments pour un usage futur et, d'autre part, d'un mécanisme de défense empêchant les éléments toxiques d'interférer avec les processus métaboliques essentiels.

2.3.1.6 Absorption chez les plantes

Comme décrit dans la première partie du chapitre, la facilité d'absorption des éléments métalliques par les plantes dépend fortement de leur spéciation, ainsi que de l'espèce végétale, de ses variétés, de son cycle de vie et de la nature et des propriétés bio-physico-chimique du sol. De plus, tout un réseau de composants moléculaires liés au transport, à la complexation et à la séquestration des métaux existe pour assurer l'absorption, la translocation et la détoxification des ions métalliques chez les plantes (Clemens, 2001) mais ne sera pas étudié en détail dans le cadre du projet.

2.3.2 Applications de l'agromine à la valorisation des MCS

La phytoextraction se limite généralement à un transfert de contamination substrat–plantes, ce qui nécessite un traitement ultérieur pour la gestion de la biomasse. Dans un contexte de développement durable, la mise en place d'une chaîne de procédés appelée « agromine » doit être envisagée. En effet, certains éléments métalliques extraits peuvent avoir une valeur économique suffisante pour envisager la mise en place de telles pratiques, tout en permettant une décontamination partielle des sols (phytoremédiation).

Cette section propose une description de ces procédés ainsi qu'un descriptif des espèces hyperaccumulatrices de Co et de Ni utilisées, des itinéraires de cultures afin d'optimiser leur potentiel d'accumulation et leur biomasse en vue de produire des composés commercialisables via des procédés métallurgiques.

2.3.2.1 Principe de l'agromine et mécanismes impliqués

L'agromine est une filière récente de valorisation d'éléments d'intérêt présents dans des rejets miniers, des sols contaminés ou ultramafiques (peu fertiles), s'appuyant sur des plantes dites « hyperaccumulatrices » permettant l'extraction (phytoextraction) d'éléments métalliques puis leur récupération et leur valorisation via des procédés de lixiviation chimique appliqués aux cendres provenant de la combustion des parties aériennes des plantes (Figure 2-8) (van der Ent *et al.*, 2021). La majorité des travaux de recherche en agromine s'est focalisée sur le Ni et son efficacité a été démontrée à plus grande échelle (Bani *et al.*, 2007 et 2015a ; Li *et al.*, 2003b ; Nkrumah *et al.*, 2019). Cette filière s'appuie sur la mise en œuvre de procédés agronomiques permettant la culture à grande échelle d'espèces hyperaccumulatrices sur des matrices potentiellement toxiques (*e.g.* sols ultramafiques, sols contaminés, rejets miniers, boues industrielles) et peu fertiles (Tableau 2-5). Ainsi, il est nécessaire de choisir les espèces végétales adéquates, et également d'identifier les bonnes pratiques culturales pour la mise en place de systèmes dont les propriétés permettent l'installation et le bon développement des espèces choisies. En effet, l'amélioration de la composition d'un sol est parfois nécessaire, particulièrement lorsque les substrats présentent des caractéristiques extrêmes comme c'est le cas pour les rejets miniers. La biomasse enrichie en éléments métalliques est ensuite incinérée puis traitée via des procédés généralement hydrométallurgiques pour produire des sels/oxydes métalliques ou bien des catalyseurs (Barbaroux *et al.*, 2011 ; Grison *et al.*, 2015). Ces dernières

étapes, à savoir l'incinération de la biomasse, la récupération des éléments solubilisés et la production d'un produit commercialisable, seront décrites brièvement dans la Section 2.4.

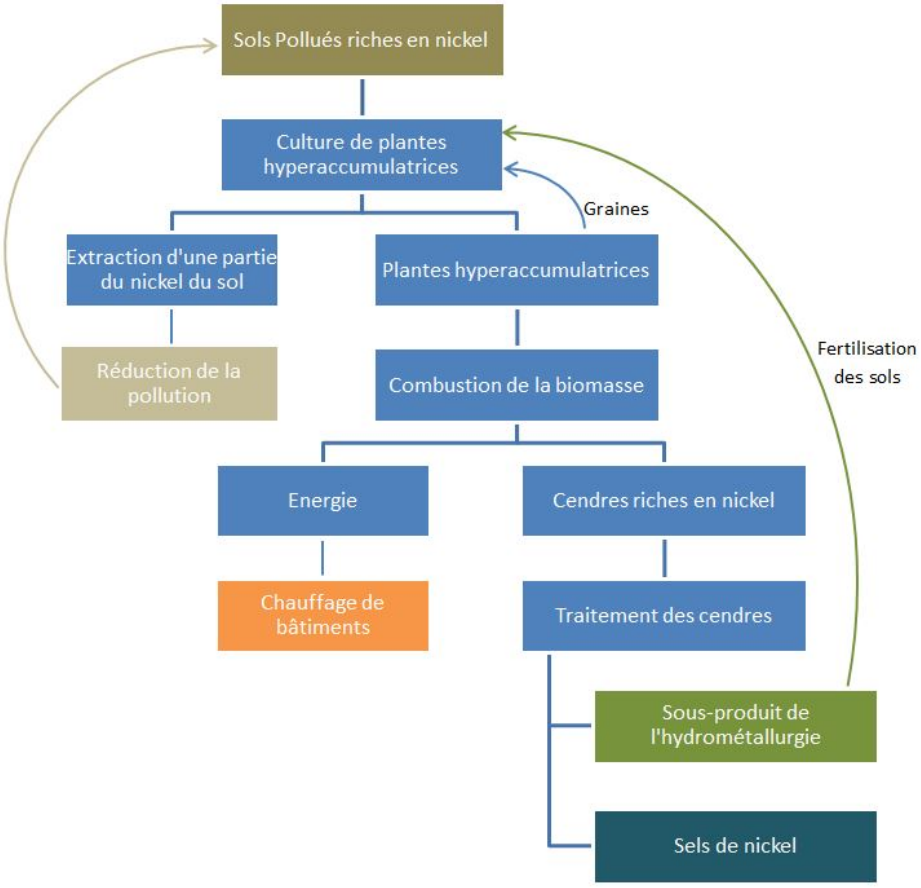


Figure 2-8 Schéma représentant la filière d'agromine (Projet Life Agromine, 2017)

L'applicabilité de l'agromine sur divers substrats déprend du prix du métal ciblé (ou des composés) sur le marché mondial ainsi que des coûts relatifs aux différentes étapes jusqu'à la production d'un composé commercialisable (van der Ent *et al.*, 2015). Ainsi, l'agromine peut être considérée pour les métaux à forte valeur comme les MCS tels que le Ni, le Co ou les éléments de terres rares. Néanmoins, si l'agromine a initialement été développée sur des sols ultramafiques naturellement riches en Ni, plusieurs travaux récents ont montré qu'elle pouvait être envisagée sur des matrices secondaires telles que les déchets industriels. Ces matériaux présentent toutefois des contraintes majeures : i) une toxicité chimique élevée, ii) un déséquilibre nutritionnel, iii) un pH extrême et iv) la présence simultanée de métaux

potentiellement toxiques et parfois antagonistes constitue des freins à l'installation des plantes. Ainsi, Rue *et al*. (2018) ont évalué un sol construit à partir de boues industrielles acides et riches en Zn, en Ni et en P et ont montré que malgré une amélioration de la croissance d'*O. chalcidica* grâce à l'ajout de biochar, la phytoextraction du Ni restait faible à cause d'une forte compétition avec le Zn. De leur côté, Tognacchini *et al*. (2020) ont démontré que *O. chalcidica* pouvait s'implanter sur des technosols formulés à partir de boues galvanoplastiques, mais uniquement après une sélection rigoureuse des matériaux les moins phytotoxiques. Ces études confirment le potentiel des sources secondaires pour l'agromine, tout en soulignant la nécessité d'une formulation fine des substrats pour surmonter leur toxicité intrinsèque et optimiser la disponibilité du métal cible.

2.3.2.2 Plantes hyperaccumulatrices adaptées à l'agromine

Plus de 500 espèces de plantes hyperaccumulatrices de Ni sont connues à travers le monde mais toutes ne sont pas adaptées à l'agromine en raison de leur faible biomasse par exemple et de leur accumulation moins importante (van der Ent *et al.*, 2015). En effet, un rendement élevé en biomasse et une forte hyperaccumulation de métaux sont nécessaires pour que l'agromine soit économiquement viable. Ainsi, les espèces dites « hypernickelophores » (*e.g.* accumulation > 1 % Ni) seront les plus adaptées pour l'agromine (Chaney *et al.*, 2007).

Les Brassicacées contiennent le plus grand nombre d'hyperaccumulateurs de Ni. *O. chalcidica* est l'une des espèces végétales les plus étudiées car elle est prometteuse pour la phytoextraction du Ni et l'agromine en raison de sa grande hyperaccumulation de Ni (> 10 000 mg Ni/kg), de sa biomasse importante et de sa capacité à se développer dans des environnements variés (Bani *et al.*, 2007 ; Nascimento *et al.*, 2020). *Bornmuellera emarginata* (anciennement appelée *Leptoplax emarginata*) possède également une très bonne capacité d'hyperaccumulation du Ni (> 30 000 mg Ni/kg), une biomasse importante et une très bonne adaptation aux sites perturbés (Chardot *et al.*, 2005 ; Reeves *et al.*, 1980), ce qui en fait un très bon candidat pour l'agromine mais qui reste peu étudié comparativement à *O. chalcidica*.

Tableau 2-5 Études de cas d'applications de l'agromine du Ni réalisées en pots ou *in situ* sur différentes matrices solides

Type d'études	Type de sol	Espèces	Amendements	pH	Concentration totale dans le substrat (mg/kg)	Concentration dans la biomasse (mg/kg)	Commentaires	Références
Chambre de culture	Sols contaminés : Quarry muck, Welland Sol ultramafique : Brockman (serpentine)	*Alyssum. corsicum Odontarrhena chalcidica*	$CaCO_3$ et $MgCO_3$ HNO_3 (Brockman)	Quarry : 5,66 à 7,3 Welland : 5,24 à 7,6 Brockman : 5,8 à 7,8	Quarry : Ni = 2 147 Welland : Ni = 3 207 Brockman : Ni = 4 707	*A. corsicum* : - Quarry : 2 240 à 6 430 (pH 5,66 à 7,30) - Welland : 2 380 à 9 060 (pH 5,10 à 6,50) - Brockman : 10 950 à 5 420 (6,3 à 7,8) *O. chalcidica* : - Welland : 3 440 à 6 980 (5,10 à 6,50) - Brockman : 12 260 à 4 780 (pH 6,3 à 7,8)	Welland : l'absorption maximale de Co s'est produite au pH le plus bas du sol, ce qui indique que l'extraction du Ni et du Co ne pouvait pas être maximisée simultanément dans ce sol	Kukier *et al.* (2004)
Chambre de culture	Sols contaminés : Welland Quarry	*O. chalcidica A. corsicum*	1,6 M HNO_3 ou $CaCO_3$	Welland : 4,97 à 6,32 Quarry : 5,4 à 6,08	Welland : Ni = 2 570 Quarry : Ni = 1 720	*O. chalcidica* : - Quarry : 2 180 à 4 630 (pH 5,40 à 6,32) - Welland : 4 340 à 11 300 (pH 4,97 à 5,46) *A. corsicum* : - Quarry : 1 890 à 4 510 (pH 5,49 à 6,08) -Welland : 3 980 à 7 270 (pH 5,02 à 5,68)	L'accumulation relativement faible de Co observée dans cette étude peut être attribuée aux concentrations élevées de MO dans les sols qui lie le Co, et de Ni, qui entre en compétition avec le Co pour l'absorption par les plantes. L'augmentation du pH a significativement diminué la concentration de Co, ce qui est l'inverse de l'effet observé pour le Ni	Li *et al.* (2003a)

Tableau 2-5 Études de cas d'applications de l'agromine du Ni réalisées en pots ou *in situ* sur différentes matrices solides (suite)

Type d'études	Type de sol	Espèces	Amendements	pH	Concentration totale dans le substrat (mg/kg)	Concentration chez les plantes (mg/kg)	Commentaires	Références
In situ	Sol ultramafique	*O. chalcidica*	120 kg/ha (de chaque élément N, P, K et S) 77 kg/ha de Ca	6,9 à 7,3	Ni : 3 440	Ni : 9 129 ± 1 275 (fertilisé) – 25 kg/ha Ni : 8 483 ± 477 (non fertilisé) – 3 kg/ha	Une expérience en pot menée à différentes doses de fertilisant (NPK - azote, phosphore, potassium) a montré une diminution des concentrations en Ni mais une augmentation de la biomasse et donc de la phytoextraction du Ni	Bani *et al.* (2007 et 2015a)
In situ	Sol ultramafique (climat tropical)	*Phyllanthus rufuschaneyi*	-	~70% du sol à un pH de 6,3 à 6,5	Ni : 70% du sol > 2 000 jusqu'à 6 550	Ni : jusqu'à 28 400	Mise en place future d'une fertilisation mais résultats non disponibles pour le moment	Nkrumah *et al.* (2019)
Chambre de culture	Technosol (Boue industrielle)	*O. chalcidica*	Biochar (0, 1, 3 et 5%)	6,46	Ni : ~5 700	Ni : jusqu'à 10 000	La mise en place du biochar a permis d'augmenter significativement la biomasse et légèrement l'extraction mais les concentrations dans la biomasse sont restées très faibles	Rue *et al.* (2015)
In situ	Sol ultramafique	*O. chalcidica* *Vicia sativa*	122,5 kg P/ha et 156,2 kg K/ha Gypse : 4,5 t/ha Co-culture (A) et fertilisation ((B) 60 kg N/ha) Contrôle (C)	5,76	Ni : 861	A_{1an} : 7,8 kg Ni/ha B_{1an} : 5,8 kg Ni/ha C_{1an} : 1,3 kg Ni/ha A_{2ans} : 13,6 kg Ni/ha B_{2ans} : 9,9 kg Ni/ha C_{2ans} : 4 kg Ni/ha	Au cours des deux années, la co-culture (A) a augmenté la biomasse d'*O. chalcidica* de 24 % et 403 % par rapport à B et C, respectivement	Saad *et al.* (2021)

Concernant les espèces hyperaccumulatrices de Co, une trentaine d'espèces, majoritairement situées dans la ceinture de Cu-Co en RDC (Lange *et al.*, 2017), sont connues à l'heure actuelle pour leur capacité à accumuler des concentrations allant jusqu'à 2 % massique de Co. Aussi, certaines espèces hyperaccumulatrices de Ni sont connues pour accumuler des quantités importantes de Co lorsque les conditions sont réunies. En effet, des études ont montré qu'*O. chalcidica* pouvait hyperaccumuler le Co lorsque le Ni était présent en quantité inférieure au Co dans le sol et que le Co était accumulé plus facilement dans des sols légèrement acides, tandis que le Ni était plus facilement accumulé dans des sols neutres (Bernal et McGrath, 1994 ; Li *et al.*, 2003a). Une accumulation élevée du Co a également été observée chez *Phalaris arundinacea* atteignant des concentrations foliaires en Co de l'ordre de 5 000 mg/kg (Atibu *et al.*, 2018). Cette espèce de la famille des Poacées (graminées), retrouvée dans la quasi-totalité de l'hémisphère nord, a un taux de croissance élevé, une forte production de biomasse et une capacité à pousser dans des environnements variés et dégradés. Néanmoins, son caractère invasif peut être limitant pour une utilisation dans des zones non indigènes (Hayley, 2012). À ce jour, aucune espèce de plante n'a été inventoriée pour son potentiel d'accumulation du Co en contexte boréal.

L'agromine ainsi que les mécanismes de tolérance et d'accumulation du Co par les plantes hyperaccumulatrices sont bien moins connus que ceux du Ni (Lange *et al.*, 2017). Malik *et al.* (2000) ont mis en évidence que l'accumulation du Co par les plantes était limitée lorsque les concentrations en Ni étaient plus importantes, ce qui est le cas de la majorité des minerais, des rejets miniers ou des sols contaminés. Néanmoins, peu d'informations sur la capacité d'accumulation du Co sont disponibles, notamment lorsque les proportions de Ni/Co sont inversées ou lorsque les éléments sont présents à des teneurs équivalentes. Toutefois, malgré le peu d'études réalisées, l'agromine du Co peut être envisagée lorsque les sols et les résidus sont fortement contaminés en Co et surtout lorsque le Co est présent en quantité supérieure au Ni (Tableau 2-6), comme dans la région du camp minier de Cobalt, en raison de la valeur économique élevée de cet élément.

Tableau 2-6 Principaux paramètres affectant de manière préférable la phytoextraction du Co et du Ni par *O. chalcidica* (Krämer *et al*., 2010 ; Chaney *et al*., 2007 ; Malik *et al*., 2000 ; Lange *et al*., 2017)

	↑ Phytoextraction du Co	**↑ Phytoextraction du Ni**
Concentrations	[Co] >> [Ni]	[Ni] > [Co]
pH	≤ 6,0	6,0-7,5

Parmi les espèces de plantes hyperaccumulatrices citées précédemment, les variations de performances d'hyperaccumulation sont très souvent liées à la quantité de biomasse produite, leur capacité à extraire et à transférer les métaux vers les parties aériennes ainsi que leur rapidité à se développer et à atteindre des stades de croissance optimale pour lesquels les concentrations en métaux sont les plus élevées. Les plantes doivent être de préférence des espèces locales, adaptées aux conditions climatiques du site, à cycle de croissance court ou pérenne pour permettre plusieurs récoltes des parties aériennes dans l'année et non appétentes afin d'empêcher le transfert des contaminants vers la chaîne trophique. Ainsi, dans le cas où des espèces non indigènes sont utilisées, il peut être souhaitable de contrôler la dissémination des graines ou des propagules végétatives afin de limiter une prolifération. De plus, un système racinaire dense et profond joue un rôle important dans la capacité d'une espèce à être la plus performante (Robinson *et al.*, 2003). Néanmoins, l'hétérogénéité spatiale des concentrations des éléments d'intérêt dans les sols influe considérablement sur l'efficacité de traitement.

Deux autres facteurs peuvent être utilisés pour définir la performance d'une plante pour accumuler les éléments d'intérêt. Par exemple, le facteur de bioconcentration (BCF) permet de mesurer la capacité d'une plante à extraire et transporter les métaux vers ses parties aériennes. Il s'agit du rapport entre la concentration en métal dans la biomasse aérienne et la concentration dans le sol ou dans la solution et doit être supérieur à 1 pour les plantes hyperaccumulatrices (Baker, 1981 ; McGrath et Zhao, 2003). Le facteur de translocation (TF) est également un critère important, car il s'agit du rapport entre les concentrations en métaux mesurées dans les parties aériennes et celles mesurées dans les racines. Il doit lui aussi être supérieur à 1.

2.3.2.3 Itinéraires de cultures et optimisation

Que ce soit en végétalisation minière ou en agromine, l'établissement d'un couvert végétal et le bon développement des espèces végétales sur une matrice potentiellement toxique, comme les résidus miniers, peuvent nécessiter des ajustements du substrat pour atteindre des caractéristiques physiques et chimiques satisfaisantes pour la croissance des plantes. En effet, de manière générale, les résidus miniers limoneux sont caractérisés par un compactage relativement important ainsi qu'un degré de saturation élevé, une faible diffusion de l'oxygène et un mauvais drainage (Bradshaw, 1997 ; Tordoff *et al.*, 2000). Ainsi, l'enracinement et le développement de la plupart des espèces végétales restent difficiles. Certaines plantes tolérantes aux contraintes des résidus miniers sont couramment utilisées en végétalisation, notamment certaines plantes herbacées agricoles comme le ray-grass ou l'avoine et peuvent être de bons témoins des conditions de sol trop extrêmes. De plus, l'absence de MO (qui permet de structurer le sol), la granulométrie parfois très fine, les concentrations très élevées en métaux/métalloïdes, la CE souvent élevée des résidus miniers - qui peut engendrer un stress hydrique des plantes -, les faibles concentrations en nutriments sont autant d'obstacles pour lesquels certains leviers peuvent être mis en place pour atténuer ces contraintes.

Pour ce faire, le recours à des pratiques agronomiques permettant d'améliorer les propriétés physico-chimiques des sols ainsi que d'optimiser ces itinéraires techniques dans le but d'augmenter la biomasse produite et/ou les concentrations extraites des métaux ciblés peut être envisagé (phytoextraction assistée).

Amélioration des propriétés physiques et chimiques du substrat

Dans le cas d'une végétalisation de parcs à résidus miniers, l'utilisation de matières résiduelles industrielles ou municipales comme les boues papetières ou d'épuration peut s'avérer intéressante. En effet, l'utilisation de boues papetières permet d'améliorer les propriétés physico-chimiques des sols ainsi que d'apporter des nutriments nécessaires aux plantes (Camberato *et al.*, 2006). De plus, l'utilisation de tels amendements pour la restauration de sites miniers semble également une voie pertinente de gestion et de valorisation de ces matières résiduelles (MDDEP, 2011).

Le mélange de substrats avec des amendements organiques (Tableau 2-7) peut servir à diminuer la masse volumique apparente du substrat, favoriser sa structuration (agrégation et création de macropores) permettant ainsi une meilleure aération et une mise en place des espèces végétales plus facile (Bussière et Guittonny, 2021). En effet, des modifications de la masse volumique apparente et de la macroporosité résultant de l'apport d'amendements organiques sur un sol compacté ont été observées (McGrath et Henry, 2016 ; Rivenshield et Bassuk, 2007).

Tableau 2-7 Études de cas sur l'impact de l'apport d'amendements sur les paramètres physico-chimiques du sol

Amendements	**Macropores (%)**	**Densité apparente (g/cm^3)**	**Carbone organique total (g/kg)**	**N total (mg/kg)**	**Références**
Taux de MO (% p/p) : 0 0,5 1 2 4	 0 2,3 5,3 5,1 19,4	 1,21 1,17 1,15 1,12 1,01	*n.c*	*n.c*	Chow *et al.* (2003)
Sans 10 % (p/p) compost 20 % (p/p) compost Compost	*n.c*	*n.c*	*L.D* 55,2 114,6 249	*L.D* 5 000 8 300 11 300	Gil-Loaiza *et al.* (2016)
Contrôle Biosolides Résidus olive	*n.c*	*n.c*	2,0 % (p/p) 2,0 % (p/p) 5,8 % (p/p)	N disp. : 9 480 26	Santibanez *et al.* (2012)
Compost de champignon	Augmentation	1,56 à 1,1	*n.c*	*n.c*	Courtney *et al.* (2009)
Contrôle Boue papetière	*n.c*	1,5 à 1,0	4,3 11,5	*n.c*	Foley *et al.* (2002)
Boue papetière	*n.c*	- 10 %	*n.c*	*n.c*	Nemati *et al.* (2000)

n.c : non communiqué ; L.D : limite de détection

Une augmentation de la macroporosité ainsi qu'une diminution de la masse volumique apparente – en-dessous du seuil limite d'enracinement (masse volumique apparente < 1,4 g/cm^3) (Bussière et Guittonny, 2021) - ont été mises en évidence à la suite d'un apport de MO sous forme de compost (> 25 % du volume total du substrat), favorisant ainsi l'implantation et la croissance des arbres (McGrath et Henry, 2016). Une autre étude menée par Luna *et al.* (2018) a montré que l'utilisation d'amendements organiques dans la restauration des sols miniers devrait être fortement recommandée pour ses avantages physiques (amélioration des propriétés physiques du sol – porosité, masse volumique – diminution de l'érosion, amélioration de l'infiltration) et fertilisants en vue de favoriser la colonisation des espèces végétales (Cellier *et al.*, 2014).

L'apport d'amendements organiques permet d'une part, l'amélioration physique du substrat et d'autre part, une modification chimique (*e.g.* pH, CEC, conductivité électrique (CE), rapport C/N, mobilité et disponibilité des métaux/métalloïdes) et indirectement de l'activité biologique suivant le type d'amendements (quantité et type de nutriments, de MO et de métaux, salinité) (Bastida *et al.*, 2008 ; Guittonny-Larchevêque *et al.,* 2016 ; Larchevêque *et al.,* 2013). Dans le cas où le substrat présente de réelles carences en éléments nutritifs (*e.g.* résidus miniers) et que l'amendement ne permet pas à lui seul un apport suffisant, une fertilisation supplémentaire peut être nécessaire. En effet, le principal élément nutritif limitant est l'azote, car il ne se retrouve pas dans les minéraux du sol. Ainsi, une fertilisation minérale sous forme d'ammonium (NH_4^+), de nitrate (NO_3^-) ou d'urée doit être envisagée pour assurer l'établissement d'un couvert végétal et optimiser la croissance des espèces sélectionnées. De manière courante, une réserve allant jusqu'à 1 000 kg N/ha est visée pour la végétalisation des sites miniers et des fertilisations de l'ordre de 50 à 100 kg N/ha/an sont recommandées pour des climats tempérés, et des quantités plus importantes pour les climats froids en raison des taux de décomposition plus faibles (Bussière et Guittonny, 2021). Le rapport C/N peut être un bon indicateur de la disponibilité de l'azote pour les plantes. En effet, un amendement organique dont le rapport C/N est relativement faible (< 10) pourra relarguer du N disponible pour les plantes lorsqu'il se décomposera (minéralisation rapide). Selon les études de cas présentées dans le Tableau 2-7, les paramètres physico-chimiques varient en fonction du type d'amendements utilisé et de leur quantité. Dans certains cas, aucune observation n'a été établie lorsque les quantités d'amendements utilisées étaient trop faibles.

Phytoextraction assistée

De nombreuses études ont montré qu'une faible production de biomasse s'avérait limitante pour l'application de l'agromine (Kidd *et al.*, 2015 ; Robinson *et al.,* 1997). Ainsi, de nombreux travaux ont été réalisés dans le but d'optimiser la production à l'aide de différents itinéraires techniques. L'apport d'amendements organiques peut augmenter le rendement de la biomasse et influencer la disponibilité des métaux/métalloïdes dans le sol en modifiant la spéciation de ces derniers via, par exemple, la modification du pH ou bien par la capacité à sorber les éléments ciblés (Álvarez-López *et al.,* 2016). Aussi, la dégradation de la MO et ses stades de décomposition peuvent provoquer le relargage de certains cations métalliques. De plus, des conditions réductrices (consommation d'oxygène lors de la dégradation de la MO) peuvent être favorables aux formes d'As(III) plus mobiles et plus toxiques. Ces conditions sont également propices à la dissolution réductrice des oxyhydroxydes de Fe, connus pour sorber des éléments traces dont l'As (Bowell, 1994). De ce fait, leur dissolution entraîne un relargage des éléments sorbés dans l'environnement. C'est pourquoi, le choix du type d'amendements et la quantité à apporter est fonction des objectifs à réaliser (*i.e.* stabilisation, phytoextraction).

D'autres pistes peuvent être explorées pour optimiser les performances de phytoextraction d'une espèce en fonction du métal ciblé. L'utilisation d'engrais minéraux (Bani *et al.*, 2007, 2015a ; Chaney *et al.*, 2007 ; Grignet *et al*., 2022 ; Kidd et Monterroso, 2005 ; Li *et al.*, 2003a ; Robinson *et al.*, 1997), l'inoculation de souches d'intérêt (bactériennes ou de champignons mycorhiziens) dans la rhizosphère (Khan *et al.*, 2005 ; Kidd *et al.*, 2009 ; Orłowska *et al.,* 2011 ; Zaidi *et al.*, 2006), d'agents chélatants (mais difficilement réalisable *in situ* en raison des risques de lixiviation et du coût) (Hsiao *et al.*, 2007) ou bien par des méthodes de culture telles que la densité de plante installée (Bani *et al.*, 2015b), la co-culture de différentes espèces végétales (Saad *et al.*, 2018), la méthode d'implantation (semis directs ou repiquage), le nombre de récoltes, le désherbage pour limiter la compétition (Chaney *et al.*, 2007 ; Li *et al.*, 2003b) sont autant de stratégies permettant l'optimisation de l'agromine (*e.g.* augmentation du rendement en biomasse et/ou de l'extraction du métal ciblé). Par exemple, l'utilisation d'une fertilisation de type NPK et un contrôle des adventices ont permis d'accroître la phytoextraction du Ni par *O. chalcidica* de 1,7 à 105 kg Ni/ha (Bani *et al.*, 2015a) (Tableau 2-5).

Engrais minéral

La fertilisation chimique comme le NPK permet un apport de macronutriments essentiels, facilement assimilables. Ces trois macronutriments favorisent la croissance des plantes de trois manières différentes. En bref, l'azote favorise la croissance des parties aériennes, le phosphore assure le bon développement du système racinaire et le potassium contribue à la floraison et à la fructification. Généralement, l'impact de N est le plus regardé concernant les expériences en phytoextraction, car l'objectif est de maximiser la croissance de la biomasse. Ce type de fertilisation a permis de tripler la production annuelle de biomasse (9 t/ha) sans diminuer la concentration de Ni accumulée chez *A. bertolonii* (Robinson *et al.*, 1997), de doubler la production de biomasse d'*O. chalcidica* (Bani *et al.*, 2007) et d'améliorer le rendement de Ni (Hipfinger *et al.*, 2021). L'apport de N sous forme d'engrais minéral est généralement autour de 100 kg N/ha (Álvarez-López *et al.*, 2016 ; Bani *et al.*, 2015 ; Robinson *et al.*, 1997). Cette quantité rejoint le régime de fertilisation de l'ordre de 50-100 kg N/ha/an, recommandés pour des climats tempérés pour la revégétalisation de parcs à résidus (Guittonny, 2021). Toutefois, cet apport peut être plus ou moins modifié en fonction de la matrice de culture et du climat.

En fonction de la forme d'azote présent dans le NPK (*e.g.* NO_3^- ou NH_4^+), le pH peut être modifié. En effet, l'azote ammoniacal peut libérer des ions H^+ au niveau de la rhizosphère, acidifiant ainsi le milieu et modifiant la disponibilité des éléments ciblés (Chaney *et al.*, 2000). Des apports de S peuvent également acidifier le milieu mais cette acidification peut prendre un certain temps, selon la forme dans laquelle il est incorporé, en plus d'aider pour l'utilisation et l'assimilation de l'azote par la plante (Nikiforova *et al.*, 2005). Il est à noter ici que les résidus miniers contiennent souvent des sulfates. À l'inverse, un chaulage peut être envisagé si le sol est trop acide. L'utilisation d'un tel amendement permet d'augmenter le pH et de diminuer la mobilité des métaux/métalloïdes dans le sol. Néanmoins, la diminution de la mobilité des métaux/métalloïdes dans le sol ne veut pas forcément dire que l'extraction par la plante sera plus faible (Kukier *et al.*, 2004 ; Li *et al.*, 2003b).

Pour résumer, la mise en place d'itinéraires techniques ainsi que leur optimisation vont permettre d'améliorer les propriétés physiques et chimiques du substrat (Tableau 2-6) avec pour objectifs le bon développement du couvert végétal, l'amélioration du rendement en biomasse par unité de temps et de surface, la modification chimique au niveau de la rhizosphère (*e.g.* pH,

mobilité des contaminants, phytodisponibilité) afin de permettre, avec une bonne connaissance de la matrice, une sélectivité des métaux et une meilleure extraction de ces derniers.

2.3.3 Synthèse

L'agromine repose sur l'utilisation d'espèces hyperaccumulatrices capables d'extraire et de concentrer des éléments métalliques dans leurs parties aériennes, offrant ainsi une double opportunité de valorisation économique et de réduction des concentrations en métaux dans les sols ou rejets miniers. Parmi ces espèces, *O. chalcidica* et *B. emarginata* présentent un fort potentiel pour l'accumulation du Ni et du Co, dont les seuils d'hyperaccumulation sont définis respectivement à > 1 000 µg/g et > 300 µg/g. La phytodisponibilité des métaux dépend de nombreux facteurs bio-physico-chimiques du sol. Chez *O. chalcidica*, un pH légèrement acide (< 6) favoriserait l'absorption du Co, tandis qu'un pH neutre (6-7,5) serait plus propice à celle du Ni. L'acidification du sol et l'ajustement du ratio Co/Ni influencerait directement l'accumulation du Co par *O. chalcidica*, tandis que la présence de MO et d'oxyhydroxydes de Mn peut théoriquement limiter sa biodisponibilité. La rhizosphère et l'activité microbienne modifient également la spéciation et la mobilité des métaux, jouant un rôle clé dans leur absorption par les plantes. L'application de pratiques culturales adaptées, telles que l'apport d'amendements organiques et d'engrais minéraux, favorise la production de la biomasse et le développement du couvert végétal, améliorant ainsi la rentabilité et l'efficacité de l'agromine. Ces stratégies permettent non seulement une extraction optimisée des métaux ciblés mais aussi une meilleure réhabilitation des sites miniers en améliorant la fertilité du substrat et en facilitant l'établissement futur d'espèces plus sensibles. Bien que l'agromine ait été principalement étudiée pour le Ni sur des sols ultramafiques, son application au Co reste à approfondir. Les recherches futures devront préciser les conditions optimales favorisant son accumulation, notamment à travers l'ajustement des paramètres physico-chimiques du sol. Il est également nécessaire d'évaluer le développement de ces espèces hyperaccumulatrices sur des substrats tels que les résidus miniers, qui présentent des contraintes physico-chimiques importantes, et plus globalement, d'explorer l'application de l'agromine sur ces matériaux pour en évaluer la faisabilité et l'efficacité.

2.4 Procédés de mise en solution des éléments d'intérêt

Les procédés hydrométallurgiques consistent en une série d'opérations permettant la solubilisation d'un métal d'intérêt par l'ajout de produits chimiques, appelés agents de lixiviation, suivi de leur récupération sélective à partir de la solution de lixiviation, ou lixiviat, générée. La plupart des procédés hydrométallurgiques appliqués aux sources primaires ou secondaires de Co comprennent une étape de lixiviation suivie d'une récupération en premier lieu du Cu et/ou d'un enlèvement des impuretés telles que le Fe (purification), suivie de la récupération du Co et du Ni, généralement par précipitation (Figure 2-9).

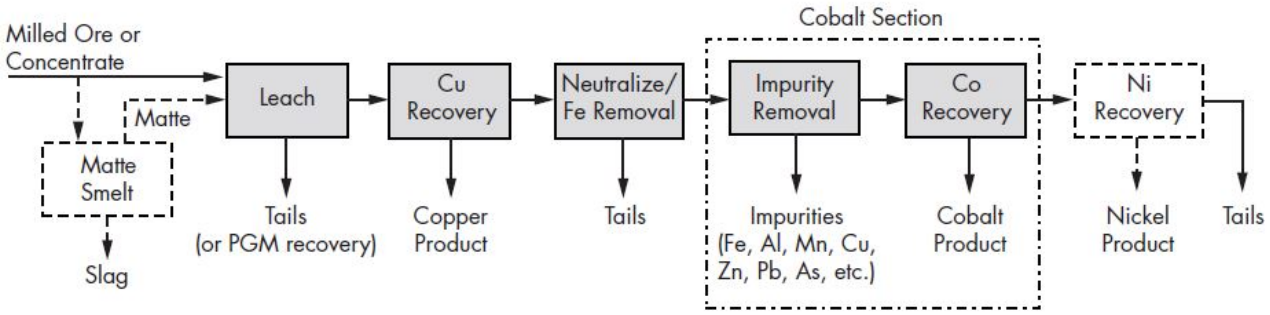


Figure 2-9 Schéma générique de la récupération du Cu-Co-Ni (Fisher, 2011)

2.4.1 Lixiviation du Co et du Ni à partir des rejets miniers

Dans le cas de la lixiviation chimique, des agents lixiviants (*e.g.* acide, base, agent chélatant, agent complexant, agent oxydant) sont utilisés afin de solubiliser les éléments métalliques ciblés présents dans une matrice solide et de les transférer vers la solution de lixiviation appelée lixiviat. Ce type de procédé implique un ensemble de réactions chimiques à l'interface solide-liquide. Selon la nature des matrices solides à traiter et des métaux à extraire, de nombreux agents de lixiviation peuvent être utilisés : l'eau, les acides inorganiques (*e.g.* H_2SO_4, HNO_3, HCl, eau régale), les acides organiques (*e.g.* acide acétique, acide oxalique), les bases (*e.g.* NaOH), les sels inorganiques (*e.g.* NaCl, NaCN, $Na_2S_2O_3$), les agents oxydants ou réducteurs (*e.g.* H_2O_2, SO_2) et/ou les agents complexants/chélatants (*e.g.* EDTA, acide diéthylène triamine penta acétique (DTPA). De nombreuses études, dont plusieurs sont répertoriées au Tableau 2-9, ont montré que les procédés hydrométallurgiques impliquant

l'utilisation d'acides (in)organiques et/ou d'agents oxydants solubilisaient efficacement le Co (55-99 %) à partir de résidus miniers ou métallurgiques contenant des teneurs variables en sulfures (Xie *et al.*, 2005 ; Yaylali *et al.*, 2016). À ce jour, trois agents de lixiviation sont majoritairement utilisés à l'échelle industrielle : l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide chlorhydrique (HCl) et l'azote ammoniacal (NH_3) (Peek *et al.*, 2009). En présence de H_2SO_4 ou de HCl, la lixiviation de Co se fait à pH acide (pH < 3), tandis qu'en présence de NH_3, un complexe soluble Co-amine se forme à un pH autour de 9. Ainsi, il est possible d'extraire le Co préférentiellement au Mn dans une solution ammoniacale car le Mn précipite sous forme de carbonate, tandis que le Co reste sous forme de complexes solubles (Clark *et al.*, 1996 ; Katsiapi *et al.*, 2010). D'après des essais en laboratoire et à l'échelle industrielle réalisée à partir d'un minerai d'oxydes de Cu-Co mélangé à un électrolyte usagé, la lixiviation sélective du Co (78 %) a été observée en présence de H_2SO_4 à la suite de l'ajout de SO_2 en remplacement de la poudre de Cu et du métabisulfite de sodium ($Na_2S_2O_5$) trop coûteux (environ 47 % des coûts étaient liés à la consommation de ces réactifs) (Mwema *et al.*, 2002). Cette solubilisation plus favorable du Co en conditions plus réductrices, après l'ajout de SO_2, peut s'expliquer par les diagrammes de Pourbaix présentés en Annexe B. En effet, il est possible de remarquer qu'il peut être nécessaire d'ajouter un agent réducteur (*e.g.* H_2O_2, SO_2, ions ferreux) pour réduire Co(III) en Co(II) afin de limiter la précipitation de formes insolubles de Co(III) (Mwema *et al.*, 2002). Une autre étude a montré que la lixiviation du Co était principalement affectée par la concentration d'acide (H_2SO_4), tandis que celle du Mn l'était par la concentration en agent réducteur (H_2O_2) (Ashtari et Pourghahramani, 2018). Ainsi, il peut être possible de lixivier sélectivement le Co et le Mn en jouant sur ces paramètres. Concernant la mise en solution du Ni et du Co dans un milieu ammoniacal, le procédé Caron est le plus utilisé pour les latérites de Ni. Il s'agit d'un procédé hybride de pyro- et hydro-métallurgie par lequel le minerai est réduit (via l'utilisation d'agent réducteur) à haute température pour transformer les oxydes de Ni et de Fe en ferronickel. À la suite de cette étape, l'alliage Fe-Ni-Co est lixivié à l'aide de solutions de $NH_3/NH_4^+/HCO_3^-$ à pH ~10 et à 45 °C, permettant une mise en solution sélective du Ni et du Co sous forme de complexes aminés, laissant le Fe dans le résidu (Meshram *et al.*, 2018). Néanmoins, ce procédé est de plus en plus souvent abandonné au profit de procédés tels que PAL (« Pressure Acid Leach ») ou HPAL (« High Pressure Acid Leach ») en raison de la dépense énergétique liée à la réduction à haute température. Il n'existe que très peu d'études portant sur l'utilisation d'un milieu ammoniacal pour la récupération du Co et du Ni à partir de

rejets miniers, tandis que de nombreuses portent sur l'utilisation de ce type de solution pour la récupération des éléments d'intérêt à partir de batteries lithium-ion (Cui et Zhang, 2008 ; Wang *et al.*, 2022). De plus en plus d'études portent sur l'utilisation d'acides organiques (*e.g.* EDTA, DTPA, acide citrique, acide oxalique, acide malique) comme agent de lixiviation, en raison de leur propriétés complexantes et de leur capacité à libérer des ions H^+ (Li *et al.*, 2010 ; Sethurajan *et al*., 2022).

L'agent de lixiviation peut être choisi, non seulement en termes de performances du procédé (rendement de solubilisation, cinétique) mais aussi en fonction de critères économiques et environnementaux. La récupération des réactifs, via des procédés électrolytiques (Cl_2), la pyrohydrolyse (HCl) ou l'évaporation de l'ammoniac et sa récupération, s'avère être un paramètre d'importance à considérer pour assurer le bon déroulement d'un procédé de lixiviation chimique (Peek *et al.*, 2009). Toutefois, en raison du caractère très toxique de HCl et des coûts en énergie très élevés pour la régénération de NH_3, l'acide sulfurique (H_2SO_4) semble être l'acide le plus utilisé dans le traitement des rejets du fait de son efficacité, de son faible coût et de sa forte disponibilité. Néanmoins, selon la composition du matériel et du coût économique relatif, les autres agents de lixiviation peuvent être utilisés, notamment pour favoriser une lixiviation sélective lorsque des impuretés telles que le Mn sont présentes. Ce choix peut également impacter la suite des opérations portant sur la purification des lixiviats et la récupération sélective du Co et du Ni. Toutefois, la plupart des études portant sur le retraitement des rejets par lixiviation ne discutent pas des procédés subséquents de purification et de récupération. Concernant l'utilisation des acides organiques comme agents de lixiviation, les procédés de récupération existants semblent plus compliqués en raison de la présence de complexes organiques très solubles.

Depuis près de quatre décennies, les procédés bio-hydrométallurgiques gagnent de plus en plus d'attention pour la valorisation de métaux à valeur ajoutée présents dans certains rejets (miniers ou métallurgiques) ou minerais à faible teneur. Cette filière est basée sur l'utilisation de micro-organismes capables d'oxyder le Fe(II) en Fe(III) (*e.g. Acidithiobacillus ferrooxidans*) ou les sulfures en sulfates (*e.g. Acidithiobacillus thiooxidans*) en conditions aérobies pour extraire les métaux d'intérêt (Tableau 2-8). Cependant, leur efficacité peut être très variable, en particulier lorsqu'ils sont appliqués à des résidus à faible teneur en soufre (Ahmadi *et al.*, 2015 ; Coto *et al.*, 2008). De manière générale, la plupart des études portant sur la valorisation de

déchets par bio-hydrométallurgie montre des teneurs en S supérieures à 10 % et malgré ça, des quantités importantes d'acides (H_2SO_4) sont ajoutées très souvent selon la matrice solide traitée afin d'acidifier le milieu pour les bactéries, particulièrement en présence de matrices acidivores. Les procédés bio-hydrométallurgiques présentent plusieurs avantages tels qu'une consommation énergétique très faible, un coût d'investissement moindre et un bénéfice environnemental important (Johnson, 2014 ; Rawlings, 2002). Toutefois, en raison du besoin de conditions environnementales appropriées (*e.g.* teneurs en sulfures suffisantes) et d'exigences de bases (*e.g.* source d'énergie, accepteur d'électrons, nutriments) pour les micro-organismes, cette technique ne peut pas être adaptée facilement à tous les types de matériaux et ne sera pas détaillé dans ce manuscrit.

Tableau 2-8 Études portant sur la solubilisation du Co et du Ni à partir de différentes matrices

Matériaux d'étude	Type de minéraux	Teneurs initiales (%)	Ratio S/L (%)	Temps (h)	Concentration en agent lixiviant	Température (°C)	Rendement solubilisation (%)	Commentaires	Références
Rejets cobaltifères	Oxydes	Ni : 0,6 Co : 5,1	5	2	2,5 M H_2SO_4 (1) 2,5 M H_3Cit* (2) 10 % (v/v) H_2O_2	85	Ni : > 60 Co : > 99	Système H_3Cit plus performant car solubilise moins les impuretés comme Fe, Mn et Cu	Ma *et al.* (2013)
Minerais latéritiques	Oxydes	-	-	1	10 % (v/v) HCl 5 % (v/v) H_2O_2	30	Ni : 100 Co : 93	-	Meng *et al.* (2015)
Rejets de flottation	Sulfures	Ni : 0,03 Co : 0,04	25	24	250 g/L NaCl HCl (pH 1,8)	95	Ni : 93 Co : 76	Étude réalisée pour la solubilisation du Cu et Au. En absence d'ion Cu^{2+}, meilleure récupération des métaux de base (*e.g.* Co, Ni)	Altinkaya *et al.* (2019)
Rejets traitement latérites	Oxydes	Ni : 0,25 Co : 0,09	2,5	168	0,1 M H_3Cit 0,1 M H_2SO_4	30	Ni : > 60 Co : > 80	Concentration choisie car approximativement atteinte par des cultures de *A. Niger* et *A. thiooxydans*	Coto *et al.* (2008)
Scories résiduelles	-	Ni : 2,87 Co : 0,78	38	1	Ratio H_2SO_4/S : 0,3	250 (et PO_2 : 520 kPa)	Ni : > 95 Co : > 95	Plus la température augmente, moins les impuretés (Fe et Al) sont lixiviées	Baghalha *et al.* (2007)
Batteries Li-ion	-	-	5	1	2 M H_2SO_4 15 % (v/v) H_2O_2	75	Co : 95	Influence de la granulométrie et la densité de pulpe Rendement final obtenu au bout de 10 min	Shin *et al.* (2005)
Gâteaux de filtration (mine de Zn)	-	Co : 4,35	6,25	0,5	75 g/L H_2SO_4 1 % (v/v) H_2O_2	20	Co : 91	Lixiviation Co plus affectée par la concentration de l'acide	Ashtari et Pourghahramani (2018)
Rejets de flottation	-	Co : 0,032	20	1	10-160 g/L H_2SO_4	-	Co : 44	Forme du Co pas accessible pour H_2SO_4 – lixiviation limitée quel que soit la [H_2SO_4]	Ozer (2019)
Latérites de Ni	Oxydes	Ni : 1,43 Co : 0,16	5	2	150 g/L HNO_3 165 g/L $(NH_4)_2CO_3$	50	Ni : 91 Co : 67	La lixiviation du Ni est affectée par l'augmentation de la température de 20 à 50 °C, mais pas celle du Co	Ilyas *et al.* (2020)

**H₃Cit : acide citrique*

2.4.2 Lixiviation du Co et du Ni à partir des cendres de combustion

Une fois la biomasse enrichie récoltée et séchée, plusieurs approches de valorisation peuvent être envisagées à savoir : i) l'application d'un procédé pyrométallurgique visant à récupérer le Ni sous forme de ferronickel, ii) une combustion/incinération de la plante suivie d'une mise en solution des éléments d'intérêt à partir des cendres obtenues ou iii) une lixiviation directe à partir de la biomasse (souvent limitée en raison des complexes organométalliques formés). Par exemple, un traitement par pyrométallurgie a été utilisé à partir de cendres contenant jusqu'à 32 % de Ni (Li *et al.*, 2003b). Cependant, cette approche est très énergivore et ne semble pas viable. L'approche visant l'incinération de la biomasse suivie d'une lixiviation chimique est de plus en plus envisagée. L'incinération de la biomasse permet de produire des cendres dans lesquelles le Ni est 10-20 fois plus concentré que dans la biomasse (1 à 2 % dans la biomasse vs. 10-20 % dans les cendres) ainsi que de l'électricité et/ou de la chaleur liée à l'énergie produite, en plus de réduire considérablement le volume à traiter (Hazotte *et al.*, 2017 ; Li *et al.*, 2003b ; Zhang *et al.*, 2014). Durant l'incinération, les métaux non volatils comme le Ni et le Co sont principalement concentrés dans les cendres résiduelles (Barbaroux *et al.*, 2012 ; Keller *et al.*, 2005). Néanmoins, d'autres éléments peuvent montrer une forte volatilité (*e.g.* As, Cd, Se, Cl) pendant l'incinération, démontrant l'importance de traiter les gaz de combustion.

Les métaux présents dans les cendres issues de la combustion de la biomasse enrichie peuvent être extraits et raffinés par des procédés hydrométallurgiques pour produire du Ni métallique, des catalyseurs ou bien des sels (Barbaroux *et al.*, 2009 ; Barbaroux *et al.*, 2012 ; Vaughan *et al.*, 2017). Une autre alternative consiste en une lixiviation directe sur la biomasse séchée à l'aide de H_2SO_4 ou d'eau. Cette technique s'avère économiquement et environnementalement intéressante mais les composés organiques dissous (*i.e.* organo-nickel) peuvent poser des problèmes dans les processus réactionnels et limiter la récupération subséquente du Ni (Guilpain *et al.*, 2018a ; Laubie *et al.*, 2021). De ce fait, la majorité des études se concentrent sur la solubilisation du Ni à partir des cendres de combustion en présence d'acide sulfurique, en raison des défis technologiques liés aux difficultés de récupérer les complexes Ni-MO.

Il a été démontré que la lixiviation de graines d'*O. chalcidica* en présence d'acide sulfurique (0,5 M à 90 °C) pendant 120 min à une densité de pulpe de 15 % (p/v), suivie de deux étapes de rinçage à l'eau, permettait l'extraction de 97 % du Ni disponible (Barbaroux *et al.*, 2009). En raison des difficultés liées à la récupération du Ni à partir du lixiviat, une lixiviation à partir

des cendres en présence de H_2SO_4 (1,9 M H_2SO_4, T = 95 °C, t = 240 min), suivie de l'ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH) et d'une évaporation pour produire une solution riche en Ni (~95 %) et un précipité d'hydroxyde de Fe a été envisagée. La filière complète de récupération du Ni, présentée à la Figure 2-10, a ensuite été testée à l'échelle pilote pour évaluer l'influence de la qualité des cendres obtenues à la suite d'une combustion (550 et 900 °C) sur les performances du procédé de récupération du Ni sous forme de ANSH (Houzelot *et al.*, 2017). Les résultats ont montré que, malgré la composition minéralogique différentes des cendres issues des deux combustions, aucune différence significative n'a été observée durant les étapes de solubilisation (90 °C, 550 tr/min, 2 M H_2SO_4).

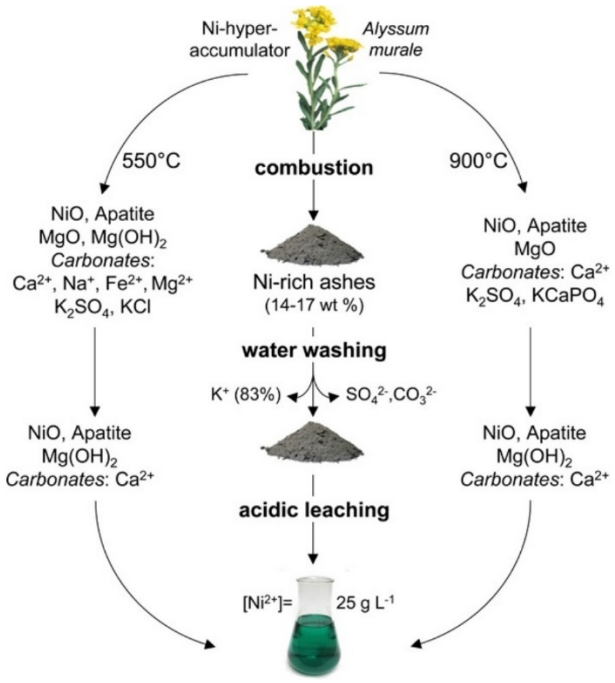


Figure 2-10 Chaîne d'opération de traitement (Houzelot *et al.,* 2017)

Une autre étude menée sur des cendres de plantes hyperaccumulatrices de Ni (*Phyllanthus securinegoides* et *Rinorea bengalensis*) a permis de récupérer plus de 95 % du Ni à partir d'une lixiviation en présence de H_2SO_4 (Vaughan *et al.*, 2017). Bien que la récupération du Ni soit importante, la lixiviation implique un temps de séjour important et une consommation importante d'acide (5 M H_2SO_4, t = 29 h, 60 °C). Les auteurs mentionnent qu'une lixiviation

en mode contre-courant pourrait limiter la consommation de réactifs, sans en avoir évalué l'influence sur les performances de lixiviation du Ni et des impuretés ni sur sa récupération subséquente.

2.4.3 Procédés de purification et de récupération des éléments solubilisés

Les procédés de lixiviation chimique ou biologique étant souvent peu sélectifs, des étapes de purification visant à enlever les impuretés ou de récupération sélective des éléments d'intérêt sont nécessaires avant de produire un composé à base de Co ou de Ni commercialisable. Différents procédés sont couramment employés tels que : i) la précipitation sélective (pour enlever le Fe(III) et l'As sous forme d'hydroxyde de Fe(III) ou d'arséniate ferrique par ajout de chaux ; pour précipiter sélectivement un élément d'intérêt sous forme de sulfures ou de carbonates), ii) l'extraction par solvant (pour enlever le Cu, le Zn et le Mn ; pour séparer le Co du Ni) et iii) l'échange d'ions ou la sorption sur résine chélatante (pour récupérer le Zn, le Cu et le Ni) (Coudert *et al.*, 2020 ; Fisher, 2011 ; Morin et Calas, 2006).

- Précipitation sélective

La précipitation sélective peut être utilisée pour enlever les impuretés indésirables et de récupération sélective des métaux d'intérêt selon les conditions opératoires (pH, Eh, produits chimiques utilisés). Généralement, les métaux tels que le Fe, le Cu, le Ni ou le Co sont précipités sous formes de sulfures ou d'hydroxydes et dans une moindre mesure, ils peuvent être précipités sous formes de carbonates ou de phosphates. Étant donné que le Ni et le Co ont des propriétés chimiques très similaires en solution, il est compliqué de les séparer par des méthodes de précipitation sélective via l'ajustement du pH (Annexe B). Ainsi, il semblerait que ce type de procédé puisse être utilisé surtout dans la purification de solution de Ni-Co, notamment pour l'enlèvement des impuretés à pH faible tels que le Fe(III), l'Al(III) et l'As(V). En effet, lorsque de l'As est présent dans le lixiviat, il peut être enlevé sous forme d'arséniate de Ca ou de Fe.

Précipitation sous forme d'hydroxydes

La précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes est la méthode la plus courante pour enlever les métaux/métalloïdes présents dans une solution de lixiviation car cette technique est facile à réaliser, efficace et économiquement intéressante (Dunne *et al.,* 2019). Elle est effectuée par l'ajout d'un agent alcalin (*e.g.* $Ca(OH)_2$, NaOH, NH_4OH). La solubilité des hydroxydes métalliques formés dépend de plusieurs facteurs tels que le pH, la concentration totale en

métaux/métalloïdes et l'état d'oxydation sous lequel se trouve l'élément d'intérêt (Annexe B). Néanmoins, des phénomènes de co-précipitation ou de sorption peuvent survenir et ainsi, limiter considérablement la récupération d'éléments à valeurs économiques (Blais *et al.*,1999). Dans l'étude de Ma *et al.* (2013), du NaOH a été ajouté au lixiviat du système H_2SO_4 jusqu'à un pH de 11 pour précipiter le Co sous forme de $Co(OH)_2$ puis le précipité formé a été rincé à l'eau pour enlever les quantités importantes de SO_4^{2-} et de Na^+ résiduelles. À l'échelle industrielle, certaines mines utilisent une précipitation du Co à l'aide de MgO avant des étapes subséquentes de séparation et de purification (Ferron, 2002).

La co-précipitation de l'As sous forme de ferrihydrite arsenical $(Fe_2SO_4)_3$ combinée à une neutralisation de la solution par ajout de chaux ou de soude peut être envisagée afin d'enlever sélectivement l'As. Le Fe(II) en solution peut être oxydé en Fe(III) par aération afin de former des précipités peu solubles et plus stables et de co-précipiter l'As(V) à un pH 4-5 et l'As(III) à un pH 8-9. La sorption de l'As par les précipités de Fe(III) dépend fortement de la présence ou de l'absence d'éléments compétiteurs comme le P (Senn *et al.*, 2018). La précipitation de ferrihydrite arsenical nécessite une forte consommation de fer afin d'assurer un rapport molaire Fe/As > 4/1 permettant de produire des boues stables dont le volume peut être relativement important (Coudert *et al.*, 2020). L'oxydation d'As(III) en As(V) peut être envisagée pour avoir une meilleure stabilité des précipités.

Précipitation sous forme de sulfures

La précipitation sous formes de sulfures via l'ajout d'une source de sulfures (*e.g.* NaHS, Na_2S, H_2S) est fondée sur la différence de solubilité entre les sulfures métalliques, fonction du pH et de la température (et de la salinité). La plus faible solubilité des sulfures par rapport aux hydroxydes métalliques permet d'atteindre des rendements de récupération des éléments d'intérêt très élevés (Dunne *et al.*, 2019). Par exemple, les sulfures de Co et de Ni ont une solubilité très faible en milieu acide (pH < 4), ce qui permet de les récupérer sélectivement comparativement à d'autres impuretés qui précipitent à des pH différents (*e.g.* Fe, Mn) (Foucher *et al.*, 1999). À titre d'exemple, les usines de Murrin Murrin (Australie) ou de Moa Bay (Cuba) utilisent la précipitation sous forme de sulfures pour récupérer le Ni et le Co dans un précipité mixte et les séparer du Mn après une lixiviation acide (H_2SO_4) sous pression et à haute température (procédé PAL) (Ferron, 2002). Les impuretés telles que le Zn ou le Fe sont enlevées et une extraction par solvant est utilisée pour séparer le Co et le Ni.

Précipitation sous forme de carbonates

Des agents carbonatés, tels que le carbonate de sodium (Na_2CO_3) ou de calcium ($CaCO_3$), peuvent être utilisés pour la neutralisation et la précipitation des métaux sous formes de carbonates. En général, la solubilité des carbonates métalliques est supérieure à celle des hydroxydes et est fortement dépendante de la température. D'après les constantes de solubilité, il existe une absence de sélectivité dans la précipitation de carbonate de Co(II) vis-à-vis de plusieurs métaux tels que le Cu ou le Mn. Il semble difficile de séparer le Ni du Co par une telle précipitation, en plus de la compétition avec la précipitation de certains carbonates métalliques.

- Résines échangeuses d'ions et résines chélatantes

L'échange ionique sur résines échangeuses d'ions est un processus réversible impliquant un échange d'ions entre une solution électrolytique (phase aqueuse) et une résine (phase solide) qui peut être régénérée. Cet échange ionique est un phénomène régi par un équilibre entre les ions sorbés et les ions en solution dépendant de la température et de la composition de la solution. Une fois la résine chargée, l'élution des métaux et la régénération de la résine sont effectuées. Cette technique est utilisée pour des lixiviats faiblement à moyennement concentrés et a pour objectif de faire une fixation (ou une élution) sélective des éléments d'intérêt en vue de les concentrer (Couillard et Mercier, 1992). Il existe cinq principaux types de résines qui diffèrent selon leurs groupements fonctionnels leur donnant les caractéristiques suivantes : i) fortement acide, ii) faiblement acide, iii) fortement basique, iv) faiblement basique et v) chélatante (Dunne *et al.*, 2019). Plusieurs paramètres influencent l'efficacité et la sélectivité d'une résine tels que le pH, le pOR et la présence d'agents complexant ou d'impuretés. De plus, la cinétique de réaction détermine la quantité d'éléments d'intérêt fixés en fonction du temps et elle est établie pour des conditions opératoires spécifiques selon la concentration initiale de l'élément, la présence d'impuretés, la température et le pH de la solution à traiter.

Les résines chélatantes ou complexantes possèdent des groupes fonctionnels nécessaires à la complexation des métaux. L'avantage d'une résine chélatante est sa grande sélectivité pour un métal par rapport à un autre, basée sur les différentes stabilités du complexe métallique formé à un pH donné (Rudnicki *et al.*, 2014). Une étude réalisée sur quatre résines chélatantes (Dowex M4195®, Amberlite IRC748®, Ionac SR-5® et Purolite S930®) a montré des sélectivités intéressantes pour la sorption du Ni et du Co dans certaines conditions expérimentales (Mendes

et Martin, 2004). Toutes ces résines présentent une sélectivité plus importante pour le Cu. L'augmentation du pH de la solution et de la concentration initiale de Ni d'un ratio [Ni]/[Co] = 1/1 à un ratio [Ni]/[Co] = 10/1 a eu un effet positif sur la sorption du Ni par les résines. En revanche, l'augmentation de la concentration initiale en Ni a entraîné une diminution de la sorption du Co. De plus, la sorption du Co semblait diminuer au cours du temps et le pH de la solution a eu un effet positif sur la sorption du Co. La résine Dowex M4195® présentait les meilleurs rendements. Ce type de résine a également été envisagé dans le cadre de l'agromine du Ni (Guilpain *et al.*, 2018b). Des informations plus détaillées sur l'utilisation des résines chélatantes pour la récupération du Ni et du Co sont disponibles dans la revue de Junior *et al.* (2018).

- Extraction par solvant

L'extraction par solvant (ou extraction liquide-liquide) est un procédé de séparation dans lequel un métal ciblé (*i.e.* Co, Ni) est transféré d'une phase liquide à une autre, les deux phases étant non miscibles. Les métaux dissous présents dans la phase aqueuse sont extraits dans une phase organique non miscible dans l'eau contenant un agent extractant défini, c'est-à-dire sélectif envers tel ou tel métal. Plusieurs types de mécanismes sont utilisés : i) cationique (acides), ii) solvatation (neutres), iii) anioniques iv) chélation (agent chélatant) et v) les liquides ioniques.

L'extraction par solvant peut être décrite par les étapes suivantes :

i. extraction, c'est-à-dire le chargement de la phase organique en éléments métalliques ;
ii. élution partielle qui consiste à enlever les éléments non désirables de la phase organique ;
iii. élution qui consiste à transférer le métal ciblé de la phase organique vers une solution aqueuse plus concentrée/pure (liqueur d'élution).

À la différence des techniques de résines échangeuses d'ions et de précipitation, brièvement présentées précédemment, l'extraction par solvant offre la possibilité d'une meilleure séparation du Co et du Ni avec des rendements élevés et une grande pureté des produits finaux (Dunne *et al.*, 2019). En fonction de la composition des lixiviats, différents agents organiques d'extraction peuvent être utilisés (Tableau 2-9).

Tableau 2-9 Exemples d'extractants cationiques utilisés dans la séparation Co/Ni (Dunne *et al.*, 2019)

Extractant cationique	Exemples
Acides carboxyliques	Versatic 10, Versatic 911
Acides phosphoreux	
• **Acides phosphoriques**	Acide bis(2-éthylhexyl)phosphorique (DEHPA)
• **Acides phosphoniques**	EHEHPA ; Ionquest 801 ; PC-88A
• **Acides phosphiniques**	Cyanex 272 ; Cyanex 301 ; Cyanex 302
Acides sulfoniques	Synex 105

Les extractants cationiques sont les agents d'extraction les plus utilisés pour séparer le Ni du Co. Très souvent, les agents extractants sont mélangés avec un diluant hydrocarboné (kérosène) dans des ratios extractant/diluant variant de 1/1 à 1/10. L'équilibre est contrôlé par le pH du milieu aqueux via l'ajout de base ou d'acide. Une étude menée sur la séparation du Co et du Ni en milieu chloré a montré un ordre d'efficacité suivant : Cyanex 272 > PC-88A > D2EHPA. Une synergie a pu être observée avec des combinaisons de Cyanex 272 et PC-88A en donnant des valeurs de facteur de séparation 5,6 fois plus élevées que le Cyanex 272 seul (Sarangi *et al.*, 1999). Une étude menée par Liu *et al.* (2021) a montré que le Cyanex 272 avait une sélectivité beaucoup plus élevée pour le Co par rapport au Ni que celle du Ionquest 801. Pourtant des facteurs de séparation très similaires à ceux du Cyanex 272 ont été obtenus avec une faible concentration de Ionquest 801 ou un rapport phase aqueuse/phase organique (A/O) élevé (Liu *et al.*, 2021). De plus, les résultats indiquent que de fortes concentrations en Co dans la phase organique pourraient améliorer considérablement la séparation du Co et du Ni à l'aide du Ionquest 801. Aussi, un effet synergique a été observé pour l'extraction du Ni lorsque la concentration de Cyanex 272 était supérieure à celle de Ionquest 801, confirmant ainsi les résultats de l'étude de Sarangi *et al.* (1999). Des essais ont montré des effets synergiques sur la co-extraction du Co et du Ni avec le D2EHPA mélangé au Cyanex 272 et avec le D2EHPA mélangé au Cyanex 302, selon l'ordre D2EHPA seul < D2EHPA-Cyanex 272 < D2EHPA-Cyanex 302 (Darvishi *et al.*, 2005). De ce fait, il existe une capacité synergique des agents extractants tandis que le Cyanex 272 semble être le meilleur agent lorsqu'il est utilisé seul pour la séparation du Ni et du Co. Tsakiridis et Agatzini (2004b) ont également envisagé l'utilisation de Versatic 10, un extractant carboxylique, pour récupérer sélectivement le Co et

le Ni en présence de Mg et de Ca et ont obtenu des extractions de l'ordre de 99,7 et 99, 5 %, respectivement. Une autre étude a montré l'intérêt d'utiliser le Versatic 10 pour récupérer sélectivement le Co du Mg après l'utilisation du Cyanex 272 (Mubarok et Hanif, 2016). L'augmentation du pH d'équilibre, de la concentration de Cyanex 272, du rapport de phase O/A et de la température tend à augmenter l'extraction du Co et la co-extraction du Ni. Les conditions optimales identifiées pour la séparation du Co du Ni sont à un pH de 5, une concentration de Cyanex 272 de 20 % (v/v), à température ambiante et un rapport O/A de 1/1. Ces essais ont conduit à l'extraction de 99,1 % du Co et de 10,2 % du Ni (co-extraction). Cependant, il s'agit de conditions adaptées à une solution synthétique (Mubarok et Hanif, 2016). De nos jours, les études portent principalement sur la synergie d'agents d'extraction ou la recherche de nouveaux agents pour améliorer la récupération sélective du Co et du Ni et leur séparation (Chagnes et Omelchuk, 2018).

2.4.4 Synthèse

Les études sur la lixiviation des rejets contenant du Ni et du Co sont majoritairement réalisées avec de l'acide sulfurique, en raison de son efficacité et de son faible coût. Cependant, les conditions opératoires varient en fonction de la composition des matériaux et des objectifs visés, et aucune condition universelle n'est établie. L'interdépendance entre le type de lixiviation choisi et les méthodes de purification/récupération subséquentes souligne la nécessité d'une approche intégrée, adaptée aux caractéristiques du lixiviat produit.

La séparation et la récupération du Ni et du Co restent des défis majeurs, notamment en raison de la difficulté à les séparer par précipitation sélective. Cette dernière est généralement utilisée pour l'enlèvement d'impuretés spécifiques en amont du processus. L'extraction par solvant offre une excellente sélectivité et des rendements élevés, mais son application est limitée par le coût et la gestion des solvants organiques. À l'inverse, les résines chélatantes montrent un fort potentiel pour des solutions contenant des impuretés comme le Fe, bien qu'elles soient principalement adaptées aux lixiviats faiblement à moyennement concentrés.

Dans le cadre de l'agromine, les cendres issues de la combustion de biomasses hyperaccumulatrices constituent le bio-minerai le plus concentré en Ni, permettant la production de sels de haute pureté avec une faible présence d'impuretés comme le Fe, l'Al, l'As ou le Mn. Cette composition facilite le traitement hydrométallurgique et la valorisation des

résidus. Cependant, alors que des procédés sont établis pour la récupération du Ni, la récupération du Co à partir de biomasse hyperaccumulatrice reste inexplorée.

Les besoins en recherche portent donc sur :

1) l'optimisation des conditions de lixiviation pour maximiser la récupération du Ni et du Co tout en minimisant l'impact environnemental ;
2) l'identification des meilleures stratégies de séparation et de purification adaptées aux lixiviats issus de la biomasse, notamment en tenant compte de la faible concentration en impuretés ;
3) l'étude des mécanismes de récupération du Co dans un contexte d'agromine, afin de déterminer si des stratégies similaires à celles employées pour le Ni peuvent être transposées ou si des approches spécifiques doivent être développées ;
4) l'évaluation de la viabilité économique et environnementale des procédés, incluant la gestion des solvants et des résidus issus des différentes étapes de traitement.

CHAPITRE 3 MATÉRIEL ET MÉTHODES

3.1 Démarche méthodologique

La Figure 3-1 présente la démarche méthodologique suivie dans le cadre de ce projet de doctorat pour répondre aux objectifs général et spécifiques initialement définis à la Section 1.2. Dans un premier temps, des caractérisations physico-chimiques et minéralogiques détaillées des résidus provenant de sites miniers situés dans la ville de Cobalt (ON, Canada) ont été réalisées afin de définir les approches de préconcentration les plus adaptées ainsi que les paramètres opératoires les plus pertinents à évaluer au cours des travaux en laboratoire. Les essais de préconcentration ont consisté en l'utilisation de différents procédés de séparation gravimétrique (*e.g.* séparateur Knelson, Table Mozley) et la flottation en cellule Denver, combinés ou non, et précédés parfois d'étapes de prétraitement permettant la réactivation des surfaces ou la libération des minéraux d'intérêt. Parallèlement, une étude des surfaces des minéraux d'intérêt « purs » a été menée pour approfondir la compréhension des phénomènes de sorption (*e.g.* sélectivité) des collecteurs et évaluer l'influence du vieillissement des minéraux sur l'efficacité des collecteurs. Ces travaux ont inclus des essais de sorption des collecteurs sur des échantillons broyés de minéraux purs suivis par des analyses de concentrations résiduelles des collecteurs par UV-visible, ainsi que des caractérisations des groupements fonctionnels minéraux-collecteurs formés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion diffuse (DRIFT).

Par ailleurs, des expérimentations visant, au départ, la préconcentration du Co et du Ni par des plantes hyperaccumulatrices ont été réalisées en conditions contrôlées afin d'estimer leur potentiel d'accumulation et d'évaluer le bon développement du couvert végétal sur un tel substrat. Des tests de germination ont été conduits en présence de solutions arséniées et d'eaux de lavage des résidus afin d'évaluer l'impact potentiel des contaminants sur la germination et la croissance des plantules. Parallèlement, une expérimentation a été menée sur du terreau enrichi en Co afin d'analyser l'influence de cet élément sur le développement végétal. Finalement, des amendements non-toxiques sélectionnés localement ont été mélangés aux résidus pour améliorer les propriétés physiques et des essais de culture ont été effectués avec l'ajout de fertilisants selon différentes modalités.

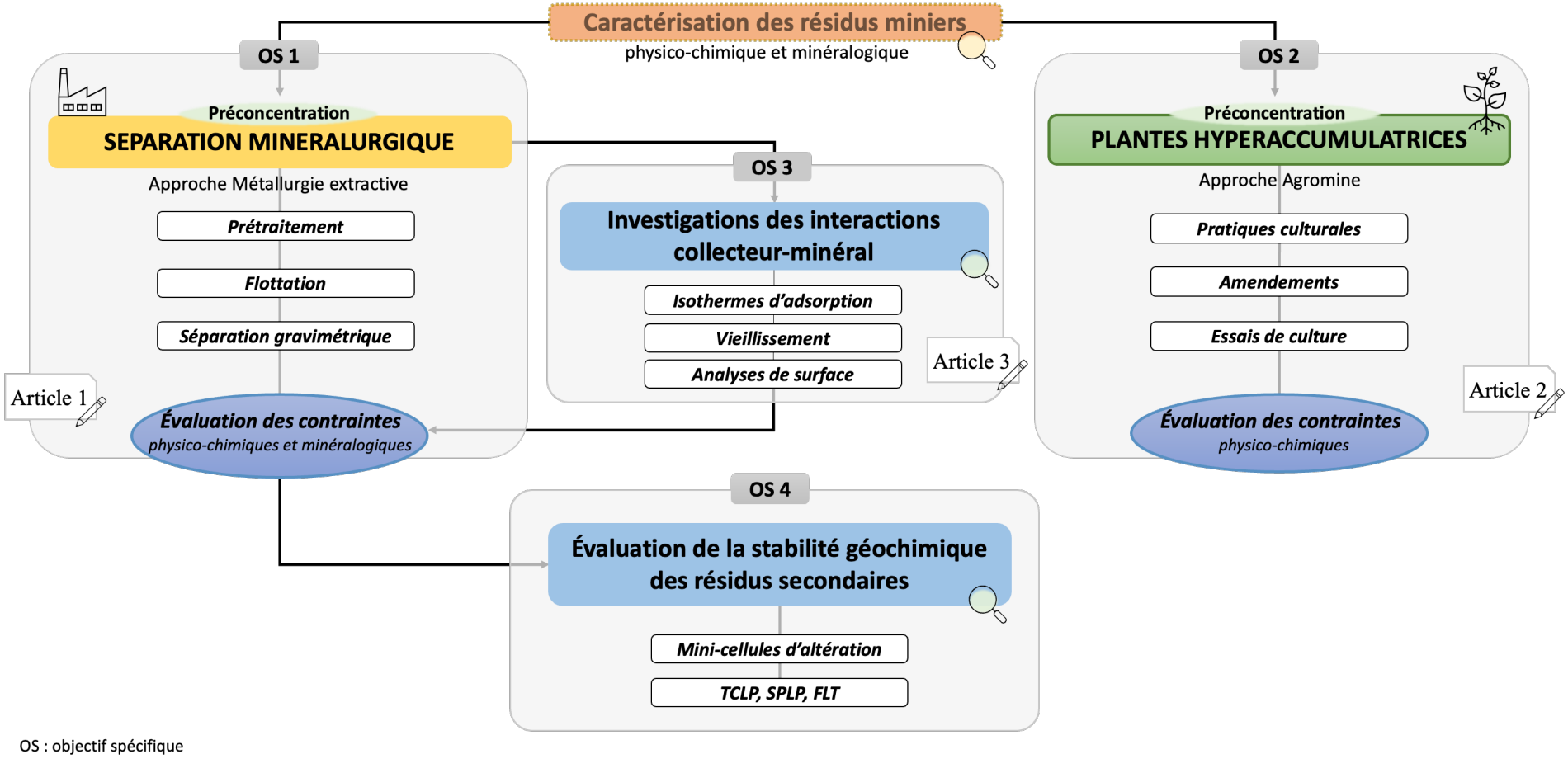


Figure 3-1 Démarche méthodologique du projet de recherche

À la suite des essais de préconcentration par flottation, la stabilité géochimique des rejets finaux post-retraitement des essais de flottation les plus performants a été comparée à celle des rejets initiaux à l'aide d'essais statiques (*e.g.* TCLP, SPLP, FLT) et d'essais cinétiques réalisés en mini-cellules d'altération (MCA).

3.2 Échantillonnage et préparation des rejets miniers

3.2.1 Échantillonnage des rejets miniers

Les rejets miniers ont été prélevés sur trois parcs à résidus inactifs, situés sur l'ancien camp minier de Cobalt (ON, Canada) où l'Ag a été exploité entre 1908 et 1934. Les principales caractéristiques des sites échantillonnés sont présentées au Tableau 3-1, tandis que des informations complémentaires sur les sites miniers à l'étude sont disponibles dans la Section 3.2.2.

Tableau 3-1 Caractéristiques des sites à l'étude

Sites	Superficie (ha)	Observations
Site A (Exploité de 1912 à 1932)	~ 5	Vestiges de digues Végétalisation avec mince couche d'argile (10 cm) Recolonisation naturelle Répartis en deux parcs de topographie différente Très hétérogène
Site B (Exploité de 1911 à 1918)	~ 0,3	Vestiges de digues Recolonisation naturelle Zone humide au centre
Site C (Exploité de 1908 à 1934)	~ 2	Digue construite il y a une dizaine d'années pour limiter l'érosion des résidus Présence de végétation sur les côtés Centre érodé

En l'absence de documentation sur la déposition et la composition des rejets, une campagne de caractérisation physico-chimique préliminaire a été effectuée à l'automne 2020 sur ces sites afin d'évaluer la variabilité des teneurs en éléments d'intérêt et d'identifier au mieux la localisation des rejets à échantillonner afin de s'assurer de leur représentativité du site à l'étude. Pour cela, différents transects ont été réalisés sur les sites et des échantillons ont été collectés entre 0 et 60 cm de profondeur à des localisations données (enregistrées selon leurs coordonnées

GPS – données confidentielles) et analysés *in situ* à l'aide d'un spectromètre à fluorescence à rayons X (FRX) afin de déterminer les teneurs en Co, en As, en Ni et en Fe (Tableau 3-2).

Tableau 3-2 Gammes de concentrations en Co et en Ni et ratio massique moyen Co/Ni mesurés par FRX lors de la campagne de caractérisation

Sites	Teneurs en Co (mg/kg)	Teneurs en Ni (mg/kg)	Ratio massique moyen Co/Ni
A	655 à 1 304 ($\bar{x}$ = 1 014 ± 55)	319 à 731 ($\bar{x}$ = 551 ± 35)	1,87 (± 0,07)
B	199 à 17 464 ($\bar{x}$ = 3 871 ± 967)	43 à 10 399 ($\bar{x}$ = 2 087 ± 572)	2,29 (± 0,24)
C	148 et 1 035 ($\bar{x}$ = 431 ± 52)	43 à 227 ($\bar{x}$ = 80 ± 23)	5,39 (± 1,68)

Un inventaire des plantes spontanément établies sur les résidus a également été réalisé. Des parties foliaires des espèces dont le recouvrement était supérieur à 5 % (technique de l'aire minimale) ont été prélevées et les teneurs en éléments d'intérêt ont été déterminées *in situ* sur des échantillons frais par FRX et sur des échantillons secs en laboratoire par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) dans le but d'identifier des plantes indigènes ayant un potentiel d'accumulation du Co et du Ni.

Les points d'échantillonnage des rejets miniers ont été sélectionnés en se basant sur les résultats de cette caractérisation *in situ* afin de s'assurer que les résidus collectés soient représentatifs. Les différents résidus ont été collectés sur une épaisseur comprise entre 10 et 60 cm. Les 10 premiers centimètres ont été retirés avant de collecter les échantillons en raison des travaux de restauration réalisés sur le site A. La masse de résidus prélevés pour chaque site et disponible pour les essais en laboratoire a été consignée (Tableau 3-3).

Tableau 3-3 Masses des résidus prélevés et disponibles pour les essais

Sites	Masse approximative (kg)	Nombre de barils remplis aux 2/3
A	630	3
B	250	2
C	790	3

3.2.2 Profils de sol et prélèvements en profondeur

Des profils de sol ont été réalisés à l'automne 2021 au niveau des sites de prélèvement sur les trois sites pour observer des fronts d'altération et mesurer la profondeur racinaire. De plus, des prélèvements ont été effectués en profondeur au niveau des points prélevés dans la première campagne afin de comparer le matériel prélevé en surface et en profondeur, sous le front d'altération. Ces prélèvements pourront être caractérisés et faire l'objet d'essais de séparation minéralurgique afin de permettre, à terme, une comparaison des caractérisations et des performances en termes de récupération sélective par rapport au matériel prélevé en surface.

Site A :

Deux profils de sol ont été réalisés sur le site A, l'un au niveau d'une zone sans végétation (Figure 3-2a) et l'autre où la végétation a recolonisé (Figure 3-2b). Des bandes d'altération ont été observées de manière hétérogène sans front d'altération net sur une profondeur de 5 à 115 cm pour la zone sans végétation. À partir de 115 cm, les altérations disparaissent laissant place à des résidus non altérés. Vers 197 cm de profondeur, de la terre végétale mélangée à de la roche mère a été observée.

La Figure 3-2b présente le profil de sol réalisé au niveau de la végétation, à environ 4 m en amont de celui schématisé par la Figure 3-2a. L'observation a révélé environ 20 cm de terre végétale, suivie d'environ 35 cm de résidus qui ne présentaient pas de signes d'altération. Vers 55 cm de profondeur, de la terre mélangée à de la roche mère a été observée. L'enracinement de la végétation herbacée allait jusqu'à environ 35 cm, avec à peu près 15 cm de racines dans les résidus.

Site B :

Le profil de sol réalisé sur le site B montre un enracinement présent jusqu'à environ 30 cm de profondeur (Figure 3-3). De plus, deux bandes nettes composées d'érythrite ont été observées, ce qui peut pourrait indiquer deux fronts d'altération, car l'érythrite est un minéral secondaire issu de l'altération de minéraux primaires cobaltifères.

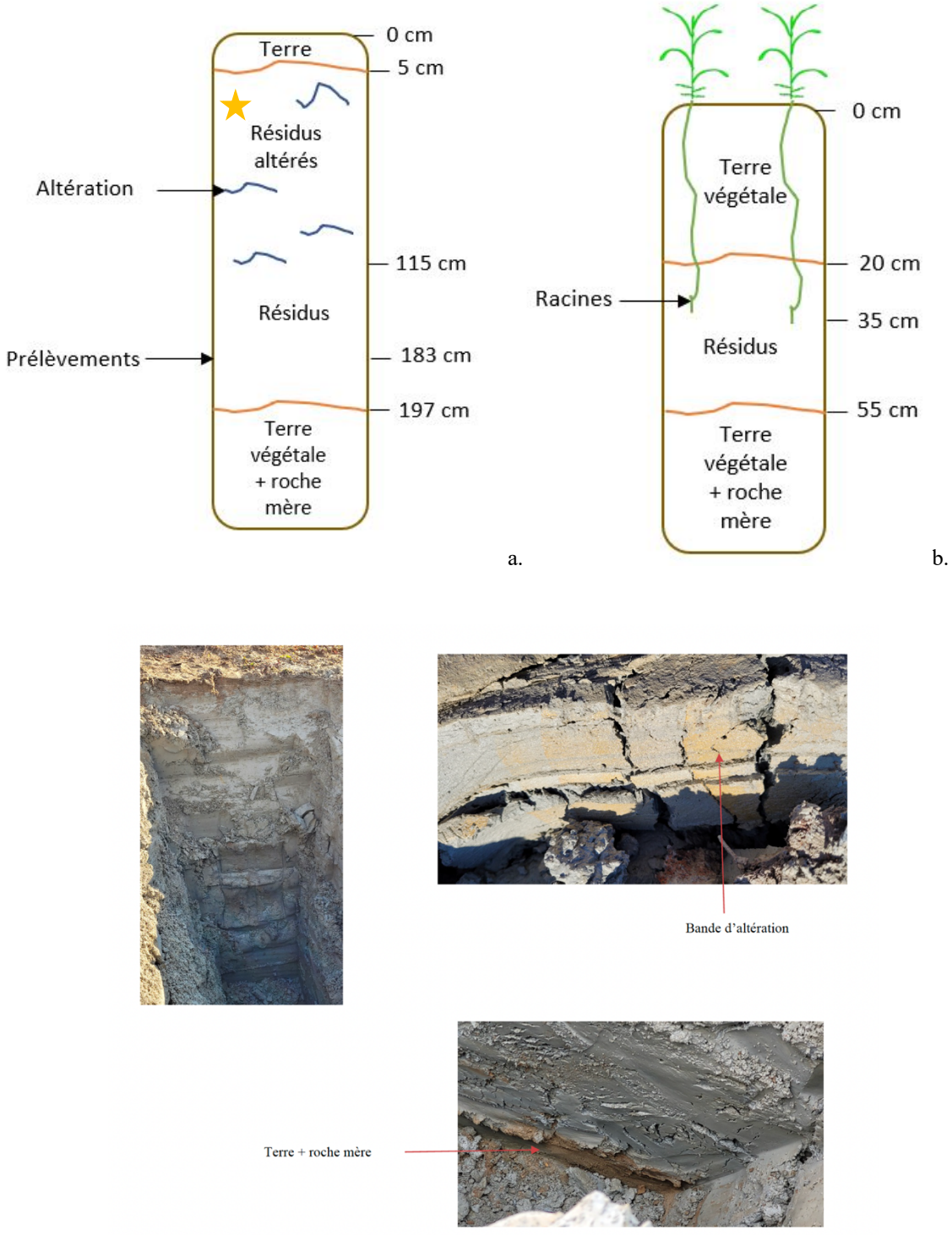


Figure 3-2 Représentation schématique et photos des profils de sol réalisés sur le site A : a) directement sur des résidus et b) au niveau de la végétation

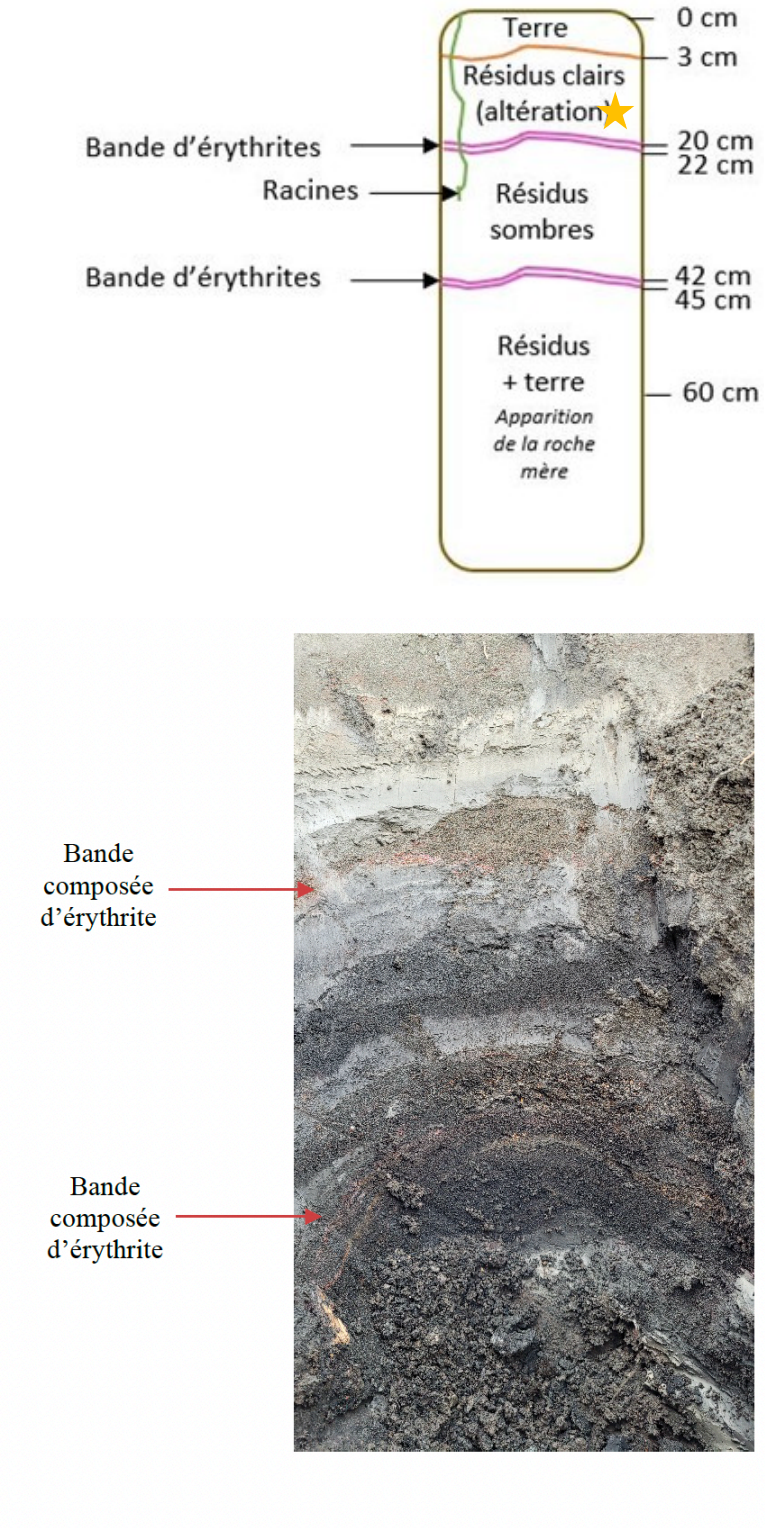


Figure 3-3 Représentation schématique et photo du profil de sol réalisé sur le site B

Site C :

Un front d'altération net a été observé à 45 cm de profondeur et une arrivée d'eau vers 70 cm de profondeur (Figure 3-4).

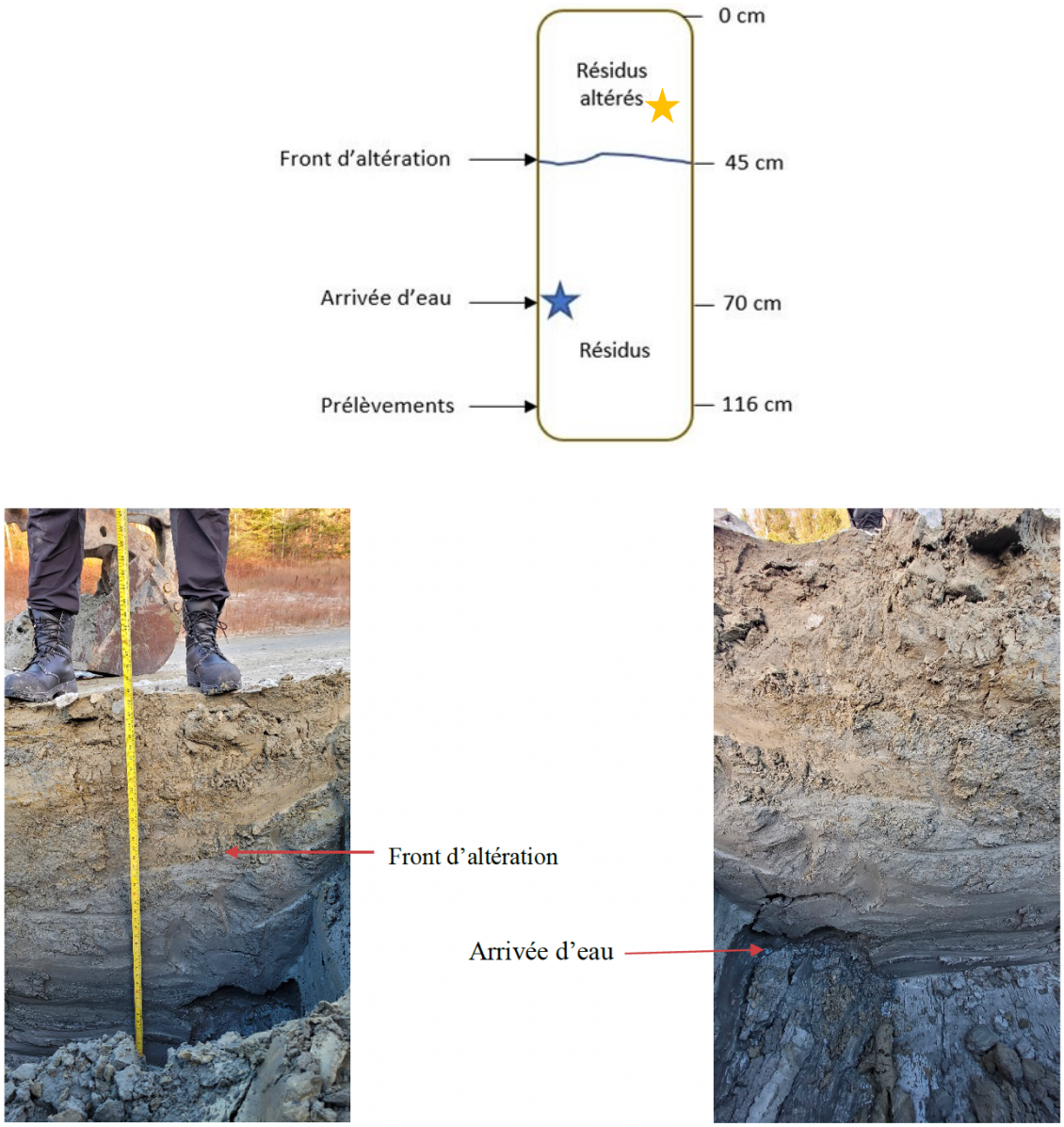


Figure 3-4 Représentation schématique et photos du profil de sol réalisé sur le site C

3.2.3 Homogénéisation des résidus

Pour garantir l'homogénéité des résidus, le contenu des barils collectés sur chaque site (trois barils pour les sites A et C ; deux barils pour le site B) a été homogénéisé suivant le protocole présenté en Annexe C. Des précautions particulières (*e.g.* prélèvements par carottes pour transférer les résidus dans d'autres barils, résidus ennoyés avant l'étape de mélange et d'homogénéisation) ont été prises de manière à limiter l'oxydation de certains minéraux réactifs (sulfosels) présents dans les rejets miniers échantillonnés. Comme les barils étaient remplis aux deux tiers et qu'il était impossible d'ajouter la quantité d'eau nécessaire à leur mise en pulpe pour l'homogénéisation, une certaine quantité de résidus a été retirée de chaque baril par carottage et réintroduite dans de nouveaux barils en s'assurant de collecter le même nombre de carottes par baril et de mélanger les carottes collectées de manière équitable dans les nouveaux barils. Après l'ajout d'eau (quantité d'eau ajoutée mesurée) pour obtenir une pulpe à 60 % de solides, la pulpe a été agitée à une vitesse de rotation variable (100-200 rpm), selon la viscosité, pendant environ 20 minutes.

Une fois l'agitation terminée, des échantillons composites ont été prélevés à partir de tous les nouveaux barils pour chaque site à l'étude. Pour ce faire, 60 mL de pulpe ont été prélevés juste après l'agitation à trois profondeurs différentes de tous les barils pour chaque site. Ces échantillons ont été séchés au four à 60 °C afin de limiter l'oxydation des sulfosels et la volatilisation de l'As. Ensuite, ils ont été homogénéisés à l'aide de la technique des 80 coups et stockés dans des sachets jusqu'à la réalisation d'une caractérisation minéralogique (*i.e.* pDRX, microscope optique, MEB-EDS, QEMSCAN®) et physico-chimique (*i.e.* taille des particules, composition chimique, granulochimie, spéciation et mobilité des espèces d'intérêt par extraction en parallèle (non-séquentielle)) (Section 3.6). Il est à noter que les tests de culture ont été réalisés à partir de ces matériaux homogénéisés et reconditionnés, et non directement à partir de résidus « frais » prélevés in situ. Par conséquent, les transitions successives entre conditions oxydantes (*in situ*), réductrices (lors de la mise en pulpe), puis à nouveau oxydantes (après séchage et utilisation comme substrat de culture) ont pu altérer la spéciation de certains éléments, affectant potentiellement leur biodisponibilité et contribuant en partie aux phénomènes de phytotoxicité observés lors des phases de germination et de croissance.

3.3 Préconcentration des minéraux d'intérêt par des procédés de séparation gravimétrique et/ou de flottation

Ces travaux ont pour objectif d'évaluer le potentiel de préconcentration des minéraux d'intérêt présents dans les résidus miniers âgés, en utilisant des procédés de traitement du minerai couramment employés dans l'industrie minière (Figure 3-5). Les résidus sélectionnés proviennent du site A, en raison des quantités importantes disponibles et des teneurs relativement élevées en Co. Afin de déterminer les procédés de retraitement et de préconcentration les plus appropriés aux rejets à l'étude, plusieurs techniques de séparation, utilisées individuellement ou de manière combinée, ont été testées, à savoir : i) la séparation gravimétrique, ii) la flottation, et iii) dans une moindre mesure la séparation magnétique. La suite de cette section détaillera les essais de séparation gravimétrique et de flottation, qui ont constitué les principales approches explorées. La séparation magnétique, ayant été peu employée, ne sera pas décrite en détail ici ; une présentation succincte de son principe, de la méthodologie employée ainsi que les résultats obtenus, est fournie en Annexe A. L'intégration de procédés de séparation gravimétrique en amont de la flottation a également été explorée pour concentrer les particules fines difficilement flottables en cellule Denver. Par ailleurs, des techniques de prétraitement telles que l'attrition en présence de quartz, le re-broyage et la sonication ont été mises en œuvre pour réactiver les surfaces minérales partiellement oxydées et ainsi améliorer les performances de la flottation des minéraux d'intérêt.

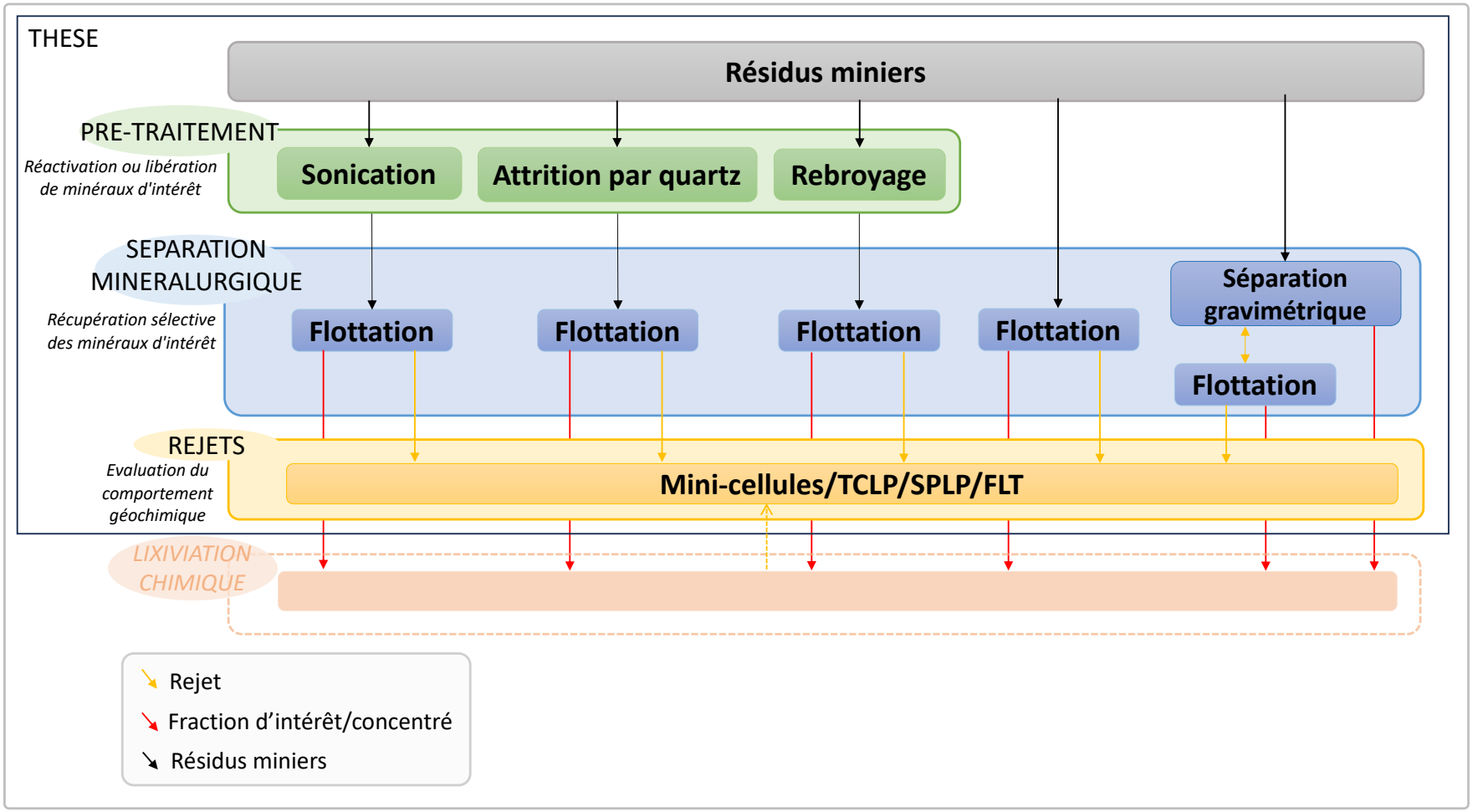


Figure 3-5 Méthodologie globale de la filière de métallurgie extractive

3.3.1 Préconcentration par séparation gravimétrique

Dans le cadre des essais de séparation gravimétrique, différents équipements (*e.g.* séparateur Knelson®, Table Mozley) ont été testés selon leur capacité à séparer des particules fines (< 75 µm) voire ultrafines (< 20 µm).

3.3.1.1 Préconcentration à l'aide d'un séparateur Knelson®

Le séparateur Knelson® est un concentrateur de type centrifuge soumettant les particules à des forces gravitationnelles allant jusqu'à 60 g (parfois supérieures selon les modèles), définies selon la masse volumique des particules à traiter (Knelson, 1992). Développé à la base pour traiter l'or alluvial fin, il est maintenant utilisé pour traiter des minerais fins allant d'environ 10 µm à un maximum de 6 mm (Wills et Finch, 2015). La possibilité de modifier le champ gravitationnel dans cet équipement permet de récupérer des matériaux plus fins. En effet, une force gravitationnelle accrue améliore la séparation des particules lourdes et légères, particulièrement dans la fraction de taille plus fine (Gee *et al.*, 2005). La pulpe est introduite dans le cône de concentration puis est soumise, une fois au fond, à une force centrifuge. L'eau y est introduite par la suite afin de créer un lit de fluidisation empêchant le compactage de la pulpe (Figure 3-6). Les particules les plus lourdes sont alors accumulées sur les parois tandis que les plus légères sont rejetées (Wills et Finch, 2015).

Des essais préliminaires ont été effectués à l'aide d'un concentrateur Knelson de laboratoire (MC-MD3 Knelson concentrator, FLSmidth), pour évaluer l'impact de différents débits massiques (0,25 ; 0,5 ; 1,0 et 2,0 kg/min) et forces centrifuges (60, 90 et 120 g) sur la performance de séparation des minéraux d'intérêt. La pulpe d'alimentation, composée de 30 % (p/p) de solides, a été préparée à l'aide d'eau du robinet et introduite dans l'équipement. Différents débits d'eau variant entre 1,7 et 3,5 L/min ont été appliqués pour évaluer l'effet du lit de fluidisation sur les performances de séparation des minéraux d'intérêt. Les essais initiaux ont été réalisés sur l'ensemble du résidu afin d'obtenir une caractérisation globale des fractions produites. Par la suite, les paramètres opératoires les plus performants ont été sélectionnés pour mener des essais spécifiques sur la fraction granulométrique inférieure à 150 µm. Cette étape visait à enlever les particules de plus grande taille susceptibles de perturber l'entrée du lit de fluidisation. Enfin, un cycle de traitement a été étudié pour évaluer l'efficacité de séparation sur plusieurs étapes successives. Afin d'analyser les variations observées entre les différentes

séries de tests, la pression exercée dans la cuve et celle de l'eau ont été contrôlées. À la fin de chaque test, les fractions de concentré et de rejet ont été collectées, séchées à 60 °C, pesées puis analysées pour évaluer leur composition chimique afin de déterminer notamment le rendement de récupération.

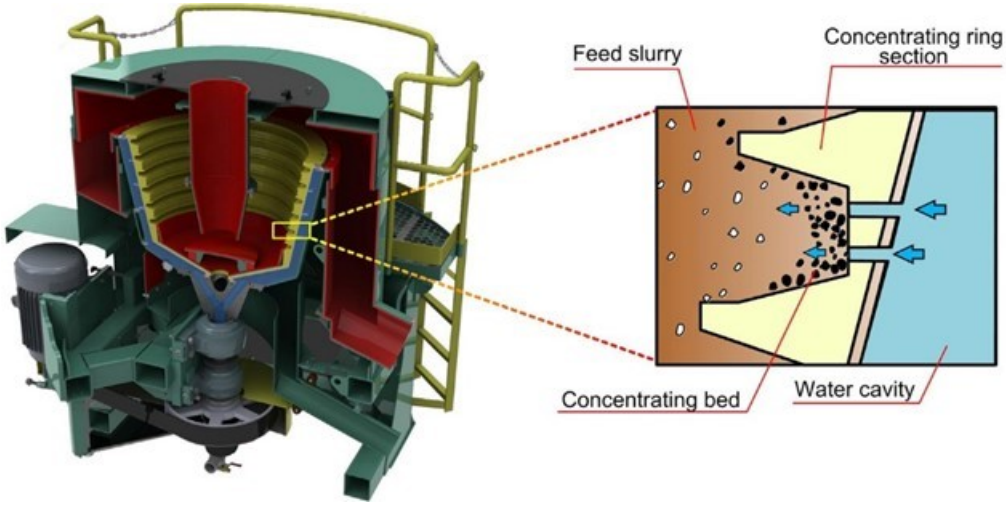


Figure 3-6 Représentation schématique du fonctionnement d'un appareil de séparation gravimétrique Falcon® (Wills et Finch, 2015)

3.3.1.2 Préconcentration à l'aide d'une table Mozley

La table Mozley a été utilisée pour traiter à la fois les résidus initiaux et le concentré issu des essais réalisés avec le concentrateur Knelson (Figure 3-7). Les paramètres opératoires ont été ajustés de manière empirique, en se basant principalement sur des observations visuelles pour identifier les points de séparation les plus performants (différence nette de couleur entre les minéraux d'intérêt et de gangue nette). Les paramètres opératoires, incluant l'angle de la table, l'amplitude et la fréquence des secousses, ainsi que le débit d'eau de fluidisation, ont été réglés pour répondre aux spécificités des matériaux fins à l'étude. Une surface de table plate a été utilisée, en raison de sa meilleure efficacité pour les particules de taille inférieure à 100 µm. Un total de 200 g de matériau a été traité sur une durée de 12 minutes, avec une vitesse de rotation de la table réglée à 90 tr/min et un débit d'eau de fluidisation ajusté à 1,5 L/min. Les fractions

concentrées et les rejets finaux obtenus ont ensuite été filtrés, séchés à 60 ºC et pesés avant d'être soumis à une caractérisation chimique détaillée.

Figure 3-7 Photographie de la table Mozley utilisée dans cette étude (a.) et des concentrés/résidus obtenus (b.)

3.3.2 Essais de préconcentration par flottation

Des expériences de flottation ont été réalisées dans une cellule de flottation Denver d'une capacité de 1,2 L, sur une pulpe composée de 30 % (p/p) de solides. Le collecteur a été mélangé à la pulpe pendant 5 minutes puis l'agent moussant (MIBC) a été ajouté et agité pendant 1 minute, avant l'introduction d'air dans la pulpe à un débit constant de 3 L/min (Figure 3-8).

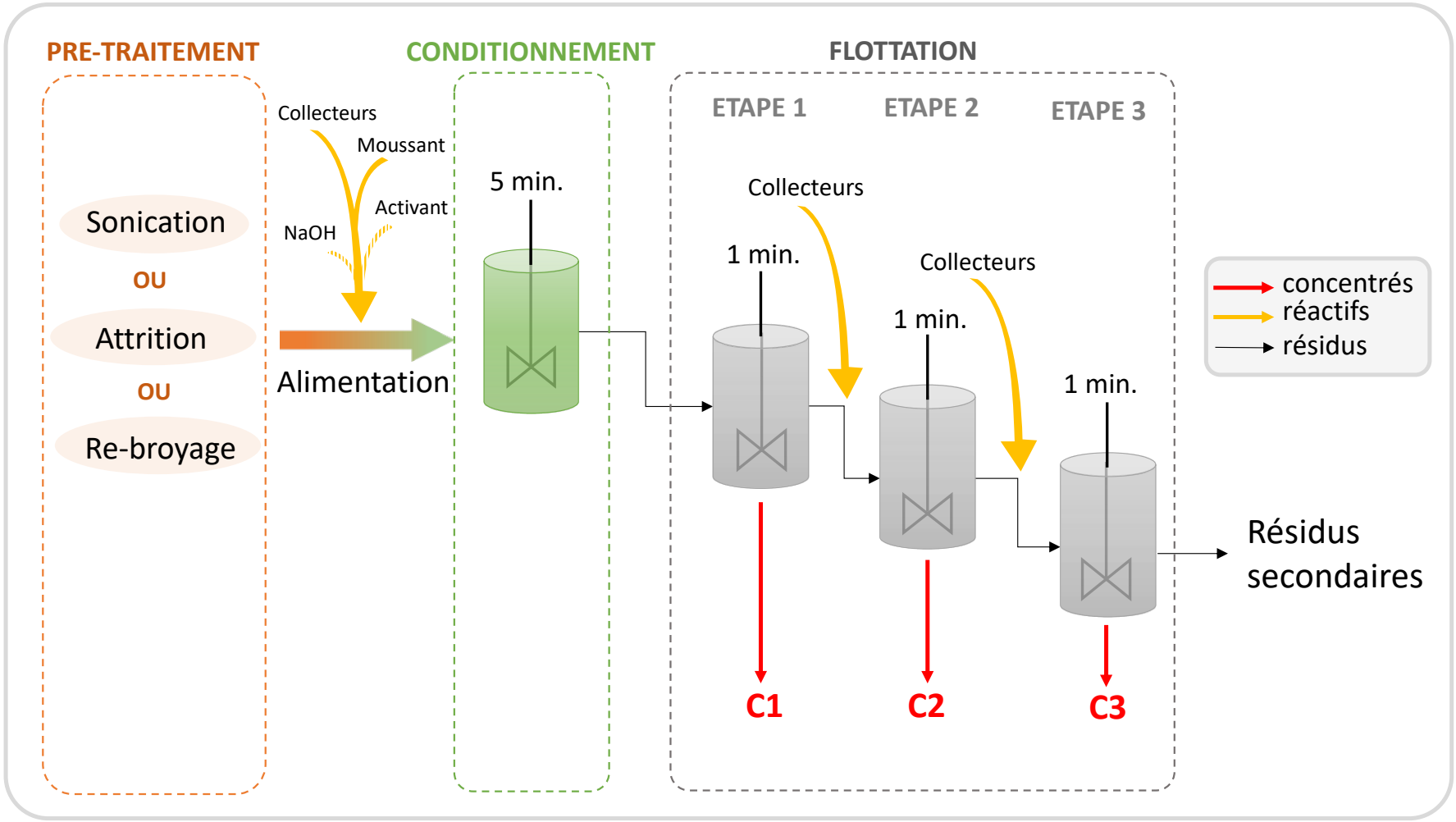


Figure 3-8 Diagramme d'écoulement du circuit de flottation

Pour les expériences incluant l'utilisation d'un activant ($CuSO_4$), une étape de conditionnement de 5 minutes a été réalisée avant l'ajout du collecteur (5 minutes pour le KAX et 5 minutes pour l'acide hydroxamique). Cette séquence visait à activer la surface des minéraux, tout en limitant les risques de précipitation de Cu-benzohydroxamate (Han *et al.*, 2021). Trois étapes de flottation d'une minute chacune ont été réalisées, avec un intervalle de raclage de 10 secondes pour récupérer la mousse. Pendant les expériences, la vitesse d'agitation a été fixée à 1000 tr/min. Les paramètres tels que la vitesse d'agitation, le débit d'air et la densité de la pulpe ont été choisis en fonction des valeurs couramment utilisées pour les cellules de flottation Denver. Tous les concentrés (C1, C2 et C3) et les résidus finaux ont été collectés, séchés à 60 °C, pesés et analysés pour caractérisation chimique.

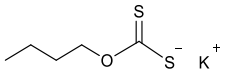
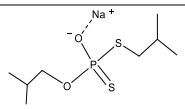
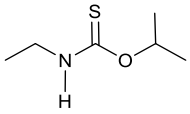
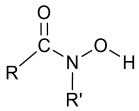
Différentes séries d'expériences ont été menées pour évaluer l'effet : i) des conditions opératoires (*i.e.* nature et dosage du collecteur, ajustement du pH, ajout ou non d'un activant, taille des particules ou fraction granulométrique) ; ii) des prétraitements des minéraux oxydés (*i.e.* attrition, re-broyage, sonication) sur les performances de flottation des minéraux porteurs de Co et d'As. Certaines expériences ont été réalisées en triplicata ou en duplicata afin d'évaluer la variabilité du processus de flottation et d'établir des marges d'erreur acceptables (< 10%), garantissant ainsi une base fiable pour progresser vers les étapes suivantes et identifier l'effet des paramètres opératoires sélectionnés.

3.3.2.1 Paramètres opératoires influençant les performances

Une première série d'expériences a été réalisée afin d'évaluer l'effet de la nature et du dosage de différents collecteurs, fournis par Solvay, sur les performances de flottation des minéraux porteurs de Co et d'As. Pour ce faire, les collecteurs ont été testés individuellement et en combinaison, incluant : i) les xanthates, les dithiophosphates et les dithiocarbamates, reconnus pour leur efficacité dans la flottation des sulfures et des sulfoarséniures de Co (Ait-Khouia *et al.*, 2023 ; El-Bouazzaoui *et al.*, 2022), et ii) les acides hydroxamiques, connus pour leur efficacité sur les oxydes (Lee *et al.*, 2009) (Tableau 3-4).

Le dosage de chaque collecteur a été déterminé sur la base de travaux antérieurs (Evrard et de Cuyper, 1975 ; Kongolo *et al.*, 2003 ; Lutandula et Maloba, 2013 ; Mukunga, 2019 ; Rao, 2000 ; Shungu *et al.*, 1988 ; Sirkeci *et al.*, 2006 ; Tijsseling *et al.*, 2019). Les expériences ont été principalement menées au pH naturel, qui était d'environ 8, à l'exception de certains essais réalisés à pH 10, où le pH a été ajusté avant l'ajout du collecteur à l'aide d'une solution de NaOH à 0,5 M. De plus, le sulfate de cuivre ($CuSO_4$) a été utilisé à une concentration de 150 g/t dans certains essais de flottation comme activant afin d'améliorer l'efficacité de préconcentration des minéraux d'intérêt.

Tableau 3-4 Collecteurs utilisés dans le cadre des essais de flottation

Collecteur	**Nom commercial**	**Groupement fonctionnel**	**Dosage (g/t)**
Potassium amyl xanthate	KAX		50 – 200
(Di)thiophosphate	Aero 3477		50 – 200
(Di)thionocarbamate	Aero 3894 Aero XD-5002		50 – 200
Acide benzohydroxamique	Florrea 8920		1 000 – 2 000
Dithiophosphate mercaptobenzothiazole	Danafloat 571	-	200

3.3.3 Prétraitement pour la libération et/ou la réactivation des surfaces des minéraux d'intérêt

Étant donné que les résidus proviennent d'un site minier inactif depuis plus de 100 ans, une autre série d'expériences a été réalisée pour évaluer l'effet des prétraitements destinés à nettoyer la surface des particules oxydées avant les essais de flottation. L'attrition, la sonication ou le

re-broyage ont été sélectionnés pour réactiver la surface des minéraux porteurs de Co et d'As (Chen *et al.*, 2020 ; Farmer *et al.*, 2000 ; Skandrani *et al.*, 2019).

3.3.3.1 Attrition avec quartz

Les essais d'attrition ont été effectués dans une cellule de 1 L, composée d'un récipient fermé équipé d'un agitateur à deux turbines parallèles et inversées ainsi que de déflecteurs (4 chicanes). Du quartz, de granulométrie (320-950 µm), a été ajouté aux résidus pour obtenir un mélange contenant 50 % (p/p) de résidus. En complément, une pulpe à haute teneur en solides (70 % - p/p) a été utilisée pour favoriser les collisions entre les particules et enlever les produits d'oxydation. La pulpe a été agitée à 2 500 tr/min pendant 30 minutes. Les essais de flottation ont été réalisés immédiatement après, afin d'éviter la ré-oxydation des surfaces. Un tamis de 200 µm a été utilisé pour récupérer les grains de silice (> 90 %) et garantir que tout l'échantillon de résidus était conservé pour l'essai de flottation subséquent sans enrichissement en Si dans l'alimentation.

3.3.3.2 Sonication

Un homogénéisateur ultrasonique (Q700 Sonicator Qsonica®) a été utilisé pour le prétraitement par ultrasons. Une pulpe composée de 30 % de solides a été traitée avec des ultrasons à 20 kHz et 150 W pendant 15 minutes. Ce prétraitement a été effectué soit pendant le conditionnement (prétraitement ultrasonique - UPT), soit durant la flottation (traitement simultané ultrasonique - UST).

3.3.3.3 Re-broyage

Avant le prétraitement par re-broyage, des essais préliminaires ont été menés pour définir les conditions opératoires de broyage : volume de résidus, charge de broyage, vitesse de rotation (en pourcentage de la vitesse critique) et proportion solide de la pulpe. Ces paramètres ont été optimisés pour : i) enlever les produits d'oxydation, ii) augmenter le degré de libération des minéraux d'intérêt, et iii) limiter la production de particules fines et ultrafines. Les tests de re-broyage ont été réalisés avec une charge de 15,9 kg dans un broyeur à barres en acier inoxydable de 9 L. La pulpe, contenant 70 % de solides (p/p), a été broyée pendant 5 minutes à 90 tr/min pour atteindre un D_{80} de 44,5 µm (par rapport à un D_{80} initial de 55 µm, sans augmentation significative de la proportion de particules fines).

3.3.4 Investigations des interactions collecteur-minéral

Les essais de flottation réalisés sur les résidus miniers âgés ont permis d'évaluer l'efficacité de différentes techniques pour la récupération des minéraux porteurs de Co et d'As. Cependant, les performances de ces procédés dépendent fortement des propriétés physico-chimiques des surfaces minérales, notamment leur état d'oxydation, leur composition minéralogique et leur réactivité vis-à-vis des réactifs de flottation. Les résidus miniers âgés présentent des surfaces altérées et des produits d'oxydation complexes, rendant les mécanismes d'interaction collecteur-minéral particulièrement difficiles à appréhender. Pour approfondir la compréhension des mécanismes sous-jacents à ces interactions, une étude ciblée sur des minéraux purs (principaux minéraux composant les résidus miniers à l'étude) a été réalisée (Figure 3-9). Ces travaux ont permis d'isoler et de caractériser les contributions spécifiques des espèces de surface formées sur les minéraux d'intérêt, tels que la skuttérudite, l'érythrite et l'albite. En combinant des analyses de surface détaillées et des études d'adsorption de collecteurs, cette approche vise à établir des liens entre les propriétés de surface des minéraux et l'efficacité des procédés de séparation par flottation. Ainsi, les résultats obtenus sur les minéraux purs apportent des éléments essentiels pour optimiser les stratégies de traitement des résidus « complexes » et adapter les conditions opératoires aux propriétés spécifiques des surfaces.

Cette étude s'est concentrée sur une caractérisation approfondie des états de surface des minéraux (*i.e.* skuttérudite, érythrite et albite) et leurs interactions avec des collecteurs de flottation dans différentes conditions physico-chimiques. L'approche générale a été structurée autour des objectifs suivants :

i. caractériser les surfaces après broyage à sec et conditionnement dans de l'eau ultrapure ;
ii. caractériser les surfaces en milieu aqueux, incluant les effets du pH, l'activation au sulfate de cuivre, et le vieillissement ;
iii. réaliser une analyse chimique des solutions aqueuses par spectrophotométrie UV-visible pour construire des isothermes d'adsorption ;
iv. investiguer le rôle des espèces de surface dans les mécanismes d'interaction collecteur-minéral et leur impact sur l'efficacité d'adsorption et l'identification des

groupements fonctionnels associés à la sorption des collecteurs via la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse (DRIFT).

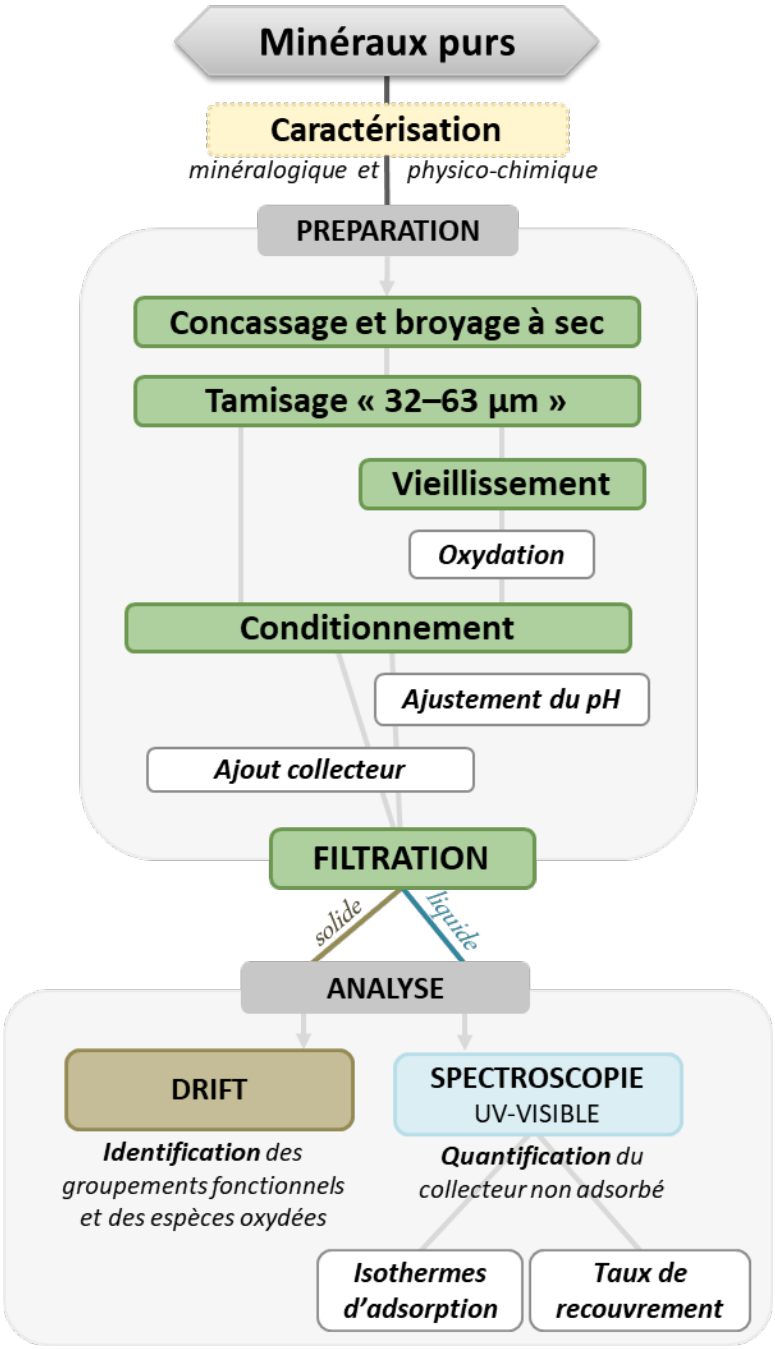


Figure 3-9 Méthodologie appliquée à l'investigation des interactions collecteur-minéral

3.3.4.1 Préparation des minéraux purs et réactifs utilisés

Des échantillons de minéraux « purs » de skuttérudite, d'érythrite et d'albite ont été achetés auprès de la compagnie Minroc Science (Québec, Canada). Une fois réceptionnés, les différents minéraux ont été concassés à l'aide d'un marteau sous hotte pour minimiser la contamination, puis triés manuellement sous loupe binoculaire afin d'enlever les impuretés macroscopiques. Les échantillons purifiés ont été broyés à sec dans un broyeur planétaire FRITSCH Pulverisette 5 et tamisés pour isoler la fraction de particules de 32 à 63 µm, optimale pour l'analyse DRIFTS (Derycke *et al.*, 2013 ; Mermillod-Blondin, 2005). Les échantillons ont été stockés dans des sacs hermétiques et conservés au réfrigérateur (2-4 °C) pour prévenir l'oxydation de surface, puis utilisés dans les deux jours suivant leur préparation. Une caractérisation physico-chimique (*i.e.* taille des particules, Gs, composition chimique) et minéralogique (*i.e.* DRX) des minéraux « purs » a été réalisée afin d'évaluer la pureté de chacun des échantillons.

Les réactifs utilisés incluaient des régulateurs de pH, un activateur, et divers collecteurs de flottation. L'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'acide sulfurique (H_2SO_4) ont été utilisées pour ajuster le pH des suspensions. Le sulfate de cuivre pentahydraté ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) a été utilisé comme activant pour améliorer les propriétés d'adsorption des minéraux arsénifères. Certains collecteurs utilisés lors des essais de flottation sur les rejets miniers (Tableau 3-4) ont été soumis à des essais d'adsorption.

3.3.4.2 Vieillissement

Les effets du vieillissement par oxydation à l'air ont été évalués sur une certaine quantité de chaque minéral (environ 10 g) a été conservée à 24 ± 3 ºC sur différentes périodes : 1 heure, 4 heures, 12 heures, 24 heures, 48 heures, 7 jours, 1 mois, 2 mois et 4 mois. Les échantillons vieillis ont été analysés par DRIFTS pour identifier les espèces de surface formées et les modifications induites par le conditionnement avec les collecteurs (sur l'échantillon vieilli à 4 mois uniquement).

3.3.4.3 Isothermes d'adsorption

L'adsorption des collecteurs de flottation sur les surfaces minérales a été étudiée en mélangeant 1,5 g d'échantillon de minéraux « purs » broyés avec 20 mL d'eau ultrapure. Le pH initial de la suspension a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre (Symphony Benctop Multi Parameter Meter), et la pulpe a été conditionnée pendant 10 minutes à l'aide de modificateurs de pH (NaOH ou H_2SO_4) pour atteindre les niveaux cibles de pH : 4 (acide), 8 (pH naturel), et 10,5 (basique). L'un des collecteurs utilisés sur les rejets miniers, incluant le potassium amyl xanthate (KAX), le dithiophosphate (Aero 3477), le 2-mercaptobenzothiazole (MBT) et l'acide benzohydroxamique (Florrea 8920), a ensuite été ajouté, et le mélange a été conditionné pendant 30 minutes supplémentaires à différentes concentrations (par exemple, $1{,}85 \cdot 10^{-3}$ à $7{,}4 \cdot 10^{-2}$ mol/L pour le KAX) à l'aide d'un agitateur magnétique (Ait-Khouia *et al.*, 2023 ; El-Bouazzaoui *et al.*, 2022 ; Noirant, 2019). Lors d'un essai, le Florrea 8920 (2000 g/t) et le KAX ($1{,}9 \cdot 10^{-2}$ et $3{,}7 \cdot 10^{-3}$ mol/L) ont été combinés pour évaluer la synergie entre ces deux collecteurs sur les différents minéraux étudiés. De plus, du sulfate de cuivre ($CuSO_4$) a été ajouté ($9{,}4 \cdot 10^{-4}$ et $9{,}4 \cdot 10^{-5}$ mol/L) lors d'un essai avec le KAX pour analyser son effet sur l'efficacité d'adsorption. Après chaque étape de conditionnement, les phases liquide et solide ont été séparées, et le collecteur résiduel non adsorbé et encore dans le filtrat a été quantifié à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (Ultrospec 2100 pro) (Section 3.6.5). La quantité de collecteur adsorbé, Q_{ads} (mol/g) a été calculée selon l'Équation 3-1, avec C_i, la concentration initiale du collecteur (mol/L), C_e la concentration à l'équilibre dans le filtrat (mol/L), V le volume de solution (L) et m la masse de minéral (g) (Équation 3-1).

$$Q_{ads} = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \qquad \text{(Équation 3-1)}$$

La quantité de collecteur adsorbé sur la surface minérale a été calculée en supposant l'absence de dégradation du collecteur et que la totalité du collecteur qui a « disparu » de la solution par rapport à la quantité initiale a été adsorbée sur la surface du minéral étudié.

L'adsorption a été modélisée à l'aide des isothermes de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich et Redlich-Peterson (Tableau 3-5). L'utilisation de ces modèles permet de mieux comprendre les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, ainsi que les mécanismes régissant l'adsorption en fonction de la concentration en solution. Toutefois, il est important de souligner que ces modèles restent théoriques et reposent sur des hypothèses simplificatrices, telles que l'homogénéité des sites d'adsorption pour Langmuir ou l'absence de saturation pour Freundlich. Par conséquent, même si un modèle s'ajuste bien aux données expérimentales, cela ne signifie pas nécessairement que les hypothèses sous-jacentes reflètent parfaitement les mécanismes réels d'adsorption, bien que les modèles avec plus de paramètres peuvent apporter des informations complémentaires. Une analyse critique des résultats obtenus est présentée en Section 4.3.3.

Modèles :

L'utilisation de ces différents modèles permet d'évaluer la nature de l'adsorption, qu'elle soit homogène ou hétérogène, saturante ou non, et d'identifier le modèle qui décrit le mieux les données expérimentales obtenues (Tableau 3-5). Cette approche est intéressante pour caractériser le processus d'adsorption et tenter d'optimiser les conditions opératoires.

Le modèle de Langmuir, initialement proposé pour l'adsorption de gaz, repose sur l'hypothèse d'une adsorption en monocouche sur des sites homogènes, où chaque site est équivalent et ne peut accueillir qu'une seule molécule adsorbée. Il est particulièrement pertinent pour décrire les systèmes où la saturation de l'adsorption est clairement observée (Langmuir, 1918). À l'inverse, le modèle de Freundlich est un modèle empirique qui décrit une adsorption sur une surface hétérogène, prenant en compte une interaction variable entre l'adsorbant et l'adsorbat, ce qui le rend adapté aux systèmes où l'adsorption peut se produire en multicouches (Freundlich, 1907). Le modèle de Langmuir-Freundlich combine les aspects des modèles précédents en intégrant la saturation de Langmuir et l'hétérogénéité de Freundlich, permettant ainsi de mieux décrire les systèmes présentant des variations dans l'énergie d'adsorption (Sips, 1948).

Tableau 3-5 Modèles utilisés dans le cadre des essais de sorption (Langmuir, 1918 ; Freundlich, 1907 ; Sips, 1948 ; Redlich et Peterson, 1959)

Modèle	**Équation**	**Définition des paramètres**	**Interprétation des paramètres**
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	q_{max} : capacité maximale d'adsorption (mol/m²) K_L : constante d'affinité de Langmuir (L/mol)	q_{max} indique la quantité maximale adsorbée K_L décrit l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	K_f : capacité d'adsorption relative $(L/mol)^{1/n}$ n : facteur d'hétérogénéité (sans unité)	K_f reflète la capacité d'adsorption n > 1 indique une adsorption favorable et une surface hétérogène
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{aC_e}{1 + bC_e^g}$	a : constante d'affinité (L/mol) b : paramètre de saturation $(m^2/L)^g$ g : facteur d'hétérogénéité (0 < g < 1)	*a* est similaire à K_L, mais plus flexible *b* contrôle la saturation g ajuste entre Langmuir (g=1) et Freundlich (g<1)
Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{q_m K_{LF} C_e^n}{1 + K_{LF} C_e^n}$	q_{max} : Capacité maximale d'adsorption (mol/m²) K_{LF} : constante d'affinité $(L/mol)^{1/n}$ n : facteur d'hétérogénéité (sans unité)	q_{max} et K_{LF} comme dans l'équation de Langmuir n contrôle l'hétérogénéité

Enfin, le modèle de Redlich-Peterson, semi-empirique, peut être considéré comme une transition entre Langmuir et Freundlich, offrant une plus grande flexibilité pour s'adapter à des données expérimentales variées (Redlich et Peterson, 1959 ; Wu *et al.*, 2010).

Approche :

Les isothermes d'adsorption ont été ajustées en utilisant la méthode des moindres carrés, qui permet d'optimiser les paramètres des modèles en minimisant l'écart quadratique entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. Cet ajustement a été effectué à l'aide du Solver dans Excel, en définissant une fonction objectif correspondant à la somme des erreurs quadratiques $\sum(q_{e,exp} - q_{e,calc})^2$ et en faisant varier les paramètres des modèles. Cette approche permet une estimation des paramètres qui reflète au mieux les données expérimentales sans introduire de biais lié à une transformation mathématique. En effet, les équations des modèles n'ont pas été linéarisées, contrairement à certaines approches classiques où des transformations telles que $1/q_e$ ou $\log(q_e)$ sont appliquées. La linéarisation peut entraîner une distorsion des erreurs expérimentales, en donnant une pondération disproportionnée aux faibles ou fortes concentrations, ce qui peut biaiser l'estimation des paramètres et réduire la qualité de l'ajustement global (Weber, 1985 ; Subramanyam et Das, 2014). L'utilisation directe des équations non linéaires permet ainsi de minimiser ces effets et d'obtenir des paramètres plus représentatifs du comportement réel du système, bien que complexe tout de même. Les valeurs initiales ont été choisies de manière déductive, en se basant sur des critères empiriques et des estimations issues des données expérimentales.

Pour le modèle de Langmuir, la capacité maximale d'adsorption q_{max} a été initialement estimée en prenant la valeur maximale de q_e observée expérimentalement, car cette valeur correspond généralement à une saturation du matériau. La constante d'affinité K_L a été approximée en prenant l'inverse de la concentration C_e pour laquelle $q_e \approx q_{max}/2$, ce qui correspond à la demi-saturation de l'adsorption (Ayawei *et al.*, 2017 ; Weber, 1985). Dans le cas du modèle de Freundlich, la constante K_f a été estimée en prenant la valeur de q_e correspondant à une concentration médiane en C_e, tandis que l'exposant n, qui traduit l'hétérogénéité du système, a été initialement fixé à une valeur d'environ 2, correspondant à des systèmes d'adsorption modérément hétérogènes. Pour le modèle de Redlich-Peterson, le paramètre « a », qui joue un rôle similaire à K_L, a été pris proche de la constante de Langmuir estimée. Le paramètre « b »,

qui régule la saturation, a été fixé à l'inverse de la concentration médiane en C_e. Enfin, le paramètre « g », qui permet d'ajuster la transition entre un comportement de type Langmuir (g = 1) et Freundlich (g < 1), a été initialement fixé à une valeur proche de 1, puis ajusté lors de l'optimisation. Enfin, pour le modèle de Langmuir-Freundlich, la sélection des valeurs initiales a suivi une logique similaire à celle de Langmuir, avec une estimation de q_{max} basée sur le maximum de q_e, et une approximation de K_L via la demi-saturation (Weber, 1985). L'exposant « n », qui module l'hétérogénéité de l'adsorption, a été initialement fixé à une valeur proche de 1 pour permettre un ajustement progressif (Weber, 1985).

Le paramètre « g » dans Redlich-Peterson joue un rôle similaire au « n » de Langmuir-Freundlich, mais g est contraint entre 0 et 1 (bien que remis en question par Chu *et al.*, 2024), alors que n peut être plus élevé. Il ne suppose pas de saturation stricte (contrairement à Langmuir-Freundlich). Il est souvent utilisé pour modéliser l'adsorption sur des surfaces hétérogènes, notamment dans les systèmes complexes. Si g est égal à 1, le modèle devient identique au modèle de Langmuir (monocouche, sites homogènes). Si g tend vers 0, il se rapproche du modèle de Freundlich (multicouches, sites hétérogènes). Contrairement à Redlich-Peterson, le modèle Langmuir-Freundlich suppose une capacité maximale d'adsorption (Q_{max}) indiquant qu'à des fortes concentrations, q_e atteint une limite.

Analyse statistique :

Les coefficients de corrélation R^2 ont été calculés de deux manières pour évaluer l'ajustement des données expérimentales à chaque modèle (Foo et Hameed, 2010). La première méthode consiste à calculer R^2 décrit dans l'Équation 3-2 avec $q_{e,exp}$ la quantité adsorbée expérimentale (mol/m^2) et $q_{e,mod}$ la quantité adsorbée modélisée (mol/m^2).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(q_{e,exp} - q_{e,mod})^2}{\sum(q_{e,exp} - \bar{q}_{e,exp})^2} \qquad \text{(Équation 3-2)}$$

La deuxième méthode consiste à tracer $q_{e,exp}$ en fonction de $q_{e,mod}$ et à réaliser une régression linéaire pour obtenir le coefficient de corrélation.

Calcul d'incertitude :

N'ayant pas pu réaliser toutes les concentrations en triplicas, il a été décidé de calculer l'incertitude totale de l'expérimentation afin d'estimer une erreur relative pour tous les essais. Elle a été calculée en combinant les erreurs systématiques (souvent négligées), qui proviennent des instruments de mesure (et sont généralement constantes dans tous les essais) avec les erreurs aléatoires, qui varient d'un essai à l'autre et sont souvent évaluées par l'écart-type des mesures répétées (Tableau 3-6). L'incertitude globale a été fixée à ≤ 10 %.

Tableau 3-6 Ensemble des incertitudes retenues pour quantifier les erreurs expérimentales et analytiques

Opération	**Appareil/Verrerie**	**Incertitude**
Pesée	Balance de précision	0,001/1,5 g (masse minéral)
Ajout d'eau	Fiole jaugée 20 mL	0,040/20 (V_{eau})
Dilution	Micropipette 0,5-5 mL	0,036/2
Dilution	Fiole jaugée 50 mL	0,06/50
Quantification	UV-visible	± 0,5 %
Triplicata (1)	-	8,5 %
Triplicata (2)	-	7,7 %

3.3.4.4 Analyse des surfaces

Les échantillons de minéraux purs conditionnés avec les différents collecteurs ont été analysés par DRIFT pour caractériser les espèces oxydées de surface et les groupes fonctionnels. Pour éviter une absorbance excessive et des intensités de pics trop élevées, les poudres d'échantillons ont été diluées avec 85 % (p/p) de bromure de potassium (KBr), qui agit comme une matrice inerte et n'absorbe pas dans la région de l'IR moyen (4 000 à 400 cm^{-1}) (de Donato *et al.*, 1993 et 1999). Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Shimadzu IRTracer-100 équipé d'un module PIKE EasiDiff, dans la plage 4000 – 600 cm^{-1} (200 scans, résolution = 4 cm^{-1}) et tracés en unités d'absorbance, calculées comme le $\log_{10}$ du rapport d'intensité $R_{KBr}/R_{échantillon}$, où R représente l'intensité du faisceau diffusé.

3.4 Préconcentration par l'agromine

Les défis liés à la préconcentration des minéraux porteurs de Co et d'As par séparation gravimétrique et flottation, notamment en raison de la fine taille des particules et de la complexité minéralogique, limitent l'efficacité des procédés minéralurgiques et compliquent la récupération sélective des éléments d'intérêt. Une alternative intéressante pourrait résider dans l'agromine, qui exploite la capacité de certaines plantes hyperaccumulatrices à extraire et à concentrer directement les métaux à partir du substrat. Toutefois, la mise en œuvre nécessite une compréhension des interactions entre les caractéristiques physico-chimiques des résidus miniers (et des substrats) et des performances des espèces végétales sélectionnées. La section suivante s'intéresse donc à l'évaluation de cette approche, en comparant différentes formulations de substrats et en analysant la réponse des plantes hyperaccumulatrices en termes de développement. Cette comparaison permet d'examiner les possibilités et les limites de l'agromine comme stratégie complémentaire ou alternative à la préconcentration minéralurgique.

Les différentes séries d'essais réalisées visent à évaluer l'étape clé de l'agromine, à savoir la culture des plantes, en se focalisant sur la formulation d'un substrat adapté (Figure 3-10). Chaque dispositif expérimental a été réalisé en bloc aléatoire complet. Tout d'abord, des tests de germination ont été conduits afin de déterminer la viabilité des graines et leur potentiel à germer dans différentes conditions, notamment en présence de solutions simulant les propriétés chimiques des eaux de pores des résidus miniers. Ensuite, des essais de culture ont permis de tester la capacité des espèces sélectionnées à croître sur des substrats composés de résidus miniers mélangés à des amendements, en ajustant les ratios volumiques résidus/amendements pour améliorer les propriétés physiques du milieu (*i.e.* macroporosité, masse volumique, capacité de rétention en eau). Parallèlement, une expérimentation a été menée sur du terreau enrichi en Co afin d'analyser l'influence de cet élément sur le développement végétal. Enfin, l'impact des propriétés physiques et chimiques du substrat sur le développement des plantes hyperaccumulatrices sélectionnées a été étudié, incluant l'effet des amendements et des fertilisants sur la mobilité des métaux/métalloïdes. Ces différents essais ont été conçus pour fournir une base à l'élaboration de stratégies pour la réhabilitation et la valorisation des sites miniers via l'agromine, qui peut être complexe en raison des contraintes physico-chimiques des résidus.

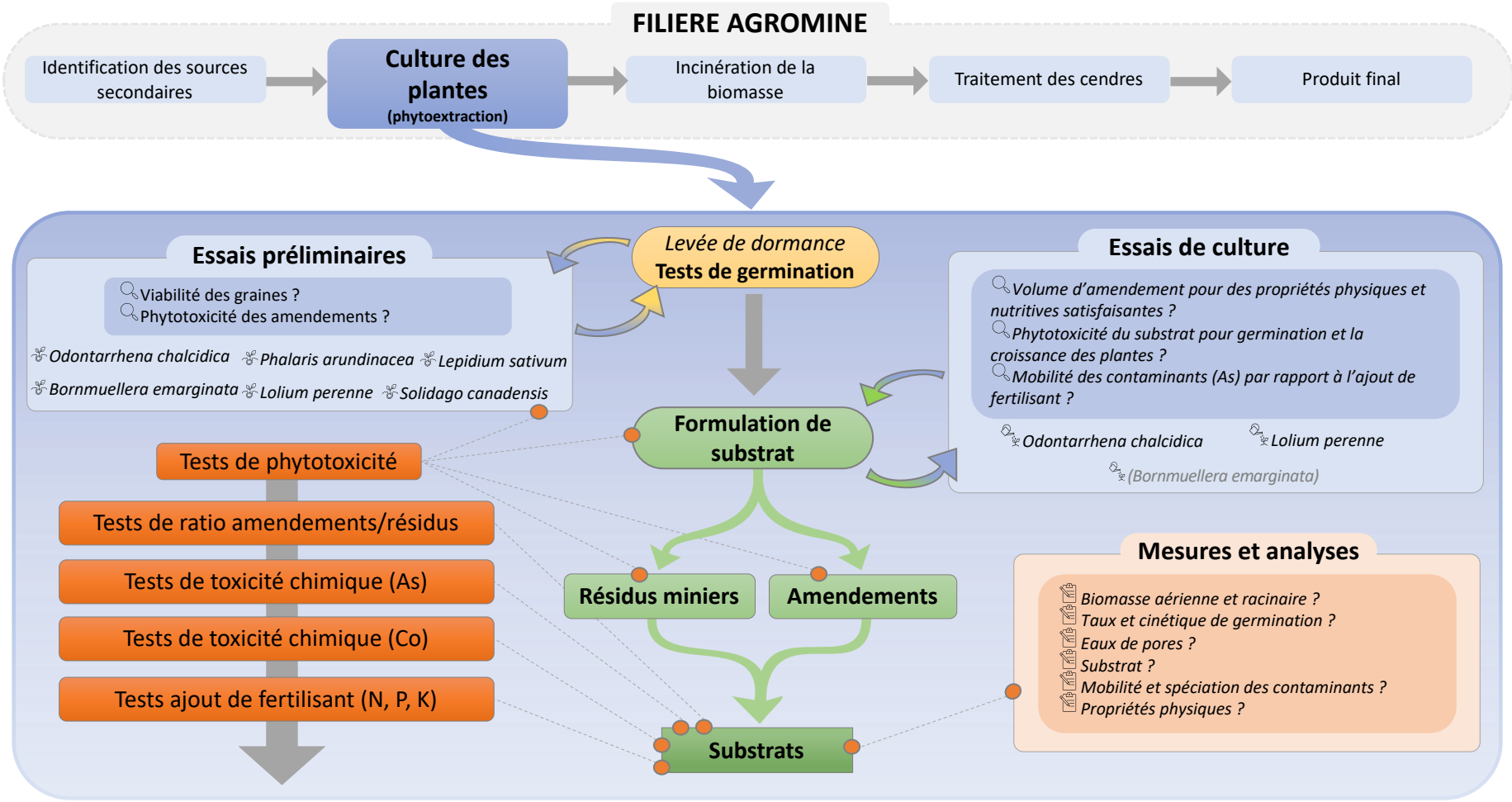


Figure 3-10 Démarche méthodologique appliquée à la filière agromine

3.4.1 Sélection des espèces de plantes hyperaccumulatrices, collecte et viabilité des graines

3.4.1.1 Sélection des espèces et collecte des graines

Deux espèces hyperaccumulatrices appartenant à la famille des Brassicacées ont été sélectionnées en raison de leur potentiel d'hyperaccumulation du Ni et du Co (Tableau 3-7).

Tableau 3-7 Espèces végétales sélectionnées

Familles	Espèces sélectionnées	Potentiel d'accumulation	Commentaires	Références
Brassicaceae	*Odontarrhena chalcidica*	> 20 000 mg Ni/kg > 1 000 mg Co/kg	Hyperaccumulation du Co selon des conditions spécifiques Exotique au Canada	Bani *et al.* (2007) Lange *et al.* (2017)
Brassicaceae	*Bornmuellera emarginata*	> 30 000 mg Ni/kg	Aucune information sur l'accumulation du Co Exotique au Canada	Chardot *et al.* (2005)
Asteraceae	*Solidago canadensis*	-	Natif du site Indigène au Canada	Lange *et al.* (2017) Robinson *et al.* (1997)
Poaceae	*Phalaris arundinacae*	~5 000 mg Co/kg	Caractère envahissant Indigène au Canada	Atibu *et al.* (2018)
Poaceae	*Lolilum perenne*	-	Plante témoin	-

Il s'agit d'*Odontarrhena chalcidica* et de *Bornmuellera emarginata,* fournies par la compagnie Econick. Les graines, collectées à Pefki (Grèce) en 2019, ont été stérilisées avec de l'eau de Javel (2,6% (p/p) d'hypochlorite de sodium) et conservées à 25 ± 5 ºC dans des sachets plastiques hermétiques. Deux autres espèces, indigènes au Québec, ont été sélectionnées pour leur potentiel d'accumulation : la première, choisie à partir des inventaires floristiques réalisés sur le site A, appartient à la famille des Astéracées (*Solidago canadensis*) ; la seconde, choisie à partir de la littérature appartient à la famille des Poacées (*Phalaris arundinacae*) (Atibu *et al.*, 2018). Les graines d'Astéracées ont été prélevées à l'automne 2021 à partir d'individus poussant spontanément sur les résidus miniers du site A, tandis que les graines de *Phalaris*

arundinacae ont été prélevées à l'été 2021 au niveau d'une zone humide (Rouyn-Noranda, Canada). Le ray-grass (*Lolium perenne*), appartenant à la famille des Poacées, a été sélectionné comme espèce témoin, car il s'agit d'une espèce classiquement utilisée en végétalisation des parcs à résidus miniers en raison de sa croissance très rapide, de sa capacité à croître sur la quasi-totalité des conditions de sol et de son prix relativement faible. Ces espèces sont des plantes pérennes.

3.4.1.2 Préparation des graines par test de germination ou levée de dormance

Pour évaluer la viabilité des graines, des tests de germination ont été réalisés sur des boîtes de Petri avec du papier filtre pour les quatre espèces sélectionnées. Chaque boîte contenait entre 15 et 20 graines, pour un total de 50 graines par espèce. Les boîtes ont été conservées à température ambiante (23 °C), à l'abri de la lumière directe. L'essai de germination a été réalisé sur une durée de six semaines. La germination a été vérifiée une fois par semaine, en notant le nombre de graines ayant développé une radicule visible, critère classique indiquant le début de la germination avant l'apparition des hypocotyles. Pour maintenir des conditions optimales d'humidité, les boîtes de Pétri ont été humidifiées tous les 3 à 4 jours, en fonction de l'humidité résiduelle observée. Pour *S. canadensis* et *P. arundinacea*, une levée de dormance par une stratification à froid permettant de reproduire les conditions hivernales naturelles auxquelles ces graines sont exposées a été réalisée. À cette fin, 50 graines ont été placées sur du papier filtre humidifié dans des sachets scellés et stockées à environ 4 °C. À partir de la troisième semaine de stratification à froid, et de manière hebdomadaire, des lots de 10 graines ont été testés pour leur viabilité (*i.e.* germination) (Kaye *et al.*, 2018 ; Kildisheva *et al.*, 2020).

3.4.2 Choix d'amendements

Deux types d'amendements organiques ont été choisis afin de contribuer à améliorer la fertilité chimique, physique et biologique du sol des substrats de culture : i) un compost de boues papetières et ii) un compost de troisième voie (Multitech Environnement).

Ces amendements ont été choisis en raison de leur disponibilité localement (Abitibi-Témiscamingue et Nord-du-Québec) et sur la base des teneurs en MO (limitant ainsi la quantité à rajouter pour structurer le substrat), de la présence d'éléments nutritifs (*i.e.* N, P, K), d'un rapport C/N compris entre 10 et 15 et des concentrations relativement faibles en autres métaux (≤ au critère B pour une utilisation résidentielle des sols dans le cadre de la gestion des

sols contaminés (Beaulieu, 2021)), particulièrement le Zn, susceptible de rentrer en compétition avec le Co et le Ni dans l'hyperaccumulation de *O. chalcidica* (Deng *et al.*, 2014 ; Homer *et al.*, 1991).

3.4.3 Essais de culture

Deux séries d'essais préliminaires ont été réalisés, à savoir : i) un test de phytotoxicité des amendements et ii) un test de ratio résidus/amendements. Leurs objectifs étaient de déterminer, d'une part, l'effet de l'amendement sur le développement des plantes et, d'autre part, le volume ou la masse d'amendements à ajouter aux résidus afin d'obtenir des propriétés physiques et nutritives satisfaisantes pour assurer le bon développement du couvert végétal.

3.4.3.1 Test de phytotoxicité

Afin de caractériser la phytotoxicité des composts, un test normé (AFNOR FDU44-165) a été réalisé pour évaluer leur maturité et leur toxicité par rapport à la germination du Cresson alénois (*Lepidium sativum,* Brassicacée). Ce test repose sur le dénombrement des grains germés et sur l'étude de l'état des plantules (bon état physiologique). Trois réplicas ont été réalisés pour chaque type d'amendement avec 0,5 g de graine par pot et trois réplicas d'un témoin sur terreau universel. La durée du test est de 7 jours durant lesquels le taux de germination et la production de biomasse ont été mesurés et l'état physiologique des plantules a été évalué (2 et 7 jours).

3.4.3.2 Test de ratio résidus/amendements

Afin de déterminer le ratio volumique résidus/amendement le plus adapté pour améliorer les propriétés physiques du substrat, plusieurs conditions ont été testées (Tableau 3-8). Chacune a été répétée quatre fois (n = 4). L'espèce témoin (raygrass) ainsi que *O. chalcidica* ont été utilisées pour évaluer la croissance des plantes et comparer leurs stades de développement respectifs en fonction du temps. Le semis direct a été choisi en raison de son coût économique relativement faible lorsqu'il est réalisé *in situ*, comparé à d'autres méthodes (par exemple, la transplantation). Pour obtenir 5 plants par pot de 1 L pour *O. chalcidica* et 0,3 – 0,5 g par pot de 1 L pour le raygrass, un sursemis a été effectué pour tenir compte de la variabilité entre les individus, basée sur la viabilité des graines déterminée par les tests de germination. Pour éviter la saturation en eau du substrat et l'apparition de conditions anaérobies, la perte d'eau a été surveillée en suivant la variation de masse après l'arrosage et en utilisant des sondes EC-5

(Meter group) pour mesurer la teneur en eau volumique. La porosité initiale des mélanges a également été mesurée (Section 3.6) afin de relier la teneur volumique en eau au degré de saturation, ce qui a permis de déterminer la quantité d'eau appropriée à ajouter chaque jour pour maintenir l'humidité du substrat à 80 % de sa capacité au champ, définissant ainsi les conditions initiales des essais.

De plus, à la suite des observations de la première série d'essais (*i.e.* mortalité importante – présentées dans la Section 4.4.2), quatre pots de 1 L supplémentaires ont été préparés avec *O. chalcidica* et *L. perenne*. Deux pots de 1 L (n = 2) ont été préparés avec un ratio volumique résidus/amendement de 30/70 et deux autres avec un ratio de 50/50. Une fine couche d'amendement (0,5 – 1 cm) a été ajoutée à la surface pour favoriser la germination des graines et l'établissement des plantes. Le taux de germination obtenu a ensuite été comparé à celui mesuré sur les boîtes de Petri, et le développement des espèces sélectionnées a été comparé entre les traitements avec ou sans ajout de couche d'amendement en surface.

Les taux de germination ont été suivis de manière hebdomadaire dans tous les pots pendant au moins trois semaines. La hauteur des plantes a été mesurée tout au long de l'expérience. Le taux moyen de mortalité a été comparé entre les différents traitements après trois semaines de croissance. La croissance en hauteur a été mesurée à l'aide d'une règle de manière aléatoire 5 à 6 fois par pot, chaque semaine. Enfin, l'état physiologique des plantes a été observé chaque semaine pour évaluer leur santé globale et leur développement.

Tableau 3-8 Tests réalisés afin de déterminer le ratio volumique amendement/résidus le plus adapté pour les essais en culture (n = nombre de pots par modalité)

Test (n = 4)	**Proportion d'amendements (% volumique)**	**Proportion de résidus (% volumique)**
1 (témoin)	0	100
2	30 (11,2 % (p/p))	70 (88,8 % (p/p))
3	50 (22,8 % (p/p))	50 (77,2 % (p/p))
4	70 (40,8 % (p/p))	30 (59,2 % (p/p))

3.4.4 Identification des potentielles contraintes chimiques limitant le développement des plantes

3.4.4.1 Test de germination avec eau de lavage des résidus et solutions synthétiques

Cinq solutions d'arrosage (Tableaux 3-9 et 3-10) ont été utilisées pour évaluer l'effet de l'As sur le potentiel de germination de *L. perenne* et *O. chalcidica* : eau du robinet du laboratoire de l'URSTM (IRME-UQAT) (contrôle), deux solutions obtenues par lavage (pulpe à 20 % de solides sous agitation à 220 rpm) pendant une heure des résidus miniers initiaux (solution A) ou des rejets de flottation obtenus avec les conditions les plus performantes (résidus appauvris en As – solution B), et deux effluents synthétiques contenant de l'As(V) avec des concentrations correspondant à celles des eaux de lavage précédentes (15,9 mg/L - solution C et 37,2 mg/L - solution D). Les solutions C et D ont été préparées en diluant les quantités adéquates d'arséniate de sodium dibasique heptahydraté ($H_{15}AsNa_2O_{11}$, As(V)) (SIGMA Life Science ≥ 98 %) avec de l'eau ultrapure.

Pour chaque traitement, 10 graines de *L. perenne* et 10 de *O. chalcidica* ont été placées dans des boîtes de Petri, avec 10 réplicas par solution. Les boîtes ont été maintenues à l'obscurité à une température constante de 23 °C sur une durée d'un mois, avec des observations effectuées tous les 4 jours. À chaque suivi, le taux de germination a été évalué en notant l'apparition de la radicule, indicateur du début du processus, ainsi que d'éventuelles anomalies morphologiques (croissance déformée, absence de radicule, décoloration). L'humidité des boîtes de Petri a été maintenue par une humidification tous les 4 jours à partir des différentes solutions.

Tableau 3-9 Composition chimique des solutions A, B, C, D et du contrôle pour les tests de germination

Éléments (mg/L)	Solution A	Solution B	Eau du robinet	Solution C	Solution D
Al	< LQM	0,04	0,11	< LQM	< LQM
As	15,6	36,3	< LQM	15,9	37,2
Co	0,31	0,71	< LQM	< LQM	< LQM
Ni	0,04	0,11	0,02	< LQM	< LQM
Cd	-	-	< LQM	-	-
Ca	40,8	89,1	22,5	< LQM	< LQM
Fe	< LQM	1,01	0,09	< LQM	< LQM
Mg	4,5	8,2	2,76	< LQM	< LQM
Mn	0,02	0,04	0,01	< LQM	< LQM
K	2,0	5,8	0,85	< LQM	< LQM
Si	3,1	3,9	1,94	< LQM	< LQM
Na	9,4	58,6	6,75	9,1	21,6
S	22,6	85,7	16,9	0,03	0,55
SO_4^{2-}	55	155	32	-	-
Cl^-	3,7	9,7	9,1	-	-

Tableau 3-10 pH, Eh et CE des solutions A, B, C et D des tests de germination

	Solution A	Solution B	Eau du robinet	Solution C	Solution D
pH	7,66	7,05	7,03	7,12	7,64
Eh (mV)	485	481	519	561	537
CE (mS/cm)	301	787	163,7	40,4	93,1

3.4.4.2 Test de culture sur substrat standard avec solution de Co

L'impact du Co sur la germination des graines et sur le développement des deux hyperaccumulateurs et de l'espèce témoin sélectionnés a également été étudié. Un essai de culture a été réalisé avec *O. chalcidica, B. emarginata* et *L. perenne* sur un substrat constitué de terreau enrichi en Co à différentes concentrations. Le terreau présentait les propriétés agronomiques suivantes (p/p) : 80 % de MO, 0,25 % d'azote (N), 0,13 % de phosphore (P_2O_5), 0,19 % de potassium (K_2O), une densité apparente de 0,09 g/cm³, et des quantités négligeables de Co ou d'autres métaux traces. Les mesures du pH, Eh et CE sont présentées au Tableau 4-8.

Trois solutions de Co ont été préparées à partir de sulfate de cobalt heptahydraté ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) pour obtenir des concentrations finales de 250, 650 et 1 300 mg/kg dans le substrat (cette dernière correspondant aux niveaux trouvés dans les résidus miniers), en maintenant une capacité au champ de 80 % dès le début. Le dispositif expérimental pour la concentration de 1 300 mg/kg comprenait cinq pots dédiés à *L. perenne* (16 graines par pot), deux bacs pour chacune des deux espèces hyperaccumulatrices, dans lesquels 21 rangées de quatre graines ont été semées, ainsi qu'un bac témoin partagé équitablement entre *O. chalcidica* et *B. emarginata*, arrosé avec de l'eau du robinet. En parallèle, des essais ont été réalisés à des concentrations de 250 et 650 mg/kg de Co, avec quatre pots préparés pour *O. chalcidica* (8 graines/pot) et quatre autres pour *B. emarginata* (8 graines/pot) pour chaque concentration. Enfin, quatre pots témoins pour chaque espèce hyperaccumulatrice, humidifiés avec de l'eau du robinet, ont été mis en place (8 graines/pot). L'expérience a été réalisée à une température constante de 24 °C le jour et 18 °C la nuit avec une photopériode de 16 heures pour favoriser des conditions de croissance optimales.

3.4.4.3 Test de croissance avec ajout d'engrais chimiques

Ces expériences visaient à évaluer le potentiel de croissance des espèces végétales sélectionnées sur les résidus miniers riches en As. Le dispositif expérimental incluait trois traitements : i) l'ajout d'un engrais NPK, ii) l'application de phosphate (P) seul, et iii) d'azote (N) seul. Ces traitements ont été appliqués sur un substrat composé de 30 % (p/p) de résidus miniers, 40 % (p/p) de terreau et 30 % (p/p) de sable. Cette formulation est basée sur une précédente étude menée dans le cadre de l'agromine sur des boues industrielles (Rue, 2017). Les hyperaccumulateurs *O. chalcidica* et *B. emarginata* (8 graines par pot par espèce) ont été testés

aux côtés de l'espèce témoin *L. perenne* (12 graines par pot) dans des pots de 1 L (n = 5 par espèce et par modalité). Un contrôle positif, constitué de 100 % de terreau, a été inclus.

Les solutions ont été préparées comme suit : carbonate d'ammonium ($(NH_4)_2CO_3$), visant une concentration en azote de 100 kg N/ha, un niveau standard pour la végétalisation des sites miniers (Bussière et Guittonny, 2021) ; phosphate de calcium ($Ca_3(PO_4)_2$), avec un ratio molaire P/As cible de 1,5 par rapport à la concentration en As dans le substrat à 30 % de résidus (p/p) ; et une solution NPK incluant du carbonate de potassium (K_2CO_3) et les autres composants cités précédemment. Chaque traitement a été appliqué avec cinq réplicas par espèce, soit un total de 15 pots par traitement. Les conditions de croissance ont été contrôlées, en maintenant le substrat à 60 % de sa capacité au champ, avec une photopériode de 16 heures, une température diurne de 24 °C et une température nocturne de 18 °C. Le suivi hebdomadaire a inclus la mesure de la croissance des plantes (*i.e.* hauteur) et l'évaluation de leur état de santé global. Les substrats ont été analysés avant et après le développement des plantes pour évaluer les modifications de leur composition élémentaire, en particulier en As. L'eau interstitielle prélevée avec des microrhizons (Rhizon MOM 5 cm, Rhizosphere Research Products) a été analysée pour déterminer sa composition chimique et mieux comprendre l'effet des amendements sur la mobilité des métaux/métalloïdes et leur influence sur les plantes.

La capacité de rétention en eau du substrat a été mesurée à l'aide d'une presse à membrane pour définir les niveaux d'arrosage cibles, notamment la capacité au champ (θcc) et le point de flétrissement permanent (θfp), qui déterminent la capacité de rétention en eau disponible du sol. La capacité au champ (θcc), représentant la teneur en eau du sol après drainage gravitaire, a été mesurée à - 0,1 bar, tandis que le point de flétrissement permanent (θfp), indiquant la teneur en eau à laquelle les plantes fanent et ne peuvent plus se rétablir, a été mesuré à -15 bar. Ces paramètres ont servi de base pour optimiser l'irrigation et maintenir la santé des plantes.

3.5 Évaluation de la stabilité des rejets issus des filières de préconcentration

L'évaluation de la stabilité des rejets (*i.e.* rejets initiaux, rejets de préconcentration par flottation) a été réalisée à l'aide de tests statiques de lixiviation en batch (*Toxicity Characteristics Leaching Procedure* - TCLP, *Synthetic Precipitation Leaching Procedure* – SPLP et *Field Leaching Test* – FLT) selon les conditions présentées au Tableau 3-11.

Tableau 3-11 Essais de lixiviation TCLP, FLT et SPLP

Type d'essais	Paramètres opératoires	Objectifs
TCLP (USEPA Method 1311, 1990)	Solution à pH : 2,88 (CH_3COOH) ou 4,93 (CH_3COOH et NaOH) Ratio L/S : 20/kg Durée : 18 h Granulométrie : < 9,5 mm	Déterminer la mobilité des composés organiques et inorganiques dans les conditions des sites d'enfouissement
FLT (USGS, 2005)	Eau déionisée Ratio L/S : 20 L/kg Durée : 5 min Granulométrie : < 2 mm	Prédire ou caractériser le potentiel de rejet de métaux et d'acides provenant d'une grande variété de matériaux géologiques
SPLP (USEPA Method 1312, 1994)	Solution H_2SO_4 et HNO_3 (pH 4,2) Ratio L/S : 20 L/kg Durée : 18 h Granulométrie : < 9,5 mm	Simuler la lixiviation des rejets exposés aux pluies acides

Pour certains rejets (*i.e.* rejets initiaux, rejets de flottation en présence de KAX + $CuSO_4$, rejets de flottation en présence de KAX + Florrea 8920), la mobilité des contaminants a été évalué à l'aide d'un test cinétique (*i.e.* MCA) selon les adaptations réalisées par Villeneuve *et al.* (2009) et Plante *et al.* (2015) au protocole de Cruz *et al.* (2001). Ces essais cinétiques ont été conduits en déposant 67 g de rejets sur un filtre Whatman (porosité : 0,45 µm) dans des Büchners en céramique. Par la suite, 50 mL d'eau déminéralisée ont été ajoutés et laissés en contact des résidus pendant 4 h chaque lundi et jeudi pendant 8 semaines. Après 4 h de contact des rejets avec l'eau déminéralisée, le lixiviat de chaque MCA a été récupéré par filtration sous vide dans l'erlenmeyer prévu à cet effet. Les analyses effectuées sur les lixiviats collectés étaient : le pH, le Eh, la CE et les concentrations en métaux/métalloïdes.

3.6 Méthodes analytiques

Les analyses effectuées dans cette étude ont permis de caractériser les échantillons selon plusieurs paramètres physico-chimiques et minéralogiques, en utilisant des équipements spécialisés et sont présentés dans le Tableau 3-12.

Tableau 3-12 Liste des paramètres mesurés et des équipements pour chaque type d'échantillon

Paramètres mesurés	Équipements	Marques et modèles	Échantillons
pH, POR, CE	Sondes	pH-mètre : Symphony Benctop Multi Parameter Meter Conductivité : VWR® Traceable® pH : Orion™ Green pH Combination ElectrodesOrion™ ORP : VWR® ORP	Substrat de culture Échantillon composite Rejets Échantillon d'intérêt
S/C	Four à induction	Eltra CS2000	Concentrés Rejets
Minéralogie	QEMSCAN MEB Microscope optique DRX	*Externe* Leica DMi8 Bruker D8 advance	Échantillon composite Échantillon d'intérêt
Teneurs en métaux dans les échantillons solides et liquides	ICP-AES ICP-MS FRX	Perkin Elmer 3000DV Agilent 7700x Bruker S2 Ranger	Substrat de culture Échantillon composite Rejets Concentrés Échantillon d'intérêt
Teneurs en anion	Chromatographie ionique	Metrohm	Échantillon d'intérêt
Paramètres agronomiques (CEC, COT, N_{total}, C/N, MO)	Externe	-	Échantillon composite Amendements Substrat de culture
Distribution granulométrique	Tamis Diffraction laser	Malvern Mastersizer 3000	Concentrés Rejets
Groupement fonctionnel	DRIFT	Shimadzu IRTracer-100	Minéraux purs Minéraux conditionnés

3.6.1 Caractérisation minéralogique des rejets miniers

Afin d'observer les échantillons en microscopies optique et électronique, des sections polies ont été préparées à partir des trois composites selon la méthode développée à l'UQAT (Bouzahzah, 2015). Ces sections polies ont été réalisées afin d'avoir un aperçu de la surface de

certains minéraux et d'identifier la présence ou non d'une couche d'oxydation (« coating ») à l'aide d'un microscope optique automatisé Leica DMi8.

Pour identifier les principales espèces minérales présentes dans les rejets miniers, une analyse minéralogique automatisée (ARTMin-II) a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (SEM - Zeiss EVO-MA15 HD 2013) par IOS Services Géoscientifiques Inc. Cette technologie consiste à acquérir des cartes chimiques de l'échantillon afin de reconstruire une carte des phases minérales. Contrairement à QEMSCAN®, tout en opérant à une vitesse similaire, la méthode ARTMin-II effectue une analyse chimique complète pour chaque particule identifiée, incluant certains éléments traces. Cela permet une classification plus précise des phases présentant des caractéristiques chimiques similaires. De plus, une caractérisation QEMSCAN® a été réalisée par XPS Industry Relevant Solutions afin d'obtenir des données sur la distribution granulométrique et sur la forme des particules, ainsi que des informations quantitatives sur les associations minérales.

La composition minéralogique a été examinée par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance équipé d'une source de rayonnement Cu Kα. Les espèces minérales ont été identifiées à l'aide du logiciel DiffracPlus EVA (v.9.0, 2003), et l'abondance relative de chaque phase minérale a été quantifiée par affinement Rietveld avec le logiciel TOPAS (v.2.2). La précision absolue de cette méthode de quantification a été estimée entre ± 0,5 % et ± 1 %. Une analyse par diffraction des rayons X à haute résolution (pDRX) a été effectuée par le Canadian Light Source (synchrotron) pour mieux caractériser les phases minérales fortement altérées et hydratées et valider la présence ou l'absence d'érythrite-annabergite, de cobaltite et de skuttérudite. Toutefois, il convient de noter que les méthodes QEMSCAN® et DRX présentent certaines limites, notamment en ce qui concerne la détection et la quantification des phases amorphes, qui peuvent être sous-estimées ou non identifiées dans les échantillons analysés.

3.6.2 Caractérisation physico-chimique des rejets

La distribution de la taille des particules a été mesurée à l'aide d'un granulomètre laser (Malvern Mastersizer 3000). Les résultats obtenus ont permis : i) de tracer la courbe granulométrique présentant le pourcentage de particules passantes en fonction de la taille des particules et ii) de calculer le coefficient d'uniformité (C_u) (Équation 3-3).

$$C_U = \frac{D_{60}}{D_{10}} \qquad \text{(Équation 3-3)}$$

où D_{10} et D_{60} sont les diamètres effectifs (en µm) des particules qui correspondent à 10 % et 60 % de passant, respectivement.

La densité relative des grains (G_S) des échantillons a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre à hélium (Quantachrome Ultrapyc 1200e). Le pH, l'Eh et la CE ont été mesurés sur un mélange solide/liquide de ratio 1/10 (p/v) (APHA 4500-H+, 2580 ORP, 2510 conductivity) (Tableau 3-12). Les teneurs totales en carbone et en soufre ont été déterminées par combustion dans un four à induction couplé à un analyseur infrarouge (Eltra CS2000) selon la méthode MA. 310–CS 1.0 (CEAEQ, 2013).

Les mesures de macroporosité et de masse volumique des mélanges résidus/amendements ont été réalisées à l'aide d'un dessiccateur (pour l'étape de saturation), d'une table à tension (Eijkelkamp sandbox, Agrisearch Equipment) et d'un four Binder série ED400 (pour l'étape de séchage). La procédure impliquait la préparation de 12 cylindres composés des substrats, placés sous vide pendant 48 heures dans un dessiccateur rempli d'eau du robinet pour atteindre leur poids saturé. À t = 48 heures, les cylindres ont été pesés (1), puis placés sur un lit de sable dans une table à tension sous une pression de 10 kPa pendant 48 heures. À t = 96 heures, les cylindres ont été pesés à nouveau (2), avant d'être séchés dans un four à 105 °C pendant 48 heures (3). Afin de comparer l'évolution des propriétés physiques du substrat entre une approche volumique et une approche massique, des substrats ont été préparés selon ces deux méthodes. Cette comparaison a permis d'évaluer l'impact de la méthode de formulation sur des paramètres clés tels que la densité apparente et la macroporosité.

La composition chimique des résidus miniers a été déterminée : i) sur l'échantillon composite entier et ii) sur différentes fractions granulométriques (> 53 µm ; 20-53 µm ; < 20 µm) pour mieux comprendre et connaître la distribution des métaux/métalloïdes en fonction de la taille des particules (granulochimie). Les teneurs en éléments métalliques et métalloïdes ont été mesurées par spectroscopie d'émission atomique à plasma induit (ICP-AES, Agilent 7700x) après digestion acide (HNO_3/$HClO_4$/HF/HCl) ou par spectroscopie de fluorescence des rayons X (FRX, Bruker S2 Ranger). La méthode FRX a été choisie pour sa rapidité et son efficacité dans la quantification des éléments majeurs, tandis que des analyses complémentaires par ICP-AES ou ICP-MS ont été réalisées sur des échantillons sélectionnés pour garantir l'exactitude des résultats dans le cadre d'un processus de contrôle qualité. Le potentiel d'acidité, PA (kg $CaCO_3$/t), le potentiel de neutralisation, PN (kg $CaCO_3$/t) et le potentiel net de neutralisation, PNN (kg $CaCO_3$/t) peuvent être déterminés à partir des teneurs massiques en S et C obtenues en suivant les Équations 3-4 à 3-6.

$$PA = \%\ S_{total} \times 31{,}25 \text{ kg } CaCO_3/t \qquad \text{(Équation 3-4)}$$

$$PN = \%\ C \times 83{,}3 \text{ kg } CaCO_3/t \qquad \text{(Équation 3-5)}$$

$$PNN = PN - PA \qquad \text{(Équation 3-6)}$$

Deux critères, PNN et PN/PA, sont appliqués pour évaluer le potentiel de génération acide des rejets miniers. Selon les critères définis par Miller *et al.* (1991), si PNN < - 20 kg $CaCO_3$ /t, le matériau est considéré comme potentiellement générateur d'acide tandis que si PNN ≥ 20 kg $CaCO_3$ /t, le matériel est considéré comme non potentiellement générateur d'acide. Lorsque - 20 kg < PNN < 20 kg $CaCO_3$ /t, le potentiel de génération d'acide est incertain. Si PN/PA < 1, le rejet est considéré comme générateur d'acide, tandis qu'un rapport PN/PA supérieur à 2,5 indique que le rejet est non générateur d'acide (Adam *et al.*, 1997). Lorsque le rapport est entre 1 < PN/PA < 2,5, nous sommes dans la zone d'incertitude.

Par ailleurs, certains échantillons ont été envoyés à des laboratoires externes pour valider les valeurs mesurées et assurer la fiabilité et la reproductibilité des données obtenues. Une analyse de certains paramètres agronomiques (CEC, carbone total, azote total, carbone organique total

(COT)) et d'autres éléments nutritifs majeurs (P et K) a également été réalisée par un laboratoire externe (Lakehead University Environmental Laboratory) dans le but de définir l'état initial du système et d'identifier les paramètres pouvant être limitant pour la mise en place des cultures (méthodes utilisées : https://www.lakeheadu.ca/centre/lucas/laboratories/luel/services).

3.6.3 Détermination de la mobilité du Co et de l'As dans les rejets miniers

La spéciation du Co et de l'As présents dans les résidus miniers a été évaluée à l'aide d'une procédure d'extraction sélective non séquentielle (en parallèle) afin de déterminer la répartition des ETM dans les différentes phases solides constitutives du matériau à l'étude et des différents substrats (Rakotonimaro *et al.*, 2021). L'extraction non-séquentielle a pour but d'éviter le biais de l'extraction séquentielle conventionnelle lié à la ré-adsorption de l'As sur les solides chargés positivement dans des conditions acides après les étapes de dissolution oxydative et réductrice des minéraux porteurs d'As (Jang *et al.,* 2005 ; Kim *et al.*, 2015). Quatre extractions différentes ont été effectuées en mode parallèle (un nouvel échantillon de rejet solide pour chaque étape) sur les rejets initiaux comme suit :

- Extraction 1 - ciblant la fraction échangeable facilement accessible : acétate d'ammonium 1 M ($CH_3CO_2NH_4$) avec un ratio solide/liquide de 1/60 (Turunen *et al.*, 2016).
- Extraction 2 - ciblant les fractions adsorbées sur les oxydes et hydroxydes amorphes ou mal cristallisés : oxalate d'ammonium 0,2 M ($(NH_4)_2C_2O_4$) avec un ratio solide/liquide de 1/100 (Turunen *et al.*, 2016).
- Extraction 3 - ciblant les fractions adsorbées sur les oxydes et hydroxydes cristallins : oxalate d'ammonium 0,2 M ($(NH_4)_2C_2O_4$) + acide ascorbique 0,1 M ($C_6H_8O_6$) avec un ratio solide/liquide de 1/25 (Ma *et al.*, 2019 ; Wenzel *et al.*, 2001).
- Extraction 4 - ciblant également les fractions associées aux oxydes et hydroxydes cristallins : oxalate d'ammonium 0,2 M ($(NH_4)_2C_2O_4$) + acide oxalique 0,17 M ($C_2H_2O_4$) avec un ratio solide/liquide de 1/25 (Ma *et al.*, 2019).

Des extractions au $CaCl_2$ (0,1 M) avec un ratio S/L de 1/4, ont également été réalisées à 25 ºC pendant 120 minutes afin de déterminer la fraction phytodisponible (Degryse *et al.*, 2003 ; Houba *et al.*, 2000 ; Pueyo *et al.*, 2004).

3.6.4 Caractérisation des échantillons d'eau interstitielle et de lixiviat

Le pH, le potentiel redox (Eh) et la conductivité électrique (CE) du substrat ont été mesurés à l'aide d'un pH-mètre sympHony B30PCI et d'un conductimètre Traceable 4360. Les teneurs en éléments métalliques et métalloïdes ont été mesurées par spectroscopie d'émission atomique à plasma induit (ICP-AES, Agilent 7700x). Les teneurs en anions ont été mesurées par chromatographie ionique (Metrohm). La spéciation de l'As dans l'eau interstitielle des résidus a été déterminée à l'aide de cartouches d'échange cationique et anionique fortes (SCX et SAX, Bond Elut, Agilent Technologies) (Watts *et al.*, 2010). La séparation a été réalisée en faisant passer un échantillon de 30 mL prélevé dans une seringue en plastique à travers un filtre à membrane de 0,45 µm dans une cartouche SCX connectée en série à une cartouche SAX. Le DMA(V) a été retenu sur la cartouche SCX, tandis que le MMA(V) et l'As(V) ont été retenus sur la cartouche SAX, et l'As(III) n'a pas été retenu et a été recueilli dans l'effluent. Les cartouches SAX et SCX ont été détachées et stockées dans des sachets plastiques scellés individuels. Avant l'analyse par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-AES Agilent 7700), les différentes espèces fixées sur chaque cartouche ont été éluées ; le DMA(V) a été élué avec 5 mL d'acide nitrique 1 M et 5 mL d'acide acétique 80 mM pour le MMA(V), suivi de 5 mL d'acide nitrique 1 M pour l'As(V) (Rakotonimaro *et al.*, 2019 ; Watts *et al.*, 2010).

3.6.5 Détermination de la teneur résiduelle en collecteur par UV-visible

La concentration résiduelle du collecteur a été déterminée en appliquant la loi de Beer-Lambert décrite à l'Équation 3-7.

$$A = Ce \times \varepsilon \times L \qquad \text{(Équation 3-7)}$$

où A représente l'absorbance (UA), Ce la concentration à l'équilibre du collecteur (mol/L), ε le coefficient d'extinction molaire (L/mol/cm), et L la longueur du trajet optique (1 cm).

Les spectres UV-Vis ont été tracés en portant l'absorbance (UA) en fonction de la longueur d'onde (nm) dans la plage de 190 à 800 nm. Pour KAX, le pic d'absorbance est connu à 301 nm, avec un coefficient d'extinction molaire ε = 17 660 L/mol/cm (Kongolo, 1991). Le coefficient d'extinction molaire réel a été déterminé à partir de la pente de la courbe d'étalonnage obtenue en traçant l'absorbance à 301 nm en fonction des concentrations de KAX présentes dans des solutions standards préparées en laboratoire. Le coefficient calculé a ensuite été comparé à la valeur connue pour le xanthate et a permis d'évaluer la pureté du collecteur utilisé. Pour les autres collecteurs, la même méthodologie a été appliquée ; cependant, les coefficients d'extinction molaire déterminés n'ont pas pu être comparés, car les valeurs correspondantes ne figuraient pas dans la littérature. De plus, certains collecteurs utilisés sont des mélanges (solutions dont la composition est parfois mal décrite, contrairement à des solides comme le MBT). Du méthanol a également été ajouté en faible quantité pour rendre le mélange collecteur/eau miscible (dans le cas du MBT), ce qui pourrait influencer les capacités d'adsorption et l'efficacité des collecteurs.

CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Caractérisation physico-chimique et minéralogique des résidus miniers

À la suite d'une caractérisation physico-chimique préliminaire des résidus miniers prélevés sur les sites A, B et C, il a été décidé de poursuivre les essais de préconcentration par les filières minéralurgique et d'agromine sur les rejets provenant du site A seulement. De ce fait, seules les caractérisations physico-chimiques et minéralogiques des résidus miniers provenant du site A sont présentées respectivement dans le Tableau 4-1 et les Figures 4-1 à 4-4.

4.1.1 Caractérisation physique et chimique des résidus miniers

La distribution granulométrique montre un D_{80} de 55 µm, un D_{60} de 28 µm et un D_{10} de 3,7 µm, indiquant un matériau assez fin. Le coefficient d'uniformité (Cu = 7,6) révèle une granulométrie non uniforme. La composition chimique (Tableau 4-1) indique que les résidus sont principalement composés de Si (27,9 % - p/p), suivi de l'Al (7,45 %), du Fe (4,76 %), du Ca (2,27 %), du Mg (2,25 %) et dans une moindre mesure du S (0,11 %), ce qui est cohérent avec les résultats du pDRX (Figure 4-2).

Tableau 4-1 Principales caractéristiques physiques et chimiques des résidus miniers à l'étude

Éléments	**Résidus miniers**	**> 53 µm**	**20–53 µm**	**< 20 µm**
Masse (%)	100	11	32	57
Éléments majeurs (% masse)				
Al	7,5 ± 0,4	7,1	6,8	7,5
Ca	2,3 ± 0,07	1,	2,1	2,6
Fe	4,8 ± 0,4	4,0	4,1	6,2
Si	27,9 ± 0,7	-	-	-
Mg	2,2 ± 0,2	1,9	2,0	2,8
S	0,1 ± 0,02			
C	0,7 ± 0,03			
Éléments mineurs (mg/kg)				
As	5 245 ± 70	3 247	3 588	5 309
Co	1 310 ± 20	1 503	1 156	1 270
Ni	943 ± 2	1 030	684	891
Zn	298 ± 3	255	206	403

Les résidus miniers âgés contiennent initialement 1 310, 943 et 5 245 mg/kg de Co, de Ni et d'As, respectivement. La composition chimique des différentes fractions granulométriques montre une concentration deux fois plus élevée d'As dans la fraction fine (< 20 µm) que dans les fractions grossières (5 309 vs 3 247-3 588 mg/kg), alors que le Co et le Ni sont plus uniformément répartis entre les différentes tailles de particules, avec une concentration légèrement plus élevée dans la fraction grossière (> 53 µm). Les concentrations des éléments majeurs présents dans les différentes fractions sont relativement similaires. Toutefois, le Fe semble plus abondant dans la fraction la plus fine, ce qui concorde avec son association à l'As (Section 4.1.2). Les résultats de détermination du potentiel de génération d'acide des résidus miniers ont montré que le PN (59,1 kg $CaCO_3$/t) était plus élevé que le PA (3,75 kg $CaCO_3$/t), conduisant à une valeur de PNN de 55,4 kg $CaCO_3$/t et un rapport PN/PA de 15,8 ; classant les rejets miniers à l'étude dans la zone non-génératrice d'acide (Adam *et al.*, 1997).

4.1.2 Caractérisation minéralogique

La caractérisation minéralogique réalisée par MEB-EDS montre que les résidus sont principalement composés de minéraux silicatés (89 %), comprenant l'albite ($NaAlSi_3O_8$, 48,3 %), le clinochlore ($(Mg,Fe^{++})_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$, 23,4 %), le quartz ($SiO_2$, 17,7 %), et la muscovite ($KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, 4,65 %) (Figure 4-1a). Les minéraux carbonatés incluent la calcite (0,93 %) et la dolomite (1,80 %), tandis que les minéraux sulfurés (0,46 %), comprenant la chalcopyrite ($CuFeS_2$, 0,42 %), la pyrite (FeS_2, 0,02 %), l'arsénopyrite (FeAsS, 0,01 %), et la cobaltite (CoAsS, 0,01 %) ont été détectés en faibles quantités, ce qui est cohérent avec les faibles teneurs en C et en S mesurées.

Les espèces contenant As-Co-Ni (0,9 %) sont pour la plupart altérées, avec certains mélanges assez difficiles à identifier, tandis que les grains anhydres semblent piégés dans les phases d'altération (Figure 4-3). Les minéraux contenant As-Co les plus abondants identifiés étaient la solution solide érythrite-annabergite ($(Co,Ni)_3(AsO_4)_2{\cdot}8H_2O$) selon la proportion de Co et de Ni, et, dans une moindre mesure la safflorite ($(Co,Fe)As_2$), la skuttérudite ($(Co,Ni)As_{3-x}$) et la cobaltite (CoAsS) (Figure 4-1b). Cependant, puisque les principales espèces (érythrite-annabergite) contiennent théoriquement 24 % d'eau (H_2O) et que les analyses sont normalisées sans cette hydratation, une confirmation n'est pas possible. La deuxième phase significative contenant de l'As était un oxyde Fe-As complexe (ou un arséniate) avec contaminants multiples (*i.e.* Co, Ni, Al, Mg, Si, Ca, Zn), suivie par l'arsénopyrite (FeAsS).

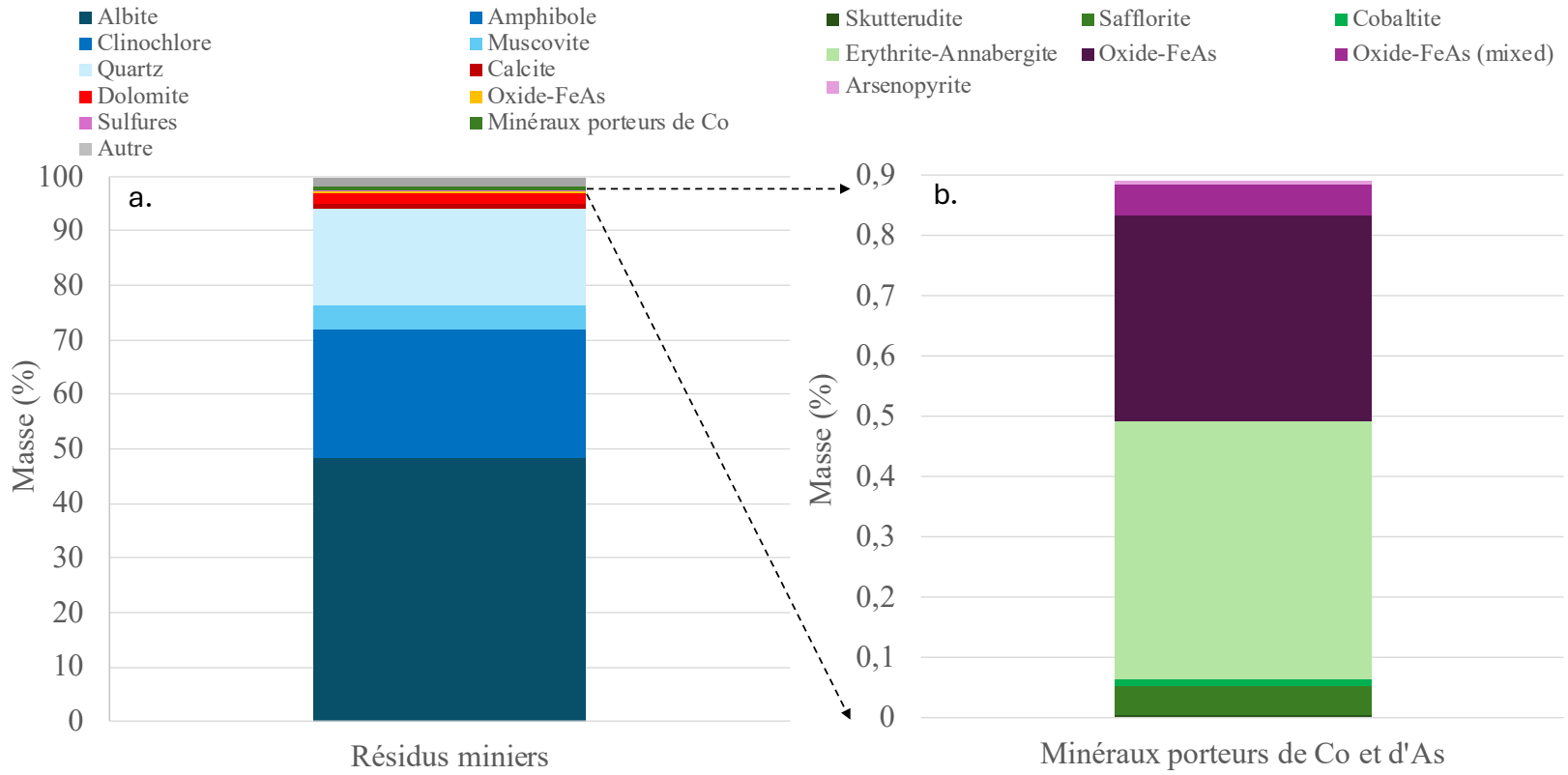


Figure 4-1 Composition minéralogique modale du rejet au complet (a.) et distribution des minéraux porteurs de As-Co (b.)

Les phases secondaires, principalement composées de Fe, As, O et d'autres éléments traces (*i.e.* Al, Si, Mg, Ca), ont formé divers groupes qui ne correspondent à aucune espèce minérale déterminée par l'Association Minéralogique Internationale (IMA) en fonction de leur stœchiométrie. La phase appelée "Érythrite-Annabergite" n'est pas stœchiométrique, mais l'analyse chimique moyenne obtenue lors de l'analyse automatisée s'approche de la formule théorique de la solution solide de ces espèces. Le terme générique "Oxyde FeAs" a été sélectionné pour les grains principalement composés de Fe et d'O et ayant des teneurs plus faibles en As, Ni, Co et autres éléments. Ces grains semblent provenir de l'altération de grains arséniés dans des environnements secondaires. L'analyse pDRX a confirmé la présence d'érythrite (Figure 4-2), tandis que la cobaltite, la safflorite et la skuttérudite n'ont pas été détectées, à cause de leur potentielle présence à des concentrations inférieures à la limite de détection (0,1 à 1 % en masse, selon la phase et la matrice de l'échantillon).

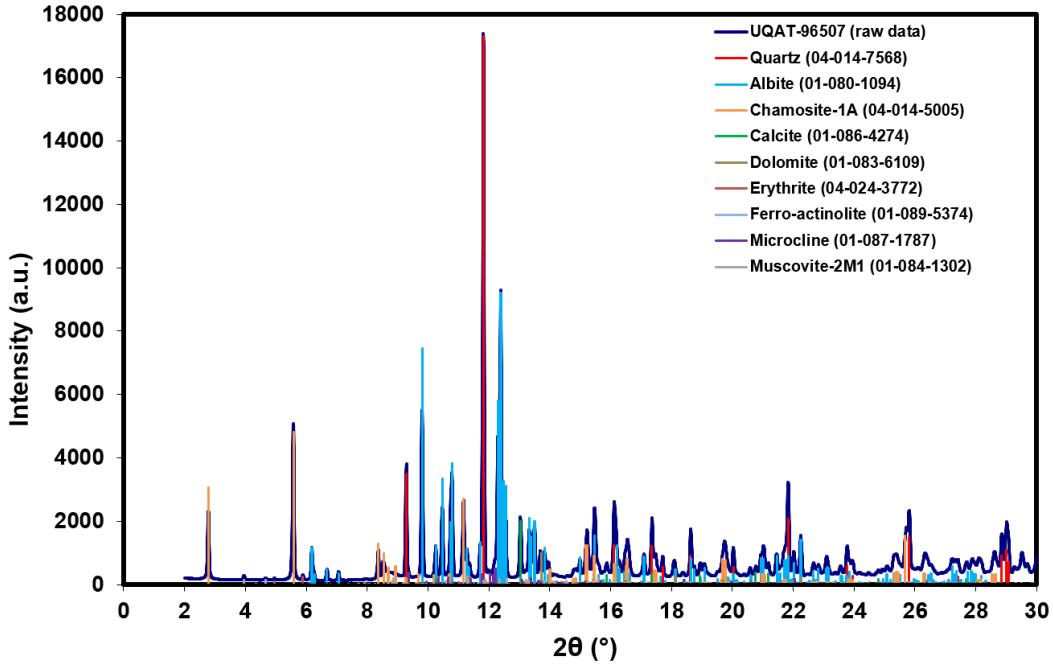


Figure 4-2 Identification des phases minéralogiques présentes dans les rejets miniers par pDRX

Les analyses QEMSCAN (Figure 4-3) et Art-MinII (Figure 4-4) ont donc permis de mieux définir la composition chimique des minéraux porteurs d'As et de Co et d'évaluer leur degré de libération. Dans les données de libération, les minéraux libérés font référence à des particules composées de plus de 95 % du minéral d'intérêt, tandis que les minéraux binaires font référence à des particules composées de plus de 95 % du minéral d'intérêt et de minéraux associés (*i.e.* silicates, carbonates, sulfures de Fe). Puisque les minéraux porteurs de Co, d'As et de Ni ont des compositions chimiques très variables, résultant de l'altération et du mélange des phases, une caractérisation grain à grain a été réalisée en utilisant la méthode ArtMin-II sur des particules de densité équivalente aux oxydes Fe-As.

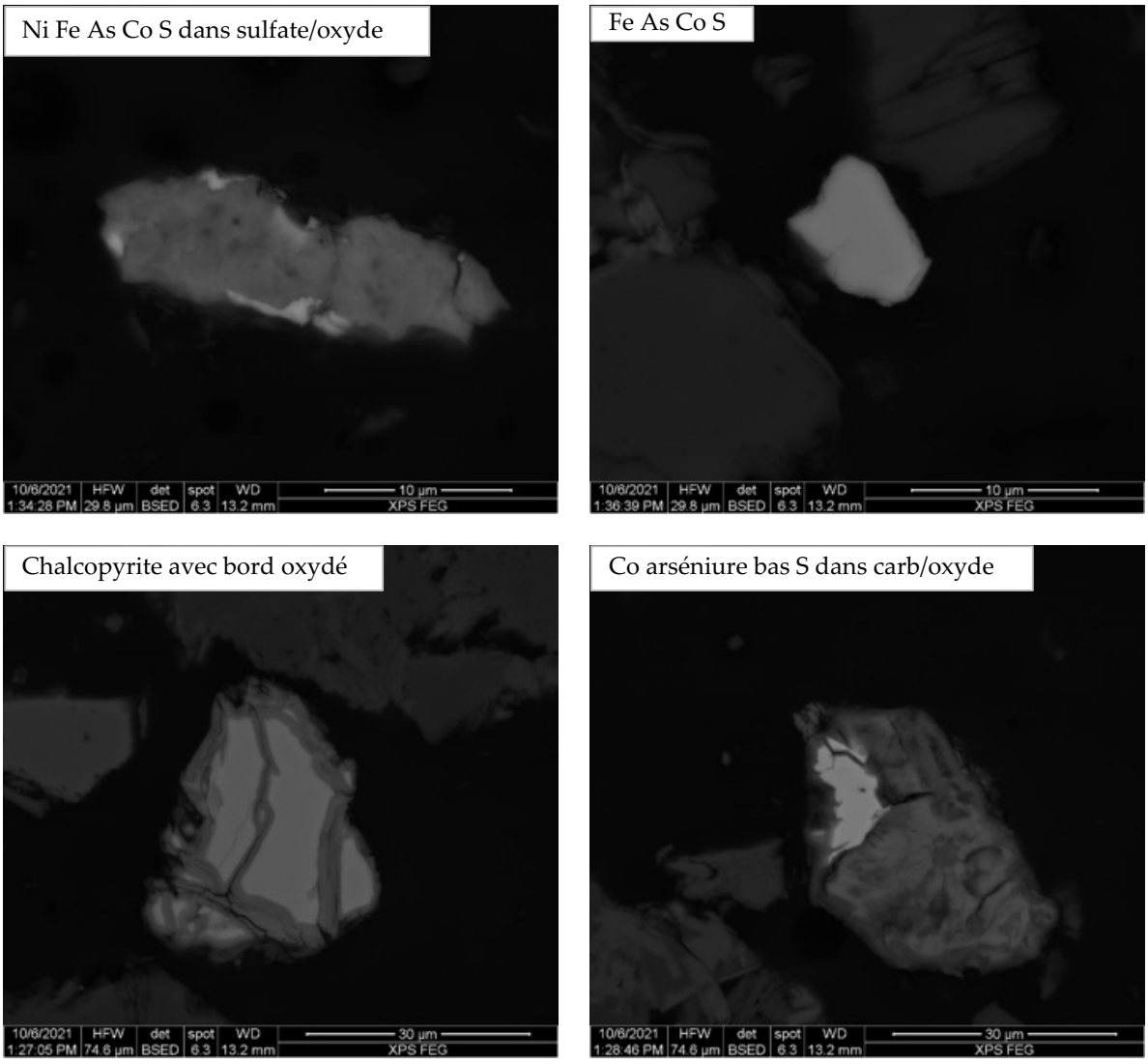


Figure 4-3 Images MEB montrant des minéraux porteurs de Co et d'As avec leur degré de libération et leurs associations ainsi que leur altération

Les observations au MEB ont permis de classer en deux groupes les minéraux porteurs de Co et d'As (Figure 4-3), de textures différentes : i) minéraux porteurs d'As et de Co libérés et ii) minéraux porteurs d'As et de Co faiblement à modérément libérés, associés à des silicates, des carbonates ou à des minéraux sulfurés. Bien que cette caractérisation ait permis de mieux comprendre les produits d'altération résultant de la précipitation de minéraux secondaires et la large gamme de compositions chimiques, elle a également confirmé la complexité des phases à classifier (Figure 4-3). En termes de libération minérale et d'association minéralogique, les minéraux libérés porteurs de Co et d'As représentent environ 41 %, tandis que l'association binaire avec les silicates et les carbonates représente environ 50 et 8,8 %, respectivement (Figure 4-4).

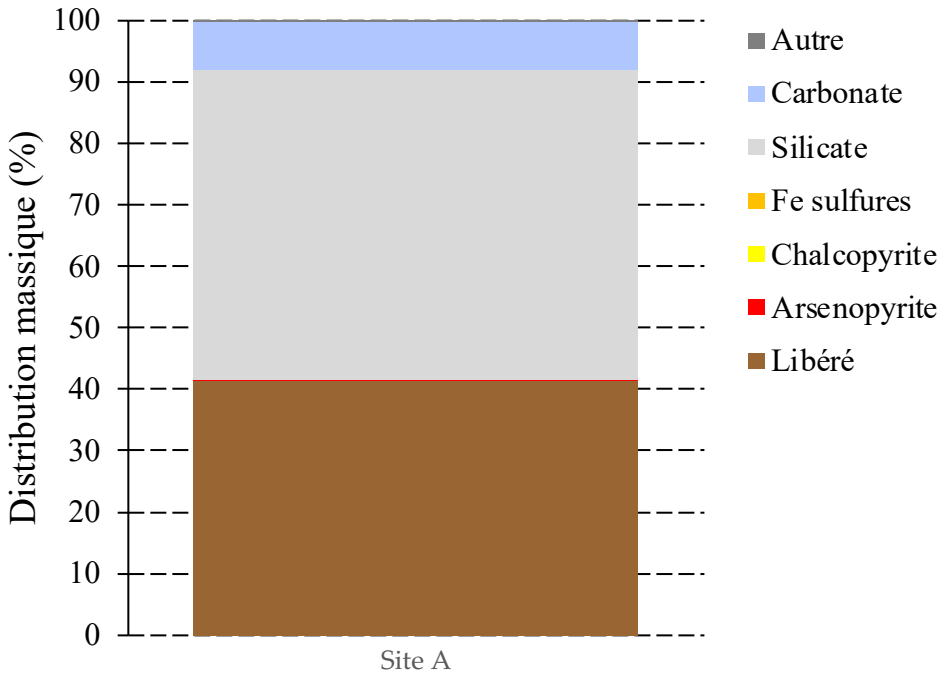


Figure 4-4 Libération et association des minéraux porteurs de Co présents dans les résidus miniers d'après l'analyse QEMSCAN®

En résumé, les espèces contenant de l'As, du Co et du Ni sont pour la plupart fortement altérées et représentent des mélanges, tandis que les grains anhydres semblent piégés dans les phases d'altération. Cette complexité minéralogique démontre la difficulté à revaloriser le site par un simple traitement minéralurgique. Plusieurs défis sont attendus, liés à la taille des particules

(*e.g.* abondance de fines), à l'altération (*e.g.* présence d'une couche de passivation sur les minéraux d'intérêt) et à la minéralogie complexe (*e.g.* présence de minéraux secondaires avec une structure complexe), qui peuvent affecter l'efficacité des techniques conventionnellement utilisées pour la préconcentration des minéraux cibles porteurs d'As et de Co.

4.2 Performances de la filière métallurgique pour la préconcentration des minéraux d'intérêt à partir des résidus miniers âgés

Différentes conditions ont été testées en vue de récupérer efficacement les minéraux porteurs de Co et d'As à partir des résidus miniers en utilisant la séparation gravimétrique (*i.e.* concentrateur Knelson et table Mozley) en combinaison ou non avec la flottation.

4.2.1 Performances des procédés de séparation gravimétrique

Les essais de préconcentration ont principalement porté sur l'évaluation de l'effet de la force centrifuge (de 60 à 120 g) sur la récupération sélective et efficace des minéraux porteurs de Co et d'As (Tableau 4-2), tandis que d'autres paramètres opérationnels (*e.g.* débit, lit de fluidisation, fraction granulométrique) ont été fixés en se basant sur la littérature et l'expérience de l'équipe technique (*i.e.* changement de coloration du concentré obtenu). Les résultats ont montré qu'une augmentation de la force centrifuge de 60 à 90 g a entraîné une augmentation de la récupération des minéraux porteurs de Co et d'As ainsi que des teneurs en Co et As mesurées dans le concentré, tandis qu'une augmentation à 120 g a légèrement diminué les performances du procédé en termes d'efficacité de récupération et de sélectivité (*i.e.* teneurs en Co et As plus faibles dans le concentré). Des études antérieures ont démontré que l'augmentation de la force centrifuge influençait positivement la récupération des minéraux ciblés (*e.g.* magnétite libérée, minéraux porteurs des éléments du groupe du platine (PGE), minéraux aurifères), tout en améliorant la teneur du concentré, en fonction de la composition de l'échantillon (Frigger *et al.*, 2024 ; Marion *et al.*, 2019). Cependant, Marion *et al.* (2019) ont montré qu'une augmentation de cette force au-delà d'un certain point (70-90 g) favorise un processus non sélectif, nuisant à la fois à la récupération et à la qualité du concentré.

Les essais de séparation gravimétrique effectués à 90 g (identifiée comme la force centrifuge la plus performante) ont montré que la récupération cumulative maximale de Co sur quatre cycles atteint 22,1 %, avec une teneur moyenne en Co de 0,22 %. Une récupération cumulative de 29,9 % a été observée pour l'As dans des conditions similaires avec une concentration moyenne

de 0,95 %. Cela représente une performance satisfaisante en comparaison aux efficacités maximales de 40 à 50 % rapportées dans des études antérieures effectuées sur des matériaux fins (< 50 µm) pour préconcentrer des minéraux porteurs d'éléments de terres rares (ETR), de la magnétite libérée ou du charbon fin à partir de résidus miniers ou de mélanges de minéraux (Abaka-Wood *et al.*, 2019 ; Marion *et al.*, 2019 ; Sabah et Koltkah, 2014).

Des tests supplémentaires réalisés avec une table Mozley, sur le concentré du Knelson, ont révélé une récupération de 73,0 et 58,3 % des minéraux porteurs de l'As et du Co respectivement, avec des concentrations élevées (37,8 % pour As et 5,78 % pour Co) dans le concentré, respectivement. Ces résultats ont mis en évidence le potentiel de la table Mozley pour concentrer efficacement et sélectivement les particules porteuses d'As et de Co à partir du concentré de Knelson. Cependant, elle s'est avérée moins efficace pour la préconcentration des minéraux d'intérêt directement à partir des résidus miniers (< 10 % de récupération de l'As et du Co). Malgré leur efficacité à préconcentrer les minéraux porteurs d'As et de Co (facteur de concentration de x2,5 à 24,8 pour le Co et de x3,3 à 38 pour l'As), les faibles récupérations (4,2–8,3 % pour le Co et 7,3–13,3 % pour l'As) limitent l'application de la séparation gravimétrique pour la préconcentration des minéraux porteurs de Co et d'As présents dans les rejets à l'étude.

Tableau 4-2 Performances du concentrateur Knelson et de la table Mozley, seuls ou en combinaison, pour la préconcentration des minéraux porteurs de Co et d'As ($[Co]_i$ = 0,13 % et $[As]_i$ = 0,52 %)

	Co		**As**	
	Récupération (%)	**Teneur dans concentré (%)**	**Récupération (%)**	**Teneur dans concentré (%)**
Concentrateur Knelson				
60 g	8,40	0,34	11,0	1,56
90 g (cumulé après 4 cycles)	8,30 (22,1)	0,33 (0,22)	13,3 (29,9)	1,74 (0,95)
120 g	7,10	0,30	11,2	1,56
Table Mozley				
Rejets miniers	5,40	2,93	9,50	18,4
Concentré de Knelson (Total = Knelson + Mozley)	58,3 (4,2)	5,78 (3,22)	73,0 (7,3)	37,8 (19,8)

Une expérience de flottation (KAX + Florrea 8920) effectuée sur le rejet d'un essai réalisé en amont à l'aide du concentrateur Knelson®, a révélé une absence de concentration des minéraux d'intérêt (*i.e.* teneurs dans le concentré semblables à celles de l'alimentation) (Figure 4-5).

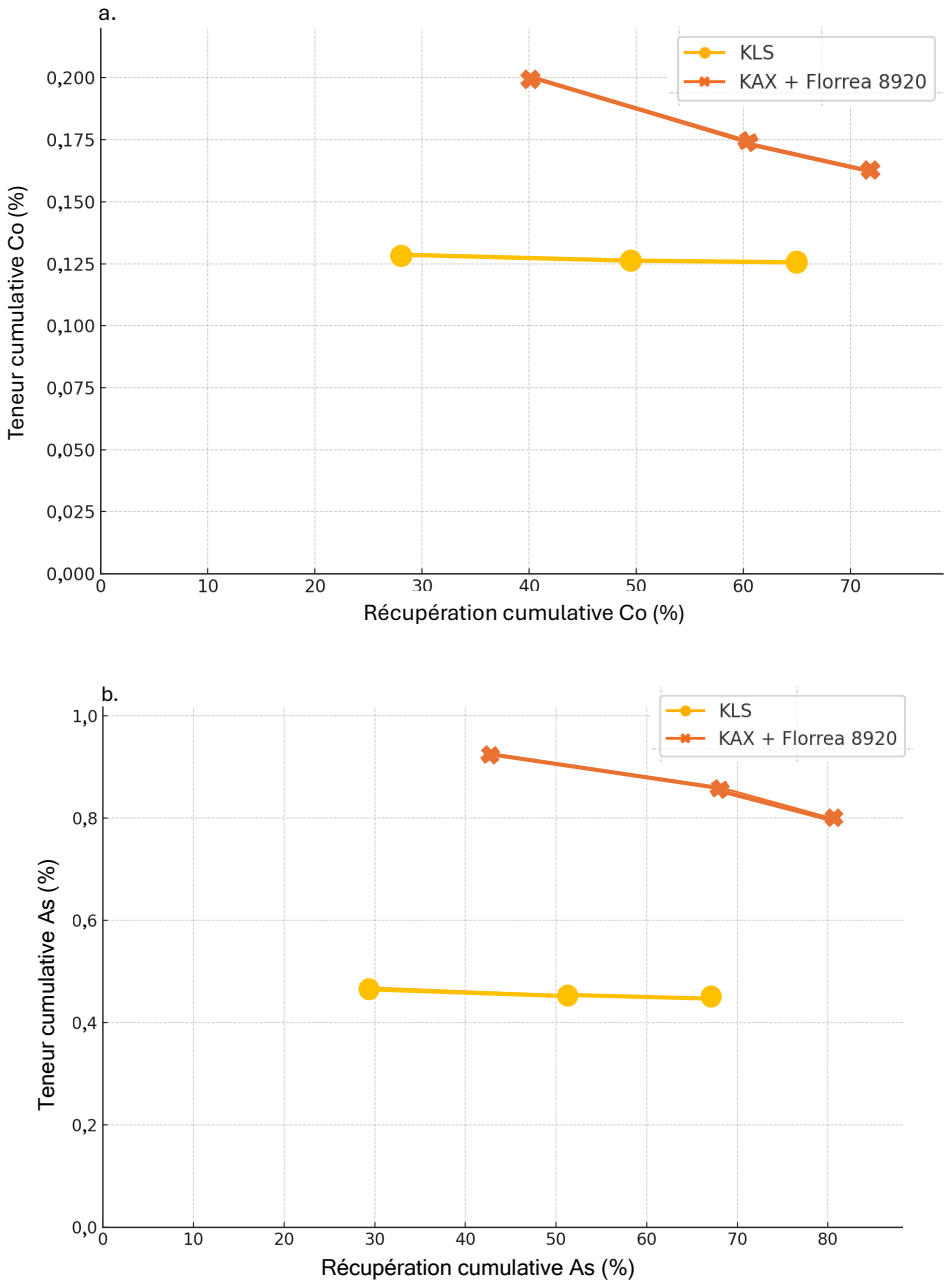


Figure 4-5 Courbes de récupération-teneur pour le Co (a.) et l'As (b.) pour la flottation effectuée sur l'ensemble des résidus (rouge) et sur le rejet d'un essai Knelson (orange) avec KAX + Florrea 8920

Ce résultat met en évidence le manque de préconcentration effective à partir du rejet de Knelson, tout en soulignant l'influence prépondérante des phénomènes d'entraînement sur la récupération. De plus, cela suggère que la majorité des minéraux ayant un potentiel de préconcentration, notamment ceux bien libérés et dont les surfaces sont réactives à la flottation (*i.e.* aux collecteurs), ont déjà été efficacement récupérés lors de l'étape de séparation gravimétrique en amont.

4.2.2 Performances de la flottation

4.2.2.1 Effet de la nature et du dosage des collecteurs

L'effet de la nature et du dosage des collecteurs sur les performances de la flottation pour préconcentrer les minéraux porteurs de Co et d'As a été évalué en utilisant différents collecteurs, tels que les xanthates, les dithiophosphates, les thionocarbamates (sulfures de Co) et les hydroxamates (oxydes de Co). Les résultats ont montré que le potassium amyl xanthate (KAX) et l'hydroxamate (Florrea 8920 - acide benzo hydroxamique) sont plus efficaces que les autres collecteurs aussi bien à pH naturel (pH~8) qu'alcalin (pH~10) pour ces résidus (Figure 4-6). En effet, des récupérations très faibles (< 25 %) et un enrichissement modeste (facteurs de concentration < 1,1 pour le Co et < 1,4 pour l'As) ont été obtenus avec les dithiophosphates (Aero 3477), les dithiocarbamates (Aero 3894), ou leurs mélanges avec le KAX. En revanche, les facteurs de concentration pour le Co ont varié de x1,2 à x2,5 avec des récupérations allant de 20 à 70 %, tandis que les facteurs de concentration pour l'As vont de x1,2 à x3,0 avec des récupérations de 25 à 80 % lorsque le KAX ou l'hydroxamate sont utilisés.

La faible performance des collecteurs alternatifs (*i.e.* dithiophosphates, dithiocarbamates) peut être expliquée par leur structure chimique et leurs groupes fonctionnels, conduisant à une sélectivité moindre (*e.g.* dithiocarbamates) ou à une capacité réduite à se fixer sur les surfaces minérales (*e.g.* dithiophosphates) comparativement aux xanthates. Des études antérieures ont montré que l'azote, moins électronégatif que l'oxygène, possède néanmoins une plus grande tendance à céder des électrons, rendant les dithiocarbamates plus puissants mais moins sélectifs que les xanthates (Lotter et Bradshaw, 2010). Pour les dithiophosphates, qui sont exclusivement des collecteurs de sulfures, la présence de minéraux sulfurés partiellement oxydés, de sulfosels ou l'association/inclusion des sulfures de Co avec les silicates, ainsi que leur faible capacité à

se fixer aux surfaces minérales, pourraient expliquer les faibles performances de flottation observées (Lotter et Bradshaw, 2010).

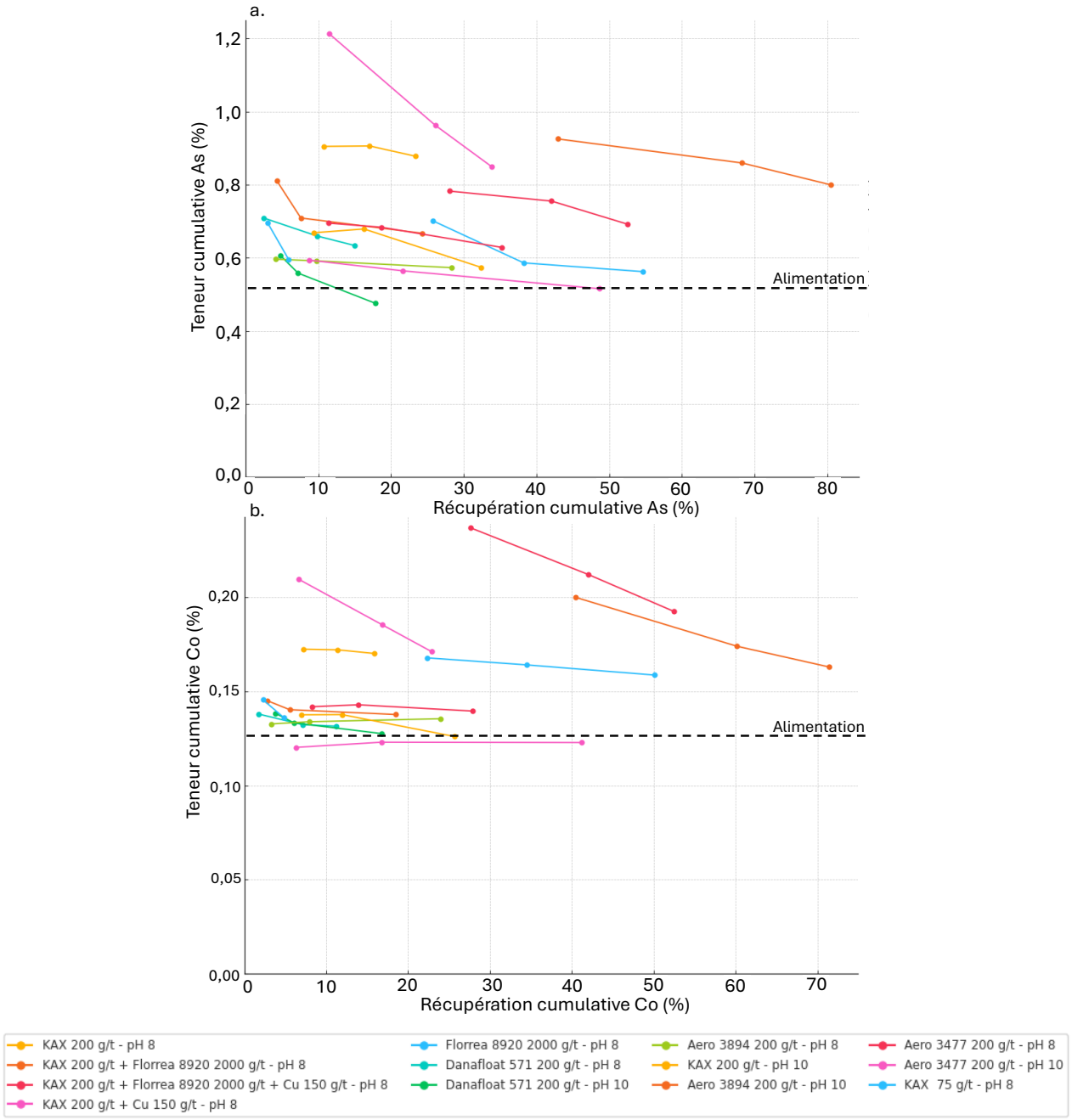


Figure 4-6 Analyse comparative du type et du dosage de collecteurs sur les performances de flottation des minéraux porteurs d'As (a.) et de Co (b.)

Les efficacités de préconcentration et de récupération obtenues avec l'utilisation des xanthates et de l'hydroxamate sont potentiellement dues à la capacité du KAX à former un lien solide avec la surface des minéraux de sulfures porteurs de Co et d'As restants, tandis que les hydroxamates sont connus pour être efficaces sur les minerais oxydés, en raison de leur nature chélatante, permettant la formation de complexes stables avec les ions métalliques (Davidson, 2009). La combinaison de collecteurs spécifiques aux sulfures et aux oxydes peut élargir la fenêtre opérationnelle et donc améliorer les performances de flottation des minéraux d'intérêt à l'étude (Lee *et al.*, 2009 ; Nagaraj, 1992). Une amélioration significative de la récupération des minéraux porteurs de Cu a déjà été rapportée avec l'utilisation combinée d'hydroxamates et de xanthates, en raison d'une meilleure réactivité avec les différentes surfaces minérales (oxydes vs. sulfures) par la combinaison de ces deux types de collecteurs (Everard et De Cuyper, 1975). Des expériences supplémentaires ont été réalisées pour évaluer l'effet de la combinaison du KAX et de l'hydroxamate (Florrea 8920), avec ou sans l'ajout de $CuSO_4$ comme activant, afin d'améliorer la récupération des minéraux porteurs de Co et d'As (Figure 4-7). L'ajout de Florrea 8920 a considérablement amélioré la récupération cumulative des minéraux porteurs de Co et d'As par rapport à l'utilisation seule du KAX. En effet, tandis que des récupérations modérées (jusqu'à 23,4 % pour l'As et 15,9 % pour le Co) ont été atteintes avec l'utilisation seule du KAX, des récupérations plus importantes, similaires aux performances rapportées dans des études antérieures sur les gisements de minerais de Cu-Co (Dehaine *et al.*, 2021 ; Tijsseling *et al.*, 2019), ont été atteintes avec l'ajout de Florrea 8920 (jusqu'à 80,5 % pour l'As et 71,5 % pour le Co). Cet effet synergique du KAX et de l'hydroxamate peut être attribué aux mécanismes différents par lesquels chaque collecteur agit, ainsi qu'au fait que l'érythrite, principal minéral porteur de Co et d'As présent dans les résidus, est efficacement récupérée en combinant le KAX et l'hydroxamate. En effet, le KAX peut augmenter l'hydrophobicité des surfaces de sulfures, tandis que l'hydroxamate peut chélater les ions métalliques présents sur les surfaces oxydées, élargissant ainsi la gamme de minéraux porteurs de Co et de d'As qui peuvent être efficacement récupérés à partir des résidus miniers âgés à l'étude.

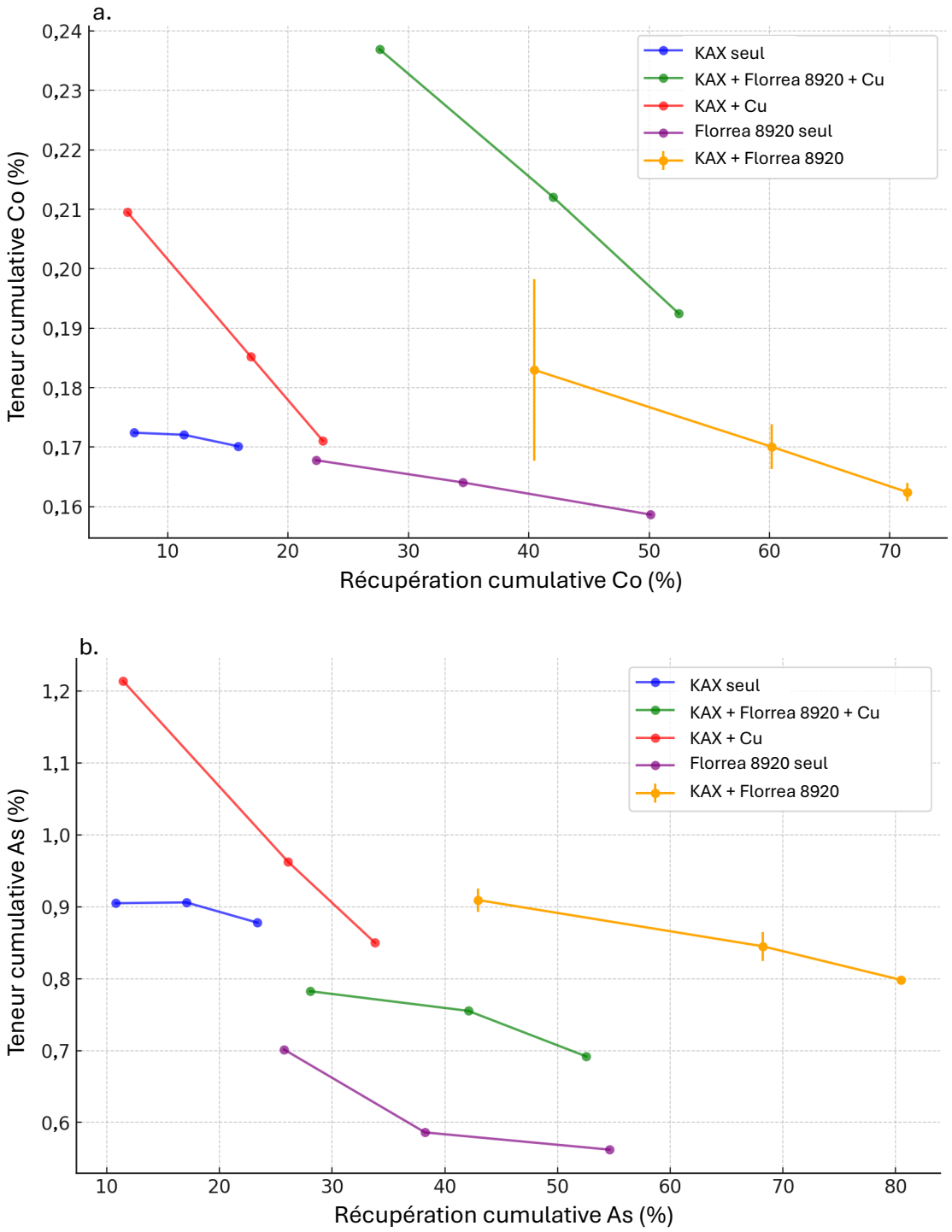


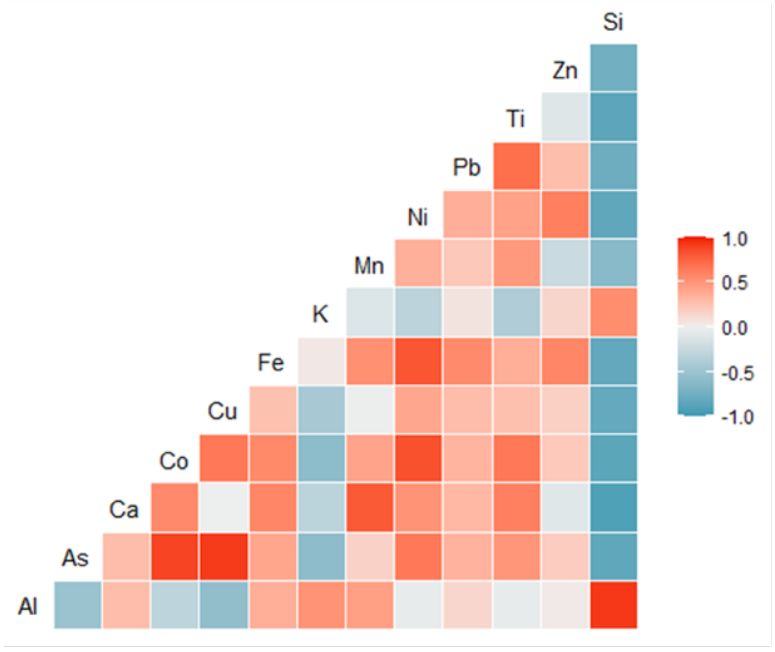
Figure 4-7 Courbes de récupération-teneur pour le Co (a.) et l'As (b.) par flottation en utilisant le KAX et le Florrea 8920 seuls ou en combinaison, en présence ou non de $CuSO_4$ ([Co]i = 0,13 % et [As]i = 0,52 %) à pH naturel (≈8)

L'utilisation seule de $CuSO_4$ comme activant avec le KAX a entraîné une augmentation des teneurs cumulatives en As (1,21 %) et en Co (0,21 %), bien que les efficacités de récupération soient restées faibles, indiquant une activation potentielle des surfaces partiellement oxydées des minéraux. De manière inattendue, l'ajout de $CuSO_4$ en présence à la fois du KAX et du Florrea 8920 a eu un impact mitigé sur les minéraux porteurs de Co et d'As, améliorant la teneur cumulative en Co à 0,24 %, tout en réduisant légèrement son efficacité de récupération, et en diminuant à la fois l'efficacité de récupération et la teneur en As. Les expériences suivantes ont été menées en utilisant le KAX (200 g/t) combiné à l'hydroxamate (2000 g/t) à un pH naturel.

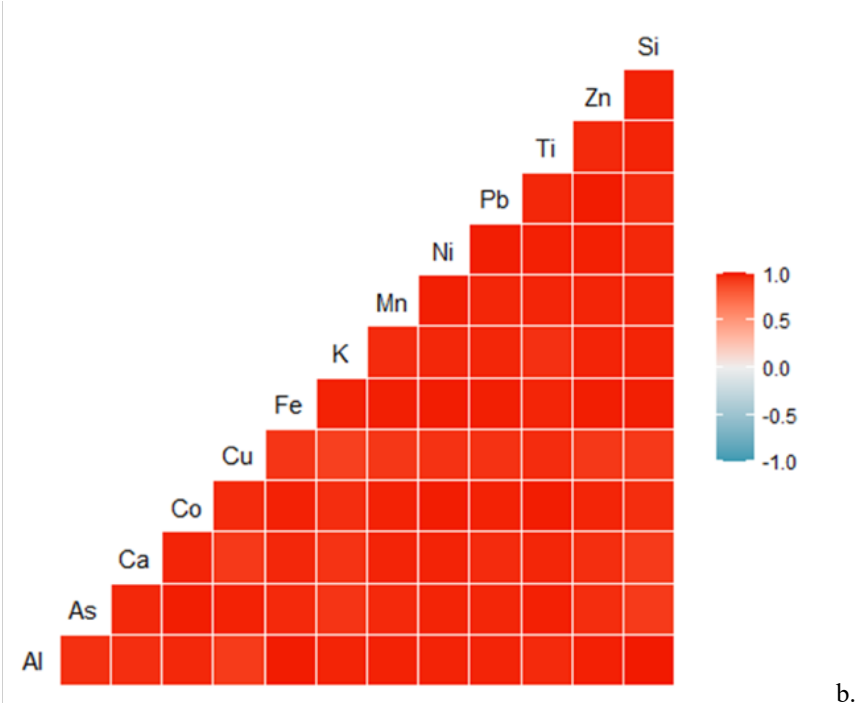
4.2.2.2 Étude des mécanismes de récupération des minéraux porteurs de Co et d'As utilisant le KAX et l'hydroxamate

Afin de mieux comprendre les performances de flottation observées avec différents collecteurs, nous avons réalisé : i) une matrice de corrélation des teneurs et des récupérations, ii) une analyse de l'indice d'entraînement et iii) une analyse de la distribution granulométrique des concentrés et des résidus par rapport aux résidus initiaux. Trois mécanismes distincts sont proposés pour expliquer la récupération des minéraux porteurs de Co et d'As : i) récupération par « vraie » flottation, ii) récupération liée à une libération incomplète/association avec les minéraux silicatés, et iii) récupération par entraînement hydrodynamique.

Les matrices de corrélation offrent une perspective plus large, révélant comment l'As et le Co sont corrélés avec les autres éléments présents dans les résidus pour l'ensemble des tests de flottation. Dans la première matrice (Figure 4-8a), des corrélations allant de valeurs négatives à fortement positives entre les teneurs des éléments dans le concentré de flottation sont observées, pouvant s'expliquer par leur présence commune au sein des mêmes phases minéralogiques. Par exemple, une corrélation positive marquée a été observée entre le Si et l'Al, tous deux présents dans l'albite, principal minéral silicaté présent dans les résidus. En revanche, une corrélation négative significative a été observée entre l'As et le Si, ou encore entre le Co et le Si, ce qui pourrait refléter une certaine sélectivité des collecteurs pour les minéraux contenant de l'As et du Co par rapport à la gangue, principalement composée de silicates. Cependant, la deuxième matrice de corrélation (Figure 4-8b), qui se concentre sur la récupération de chaque élément, a montré uniquement des corrélations très fortement positives avec tous les éléments, renforçant l'observation que le processus de flottation actuel n'est pas entièrement sélectif.



a.



b.

Figure 4-8 Matrices de corrélation des teneurs élémentaires (a.) et des récupérations (b.)

Ce manque de sélectivité, conduisant à des niveaux d'impuretés plus élevés dans le concentré et, par conséquent, à des étapes de purification potentiellement plus complexes et coûteuses, pourrait résulter de plusieurs facteurs, tels que :

- la composition minéralogique intrinsèque des résidus, où les minéraux d'intérêt sont étroitement associés aux minéraux de gangue ;
- la granulométrie fine, qui pourrait amener les minéraux d'intérêt et la gangue à se comporter de manière similaire lors de la flottation en raison de leurs propriétés hydrodynamiques (entraînement).

Pour distinguer l'effet de la « vraie » flottation ou de la récupération liée à l'association et à l'entraînement des particules sur la récupération des particules contenant de l'As et du Co, une analyse de l'indice d'entraînement a été réalisée. Des études antérieures ont montré que l'augmentation de la récupération d'eau était directement corrélée à des taux plus élevés d'entraînement des particules, en particulier dans des scénarios impliquant des compositions de minerais complexes (*i.e.* mixtes, à faible teneur, particules fines) (Wang *et al.*, 2016). Les données de récupération du Si, de l'As et du Co, évaluées par rapport à la récupération d'eau, avec la ligne de pente unitaire indiquant un indice d'entraînement de 1, ont montré des comportements distincts selon le collecteur utilisé (*i.e.* KAX, KAX + Florrea 8920 et KAX + Florrea 8920 + $CuSO_4$) (Figure 4-9).

L'analyse graphique montre que la récupération du Si est proche et parallèle à la ligne de pente unitaire pour les tests de flottation utilisant le Florrea 8920 et, dans une moindre mesure, le KAX, suggérant que les particules de Si sont principalement entraînées (Figure 4-9), même si les points étaient très proches de la pente unitaire (indice d'entraînement de 1) au lieu de l'indice d'entraînement attendu de 0,77 pour les silicates (Johnson, 2019). Cela pourrait indiquer une récupération partielle par association avec des minéraux contenant du Co et de l'As ou par « vraie » flottation, bien que cette interprétation soit incertaine en raison de la méthode empirique employée. En effet, l'étude portant sur les surfaces des minéraux purs présentée en Section 4.3, a révélé que l'hydroxamate pouvait s'adsorber sur la surface minérale de l'albite, ce qui pourrait partiellement expliquer les récupérations plus élevées de Si observées en présence d'hydroxamate par rapport au KAX.

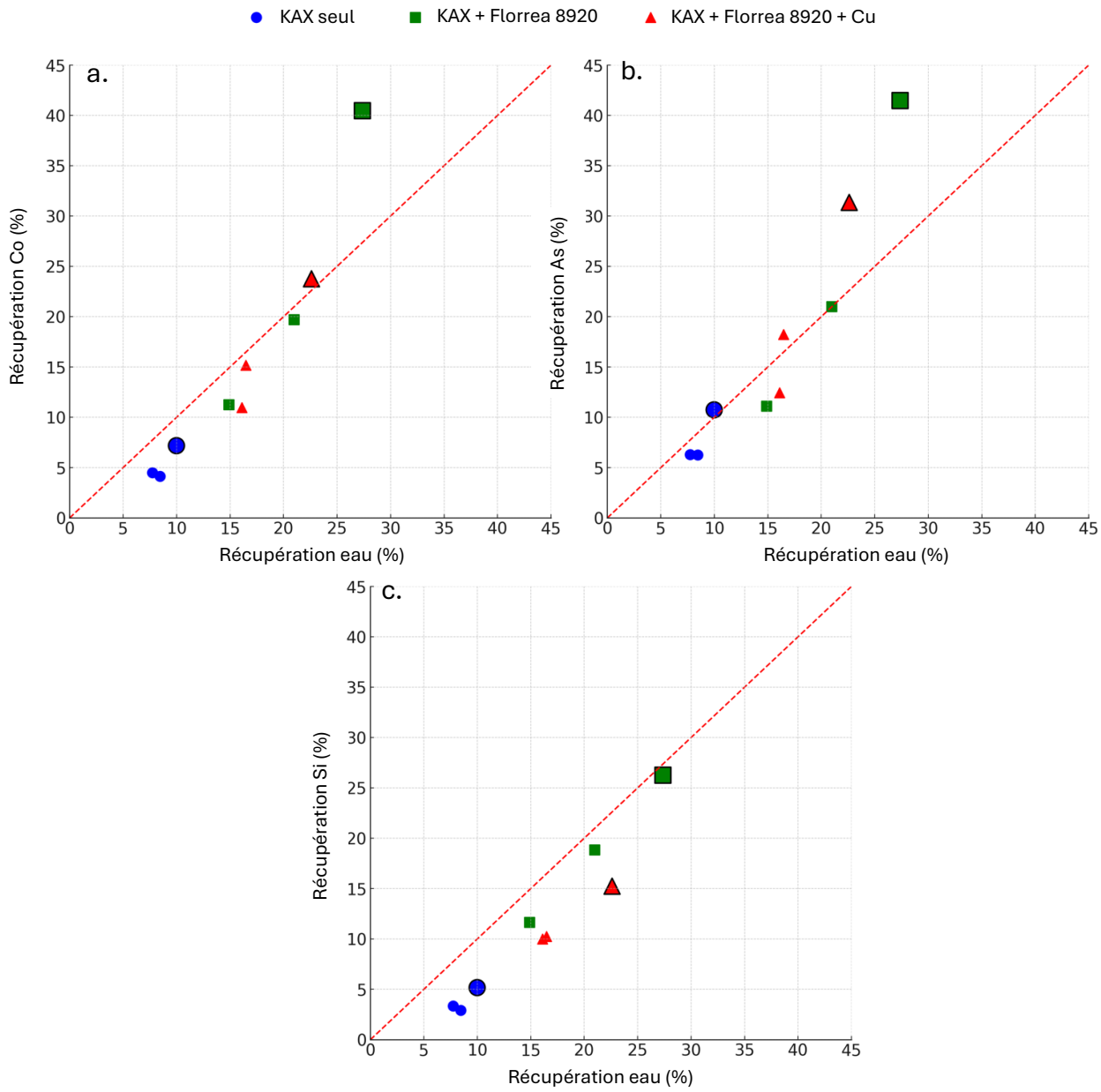


Figure 4-9 Indice d'entraînement pour le Co (a.), l'As (b.) et le Si (c.) dans les concentrés pour KAX seul (bleu), KAX + Florrea 8920 (vert) et KAX + Florrea 8920 + $CuSO_4$ (rouge)

En revanche, le Co (Figure 4-9a) et l'As (Figure 4-9b) ont montré un comportement différent par rapport au Si (Figure 4-9c), avec des efficacités de récupération bien supérieures à la ligne de pente unitaire, notamment pour le concentré 1 lors de l'utilisation de l'hydroxamate en combinaison avec le KAX. Cela indique un certain niveau de « vraie » flottation combinée à l'entraînement hydrodynamique, en accord avec l'étude mettant en évidence les capacités

d'adsorption du KAX et de l'hydroxamate sur l'érythrite et la skuttérudite (Section 4.3). Cependant, les particules fines (< 20 µm), plus sujettes à l'entraînement hydrodynamique (Farrokhpay *et al.*, 2021 ; Singh *et al.*, 1997 ; Trahar et Warren, 1976), et dans lesquelles l'As est plus concentré, peuvent également jouer un rôle dans les récupérations élevées d'As observées, en raison de cet entrainement.

Pour distinguer les effets de la « vraie » flottation et de l'entraînement des particules, la distribution granulométrique des concentrés et des résidus a été mesurée pour chaque condition de flottation (Figure 4-10). Les résidus initiaux présentaient un coefficient d'uniformité de 7,6 pouvant limiter les interactions entre bulles et particules (Section 4.1.1).

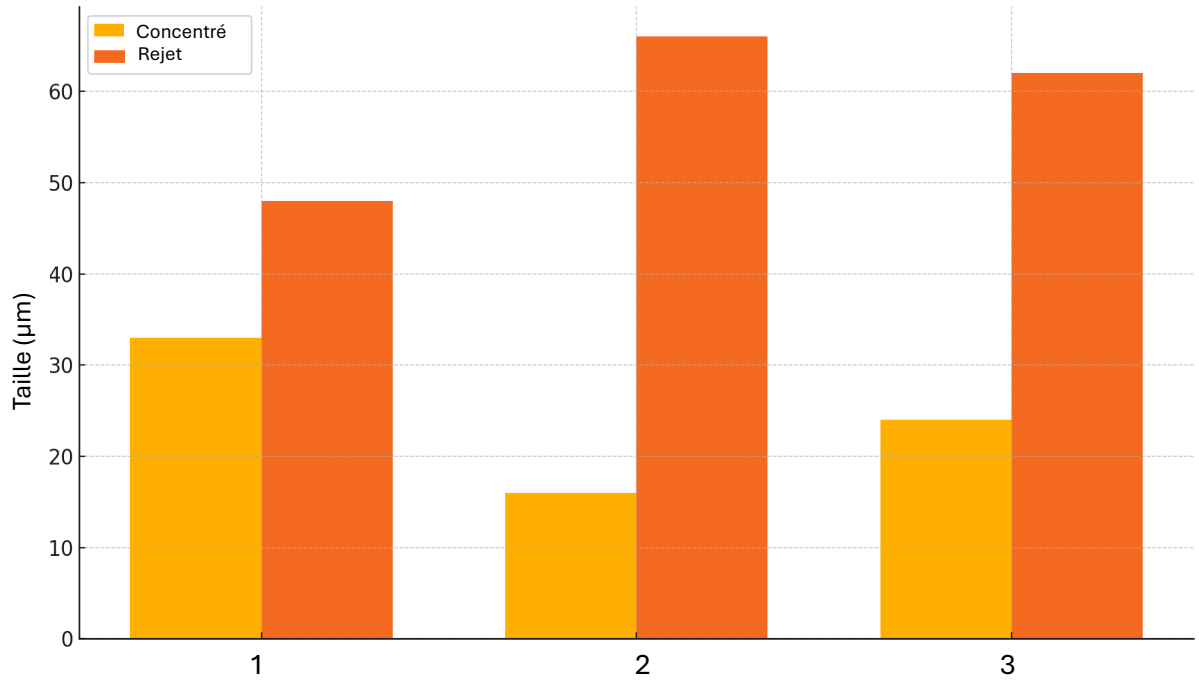


Figure 4-10 Détermination du D_{80} du concentré 1 (C1) et du résidu de flottation en fonction du collecteur utilisé (1 : KAX seul ; 2 : KAX + Florrea 8920 ; 3 : KAX + Florrea 8920 + $CuSO_4$)

Les analyses subséquentes de la distribution granulométrique dans le concentré 1 ont révélé une diminution du coefficient d'uniformité (< 2) pour les différents collecteurs testés, suggérant une diminution de la plage entre les tailles de particules les plus grossières et les plus fines. Cela

signifie que le processus de flottation a également entraîné une fraction de taille spécifique (particules fines et ultrafines) plus efficacement que les particules grossières, ce qui peut être un indicateur d'entraînement hydrodynamique. Cette récupération plus importante de particules fines et d'ultrafines dans le concentré C1, comme le montrent les valeurs de D_{80} plus faibles (16 – 33 µm) par rapport aux résidus de flottation (48 – 66 µm) ou aux résidus initiaux (55 µm), peut partiellement expliquer la récupération plus élevée des minéraux contenant de l'As, en raison de la distribution plus élevée de l'As dans les fractions les plus fines (Section 4.1.1).

Les résultats obtenus avec le KAX seul ont montré des récupérations modérées (< 25 %) pour Si, As et Co, avec un entraînement assez limité de particules fines, comme en témoignent les tailles de particules relativement proches dans le C1 et le rejet (D_{80} de 33 µm pour C1 contre 48 µm pour le rejet) (Figure 4-10). La combinaison de KAX et d'hydroxamate (modalité 2) a presque doublé la récupération du Si et de l'As, principalement associée aux particules fines, comme l'indique la valeur plus faible de D_{80} du C1 (16 µm) par rapport aux rejets (66 µm). Ces résultats suggèrent un effet d'entraînement plus important, dû aux propriétés moussantes de l'hydroxamate, combiné à une proportion plus élevée de « vraie » flottation (Figure 4-9). Cependant, l'augmentation des récupérations d'As et de Si n'est pas nécessairement bénéfique, car elle est liée à une flottation moins sélective des minéraux ciblés (*i.e.* des teneurs en Co et en As plus faibles dans le concentré) et à une récupération accrue de particules fines indésirables dans le concentré. Cela pourrait avoir un impact négatif sur les étapes hydrométallurgiques ultérieures, où la présence de minéraux indésirables peut compliquer les processus de purification et de récupération sélective. L'ajout de sulfate de cuivre à la combinaison KAX et hydroxamate (modalité 3) a entraîné des niveaux de récupération intermédiaires, équilibrant récupération et sélectivité, avec une différence notable, bien que plus faible, dans les tailles de particules (24 µm dans le C1 vs. 62 µm dans le rejet).

L'analyse combinée de l'indice d'entraînement et de la distribution granulométrique met en évidence l'impact important de l'utilisation de l'hydroxamate sur la récupération des particules, probablement en raison de son effet moussant. Une étude précédente a indiqué que cet effet moussant pouvait impliquer un plus grand entraînement hydraulique par rapport à d'autres collecteurs, conduisant à des efficacités de récupération plus élevées, mais pas nécessairement à des teneurs plus élevées (Davidson, 2009). Ces résultats soulignent le rôle crucial de l'hydroxamate dans les performances de flottation, mais mettent également en évidence les

inconvénients potentiels de son utilisation (Shungu *et al.*, 1988), soulignant la nécessité d'une gestion minutieuse pour éviter les problèmes de traitement en aval, en particulier dans les cellules de flottation Denver. La revue exhaustive de Wang *et al.* (2015) souligne l'importance critique de la taille des particules et des interactions à l'interface eau-particule pour déterminer l'efficacité du processus de récupération par flottation. L'ajustement des paramètres hydrodynamiques tels que le pourcentage de solides dans la pulpe, le débit d'air et la vitesse d'agitation pourrait potentiellement améliorer la sélectivité et l'efficacité du processus de flottation, offrant une approche ciblée pour optimiser la récupération des minéraux de valeur à partir des résidus miniers (Wang *et al.*, 2016).

Compte tenu de la tendance des particules fines (< 20 µm) à l'entraînement hydrodynamique (*i.e.* l'inclusion involontaire de particules fines dans la phase de mousse en raison de la capacité de transport d'eau pendant la flottation), en particulier dans les cellules Denver (Dunne, 2019), des expériences supplémentaires ont été réalisées sur la fraction grossière des résidus pour discriminer la récupération des minéraux contenant de l'As et du Co par flottation, en réduisant l'entraînement hydrodynamique des particules ultrafines et fines (Figures 4-11 et 4-12). L'effet du KAX + Florrea 8920 sur la vraie flottation ou la récupération par association avec les silicates a été évalué lors d'expériences de flottation réalisées sans aucun collecteur (Figure 4-13). En comparant les performances des tests de flottation avec le KAX et Florrea 8920 sur l'ensemble des résidus et uniquement sur la fraction grossière (Figure 4-11), l'analyse de la récupération et de la teneur cumulative a montré une diminution de la variabilité à mesure que le concentré progressait, indiquant une réduction de l'entraînement pour les tests de flottation réalisés sur la fraction grossière. Une baisse notable à la fois de la teneur et de la récupération de l'As pour la flottation effectuée sur la fraction grossière a été observée, suggérant que l'entraînement des particules fines et ultrafines, plus concentrées en As (Section 4.1.1), était partiellement responsable des performances de récupération de l'As.

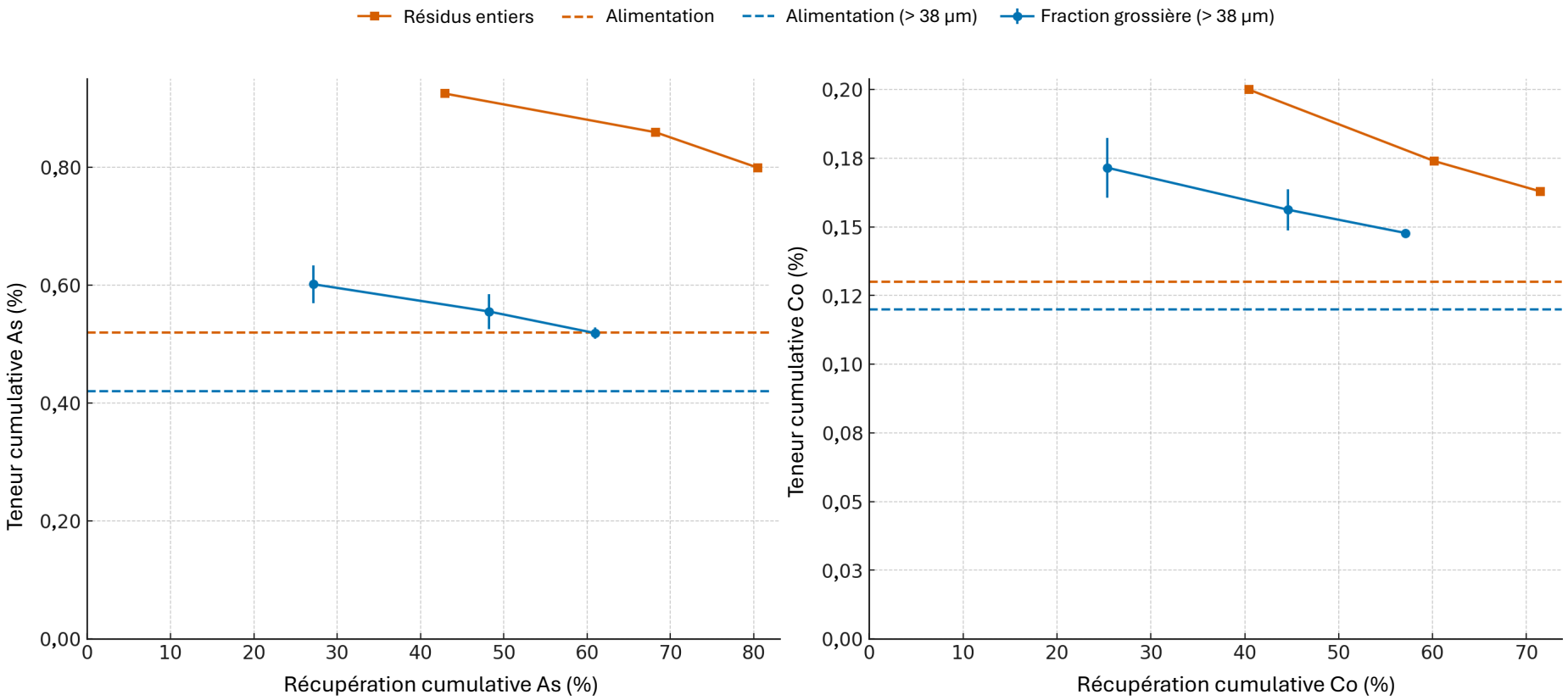


Figure 4-11 Récupération cumulative et teneur cumulative pour l'As et le Co lors de la flottation réalisée sur l'ensemble des résidus (orange) ou sur la fraction grossière (bleu) en utilisant KAX + Florrea 8920

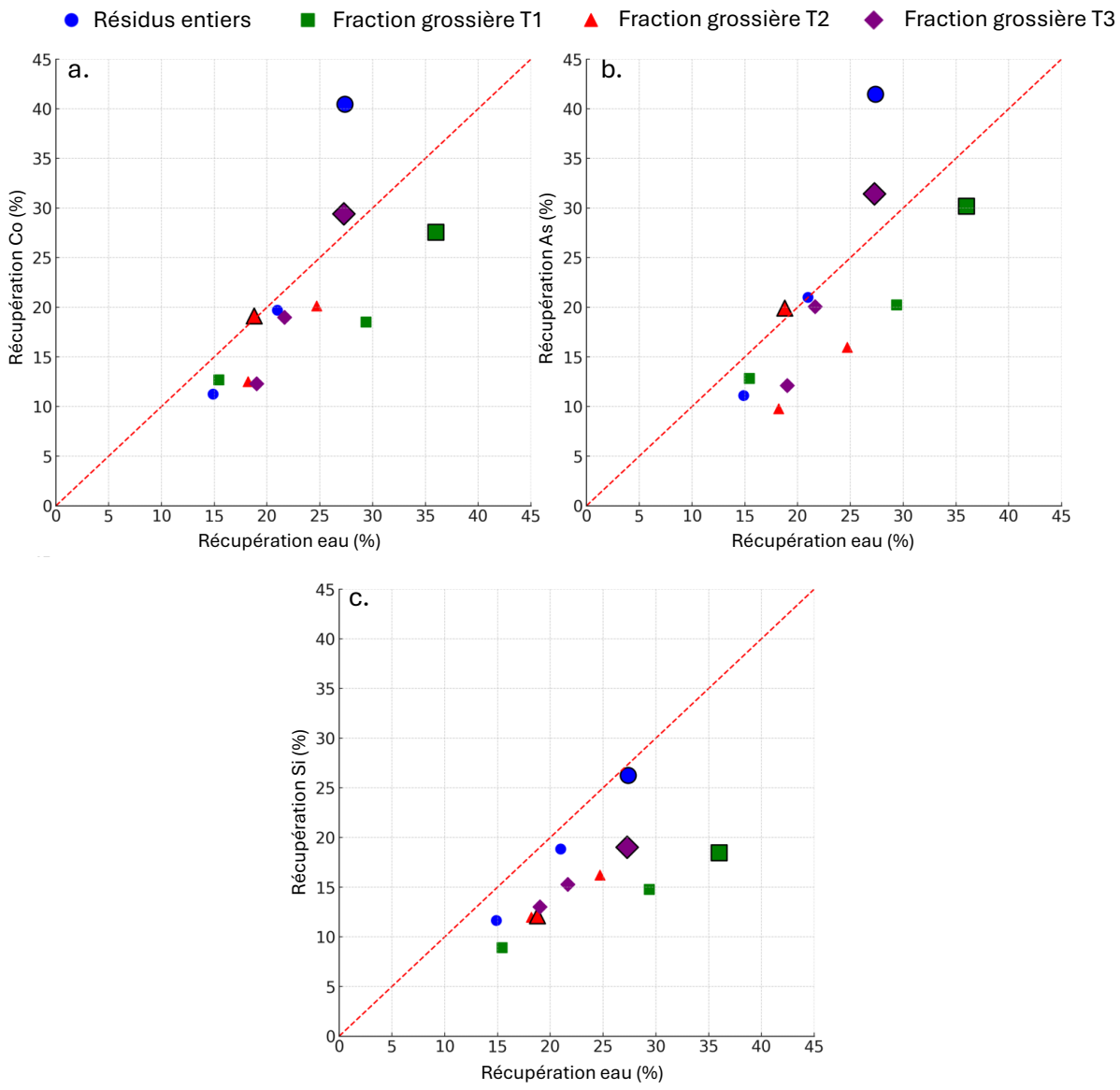


Figure 4-12 Indice d'entraînement pour le Co (a.), l'As (b.) et le Si (c.) pour le mélange KAX et Florrea 8920 utilisé pour la flottation de l'ensemble des résidus ou uniquement de la fraction grossière (> 38 µm)

Une tendance similaire a été observée pour le Co, avec une réduction de la variabilité et une diminution de la teneur en Co à mesure que la récupération augmentait. La diminution de la teneur en Co dans les fractions plus grossières peut être liée à la réduction de l'entraînement des particules fines, qui contiennent à la fois du Co et de l'As, conduisant à une récupération

moindre du Co aux côtés de l'As. Ces résultats indiquent que certains minéraux contenant de l'As et du Co présents dans la fraction grossière ont été récupérés par une réelle flottation, confirmé par l'indice d'entraînement de l'As et du Co supérieur à la pente unitaire, en particulier pour le C1 (Figure 4-12). La différence de récupération dans C1 entre les essais réalisés sur les résidus initiaux et ceux effectués sur la fraction grossière pourrait s'expliquer par la récupération de particules plus fines lors de l'utilisation des résidus en totalité, soit par entraînement, soit par vraie flottation

L'expérience où 100 g/t de MIBC ont été utilisés avec ou sans collecteurs nous a fournie un aperçu complémentaire des mécanismes impliqués dans la récupération des minéraux contenant du Co et de l'As à partir des résidus âgés (Figure 4-13).

En effet, en évaluant la récupération et la teneur dans ces conditions, il a été possible de déterminer si la récupération observée était due à une vraie flottation — attachement sélectif des minéraux cibles aux bulles d'air — ou simplement à un entraînement. Ceci est important pour évaluer l'efficacité réelle des collecteurs (KAX et Florrea 8920) sur la récupération des minéraux porteurs d'As et de Co. Il faut aussi prendre en compte l'entraînement potentiel lié aux effets moussants des hydroxamates utilisés comme collecteurs. Malgré l'entraînement, il existe une différence significative dans la teneur en As observée lors de l'utilisation de collecteurs, suggérant un certain degré de sélectivité de ces collecteurs envers les minéraux porteurs d'As. L'effet sur la teneur en Co est moins prononcé par rapport à l'As, ce qui peut indiquer que les collecteurs utilisés sont plus sélectifs envers les minéraux porteurs d'As ou que le contexte minéralogique des résidus traite le Co différemment, malgré la forte association entre les deux éléments. En effet, le fait que l'As soit majoritairement concentré dans la fraction la plus fine pourrait expliquer cette tendance et soulignerait la part d'entraînement dans les mécanismes de concentration dans la cellule Denver pour ce matériel. Aussi, des facteurs supplémentaires, tels que les associations/libérations spécifiques des phases porteuses de Co et la chimie de surface de ces dernières, pourraient jouer un rôle crucial dans leur récupération sélective.

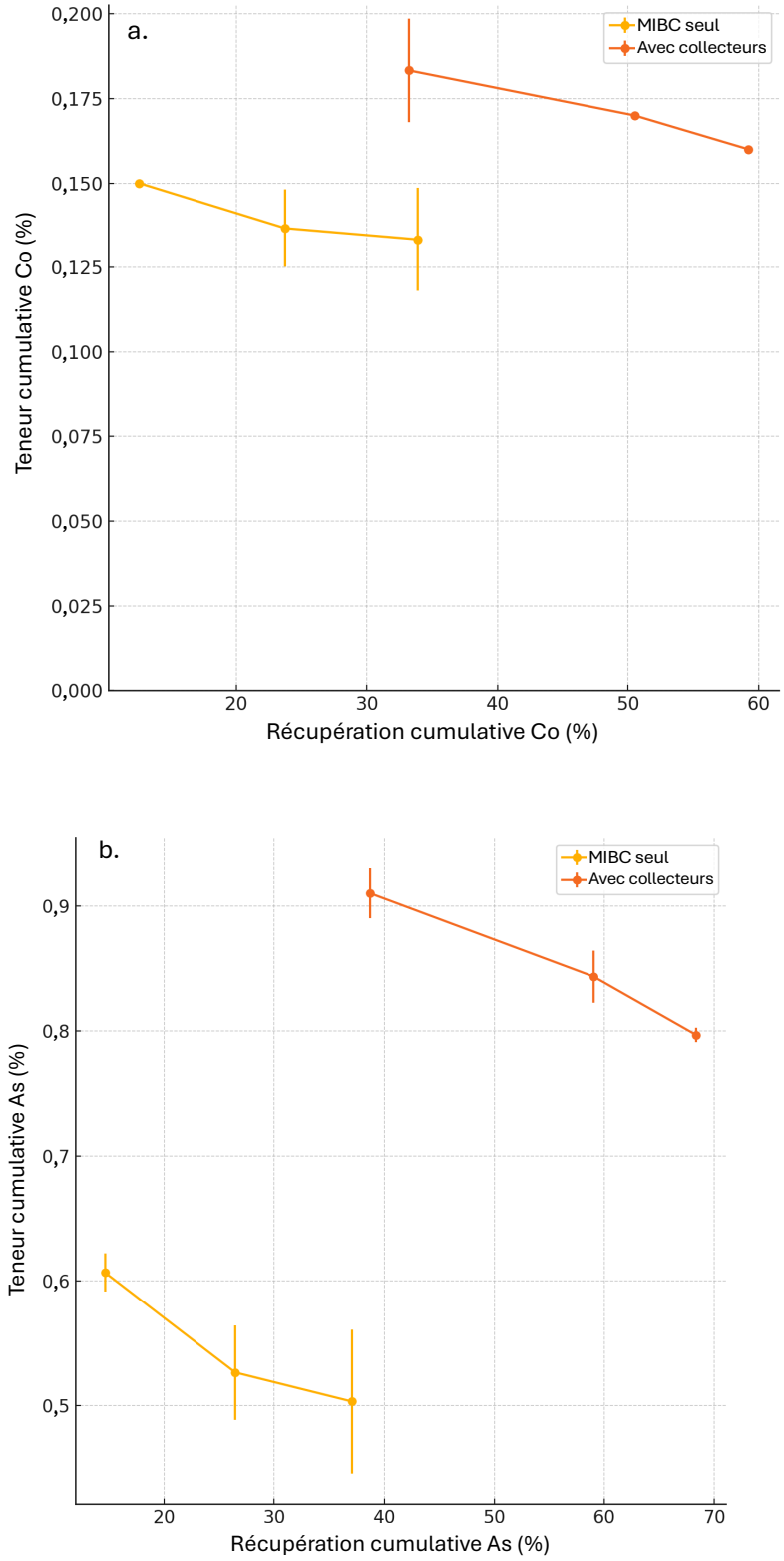


Figure 4-13 Effet des collecteurs (KAX et Florrea 8920) sur les performances de récupération du Co (a.) et de l'As (b.) à partir des résidus initiaux

Sur la base de ces résultats, le mélange KAX et Florrea 8920 est la combinaison de réactifs permettant de maximiser la récupération des particules fines, tandis que le mélange KAX, Florrea 8920 et $CuSO_4$ permet de maintenir un meilleur équilibre entre récupération et sélectivité, en particulier pour le Co.

4.2.2.3 Effet des prétraitements

Étant donné que les minéraux porteurs de Co et d'As sont pour la plupart fortement altérés et représentent des mélanges, des expériences supplémentaires ont été menées pour évaluer l'effet de différents prétraitements (*i.e.* attrition, sonication, re-broyage) sur les performances de flottation. Seule la sonication a amélioré les performances de flottation (*i.e.* teneur dans le concentré et récupération) pour les minéraux porteurs de Co et d'As (Figure 4-14).

Contrairement à Skandrani *et al.* (2019), aucune augmentation de la récupération des minéraux d'intérêt n'a été observée avec l'attrition ou le re-broyage, ce qui souligne que les méthodes de prétraitement peuvent être spécifiques au matériau étudié ou que d'autres paramètres opérationnels doivent être testés. En revanche, la sonication UPT (90 % A – 15 min) a montré les teneurs les plus élevées pour le Co (jusqu'à 0,28 %) et pour l'As (jusqu'à 1,33 %), indiquant que ce traitement pourrait améliorer la libération des minéraux porteurs de Co et d'As et/ou modifier leurs propriétés de surface pour augmenter la part de « vraie » flottation. Ces résultats sont cohérents avec des études antérieures, indiquant que le prétraitement par sonication pourrait favoriser l'élimination des films d'oxydation formés sur le charbon oxydé (Feng et Aldrich, 2004) ou sur l'arsénopyrite oxydée (Misra *et al.*, 2003). L'augmentation des teneurs en Co et en As observée dans le concentré suggère que la sonication a amélioré la sélectivité de la flottation pour certaines phases minérales porteuses de Co et d'As. Toutefois, cette amélioration n'a pas conduit à une augmentation significative de la récupération globale de ces éléments, indiquant que, bien que la sonication puisse favoriser la concentration de certaines espèces minérales, elle ne garantit pas nécessairement une récupération accrue du Co et de l'As sur l'ensemble de la pulpe.

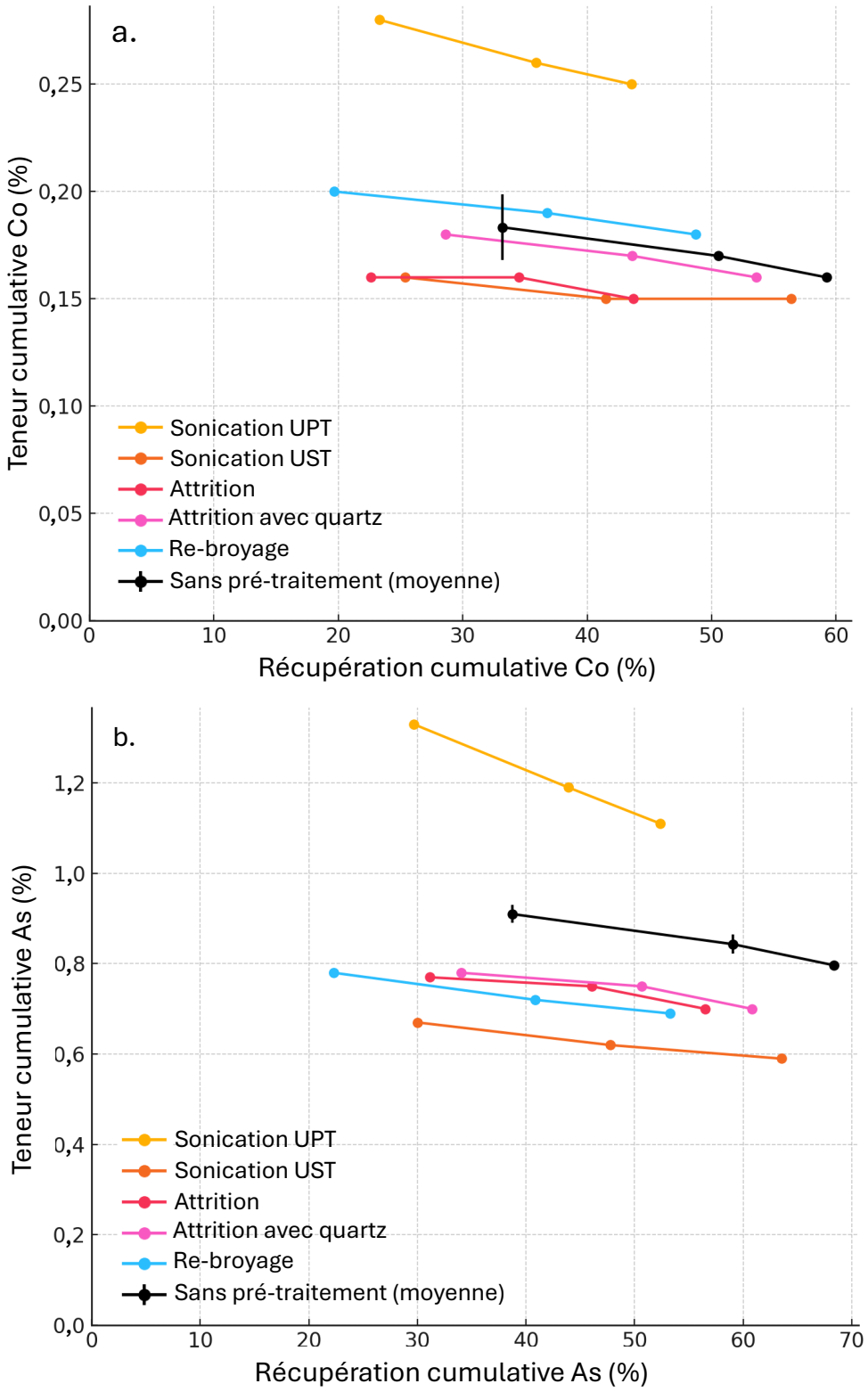


Figure 4-14 Effets des prétraitements (re-broyage, attrition, sonication) sur la flottation des minéraux porteurs de Co (a.) et d'As (b.) à partir des rejets initiaux en présence de KAX + Florrea 8920

Les différences entre la sonication UPT (90 % A – 15 min) et UST (90 % A – durée de flottation ~12 min) ont montré l'impact positif de la sonication en tant que prétraitement, alors qu'elle s'avère inefficace lorsque utilisée pendant la flottation. En effet, l'application d'une fréquence de 20 kHz dans UST n'a probablement pas réduit la taille des bulles, car trop faible, ce qui correspond aux observations d'études précédentes, limitant ainsi l'efficacité des collisions entre les particules fines et les bulles (Chen *et al.*, 2020 ; Miettinen *et al.*, 2010). Des études antérieures ont démontré que l'UST pouvait réduire significativement la consommation de réactifs de flottation en améliorant leur dispersion (Celik, 1989, Ozkan et Kuyumcu, 2006). Malgré cela, les résultats suggèrent que les concentrations de réactifs employées étaient potentiellement trop élevées, ce qui pouvait favoriser la formation de micelles et atténuer les effets attendus. Concernant les collecteurs hydroxamates, en particulier l'acide benzohydroxamique (BHA), Elizondo-Alvarez *et al.* (2021) ont rapporté une concentration micellaire critique (CMC) d'environ 0,10 mol/L en solution pure à 25 °C. Or, dans les essais de flottation réalisés ici, la concentration en hydroxamate était de $5{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, donc très inférieure à la CMC typique rapportée pour les solutions pures. Pour le KAX, une concentration de $3{,}7 \cdot 10^{-4}$ mol/L correspond à un dosage de 200 g/t. Bien que des valeurs spécifiques de CMC pour le KAX n'aient pas été clairement établies, cette concentration est vraisemblablement bien inférieure à la CMC généralement rapportée pour d'autres xanthates en solution pure (Hamilton et Woods, 1987). Une étude plus récente indique que les xanthates à chaîne courte sont généralement incapables de former des micelles (Elizondo-Alvarez *et al.*, 2021). Toutefois, ce comportement peut varier en fonction du fournisseur et de la formulation spécifique des xanthates. Ainsi, il serait pertinent d'examiner plus en détails la micellisation et de mesurer la CMC sous l'influence des ultrasons afin de déterminer si cette dernière est modifiée par ce traitement.

4.2.3 Synthèse

Les travaux réalisés ont pour objectif d'évaluer les performances des techniques de séparation gravimétrique et de flottation pour la récupération sélective des minéraux porteurs de Co et d'As à partir de résidus miniers. L'analyse des caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques des résidus a révélé des défis majeurs, principalement liés à la composition minéralogique (minéraux secondaires), à la granulométrie très fine et à l'altération des

minéraux d'intérêt, qui limitent leur préconcentration. Néanmoins, plusieurs résultats prometteurs se sont dégagés :

- Les techniques de séparation gravimétrique se sont avérées efficaces pour la préconcentration des minéraux porteurs de Co et d'As, avec des facteurs de concentration allant de x2,5 à x24,8 pour le Co et de x3,3 à x38 pour l'As. Cependant, les faibles rendements de récupération obtenus (4,2–8,3 % pour le Co et 7,3–13,3 % pour l'As) limitent leur application.
- La combinaison de l'acide hydroxamique et du KAX a permis d'atteindre des rendements de récupération élevés en flottation, soit 70 % pour le Co avec un facteur de concentration de x2,5, et de 80 % pour l'As avec un facteur de concentration de x3,0.
- Un prétraitement par sonication a permis d'améliorer de manière notable les performances de flottation, confirmant l'importance de la réactivation des surfaces des minéraux avant cette étape, comme rapporté dans la littérature (Chen *et al.*, 2020 ; Clarke *et al.*, 1995).
- L'effet synergique entre le KAX et l'acide hydroxamique a contribué à une augmentation importante des rendements de récupération, soulignant la complémentarité des collecteurs dans le traitement de ces rejets complexes.
- Par ailleurs, l'acide hydroxamique a également montré un impact notable sur les phénomènes d'entraînement des particules fines, renforçant la nécessité de développer des approches innovantes pour le traitement de ce type de résidus.

Finalement, bien que les performances soient limitées par les propriétés intrinsèques du matériel à l'étude, les teneurs obtenues dans les concentrés de flottation se rapprochent des standards observés dans les concentrés traités dans les fonderies pour le Co issu de l'extraction primaire du Ni et du Cu (0,1–0,5 %) (Warner *et al.*, 2007).

4.3 Étude de la surface des minéraux purs

Les essais de flottation réalisés sur les résidus miniers âgés ont permis d'évaluer l'efficacité de différentes conditions pour la récupération des minéraux porteurs de Co et d'As. Cependant, les performances de ce procédé dépendent fortement des propriétés physico-chimiques des surfaces minérales, notamment leur état d'oxydation, leur composition et leur réactivité vis-à-vis des réactifs de flottation. Pour approfondir la compréhension des mécanismes sous-jacents à ces interactions, une étude ciblée sur des minéraux purs - principaux minéraux composant les résidus miniers à l'étude - a été réalisée. Ces travaux ont pour objectif d'isoler et de caractériser les contributions spécifiques des espèces de surface formées sur les minéraux d'intérêt et de gangue, à savoir la skuttérudite, l'érythrite et l'albite.

4.3.1 Caractéristiques physiques et chimiques des minéraux « purs »

Les propriétés physiques et chimiques des échantillons de minéraux « purs » étudiés, incluant les arséniures et arséniates (*i.e.* skuttérudite, érythrite), sont résumées dans le Tableau 4-3.

Tableau 4-3 Compositions chimiques mesurées (et théoriques) et propriétés physiques de l'érythrite et de la skuttérudite pour la fraction granulométrique tamisée (32 – 63 µm) (source : Webmineral)

Minéral		**Érythrite** $Co_3(AsO_4)_2•8(H_2O)$	**Skuttérudite** $(Co,Ni)As_{3-x}$
Composition chimique (%, p/p)	As	39 (25)	79 (76)
	Co	15 (30)	17 (18)
	Ni	2,7	1,3 (6,0)
Principales impuretés (%. p/p)	Fe	8,1	4,7
	Ca	1,5	0,04
	Sb	0,3	0,8
	S	0,3	0,08
	Al	0,9	0,1
Masse volumique mesurée et (théorique) (g/cm^3)		3,93 (3,12)	6,33 (6,5)
Surface spécifique (m^2/g)		6,85	0,50
Pureté selon DRX (%)		62	89

Les surfaces spécifiques mesurées sont de 0,50 m^2/g pour la skuttérudite, de 6,85 m^2/g pour l'érythrite et de 1,25 m^2/g pour l'albite. Les masses volumiques obtenues sont comparables aux masses volumiques théoriques des minéraux correspondants, soit 6,5 g/cm^3 pour la skuttérudite, 3,12 g/cm^3 pour l'érythrite, et 2,62 g/cm^3 pour l'albite (source : Webmineral), indiquant que les échantillons semblent être principalement composés du minéral ciblé. Cette observation est corroborée par l'analyse par DRX, qui révèle des niveaux de pureté de 89, 62 et 95 % pour la skuttérudite, l'érythrite et l'albite, respectivement. Cependant, malgré une pureté globalement satisfaisante, ces valeurs devront être prises en compte lors de l'interprétation des résultats.

4.3.2 Détermination de la pureté et des conditions de pH des collecteurs

4.3.2.1 Détermination des pics d'absorbance et du coefficient d'extinction molaire des collecteurs

Les Figures 4-15 à 4-18 présentent les courbes d'absorbance des collecteurs étudiés dans la plage de longueurs d'ondes de 190 à 400 nm, ainsi que les coefficients d'extinction molaire correspondants à chaque longueur d'onde. Différentes solutions ont été diluées afin de ne pas dépasser la limite de détection de l'appareil (fixée à 3 unités d'absorbance). Les résultats des essais d'absorbance en UV-Visible des collecteurs montrent que pour le KAX, le pic d'absorption est situé à 301 nm (Figure 4-15), ce qui est en accord avec des études antérieures (Kongolo *et al.*, 2004), tandis que les profils d'absorbance des autres collecteurs ont révélé des pics caractéristiques à λ_a = 254 nm, λ_b = 320 nm, et λ_c = 254 et 284 nm pour les collecteurs AERO 3477®, MBT et Florrea 8920®, respectivement (Figures 4-16, 4-17 et 4-18). L'absorbance mesurée pour le KAX suit la loi de Beer-Lambert, avec un coefficient d'extinction molaire théorique de ε_{th} = 17 660 L/mol/cm dans l'eau ultrapure (Kongolo, 1991). Le coefficient expérimental déterminé, ε_{exp} = 15 732 L/mol/cm, est proche de la valeur théorique, indiquant une pureté de 89 % pour ce collecteur (Tableau 4-4).

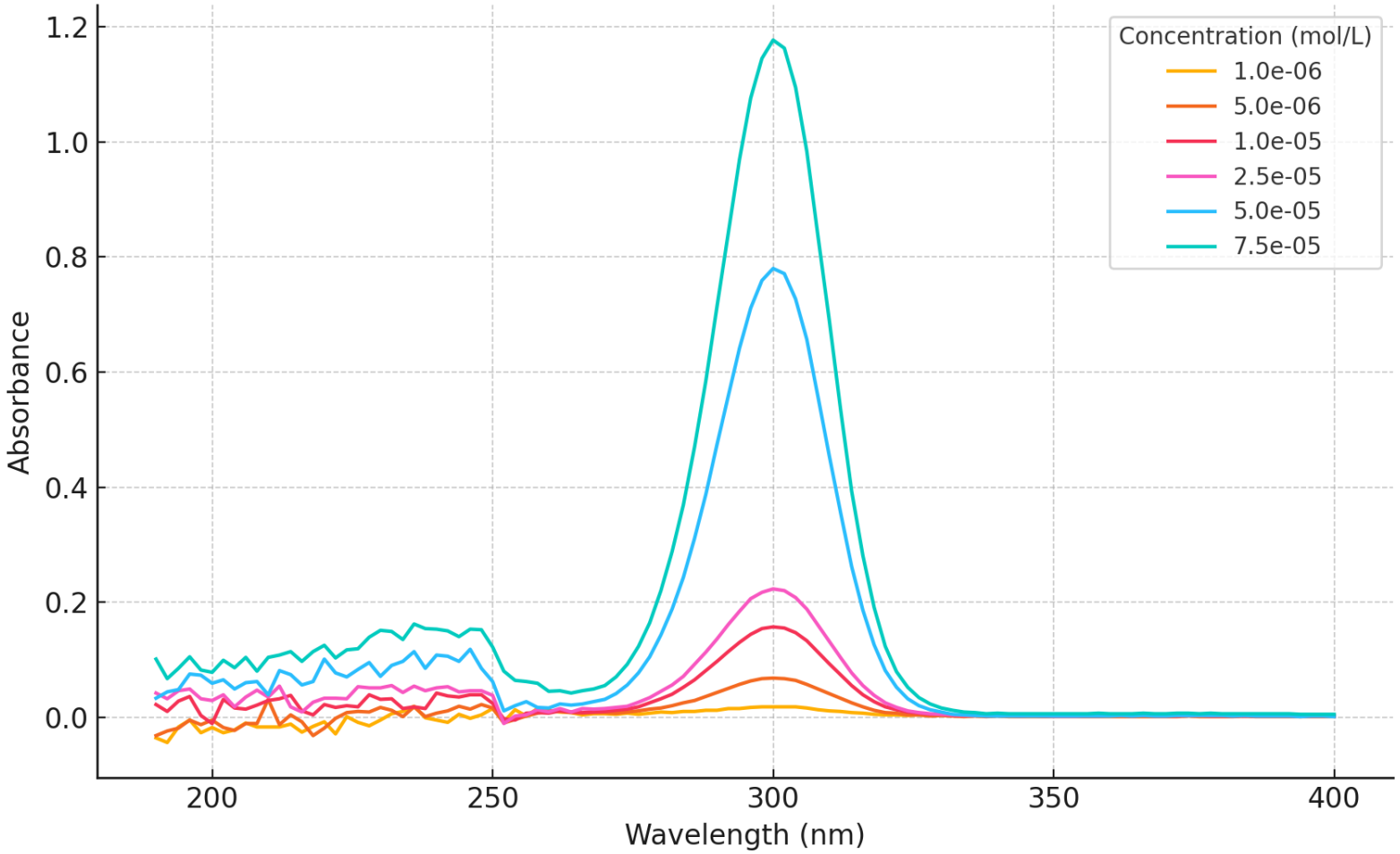


Figure 4-15 Détermination des pics d'absorbance et du coefficient d'extinction molaire pour le KAX

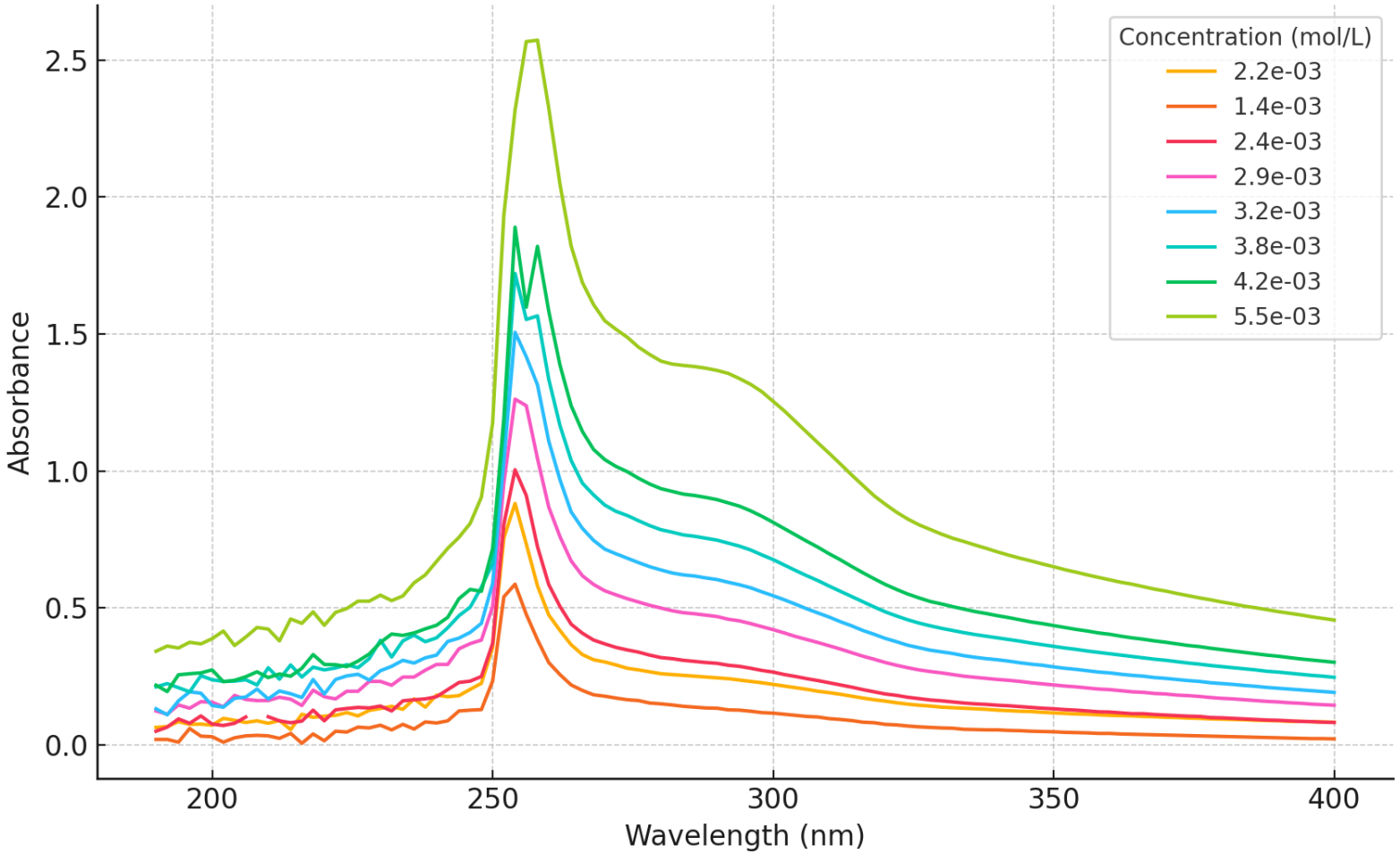


Figure 4-16 Détermination des pics d'absorbance et du coefficient d'extinction molaire pour le AERO 3477®

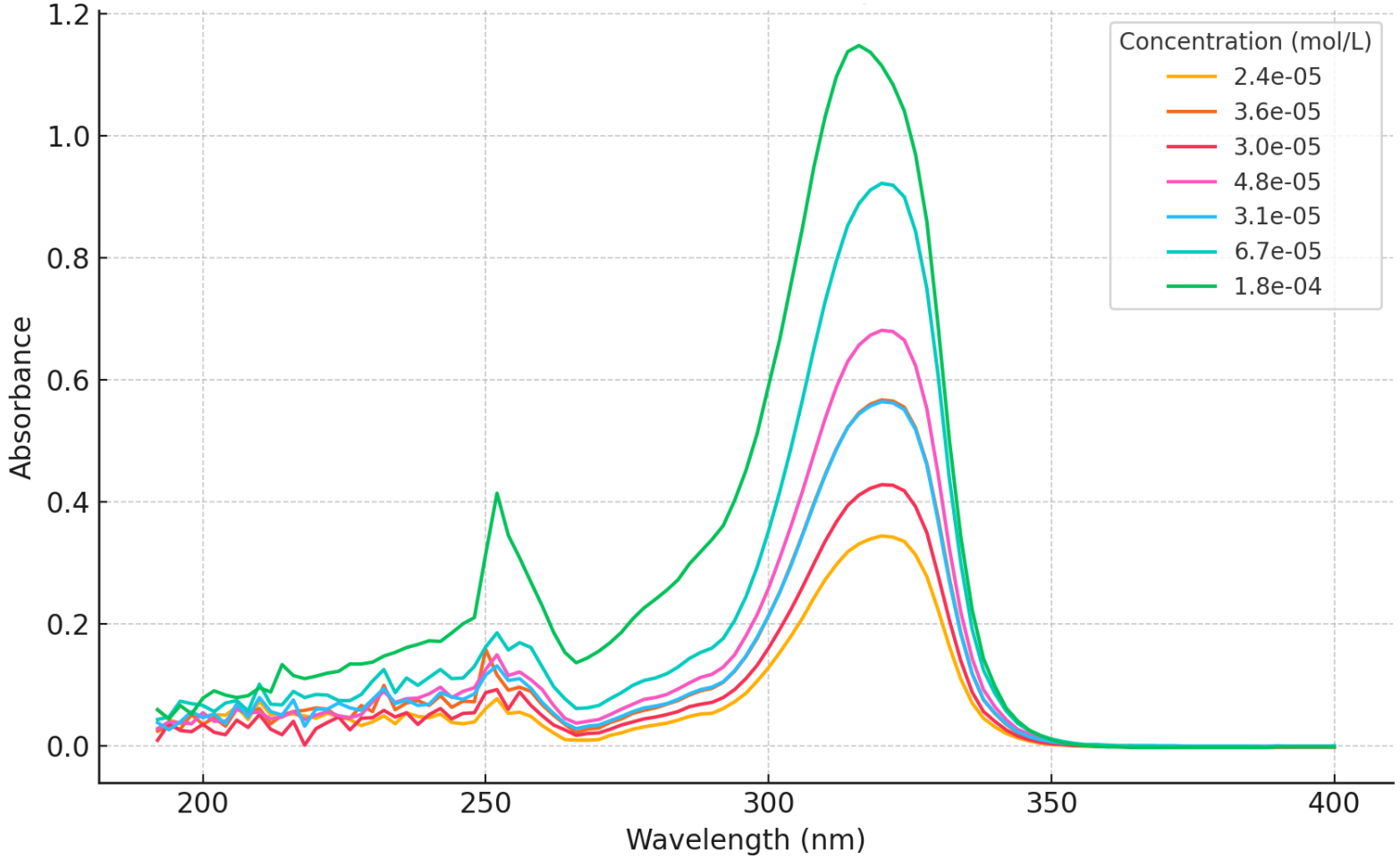


Figure 4-17 Détermination des pics d'absorbance et du coefficient d'extinction molaire pour le MBT

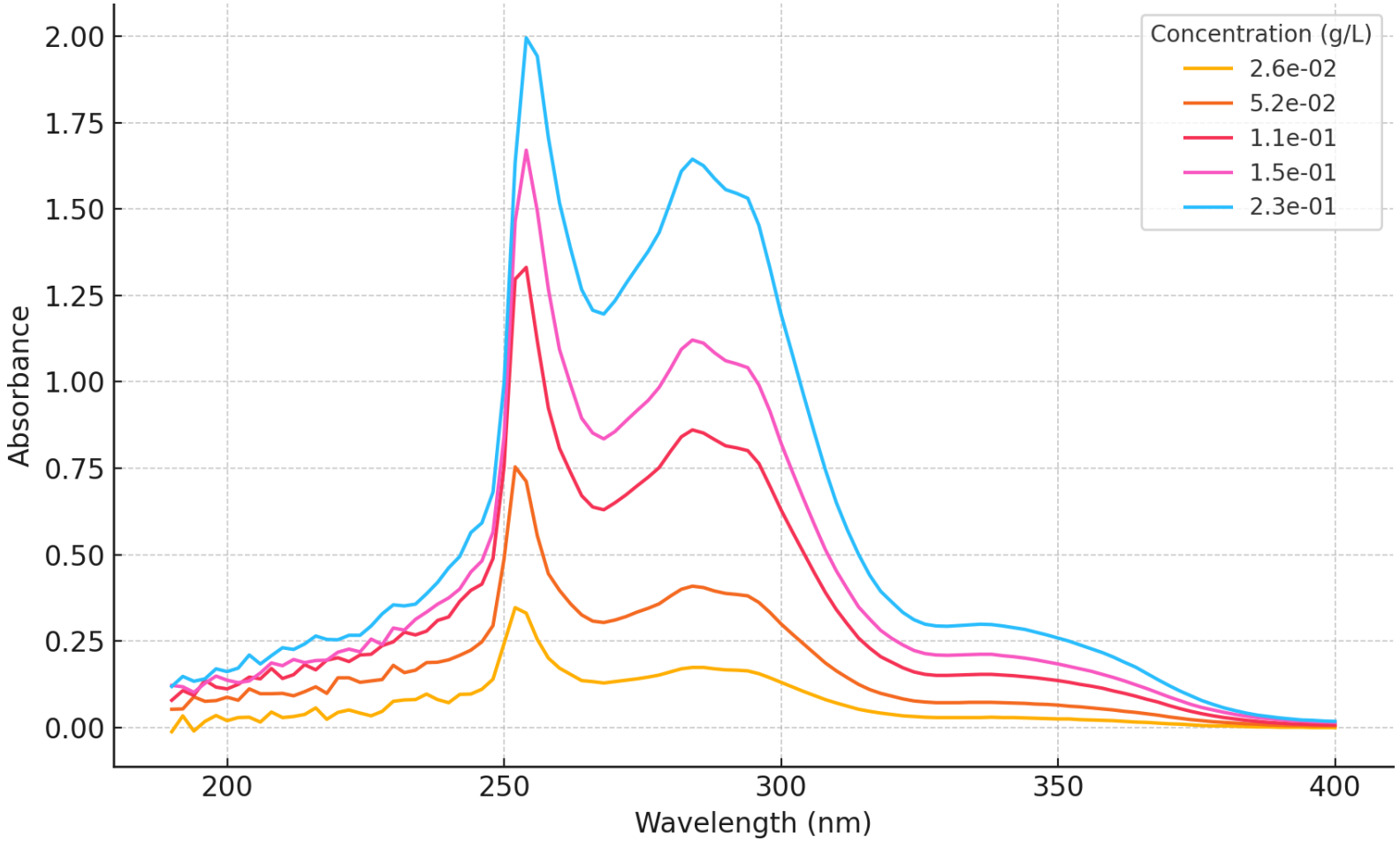


Figure 4-18 Détermination des pics d'absorbance et du coefficient d'extinction molaire pour Florrea 8920®

Tableau 4-4 Équations des courbes de calibration, détermination du coefficient d'extinction molaire et pureté des différents collecteurs (KAX, AERO 3477, MBT et Florrea 8920)

	KAX	**AERO 3477®**	**MBT**	**Florrea 8920®**
Équation	$y = 15732x - 3{,}9e^{-3}$	$y = 412{,}5x + 7{,}7e^{-3}$	$y = 14153x + 2{,}42e^{-2}$	$y = 8{,}41x + 0{,}26$
Coefficient de corrélation (R^2)	0,99	0,99	0,99	0,96
Coefficient d'extension molaire calculé (L/mol/cm)	15732	412,5	14153	8,41
Pureté calculée (%)	89	-	-	-
Pureté fournie par le fournisseur (%)	-	30-60	98	≈50

La connaissance des coefficients d'extinction molaire est primordiale pour construire les isothermes d'adsorption des collecteurs. Cependant, pour la plupart des collecteurs, les coefficients expérimentaux n'ont pas pu être comparés aux valeurs théoriques en raison du manque de données disponibles. Par conséquent, il n'a pas été possible de déterminer avec précision la pureté de ces collecteurs. Toutefois, certaines indications sur les plages de pureté des produits commerciaux ont été fournies par les fabricants, servant de références approximatives (Tableau 4-4). Dans le cas de réactifs commerciaux dont la composition exacte est partiellement connue, la masse molaire fournie et estimée peut varier. Ainsi, cette variation peut entraîner une incertitude importante sur la valeur du coefficient et, par conséquent, sur les calculs de quantités absorbées à partir de Beer-Lambert. Il est donc recommandé d'interpréter ces valeurs avec précaution, et de privilégier des comparaisons relatives entre conditions plutôt que des interprétations absolues.

4.3.2.2 Sélection des conditions de pH pour les isothermes d'adsorption

Des essais préliminaires ont été menés afin d'évaluer l'influence du pH sur l'absorbance des collecteurs seuls, puis d'identifier les pH les plus favorables à leur sorption sur les minéraux, à savoir la skuttérudite et l'érythrite. L'objectif était de déterminer les pH optimaux à utiliser pour les isothermes d'adsorption en se basant sur les variations d'absorbance observées (Annexe D).

Dans un premier temps, des tests réalisés en l'absence de minéraux ont permis d'examiner les variations d'absorbance des collecteurs en fonction du pH. Ces fluctuations, marquées pour certains collecteurs, ont guidé la sélection des conditions les plus adaptées aux essais en présence de minéraux. Par la suite, des expériences préliminaires à des concentrations définies ont été menées afin d'évaluer l'efficacité de la sorption des collecteurs sur les minéraux en fonction du pH. Les résultats ont mis en évidence plusieurs tendances (Annexe D).

Lors des essais avec la skuttérudite et l'érythrite, l'AERO 3477 a montré une différence notable entre la concentration initiale et la concentration résiduelle aux pH naturel et acide, indiquant une sorption plus efficace sous ces conditions. Ainsi, le pH naturel a été retenu pour la suite des études afin de limiter le nombre d'essais, car les résultats étaient presque similaires entre les deux conditions de pH. En revanche, l'AERO 3894 n'a pas démontré de sorption significative sur ces minéraux, tandis que ses pics d'absorbance variaient de manière incohérente selon le pH pour une même concentration. En raison de cette variabilité et de l'absence de sorption

avérée, ce collecteur a été écarté. Concernant le MBT, une sorption a été observée à pH naturel sur la skuttérudite et l'érythrite. Toutefois, des changements de pH ont entraîné des variations dans les pics d'absorbance sans qu'une sorption significative ne puisse être interprétée, ce qui a conduit à privilégier le pH naturel pour les isothermes de sorption. Pour le KAX, les essais ont révélé une sorption plus marquée aux pH acide et naturel, ce qui justifie la sélection de ces conditions pour la suite des travaux. Quant au Florrea 8920, il a présenté une stabilité à pH naturel, facilitant une comparaison cohérente avec les autres collecteurs. En revanche, à pH basique, des variations des pics d'absorbance ont été observées comme rapporté par Mohammadi-Jam *et al.* (2023), et l'utilisation d'un pH acide en flottation avec les acides hydroxamiques est déconseillée (Davidson, 2009 ; Jordens *et al.*, 2016). Par conséquent, le pH naturel a été retenu pour les essais d'adsorption.

Ces résultats ont permis d'établir les conditions de pH les plus pertinentes pour la réalisation des isothermes d'adsorption, garantissant ainsi une interprétation plus fiable des phénomènes de sorption des collecteurs sur les minéraux d'intérêt. Les solutions initiales ont donc été préparées à chaque pH défini à partir des essais préliminaires, afin de comparer et de différencier efficacement l'adsorption sur les minéraux étudiés pour chaque pH, tout en minimisant les interférences. En effet, les variations de pH par l'ajout de réactifs peuvent induire certaines interférences, probablement dues à l'ionisation ou à la protonation des groupes fonctionnels des collecteurs. Des études futures pourraient porter sur la détermination des valeurs spécifiques de pKa des différents collecteurs en lien avec leur impact sur l'efficacité d'adsorption à différents pH puis sur celle de la flottation.

4.3.3 Isothermes d'adsorption – modèles

Des isothermes de sorption des différents collecteurs sur les minéraux d'intérêt (*i.e.* érythrite, skuttérudite) ont été mesurées, en vue de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans la préconcentration des minéraux porteurs de Co et d'As présents dans les rejets miniers (Figures 4-19 à 4-22, Annexe D). Le Tableau 4-5 résume les modèles s'ajustant au mieux aux données expérimentales ainsi que les capacités maximales de sorption modélisées et observées. Des tests de vraisemblance ou d'autres critères statistiques auraient été nécessaires pour évaluer rigoureusement la qualité d'ajustement et affirmer plus fermement l'existence de différences significatives entre les modèles. Par ailleurs, les valeurs des paramètres estimés peuvent être sensibles aux conditions de modélisation, notamment au choix des valeurs initiales ou à la

méthode d'optimisation utilisée. Ces paramètres ne doivent donc pas être considérés de manière absolue, et une certaine variabilité est attendue. L'analyse comparative doit ainsi être envisagée davantage en termes de tendances générales que de valeurs précises.

4.3.3.1 Isothermes de sorption du MBT et de l'AERO 3477®

Les résultats d'adsorption des collecteurs MBT et AERO 3477® sur l'érythrite et sur la skuttérudite à pH naturel révèlent des différences en termes de capacité, d'affinité et d'hétérogénéité des sites d'adsorption (Annexe D). Le MBT présente une adsorption plus marquée sur l'érythrite, où le modèle de Langmuir s'ajuste bien, suggérant une saturation en monocouche avec des sites relativement homogènes. La capacité d'adsorption maximale obtenue (Q_{max}) est de 6,37 – 6,87 · 10^{-5} mol/m², et l'affinité (K_L) atteint 3 500 L/mol, traduisant une bonne interaction entre le MBT et la surface minérale (Limousin *et al.*, 2007). L'ajustement au modèle de Langmuir-Freundlich permet une bonne description du système, avec un facteur d'hétérogénéité (n) de 0,91, indiquant que si l'adsorption est principalement contrôlée par une saturation en monocouche, une légère variabilité des sites actifs existe, rendant ce modèle plus flexible que Langmuir seul (Limousin *et al.*, 2007). L'adsorption du MBT sur la skuttérudite est plus faible et suit un comportement plus dispersé, où les modèles Redlich-Peterson et Langmuir-Freundlich offrent les meilleurs ajustements. L'affinité du MBT pour la skuttérudite est 10 fois plus faible que pour l'érythrite (350 L/mol pour la skuttérudite vs 3 500 L/mol pour l'érythrite), mais l'hétérogénéité de l'adsorption est plus marquée (n = 0,59 pour le modèle de Langmuir-Freundlich), ce qui suggère que la répartition des sites d'adsorption sur la skuttérudite est moins uniforme et que les interactions ne se limitent pas strictement à une adsorption en monocouche (Limousin *et al.*, 2007).

Tableau 4-5 Récapitulatif des modèles les mieux ajustés aux données expérimentales et la capacité de sorption maximale (mol/m^2) modélisée et observée

Collecteur	**MBT**	**AERO 3477®**	**KAX**	**Florrea 8920**
Érythrite				
Modèle le plus adéquat	Redlich-Peterson	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Freundlich
Capacité de sorption maximale modélisée (mol/m^2)	$6{,}9 \cdot 10^{-5}$	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8\text{-}2{,}1 \cdot 10^{-3}$	$2{,}1 \cdot 10^{-2}$
Capacité de sorption maximale observée (mol/m^2)	$4{,}2 \cdot 10^{-5}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$
Skuttérudite				
Modèle le plus adéquat	Langmuir-Freundlich	Freundlich	Langmuir-Freundlich	Redlich-Peterson
Capacité de sorption maximale (mol/m^2)	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	$3{,}6 \cdot 10^{-5}$ (LF)	$1{,}2\text{-}1{,}4 \cdot 10^{-4}$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$
Capacité de sorption maximale observée (mol/m^2)	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$

Quant à l'AERO 3477®, son adsorption sur les minéraux d'intérêt est globalement plus modérée (Annexe D). Concernant son adsorption sur l'érythrite, les modèles de Langmuir et de Langmuir-Freundlich s'ajustent correctement, bien que ce dernier permette une meilleure prise en compte de la variabilité des sites d'adsorption avec un n de 0,47. La capacité d'adsorption reste satisfaisante avec un Q_{max} de 1,3 – 6,6 · 10^{-4} mol/m², mais l'affinité est plus faible que pour le MBT avec un K_L de seulement 63,7 L/mol. Le modèle de Freundlich apparaît comme le plus pertinent pour décrire la sorption de ce collecteur sur la skuttérudite, indiquant une adsorption encore plus hétérogène. Néanmoins, le modèle de Langmuir-Freundlich affiche lui aussi un ajustement très satisfaisant, indiquant une adsorption intermédiaire entre un comportement de Langmuir et un comportement de Freundlich. Le modèle Langmuir-Freundlich apporte donc un compromis entre l'idée d'une saturation en monocouche et la prise en compte d'une certaine variabilité des interactions qui reflète mieux la réalité des interactions entre le surfactant et la surface minérale (Foo et Hameed, 2010). Ces observations montrent que si le MBT affiche une adsorption plus forte, notamment sur l'érythrite, l'AERO 3477® présente une adsorption plus diffuse et moins sélective, en particulier sur la skuttérudite. Ces résultats semblent cohérents avec la littérature puisque l'AERO 3477® est connu pour son utilisation exclusive vis-à-vis des sulfures (Lotter et Bradshaw, 2010).

4.3.3.2 Isothermes de sorption du KAX

L'analyse des résultats pour l'adsorption du KAX met en évidence des différences importantes en fonction du minéral étudié ainsi que du pH du milieu (Figures 4-19 et 4-20). Ces variations reflètent l'influence des conditions chimiques de la solution sur l'affinité du KAX avec les surfaces minérales et sur la disponibilité des sites d'adsorption. En effet, le modèle de Langmuir s'ajuste bien aux données expérimentales pour l'adsorption du KAX sur l'érythrite à pH naturel (Figure 4-19a), avec un Q_{max} de 1,76 · 10^{-3} mol/m² et une affinité élevée (K_L = 2 406 L/mol), traduisant une interaction forte entre le xanthate et la surface. Tandis qu'à pH acide, (pH = 4) (Figure 4-19b), l'affinité du KAX pour l'érythrite augmente considérablement, atteignant une valeur de K_L de 8 331 L/mol, avec une capacité d'adsorption pratiquement inchangée (Q_{max} = 1,74 · 10^{-3} mol/m²). Cette augmentation de l'affinité peut être attribuée à une meilleure disponibilité des sites d'adsorption à faible pH, favorisant les interactions chimiques entre le KAX et les groupements de surface de l'érythrite et/ou probablement en raison d'une modification de la charge de surface du minéral (Fullston *et al.*,

1999). De plus, le très bon ajustement aux modèles de Redlich-Peterson et de Langmuir-Freundlich permet de montrer l'hétérogénéité des sites actifs, confirmant que l'adsorption suit un mécanisme intermédiaire entre une saturation en monocouche et une hétérogénéité des sites, bien que se rapprochant plus d'un modèle Langmuir.

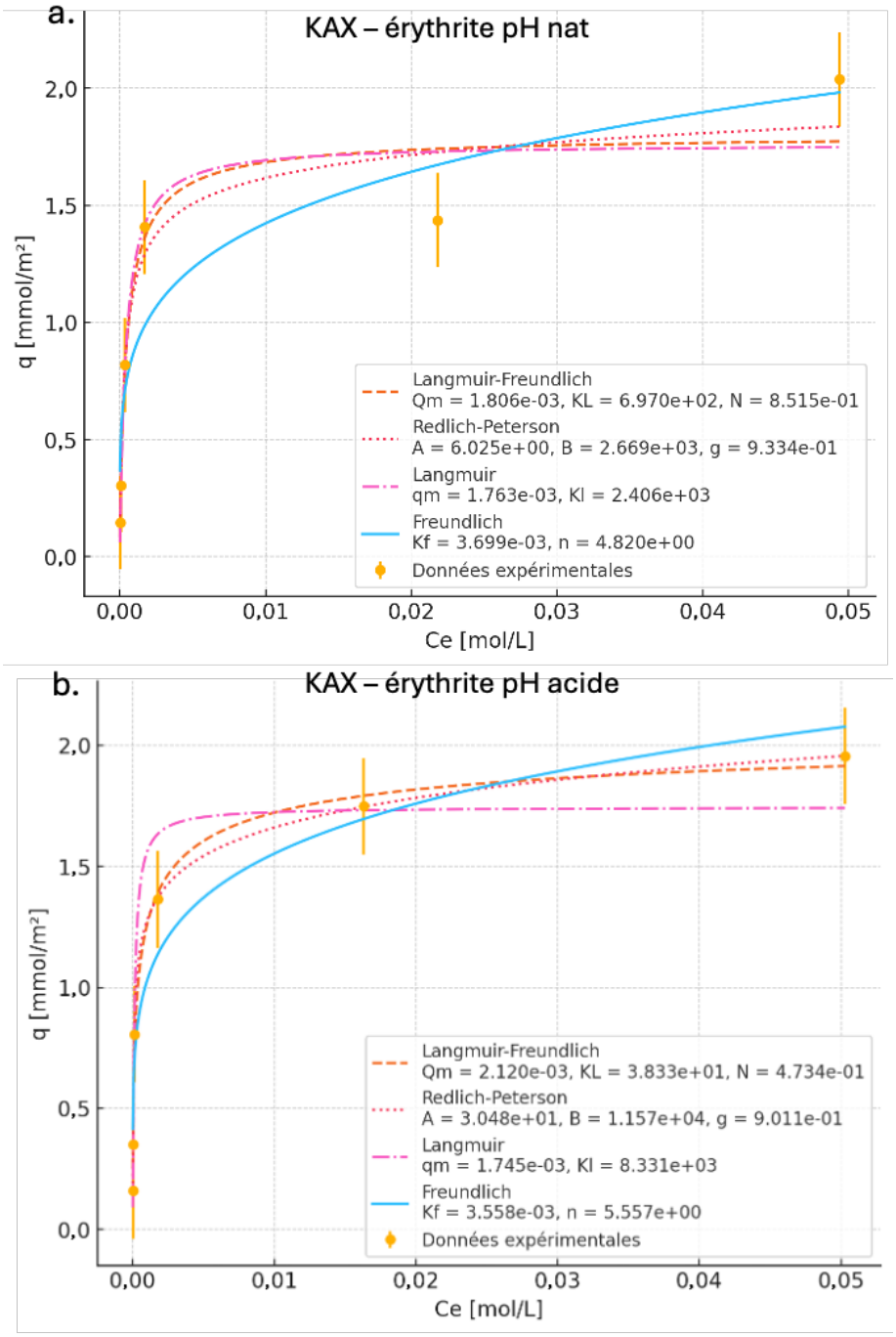


Figure 4-19 Modèles de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich et Redlich-Peterson pour le KAX l'érythrite à pH naturel (a.) et acide (b.)

En ce qui concerne l'adsorption du KAX sur la skuttérudite (Figure 4-20b), les résultats montrent une nette diminution de la quantité de collecteur sorbé, avec un Q_{max} de seulement 1,13 · 10^{-5} mol/m² à pH acide, ce qui représente une capacité d'adsorption plus de 100 fois inférieure à celle observée sur l'érythrite. À pH naturel, cette capacité augmente légèrement (Q_{max} = 1,49 · 10^{-5} mol/m²), mais reste bien inférieure aux valeurs mesurées pour l'érythrite (Figure 4-20a).

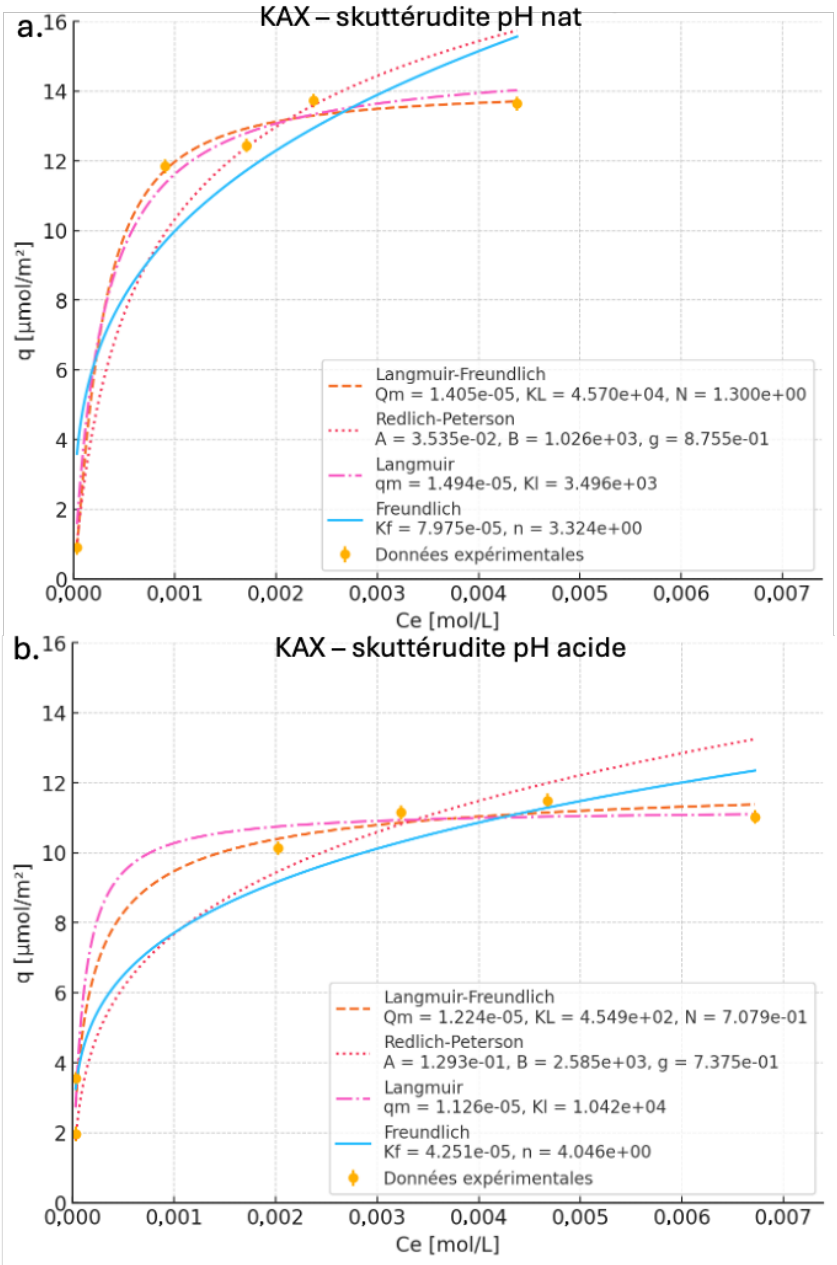


Figure 4-20 Modèles de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich et Redlich-Peterson pour le KAX sur la skuttérudite à pH naturel (a.) et acide (b.)

L'affinité du KAX pour la skuttérudite suit une tendance similaire à celle observée pour l'érythrite, avec une valeur plus élevée à pH acide (K_L = 10 430 L/mol) qu'à pH naturel (K_L = 3 518 L/mol). Cette augmentation de K_L en milieu acide peut indiquer que les molécules adsorbées interagissent plus fortement avec la surface ou à une modification des charges de surface, mais cela ne compense pas la faible capacité d'adsorption globale. L'ajustement au modèle de Langmuir-Freundlich met en évidence une hétérogénéité plus marquée de l'adsorption du KAX sur la skuttérudite, mais comme pour l'érythrite, l'ajustement se rapproche plus du modèle de Langmuir. Ces résultats soulignent que le KAX se sorbe plus efficacement sur l'érythrite que sur la skuttérudite. Cela est particulièrement pertinent puisque l'érythrite est le minéral cobaltifère principal dans les résidus miniers étudiés. Le pH joue un rôle important, en augmentant théoriquement l'affinité sur les deux minéraux, mais sans affecter significativement la capacité d'adsorption, confirmant qu'il est préférable de conduire les essais de préconcentration des minéraux porteurs d'As et de Co à pH naturel pour limiter les coûts en réactifs chimiques et éviter la consommation des minéraux neutralisant utiles à la limitation de la génération de drainage minier acide.

L'efficacité de sorption du KAX en présence d'un activant, le sulfate de cuivre, a été analysée sur les minéraux « frais » et vieillis (Annexe D). Pour la skuttérudite « fraîche », l'adsorption du KAX a augmenté de 65 % lorsque la dose de $CuSO_4$ a été augmentée de 0 à 2 000 g/t. Pour l'érythrite « fraîche », l'adsorption du KAX a considérablement augmenté tant à 200 g/t qu'à 2 000 g/t, avec une magnitude similaire d'environ + 198 % pour les deux concentrations en $CuSO_4$. Ce résultat suggère que l'augmentation de la dose de sulfate de cuivre favorise l'adsorption du KAX, confirmant les résultats antérieurs concernant l'activation des surfaces minérales en présence de sulfate de cuivre (Ait-Khouia *et al.*, 2023). L'augmentation plus importante de KAX sorbé à la surface de l'érythrite (+ 198 %) comparativement à la skuttérudite (+ 65 %) peut être due à la plus grande surface spécifique de l'érythrite (6,85 g/m² pour l'érythrite vs 0,5 g/m² pour la skuttérudite), favorisant une meilleure interaction avec le $CuSO_4$. La magnitude similaire atteinte entre les deux concentrations en $CuSO_4$ testées pourrait indiquer que le plateau de saturation sur l'érythrite a été rejoint dès 200 g/t de $CuSO_4$. L'utilisation de $CuSO_4$ avec le KAX sur des minéraux vieillis a montré des comportements variés. Son ajout à des concentrations de 200 ou 2 000 g/t n'a pas amélioré de manière importante l'adsorption du KAX pour la skuttérudite vieillie par rapport au minéral frais.

Cependant, en comparant les résultats avec et sans ajout d'activant, pour les minéraux vieillis ou frais, une augmentation plus marquée de Q_{ads} à 2 000 g/t a été observée pour la skuttérudite fraîche (+ 65 %). En revanche, l'ajout de $CuSO_4$ à l'érythrite « vieillie » a réduit l'adsorption du KAX de près de moitié (- 45 %), quelle que soit la concentration d'activant utilisée.

4.3.3.3 Isothermes de sorption du Florrea 8920

L'adsorption du Florrea 8920 sur l'érythrite et la skuttérudite à pH naturel, présente des résultats nettement différents de ceux observés pour le KAX, avec une affinité généralement plus faible et une adsorption plus élevée et caractérisée par une forte hétérogénéité (Figures 4-21a et 4-21b).

De manière générale, les différents modèles ne permettent pas de très bons ajustements avec les données expérimentales à la différence du KAX. Aucun plateau n'est observé qui correspondrait à la saturation des sites. Néanmoins, les calculs à l'aide des modèles permettent de fournir des informations sur la capacité d'adsorption des collecteurs d'intérêt par la skuttérudite et l'érythrite (Figures 4-21a et 4-21b). Le Florrea 8920 affiche une affinité extrêmement faible avec l'érythrite, avec un K_L de seulement 1,3 L/mol, suggérant une interaction très limitée entre le collecteur et la surface du minéral à pH naturel (Figure 4-21a). Cependant, la capacité d'adsorption maximale (Q_{max}) obtenue est relativement élevée comparée aux autres collecteurs, atteignant $2{,}1 \cdot 10^{-2}$ mol/m², ce qui indique que même si l'affinité du Florrea 8920 avec l'érythrite est faible, une adsorption importante peut tout de même avoir lieu à des concentrations élevées du collecteur. Ce comportement, caractérisé par une adsorption importante malgré une faible affinité, peut refléter des interactions de type physisorption et une adsorption favorisée par des forces électrostatiques faibles, plutôt que par la formation de liaisons chimiques fortes, indiquant un manque de sélectivité du collecteur.

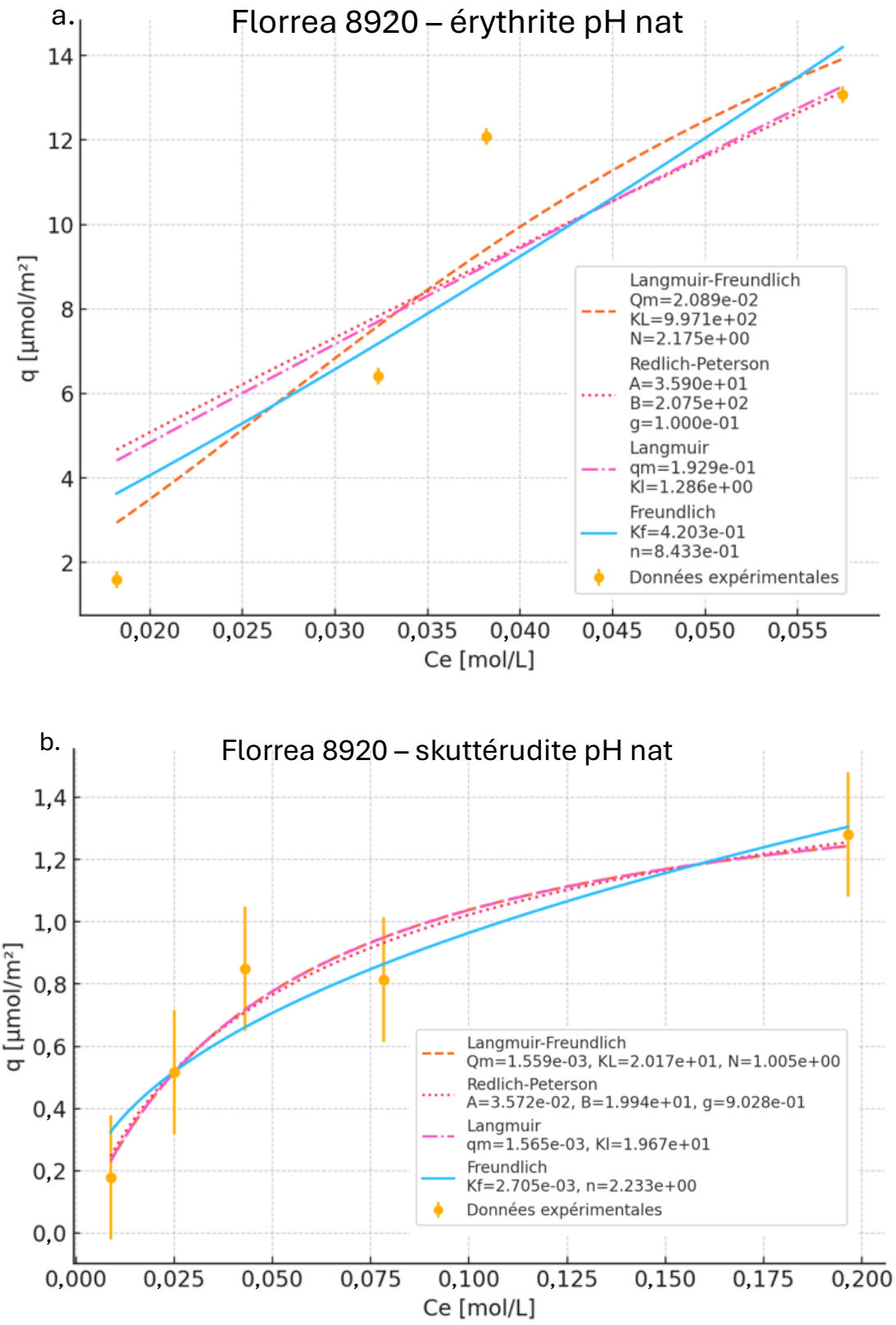


Figure 4-21 Modèles de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich et Redlich-Peterson pour le Florrea 8920 sur l'érythrite (a.) et la skuttérudite (b.) à pH naturel

L'adsorption du Florrea 8920 sur la skuttérudite semble mieux s'ajuster aux différents modèles (Figure 4-21b). Les modèles de Langmuir-Freundlich, de Redlich-Peterson et de Langmuir fournissent l'ajustement le plus précis, indiquant que l'adsorption du Florrea 8920 ne suit pas un comportement classique de saturation mais plutôt un mécanisme complexe, dépendant de la disponibilité des sites et de la concentration du collecteur en solution. Cela est également mis en évidence par le bon ajustement du modèle de Freundlich avec un facteur $n > 1$, indiquant une adsorption favorable. Cette tendance suggère que le Florrea 8920 ne se fixe pas sur une population homogène de sites mais peut interagir avec des structures variées de la surface, expliquant pourquoi son adsorption ne suit pas une loi bien définie comme celle de Langmuir et confirmant son rôle d'agent chélatant (Fuerstenau, 2005).

En conclusion, le collecteur Florrea 8920 montre une adsorption différente de celle du KAX, avec une affinité bien plus faible pour les deux minéraux, mais une capacité d'adsorption relativement importante, indiquant une adsorption moins spécifique et plus dépendante de la concentration du collecteur en solution. Son interaction avec la skuttérudite semble légèrement plus efficace qu'avec l'érythrite, bien que le comportement reste largement hétérogène.

4.3.3.4 Effet de la combinaison des collecteurs sur leur efficacité de sorption

Des essais supplémentaires ont été effectués pour évaluer l'affinité des minéraux porteurs de Co et d'As pour les collecteurs les plus performants (*i.e.* KAX, Florrea 8920). Ils ont été réalisés en combinant le KAX et le Florrea 8920, puis en déterminant la capacité de sorption de chacun des collecteurs en présence d'érythrite ou de skuttérudite. Les résultats obtenus ont montré une diminution de 14 % de la quantité de KAX sorbé à la surface de l'érythrite, tandis que la sorption du Florrea 8920 semble complète, ses pics d'absorbance étant indiscernables et suggérant qu'il a probablement entièrement interagi avec les surfaces minérales. En ce qui concerne la skuttérudite, la combinaison des deux collecteurs a eu un effet sur la quantité de KAX sorbée (- 24 %) alors que la quantité de Florrea 8920 sorbé est restée inchangée. Ces résultats montrent une meilleure performance de sorption du Florrea 8920 sur l'érythrite et la skuttérudite comparativement au KAX en présence de ces deux collecteurs simultanément, ce qui est cohérent avec les valeurs de capacité de sorption maximale définie en présence d'un seul collecteur.

4.3.3.5 Sorption du KAX et du Florrea 8920 sur l'albite

De plus, le Florrea 8920 a montré une activité d'adsorption notable sur l'albite, principal minéral de gangue présent dans les rejets miniers à l'étude, contrairement au KAX (Figure 4-22). Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que le KAX est principalement efficace pour les minéraux sulfurés en raison de sa composition à base de thiols, qui interagit bien avec les ions métalliques (*i.e.* Cu, Fe) présents sur les surfaces minérales (Bulatovic, 2007). Or l'albite est un minéral feldspathique composé majoritairement de Na et d'Al. Le Florrea 8920, quant à lui, pourrait former des liaisons ou des complexes stables avec ces éléments, augmentant ainsi son affinité. En effet, la forte affinité de l'acide hydroxamique pour les ions Al^{3+} (Khalil et Fazary, 2004) peut expliquer l'adsorption significative observée, car elle facilite probablement la formation de liaisons ou de complexes stables avec l'Al présent dans certains aluminosilicates comme l'albite. Cela suggère une sélectivité accrue du Florrea 8920 pour ce minéral silicaté, ce qui pourrait orienter des applications ciblées futures. En effet, lors des essais de flottation, un manque de sélectivité a été observé malgré une récupération accrue de Co. Ce phénomène pourrait résulter à la fois de l'entraînement hydrodynamique et de la capacité de sorption du Florrea 8920 observée sur l'albite, principal minéral de gangue composant la matrice à l'étude. De plus, la présence de mélanges dans la matrice, notamment l'association et l'inclusion de Co avec les silicates, a pu favoriser une récupération plus importante mais « non sélective ».

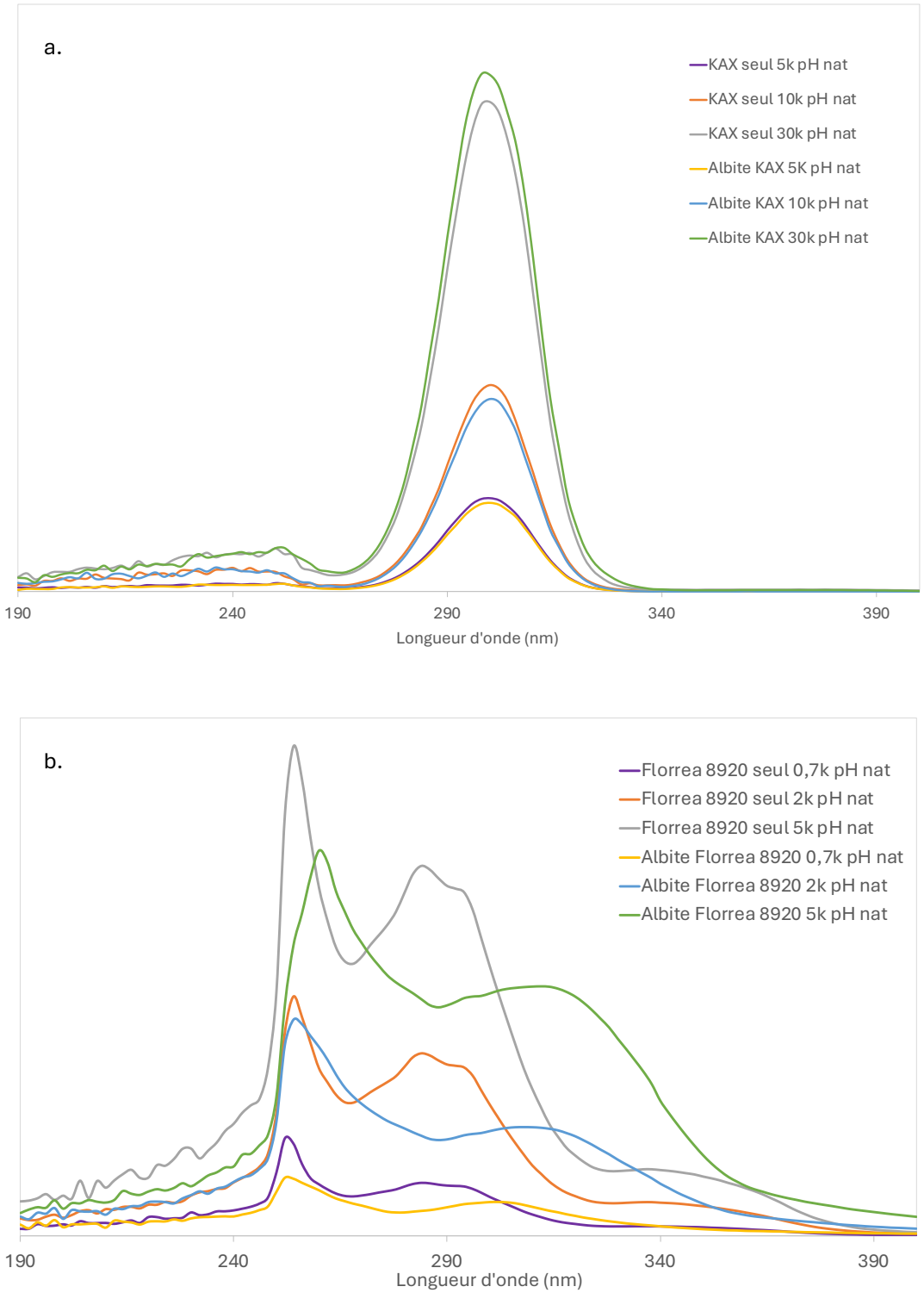


Figure 4-22 Spectres UV-visible de la sorption du KAX (a.) et de Florrea 8920 (b.) sur l'albite à pH naturel

4.3.3.6 Synthèse des essais d'isothermes de sorption

En résumé, les résultats des isothermes de sorption mesurées sur la skuttérudite et l'érythrite montrent que le modèle de Langmuir seul ne suffit pas toujours à décrire correctement l'adsorption des collecteurs, notamment dans le cas du Florrea 8920, où une forte hétérogénéité des sites d'adsorption est observée. Cette observation est en accord avec Zhu et Gu (1991), qui soulignent que le modèle de Langmuir repose sur des hypothèses simplistes d'homogénéité de surface et d'indépendance des sites d'adsorption, alors qu'en réalité, des interactions latérales et des effets couplés peuvent influencer la distribution des molécules adsorbées. L'affinité variable du KAX selon le pH et le minéral étudié peut s'expliquer en partie par les interactions électrostatiques entre le collecteur et la surface du minéral. En effet, l'adsorption des surfactants est fortement influencée par la charge de surface du solide et par la nature des interactions en solution, ce qui peut expliquer pourquoi l'adsorption du KAX est plus marquée sur l'érythrite à pH acide, tandis que le Florrea 8920 présente une adsorption plus dispersée et moins spécifique (Zhu et Gu, 1991). Alizadeh Sahraei *et al.* (2023) ont également démontré que l'adsorption des réactifs de flottation était fortement influencée par les défauts atomiques et la structure électronique des surfaces minérales, modifiant l'accessibilité des sites d'adsorption et la stabilité des complexes adsorbés (Alizadeh Sahraei *et al.*, 2023). Dans le cadre de cette étude, les minéraux utilisés ne sont pas parfaitement purs (Tableau 4-3), ce qui complexifie davantage l'analyse des mécanismes d'adsorption. En particulier, l'érythrite qui est un minéral secondaire issu de l'altération d'autres phases et dont la surface peut présenter une variabilité structurale importante, influençant ainsi la distribution des sites d'adsorption. Dans le cadre de la flottation de minéraux altérés (comme ici), cette complexité minéralogique rend plus difficile l'optimisation des conditions de flottation, car l'adsorption des collecteurs dans une pulpe est influencée par de nombreux facteurs physico-chimiques et hydrodynamiques. Néanmoins, l'étude de l'adsorption des collecteurs ciblés sur des minéraux « purs » permet d'avoir une vision globale des tendances d'interaction des réactifs, qui peuvent ensuite être appliquées à des systèmes plus complexes (comme une pulpe) pour mieux comprendre leur comportement en conditions réelles. Enfin, bien que les modèles d'adsorption utilisés dans cette étude, tels que ceux de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson et Langmuir-Freundlich, permettent d'apporter des indications sur les interactions entre les collecteurs et les surfaces minérales, ils ne permettent pas de comprendre l'ensemble des phénomènes atomistiques et moléculaires

impliqués dans l'adsorption des réactifs de flottation. Ainsi, les simulations atomistiques, basées sur des approches telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD), offrent une alternative plus précise pour comprendre les énergies d'adsorption, les réarrangements de surface et les effets des conditions expérimentales (pH, concentration, forces intermoléculaires) (Foucaud *et al.*, 2019). En intégrant ces méthodes avancées, il devient alors possible d'aller au-delà des modèles classiques et de mieux prédire la sélectivité et l'efficacité des collecteurs en flottation (Foucaud *et al.*, 2019). D'après l'analyse de Chu *et al.* (2024) sur l'utilisation du modèle de Redlich-Peterson, il apparaît clairement que les limites d'interprétation soulevées ne concernent pas uniquement ce modèle, mais s'appliquent également à l'ensemble des modèles utilisés dans cette étude. En effet, bien que ces derniers offrent un ajustement mathématique aux données expérimentales, ils ne permettent pas, à eux seuls, de décrire avec certitude les mécanismes d'interaction entre les collecteurs et les surfaces minérales. Ainsi, pour approfondir l'analyse et valider nos hypothèses sur la nature des liaisons impliquées, nous allons examiner les résultats des analyses DRIFT (Section 4.3.4), qui fourniront des informations spectroscopiques sur la présence ou l'absence de signatures caractéristiques des collecteurs adsorbés sur les minéraux étudiés.

4.3.4 Caractérisation des surfaces minérales au DRIFT

L'efficacité d'adsorption peut dépendre du degré d'oxydation et d'altération de la surface des minéraux. C'est pourquoi, l'état d'oxydation des minéraux d'intérêt a été étudié après différents intervalles de vieillissement à 24 °C. L'analyse DRIFT a été employée pour caractériser les espèces oxydées de surface et les groupements fonctionnels présents. L'objectif principal était d'évaluer l'évolution de l'oxydation de surface, d'analyser son impact sur les interactions entre le KAX et les minéraux, ainsi que d'identifier les groupements fonctionnels impliqués dans la sorption du KAX sur les minéraux « frais ».

4.3.4.1 Effet du vieillissement des surfaces minérales

L'interprétation des spectres DRIFT pour ces processus de vieillissement (Annexe D) reste complexe. La région spectrale de 900 à 400 cm^{-1} est particulièrement riche en pics caractéristiques des produits d'oxydation (de Donato *et al.*, 1993). Ces bandes sont difficiles à attribuer en raison de la combinaison de plusieurs produits d'oxydation de surface, notamment la goethite (FeOOH), les sulfates ferriques-ferreux, l'oxyde de fer (FeO), les espèces de sulfure

ferreux (FeS), des liaisons As-O (865 et 845 cm^{-1}) et Co-O (533 cm^{-1}) (de Donato *et al.*, 1993 et 1999 ; Hafeez *et al.*, 2020 ; Monte *et al.*, 2002). Étant donné la difficulté à identifier précisément chaque pic lié à l'oxydation (et leur intensité), il est probable que ces pics soient associés aux produits d'altération de surface formés dès t_0, soit immédiatement après le broyage. La profondeur de pénétration du DRIFT pourrait être trop importante, compliquant ainsi l'interprétation des spectres en intégrant des signaux provenant du matériau en profondeur plutôt que des seules couches superficielles. Pour pallier ces limitations, une analyse XPS serait recommandée pour distinguer les couches superficielles d'oxydation et les espèces adsorbées (de Donato *et al.*, 1993 et 1999).

4.3.4.2 Interaction du KAX avec l'érythrite et la skuttérudite

Les spectres DRIFT des surfaces d'érythrite conditionnées avec le KAX sur différents échantillons (*i.e.* temps de vieillissement), à plusieurs pH (naturel vs acide), avec ou sans activant (*i.e.* $CuSO_4$), ont révélé la présence de pics associés au dixanthogène et plus subtilement aux complexes métal-xanthate :

- 1266 cm^{-1} et 1023 cm^{-1} : vibrations caractéristiques du dixanthogène (de Donato *et al.*, 1993 ; Kongolo *et al.*, 2004)
- ~1200 cm^{-1} : pics caractéristiques des complexes métal-xanthate (Cases et de Donato, 1991 ; de Donato *et al.*, 1999).

Une augmentation de l'intensité du pic à 1266 cm^{-1}, caractéristique du dixanthogène, entre le minéral seul et le minéral + KAX sous différentes conditions (temps de vieillissement, pH, activant) a été observée par rapport aux pics associés aux complexes métal(loide)-xanthate, suggérant que les complexes Co-xanthate ou As-xanthate ont probablement formé une quasi-monocouche à la surface du minéral. Cependant, la présence d'une couche sus-jacente de dixanthogène peut masquer ces complexes métal(loides)-xanthate, indiquant une adsorption en plusieurs étapes. Ce phénomène est corroboré par l'évolution du taux de recouvrement statistique (θ), qui dépasse rapidement 1 dès la deuxième concentration initiale de KAX ($1{,}9 \cdot 10^{-3}$ mol/L) testée pour la skuttérudite et l'érythrite, aussi bien à pH acide que naturel (Annexe D). Cette augmentation rapide de θ suggère que l'adsorption ne s'arrête pas à une monocouche, mais suit un mécanisme en multicouches, probablement favorisé par la formation successive de complexes métal(loïde)-xanthate puis de dixanthogène comme observé

précédemment par Kongolo *et al.* (2004). Les ajustements aux modèles de sorption (Section 4.3.3) confirment cette tendance, en montrant un très bon ajustement pour les modèles prenant en compte une adsorption en multicouches plutôt qu'en monocouche. L'augmentation de la concentration initiale de KAX a entraîné une augmentation de la présence de dixanthogène, comme en témoigne l'intensification du pic pour l'érythrite (Annexe D). Des auteurs ont mis en évidence que l'utilisation d'une concentration optimale de KAX était essentielle, car des dosages élevés de collecteur ne favorisent pas nécessairement la flottation, une monocouche de xanthate étant suffisante (Derycke *et al.*, 2013 ; Mermillod-Blondin, 2005). Le surplus de xanthate peut s'oxyder en dixanthogène à la surface du minéral. En revanche, ces conclusions ont été tirées dans le cadre d'une étude portant sur la pyrite et non sur l'érythrite ou la skuttérudite.

Concernant la skuttérudite, la détection des liaisons avec les xanthates via le DRIFT s'est avérée très complexe. Bien que certaines variations spectrales suggèrent des changements par rapport aux conditions sans KAX (t_0 ou échantillons vieillis), aucun pic net attribuable aux xanthates n'a pu être identifié avec certitude. Compte tenu de ces résultats, une analyse XPS devrait être réalisée pour mieux évaluer les interactions de surface et vérifier l'existence de mécanismes d'adsorption du xanthate sur la skuttérudite (et les préciser sur l'érythrite).

4.3.4.3 Corrélation avec les isothermes de sorption

Les résultats du DRIFT sont cohérents avec l'affinité de l'érythrite pour le KAX, confirmant une forte interaction. En revanche, pour la skuttérudite, les analyses DRIFT suggèrent que les liaisons du KAX sont très faibles ou limitées aux couches superficielles, ce qui pourrait les rendre indétectables. Cela est corroboré avec la très faible affinité du KAX pour la skuttérudite discuté à la Section 4.3.3.2.

Les expériences menées sur les minéraux vieillis ont mis en évidence une adsorption accrue du KAX sur la skuttérudite, quel que soit le pH : + 71 % en conditions acides et + 34 % en conditions neutres. Ce résultat est particulièrement intéressant, car la littérature indique généralement que les couches de passivation tendent à limiter l'adsorption des collecteurs. Or, ici, l'effet inverse est observé, suggérant que le vieillissement du minéral pourrait au contraire favoriser son interaction avec le KAX, potentiellement en modifiant la nature ou la réactivité de ses surfaces. Cet effet pourrait être attribué à la formation d'oxyhydroxydes en surface, qui,

à l'image de l'érythrite, entraînent une augmentation significative de la surface spécifique. La présence de ces oxydes pourrait renforcer l'affinité du KAX ou son adsorption, soit en générant de nouveaux sites d'adsorption, soit en altérant la chimie de surface du minéral, favorisant, par exemple, des liaisons plus faibles via la modification du potentiel zêta (Fullston *et al.*, 1999 ; Mermillod-Blondin, 2005). Une analyse des variations de densité des phases altérées serait pertinente pour déterminer si ces dernières deviennent plus denses que la phase primaire, ce qui pourrait au contraire réduire la surface spécifique. À l'inverse, dans le cas de la skuttérudite, il est supposé que le minéral altéré est moins dense que le minéral primaire, entraînant ainsi une augmentation de la surface spécifique et, par conséquent, une adsorption plus importante. Cette augmentation ne serait pas nécessairement due à une affinité particulière, mais plutôt à la formation de liaisons plus faibles. Les oxyhydroxydes de fer, en particulier lorsqu'ils sont amorphes, possèdent une surface spécifique élevée qui favorise fortement l'adsorption des anions (Belzile et Tessier, 1990 ; Davis et Leckie, 1978 ; Dzombak et Morel, 1990 ; Liu *et al.*, 2017). En milieu aqueux, comme lors du conditionnement, leur surface se couvre de groupements hydroxyles, modifiant ainsi leurs propriétés d'interaction (Sigg et Stumm, 1981). Les ions Fe(III) présents en surface peuvent s'associer aux molécules d'eau, induisant leur dissociation en groupes hydroxyles amphotères, qui peuvent se protoner ($=FeOH_2^+$) ou, à l'inverse, perdre un proton ($=FeO^-$) (Dzombak et Morel, 1990 ; Sigg et Stumm, 1981). Par conséquent, la charge de surface des oxyhydroxydes de fer est directement influencée par l'équilibre acido-basique du milieu. De plus, les atomes de fer en surface, agissant comme des acides de Lewis, peuvent échanger leurs groupements hydroxyles contre d'autres ligands, tels que les ions phosphate (PO_4^{3-}) (Belzile et Tessier, 1990 ; Côté, 1996 ; Dzombak et Morel, 1990). Par analogie, il se peut que le xanthate interagisse avec ces groupements via des liaisons électrostatiques faibles ou des interactions de van der Waals (physisorption). La différence de consommation de KAX entre les deux minéraux semble liée à leur surface spécifique respective, l'érythrite présentant une surface beaucoup plus grande que la skuttérudite. Pour l'érythrite vieillie, aucune différence notable n'a été observée (+7,8 % à pH acide et +3,6 % à pH neutre). Ce comportement peut être attribué au fait que la surface spécifique reste inchangée avec le vieillissement, maintenant une capacité d'adsorption stable, quel que soit le pH. La comparaison des résultats avec et sans ajout de $CuSO_4$ a montré une augmentation de l'adsorption du KAX tant pour l'érythrite vieillie que pour la fraîche, avec une augmentation beaucoup plus marquée pour la fraîche (Annexe D). Ainsi, bien que le vieillissement semble

limiter l'efficacité du $CuSO_4$, une augmentation notable de Q_{ads} a tout de même été observée. Concernant le Florrea 8920, aucune différence majeure d'adsorption n'a été observée entre l'érythrite vieillie et celle plus fraîche : l'érythrite, en tant que minéral secondaire, a déjà subi une oxydation, atteignant potentiellement une limite d'altération. En revanche, le vieillissement de la surface de la skuttérudite a montré une tendance à une consommation accrue de Florrea 8920 (+≈ 10 %), probablement en raison de la formation de couches d'oxydation en surface. Ainsi, l'efficacité des collecteurs hydroxamates pourrait être expliqué par une augmentation de la présence d'oxydes de surface avec le vieillissement.

4.3.5 Synthèse de l'étude de l'adsorption des collecteurs sur les minéraux « purs »

Les analyses chimiques et physiques des échantillons ont permis de confirmer une pureté de l'érythrite (62 %), de la skuttérudite (89 %) et de l'albite (95 %) suffisante pour l'étude des interactions entre les collecteurs et les minéraux d'intérêt. Toutefois, la présence de phases minérales autres doit être prise en considération lors de l'interprétation des résultats, car ces impuretés peuvent modifier les propriétés de surface, influencer l'adsorption des réactifs, et interférer avec la sélectivité des collecteurs, rendant ainsi les comportements observés potentiellement attribuables à d'autres constituants que le minéral cible. Les caractéristiques de surface et de composition des minéraux porteurs de Co et d'As ont révélé des différences significatives, notamment de surface spécifique : 6,85 m^2/g pour l'érythrite et 0,50 m^2/g pour la skuttérudite. L'analyse UV-Visible a permis de déterminer les coefficients d'extinction molaire des collecteurs, données essentielles à la construction des isothermes d'adsorption.

Les isothermes ont montré que l'adsorption du KAX dépendait fortement du pH, avec une affinité accrue en milieu acide sur l'érythrite et la skuttérudite. En revanche, le Florrea 8920 fait l'objet d'une adsorption plus dispersée et hétérogène, suggérant une interaction moins spécifique avec les minéraux étudiés. L'ajustement des données expérimentales à différents modèles d'adsorption indique que le modèle de Langmuir-Freundlich décrit le mieux l'adsorption du KAX et du Florrea 8920 sur l'érythrite et la skuttérudite. Ce modèle reflète une certaine hétérogénéité marquée des sites d'adsorption variant entre un Langmuir et un Freundlich. Selon les paramètres obtenus, le KAX présente une affinité plus élevée pour les surfaces minérales, en particulier en conditions acides, tandis que le Florrea 8920 montre une

capacité de sorption maximale supérieure mais moins spécifique, traduisant des mécanismes d'interaction distincts entre les deux collecteurs. L'influence de l'ajout de sulfate de cuivre a également été examinée : l'adsorption du KAX sur l'érythrite augmente de 198 % pour une dose d'activant de 2 000 g/t, mais de seulement 65 % sur la skuttérudite, probablement en raison de la plus grande surface spécifique de l'érythrite. Par ailleurs, le vieillissement des minéraux affecte différemment l'adsorption : une augmentation significative est observée sur la skuttérudite (+ 71 % à pH acide), alors que l'érythrite montre une adsorption stable, suggérant une stabilité de sa surface oxydée (*i.e.* issue de l'altération de différentes phases).

L'interaction entre le Florrea 8920 et le KAX suggère une compétition entre les deux collecteurs, réduisant l'adsorption du KAX sur l'érythrite (-14 %) et sur la skuttérudite (-24 %). Bien que des tests complémentaires soient nécessaires pour confirmer cette tendance, ces résultats soulignent l'importance d'un conditionnement en étapes lors de la flottation afin d'éviter une interférence entre les collecteurs. Concernant l'albite, l'adsorption du Florrea 8920 est préférentielle, en raison de son affinité pour les ions Al^{3+} présents dans sa structure cristalline, alors que le KAX ne présente aucune adsorption significative. Ces résultats soulignent l'influence de la nature chimique des minéraux, du pH et de la présence d'activant sur l'adsorption des collecteurs.

Les analyses DRIFT ont permis de caractériser l'adsorption du KAX sur l'érythrite, révélant la présence de dixanthogène et de complexes métal-xanthate, confirmant ainsi une bonne interaction entre le collecteur et la surface minérale. En revanche, pour la skuttérudite, aucun pic net attribuable aux xanthates n'a pu être identifié, suggérant soit une adsorption trop faible ou diffuse, soit une organisation moléculaire rendant les signaux difficilement détectables. Ces résultats sont cohérents avec les isothermes de sorption, qui montrent une forte affinité du KAX pour l'érythrite et une interaction plus limitée avec la skuttérudite. L'absence de signal clair en DRIFT pour la skuttérudite pourrait indiquer que l'adsorption du KAX est faible, réversible et/ou liée aux premières couches superficielles, nécessitant une méthode plus sensible pour en préciser la nature. Ainsi, pour compléter ces observations et mieux comprendre les interactions de surface, une analyse XPS serait recommandée. Elle permettrait de distinguer les couches superficielles d'oxydation des espèces adsorbées, d'identifier les changements d'état d'oxydation des éléments de surface, et de vérifier si l'adsorption du xanthate sur la skuttérudite existe véritablement. Aussi, les analyses DRIFT sur le vieillissement des minéraux n'ont pas

été concluantes en raison de plusieurs limitations, notamment la qualité des spectres, la difficulté d'interprétation dans la région des basses longueurs d'onde (900-600 cm^{-1}) où se trouvent de nombreux produits d'oxydation, ainsi que l'incertitude sur l'état initial des minéraux (surtout la skuttérudite). En effet, il est possible que la skuttérudite soit déjà oxydée dès t_0 à cause du broyage, ce qui compliquerait davantage l'identification des produits d'oxydation au cours du temps.

4.4 Agromine

4.4.1 Choix de l'amendement

Pour améliorer les propriétés physico-chimiques des résidus miniers, deux amendements organiques, le compost de table et le compost de boue papetière, ont été testés à l'aide d'essais de phytotoxicité (norme AFNOR FDU44-165) avec le cresson alénois (*Lepidium sativum*). Les résultats ont montré que la boue papetière n'était pas adaptée en raison d'une potentielle toxicité ou d'un manque de maturation, tandis que le compost offrait des conditions favorables à la croissance des plantes.

Tableau 4-6 Propriétés physico-chimiques du compost de table

Propriétés physico-chimiques	**Compost de table**
N (%)	0,4 ± 0,04
pH	8,2 ± 0,2
TOC (%)	3,7 ± 0,5
C (%)	4,9 ± 0,6
CEC (meq/100g)	13,2 ± 0,3
Fe (mg/kg)	13 390 ± 2 010
K (mg/kg)	2 090 ± 360
P (mg/kg)	1 240 ± 160
Ca (mg/kg)	8 290 ± 1 740
Masse volumique (g/cm^3)	0,8
CE (µS/cm)	840 ± 160
NO_3^- (mg/kg)	10,7 ± 1,3
S (mg/kg)	710 ± 140
Zn (mg/kg)	100 ± 20

Le compost de troisième voie (évalué comme étant le critère C1, P1, E1, O1 selon le guide sur le recyclage des matières résiduelles fertilisantes), provenant de la ville de Rouyn-Noranda (QC, Canada), contient une teneur en MO (COT = 3,7 %) ainsi que des nutriments essentiels (N = 0,4 %, P = 1 240 mg/kg de matière sèche, K = 2 090 mg/kg de matière sèche)

(Tableau 4-6). De plus, il présente une faible densité apparente (0,8 g/cm³), un rapport C/N de 12, et des concentrations relativement faibles en autres métaux/métalloïdes (≤ critère d'usage résidentiel des terrains pour la gestion des sols contaminés (Beaulieu *et al.*, 2021)).

4.4.2 Germination et croissance des espèces

Les graines sélectionnées pour l'étude comprennent des espèces hyperaccumulatrices (*O. chalcidica* et *B. emarginata*) et des espèces tolérantes aux environnements dégradés, comme *S. canadensis*, *P. arundinacea* et *L. perenne*. Dans un premier temps, leur viabilité a été vérifiée par des tests de germination, et une levée de dormance a été réalisée pour *S. canadensis* et *P. arundinacea* à l'aide d'une stratification au froid.

4.4.2.1 Taux de germination

En conditions contrôlées (boîtes de Petri), *O. chalcidica* et *B. emarginata* ont présenté des taux de germination de 74 % et 83 %, respectivement, tandis qu'aucune germination n'a été observée pour *S. canadensis* et *P. arundinacea,* malgré la levée de dormance. Les essais en pots ont donc initialement été menés avec *O. chalcidica* et *L. perenne*, cette dernière présentant un taux de viabilité d'environ 90 %. Lors de ces essais, les taux de germination de *O. chalcidica* et *L. perenne* ont varié de 0 à 88 %, en fonction du substrat et des ratios volumiques amendement(A)/résidus(R) (variant de 0/100 à 70/30). Les résultats ont montré que les mélanges riches en amendement (A70/R30) favorisaient la germination (Figures 4-23).

Plus précisément, l'expérience a mis en évidence un délai de germination pour les substrats contenant des résidus miniers en comparaison avec le témoin positif constitué à 100 % de terreau. D'après les résultats présentés en Figure 4-23b**,** la germination de *O. chalcidica* a débuté dès la première semaine sur le témoin positif (terreau seul). En revanche, pour les ratios A50/R50 et A70/R30**,** un délai de deux semaines a été observé avant la germination des graines. Aucune germination n'a été enregistrée pour les résidus seuls (témoin négatif, R100) ni pour le ratio A30/R70. Pour *L. perenne,* la germination a été ralentie en présence de résidus miniers par rapport au terreau seul, avec un effet moins marqué dans la modalité A70/R30 (Figure 4-23a). Deux semaines après le début de l'expérience, le taux de germination de *L. perenne* pour les modalités A50/R50 et A70/R30 a été environ deux fois moins élevé que celui du témoin positif. De manière générale, les retards et inhibitions de germination observés pour *O. chalcidica* et

L. perenne pourraient s'expliquer, à ce stade, par une toxicité chimique liée aux concentrations élevées en métaux et métalloïdes, ainsi que par une salinité excessive des substrats, deux facteurs fréquemment rapportés comme limitant l'établissement des plantes sur matrices industrielles et/ou contaminées (Rue, 2017). Pour déterminer si l'inhibition de la germination est spécifiquement attribuable à l'As, des tests de germination complémentaires ont été réalisés à l'aide de plusieurs solutions arséniées (Section 4.4.4).

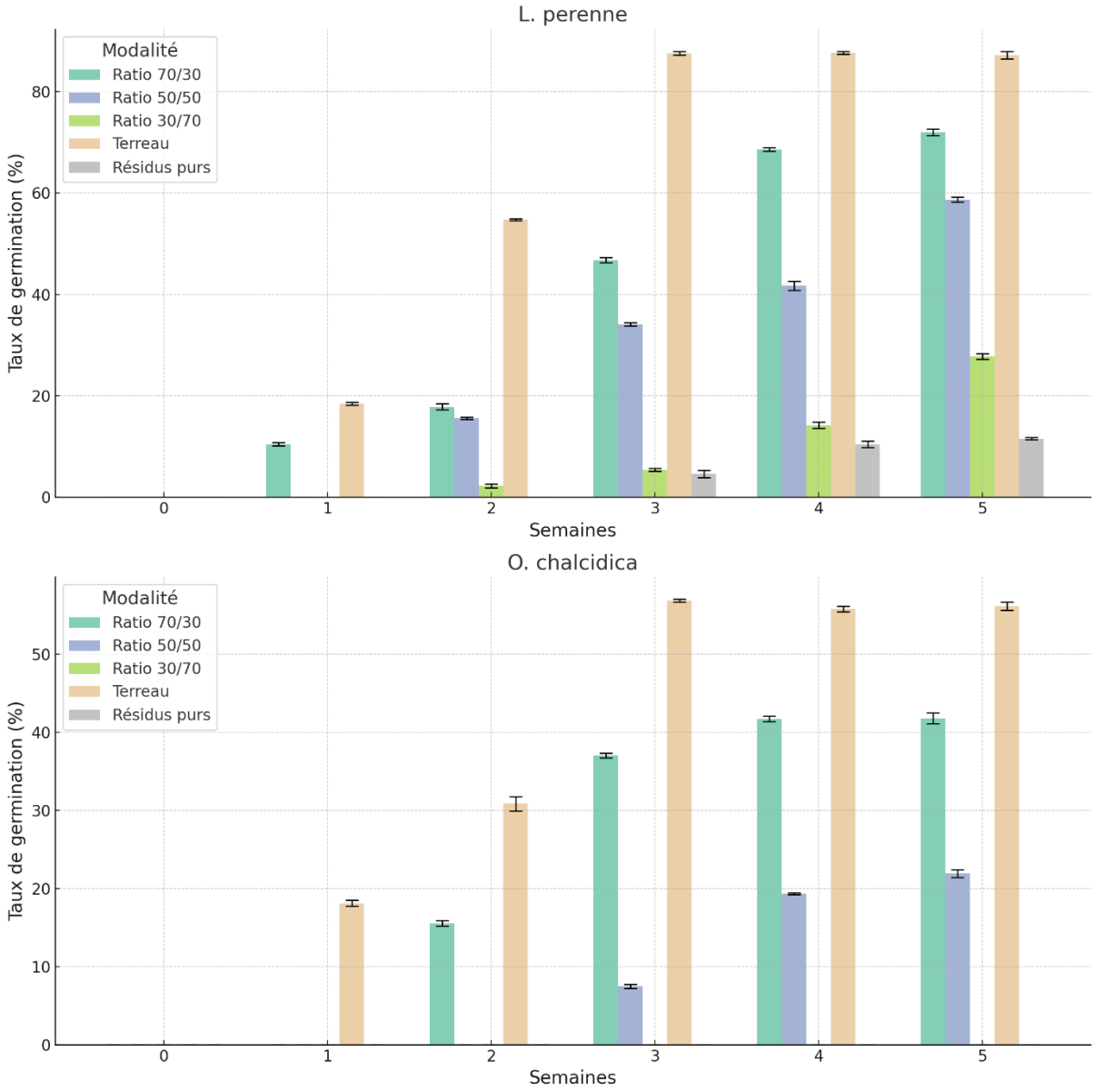


Figure 4-23 Taux de germination de *L. perenne* (a.) et *O. chalcidica* (b.) en fonction des ratios amendement/résidus (n = 4 par espèce et par modalité)

En résumé, les résultats montrent que, globalement, l'augmentation de la proportion de compost améliore les taux de germination, ce qui pourrait s'expliquer par un léger enrichissement du substrat en éléments nutritifs apportés par l'amendement organique (Tableau 4-7). Par ailleurs, le compost pourrait contribuer à atténuer la toxicité des métaux et métalloïdes grâce à des mécanismes tels que la sorption, la précipitation, la complexation, les réactions rédox, ou encore par un simple effet de dilution de l'As et/ou du Co via l'ajout du compost. Néanmoins, bien qu'une dilution par l'ajout de compost soit observée, elle demeure assez faible et les substrats présentent encore des teneurs très importantes en As et Co. Ainsi, la mobilité de l'As et du Co à partir des différents substrats étudiés a été étudiée à l'aide d'extractions en parallèle dont les résultats sont présentés en Section 4.4.4.1 afin de comparer la mobilité de ces éléments en réponse à l'ajout de compost.

Tableau 4-7 Concentrations en N, P et K dans les différents substrats testés (n = 4)

Modalité	N (%)	P (mg/kg)	K (mg/kg)	Co (mg/kg)	As (mg/kg)
A30/R70	0,06 ± 0,01	623 ± 214	560 ± 64	1164 ± 15	4692 ± 25
A50/R50	0,09 ± 0,01	694 ± 32	805 ± 158	1013 ± 14	4044 ± 50
A70/R30	0,17 ± 0,03	747 ± 54	990 ± 86	773 ± 9	3112 ± 32
R100	0,01 ± 0,006	497 ± 4	363 ± 80	1310 ± 20	5245 ± 70
A100	0,4 ± 0,04	1242 ± 160	2088 ± 360	6,8 ± 0,6	4,6 ± 1

Des ajustements du design expérimental ont été envisagés afin de pallier ces contraintes, notamment par l'ajout d'une fine couche d'amendement en surface pour les ratios A50/R50 et A70/R30. Ces modifications ont permis une amélioration significative des taux de germination (+15–39 %, Figure 4-24), en particulier pour *O. chalcidica*.

En conclusion, bien que l'ajout de compost ait eu un effet bénéfique sur la germination, les retards observés dans certaines modalités soulignent la nécessité d'analyses complémentaires qui sont présentées dans la suite du manuscrit.

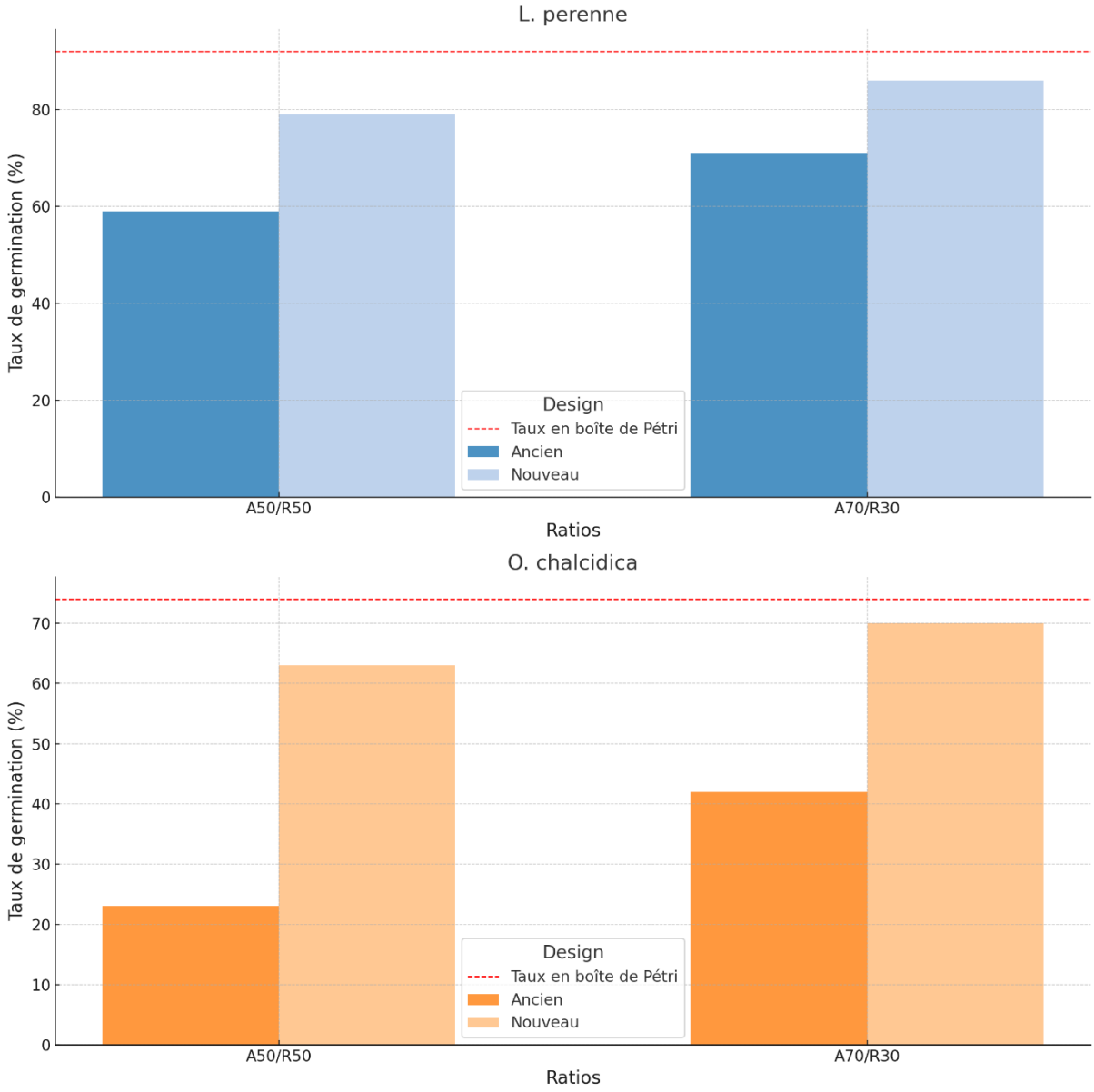


Figure 4-24 Comparaison des taux de germination à 3 semaines de *L. perenne* (a.) et *O. chalcidica* (b.) avec (« nouveau ») et sans (« ancien ») l'ajout d'une fine couche d'amendement à la surface du substrat et par rapport au taux de viabilité mesuré en boite de Petri

4.4.2.2 Croissance des espèces

La hauteur des plantes a également varié en fonction des différents substrats testés. Les cinétiques de croissance des espèces *L. perenne* et *O. chalcidica* sont présentées sur la Figure 4-25. Pour *O. chalcidica*, les ratios A70/R30 ont favorisé une meilleure croissance initiale, mais au-delà de 3,5 cm, un dépérissement a été observé, conduisant progressivement à

la mortalité des plants, probablement due à une structure défavorable des substrats ou à une toxicité résiduelle.

La croissance en hauteur de *L. perenne* a augmenté proportionnellement à la quantité de compost se trouvant dans le substrat. En effet, la hauteur des plantes a augmenté d'un facteur 1,7 lorsque le pourcentage volumique de compost est passée de 30 à 70 %. Cette croissance accrue peut être attribuée à une macroporosité supérieure, une densité apparente plus faible du substrat, ainsi qu'à un apport légèrement plus important en éléments nutritifs (Figure 4-27 et Tableau 4-7). Cependant, bien que l'ajout de compost ait favorisé la croissance en hauteur, les plantes cultivées de *L. perenne* en terreau seul ont atteint une hauteur encore plus grande, d'environ 30 cm, soit près du double de la hauteur observée dans la modalité contenant 70 % d'amendement. Par ailleurs, des signes de toxicité ont été observés à partir de la dixième semaine chez *L. perenne*, avec un jaunissement affectant environ 30 % des tiges supérieures pour l'ensemble des ratios amendements/résidus testés. Ces symptômes pourraient expliquer la croissance réduite chez cette espèce par rapport au terreau seul (Foy, 1992). Concernant *O. chalcidica*, aucune croissance n'a été observée pour le ratio A30/R70 et sur les résidus purs. Ce résultat est cohérent avec les expériences de germination menées au préalable, qui ont démontré l'absence de germination pour ces modalités. Comme pour *L. perenne*, la croissance d'*O. chalcidica* est plus élevée dans les substrats les plus riches en compost. Les résultats montrent une progression linéaire de la croissance au cours des huit premières semaines, suivie d'une accélération marquée, avec une croissance multipliée par deux à trois sur une période de cinq semaines (d'environ 1,2 à 3,5 cm). Toutefois, après cette phase de croissance, le développement de *O. chalcidica* a stagné avant d'aboutir à une mortalité systématique dans toutes les modalités. En revanche, les plants cultivés sur terreau seul ont atteint des hauteurs de plus de 15 cm, soit une hauteur environ six fois supérieure à celles obtenues pour les substrats contenant des résidus miniers.

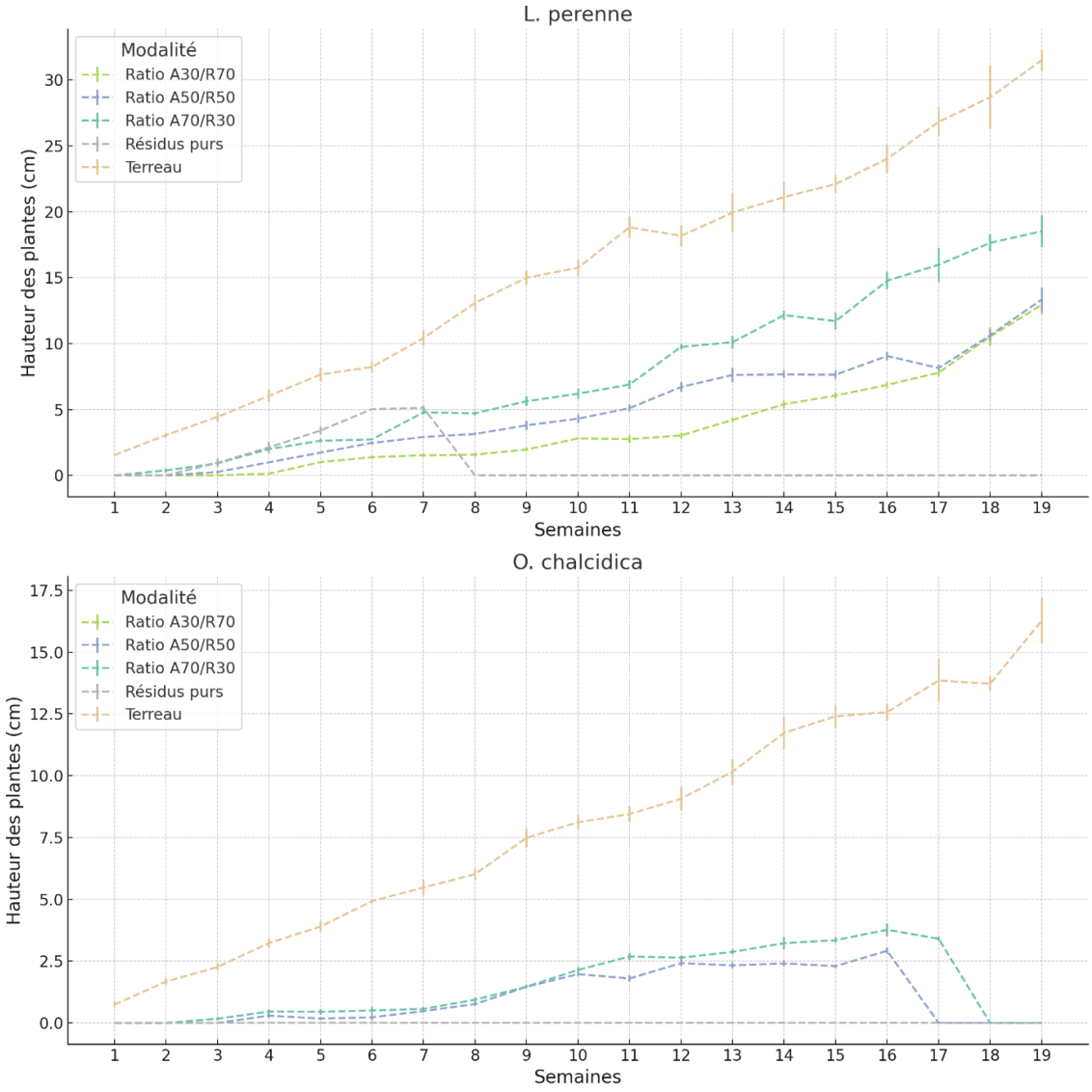


Figure 4-25 Cinétique de croissance de *L. perenne* et *O. chalcidica* en fonction des ratios amendement/résidus (n = 4 par espèce et par modalité)

Des essais de croissance des deux espèces étudiées ont été réalisées en ajoutant une couche de terreau sur le dessus des différents substrats afin d'améliorer les conditions de croissance des plantes (Figure 4-26).

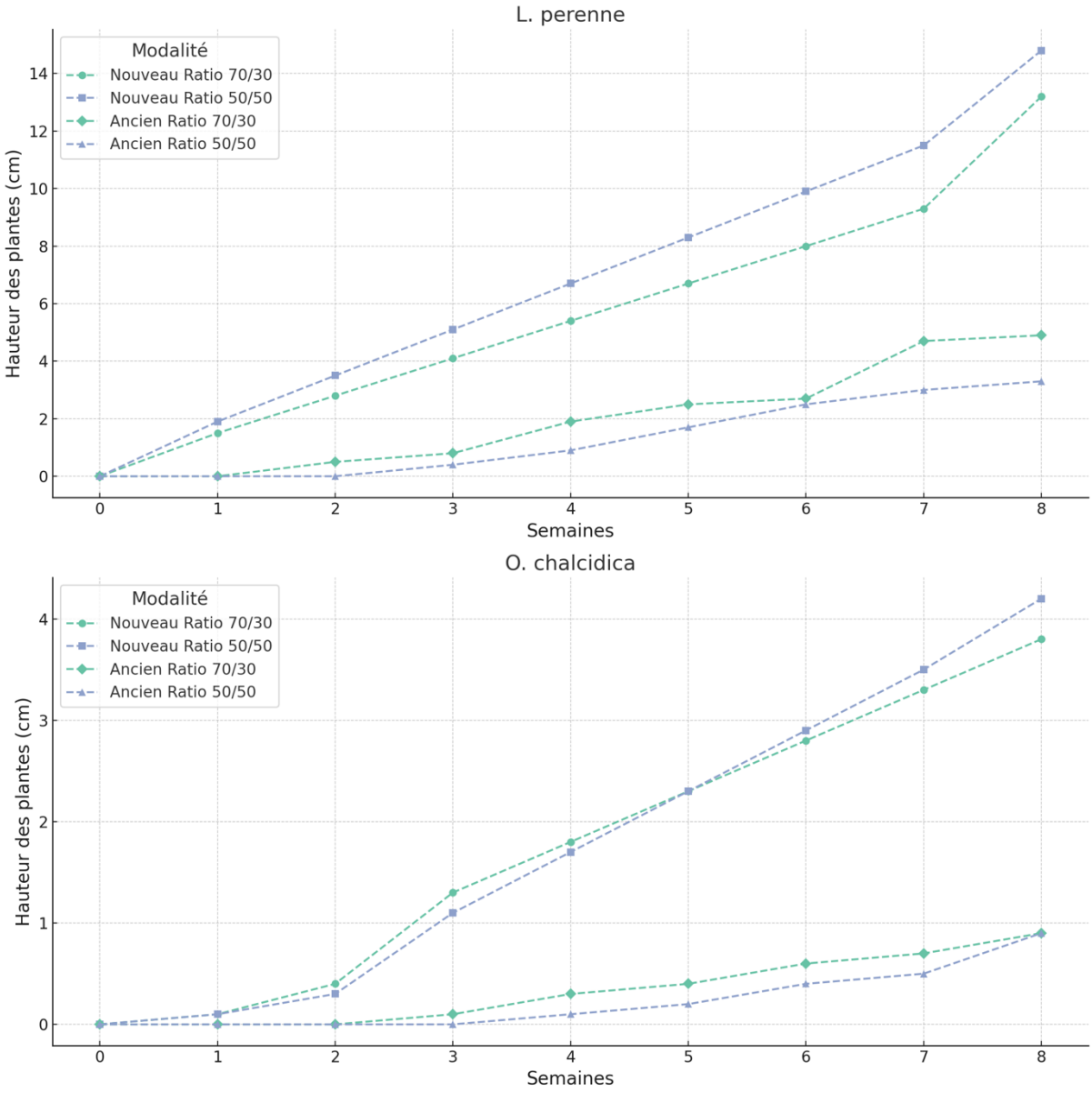


Figure 4-26 Cinétique de croissance de *L. perenne* (a.) et *O. chalcidica* (b.) avec (« nouveau ») et sans (« ancien ») l'ajout d'une fine couche d'amendement

Les résultats révèlent que les substrats étudiés limitent fortement la croissance des deux espèces végétales. Bien que *O. chalcidica* puisse atteindre une hauteur de 60 cm à 1 m dans des conditions optimales (Amsberry *et al.*, 2008), sa croissance a été ici restreinte à environ 4,5 cm sur les substrats contenant des résidus (design expérimental avec fine couche d'amendement) (Figure 4-26). Il est à noter que, malgré l'ajout d'une fine couche d'amendement ayant favorisé la germination et le développement initial des plantules d'*O. chalcidica*, un taux de mortalité

proche de 100 % a à nouveau été observé dès qu'elles atteignaient une certaine taille (10ème semaine). Cette mortalité semble coïncider avec l'enracinement des plantules dans le mélange sous-jacent (environ 3,5 cm vs. 5 cm avec la fine couche d'amendement), suggérant que leur développement a été entravé par des contraintes physiques et/ou une toxicité chimique du substrat.

La différence de réponse observée entre les deux espèces pourrait s'expliquer par la robustesse intrinsèque de *L. perenne*, espèce largement domestiquée et sélectionnée au fil du temps, contrairement à *O. chalcidica*. Cette dernière, non domestiquée, fait seulement l'objet d'un intérêt récent visant à identifier et sélectionner les variétés les plus adaptées et performantes en agromine (*i.e.* résistance, biomasse accrue). En effet, l'agromine de *O. chalcidica* a, jusqu'à présent, été principalement étudiée et réalisée sur des sols ultramafiques en Albanie, son habitat naturel, où elle parvient à se développer malgré des conditions édaphiques contraignantes, caractérisées par une faible fertilité et une forte concentration en métaux (*i.e.* Ni) (Bani *et al.*, 2015). Contrairement aux sols ultramafiques, qui possèdent une structure plus développée et une certaine activité biologique, les résidus miniers sont souvent dépourvus de MO et biologiquement inertes, ce qui peut compromettre l'établissement et la croissance des plantes. Dans cette étude, l'ajout de compost n'a pas suffi à permettre un développement satisfaisant de *O. chalcidica*. Sa croissance sur résidus miniers est restée très limitée et une mortalité systématique des plants a été observée. Ces résultats suggèrent que les contraintes spécifiques des résidus miniers (*i.e.* propriétés physiques, disponibilité des éléments nutritifs, éventuelle toxicité résiduelle notamment due à la présence d'As) limitent fortement l'implantation de *O. chalcidica*, même en présence d'un amendement organique.

En conclusion, la croissance limitée et les taux de mortalité élevés, en particulier pour *O. chalcidica*, soulignent les contraintes physico-chimiques imposées par les substrats à base de résidus miniers, même amendés. Des analyses complémentaires sur les propriétés physiques, la toxicité chimique et la biodisponibilité des éléments présents sont nécessaires pour mieux comprendre ces limitations. Les sections suivantes visent à distinguer les effets des facteurs physiques et chimiques sur la croissance limitée des espèces étudiées.

4.4.3 Propriétés physiques des substrats

Dans un premier temps, les propriétés physiques du substrat ont été mesurées afin de déterminer si les conditions favorables à la croissance ont été atteintes. Les résultats concernant la macroporosité et la densité apparente des mélanges amendement/résidus sont présentés à la Figure 4-27. Pour rappel, les seuils préconisés pour une végétalisation efficace sont une macroporosité supérieure à 10 % et une densité apparente inférieure à 1,4 g/cm³ (Bussière et Guittonny, 2021).

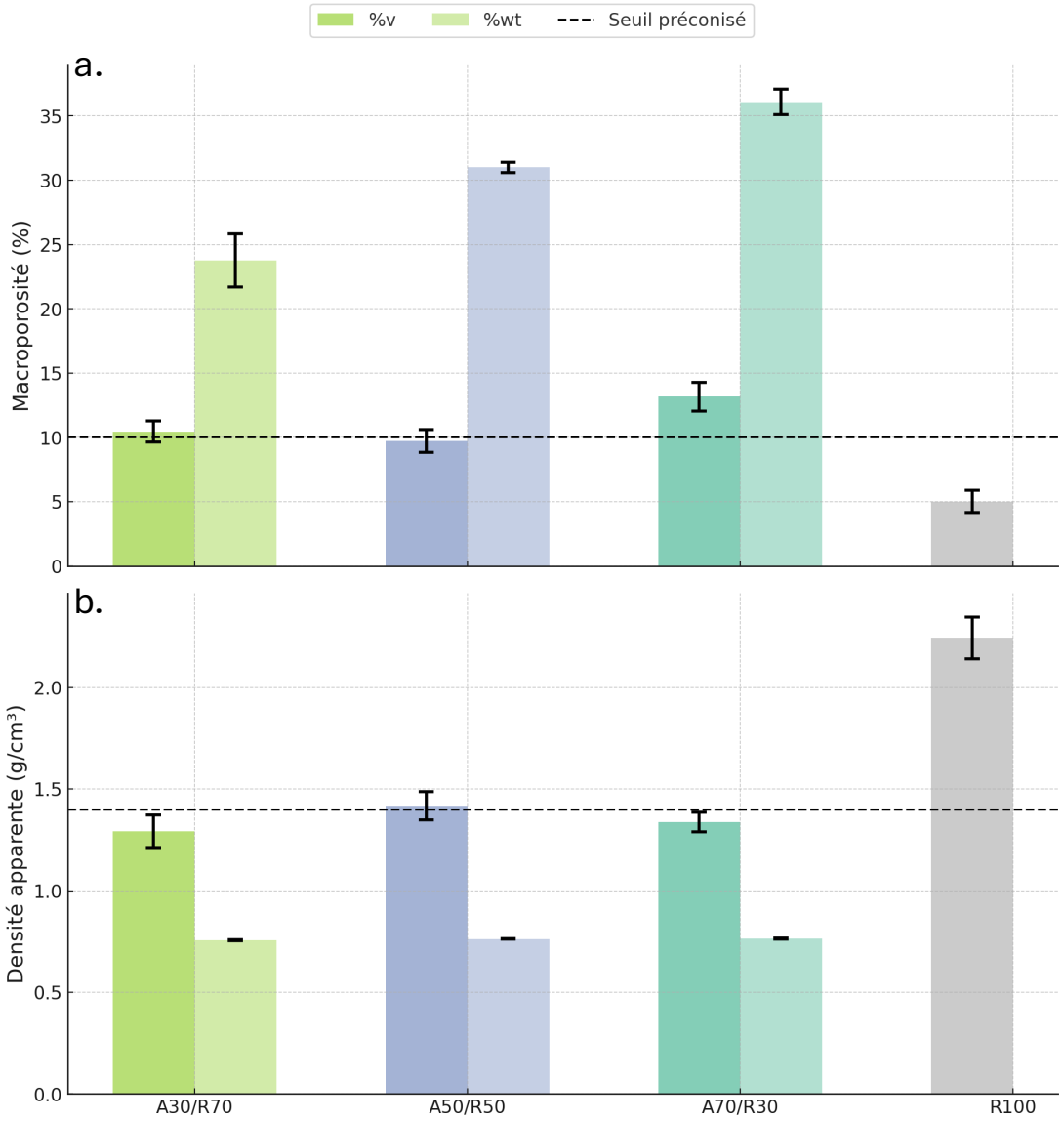


Figure 4-27 Comparaison des moyennes de la macroporosité (a.) et de la densité apparente (b.) mesurées par cylindre (n = 4) pour chaque modalité entre les ratios volumiques (%. v) et les ratios massiques (%. wt)

4.4.3.1 Macroporosité

Les résultats de macroporosité des modalités volumiques A30/R70 et A50/R50 ne présentent pas de différences significatives, toutes deux étant proches du seuil de 10 % (Figure 4-27a). En revanche, la modalité A70/R30 affiche une macroporosité plus élevée, atteignant 13,1 %, soit au-delà du seuil recommandé dans Bussière et Guittonny (2021). Cette augmentation suggère que l'augmentation de la proportion de compost favorise bien la création de pores dans le substrat, un phénomène déjà connu et rapporté dans la littérature (cf. Tableau 2-7). À titre de comparaison, la macroporosité du compost seul est d'environ 16 %, tandis que celle des résidus seuls est nettement plus faible, autour de 4–5 %. Ainsi, les valeurs observées pour les mélanges se situent entre ces deux « extrêmes », indiquant que l'incorporation de compost améliore la structure du substrat. Cette amélioration pourrait être attribuée à la formation d'agrégats, résultant de l'interaction entre les particules minérales présentes dans les résidus miniers et la MO du compost.

4.4.3.2 Densité apparente

D'après la Figure 4-27b, les résultats des trois modalités volumiques (A30/R70, A50/R50, A70/R30) ne montrent pas de différences significatives en termes de densité apparente. Cependant, leurs moyennes restent inférieures ou très proches du seuil de 1,4 g/cm³. En comparaison, la densité apparente des résidus seuls est nettement plus élevée, autour de 2,3 g/cm³, tandis que celle du compost seul est d'environ 0,8 g/cm³. Ces résultats illustrent qu'un ajout volumique de 30 % de compost est suffisant pour réduire significativement la densité apparente du substrat, rendant ainsi celui-ci plus adapté, théoriquement, à la croissance des plantes. Ces améliorations ont contribué à des conditions plus propices à la germination et au développement racinaire des plantes, en réduisant les contraintes structurelles exercées sur le développement des racines.

Néanmoins, il est important de noter que les ratios résidus/amendements ont été établis sur une base volumique, ce qui peut entraîner d'importantes variations à cause des masses volumiques des matériaux qui peuvent changer selon le tassement et, par conséquent, dans les propriétés physiques du substrat. Afin d'explorer une approche permettant un meilleur contrôle de la formulation du substrat, des substrats ont également été préparés en utilisant des ratios massiques pour les comparer aux ratios volumiques. Cette approche conduit naturellement à

une proportion plus élevée de compost par rapport à une approche volumique, ce qui a permis d'amplifier l'amélioration des propriétés physiques du substrat (Figure 4-27).

Les résultats obtenus avec des ratios massiques montrent une nette amélioration des propriétés physiques des substrats par rapport aux ratios volumiques, et ce, quel que soit le ratio utilisé (Figure 4-27). Par exemple, pour la modalité A70/R30, le passage d'un ratio volumique à un ratio massique équivaut à une augmentation d'environ 30 % de la masse de compost incorporée. Cette correspondance illustre parfaitement l'impact de l'approche massique sur la formulation du substrat et son influence sur ses propriétés physiques via l'ajout de compost supplémentaire. Cette approche améliore significativement la macroporosité (> 20 %) et réduit la densité apparente (< 0,8 g/cm^3), des facteurs essentiels pour favoriser l'aération, l'infiltration de l'eau et la croissance racinaire dans un contexte de végétalisation, notamment en raison de l'ajout plus important de MO (Bussière et Guittonny, 2021). Le passage à des ratios massiques permet donc de mieux contrôler les paramètres physiques du substrat, par exemple en limitant les effets de tassement observés lors de l'utilisation de ratio volumique pour la mise en place d'un substrat. Néanmoins, dans une application à grande échelle, il est beaucoup plus courant de travailler en ratio volumique, en raison de la simplicité de mise en œuvre et des contraintes techniques de mesure des quantités d'amendement sur le terrain.

Il est important de souligner que l'amélioration observée reste dépendante de la composition du compost utilisé. Un compost plus riche en MO aurait probablement permis – et aurait été nécessaire - d'amplifier encore davantage ces effets, que ce soit par une approche volumique ou massique, en favorisant une meilleure structuration et aération du substrat. Cela aurait également contribué à une meilleure dilution des métaux/métalloïdes présents, ainsi qu'à un apport supplémentaire en nutriments. Toutefois, une telle augmentation aurait très probablement entraîné une augmentation importante de la salinité du substrat, ce qui représente un facteur de phytotoxicité pour les plantes. Il serait donc pertinent d'envisager l'utilisation d'un compost alternatif, moins salin, afin de concilier amélioration des propriétés physico-chimiques du substrat et maintien de conditions favorables à la croissance végétale.

4.4.3.3 Effet des propriétés physiques des amendement/résidus sur le développement de *L. perenne*

Les récoltes de la biomasse aérienne et racinaire de *L. perenne* sur les différentes ratios volumiques amendement/résidus testés à la fin de l'expérience (19 semaines) (Figures 4-28) n'ont montré aucune différence significative entre les trois modalités étudiées. Aucune tendance claire n'émerge quant à l'évolution de la biomasse aérienne ou racinaire, malgré une différence en hauteur des individus intermodalités. Toutefois, le ratio volumique A50/R50 présente les valeurs les plus élevées en masse sèche, avec 0,90 g pour la biomasse aérienne et 0,61 g pour la biomasse racinaire, suggérant que ce ratio pourrait être plus favorable à la production de biomasse végétale. En comparaison, la biomasse aérienne obtenue sur le terreau seul est plus importante, ce qui indique que, malgré l'amélioration des propriétés physiques du substrat dans les différentes modalités testées, elles ne permettent pas d'atteindre les performances du terreau en termes de production végétale.

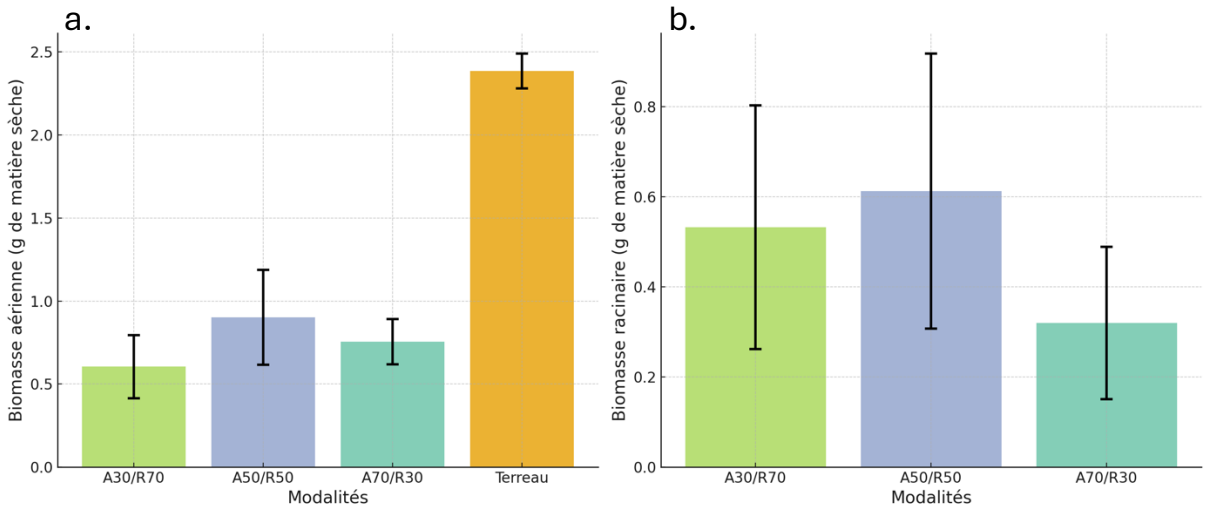


Figure 4-28 Moyennes des masses sèches en (g) des biomasses aériennes (a.) et racinaires (b.) de *L. perenne* mesurées par pot (n = 4 par modalité) pour chaque ratio

L'hypothèse selon laquelle l'ajout croissant de MO par le compost améliorerait la croissance végétale via une augmentation de la biomasse n'est pas confirmée, en particulier pour la biomasse racinaire. La faible valeur observée pour le ratio volumique A70/R30 (0,32 g) pourrait

s'expliquer par une plus forte disponibilité des nutriments, limitant le développement d'un réseau racinaire profond. En d'autres termes, les plantes n'auraient pas besoin d'étendre leurs racines dans l'ensemble du substrat pour satisfaire leurs besoins. De manière générale, les racines tendent à se ramifier préférentiellement dans les zones à forte concentration en éléments nutritifs. Il est donc plausible que cette configuration ait favorisé une architecture racinaire moins dense mais plus allongée, c'est-à-dire avec une augmentation de la longueur spécifique des racines. Toutefois, dans un contexte d'agromine, la production de biomasse aérienne demeure l'objectif prioritaire. À titre comparatif, le ratio volumique A30/R70 présente une biomasse racinaire de 0,53 g pour une biomasse aérienne de 0,61 g. Il est à noter qu'une variabilité intra-modalité a été observée lors du lavage des racines et de la récolte des feuilles, tiges et fleurs. Malgré un déplacement régulier des réplicas pour minimiser les effets externes (*i.e.* luminosité, courants d'air), les pots 3 et 4 de chaque modalité ont montré une meilleure croissance, tant racinaire qu'aérienne.

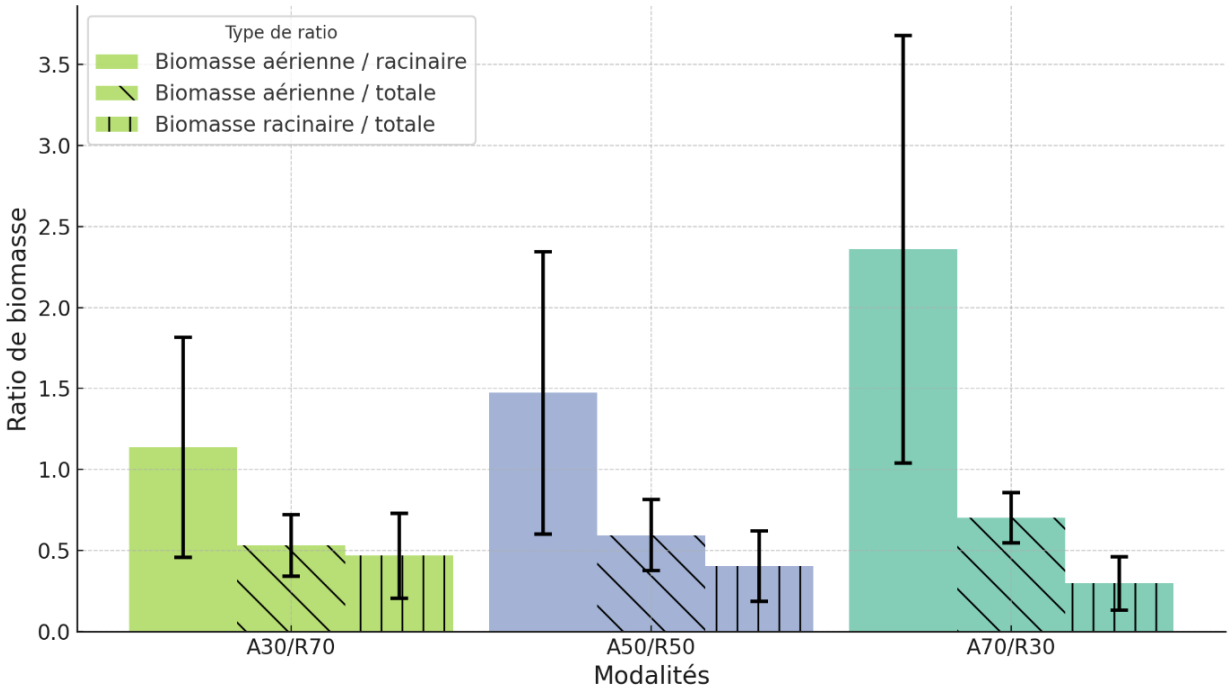


Figure 4-29 Allocation de la biomasse en fonction des différentes modalités à travers trois ratios clés : biomasse aérienne/biomasse racinaire ; biomasse aérienne/biomasse totale et biomasse racinaire/biomasse totale (n = 4)

Plus précisément, les résultats présentés en Figure 4-29 mettent en évidence des tendances dans l'allocation de biomasse en fonction des différentes modalités à travers trois ratios clés. Le ratio aérien/racinaire montre une répartition de la biomasse qui semble plus orientée vers les parties aériennes lorsque la proportion de résidus dans le substrat est plus faible. Le ratio aérien/total tend à être plus élevé pour la modalité A70/R30, suggérant une priorité donnée à la croissance aérienne dans cette condition. À l'inverse, le ratio racinaire/total semble plus important pour la modalité A30/R70, indiquant une tendance vers un investissement accru dans le développement racinaire. Ces observations suggèrent que la composition du substrat influence l'allocation de la biomasse, les plantes ajustant possiblement leur répartition entre parties aériennes et racinaires en fonction des conditions du milieu, par exemple la disponibilité (et la quantité) en nutriments plus importante dans les conditions avec le plus de compost et inversement (Tilman, 1988). Toutefois, ces résultats ne sont pas statistiquement différents, ce qui signifie que des variations individuelles ou d'autres facteurs peuvent également expliquer les tendances observées.

Globalement, à ce stade, les résultats indiquent que l'augmentation du pourcentage volumique de compost favorise la germination et la croissance des plantes en améliorant la macroporosité, en diminuant la densité apparente et en enrichissant légèrement le substrat en éléments nutritifs.

4.4.4 Toxicité chimique et rôle des fertilisants

Bien que le compost puisse théoriquement atténuer partiellement la toxicité liée aux ETM et à l'As (par la dilution et/ou des phénomènes de sorption), l'inhibition et la diminution de la germination et de la croissance observées pour *L. perenne* pourraient être attribuables à la phytotoxicité des résidus. Ainsi, les sections suivantes visent donc, dans un premier temps, à analyser l'influence des propriétés chimiques des mélanges et la mobilité de l'As et du Co, puis à évaluer le potentiel phytotoxique de l'arsenic et/ou du mélange de contaminants présents dans les résidus miniers. Enfin, seront examinés les effets du Co sur la germination et la croissance de *L. perenne* et *O. chalcidica*, ainsi que l'impact de l'apport de fertilisants chimiques (N, P et K) sur leur développement.

4.4.4.1 Influence des propriétés chimiques des mélanges amendement/ résidus

Cette sous-section vise à évaluer l'influence des propriétés chimiques des différents mélanges amendement/résidus, en s'intéressant notamment au pH, à l'Eh et à la CE. Elle vise également à évaluer l'influence de la proportion de compost ajouté sur la mobilité de l'As et du Co afin de déterminer si son ajout permet de limiter la disponibilité de ces éléments potentiellement toxiques pour le développement des espèces. En effet, bien que les concentrations totales en As et Co aient légèrement diminué par dilution, elles demeurent très élevées (Tableau 4-7) ; il est donc pertinent de s'interroger sur l'effet du compost sur leur mobilité dans les substrats.

- pH, potentiel d'oxydoréduction (Eh) et conductivité électrique (CE)

Les mesures de pH de pâte, de Eh et de la CE ont été réalisées sur les mélanges homogénéisés des quatre modalités (Tableau 4-8). Les résultats montrent que plus le volume de compost présent dans le substrat augmente, plus le pH et le Eh diminuent, tandis que la CE augmente. La CE, bien qu'elle ne précise pas la nature des espèces ioniques présentes, est un indicateur fiable de leur présence et de leur concentration plus ou moins élevée en solution.

Tableau 4-8 Mesures de pH de pâte, Eh et CE pour les résidus seuls et les mélanges amendement/résidus homogénéisés

Modalité	pH	Eh (mV)	Conductivité (µS/cm)
Compost	8,24	-	843
Résidus	7,96	437	127,4
A30/R70	7,40	570	1 195
A50/R50	7,32	512	1 470
A70/R30	7,27	450	1 820

Le compost utilisé, dont le pH initial est de 8,24 et la CE de 843 µS/cm, présente une teneur modérée en matière organique (3–4 % p/p) et possède des charges négatives capables de sorber divers cations (Ca^{2+}, K^{+}, Ni^{2+}, Co^{2+}). Lorsqu'il est incorporé aux résidus miniers, plusieurs phénomènes peuvent contribuer à la légère acidification du substrat observée (pH passant de 7,96 à 7,27), comme la minéralisation de MO ou la nitrification. Parallèlement, la CE a été multipliée par un facteur 10, traduisant une augmentation importante des ions dissous en solution. Cette hausse significative peut refléter une salinité accrue du milieu, potentiellement toxique pour le développement des plantes (Jenks et al., 2007).

Les valeurs optimales de Eh (400–450 mV) et de pH (6–7,5) pour le développement des plantes, telles que définies par Volk (1939) et Husson (2013), sont atteintes dans les différents substrats étudiés, quelle que soit la proportion de compost utilisé (Figure 4-30). Cela indique que les conditions physico-chimiques devraient, en théorie, permettre une croissance favorable de *L. perenne* et *O. chalcidica* pour l'ensemble des substrats étudiés, y compris les résidus seuls.

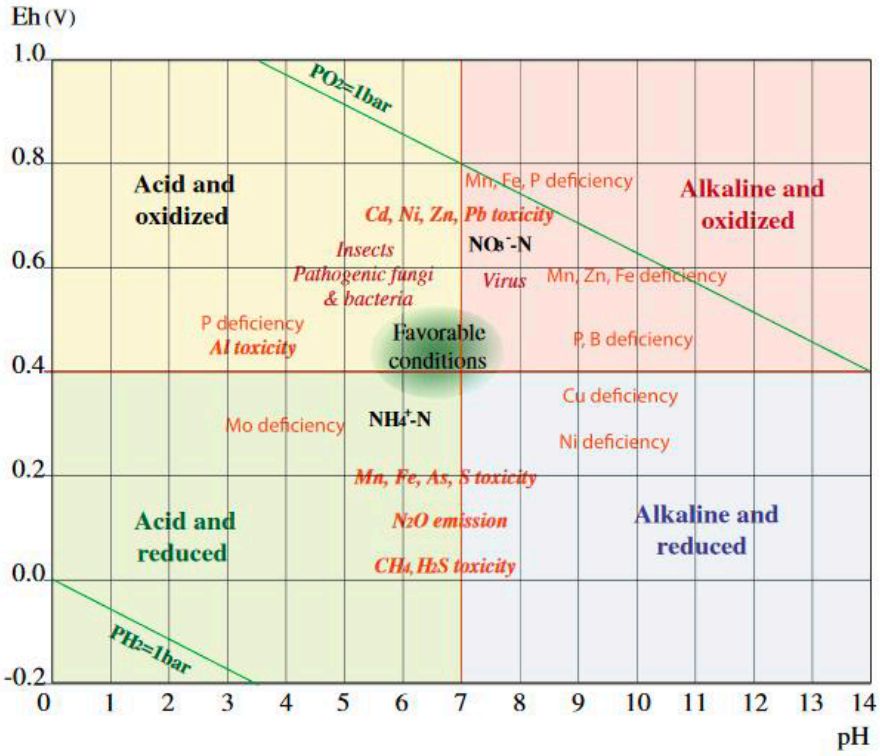


Figure 4-30 Synthèse des contraintes agronomiques et des conditions optimales pour la croissance des plantes, fonction du pH et de l'Eh (Husson, 2013)

Cependant, les valeurs de pH et de Eh influencent également la spéciation chimique des éléments présents en solution. En s'appuyant sur les diagrammes de Pourbaix pour l'As, le Ni et le Co (Figure 4-31), les résultats montrent que dans les eaux de pores des différents mélanges amendement/résidus, les espèces qui prédominent sont Ni^{2+}, Co^{2+} et $HAsO_4^{2-}$ les rendant biodisponibles pour les espèces végétales. Par ailleurs, la présence d'arséniate (As(V)) pourrait entrer en compétition avec les transporteurs de phosphore inorganique chez *O. chalcidica* et *L. perenne*, affectant potentiellement leur développement (Anawar *et al.*, 2018). Les résultats des analyses de spéciation de l'As présent dans les eaux interstitielles des résidus montrent que l'As(V) est prédominant, confirmant ainsi l'observation théorique faite à partir des diagrammes de Pourbaix (Figure 4-31a).

L'analyse du fractionnement chimique de l'As et du Co met en évidence des tendances de spéciation similaires en fonction des différents ratios (Figure 4-32). Pour les deux éléments, la fraction liée aux oxydes amorphes de fer (F3) domine dans la majorité des conditions, en particulier dans les résidus purs (R100), ce qui suggère un piégeage préférentiel sur ces phases, confirmant ainsi les analyses minéralogiques présentées en Section 4.1. L'ajout progressif de compost entraîne une légère augmentation de l'As et du Co associés à la fraction échangeable (F1+F2), notamment à 30 % d'amendement (A30), traduisant une mobilisation accrue des éléments sous des formes plus facilement accessibles (solubles, échangeables) pouvant induire des effets phytotoxiques. Cette évolution peut s'expliquer par une modification des équilibres de sorption, favorisée par la MO dissoute et les changements physico-chimiques induits dans le substrat. En revanche, la fraction co-précipitée avec les oxydes cristallins (F4) reste très faible voire absente, quelle que soit la modalité étudiée. Dans plusieurs cas, les calculs ont même conduit à des valeurs négatives, ce qui souligne les limites de sélectivité des réactifs utilisés dans l'approche non-séquentielle (Rakotonimaro *et al.*, 2021 ; Wenzel *et al.*, 2001). Cette absence est néanmoins cohérente avec les données minéralogiques, qui indiquent une prédominance de phases amorphes et/ou faiblement cristallisées dans les résidus miniers. Ainsi, bien que la proportion des éléments d'intérêt associés à la fraction résiduelle (F5) tende à diminuer avec l'ajout de compost, notamment pour le Co, traduisant une augmentation globale de la part d'éléments extractibles, elle reste approximative et sensible aux erreurs cumulées des autres extractions.

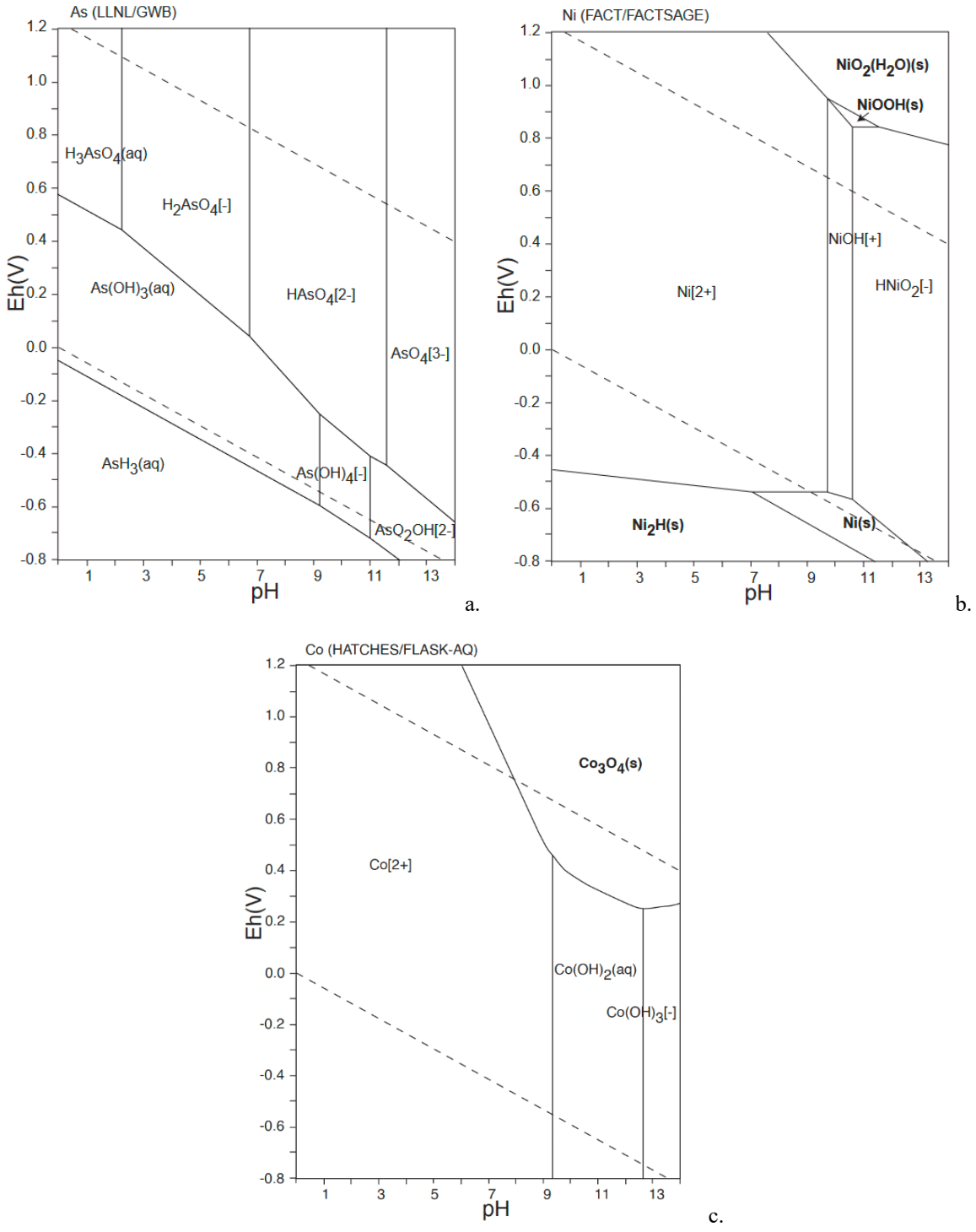


Figure 4-31 Diagramme de Pourbaix des systèmes As-O-H (a.), Ni-O-H (b.) et Co-O-H (c.) dans l'eau à 25 °C, 1 bar et Σ As = Σ Ni = Σ Co = 1 (Takeno, 2005)

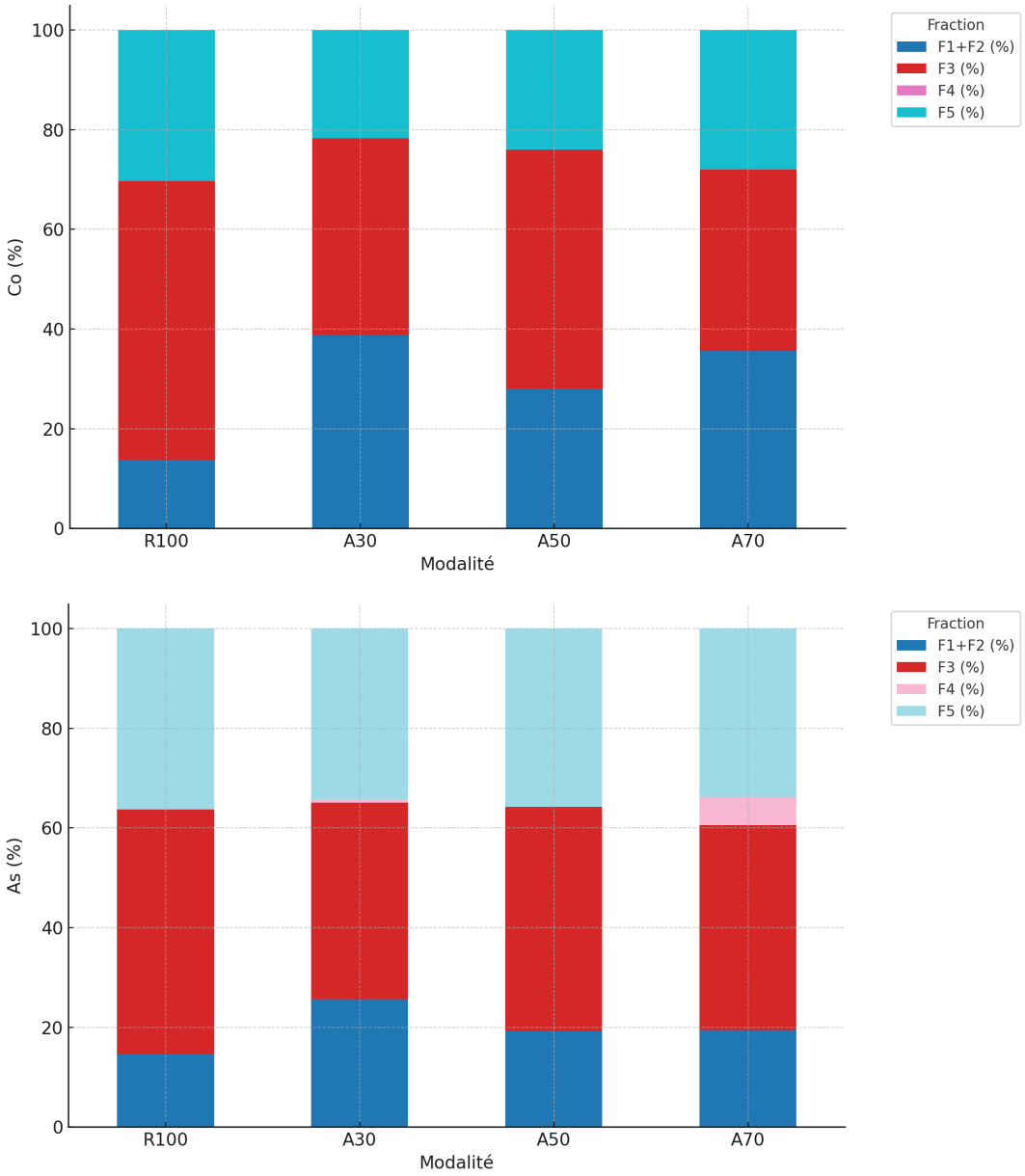


Figure 4-32 Fractionnement du Co et de l'As présents dans les différentes modalités étudiées selon une extraction non séquentielle

Bien qu'une légère augmentation des quantités de Co et d'As associés à la fraction échangeable (F1+F2) soit observée avec l'ajout de compost, notamment entre les modalités R100 et A30, les différences restent modérées et relativement proches, ce qui limite la portée des conclusions. Cette tendance pourrait toutefois être cohérente avec l'augmentation de la CE mesurée dans les substrats (Tableau 4-8), suggérant une mobilisation accrue de certains ions dont l'As et le Co,

dont une partie pourrait être associée à des formes échangeables ou faiblement liées (F1+F2). Dans l'expérimentation en pots selon différents ratios volumiques, il aurait été pertinent de disposer de microrhizons pour échantillonner les eaux de pores, afin d'évaluer directement la disponibilité de l'As et du Co en solution. Il aurait également été judicieux de réaliser ces extractions sur les ratios massiques plus élevés en compost, pour vérifier si les tendances observées se confirment, s'accentuent, ou se stabilisent avec une teneur accrue en MO.

4.4.4.2 Effets des solutions contaminées

Des essais de germination de *O. chalcidica* et *L. perenne* utilisant des eaux contaminées issues des résidus miniers (*i.e.* eaux de lavage de rejets « appauvris » ou non en As par flottation) (Tableaux 3-9 et 3-10) ainsi que des solutions dont les teneurs en As(V) correspondent à celles retrouvées dans les résidus lavés ont révélé une diminution significative des taux de germination par rapport à l'utilisation d'eau du robinet (Figure 4-33). Ce résultat est en accord avec plusieurs études ayant démontré l'effet toxique des ETM sur la germination des graines et le développement des plantules de *O. chalcidica* et *L. perenne* (Gashi *et al.*, 2023 ; Gholinejad *et al.*, 2020 ; Wong et Bradshaw, 1982).

L'analyse des résultats montre que l'As ne semble pas être le seul facteur responsable de la toxicité observée. En effet, en comparant les taux de germination de *L. perenne* entre les résidus « appauvris » lavés (concentration en As(V) = 36,3 mg/L) et une solution d'As(V) de concentration presque similaire (37,2 mg/L), une différence significative des taux de germination de *L. perenne* est mise en évidence (Figure 4-33a). Alors que l'As est un élément toxique bien documenté pour la germination des plantes, l'impact plus marqué des eaux de lavage des résidus miniers suggère la présence d'autres contaminants susceptibles de contribuer à l'inhibition de la germination pour cette espèce. Cette toxicité globale pourrait être attribuée à un effet synergique de plusieurs éléments métalliques et métalloïdes présents dont les concentrations sont détaillées dans le Tableau 3-9. Concernant *O. chalcidica*, la quasi-absence de germination en présence des solutions arséniées ainsi que de l'eau de lavage des résidus indique une sensibilité accrue à la contamination en comparaison avec *L. perenne* (Figure 4-33b). Ce résultat met en évidence non seulement l'effet toxique de l'As, mais aussi la possible contribution d'autres éléments nocifs présents dans les résidus miniers. De plus, ces résultats montrent que *L. perenne* semble faire preuve d'une plus grande robustesse que

O. chalcidica face aux milieux contaminés, bien que les deux espèces subissent un impact négatif en présence de contaminants, comme nous avons pu le constater précédemment.

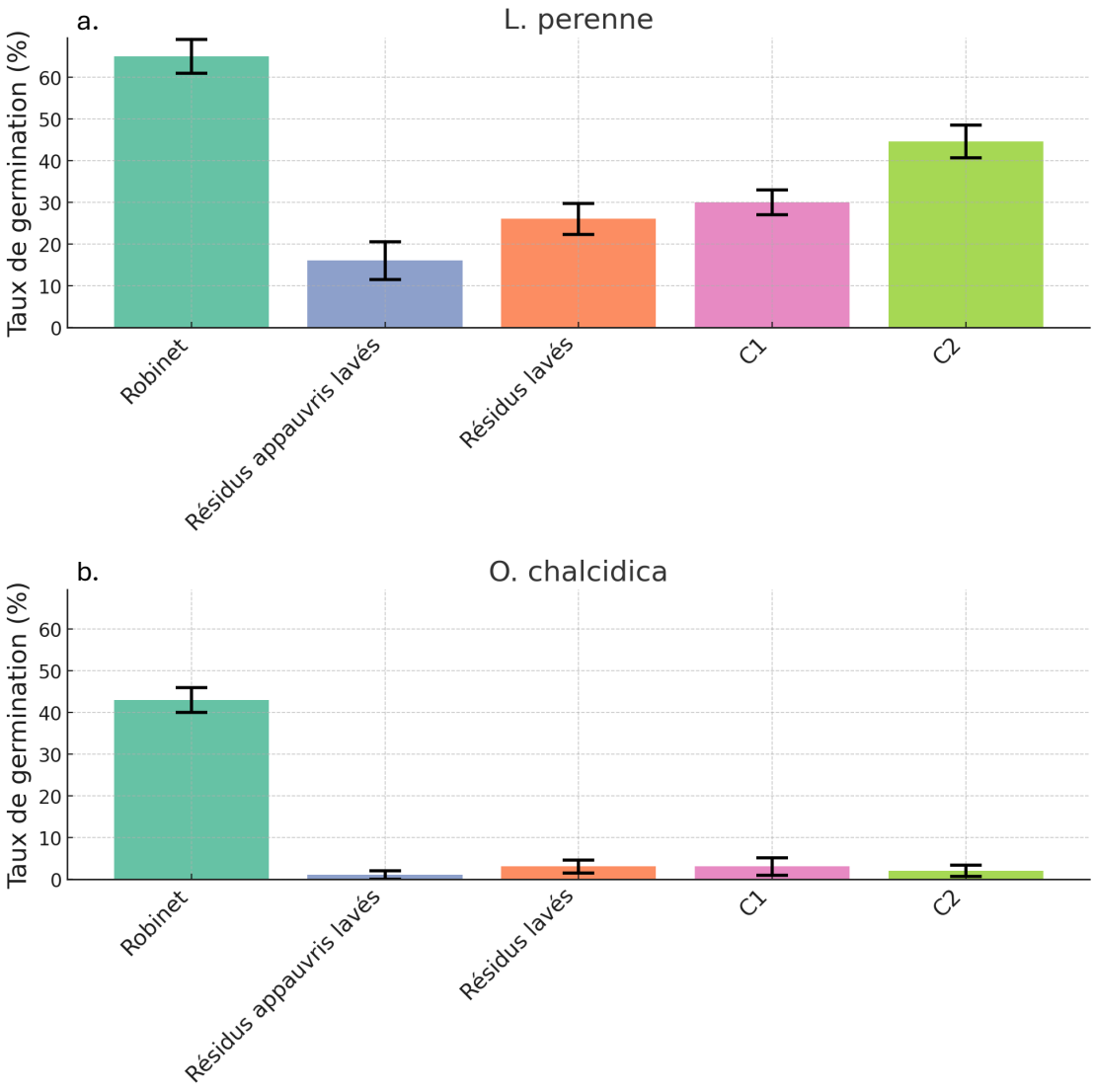


Figure 4-33 Taux de germination à 4 semaines de *L. perenne* (a.) et *O. chalcidica* (b.) en fonction des solutions utilisées (Robinet, Résidus appauvris lavés, Résidus lavés, Solution As(V) (C_1 = 15,9 mg/L) et Solution As(V) (C_2 = 37,2 mg/L)) (n = 10)

Un ralentissement dans la germination a également été observé pour *O. chalcidica* et *L. perenne*, en particulier en présence des eaux de lavage issues des résidus miniers (Figure 4-34). Cette observation suggère que ces effluents contiennent des contaminants qui agissent de manière synergique pour inhiber le processus de germination. La CE plus

importante des eaux de lavage des résidus miniers, en particulier celle des résidus « appauvris » par rapport aux solutions arséniées (≈ 780 µS/cm vs. ≈ 90 µS/cm, respectivement ; Tableau 3-10), pourrait également contribuer à l'inhibition importante de la germination observée pour les eaux des résidus.

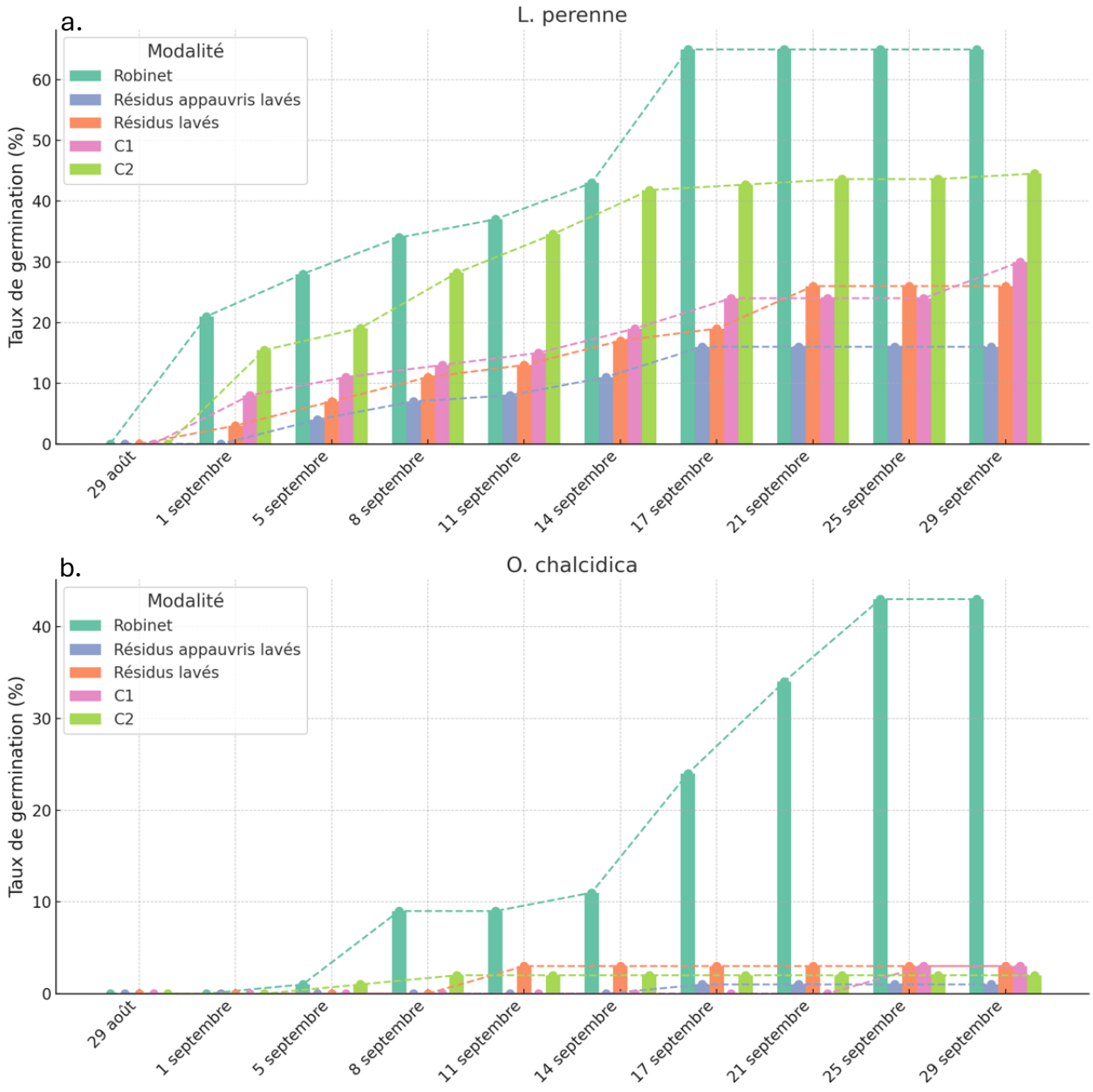


Figure 4-34 Cinétique de germination de *L. perenne* (a.) et *O. chalcidica* (b.) en fonction des solutions utilisées (Robinet, Résidus appauvris lavés, Résidus lavés, Solution As(V) (C_1 = 15,9 mg/L) et Solution As(V) (C_2 = 37,2 mg/L)) (n = 10)

4.4.4.3 Essais de culture avec solution de Co

Des essais de culture des plantes d'intérêt, à savoir *O. chalcidica*, *L. perenne* et *B. emarginata*, ont été réalisés directement sur du terreau en présence (différentes teneurs testées entre 250 et 1 300 mg/kg) et en absence (terreau seul) de Co afin d'évaluer la toxicité potentielle du Co envers les plantes hyperaccumulatrices, en s'affranchissant des impacts des autres éléments présents dans les rejets miniers. Il est à noter que les résultats obtenus avec *B. emarginata* ne seront pas discutés en raison d'un problème de viabilité du lot de graines utilisées. Les mesures de pH de pâte, de Eh et de la CE des 4 substrats utilisés pour ces tests de germination et de croissance des plantes d'intérêt sont présentés au Tableau 4-9. Les résultats montrent que plus la teneur en Co dans le substrat augmente, plus le pH diminue, tandis que le Eh et la CE augmentent. Les valeurs de pH et de Eh mesurées pour l'ensemble des modalités étudiées restent dans la zone de conditions favorables pour le développement des plantes, telles que définies par Volk (1939) et Husson (2013) (Figure 4-30).

Tableau 4-9 Mesures de pH, Eh et CE des différentes concentrations en Co dans les différents substrats

Modalités	**pH**	**Eh (mV)**	**CE (µS/cm)**	**Teneur réelle en Co (mg/kg)**
Terreau	6,37	401	389	< L. D
250 mg/kg	6,29	429	574	277 ± 0,5
650 mg/kg	6,11	478	689	566 ± 4,4
1 300 mg/kg	5,92	502	979	1267 ± 90

Pour *O. chalcidica*, l'ajout de Co, quelle que soit la concentration, semble affecter négativement le taux de germination (Figure 4-35). Pour la concentration de 1 300 mg/kg de Co, le taux de germination est légèrement plus élevé que pour les concentrations inférieures en Co (250 et 650 mg/kg de Co). Pour la concentration de 1 300 mg/kg de Co, le taux de germination observé est légèrement plus élevé que pour les concentrations inférieures (250 et 650 mg/kg de Co). Toutefois, cette différence pourrait être liée au nombre plus limité de graines disponibles pour

les modalités à 250 et 650 mg/kg de Co (n = 32), ce qui n'a pas permis de réaliser un nombre de répétitions suffisant pour comparer rigoureusement ces modalités avec celle à 1 300 mg/kg (n = 168). Par ailleurs, la variabilité de germination entre individus d'un même lot peut affecter les résultats dans un sens comme dans l'autre, compliquant l'interprétation des tendances observées. Le choix d'augmenter le nombre de graines pour la modalité à 1 300 mg/kg s'explique par l'importance de cette concentration, représentative des teneurs mesurées dans les résidus miniers étudiés, ainsi que par la volonté d'obtenir une biomasse suffisante potentiellement enrichie en Co pour la production de cendres. De plus, la croissance en hauteur de *O. chalcidica* est également négativement affectée par les différentes concentrations de Co présentes dans le substrat (Figure 4-35). De ce fait, une mortalité de 100 % a été observée après 6 à 8 semaines, en comparaison avec le lot témoin cultivé sur un terreau non enrichi en Co pour lequel la croissance des plantes se poursuit (croissance similaire à celle observée sur terreau en pots lors de la première série d'essais sur les différentes ratios amendement/résidus).

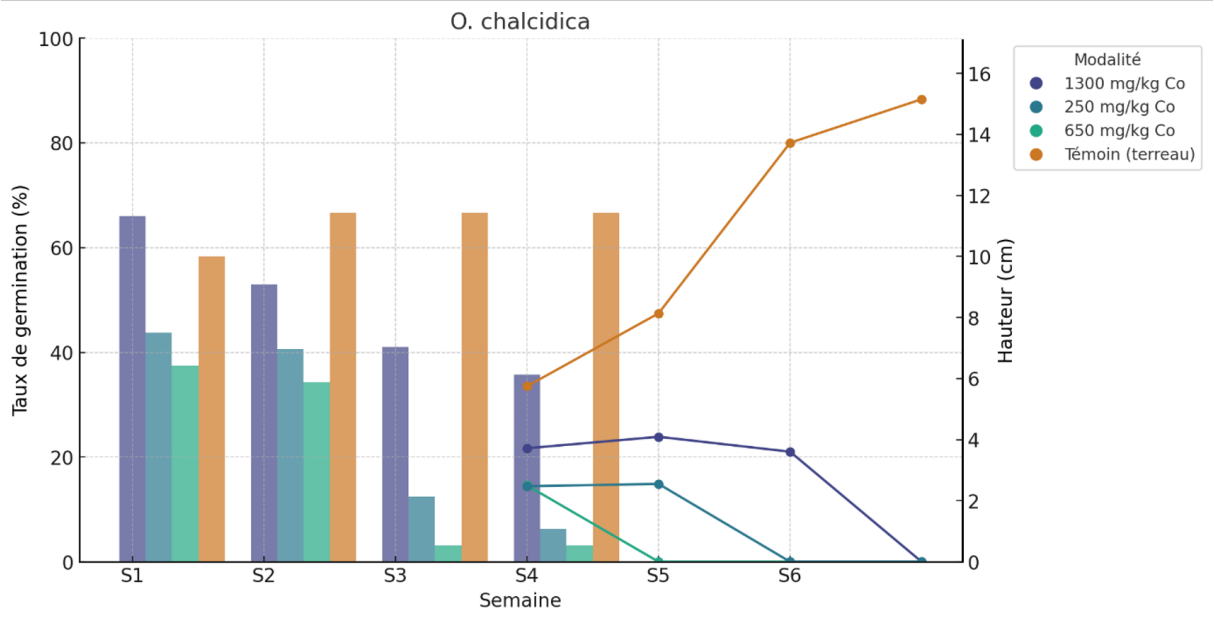


Figure 4-35 Nombre de graines germées et vivantes (histogramme) et de croissance (courbe) de *O. chalcidica* en fonction des concentrations en Co dans le terreau (témoin, 250, 650 et 1 300 mg Co/kg) (n = 4)

Pour *L. perenne*, les essais révèlent un taux de germination supérieur à 90 % (résultats non présentés), sans différence notable entre le terreau seul et le terreau enrichi en Co à une concentration de 1 300 mg/kg. Une différence notable est observée dans la croissance des individus au fil des semaines entre les deux traitements. Les plants de la modalité témoin (terreau sans Co), atteignent environ 30 cm de hauteur, tandis que ceux exposés à une concentration de 1 300 mg/kg de Co atteignent environ 20 cm (Figure 4-36).

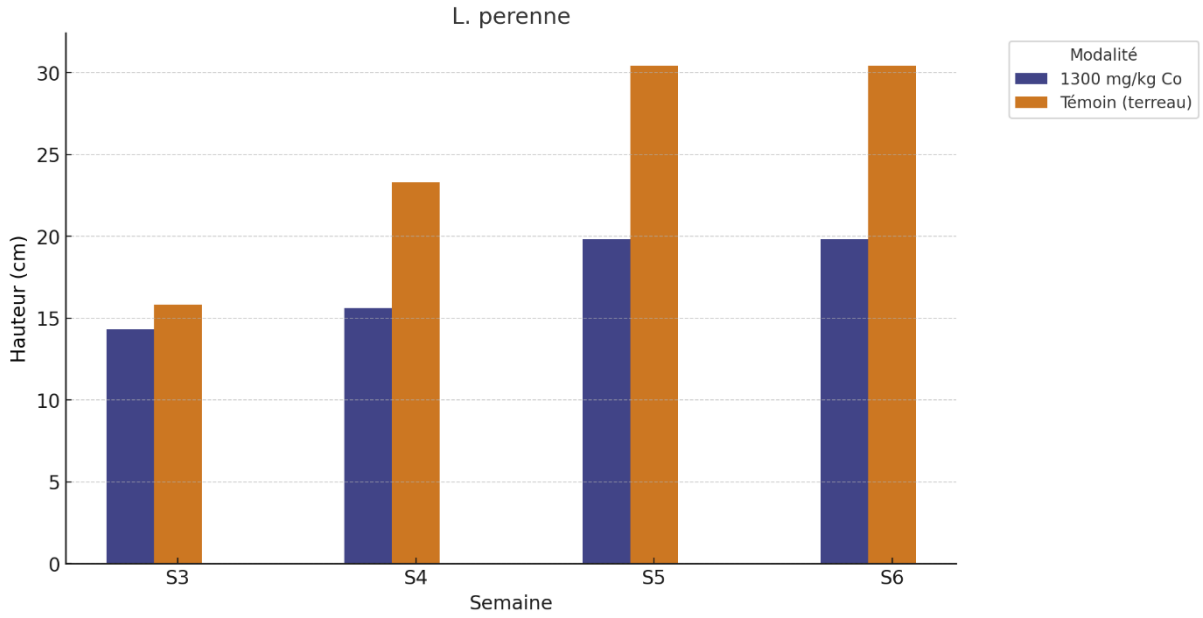


Figure 4-36 Cinétique de croissance de *L. perenne* sur le terreau avec et sans Co (n = 4)

Ainsi, les résultats montrent que *L. perenne* semble mieux tolérer la présence de Co dans le substrat (Figure 4-36), comme rapporté pour d'autres métaux (*i.e.* Cu, Pb, Zn) (Arienzo *et al.* 2004 ; Bidar *et al.* 2007). Cette différence de tolérance entre les deux espèces peut s'expliquer par le fait que *L. perenne* est une plante cultivée, ayant été sélectionnée au fil du temps pour sa robustesse et sa capacité à s'adapter à diverses conditions environnementales. En revanche, *O. chalcidica* reste une espèce encore largement sauvage et récemment domestiquée dans le cadre de l'agromine, généralement moins adaptée aux environnements modifiés ou aux stress abiotiques, tels que la présence importante de Co et/ou d'une salinité accrue. Bien que *O. chalcidica* soit connue pour sa tolérance (et son hyperaccumulation) à des concentrations

très élevées de Ni, cette aptitude est souvent observée dans des conditions spécifiques, comme la culture hydroponique ou les sols ultramafiques. Cette particularité est également confirmée par des études montrant que certaines populations de *O. chalcidica* hyperaccumulatrices de Ni sont strictement associées aux sols ultramafiques, tandis que d'autres, issues de substrats non métallifères, ne présentent pas cette capacité d'accumulation. Cette variabilité suggère donc une différenciation génétique entre populations. Ainsi, le choix de la population dans un contexte de phytoextraction (et d'agromine) est primordial (Drozdova *et al.*, 2020). L'expression de cette hyperaccumulation peut être néanmoins modulée par les conditions édaphiques/pédologiques et la biodisponibilité en Ni, ce qui pourrait expliquer les différences de comportement observées selon les individus (Drozdova *et al.*, 2020). Cette "ultra" spécialisation pourrait expliquer sa faible aptitude à tolérer les conditions environnementales spécifiques des résidus miniers, qui diffèrent fortement de son habitat d'origine.

Il semble également important de souligner que l'effet toxique du Co (ou d'autres métaux de manière générale – cf. Section 4.4.4.2) sur les plantes ne dépend pas uniquement de la concentration totale de métal dans le substrat, mais plutôt de la fraction phytodisponible. Cette dernière peut varier en fonction de plusieurs facteurs, tels que le pH/Eh du substrat, la quantité de MO, la minéralogie du substrat (*i.e.* composition, texture). Ainsi, même des concentrations totales de Co relativement faibles pourraient induire des effets toxiques significatifs si la fraction phytodisponible est élevée. De plus, la toxicité du Co ne se limite pas à son accumulation directe, mais résulte également de ses effets indirects sur l'absorption d'autres éléments nutritifs essentiels. En effet, il a été démontré que des concentrations élevées de Co peuvent inhiber la disponibilité et la translocation du Fe, du P et du S dans les plantes, entraînant des carences nutritionnelles qui exacerbent les effets toxiques du métal (Mahey *et al.*, 2020). Il convient toutefois de noter que les conditions expérimentales utilisées dans les essais en terreau – notamment l'ajout de Co sous forme de solution – ne reflètent pas nécessairement le comportement du métal dans les résidus miniers, où sa spéciation, sa mobilité et sa biodisponibilité sont fortement influencées par les caractéristiques minéralogiques et physico-chimiques du substrat. Ainsi, il est souvent délicat de comparer des essais impliquant des contaminations récentes à ceux réalisés sur des substrats présentant des contaminations anciennes, ces dernières étant généralement caractérisées par une rétention plus forte du métal dans des phases moins disponibles. À l'inverse, les apports sous forme soluble dans les

contaminations fraîches accentuent artificiellement la phytodisponibilité du métal et peuvent exagérer les effets toxiques observés.

Également, l'ajout de la solution de sulfate de Co dans le substrat provoque une augmentation importante de la CE, ce qui reflète, entre autres, une salinité accrue (Tableau 4-9). Cette salinité additionnelle peut exercer un stress osmotique sur les plantes, affectant ainsi leur croissance et leur développement, notamment sur *O. chalcidica* (Jenks *et al.*, 2007). Néanmoins, ces valeurs restent acceptables et peuvent refléter tout simplement plus d'ions disponibles pour les plantes. Il aurait été intéressant de mettre en place des microrhizons également dans cette expérience afin d'obtenir des informations sur les concentrations en Co disponibles pour les plantes dans les eaux de pores.

4.4.4.4 Impact des fertilisants

Des essais de germination et de croissance des espèces ciblées (*L. perenne* et *O. chacidica*) ont été réalisés sur les résidus miniers riches en As (30 % résidus, 40 % terreau, 30 % sable) en ajoutant différents engrais ou agents fertilisant afin de voir leur impact sur le développement des plantes hyperaccumulatrices. La composition chimique des différents substrats et modalités étudiés est présentée au Tableau 4-10.

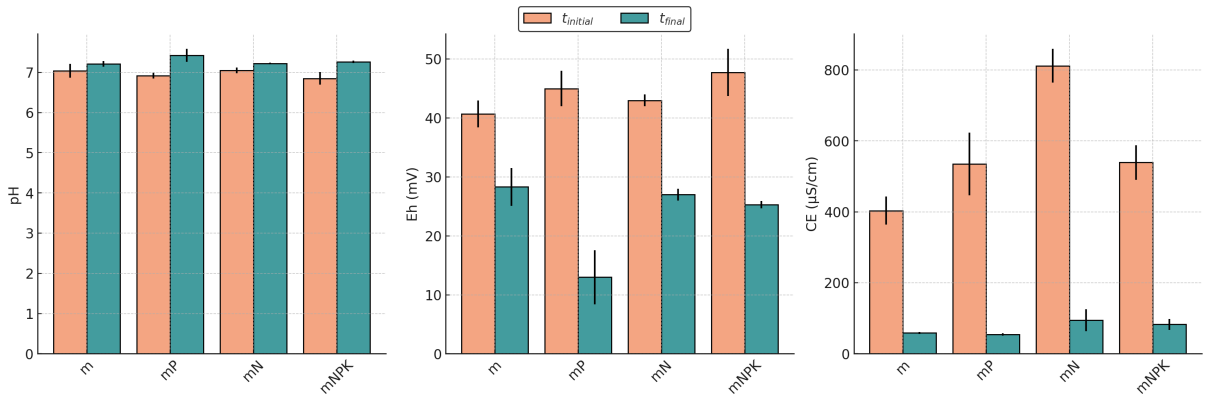


Figure 4-37 Évolution du pH, du Eh et de la CE entre $t_{initial}$ et t_{final} en fonction des différentes modalités (m : sans fertilisant ; mP : phosphate seul ; mN : azote seul ; mNPK : substrat avec NPK) (n = 3)

Tableau 4-10 Concentrations des éléments chimiques dans les substrats initiaux en fonction des différentes modalités (n = 3)

Modalité	As (µg/g)	Cd (µg/g)	Co (µg/g)	Cu (µg/g)	Ni (µg/g)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)
S	0,84 ± 0,04	< 0,01	0,27 ± 0,01	< 2,0	10,8 ± 0,1	99,5 ± 0,9	0,25 ± 0,01	0,05 ± 0,01	< 0,002	< 0,002	0,02 ± 0,01
T	2,9 ± 0,7	0,14 ± 0,01	2,5 ± 0,1	26,1 ± 0,5	10,1 ± 0,5	6,9 ± 0,1	2,4 ± 0,02	0,76 ± 0,0	0,02 ± 0,0	0,7 ± 0,0	2,99 ± 0,01
m	1 710 ± 30	0,35 ± 0,01	513 ± 2	272 ± 3	363 ± 1	61,3 ± 0,1	6,43 ± 0,01	3,1 ± 0,01	0,05 ± 0,0	1,8 ± 0,0	2,0 ± 0,01
mP	1 540 ± 20	0,30 ± 0,01	461 ± 6	246 ± 4	327 ± 4	65,4 ± 0,3	5,9 ± 0,03	2,8 ± 0,01	0,04 ± 0,0	1,6 ± 0,02	1,9 ± 0,01
mN	1 680 ± 2	0,33 ± 0,01	498 ± 4	264 ± 1	367 ± 4	62,5 ± 0,4	6,5 ± 0,03	3,1 ± 0,01	0,05 ± 0,0	1,7 ± 0,01	2,0 ± 0,01
mNPK	1 680 ± 10	0,34 ± 0,01	495 ± 5	268 ± 2	364 ± 2	66,1 ± 0,2	6,4 ± 0,05	3,1 ± 0,02	0,05 ± 0,0	1,7 ± 0,01	1,9 ± 0,01

S : sable ; T : terreau ; m : sans fertilisant ; mP : phosphate seul ; mN : azote seul ; mNPK : substrat avec NPK

Les essais de mélange impliquant du terreau, du sable et les résidus miniers contenant de l'As principalement sous forme oxydée (As(V)) ont révélé une diminution significative du Eh comparativement aux résidus initiaux (≈ 437 mV) (Figure 4-37). Cette diminution suggère la mise en place de conditions réductrices favorisant la transformation de l'arsenic de sa forme oxydée (arséniate – As(V)) vers sa forme réduite (arsénite – As(III)) (Bowell, 1994 ; Smedley et Kinniburgh, 2002). Cette hypothèse est corroborée par une augmentation des concentrations d'As dans les eaux de pores, indiquant une mobilité accrue de ce métalloïde dans le système (Figure 4-38). Cette augmentation pourrait être due également à la présence de MO dissoute qui pourrait avoir complexé l'As, augmentant ainsi sa concentration dans l'eau de pores (Bauer et Blodau, 2006 et 2009 ; Wang *et al.*, 2023).

L'arséniate (As(V)) est généralement moins mobile en raison de sa forte affinité pour les phases solides telles que les oxydes de Fe et d'Al (Bowell, 1994). En revanche, l'arsénite (As(III)), formé en conditions réductrices, présente une solubilité plus élevée et une moindre adsorption sur les différentes phases solides, ce qui pourrait expliquer l'augmentation observée dans les eaux interstitielles (Figure 4-38a). Pour le Co, les concentrations mesurées dans les eaux de pores montrent également une tendance à l'augmentation entre $t_{initial}$ et t_{final}, bien que les différences soient plus faibles par rapport à l'As (Figure 4-38b).

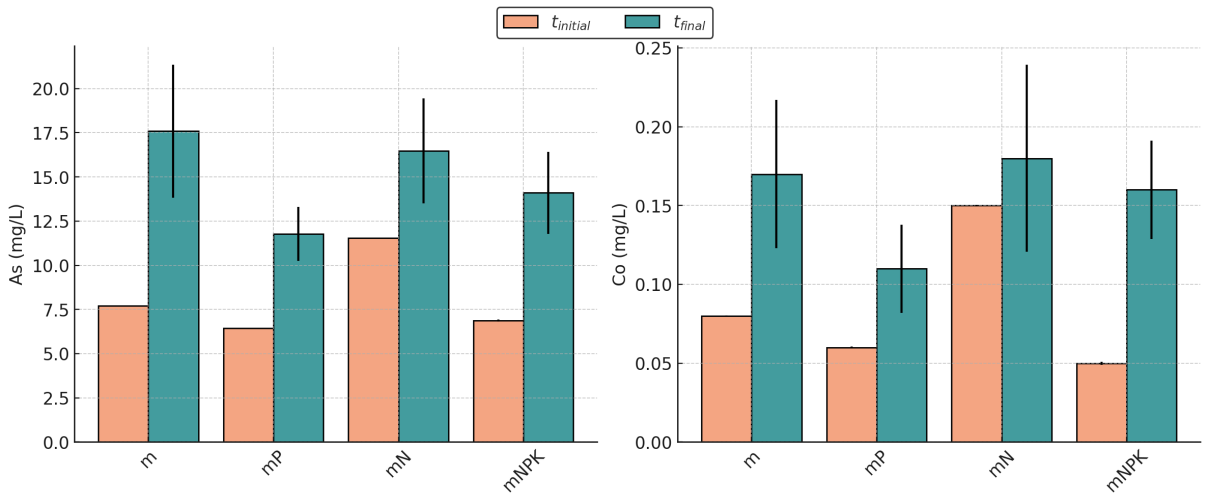


Figure 4-38 Concentrations en As (mg/L) et Co (mg/L) dans les eaux de pores en fonction des différentes modalités (m : sans fertilisant ; mP : phosphate seul ; mN : azote seul ; mNPK : substrat avec NPK) (n = 3)

Les résultats des taux de germination montrent une augmentation de la toxicité pour les plantes (*L. perenne* et *O. chalcidica*), quel que soit le traitement avec résidus, en comparaison avec le témoin (terreau) (Figure 4-39). Les graphiques relatifs à la croissance ne sont pas présentés, car aucune plante n'a survécu, indépendamment de l'espèce. Cette mortalité pourrait être attribuée à l'augmentation des concentrations en As dans l'eau de pores, reflétant une mobilité accrue de ce métalloïde dans le système. Plus spécifiquement, la présence accrue d'As(III), forme plus toxique que l'As(V), pourrait avoir contribué à l'effet observé (Smedley et Kinniburgh, 2002). Il est intéressant de noter que, dans cette expérience, *L. perenne* a affiché un taux de mortalité de 100%, contrairement aux autres expérimentations précédemment présentées. Des analyses complémentaires de spéciation de l'As auraient été nécessaires pour confirmer les transformations rédox mise de l'avant pour expliquer cette augmentation de la toxicité.

Plusieurs facteurs ont pu contribuer à la réduction du Eh observée dans ces essais. Par exemple, l'apport de MO par le terreau favorise la consommation de l'oxygène disponible en raison de la dégradation de la MO par l'activité microbienne, créant un environnement réducteur. Par ailleurs, la structure du mélange terreau-résidus-sable a pu limiter la diffusion de l'oxygène et favoriser l'installation de conditions anaérobies en raison du tassement progressif induit par les arrosages successifs et de la ségrégation des particules. En effet, bien que les mesures initiales (non présentées) aient indiqué des propriétés physiques satisfaisantes, l'évolution du substrat au fil du temps, notamment en raison de la présence de particules très fines provenant des résidus miniers, peut entraîner un colmatage progressif des pores, accentuant ainsi les phénomènes de réduction en limitant la diffusion de l'oxygène (Neira *et al.*, 2015 ; Thorbjørn *et al.*, 2008). Une analyse tomographique aurait été intéressante à réaliser pour observer l'évolution de la structure du substrat au fil des arrosages.

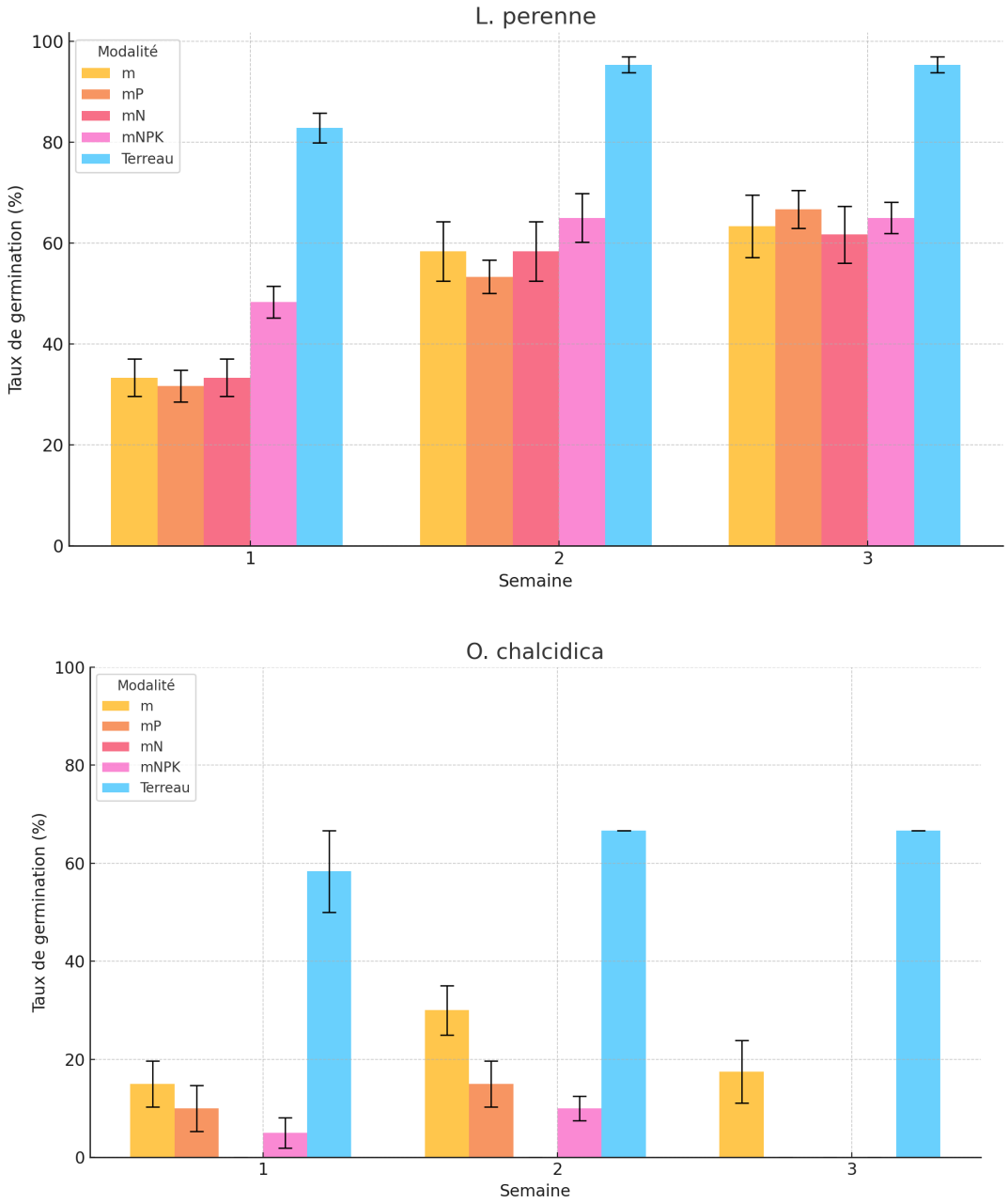


Figure 4-39 Taux de germination de *L. perenne* et *O. chalcidica* pour chaque modalité (m : sans fertilisant ; mP : phosphate seul ; mN : azote seul ; mNPK : substrat avec NPK et terreau) (n = 5)

La diminution des concentrations observée dans les extractions au $CaCl_2$ (0,1 M) entre $t_{initial}$ et t_{final} des différents substrats suggère que ces éléments sont de plus en plus présents en solution dans les eaux de pores, plutôt que fixés dans la matrice solide (Figure 4-40). Cette hypothèse est cohérente avec l'augmentation des concentrations mesurées dans les eaux de pores,

indiquant une libération progressive de l'As sous une forme plus mobile (Figure 4-38). Cette évolution pourrait résulter de la transformation des conditions d'oxydoréduction du système. Également, l'analyse des extractions au $CaCl_2$ révèle que la fraction extractible en As présente dans les résidus seuls reste similaire entre $t_{initial}$ et t_{final} et demeure significativement plus faible que celle observée dans les mélanges terreau-sable-résidus (Figure 4-40), malgré une concentration totale en arsenic plus élevée dans les résidus seuls (≈1 600 mg/kg pour les différentes modalités vs. ≈5 345 mg/kg d'As pour les résidus seuls) (Tableau 4-9). Cela suggère que le mélange avec le terreau et le sable favorise une mobilisation accrue de l'arsenic dès $t_{initial}$. Cette tendance est cohérente avec les faibles valeurs de Eh mesurées dès le début de l'expérience, traduisant un environnement réducteur favorable à la mise en solution de l'As, contrairement aux résidus seuls où le Eh est d'environ 430 mV. En revanche, la fraction extractible en Co ne suit pas la même évolution, suggérant ainsi que sa mobilité est moins influencée par les conditions redox du milieu, malgré le lien étroit entre l'As et le Co d'un point de vue minéralogique.

La CE des substrats a fortement diminué au fil du temps, indiquant une diminution de la présence d'ions, ce qui pourrait être lié à la libération de certains éléments dans la solution au fil du temps (Figure 4-37). En effet, la diminution de la CE observée des substrats entre $t_{initial}$ et t_{final} peut être corroborée avec l'augmentation des concentrations en As et Co observées dans les eaux de pores, réduisant ainsi la CE globale du substrat à mesure que les éléments passent en solution. Par ailleurs, bien que la mise en place d'un géotextile et d'un arrosage ciblé (60 % de la capacité au champ) aient visé à limiter le lessivage, il est possible d'une certaine perte d'ions se soit tout de même produite, diminuant ainsi la CE des substrats à t_{final}.

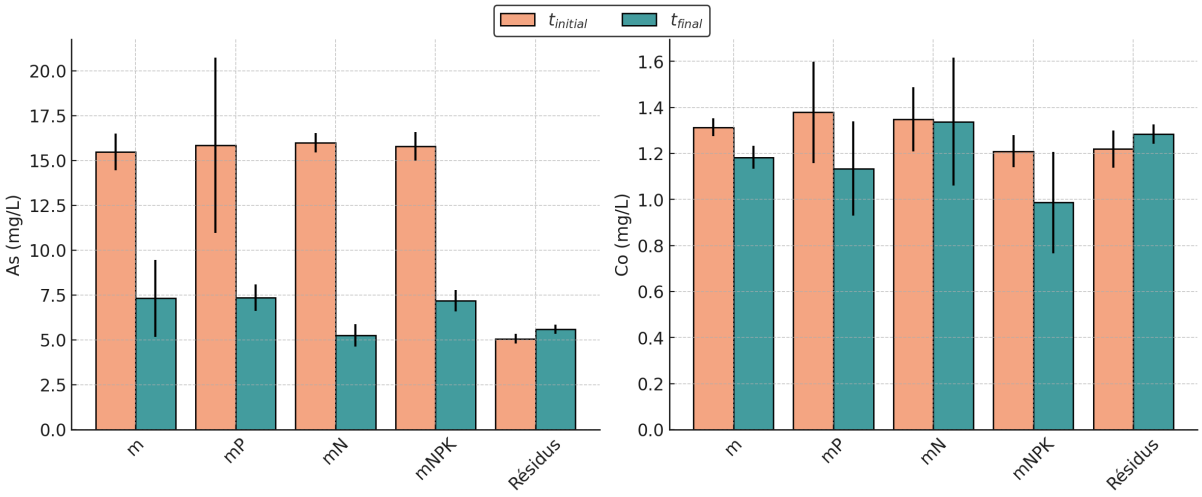


Figure 4-40 Concentrations en As (mg/L) et Co (mg/L) des extractions au $CaCl_2$ (0,1 M) en fonction des différentes modalités (m : sans fertilisant ; mP : phosphate seul ; mN : azote seul ; mNPK : substrat avec NPK) (n = 3)

De manière générale, l'ajout de fertilisants (phosphate, azote et/ou NPK) ne semble pas avoir d'influence significative sur le comportement de l'As et du Co dans le système. Les concentrations en As et en Co restent comparables entre les différentes modalités fertilisées et non fertilisées, et la mortalité des plantes est similaire dans toutes les conditions expérimentales. Une légère tendance à des concentrations plus faibles en As dans les eaux de pores a été observée avec l'ajout de phosphate, ce qui pourrait suggérer un effet potentiel de ce dernier, mais cette observation reste peu concluante en raison de la variabilité des résultats.

4.4.5 Synthèse

Les expériences menées ont permis de mettre en évidence plusieurs tendances liées à l'influence des différents paramètres physiques et chimiques des substrats sur le développement des espèces hyperaccumulatrices et plantes témoins étudiées. D'abord, l'analyse des propriétés physiques des substrats (ratio volumique compost/résidus miniers) a révélé une légère amélioration de ces dernières (*i.e.* macroporosité, densité apparente), plus favorable au développement des plantes sur les différents ratios utilisés, notamment A70/R30. Toutefois, un apport plus important de compost aurait pu exercer un effet plus marqué sur ce développement grâce à l'amélioration significative des propriétés physiques du substrat lorsqu'une approche massique a été adoptée lors de la formulation. Une évaluation des propriétés chimiques

associées à chaque ratio massique aurait permis de mieux comprendre l'impact de l'amendement sur le substrat. Cependant, le compost choisi ne contenait pas suffisamment de MO (3–4 %) pour maximiser son effet structurant. Il serait donc pertinent d'évaluer l'apport d'un amendement dont la teneur en MO est plus élevée afin d'améliorer les propriétés physiques du substrat, tout en réduisant la quantité nécessaire pour atteindre des conditions optimales. Sur le plan chimique, les paramètres tels que le pH et le Eh se sont révélés globalement favorables au développement des plantes. Toutefois, une augmentation de la CE a été observée à la suite de l'ajout du compost, traduisant une salinité accrue pouvant induire des effets de stress osmotique sur les plantes. Cette contrainte semble particulièrement affecter *O. chalcidica*. Cette salinité accrue soulève des interrogations quant à l'équilibre entre l'optimisation des propriétés physico-chimiques du substrat et la limitation de la toxicité liée à une salinité excessive. Ainsi, le choix du type de compost est important pour limiter cette salinité. Il aurait ainsi été préférable de sélectionner un compost présentant une CE plus faible, afin de limiter les risques de stress osmotique et de phytotoxicité associés à une salinité excessive. Par ailleurs, la toxicité des métaux et métalloïdes présents dans le substrat, notamment le Co et l'As, constitue un facteur déterminant. Les tests de germination réalisés en présence de solutions arséniées et des eaux de lavage des résidus ont montré que l'As ne semble pas être l'unique responsable de la toxicité observée. Bien que les propriétés physiques aient été idéales, l'expérimentation menée sur un terreau enrichi en Co a révélé un effet négatif significatif de ce dernier sur la germination et le développement des plantes, auquel l'augmentation de la CE ait pu également y contribuer. Il reste donc nécessaire de déterminer si la toxicité chimique dominante est principalement due à la salinité ou aux contaminants, bien qu'il puisse s'agir d'un effet combiné. En ce qui concerne l'impact des fertilisants, les résultats indiquent un effet limité sur la mobilité de l'As et du Co, ainsi que sur la survie des plantes. Toutefois, des concentrations élevées de ces éléments ont été détectées dans l'eau de pores, malgré la dilution des résidus. L'ajout de terreau et de sable semble avoir contribué à l'augmentation de la mobilité et la toxicité de l'As(III), probablement en raison de la création de conditions réductrices favorisant sa mise en solution. De plus, la présence de MO dissoute pourrait avoir complexé l'As, augmentant ainsi sa concentration dans l'eau de pores. En conclusion, ces résultats soulignent la nécessité d'une approche équilibrée qui tienne compte à la fois de la limitation de la toxicité chimique (mobilité des contaminants, salinité) et de la gestion des contraintes physiques du substrat pour favoriser le développement de plantes hyperaccumulatrices. Le principal défi consiste, ici, à identifier un compromis

permettant de réduire la toxicité des métaux/métalloïdes et les contraintes physiques en amendant tout en maintenant des conditions de salinité acceptables (dû à l'apport de compost et/ou de fertilisant) afin d'optimiser la croissance des plantes hyperaccumulatrices.

4.5 Stabilité géochimique des rejets finaux

L'évaluation de la stabilité géochimique des résidus miniers est essentielle pour comprendre leur impact environnemental à plus ou moins long terme. Les tests statiques standardisés (TCLP, SPLP et FLT) combinés aux essais cinétiques en mini-cellules d'altération (MCA) ont permis de quantifier la mobilité des éléments potentiellement problématiques présents dans les rejets avant et après retraitement. Il est à noter qu'en raison des faibles récupérations de Co et d'As obtenus par séparation gravimétrique et des défis de culture des plantes hyperaccumulatrices, seuls les rejets issus du retraitement par flottation sont étudiés dans cette section portant sur la comparaison du comportement des rejets miniers avant et après retraitement pour préconcentrer les minéraux d'intérêt.

4.5.1 Tests TCLP, SPLP et FLT

Les tests standardisés TCLP, SPLP et FLT permettent d'évaluer la capacité des résidus à relarguer des métaux/métalloïdes en conditions acide ou neutre, afin de mieux caractériser leur impact environnemental dans un cadre législatif (cf. Tableau 3-11).

Selon les résultats, le pH final du lixiviat issu du test TCLP est plus faible pour le rejet de flottation avec KAX + Florrea 8920 (~5,64) que pour le rejet de flottation avec KAX + $CuSO_4$ (~6,16) (Annexe E). Cette différence pourrait s'expliquer par une récupération plus importante de minéraux neutralisants dans le concentré lors du test avec KAX + Florrea 8920 (125394), réduisant ainsi leur présence dans le rejet et donc sa capacité à neutraliser l'acidité de la solution TCLP. À l'inverse, l'essai KAX + $CuSO_4$ (125402), étant plus sélectif, laisserait davantage de minéraux neutralisants dans le rejet, ce qui pourrait expliquer son pH légèrement plus élevé. Les résultats du test SPLP montrent des pH finaux plus élevés, autour de 8,7–8,8, indiquant une tendance à la neutralisation et une capacité tampon notable des résidus étudiés. Une tendance similaire est observée dans le test FLT, où les pH finaux atteignent environ 9,0–9,1, confirmant une neutralisation progressive des lixiviats. La différence observée dans la neutralisation entre ces tests pourrait être attribuée aux réactifs spécifiques utilisés dans chaque protocole de

lixiviation ainsi qu'aux pH initiaux (TCLP < SPLP < FLT), influençant la dissolution et le comportement des minéraux neutralisants présents dans les résidus.

De manière générale, les résultats montrent que les échantillons non rincés présentent des concentrations plus élevées pour la plupart des éléments analysés et ce, pour tous les tests standardisés testés (*i.e.* SPLP, TCLP et FLT), suggérant que le rinçage (ratio S/L de 30 %, p/v) permet d'enlever une fraction facilement mobilisable de ces éléments (Annexe E). Toutefois, cette tendance ne s'observe pas avec la même intensité selon les éléments, le type d'échantillon et les conditions de lixiviation. Dans le cas de l'As, les différences de concentration entre les échantillons rincés et non rincés sont relativement modérées dans l'alimentation, quel que soit le test appliqué (Figure 4-41). En revanche, les rejets de flottation (125394 et 125402) présentent une lixiviation significativement plus élevée en As, ce qui suggère que la flottation (*i.e.* agitation, aération et interaction avec les réactifs) pourrait remobiliser une fraction initialement peu soluble. L'intensité de lixiviation est également variable selon le test de lixiviation, avec un effet plus marqué pour les tests TCLP et SPLP, indiquant que la nature des interactions entre les éléments et la matrice solide diffère en fonction du milieu extracteur (notamment du pH initial). En effet, les résultats montrent que l'As est davantage lixivié sous les conditions du TCLP que sous celles du SPLP et du FLT, ce qui s'explique par le pH plus acide du TCLP et l'utilisation d'acide acétique favorisant la solubilisation des phases contenant l'As. Dans la plupart des tests, la concentration en As est systématiquement plus élevée dans les échantillons non rincés, confirmant que cet élément est en partie lié à des phases facilement mobilisables (Figure 4-41). L'As reste néanmoins lixiviable même après rinçage, ce qui suggère son association avec des phases plus stables (association avec les silicates par exemple). Le test FLT révèle des concentrations nettement plus faibles en As, indiquant que sous des conditions plus représentatives du milieu naturel, la lixiviation de cet élément est plus limitée.

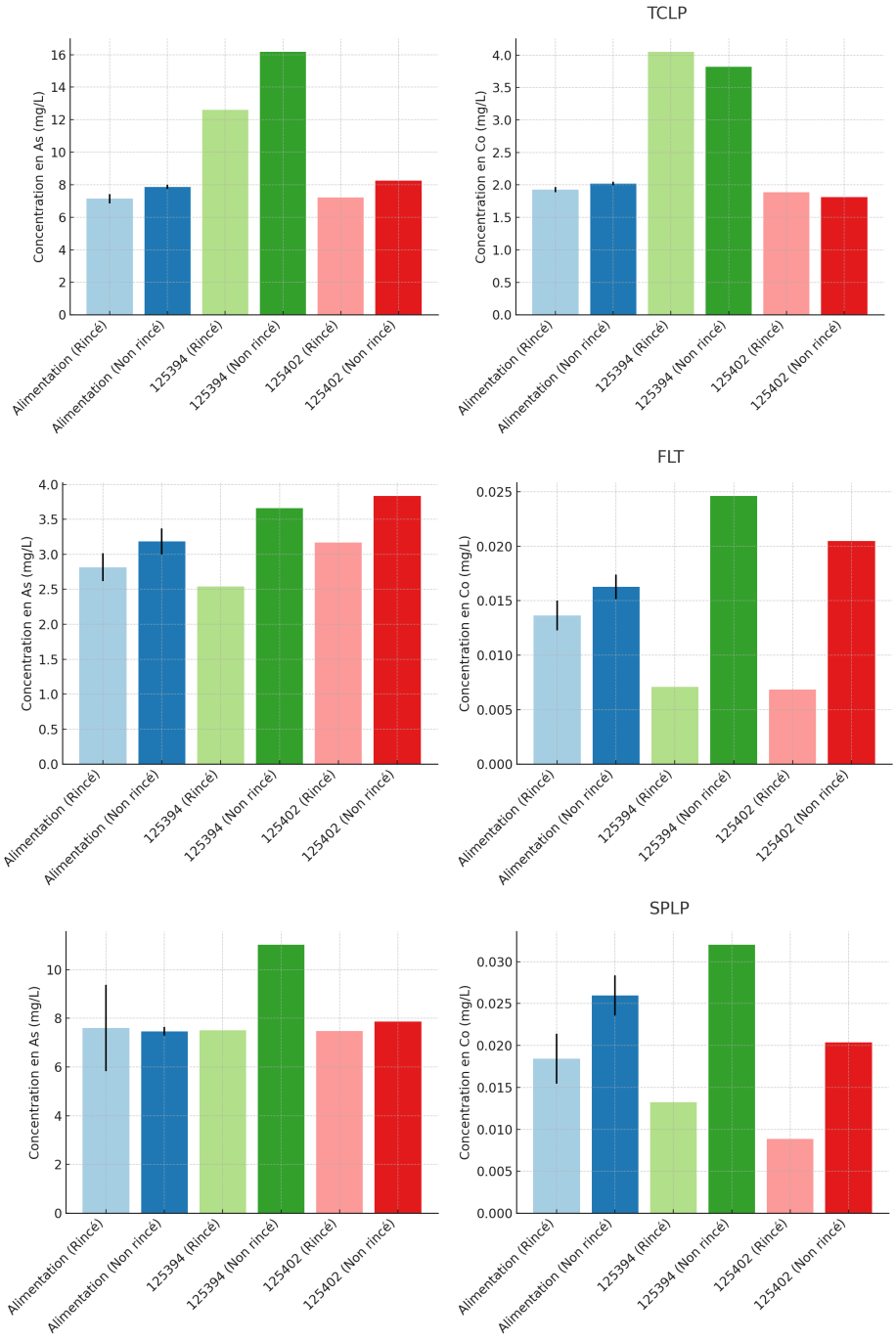


Figure 4-41 Concentrations en As et Co solubilisé lors des tests TCLP (a.), FLT (b.) et SPLP (c.) à partir des rejets avant et après retraitement par flottation avec KAX + $CuSO_4$ (125402) ou KAX + Florrea 8920 (125394)

Le Co présente également une lixiviation plus importante lors du test TCLP et qui est significativement plus faible dans les tests SPLP et FLT, ce qui suggère que la majeure partie du Co est associée à des phases minérales moins solubles à des pH proches de la neutralité (Figure 4-41). Le rinçage des rejets a également un impact sur la lixiviation du Co, particulièrement lors des tests SPLP et FLT, suggérant que cet élément se retrouve lié à des phases facilement lixiviables. Les concentrations en S sont elles aussi plus élevées dans les échantillons non rincés, et beaucoup plus importantes dans le rejet provenant de l'essai utilisant du $CuSO_4$ comme activant (Annexe E).

L'interprétation des résultats de lixiviation à l'aide des tests statiques doit être mise en relation avec les performances des essais de flottation réalisés en amont, notamment en ce qui concerne la sélectivité des réactifs utilisés. Les essais de flottation ont montré que l'utilisation de Florrea 8920 (acide hydroxamique) favorisait un entraînement accru des minéraux de gangue dans le concentré, ce qui rendait le procédé moins sélectif que l'essai utilisant du KAX et du $CuSO_4$ comme activant. Cette différence de sélectivité a une conséquence directe sur la composition des rejets post-retraitement et, par extension, sur la mobilité de certains éléments tels que l'As, le Co et le S. Dans le cas du test de flottation avec KAX + Florrea 8920 (échantillon 125394), une moindre sélectivité en flottation implique que certains minéraux porteurs d'As et de Co ont été moins efficacement récupérés dans le concentré et se retrouvent en quantités plus importantes dans le rejet. Cette situation pourrait expliquer pourquoi le rejet provenant de la flottation avec KAX + Florrea 8920 (échantillon 125394) présente une mobilité plus élevée de l'As et du Co que le rejet provenant de la flottation avec KAX + $CuSO_4$ (échantillon 125402), où le $CuSO_4$ a permis une meilleure activation des minéraux cibles, limitant ainsi leur présence dans le rejet et laissant ainsi les minéraux moins réactifs dans le rejet post-retraitement. En plus de son impact sur la sélectivité en flottation, le Florrea 8920, en tant qu'agent chélatant, pourrait avoir joué un rôle clé dans les différences de mobilité des éléments d'intérêt entre les deux rejets de flottation. En effet, l'acide hydroxamique est connu pour sa capacité à former des complexes stables avec certains cations métalliques, modifiant ainsi leur comportement physico-chimique (Khalil et Fazary, 2004). Il est donc possible que des complexes formés entre le Florrea 8920 et les minéraux porteurs d'As et/ou Co aient modifié la structure de surface des minéraux résiduels, rendant certains d'entre eux plus solubles sous les conditions de lixiviation des différents tests statiques utilisés.

4.5.2 Mini-cellules d'altération

Les résultats des essais en MCA révèlent une évolution progressive des paramètres physico-chimiques (*i.e.* pH, Eh, CE) des lixiviats, avec des variations similaires entre les résidus initiaux et les deux rejets de post-retraitement par flottation à savoir : i) le rejet de flottation avec KAX + sulfate de cuivre et ii) le rejet de flottation avec KAX + Florrea 8920. Le pH des résidus miniers ainsi que des rejets post-retraitement reste relativement stable au début des MCA, avant de montrer une tendance à l'augmentation (Figure 4-42a). Toutefois, les valeurs de pH se situent majoritairement entre 7,4 et 8,2 pour l'ensemble des matériaux testés sur la durée totale des MCA, ce qui est cohérent avec les faibles teneurs en minéraux sulfurés (< 0,5 %) et la présence de carbonates (*i.e.* dolomite, calcite) et de silicates (*i.e.* albite, clinochlore) ayant un pouvoir de neutralisation variables (Banwart et Malmström, 2011 ; Morin et Hutt, 2011). De même, le Eh demeure globalement stable (200–450 mV) pour tous les échantillons (Figure 4-42b), même si une légère augmentation est observée vers la fin de l'essai, démontrant des conditions oxydantes favorables à l'oxydation des minéraux primaires porteurs de Co et d'As et à la stabilité des phases secondaires (*i.e.* oxyhydroxydes de Fe associés à As/Co). La CE met en évidence une mobilité progressive des ions, avec des valeurs plus élevées pour le rejet provenant de la flottation avec le KAX + $CuSO_4$ (1 160 µS/cm au premier rinçage - 125402), comparativement aux résidus initiaux (411 µS/cm - alimentation) et au rejet provenant de la flottation avec le KAX + Florrea 8920 (486 µS/cm - 125394) (Figure 4-42c). Cette différence est notamment due à l'utilisation du $CuSO_4$ comme activant lors de la flottation, ce qui est corroboré par des concentrations en S lixivié nettement plus importantes que celles mesurées des résidus initiaux et l'essai réalisé avec KAX + Florrea 8920. La présence accrue de S dans ce rejet post-retraitement pourrait résulter d'un surdosage d'activant, d'un manque de sorption sur les phases concentrables et concentrés et/ou des phases d'intérêt.

L'analyse des résultats obtenus pour les éléments constituant majoritairement la gangue (sans prendre en compte les associations minéralogiques) (*i.e.* Al, Ca, Mg, Mn) montre une lixiviation plus importante pour le rejet issu du test KAX + $CuSO_4$ (échantillon 125402) (Figure 4-43). Cette observation est cohérente avec le fait que cet essai de flottation soit plus sélectif, ayant une récupération plus faible dans le concentré et laissant ainsi une proportion plus importante de gangue dans le rejet à la différence de l'essai de flottation réalisé avec le KAX + Florrea 8920 (échantillon 125394). Cette différence pourrait être un argument supplémentaire pour un

entraînement hydrodynamique plus marqué avec le Florrea 8920 (cf. Section 4.2), diminuant ainsi les teneurs en minéraux de gangue dans le rejet, ce qui peut nuire au potentiel de neutralisation net des rejets à moyen ou long terme. En effet, l'albite ($NaAlSi_3O_8$), qui est le silicate majoritaire dans les résidus, libère donc plus de Na. Cependant, contrairement aux autres éléments de la gangue, la lixiviation de l'Al ne suit pas exactement la même tendance (Annexe E). Bien que le test réalisé avec KAX + Florrea 8920 ait permis de récupérer davantage de minéraux de gangue dans le concentré, la concentration en Al dans le lixiviat ne diminue pas proportionnellement. Cela pourrait s'expliquer par la faible solubilité d'Al à des pH supérieurs à 4,5, limitant ainsi sa mobilité.

L'analyse des concentrations en As met en évidence une augmentation non négligeable de sa mobilité lors du premier rinçage (effet « first flush ») pour le rejet de flottation réalisé avec KAX + $CuSO_4$ (échantillon 125402), malgré une préconcentration plus importante des minéraux porteurs d'As lors de cet essai de flottation (Figure 4-43). En revanche, à partir du deuxième rinçage, les teneurs en As mobilisées sont similaires pour l'ensemble des matériaux étudiés, bien que les teneurs en As dans les rejets de flottation soient près de deux fois inférieures à celle des résidus initiaux. Ce phénomène est particulièrement intéressant, car il suggère que la flottation, notamment via l'aération, l'agitation et/ou l'ajout d'un activant (dans le cas de l'échantillon 125402), pourrait favoriser une mobilité accrue de l'As via des changements au niveau minéralogique, telle que la dissolution de phases secondaires sur lesquelles l'As aurait pu être sorbé ou co-précipité. Une stabilisation des concentrations en As est observée pour les trois échantillons autour du 8^{ième} rinçage, coïncidant avec la stabilisation des autres éléments ainsi que des paramètres physico-chimique (*i.e.* pH, Eh, CE), généralement observée entre le 5^{ième} et le 8^{ième} rinçage.

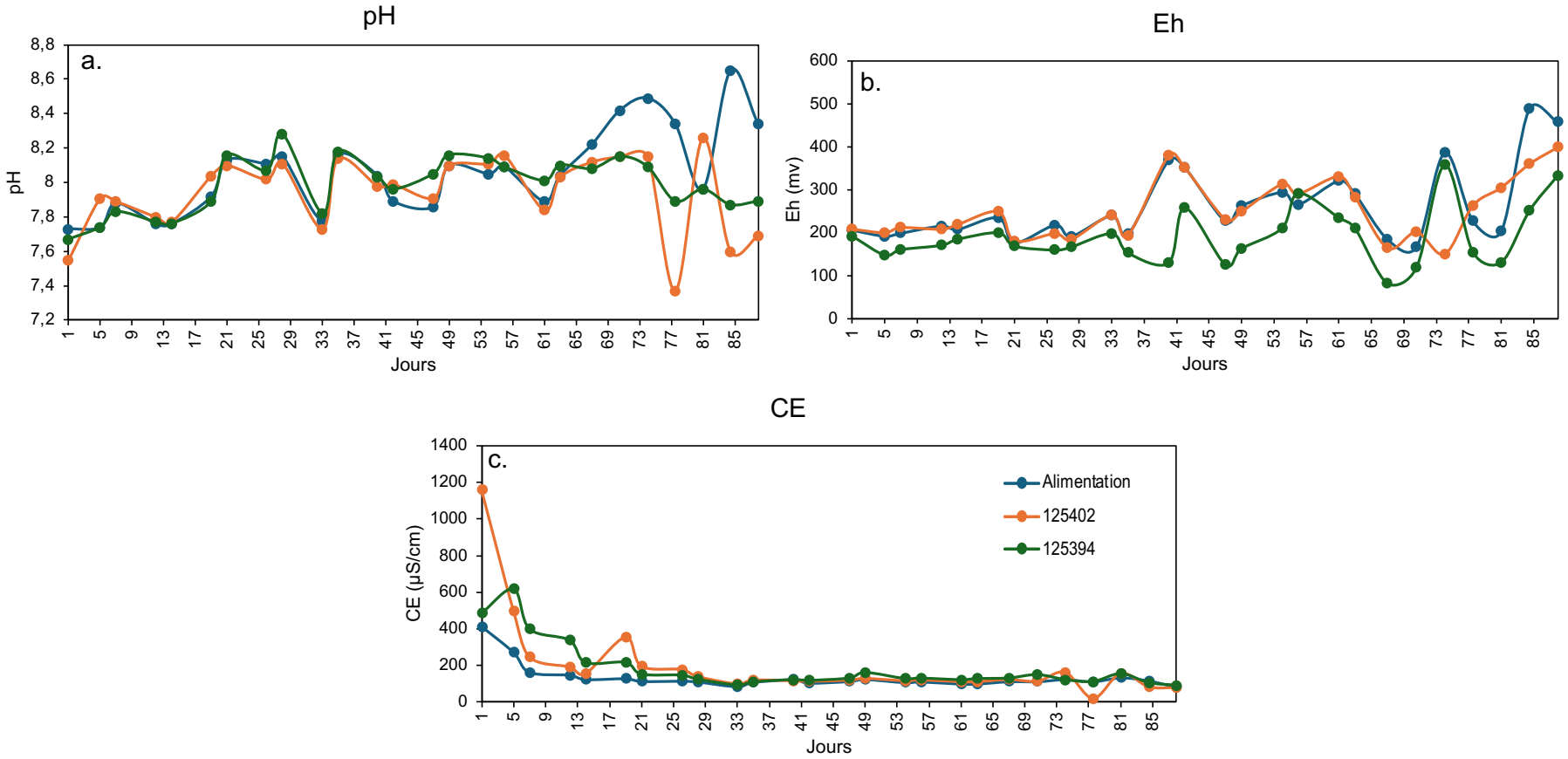


Figure 4-42 Évolution du pH (a.), du Eh (b.) et de la CE (c.) pour les résidus miniers initiaux (alimentation), les rejets post-retraitement par flottation avec KAX + sulfate de cuivre (125402) ou avec KAX + Florrea 8920 (125394) au cours des rinçages des MCA

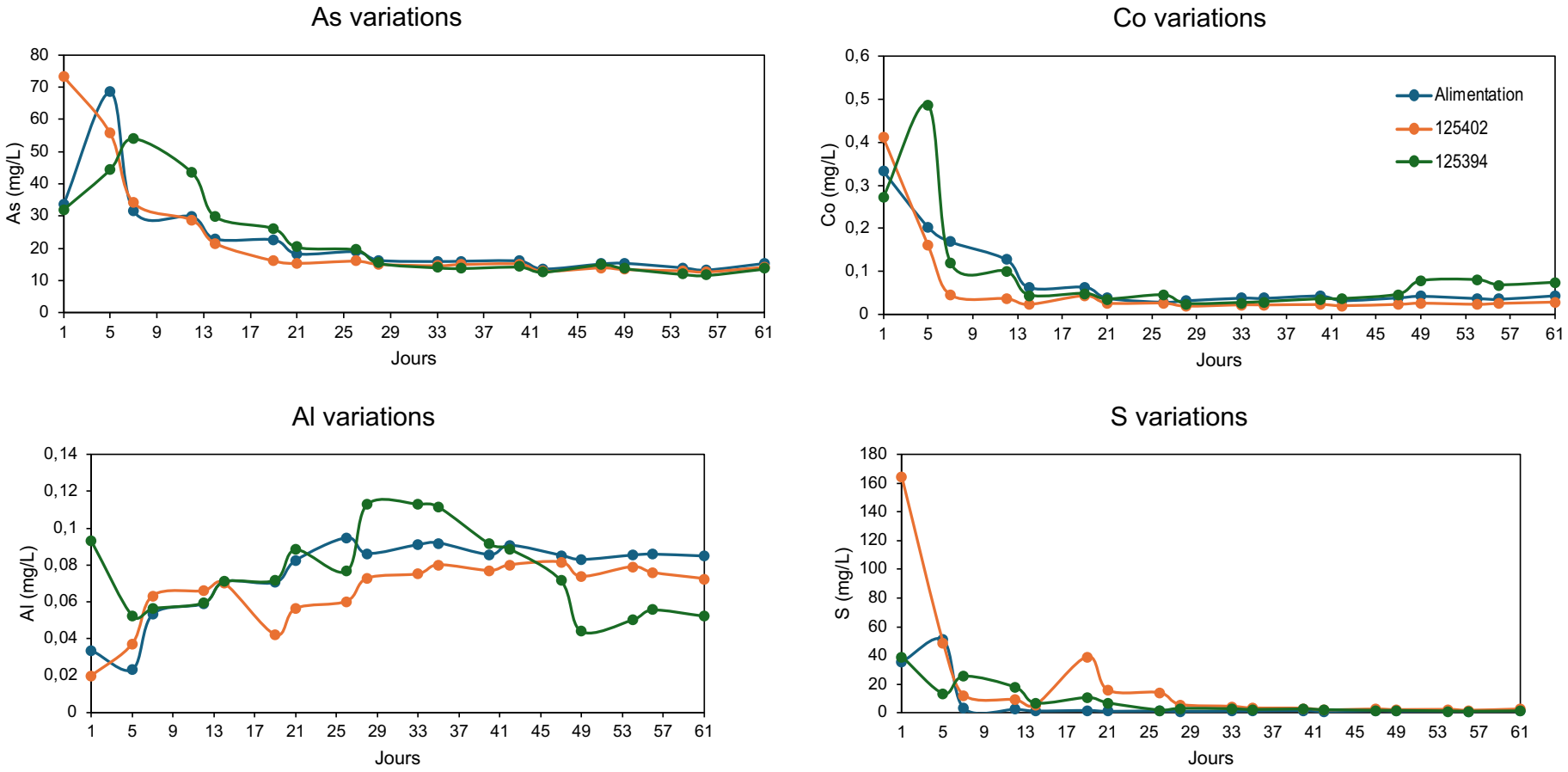


Figure 4-43 Évolution des concentrations pour les résidus miniers initiaux (alimentation), les rejets post-retraitement par flottation avec KAX + sulfate de cuivre (125402) ou avec KAX + Florrea 8920 (125394) au cours des rinçages des MCA

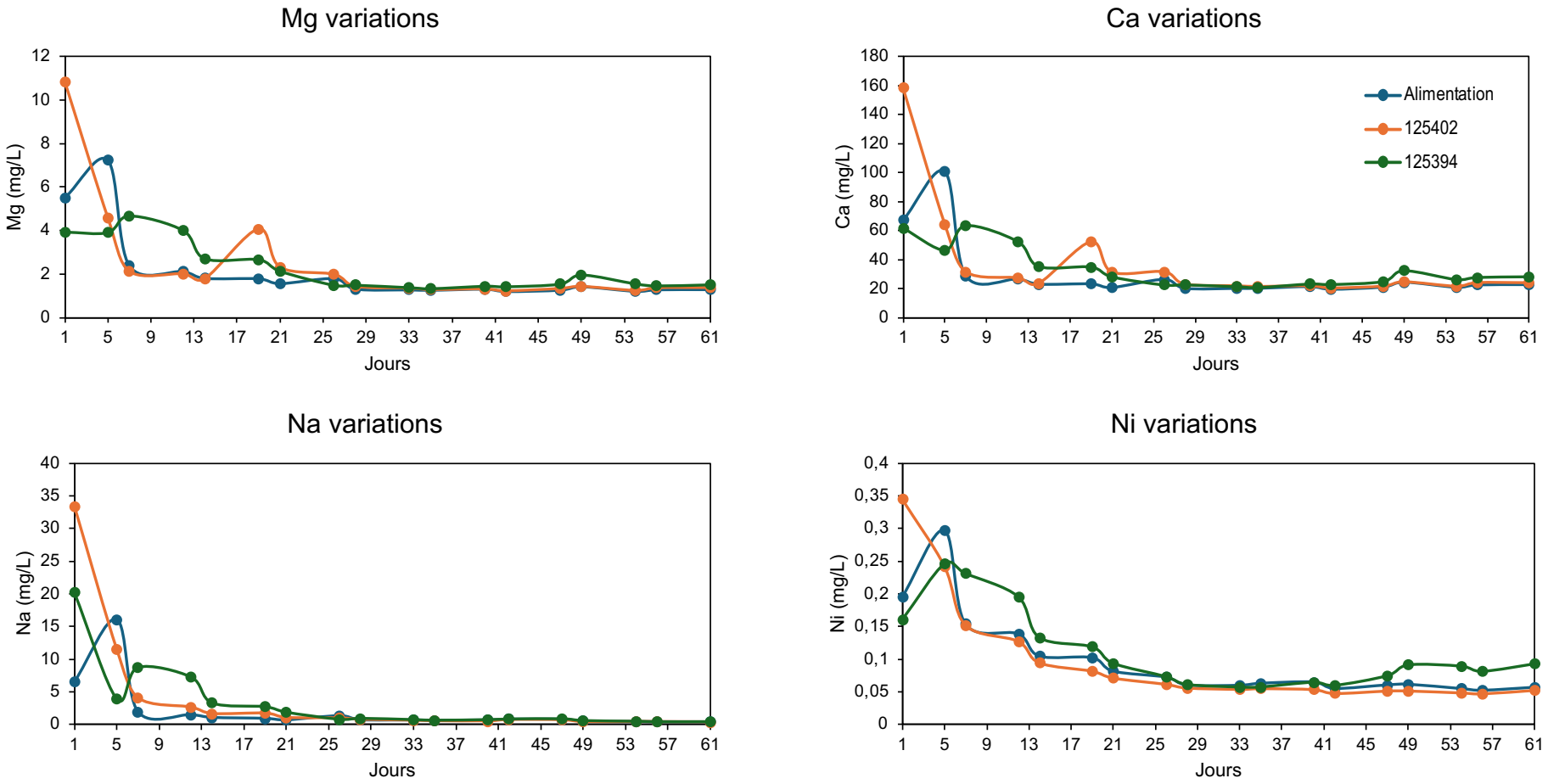


Figure 4-43 Évolution des concentrations pour les résidus miniers initiaux (alimentation), les rejets post-retraitement par flottation avec KAX + sulfate de cuivre (125402) ou avec KAX + Florrea 8920 (125394) au cours des rinçages des MCA (suite)

De manière générale, les résultats indiquent que le rejet provenant de la flottation avec KAX+$CuSO_4$ (échantillon 125402) libère initialement une plus grande quantité d'éléments dissous, dont l'As, le Co et le Ni mais aussi l'Al, le Ca et le Na que le rejet provenant de la flottation avec KAX et Florrea 8920 (échantillon 125394) ou les résidus miniers initiaux (Figure 4-43). Cette libération accrue pourrait être due à une récupération plus faible des minéraux dans le concentré (donc une présence de gangue plus importante dans le rejet) et/ou à l'effet de l'activant utilisé dans l'essai. Toutefois, quel que soit le traitement appliqué aux résidus, la libération des différents éléments analysés finit par se stabiliser après autour du 8^{ième} rinçage. Finalement, bien qu'une part importante de l'As, et dans une moindre mesure du Co, ait pu être concentrée et récupérée dans les concentrés lors des essais de flottation, une fraction résiduelle subsiste dans les rejets et demeure susceptible d'être relarguée. Ainsi, malgré l'efficacité de la séparation initiale, le pourcentage total de lixiviation de l'As en fin d'essai reste comparable entre les différents traitements malgré une préconcentration (Tableau 4-11). Ces résultats suggèrent la présence d'une fraction d'As et de Co non concentrée – et possiblement non concentrable par flottation – qui demeure dans les rejets et contribue de manière persistante à la génération de DNC-As. Il aurait été pertinent de réaliser des analyses minéralogiques sur ces rejets afin d'identifier les phases résiduelles porteuses de Co et d'As, ainsi que la présence éventuelle de minéraux neutralisants susceptibles d'influencer le comportement géochimique des rejets à long terme.

Tableau 4-11 Pourcentage de lixiviation totale de l'As et Co après 18 rinçages

Élément	**Alimentation**	**KAX + $CuSO_4$ (125402)**	**KAX + Florrea 8920 (125394)**
As (%)	5,1	4,9	5,1
Co (%)	0,07	0,05	0,08

4.5.3 Synthèse

L'évaluation de la stabilité géochimique des résidus miniers a mis en évidence des différences significatives dans la mobilité des éléments potentiellement problématiques en fonction des conditions expérimentales et des réactifs utilisés en flottation. Les tests TCLP, SPLP et FLT ont permis d'approfondir l'évaluation de la lixiviation des résidus dans des conditions acides et neutres. Le test TCLP, réalisé en conditions plus acides, favorise une mobilité accrue des éléments, tandis que les tests SPLP et FLT révèlent une capacité tampon plus élevée des résidus avant et après retraitement, avec des pH finaux proches de la neutralité. Le rinçage des résidus réduit significativement les concentrations de plusieurs éléments lixiviés, notamment l'As, en solubilisant une fraction facilement mobilisable. Toutefois, l'As reste lixiviable même après le rinçage des résidus initiaux et des rejets post-retraitement, indiquant son association avec des phases plus stables. Le Co suit une tendance similaire, avec une mobilité plus marquée lorsque les conditions sont plus acides. Enfin, l'impact des réactifs utilisés en flottation est déterminant. L'utilisation du Florrea 8920 (acide hydroxamique) a conduit à un processus moins sélectif, favorisant l'entraînement de minéraux silicatés dans le concentré et influençant la mobilité des éléments d'intérêt toujours présents dans les rejets. En tant qu'agent chélatant, il pourrait également avoir modifié la solubilité des métaux et des métalloïdes, expliquant certaines différences dans le comportement géochimique des deux rejets de flottation post-retraitement à l'étude.

Les essais en MCA ont montré une évolution progressive des eaux de rinçage, avec une stabilisation des concentrations des différents éléments mobilisés autour du 8^{ième} rinçage (environ 3 semaines) et ce, quel que soit le type d'échantillon. Le rejet de flottation avec KAX + $CuSO_4$ présente une mobilité plus élevée des éléments d'intérêt. La lixiviation des éléments de gangue (*i.e.* Al, Na, Ca, Mg, Mn) plus marquée dans ce rejet, s'explique par la plus grande sélectivité de cet essai de flottation, laissant une quantité plus importante de minéraux de gangue dans le rejet. Cependant, la lixiviation de l'Al ne suit pas exactement cette tendance. L'analyse de l'As révèle une mobilité accrue dans le premier rinçage, connu sous le nom de l'effet « first flush », à partir du rejet provenant de la flottation avec KAX + $CuSO_4$ (échantillon 125402). La flottation semble favoriser une mobilité précoce de l'As, possiblement en modifiant sa minéralogie ou en dissolvant certaines phases secondaires. Toutefois, une stabilisation des teneurs en As mobilisé est observée après quelques rinçages. Les

concentrations en As dépassent nettement les critères réglementaires de 0,1 mg/L au niveau provincial (Directive 019) et fédéral (Règlement sur les effluents de mines de métaux de base et de diamants), aussi bien avant qu'après le retraitement des résidus miniers, soulignant un risque environnemental persistant (Tableau 4-12).

Ces résultats soulignent que le choix des réactifs en flottation influence non seulement la récupération des métaux d'intérêt, mais aussi le comportement environnemental des rejets, avec des implications directes pour leur gestion et leur impact à long terme.

Tableau 4-12 Comparaison des concentrations en As des différents tests aux seuils réglementaires

Test	**Type**	**Conditions simulées**	**[As] mesurée (mg/L)**	**Seuil (mg/L) – Directive 019 (Québec)**	**Seuil (mg/L) – REMMD (Canada)**	**Interprétation réglementaire**
TCLP	Statique (EPA 1311)	Mise en décharge	5,2 à 6,8	> 5,0	N/A	Dépasse le seuil de dangerosité – classé comme déchet dangereux selon la Directive 019.
SPLP	Statique (EPA 1312)	Pluie acide – lixiviation atmosphérique	0,35 à 0,8	> 0,3	> 0,1	Dépasse les seuils de la Directive 019 et du REMMD → risque environnemental élevé.
Mini-cellules d'altération	Cinétique	Oxydation progressive, infiltration	> 10	> 0,3	> 0,1	Dépasse les seuils.

CHAPITRE 5 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

5.1 Contributions à l'avancement des connaissances scientifiques et pratiques

Le but de ce projet de recherche était d'explorer le potentiel de valorisation du Co présent dans des résidus miniers âgés du camp minier historique de Cobalt (ON, Canada), tout en cherchant à réduire la charge en contaminants, notamment l'As. L'objectif principal de ce projet de doctorat était de comparer les performances de deux stratégies de préconcentration du Co présent dans des rejets miniers âgés, à savoir : i) une approche de métallurgie extractive reposant sur la séparation physico-chimique des minéraux porteurs des éléments d'intérêt, et ii) une approche d'agromine basée sur la formulation de substrats et l'utilisation de plantes hyperaccumulatrices. Au fil des travaux, les performances de ces stratégies se sont avérées comme étant fortement influencées par les contraintes physiques, chimiques et minéralogiques propres aux résidus miniers étudiés.

La granulométrie très fine (D_{80} = 55 µm) des résidus et leur composition minéralogique complexe (*i.e.* présence de phases altérées, secondaires et remaniées) constituent des obstacles majeurs à une préconcentration efficace de l'élément d'intérêt présent dans ces rejets miniers âgés. Des facteurs de concentration très intéressants (allant jusqu'à 24,8 pour le Co et 38 pour l'As) ont été obtenus en utilisant la combinaison d'un concentrateur Knelson et d'une table Mozley, mais ces procédés de séparation gravimétrique ne permettent pas d'atteindre des rendements de récupération dépassant 4,2–8,3 % pour le Co et 7,3–13,3 % pour l'As, réduisant leur applicabilité à grande échelle. Toutefois, il serait pertinent d'explorer d'autres conditions opératoires et combinaisons afin de nuancer cette limitation et potentiellement améliorer les rendements de récupération. La flottation, quant à elle, s'est révélée plus prometteuse, avec une récupération atteignant 70 % pour le Co et 80 % pour l'As, notamment grâce à la combinaison du KAX et de l'acide benzohydroxamique (Florrea 8920). En effet, l'impact synergique de ces deux collecteurs a contribué à une augmentation significative des rendements de récupération, soulignant leur complémentarité dans le traitement de ces résidus complexes. Néanmoins, cette approche a montré des limites, en raison de l'entraînement excessif des particules fines dû à l'utilisation d'acide hydroxamique et de la complexité des interactions entre les collecteurs et

les surfaces minérales. Enfin, l'intégration d'étapes de prétraitement, telles que la sonication, s'est avérée une approche efficace pour améliorer la sélectivité de flottation des minéraux porteurs de Co et d'As, confirmant l'hypothèse selon laquelle la réactivation/libération des surfaces minérales joue un rôle dans l'efficacité de la flottation. L'analyse des interactions entre les collecteurs et les minéraux d'intérêt, grâce aux essais de sorption réalisés sur des minéraux « purs », a mis en évidence des tendances claires qui ont permis d'expliquer les performances de la flottation. L'adsorption du KAX est fortement influencée par le pH, avec une affinité accrue en milieu acide sur l'érythrite, tandis que son adsorption sur la skuttérudite reste limitée. L'ajout de sulfate de cuivre a amélioré l'adsorption du KAX, en particulier sur l'érythrite, bien que son effet ait été plus limité sur la skuttérudite, expliquant ainsi les meilleures performances en termes de sélectivité lors des essais de flottation utilisant le $CuSO_4$. En revanche, l'adsorption du Florrea 8920 a été plus dispersée et hétérogène, expliquant pourquoi ce collecteur a entraîné une récupération moins sélective (mais plus importante) et un enrichissement moindre dans le concentré. Le vieillissement des minéraux a affecté différemment l'adsorption du KAX et du Florrea 8920 : une augmentation significative a été observée sur la skuttérudite, alors que l'érythrite a montré une adsorption stable, suggérant ainsi une certaine stabilité de sa surface oxydée. Cela semble logique en raison de la nature de ce minéral secondaire issu de différentes phases d'altération. Aussi, bien que le vieillissement semble limiter l'efficacité du $CuSO_4$ avec le KAX, une augmentation notable de Q_{ads} a tout de même été observée. L'association entre les résultats d'adsorption et les performances en flottation démontrent que le KAX est un collecteur plus efficace et sélectif que le Florrea 8920 pour la récupération de l'érythrite et de la skuttérudite. Pour améliorer davantage la flottation, l'optimisation du pH en faveur du KAX peut être intéressant mais en raison de la matrice tampon trop importante des résidus, cela semble compliqué. À l'inverse, l'utilisation du Florrea 8920 doit être réévaluée, car son adsorption aléatoire et peu spécifique entraîne une récupération non sélective en flottation, rendant difficile l'obtention d'un concentré à forte teneur en Co valorisable pour les étapes subséquentes. Bien que les performances de préconcentration des minéraux porteurs de Co et d'As soient limitées par les propriétés intrinsèques du matériel à l'étude, les teneurs obtenues dans les concentrés de flottation s'approchent des standards observés dans les concentrés traités dans les fonderies pour le Co issu de l'extraction primaire du Ni et du Cu. Néanmoins, cela souligne l'importance d'évaluer le potentiel de valorisation et de retraitement des résidus dès la fin du traitement du minerai, que ce soit pour récupérer des MCS ou pour limiter la mobilité

des contaminants, plutôt que de reléguer leur gestion à long terme – souvent plusieurs décennies après leur production – afin d'éviter une transformation minéralogique trop importante.

L'évaluation de la stabilité géochimique des rejets secondaires par les MCA met en évidence l'impact des conditions de flottation sur la lixiviation des éléments. Le rejet provenant de l'essai de flottation avec KAX + $CuSO_4$ présente une lixiviation plus élevée des éléments de gangue, ce qui s'explique par la plus grande sélectivité du procédé, laissant plus de minéraux de gangue dans le rejet. Cependant, la lixiviation de l'As suit une dynamique particulière. En effet, bien que mieux récupéré dans le concentré, l'As est plus mobile à partir des rejets de flottation lors des premiers rinçages, suggérant une modification de la minéralogie des phases porteuses et/ou une dissolution de phases secondaires induites par la flottation. Cette tendance a également été observée dans les eaux porales des résidus miniers issus des essais de flottation et utilisées par la suite dans les tests de germination. Les tests de lixiviation en conditions acides et neutres (TCLP, SPLP, FLT) montrent que le rinçage préliminaire diminue la concentration de plusieurs éléments lixiviés, mais l'As et le Co restent lixiviables même après le retraitement des rejets pour préconcentrer les minéraux d'intérêt, indiquant leur association avec des phases plus stables. L'impact des réactifs de flottation est déterminant. Par exemple, l'utilisation du Florrea 8920 a conduit à une flottation moins sélective, favorisant un entraînement accru de minéraux dans le concentré et influençant la lixiviation des éléments potentiellement problématiques présents dans les rejets de flottation. Cette différence pourrait être un argument supplémentaire pour un entraînement hydrodynamique plus marqué avec le Florrea 8920, réduisant ainsi les teneurs des minéraux de gangue dans le rejet secondaire (post-retraitement). Finalement, bien que des différences notables soient observées, les concentrations en As dépassent nettement les seuils réglementaires établis au niveau provincial (Directive 019) et fédéral (REMMD), aussi bien avant qu'après le retraitement des résidus miniers, soulignant un risque environnemental persistant. Si le procédé de retraitement des rejets par flottation a permis de concentrer les fractions valorisables, une part des contaminants demeure dans le rejet, générant encore un DNC-As. Cela met en évidence la nécessité d'intégrer les critères environnementaux dans l'optimisation des procédés de retraitement des rejets miniers et de valorisation des MCS présents dans ces sources secondaires afin de limiter leurs impacts environnementaux à long terme.

Parallèlement, les expérimentations menées dans le cadre de l'approche d'agromine ont mis en évidence l'influence des contraintes liées aux propriétés physiques et chimiques du substrat sur le développement des espèces végétales étudiées. L'ajout de compost a amélioré les propriétés physiques des substrats (*i.e.* macroporosité, densité apparente), favorisant, dans une certaine mesure, la germination et la croissance des plantes hyperaccumulatrices (*O. chalcidica*) et des témoins (*L. perenne*). Sur le plan chimique, des conditions de pH et de Eh majoritairement favorables ont été observées. Toutefois, l'augmentation de la CE avec l'augmentation de la proportion de compost dans le substrat a traduit, entre autres, une salinité accrue, pouvant induire des effets toxiques, notamment sur *O. chalcidica*. Cette salinité pose la question du compromis entre l'optimisation des propriétés physico-chimiques du substrat et la limitation de la toxicité liée à une salinité excessive. Dans cette perspective, le choix du compost apparaît comme un paramètre crucial, puisqu'il conditionne à la fois les apports en nutriments, l'amélioration de la structure du substrat, et le niveau de salinité induit. La toxicité des métaux et métalloïdes présents dans le substrat, notamment le Co et l'As, constitue aussi un facteur déterminant pour le bon développement des plantes hyperaccumulatrices (*i.e.* germination, croissance et survie). Les tests de germination ont montré que l'As n'était pas le seul responsable de la toxicité observée. Le Co semble également jouer un rôle négatif sur le développement des plantes, même si la salinité pourrait également contribuer à cette toxicité. Enfin, l'ajout de fertilisants (*i.e.* N, P, NPK) a eu un effet limité sur la mobilité de l'As ainsi que sur le développement des plantes. En revanche, l'ajout de terreau et de sable a contribué à l'augmentation de la mobilité de l'As, probablement en raison de la création de conditions réductrices favorisant sa mise en solution. Des concentrations élevées en As ont été détectées dans l'eau de pores, ayant eu un impact considérable sur le développement des espèces, que ce soit *L. perenne* ou *O. chalcidica*.

Le Tableau 5-1 présente une synthèse des objectifs spécifiques du projet, des hypothèses de recherche formulées au départ, ainsi qu'un bref résumé des résultats expérimentaux obtenus. De manière générale, les résultats confirment la complexité des résidus miniers âgés en tant que matrice de valorisation, tant sur le plan minéralurgique qu'agronomique. Si certaines approches ont montré un bon potentiel, notamment en flottation, d'autres contraintes persistantes – comme la toxicité, la faible sélectivité ou la mobilité de l'As – soulignent la nécessité d'optimisations complémentaires.

Tableau 5-1 Évaluation des hypothèses en lien avec les objectifs spécifiques du projet et des résultats obtenus

Objectifs spécifiques (OS)	Hypothèses de recherche	Résultats obtenus
OS1 : Évaluer les performances de procédés de traitement du minerai combinés ou non à des étapes de prétraitement pour préconcentrer sélectivement les minéraux porteurs de Co et d'As à partir de résidus miniers âgés	**Hypothèse 1.1** : La fine granulométrie des résidus miniers peut constituer un frein à la séparation gravimétrique et à la flottation des minéraux d'intérêt, limitant les performances des procédés de préconcentration à des cibles inférieures à 50 % de récupération.	**Confirmée.** La séparation gravimétrique a généré des facteurs de concentration élevés (jusqu'à 24,8 pour le Co et 38 pour l'As), mais avec des taux de récupération très faibles (4,2–8,3 % pour le Co et 7,3–13 % pour l'As). La flottation a montré de meilleures récupérations, dû à l'entraînement hydrodynamique des particules fines.
	Hypothèse 1.2 : L'efficacité de la flottation est limitée par l'altération des minéraux et les interactions complexes des minéraux d'intérêt avec les phases silicatées et d'oxyhydroxydes, mais l'ajout combiné de collecteurs à base de xanthates et d'acide hydroxamique sélectifs aux minéraux d'intérêt pourrait améliorer la récupération des minéraux porteurs de Co et d'As.	**Partiellement confirmée.** L'association du KAX et du Florrea 8920 a permis d'atteindre des récupérations allant jusqu'à 70 % pour le Co et 80 % pour l'As, mais a entraîné un manque de sélectivité en raison d'un entraînement excessif des particules fines et du manque de sélectivité du Florrea 8920. L'utilisation du sulfate de cuivre avec le KAX a amélioré la sélectivité.
	Hypothèse 1.3 : L'efficacité de la flottation est limitée par l'altération des minéraux et la présence de couches de passivation mais l'intégration d'étapes de prétraitement, telles que l'attrition, la sonication ou le re-broyage, peut améliorer la sélectivité et la récupération des minéraux porteurs de Co et d'As.	**Confirmée.** L'intégration de la sonication a permis d'améliorer la sélectivité du procédé en favorisant la libération/réactivation des surfaces minérales passivées. Toutefois, l'effet reste dépendant de la minéralogie des résidus et des conditions opératoires.

Tableau 5-1 Évaluation des hypothèses en lien avec les objectifs spécifiques du projet et des résultats obtenus (suite)

Objectifs spécifiques (OS)	Hypothèses de recherche	Résultats obtenus
OS2 : Étudier les propriétés de surface des minéraux purs et leurs interactions avec les collecteurs utilisés en flottation	**Hypothèse 2.1** : Les interactions entre les collecteurs et les minéraux d'intérêt sont fortement influencées par les conditions physico-chimiques du milieu (pH, activation au sulfate de cuivre, vieillissement des surfaces), impactant ainsi leur efficacité d'adsorption.	**Confirmée.** Les résultats spectroscopiques ont montré une forte influence du pH, du $CuSO_4$ et du vieillissement sur l'adsorption des collecteurs.
OS3 : Évaluer les performances de plantes hyperaccumulatrices à préconcentrer du Co face aux contraintes physiques et chimiques des résidus miniers	**Hypothèse 3.1** : Les espèces végétales hyperaccumulatrices de Ni testées sont capables de tolérer des substrats riches en Co et d'accumuler cet élément dans leurs tissus. Cette tolérance et cette capacité d'accumulation peuvent être évaluées à travers le taux de germination, la biomasse produite et la concentration de Co dans les parties aériennes des plantes.	**Non confirmée.** L'expérimentation menée sur un terreau enrichi en Co a révélé un effet négatif significatif sur la germination et le développement des plantes, notamment *O. chalcidica*, bien que l'augmentation de la CE ait pu y contribuer aussi.
	Hypothèse 3.2 : La faible macroporosité, la densité apparente élevée, le degré de saturation élevé, une faible diffusion de l'O_2 et un mauvais drainage des résidus miniers limitent le développement des plantes, mais l'ajout d'amendements organiques et/ou de sable pourrait améliorer la structure du substrat et ainsi favoriser la germination et la croissance des espèces végétales sélectionnées. Cet effet peut être mesuré via l'évolution des propriétés physiques du substrat, le taux de germination et la biomasse produite.	**Partiellement confirmée.** L'ajout d'amendements a légèrement amélioré la structure (macroporosité, densité apparente), favorisant la germination et la croissance. Cependant, l'effet est resté modéré, notamment en raison de la faible teneur en MO du compost utilisé et de la toxicité résiduelle.
	Hypothèse 3.3 : La forte concentration en As dans les résidus miniers peut limiter l'établissement des plantes et affecter leur développement, mais l'ajout d'amendements pourrait modifier la mobilité et la biodisponibilité de l'As en influençant sa spéciation chimique et en diluant les concentrations. Ces effets peuvent être évalués à travers l'évolution des concentrations d'As dans le substrat, celles dans les eaux de pores et les tissus végétaux, ainsi que par le développement des plantes (taux de germination, biomasse).	**Partiellement confirmée.** L'As n'a pas été le seul facteur de toxicité identifié. Les amendements ont modifié la mobilité de l'As, parfois en l'augmentant, notamment via la création de conditions réductrices et/ou la complexation par la MO dissoute. L'effet reste variable selon les espèces.

Tableau 5-1 Évaluation des hypothèses en lien avec les objectifs spécifiques du projet et des résultats obtenus (suite)

Objectifs spécifiques (OS)	Hypothèses de recherche	Résultats obtenus
OS3 : Évaluer les performances de plantes hyperaccumulatrices à préconcentrer du Co face aux contraintes physiques et chimiques des résidus miniers	**Hypothèse 3.4** : Les faibles concentrations en nutriments dans les résidus miniers limitent le développement des plantes, mais l'ajout d'amendements organiques et/ou une fertilisation ciblée pourrait améliorer l'apport en nutriments essentiels (N, P et K) et ainsi favoriser la croissance. Ces effets peuvent être évalués à travers l'évolution des concentrations de nutriments dans le sol, la teneur en nutriments dans les tissus végétaux et la biomasse produite.	**Partiellement confirmée.** Les amendements organiques ont contribué à enrichir le substrat, mais la fertilisation a eu peu d'impact sur la survie ou la croissance des plantes dans un contexte de forte toxicité et de salinité.
	Hypothèse 3.5 : L'As présent dans le substrat peut être phytotoxique et limiter la croissance des plantes, mais l'apport en P par fertilisation pourrait réduire cette phytotoxicité en favorisant une compétition entre P et As dans le substrat pour l'absorption par les racines, diminuant ainsi l'absorption d'As par les plantes. Cet effet peut être évalué à travers la croissance végétale et les concentrations en As et en P dans les tissus végétaux et le substrat.	**Non confirmée.** L'ajout de fertilisant phosphaté n'a pas permis de réduire significativement la phytotoxicité de l'As. La complexité des interactions entre As, MO, redox et salinité dans cette expérimentation semble dominer.
OS4 : Évaluation des impacts environnementaux et de la stabilité des résidus post-traitement minéralurgique	**Hypothèse 4.1** : La préconcentration des minéraux d'intérêt permet d'améliorer le comportement géochimique des nouveaux rejets générés par les procédés de préconcentration en diminuant la mobilité de l'As selon des tests normés.	**Non confirmée.** Les concentrations en As dépassent nettement les critères réglementaires de 0,1 mg/L au niveau provincial (Directive 019) et fédéral (REMMD), aussi bien avant qu'après le retraitement des résidus miniers, soulignant un risque environnemental persistant. La flottation semble favoriser une mobilité précoce de l'As qui pourrait contribuer à la phytotoxicité observée lors des tests de germination.

5.2 Défis et limites de l'étude

Finalement, bien que la métallurgie extractive et l'agromine semblent être des stratégies opposées en termes d'échelle et de mécanisme d'action, elles partagent un enjeu commun de gestion des contraintes liées à la matrice que sont les résidus miniers âgés. En effet, que ce soit à travers l'utilisation de la flottation et de la séparation gravimétrique ou par l'exploitation du potentiel des plantes hyperaccumulatrices, les approches étudiées ont été confrontées aux mêmes défis fondamentaux liés aux propriétés intrinsèques des résidus miniers. La complexité de la matrice étudiée — caractérisée par une granulométrie très fine, une minéralogie complexe avec une présence de phases altérées, secondaires et remaniées ainsi que des teneurs élevées en métaux/métalloïdes et des propriétés physiques extrêmes – a influencé les performances des procédés de préconcentration des éléments d'intérêt (*i.e.* Co et As), qu'ils soient d'origine physico-chimique (minéralurgie) ou biologique (agromine - phytoextraction). D'un côté, la flottation et la séparation gravimétrique ont démontré leur potentiel pour préconcentrer le Co et l'As, mais la faible libération des minéraux d'intérêt et l'entraînement des particules fines ont limité la sélectivité du procédé. L'efficacité des collecteurs a également été influencée par la nature des surfaces minérales et leur état d'altération. D'un autre côté, l'approche d'agromine a révélé des contraintes similaires mais transposées à l'échelle du substrat. L'influence des conditions physico-chimiques (*i.e.* salinité, pH/Eh, spéciation des éléments, densité apparente, macroporosité) sur le développement des plantes a joué un rôle déterminant dans leur capacité à se développer correctement. De plus, la mobilité des contaminants, comme l'As, s'est avérée être un facteur limitant commun aux deux stratégies, impactant la stabilité des résidus post-retraitement en métallurgie extractive et la toxicité apparente dans l'approche végétale.

Au fil des expérimentations, il est donc apparu nécessaire d'adapter la méthodologie et de concevoir des tests complémentaires afin de mieux comprendre les facteurs limitants spécifiques à chaque procédé. Ainsi, des essais supplémentaires ont été menés pour analyser les interactions entre les collecteurs et les surfaces minérales en flottation et tester différentes conditions de culture en agromine. Ces ajustements ont permis non seulement d'identifier certaines causes des performances limitées, mais aussi de proposer des perspectives vers des solutions expérimentales et méthodologiques plus adaptées.

Bien que cette recherche ait permis d'approfondir la compréhension des performances de deux approches distinctes pour la valorisation du Co et la gestion de l'As dans des résidus miniers âgés, certaines limites doivent être soulignées. Tout d'abord, les résultats sont étroitement liés aux propriétés spécifiques du matériau étudié. Ainsi, les performances observées ne peuvent être directement généralisées à d'autres sites ou contextes miniers, bien que certains sites miniers historiques puissent présenter les mêmes contraintes. Toute tentative de transposition nécessiterait une caractérisation physico-chimique et minéralogique approfondie en amont. Aussi, d'autres stratégies de valorisation, telles que la biolixiviation, pourraient s'avérer plus adaptées selon les caractéristiques du site. Ensuite, la quantité limitée de graines disponibles pour les essais d'agromine, ainsi que la variabilité potentielle entre différents lots, peuvent restreindre la répétabilité expérimentale et l'interprétation de la réponse physiologique d'*O. chalcidica* dans ce contexte. Bien qu'une toxicité liée à l'As et au Co ait été mise en évidence, d'autres facteurs, tels que la salinité ou la capacité du substrat a mobilité les contaminants, auraient mérité d'être explorés plus en profondeur. Par ailleurs, les essais ont été réalisés en conditions contrôlées (en pots, à petite échelle), ce qui limite la portée des conclusions concernant la faisabilité de l'agromine à l'échelle du terrain dans un tel contexte. Aussi, la présence de couches d'oxyhydroxydes sur les résidus oxydés pourrait limiter le rechargement des eaux de pores en Co, réduisant ainsi sa biodisponibilité et compromettant à terme la viabilité de l'agromine. De nombreuses pistes de recherche restent donc à approfondir. Enfin, certaines limites méthodologiques ont également été rencontrées lors des essais de sorption. Le manque de répétabilité pour certaines combinaisons collecteur-minéral et les variations de surface des phases minérales testées rendent difficile une interprétation pleinement généralisable des mécanismes d'interaction.

5.3 Perspectives de recherche

Quelques pistes non exhaustives pour améliorer ces filières et tenter de dépasser les limites observées peuvent être proposées :

(i) Minéralurgie

- Tester de nouveaux collecteurs : explorer des alternatives plus sélectives aux xanthates et aux hydroxamates, qui limiteraient l'entraînement des particules fines et amélioreraient la récupération spécifique des minéraux porteurs de Co.

- Optimiser les conditions hydrodynamiques en flottation : faire varier des paramètres tels que le pourcentage solide de la pulpe, la vitesse d'agitation et le débit d'aération dans une cellule de flottation Denver afin de limiter l'entraînement des particules fines.
- Explorer des prétraitements chimiques : tester des agents complexants comme l'EDTA pour enlever les couches d'oxyhydroxydes ou des stratégies de sulfurisation pour modifier la réactivité des surfaces minérales avant la flottation et améliorer la sélectivité.
- Comparer les performances avec des résidus prélevés plus en profondeur : réaliser des essais similaires sur des résidus supposés moins altérés, en s'appuyant sur des caractérisations minéralogiques et physico-chimiques pour valider cette hypothèse.
- Tester des équipements mieux adaptés aux particules fines : expérimenter la séparation gravimétrique via un *Multi Gravity Separator* et la flottation en colonnes, en cellules pneumatiques ou à l'aide d'un diffuseur réduisant la taille des bulles, afin d'optimiser la récupération des particules ultrafines et de limiter l'entraînement non sélectif.

(ii) Agromine

- Contrôler la variabilité des propriétés physiques du substrat : travailler avec un ratio massique défini des résidus et des amendements pour minimiser les fluctuations et mieux contrôler la structure du substrat. Tester des amendements moins salins bien qu'ils puissent augmenter la mobilité de certains contaminants.
- Tester les seuils de tolérance de *O. chalcidica* à la salinité et au cobalt : conduire des essais spécifiques pour déterminer les seuils critiques de salinité supportés par *O. chalcidica* en l'absence d'autres contaminants, afin d'optimiser les conditions du substrat sans compromettre la croissance de la plante et mieux définir les seuils de tolérance au Co.
- Expérimenter la co-culture pour améliorer l'implantation de *O. chalcidica* : associer cette plante hyperaccumulatrice avec une espèce plus résistante, capable de structurer le sol et de favoriser l'établissement de *O. chalcidica* sur de tels substrats.
- Identifier des espèces hyperaccumulatrices adaptées aux conditions locales : réaliser des inventaires floristiques plus poussés sur les sites miniers historiques pour recenser des espèces végétales ayant développé une tolérance naturelle aux concentrations élevées de Co et d'As, pouvant être intégrées dans la filière d'agromine.
- Simuler des apports solides de métaux à l'aide de minéraux broyés : remplacer les solutions métalliques par des minéraux purs contenant le métal d'intérêt, broyés puis incorporés au terreau, afin de reproduire des conditions plus représentatives des matrices solides

naturelles. Cette approche permettrait d'évaluer l'effet de la spéciation sur la biodisponibilité du métal et la réponse des plantes, tout en limitant les effets accentués par l'apport de métaux directement biodisponibles.

RÉFÉRENCES

Abaka-Wood, G.B., Quast, K., Zanin, M., Addai-Mensah, J., & Skinner, W. (2019). A study of the feasibility of upgrading rare earth elements minerals from iron-oxide-silicate rich tailings using Knelson concentrator and Wilfley shaking table. Powder Technology, 344, 897-913. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.12.005

Adam, K., Kourtis, A., Gazea, B., & Kontopoulos, A. (1997). Evaluation of static tests used to predict the potential for acid drainage generation at sulphide mine sites. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy-Section A-Mining Industry, 106, A1.

Ahmadi, A., Khezri, M., Abdollahzadeh, A. A., & Askari, M. (2015). Bioleaching of copper, nickel and cobalt from the lowgrade sulfidic tailing of Golgohar iron mine, Iran. Hydrometallurgy, 154, 1-8. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.03.006

Aikawa, K., Ito, M., Kusano, A., Park, I., Oki, T., Takahashi, T., Furuya, H., & Hiroyoshi, N. (2021). Flotation of seafloor massive sulfide ores: combination of surface cleaning and deactivation of lead activated sphalerite to improve the separation efficiency of chalcopyrite and sphalerite. Metals, 11(2), 253. https://doi.org/10.3390/met11020253

Ait-Khouia, Y., Benzaazoua, M., & Demers, I. (2021). Environmental desulfurization of mine wastes using various mineral processing techniques: Recent advances and opportunities. Minerals Engineering, 174, 107225. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107225

Ait-Khouia, Y., Benzaazoua, M., Elghali, A., Chopard, A., & Demers, I. (2022). Feasibility of reprocessing gold tailings: Integrated management approach for the control of contaminated neutral mine drainage. Minerals Engineering 187, 107821. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107821

Ait-Khouia, Y., El-Bouazzaoui, A., Taha, Y., Demers, I., & Benzaazoua, M. (2023). Investigating the evolution of surface physico-chemistry in arsenide minerals during flotation process: A study of skutterudite, gersdorffite, and nickeline. Minerals Engineering, 196, 108061. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108061

Alizadeh Sahraei, A., Azizi, D., Mokarizadeh, A. H., Boffito, D. C., & Larachi, F. (2023). Emerging trends of computational chemistry and molecular modeling in froth flotation: a review. ACS Engineering Au, 3(3), 128-164. https://doi.org/10.1021/acsengineeringau.2c00053

Altinkaya, P., Liipo, J., Kolehmainen, E., Haapalainen, M., Leikola, M., & Lundström, M. (2019). Leaching of trace amounts of metals from flotation tailings in cupric chloride solutions. Mining, Metallurgy & Exploration, 36(2), 335-342. https://doi.org/10.1007/s42461 018 0015 9

Álvarez López, V., Prieto Fernández, Á., Cabello Conejo, M. I., & Kidd, P. S. (2016). Organic

amendments for improving biomass production and metal yield of Ni hyperaccumulating plants. Science of The Total Environment, 548-549, 370-379. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.147

American Public Health association. (2017). Standard methods for the examination of water and wastewater method 4500 H+, 23rd Edition.

American Public Health association. (2017). Standard methods for the examination of water and wastewater method 2580 ORP, 23rd Edition.

American Public Health association. (2017). Standard methods for the examination of water and wastewater method 2510 conductivity, 23rd Edition.

Amsberry, K., Jules, M., & Meinke, R. J. (2008). Pest risk assessment of *Alyssum murale* and A. corsicum. Oregon Department of Agriculture.

Anawar, H. M., Rengel, Z., Damon, P., & Tibbett, M. (2018). Arsenic-phosphorus interactions in the soil-plant-microbe system: Dynamics of uptake, suppression and toxicity to plants. Environmental Pollution, 233, 1003-1012. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.09.098

Arienzo, M., Adamo, P., & Cozzolino, V. (2004). The potential of *Lolium perenne* for revegetation of contaminated soil from a metallurgical site. Science of The Total Environment, 319(1-3), 13-25. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00435-2

Ashtari, P., & Pourghahramani, P. (2018). Hydrometallurgical recycling of cobalt from zinc plants residue. Journal of Material Cycles and Waste Management, 20(1), 155-166. https://doi.org/10.1007/s10163 016 0558 0

Atibu, E. K., Lacroix, P., Sivalingam, P., Ray, N., Giuliani, G., Mulaji, C. K., Otamonga, J. P., Mpiana, P. T., Slaveykova, V. I., & Poté, J. (2018). High contamination in the areas surrounding abandoned mines and mining activities: An impact assessment of the Dilala, Luilu and Mpingiri Rivers, Democratic Republic of Congo. Chemosphere, 191, 1008-1020. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.052

Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. Journal of Chemistry, 2017, 1-11. https://doi.org/10.1155/2017/3039817

Baghalha, M., Papangelakis, V. G., & Curlook, W. (2007). Factors affecting the leachability of Ni/Co/Cu slags at high temperature. Hydrometallurgy, 85(1), 42-52. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.07.007

Baker, A. J. M. (1981). Accumulators and excluders Strategies in the response of plants to heavy. Journal of Plant Nutrition, 3(1-4), 643-654. https://doi.org/10.1080/01904168109362867

Baker, A. J. M. & Brooks, R.R. (1989). Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements. A Review of Their Distribution, Ecology and Phytochemistry. Biorecovery, 1, 81-126. http://dx.doi.org/10.1080/01904168109362867.

Bani, A., Echevarria, G., Sulçe, S., & Morel, J. L. (2015a). Improving the agronomy of *Alyssum murale* for extensive phytomining: a five-year field study. International Journal of Phytoremediation, 17(2), 117-127. https://doi.org/10.1080/15226514.2013.862204

Bani, A., Echevarria, G., Sulçe, S., Morel, J. L., & Mullai, A. (2007). In situ phytoextraction of Ni by a native population of *Alyssum murale* on an ultramafic site (Albania). Plant and Soil, 293(1-2), 79-89. https://doi.org/10.1007/s11104 007 9245 1

Bani, A., Echevarria, G., Zhang, X., Benizri, E., Laubie, B., Morel, J. L., & Simonnot, M. O. (2015b). The effect of plant density in nickel phytomining field experiments with *Alyssum murale* in Albania. Australian Journal of Botany, 63(2), 72. https://doi.org/10.1071/BT14285

Banwart, S. A., & Malmström, M. E. (2001). Hydrochemical modelling for preliminary assessment of minewater pollution. Journal of Geochemical Exploration, 74(1-3), 73-97. https://doi.org/10.1016/S0375-6742(01)00176-5

Barbaroux, R., Mercier, G., Blais, J. F., Morel, J. L., & Simonnot, M. O. (2011). A new method for obtaining nickel metal from the hyperaccumulator plant *Alyssum murale*. Separation and Purification Technology, 83, 57-65. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.09.009

Barbaroux, R., Meunier, N., Mercier, G., Taillard, V., Morel, J. L., Simonnot, M. O., & Blais, J. F. (2009). Chemical leaching of nickel from the seeds of the metal hyperaccumulator plant *Alyssum murale*. Hydrometallurgy, 100(1-2), 10-14. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.09.005

Barbaroux, R., Plasari, E., Mercier, G., Simonnot, M. O., Morel, J. L., & Blais, J. F. (2012). A new process for nickel ammonium disulfate production from ash of the hyperaccumulating plant *Alyssum murale*. Science of The Total Environment, 423, 111-119. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.01.063

Barber, S. A. (1995). Soil nutrient bioavailability: a mechanistic approach. John & Wiley Sons, Inc., New York.

Bastida, F., Kandeler, E., Moreno, J. L., Ros, M., García, C., & Hernández, T. (2008). Application of fresh and composted organic wastes modifies structure, size and activity of soil microbial community under semiarid climate. Applied Soil Ecology, 40(2), 318-329. https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2008.05.007

Bauer, M., & Blodau, C. (2006). Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments. Science of The Total Environment, 354(2-3), 179-190. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.027

Bauer, M., & Blodau, C. (2009). Arsenic distribution in the dissolved, colloidal and particulate size fraction of experimental solutions rich in dissolved organic matter and ferric iron. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(3), 529-542. https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.030

Beaulieu, M. (2021). Guide d'intervention – Protection des sols et réhabilitation des terrains contaminés. Ministère de l'Environnement et de la lutte contre les changements climatiques, Québec, mai 2021, 326.

Becker, M., Villiers, J. de, & Bradshaw, D. (2010). The flotation of magnetic and non-magnetic pyrrhotite from selected nickel ore deposits. Minerals Engineering, 23(11-13), 1045-1052. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.07.002

Belzile, N., & Tessier, A. (1990). Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 54(1), 103-109. https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90198-T

Benzaazoua, M., & Kongolo, M. (2003). Physico chemical properties of tailing slurries during environmental desulphurization by froth flotation. International Journal of Mineral Processing, 69(1-4), 221-234. https://doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00129-1

Benzaazoua, M., Bussière, B., Demers, I., Aubertin, M., Fried, É., & Blier, A. (2008). Integrated mine tailings management by combining environmental desulphurization and cemented paste backfill: Application to mine Doyon, Quebec, Canada. Minerals Engineering, 21, 330–340. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.11.012

Benzaazoua, M., Bussière, B., Kongolo, M., McLaughlin, J., & Marion, P. (2000). Environmental desulphurization of four Canadian mine tailings using froth flotation. International Journal of Mineral Processing, 60(1), 57-74. https://doi.org/10.1016/S0301 7516(00)00006 5

Bernal, M. P., & McGrath, S. P. (1994). Effects of pH and heavy metal concentrations in solution culture on the proton release, growth and elemental composition of *Alyssum murale* and *Raphanus sativus L*. Plant and Soil, 166(1), 83-92. https://doi.org/10.1007/BF02185484

Bidar, G., Garçon, G., Pruvot, C., Dewaele, D., Cazier, F., Douay, F., & Shirali, P. (2007). Behavior of *Trifolium repens* and *Lolium perenne* growing in a heavy metal contaminated field: Plant metal concentration and phytotoxicity. Environmental Pollution, 147(3), 546-553. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.10.013

Blais, J. F., Dufresne, S. & Mercier, G. (1999). État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. Revue des sciences de l'eau, volume 12, numéro 4, 1999, 687–711. https://doi.org/10.7202/705373ar

Bouchard, S. (2001). Traitement du minerai : flottation, méthodes physiques. Le Griffon d'argile, 373. https://books.google.ca/books?id=EaEAPQAACAAJ.

Boujlel, H., Daldoul, G., Tlil, H., Souissi, R., Chebbi, N., Fattah, N., & Souissi, F. (2018). The beneficiation processes of low-grade sedimentary phosphates of Tozeur Nefta deposit (Gafsa Metlaoui Basin: South of Tunisia). Minerals, 9(1), 2. https://doi.org/10.3390/min9010002

Bourrelier, P. H., & Berthelin, J. (1998). Contamination des sols par les éléments en traces : Les risques et leur gestion. Académie des Sciences Techniques et documentation, Paris. 440

Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B., & Plante, B. (2015). ASTM normalized humidity cell kinetic test: Protocol improvements for optimal sulfide tailings reactivity. Mine Water Environ 34, 242–257 (2015). https://doi.org/10.1007/s10230-014-0307-3

Bowell, R. J. (1994). Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. Applied Geochemistry, 9(3), 279-286. https://doi.org/10.1016/0883 2927(94)90038 8

Bradshaw, A. (1997). Restoration of mined lands—using natural processes. Ecological Engineering, 8(4), 255-269. https://doi.org/10.1016/S0925-8574(97)00022-0

Briat, J. F., & Lemaire, G. (2022). Nourrir les plantes en polluant moins ? Encyclopédie de l'Environnement, [en ligne ISSN 2555 0950] url : https://www.encyclopedie environnement.org/vivant/nourrir plantes polluant moins/.

Bright, D., Dodd, M., & Reimer, K. (1996). Arsenic in subarctic lakes influenced by gold mine effluent: The occurrence of organoarsenicals and 'hidden' arsenic. Science of The Total Environment, 180(2), 165-182. https://doi.org/10.1016/0048 9697(95)04940 1

Brooks, R. R., Lee, J., Reeves, R. D., & Jaffre, T. (1977). Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium species of indicator plants. Journal of Geochemical Exploration, 7, 49–57. https://doi.org/10.1016/0375-6742(77)90074-7

Buckley, A. (1987). The Surface Oxidation of Cobaltite. Australian Journal of Chemistry, 40(2), 231. https://doi.org/10.1071/CH9870231

Bulatovic, S. M. (2007). Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice, Volume 1 Flotation of sulfide ores. 235–293. https://doi.org/10.1016/B978 044453029 5/50021 6.

Bulatovic, S. M. (2010). Flotation of Oxide Copper and Copper Cobalt Ores. In: Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice, Volume 2 - Flotation of Gold, PGM and Oxide Minerals, 47–65. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53082-0.00019-6

Bussière B., & Guittonny, M. (2021). Revegetation of Mine Sites. Hard Rock Mine Reclamation; From Prediction to Management of Acid Mine Drainage. CRC Press, 297-319.

Camberato, J. J., Gagnon, B., Angers, D. A., Chantigny, M. H., & Pan, W. L. (2006). Pulp and paper mill by products as soil amendments and plant nutrient sources. Canadian Journal of Soil Science, 86(4), 641-653. https://doi.org/10.4141/S05 120

Cases, J. M., & De Donato, P. (1991). FTIR analysis of sulphide mineral surfaces before and after collection: Galena. International Journal of Mineral Processing, 33(1-4), 49-65. https://doi.org/10.1016/0301-7516(91)90042-H

Cataldo, D. A., Wildung, R. E., & Garland, T. R. (1987). Speciation of trace inorganic contaminants in plants and bioavailability to animals: an overview. Journal of Environmental Quality: 289-295. https://doi.org/10.2134/jeq1987.00472425001600040001x

Celik, M. S. (1989). Effect of ultrasonic treatment on the floatability of coal and galena. Separation Science and Technology. 24, 1159–1166. https://doi.org/10.1080/01496398908049894

Cellier, A., Gauquelin, T., Baldy, V., & Ballini, C. (2014). Effect of organic amendment on soil fertility and plant nutrients in a post fire Mediterranean ecosystem. Plant and Soil, 376(1-2), 211-228. https://doi.org/10.1007/s11104 013 1969 5

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAQ). (2023). Détermination du carbone et du soufre : méthode par combustion et dosage par spectrophotométrie infrarouge, MA. 310 – CS 1.0. Ministère de l'Environnement, de la lutte contre les changements climatiques, de la faune et des parcs, 9.

Chagnes, A., & Omelchuk, K. (2018). Liquid-Liquid Extraction of Cobalt(II), Nickel(II) and Manganese(II) from Acidic Chloride Media. In: Davis, B., et al. Extraction 2018. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_169

Chander, S. (1991). Electrochemistry of sulfide flotation: Growth characteristics of surface coatings and their properties, with special reference to chalcopyrite and pyrite. International Journal of Mineral Processing, 33(1-4), 121-134. https://doi.org/10.1016/0301 7516(91)90047 M

Chaney, R. L. Angle J. S. Baker A. J. M., & Li Y. (1999). Method for phytomining of nickel, cobalt and other metals from soil. United States Patent US5711784A.

Chaney, R. L., Angle, J. S., Broadhurst, C. L., Peters, C. A., Tappero, R. V., & Sparks, D. L. (2007). Improved understanding of hyperaccumulation yields commercial phytoextraction and phytomining technologies. Journal of Environmental Quality, 36(5), 1429-1443. https://doi.org/10.2134/jeq2006.0514

Chaney, R. L., Li, Y. M., Brown, S. L., Homer, F. A., Malik, M., Angle, J. S., Baker, A. J. M., Reeves, R. D., & Chin, M. (2000). Improving metal hyperaccumulator wild plants to develop commercial phytoextraction systems: approaches and progress. In N. Terry & G. Bañuelos (Éds.), Phytoremediation of Contaminated Soil and Water (1re éd., 129-158). CRC Press. https://doi.org/10.1201/9780367803148 7

Chardot, V., Massoura, S. T., Echevarria, G., Reeves, R. D., & Morel, J. L. (2005). Phytoextraction potential of the nickel hyperaccumulators *Leptoplax emarginata* and *Bornmuellera tymphaea*. International Journal of Phytoremediation, 7(4), 323-335. https://doi.org/10.1080/16226510500327186

Chen, Y., Truong, V. N. T., Bu, X., & Xie, G. (2020). A review of effects and applications of ultrasound in mineral flotation. Ultrasonics Sonochemistry, 60, 104739. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104739

Chow, T. L., Rees, H. W., Fahmy, S. H., & Monteith, J. O. (2003). Effects of pulp fibre on soil physical properties and soil erosion under simulated rainfall. Canadian Journal of Soil Science, 83(1), 109-119. https://doi.org/10.4141/S02 009

Chu, K. H., Hashim, M. A., Santos, Y. T. D. C., Debord, J., Harel, M., & Bollinger, J.-C. (2024). The Redlich–Peterson isotherm for aqueous phase adsorption: Pitfalls in data analysis and interpretation. Chemical Engineering Science, 285, 119573. https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.119573

Clark, S. J., Donaldson, J. D., & Khan, Z. I. (1996). Heavy metals in the environment. Part VI : Recovery of cobalt values from spent cobalt/manganese bromide oxidation catalysts. Hydrometallurgy, 40(3), 381-392. https://doi.org/10.1016/0304 386X(95)00007 4

Clarke, J. (2017). The characterization of arsenic mineral phases from legacy mine waste and soil near Cobalt, Ontario. Mémoire de maîtrise. Queen's University, Kingston, ON, Canada. 92.

Clarke, P., Fornasiero, D., Ralston, J., & Smart, R. St. C. (1995). A study of the removal of oxidation products from sulfide mineral surfaces. Minerals Engineering, 8(11), 1347-1357. https://doi.org/10.1016/0892 6875(95)00101 U

Clemens, S. (2001). Molecular mechanisms of plant metal tolerance and homeostasis. Planta, 212(4), 475-486. https://doi.org/10.1007/s004250000458

Cobalt Development Institute, (2021). https://www.cobaltinstitute.org/

Côté, I. (1996). Adsorption du phosphate sur des oxyhydroxydes de fer. Mémoire. Québec, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Maîtrise en sciences de l'eau. 79.

Coto, O., Galizia, F., Hernández, I., Marrero, J., & Donati, E. (2008). Cobalt and nickel recoveries from laterite tailings by organic and inorganic bio acids. Hydrometallurgy, 94(1-4), 18-22. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.05.017

Coudert, L., Bondu, R., Rakotonimaro, T. V., Rosa, E., Guittonny, M., & Neculita, C. M. (2020). Treatment of As rich mine effluents and produced residues stability: Current knowledge and research priorities for gold mining. Journal of Hazardous Materials, 386, 121920. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121920

Couillard, D., & Mercier, G. (1992). Précipitations sélectives des métaux solubilisés biologiquement de boues aérobies d'épuration. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 70(5), 1021-1029. https://doi.org/10.1002/cjce.5450700526

Courchesne, B. (2020). The mineralogy, geochemistry and microbiology of cobalt-bearing mine tailings from the Cobalt mining camp in Northeastern Ontario, Canada, Canada.

Mémoire de maîtrise. Université Laurentienne. 312.

Courtney, R. G., Jordan, S. N., & Harrington, T. (2009). Physicochemical changes in bauxite residue following application of spent mushroom compost and gypsum: physico chemical changes in bauxite residue. Land Degradation & Development, 20(5), 572-581. https://doi.org/10.1002/ldr.926

Crundwell, F. K., Moats, M. S., Ramachandran, V., Robinson, T. G., & Davenport, W. G. (2011). Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum group metals, extractive metallurgy of nickel. Cobalt and Platinum Group Metals. Elsevier. 610. https://doi.org/10.1016/B978 0 08 096809 4.10030 9.

Cruz, R., Bertrand, V., Monroy., M. & Gonzalez, I. (2001). Effect of sulphide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multitool approach. Applied Geochemistry, 16, 803-819. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00054-8

Cui, J., & Zhang, L. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. Journal of Hazardous Materials, 158, 228–256. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.001

da Rocha R.B., Reis E. L. & Ribeiro J. P. (2019). Wet high intensity magnetic separators (WHIMS) for recovering iron from tailings deposited in dams. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 42, 17-23. https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1672061

Darvishi, D., Haghshenas, D. F., Alamdari, E. K., Sadrnezhaad, S. K., & Halali, M. (2005). Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA. Hydrometallurgy, 77(3-4), 227-238. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.02.002

Das, A.P., van Hullebusch, E.D., & Akçil, A. (Eds.). (2024). Sustainable Management of Mining Waste and Tailings: A Circular Economy Approach (1st ed.). CRC Press. 358. https://doi.org/10.1201/9781003442455

Davidson, M. S. (2009). An investigation of copper recovery from a sulphide oxide ore with a mixed collector system. Mémoire de maîtrise. Queen's University, Kingston, Canada. 244.

Davis, J. A., & Leckie, J. O. (1978). Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. Journal of Colloid and Interface Science, 67, 90–107. https://doi.org/10.1016/0021-9797(78)90217-5

De Donato, P., Kongolo, M., Barres, O., Yvon, J., Enderlé, F., Bouquet, E., Alnot, M., & Cases, J. M. (1999). Chemical surface modifications of sulphide minerals after comminution. Powder Technology, 105(1-3), 141-148. https://doi.org/10.1016/S0032-5910(99)00129-1

De Donato, Ph., Mustin, C., Benoit, R., & Erre, R. (1993). Spatial distribution of iron and sulphur species on the surface of pyrite. Applied Surface Science, 68(1), 81-93. https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90217-Y

Degryse, F., Broos, K., Smolders, E., & Merckx, R. (2003). Soil solution concentration of Cd and Zn canbe predicted with a CaCl2 soil extract. European Journal of Soil Science, 54(1), 149-158. https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2003.00503.x

Dehaine, Q., Tijsseling, L. T., Glass, H. J., Törmänen, T., & Butcher, A. R. (2021). Geometallurgy of cobalt ores: A review. Minerals Engineering, 160, 106656. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106656

Demers, I., Bussière, B., Benzaazoua, M., Mbonimpa, M., & Blier, A. (2008). Column test investigation on the performance of monolayer covers made of desulphurized tailings to prevent acid mine drainage. Minerals Engineering, 21(4), 317-329. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.11.006

Demers, I. (2005). Enhancing fine particle recovery in flotation and its potential application to the environmental desulphurization process. Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda. 51.

Deng, T. H. B., Cloquet, C., Tang, Y. T., Sterckeman, T., Echevarria, G., Estrade, N., Morel, J. L., & Qiu, R. L. (2014). Nickel and zinc isotope fractionation in hyperaccumulating and nonaccumulating plants. Environmental Science & Technology, 48(20), 11926-11933. https://doi.org/10.1021/es5020955

Derycke, V., Kongolo, M., Benzaazoua, M., Mallet, M., Barrès, O., De Donato, P., Bussière, B., & Mermillod-Blondin, R. (2013). Surface chemical characterization of different pyrite size fractions for flotation purposes. International Journal of Mineral Processing, 118, 1-14. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2012.10.004

Dobby, G., & Finch, J. A. (1977). Capture of mineral particles in a high gradient magnetic field. Powder Technology, 17(1), 73-82. https://doi.org/10.1016/0032 5910(77)85044 4

Drozdova, I., Machs, E., Kalimova, I., Terentyeva, L., Bech, J., Roca, N., & Latypov, I. (2021). Accumulation of potentially toxic elements by plants of North Caucasian *Alyssum* species and their molecular phylogenetic analysis. Environmental Geochemistry and Health, 43(4), 1617-1628. https://doi.org/10.1007/s10653-020-00674-4

Dumaresq, C. (1993). The occurrence of arsenic and heavy metal contamination from natural and anthropogenic sources in the Cobalt Area of Ontario. Mémoire de maîtrise, Carleton University. 326. https://doi.org/10.22215/etd/1993-02589

Dunne, R.C., Kawatra, S.K., & Young, C. A. (2019). Mineral processing & extractive metallurgy handbook. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME). 2258.

Dzombak, D. A., & Morel, F. M. M. (1990). Surface Complexation Modeling, In: Hydrous Ferric Oxide, 89-102. (J. Wiley & Sons Eds), New York.

Ekmekçi, Z., Aslan, A., & Hassoy, H. (2004). Effects of EDTA on selective flotation of sulphide minerals. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 38(1), 79-94.

El-Bouazzaoui, A., Ait-Khouia, Y., Demers, I., & Benzaazoua, M. (2022). Alternative flotation collectors for the environmental desulfurization of gersdorffite (NiAsS) bearing mine tailings: Surface chemistry. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 647, 128943. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128943

Elizondo-Álvarez, M. A., Uribe-Salas, A., & Bello-Teodoro, S. (2021). Chemical stability of xanthates, dithiophosphinates and hydroxamic acids in aqueous solutions and their environmental implications. Ecotoxicology and Environmental Safety, 207, 111509. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111509

Evrard, L., De Cuyper, J. (1975). Flotation of copper cobalt oxide ores with alkylhydroxamates, in: Proceeding of the 11th International Mineral Processing Congress. Cagliari, 655–669.

Falagán, C., Grail, B. M., & Johnson, D. B. (2017). New approaches for extracting and recovering metals from mine tailings. Minerals Engineering, 106, 71-78. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.10.008

Farmer, A. D., Collings, A. F., & Jameson, G. J. (2000). The application of power ultrasound to the surface cleaning of silica and heavy mineral sands. Ultrasonics Sonochemistry, 7(4), 243-247. https://doi.org/10.1016/S1350 4177(00)00057 2

Farrokhpay, S., & Filippov, L. (2016). Challenges in processing nickel laterite ores by flotation. International Journal of Mineral Processing, 151, 59-67. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.04.007

Farrokhpay, S., Filippov, L., & Fornasiero, D. (2019). Pre concentration of nickel in laterite ores using physical separation methods. Minerals Engineering, 141, 105892. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105892

Farrokhpay, S., Filippov, L., & Fornasiero, D. (2021). Flotation of fine particles: A review. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 42(7), 473-483. https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1793140

Feng, D., & Aldrich, C. (2004). Effect of ultrasonication on the flotation of talc. Industrial & Engineering Chemistry Research, 43(15), 4422–4427. https://doi.org/10.1021/ie034057g

Ferron, C. J. (2002). The control of manganese in acidic leach liquors, with special emphasis to laterite leach liquors. SGS Minerals Services Technical Paper 2002, 02.

Fisher, K. G. (2011). Cobalt processing developments. The southern African institute of mining and metallurgy: 6th southern African base metals conference. 237–258.

Foley, B. J., & Cooperband, L. R. (2002). Paper mill residuals and compost effects on soil carbon and physical properties. Journal of Environmental Quality, 31(6), 2086-2095.

https://doi.org/10.2134/jeq2002.2086

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal, 156(1), 2-10. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013

Foucaud, Y., Badawi, M., Filippov, L., Filippova, I., & Lebègue, S. (2019). A review of atomistic simulation methods for surface physical-chemistry phenomena applied to froth flotation. Minerals Engineering, 143, 106020. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106020

Foucher, S. (1999). Étude de la précipitation de certains métaux, contenus dans des solutions complexes, par l'hydrogène sulfuré. Rap. BRGM R 40554. 83.

Foy, C. D. (1992.). Soil chemical factors limiting plant root growth. In: Hatfield, J.L., Stewart, B.A. (eds) Limitations to Plant Root Growth. Advances in Soil Science, vol 19. Springer, New York, NY. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-2894-3_5

Freundlich, H. (1907). Über die Adsorption in Lösungen. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 57(1), 385-470. https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723

Frigger, J., Aldrich, C., Liu, X., & Albijanic, B. (2024). Shapley analysis of the effect of operational variables on recovery and grades of a Knelson concentrator. Minerals Engineering, 211, 108680. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108680

Fuerstenau M. C. (2005). Chelating agents as flotation collectors. Innovations in natural resource processing: proceedings of the Jan D Miller symposium Society for Mining, Metallurgy & Exploration, Salt Lake City, USA.

Fullston, D., Fornasiero, D., & Ralston, J. (1999). Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 146(1-3), 113-121. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00725-0

Gao, Y., Zhang, G., Wang, M., & Liu, D. (2018). The critical role of pulp density on flotation separation of nickel copper sulfide from fine serpentine. Minerals, 8(8), 317. https://doi.org/10.3390/min8080317

Gashi, B., Osmani, M., Berisha, N., Buqaj, L., Dakaj, B., Qazimi, E., & Çoçaj, E. (2023). Heavy metals tolerance on seed germination and growth of serpentine plant species *Alyssum murale L.* Acta Biologica Szegediensis, 66(2), 116-124. https://doi.org/10.14232/abs.2022.2.116-124

Gee B., Holtham P., Dunne R. & Gregory S. (2005). Recovery of fine gold particles using a Falcon 'B' separator. International Symposium for the Treatment of Gold Ores - Calgary, 2005, Calgary, Alberta, Canada, 21-24 August, 2005. Montreal, Canada: Canadian Instit. of Mining, Metallurgy and Petroleum.

Gholinejad, B., Khashij, S., Ghorbani, F., Bandak, I., & Farajollahi, A. (2020). Effects of lead ions on germination, initial growth, and physiological characteristics of *Lolium perenne L.* species and its bioaccumulation potential. Environmental Science and Pollution

Research, 27(10), 11155-11163. https://doi.org/10.1007/s11356-019-06766-8

Gil-Loaiza, J., White, S. A., Root, R. A., Solís Dominguez, F. A., Hammond, C. M., Chorover, J., & Maier, R. M. (2016). Phytostabilization of mine tailings using compost assisted direct planting: Translating greenhouse results to the field. Science of The Total Environment, 565, 451-461. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.168

Goupy, J. (2006). Les plans d'expériences. Revue Modulad. 43.

Grignet, A., Sahraoui, A. L.-H., Teillaud, S., Fontaine, J., Papin, A., & Bert, V. (2022). Phytoextraction of Zn and Cd with *Arabidopsis halleri*: A focus on fertilization and biological amendment as a means of increasing biomass and Cd and Zn concentrations. Environmental Science and Pollution Research, 29(15), 22675-22686. https://doi.org/10.1007/s11356-021-17256-1

Grison, C. (2015). Combining phytoextraction and ecocatalysis: a novel concept for greener chemistry, an opportunity for remediation. Environmental Science and Pollution Research 22(8), 5589-5591. https://doi.org/10.1007/s11356 014 3169 0.

Guénet, H. (2017). Impact des associations fer-matière organique sur la dynamique de l'arsenic. Mémoire de doctorat. Université de Rennes. 166.

Guilpain, M. (2018b). Procédés innovants pour la valorisation du nickel directement extrait de plantes hyperaccumulatrices. Mémoire de doctorat. Université de Lorraine. 193.

Guilpain, M., Laubie, B., Zhang, X., Morel, J. L., & Simonnot, M. O. (2018a). Speciation of nickel extracted from hyperaccumulator plants by water leaching. Hydrometallurgy, 180, 192-200. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.07.024

Guittonny Larchevêque, M., Bussière, B., & Pednault, C. (2016). Tree substrate water relations and root development in tree plantations used for mine tailings reclamation. Journal of Environmental Quality, 45(3), 1036-1045. https://doi.org/10.2134/jeq2015.09.0477

Hafeez, M., Shaheen, R., Akram, B., Zain-ul-Abdin, Haq, S., Mahsud, S., Ali, S., & Khan, R. T. (2020). Green synthesis of cobalt oxide nanoparticles for potential biological applications. Materials Research Express, 7(2), 025019. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab70dd

Haldar, S. K. (2018). Mineral Processing. In Mineral Exploration, 259-290. Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978 0 12 814022 2.00013 7

Ham B. M. & MaHam A. (2015). Analytical Chemistry: A Chemist and Laboratory Technician's Toolkit. John Wiley & Sons. 165-166.

Han, G., Du, Y., Huang, Y., Yang, S., Wang, W., Su, S., & Liu, B. (2021). Efficient removal of hazardous benzohydroxamic acid (BHA) contaminants from the industrial beneficiation wastewaters by facile precipitation flotation process. Separation and Purification Technology, 279, 119718. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119718

Hayley, A. (2012). Invasive Reed Canary Grass (*Phalaris arundinacea subsp. arundinacea*) Best Management Practices in Ontario. Ontario Invasive Plant Council, Peterborough, ON. 35.

Hazotte, C., Laubie, B., Rees, F., Morel, J. L., & Simonnot, M. O. (2017). A novel process to recover cadmium and zinc from the hyperaccumulator plant *Noccaea caerulescens*. Hydrometallurgy, 174, 56-65. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.09.012

Hinsinger, P., & Courchesne, F. (2007). Biogeochemistry of metals and metalloids at the soil root interface. In A. Violante, P. M. Huang, & G. M. Gadd (Éds.), Biophysico Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments, 265-311. John Wiley & Sons, Inc. https://doi.org/10.1002/9780470175484.ch7

Hinsinger, P., Plassard, C., Tang, C., & Jaillard, B. (2003). Origins of root mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: A review. Plant and Soil, 248(1-2), 43-59. https://doi.org/10.1023/A:1022371130939

Hipfinger, C., Rosenkranz, T., Thüringer, J., & Puschenreiter, M. (2021). Fertilization regimes affecting nickel phytomining efficiency on a serpentine soil in the temperate climate zone. International Journal of Phytoremediation, 23(4), 407-414. https://doi.org/10.1080/15226514.2020.1820446

Homer, F. A., Morrison, R. S., Brooks, R. R., Clemens, J., & Reeves, R. D. (1991). Comparative studies of nickel, cobalt, and copper uptake by some nickel hyperaccumulators of the genus *Alyssum*. Plant and Soil, 138(2), 195-205. https://doi.org/10.1007/BF00012246

Hotton, Gwendoline. (2015). Rôle des oxy-hydroxydes de fer dans la génération du drainage minier acide : investigations sur différents rejets et stériles miniers. Mémoire de maîtrise. Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue. 80.

Houba, V. J. G., Temminghoff, E. J. M., Gaikhorst, G. A., & Van Vark, W. (2000). Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 31(9-10), 1299-1396. https://doi.org/10.1080/00103620009370514

Houzelot, V., Laubie, B., Pontvianne, S., & Simonnot, M. O. (2017). Effect of up scaling on the quality of ashes obtained from hyperaccumulator biomass to recover Ni by agromining. Chemical Engineering Research and Design, 120, 26-33. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.02.002

Houzelot, V., Ranc, B., Laubie, B., & Simonnot, M. O. (2018). Agromining of hyperaccumulator biomass: Study of leaching kinetics of extraction of nickel, magnesium, potassium, phosphorus, iron, and manganese from *Alyssum murale* ashes by sulfuric acid. Chemical Engineering Research and Design, 129, 1-11. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.10.030

Hsiao, K. H., Kao, P. H., & Hseu, Z. Y. (2007). Effects of chelators on chromium and nickel

uptake by *Brassica juncea* on serpentine mine tailings for phytoextraction. Journal of Hazardous Materials, 148(1-2), 366-376. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.049

Hund, K., La Porta, D., Fabregas, T. P., Laing, T., & Drexhage, J. (2020). The Mineral Intensity of the Clean Energy Transition, World Bank Production. https://doi.org/10.1016/B978 075064450 1/50003 5

Husson, O., (2013). Redox potential (Eh) and pH as drivers of soil/plant/microorganism systems: a transdisciplinary overview. Plant Soil. 362, 389–417. https://doi.org/10.1007/s11104-012-1429-7

IEA, (2021). The role of critical minerals in clean energy transitions. IEA, Paris. https://www.iea.org/reports/the-role-of-critical-minerals-in-clean-energy-transitions (Licence: CC BY 4.0)

Ilyas, S., Srivastava, R. R., Kim, H., Ilyas, N., & Sattar, R. (2020). Extraction of nickel and cobalt from a laterite ore using the carbothermic reduction roasting ammoniacal leaching process. Separation and Purification Technology, 232, 115971. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115971

Iwasaki, I., Nakazawa, H., Malicsi, A. S., & Xiaowei, L. (1988). Recovery of platinum group metals from gabbroic rocks. JOM, 40(6), 36-39. https://doi.org/10.1007/BF03258172

Jackson, D. A., Nesbitt, H. W., Scaini, M. J., Duggal, A., & Bancroft, G. M. (2003). Gersdorffite (NiAsS) chemical state properties and reactivity toward air and aerated, distilled water. American Mineralogist, 88(5-6), 890-900. https://doi.org/10.2138/am-2003-5-619

Jang, M., Hwang, J. S., Choi, S. I., & Park, J. K. (2005). Remediation of arsenic contaminated soils and washing effluents. Chemosphere, 60(3), 344-354. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.018

Jenks, M. A., Hasegawa, P. M., & Jain, S. M. (Éds.). (2007). Advances in Molecular Breeding Toward Drought and Salt Tolerant Crops. Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5578-2

Johnson, B. (2019). SME mineral processing and extractive metallurgy handbook. Mechanical Flotation. Society for Mining, Metallurgy & Exploration. 1014.

Johnson, D. B. (2014). Biomining Biotechnologies for extracting and recovering metals from ores and waste materials. Current Opinion in Biotechnology, 30, 24-31. https://doi.org/10.1016/j.copbio.2014.04.008

Jordens, A., & Zhiyong, Y., (2016). The application of Florrea 8920, a new hydroxamate- based flotation collector for the flotation of rare earth minerals. In: XXVIII International Mineral Processing Congress Proceedings.

Junior, A. B., Dreisinger, D. B., & Espinosa, D. C. R. (2019). A review of nickel, copper, and cobalt recovery by chelating ion exchange resins from mining processes and mining

tailings. Mining, Metallurgy & Exploration, 36(1), 199-213. https://doi.org/10.1007/s42461 018 0016 8

Kabata Pendias, A. (2004). Soil–plant transfer of trace elements an environmental issue. Geoderma 122 (2-4), 143-149. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.01.004.

Kabata Pendias, A., & Pendias, H. (2001). Trace elements in soils and plants (3rd ed). CRC Press.

Katsiapi, A., Tsakiridis, P. E., Oustadakis, P., & Agatzini Leonardou, S. (2010). Cobalt recovery from mixed Co–Mn hydroxide precipitates by ammonia–ammonium carbonate leaching. Minerals Engineering, 23(8), 643-651. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.03.006

Katwika, C. N., Kime, M. B., Kalenga, P. N. M., Mbuya, B. I., & Mwilen, T. R. (2019). Application of Knelson concentrator for beneficiation of copper–cobalt ore tailings. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 40(1), 35-45. https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1481057

Kaye, T. N., Sandlin, I. J., & Bahm, M. A. (2018). Seed dormancy and germination vary within and among species of milkweeds. AoB Plants, 10(2). https://doi.org/10.1093/aobpla/ply018

Kelebek S., & Tukel C., (2018). Separation of nickeliferous hexagonal pyrrhotite from pentlandite in Ni Cu sulphide ores: Recovery by size performance, Minerals Engineering, 125, 223-230. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.06.015.

Keller, C., Ludwig, C., Davoli, F., & Wochele, J. (2005). Thermal treatment of metal enriched biomass produced from heavy metal phytoextraction. Environmental Science & Technology, 39(9), 3359-3367. https://doi.org/10.1021/es0484101

Khalil M. M, & Fazary E. A. (2004). Potentiometric studies on binary and ternary complexes of di- and trivalent metal ions involving some hydroxamic acids, amino acids, and nucleic acid components. Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly.135(12):1455-74.

Khan, A. G. (2005). Role of soil microbes in the rhizospheres of plants growing on trace metal contaminated soils in phytoremediation. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 18(4), 355-364. https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2005.02.006

Kidd P. S., Alvarez Lopez V., Quintela Sabaris C., Cabello Conejo M. I., Prieto Fernandez A., Becerra Castro C., & Monterroso C. (2015). Improving the nickel phytomining capacity of hyperaccumulating subspecies of *Alyssum serpyllifolium*. Mineral resources in a sustainable world, vol 1–5, 1471-1472.

Kidd, P., Barceló, J., Bernal, M. P., Navari Izzo, F., Poschenrieder, C., Shilev, S., Clemente, R., & Monterroso, C. (2009). Trace element behaviour at the root–soil interface: Implications in phytoremediation. Environmental and Experimental Botany, 67(1),

243-259. https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2009.06.013

Kildisheva, O. A., Dixon, K. W., Silveira, F. A. O., Chapman, T., Di Sacco, A., Mondoni, A., Turner, S. R., & Cross, A. T. (2020). Dormancy and germination: Making every seed count in restoration. Restoration Ecology, 28(S3). https://doi.org/10.1111/rec.13140

Kim, E. J., Lee, J. C., & Baek, K. (2015). Abiotic reductive extraction of arsenic from contaminated soils enhanced by complexation: Arsenic extraction by reducing agents and combination of reducing and chelating agents. Journal of Hazardous Materials, 283, 454-461. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.055

Knelson, B. (1992). The Knelson concentrator. Metamorphosis from crude beginning to sophisticated worldwide acceptance. Minerals Engineering, 5(10-12), 1091-1097. https://doi.org/10.1016/0892 6875(92)90151 X

Kongolo, K., Kipoka, M., Minanga, K., & Mpoyo, M. (2003). Improving the efficiency of oxide copper–cobalt ores flotation by combination of sulphidisers. Minerals Engineering, 16(10), 1023-1026. https://doi.org/10.1016/S0892 6875(03)00263 2

Kongolo, M. (1991). Interaction de l'amyl xanthate de potassium avec la galène et la pyrite finement broyées : Conséquences sur la flottation. Mémoire de doctorat d'État. Institut National Polytechnique de Loraine, Nancy, France, 407.

Kongolo, M., Benzaazoua, M., De Donato, P., Drouet, B., & Barrès, O. (2004). The comparison between amine thioacetate and amyl xanthate collector performances for pyrite flotation and its application to tailings desulphurization. Minerals Engineering, 17(4), 505-515. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.01.003

Krämer, U. (2010). Metal hyperaccumulation in plants. Annual Review of Plant Biology, 61(1), 517-534. https://doi.org/10.1146/annurev arplant 042809 112156

Krupka, K. M., & Serne, R. J. (2002). Geochemical factors affecting the behavior of antimony, cobalt, europium, technetium, and uranium in vadose zone sediments. United States. https://doi.org/10.2172/15004491.

Kukier, U., Peters, C. A., Chaney, R. L., Angle, J. S., & Roseberg, R. J. (2004). The effect of pH on metal accumulation in two *Alyssum* species. Journal of Environmental Quality, 33(6), 2090-2102. https://doi.org/10.2134/jeq2004.2090

Kumar P. B. A. N., Dushenkov V., Motto H., & Raskin I. (1995). Phytoextraction: The use of plants to remove heavy metals from soils. Environmental Science & Technology. 29, 1232 8. https://doi.org/10.1021/es00005a014

Lange, B., van der Ent, A., Baker, A. J. M., Echevarria, G., Mahy, G., Malaisse, F., Meerts, P., Pourret, O., Verbruggen, N., & Faucon, M. P. (2017). Copper and cobalt accumulation in plants: A critical assessment of the current state of knowledge. New Phytologist, 213(2), 537-551. https://doi.org/10.1111/nph.14175

Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and olatinum.

Journal of the American Chemical Society, 40, 1361-1403. http://dx.doi.org/10.1021/ja02242a004

Laperche V., Bodénan F., Dictor M.C. & Baranger Ph. (2003) - Guide méthodologique de l'arsenic, appliqué à la gestion des sites et sols pollués. BRGM/RP-52066-FR. 90.

Larchevêque, M., Desrochers, A., Bussière, B., Cartier, H., & David, J. S. (2013). Revegetation of non-acid generating, thickened tailings with boreal trees: A greenhouse study. Journal of Environmental Quality, 42(2), 351-360. https://doi.org/10.2134/jeq2012.0111

Laubie, B., Vaughan, J., & Simonnot M. O. (2021). Processing of hyperaccumulator plants to nickel products. In: van der Ent et al. (eds.), Agromining: Farming for Metals, Mineral Resource Reviews. 47-61. https://doi.org/10.1007/978-3-030-58904-2_3

Lee, K., Archibald, D., McLean, J., & Reuter, M. A. (2009). Flotation of mixed copper oxide and sulphide minerals with xanthate and hydroxamate collectors. Minerals Engineering, 22(4), 395-401. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.11.005

Li, L., Ge, J., Chen, R., Wu, F., Chen, S., & Zhang, X. (2010). Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries. Waste Management, 30(12), 2615-2621. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.08.008

Li, Y. M., Chaney, R. L., Brewer, E. P., Angle, J. S., & Nelkin, J. (2003a). Phytoextraction of nickel and cobalt by hyperaccumulator *Alyssum* species grown on nickel contaminated soils. Environmental Science & Technology, 37(7), 1463-1468. https://doi.org/10.1021/es0208963

Li, Y. M., Chaney, R., Brewer, E., Roseberg, R., Angle, J. S., Baker, A., Reeves, R., & Nelkin, J. (2003b). Development of a technology for commercial phytoextraction of nickel: Economic and technical considerations. Plant and Soil, 249, 107–115. https://doi.org/10.1023/A:1022527330401

Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. Applied Geochemistry, 22(2), 249-275. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010

Littlejohn, P., & Vaughan, J. (2012). Selectivity of commercial and novel mixed functionality cation exchange resins in mildly acidic sulfate and mixed sulfate–chloride solution. Hydrometallurgy, 121-124, 90-99. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.04.001

Liu, H., Pourret, O., Guo, H., & Bonhoure, J. (2017). Rare earth elements sorption to iron oxyhydroxide: Model development and application to groundwater. Applied Geochemistry, 87, 158-166. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.10.020

Liu, W., Zhang, J., Xu, Z., Liang, J., & Zhu, Z. (2021). Study on the extraction and separation of zinc, cobalt, and nickel using Ionquest 801, Cyanex 272, and their mixtures. Metals, 11(3), 401. https://doi.org/10.3390/met11030401

LME, (2024). London Metal Exchange: Cobalt.

Lotter, N. O., & Bradshaw, D. J. (2010). The formulation and use of mixed collectors in sulphide flotation. Minerals Engineering 23, 945–951. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.03.011

Lu J., Yuan Z., Wang N., Shuaishuai L., Qingyou M., & Jiongtian L. (2017). Selective surface magnetization of pentlandite with magnetite and magnetic separation. Powder Technology, 317, 162-170. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.04.031.

Luna, L., Vignozzi, N., Miralles, I., & Solé Benet, A. (2018). Organic amendments and mulches modify soil porosity and infiltration in semiarid mine soils. Land Degradation & Development, 29(4), 1019-1030. https://doi.org/10.1002/ldr.2830

Lutandula, M. S., & Maloba, B. (2013). Recovery of cobalt and copper through reprocessing of tailings from flotation of oxidised ores. Journal of Environmental Chemical Engineering, 1(4), 1085-1090. https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.025

Ma, J., Lei, M., Weng, L., Li, Y., Chen, Y., Islam, M. S., Zhao, J. & Chen, T. (2019). Fractions and colloidal distribution of arsenic associated with iron oxide minerals in lead-zinc mine-contaminated soils: Comparison of tailings and smelter pollution. Chemosphere 227, 614-623. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.030

Ma, L., Nie, Z., Xi, X., & Han, X. (2013). Cobalt recovery from cobalt bearing waste in sulphuric and citric acid systems. Hydrometallurgy, 136, 1-7. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.01.016

Ma, X., & Bruckard, W. J. (2009). Rejection of arsenic minerals in sulfide flotation—A literature review. International Journal of Mineral Processing, 93(2), 89-94. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2009.07.003

Ma, Y., Rajkumar, M., & Freitas, H. (2009). Improvement of plant growth and nickel uptake by nickel resistant plant growth promoting bacteria. Journal of Hazardous Materials, 166(2-3), 1154-1161. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.018

Mahey, S., Kumar, R., Sharma, M., Kumar, V., & Bhardwaj, R. (2020). A critical review on toxicity of cobalt and its bioremediation strategies. SN Applied Sciences, 2(7), 1279. https://doi.org/10.1007/s42452-020-3020-9

Malik, M., Chaney, R. L., Brewer, E. P., Li, Y. M., & Angle, J. S. (2000). Phytoextraction of soil cobalt using hyperaccumulator plants. International Journal of Phytoremediation, 2(4), 319-329. https://doi.org/10.1080/15226510008500041

Marion, C., Langlois, R., Kökkılıç, O., Zhou, M., Williams, H., Awais, M., Rowson, N. A., & Waters, K. E. (2019). A design of experiments investigation into the processing of fine low specific gravity minerals using a laboratory Knelson Concentrator. Minerals Engineering, 135, 139-155. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.08.023

Martínez-Ballesta, M. D. C., Egea-Gilabert, C., Conesa, E., Ochoa, J., Vicente, M. J., Franco, J. A., Bañon, S., Martínez, J. J., & Fernández, J. A. (2020). The importance of ion

homeostasis and nutrient status in seed development and germination. Agronomy, 10(4), 504. https://doi.org/10.3390/agronomy10040504

McBride M. B., Richards B. K. & Steenhuis T. (2004). Bioavailability and crop uptake of trace elements in soil columns amended with sewage sludge products. Plant and Soil, 262, 71-84. https://doi.org/10.1023/B:PLSO.0000037031.21561.34

McGrath, D., & Henry, J. (2016). Organic amendments decrease bulk density and improve tree establishment and growth in roadside plantings. Urban Forestry & Urban Greening, 20, 120-127. https://doi.org/10.1016/j.ufug.2016.08.015

McGrath, S. P., & Zhao, F. J. (2003). Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils. Current Opinion in Biotechnology, 14(3), 277-282. https://doi.org/10.1016/S0958 1669(03)00060 0

Mench, M., Morel, J. L., Guckert, A., & Guillet, B. (1988). Metal binding with root exudates of low molecular weight. Journal of Soil Science, 39(4), 521-527. https://doi.org/10.1111/j.1365 2389.1988.tb01236.x

Mendes, F. D., & Martins, A. H. (2004). Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins. International Journal of Mineral Processing, 74(1-4), 359-371. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2004.04.003

Meng, L., Qu, J., Guo, Q., Xie, K., Zhang, P., Han, L., Zhang, G., & Qi, T. (2015). Recovery of Ni, Co, Mn, and Mg from nickel laterite ores using alkaline oxidation and hydrochloric acid leaching. Separation and Purification Technology, 143, 80-87. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.01.012

Mermillod-Blondin, R. (2005). Influence des propriétés superficielles de la pyrite sur la retention de molécules organiques soufrées: application à la désulfuration des résidus miniers. Mémoire de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy, France, and Ecole Polytechnique de Montréal, Montréal, Québec, Canada. 334.

Meshram, P. A. & Pandey, B. D. (2018). Advanced review on extraction of nickel from primary and secondary sources, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 40(3), 157-193. https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1514300

Miettinen, T., Ralston, J., & Fornasiero, D. (2010). The limits of fine particle flotation. Minerals Engineering, 23, 420–437. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.12.006

Miller, S., Jeffery, L., & Wong, L. (1991). Use and misuse of the acid base account for "AMD" prediction. Paper presented at the Proceedings of the 2nd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Montréal, Québec.

Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs (MELCCFP). (2025). Directive 019 sur l'industrie minière (Éd. 2025). Gouvernement du Québec. 95.

Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MDDELCC). (2014). Lignes directrices relatives à la valorisation des résidus miniers, Gouvernement du Québec, Québec. 54.

Ministère du Développement Durable, Environnement et Parcs. (MDDEP). (2011). Politique québécoise de gestion des matières résiduelles : Plan d'action 2011-2015. Gouvernement du Québec, Québec. 34.

Mishra, P. P., Mohapatra, B. K., & Singh, P. P. (2009). Enrichment of cobalt values by dry magnetic separation from low grade manganese ores of Bonai Keonjhar belt, Orissa. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 8(4), 317-327. https://doi.org/10.4236/jmmce.2009.84028

Misra, M., Raichur, A. M., & Lan, A. P. (2003). Improved flotation of arsenopyrite by ultrasonic pretreatment. Mining, Metallurgy & Exploration 20, 93–97. https://doi.org/10.1007/BF03403138

Mohammadi-Jam, S., Li, Z., Rose, N., & Waters, K. E. (2023). An investigation into using benzohydroxamic acid as a collector for sulfide minerals. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 59(5), 175662. https://doi.org/10.37190/ppmp/175662

Montargès-Pelletier, E., Chardot, V., Echevarria, G., Michot, L. J., Bauer, A., & Morel, J. L. (2008). Identification of nickel chelators in three hyperaccumulating plants: An X ray spectroscopic study. Phytochemistry, 69(8), 1695-1709. https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2008.02.009

Monte, M. B. M., Dutra, A. J. B., Albuquerque, C. R. F., Tondo, L. A., & Lins, F. F. (2002). The influence of the oxidation state of pyrite and arsenopyrite on the flotation of an auriferous sulphide ore. Minerals Engineering, 15(12), 1113-1120. https://doi.org/10.1016/S0892-6875(02)00177-2

Morel, J. L., Chenu, C., & Lorenz, K. (2015). Ecosystem services provided by soils of urban, industrial, traffic, mining, and military areas (SUITMAs). Journal of Soils and Sediments, 15(8), 1659-1666. https://doi.org/10.1007/s11368 014 0926 0

Morel, J. L. (1997). Bioavailability of trace elements to terrestrial plants. In: Tarradellas J., Bitton G., Rossel D. (eds.). Soil Ecotoxicology. CRC, Lewis Publishers, Boca Raton, États-Unis, 6, 141-175.

Morin, G., & Calas, G. (2006). Arsenic in soils, mine tailings, and former industrial sites. Elements, 2(2), 97-101. https://doi.org/10.2113/gselements.2.2.97

Morin, K. A., & Hutt, N. M. (2011). A case study of important aluminosilicate neutralization. Internet Case Study 25 at MDAG.com

Mubarok, M. Z., & Hanif, L. I. (2016). Cobalt and nickel separation in nitric acid solution by solvent extraction using Cyanex 272 and Versatic 10. Procedia Chemistry, 19, 743-750. https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.079

Mudd, G. M., Weng, Z., Jowitt, S. M., Turnbull, I. D., & Graedel, T. E. (2013). Quantifying the recoverable resources of by product metals: The case of cobalt. Ore Geology Reviews, 55, 87-98. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.04.010

Mukunga, M. M. (2019). Recovery of copper and cobalt in the comparative flotation of a sulfide ore using xanthate and dithiophosphate as collectors. International Journal of Engineering and Applied Sciences (IJEAS), 6(7). https://doi.org/10.31873/IJEAS.6.7.2019.06

Mwema, M. D., Mpoyo, M., & Kafumbila, K. (2002). Use of sulphur dioxide as reducing agent in cobalt leaching at Shituru hydrometallurgical plant. 4.

Nagaraj, D. R. (1992). USA Patent No. 5126038. U. S. P. Office.

Nascimento C. W. A., Hesterberg D., Tappero R., Nicholas S., & da Silva F. B.V. (2020). Citric acid assisted accumulation of Ni and other metals by Odontarrhena muralis: Implications for phytoextraction and metal foliar distribution assessed by μ SXRF. Environmental Pollution, 260, 114025. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114025

Nascimento, C. W. A. do, & Xing, B. (2006). Phytoextraction: A review on enhanced metal availability and plant accumulation. Scientia Agricola, 63(3), 299-311. https://doi.org/10.1590/S0103 90162006000300014

Neesse, Th., Dueck, J., & Minkov, L. (2004). Separation of finest particles in hydrocyclones. Minerals Engineering, 17(5), 689-696. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.01.016

Neira, J., Ortiz, M., Morales, L., & Acevedo, E. (2015). Oxygen diffusion in soils: Understanding the factors and processes needed for modeling. Chilean Journal of Agricultural Research, 75, 35-44. https://doi.org/10.4067/S0718-58392015000300005

Nemati, M. R., Caron, J., & Gallichand, J. (2000). Using paper de-inking sludge to maintain soil structural form field measurements. Soil Science Society of America Journal, 64(1), 275-285. https://doi.org/10.2136/sssaj2000.641275x

Nikiforova, V. J., Kopka, J., Tolstikov, V., Fiehn, O., Hopkins, L., Hawkesford, M. J., Hesse, H., & Hoefgen, R. (2005). Systems rebalancing of metabolism in response to sulfur deprivation, as revealed by metabolome analysis of *Arabidopsis* plants. Plant Physiology, 138 (1), 304-318. https://doi.org/10.1104/pp.104.053793.

Nkrumah, P. N., Tisserand, R., Chaney, R. L., Baker, A. J. M., Morel, J. L., Goudon, R., Erskine, P. D., Echevarria, G., & van der Ent, A. (2019). The first tropical 'metal farm': Some perspectives from field and pot experiments. Journal of Geochemical Exploration, 198, 114-122. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.12.003

Noirant, G. (2019). Caractérisation de la pyrite dans les conditions de désulfuration environnementale à l'aide du xanthate et de collecteurs alternatifs. Mémoire de maîtrise. Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue. 151.

Omelchuk, K., & Chagnes, A. (2018). New cationic exchangers for the recovery of cobalt(II),

nickel(II) and manganese(II) from acidic chloride solutions : Modelling of extraction curves. Hydrometallurgy, 180, 96-103. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.07.003

Ontario Ministry of the Environment (OME), (2011). Final Report: Cobalt-Coleman Mining Camp Soil Assessment. 134.

Osuna, D., Prieto, P., & Aguilar, M. (2015). Control of seed germination and plant development by carbon and nitrogen availability. Frontiers in Plant Science, 6. https://doi.org/10.3389/fpls.2015.01023

Oviedo, C., & Rodríguez, J. (2003). EDTA: The chelating agent under environmental scrutin. Química Nova, 26(6), 901-905. https://doi.org/10.1590/S0100 40422003000600020

Ozer, M. (2019). Cobalt and copper recovery from the ancient flotation tailings by selective sulfation roast Leaching process. Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, 55(3), 315-324. https://doi.org/10.2298/JMMB190304043O

Ozkan, S. G., & Kuyumcu, H. Z. (2006). Investigation of mechanism of ultrasound on coal flotation. International Journal of Mineral Processing, 81(3), 201-203. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.07.011

Palit, S., Sharma, A., & Talukder, G. (1994). Effects of cobalt on plants. The Botanical Review, 60(2), 149-181. https://doi.org/10.1007/BF02856575

Peek, E., Åkre, T., & Asselin, E. (2009). Technical and business considerations of cobalt hydrometallurgy. JOM, 61(10), 43-53. https://doi.org/10.1007/s11837 009 0151 2

Percival, J. B., Kwong, Y. T. J., Dumaresq, C. G. & Michel, F. A. (2007). Distribution of As, Ni and Co in tailings and surface waters in the Cobalt area, Ontario. Mining and the Environment International Conference, Sudbury 2007.

Percival, J. B., Kwong, Y. T. J., Dumaresq, C. G., & Michel, F. A. (2004). Transport and attenuation of arsenic, cobalt and nickel in an alkaline environment (Cobalt, Ontario). Commission géologique du Canada, Dossier public, 1680, Ressources naturelles Canada. https://doi.org/10.4095/214977

Peters, C. A., Chaney, R. L., Angle, J. S., & Roseberg, R. J., (2000). Effect of the pH of pH buffered nutrient solutions on Ni accumulation by hyperaccumulator species. In 2000 Agronomy Abstracts. 50. ASA, Madison, WI

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. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.12.003

Plante, B., Benzaazoua, M., Bussière, B., Kandji, E.-H.-B., Chopard, A., & Bouzahzah, H. (2015). Use of EDTA in modified kinetic testing for contaminated drainage prediction from waste rocks: Case of the Lac Tio mine. Environmental Science and Pollution Research, 22(10), 7882-7896. https://doi.org/10.1007/s11356-015-4106-6

Poole, D. B. R., Moore, L., Finch, T. F., Gardiner, M. J., & Fleming, G. A. (1974). An unexpected occurrence of cobalt pine in lambs in North Leinster. Irish Journal of Agricultural Research, 13, 119-122. http://www.jstor.org/stable/25555713

Powell, H. E. (1967). Magnetic susceptibility of 19 nickel- and cobalt-bearing minerals. [Washington, D.C.]: U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines.

Prasad, M. N. V. (1999). Metallothioneins and metal binding complexes in plants. In Heavy Metal Stress in Plants, par M. N. V. Prasad et J. Hagemeyer, 51-72. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978 3 662 07745 0_3.

Projet Life Agromine. (2017). Disponible sur le site : https://www.life agromine.com/

Pueyo, M., López-Sánchez, J. F., & Rauret, G. (2004). Assessment of $CaCl_2$, $NaNO_3$ and NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils. Analytica Chimica Acta, 504(2), 217-226. https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.10.047

Quast, K., Connor, J. N., Skinner, W., Robinson, D. J., & Addai Mensah, J. (2015). Preconcentration strategies in the processing of nickel laterite ores Part 1: Literature review. Minerals Engineering, 79, 261-268. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.03.017

Radziszewski, P., (2013). Energy recovery potential in comminution processes. Minerals Engineering, 46-47, 83–88. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.12.002

Rakotonimaro, T. V., Guittonny, M., Neculita, C. M., Trépanier, F., & Pépin, G. (2019). Evaluation of arsenic leaching potential in gold mine tailings amended with peat and mine drainage treatment sludge. Journal of environmental Quality, 48(3), 735-745. https://doi.org/10.2134/jeq2018.11.0392

Rakotonimaro, T. V., Guittony, M., & Neculita, C. M. (2021). Compaction of peat cover over desulfurized gold mine tailings changes: Arsenic speciation and mobility. Applied Geochemistry, 128, 104923. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.104923

Rao, G. V. (2000). Nickel and cobalt ores: flotation. In: Encyclopaedia of Separation Science. Academic Press, New York, 3491–3500.

Rao, S. (2006). Hydrometallurgical processes. In Waste Management Series. 7, 71-108. Elsevier. https://doi.org/10.1016/S0713 2743(06)80089 9

Rawlings, D. E. (2002). Heavy metal mining using microbes. Annual Review of Microbiology, 56(1), 65-91. https://doi.org/10.1146/annurev.micro.56.012302.161052

Redlich, O., & Peterson, D. L. (1959). A useful adsorption isotherm. Journal of Physical Chemistry, 63, 1024-1024.http://dx.doi.org/10.1021/j150576a611

Reeves, R. D., Brooks, R. R. & Press, J. R. (1980). Nickel accumulation by species of *Peltaria Jacq*. (Cruciferae). Taxon, 29, 629-633. https://doi.org/10.2307/1220334

Rivenshield, A., & Bassuk, N. L. (2007). Using organic amendments to decrease bulk density and increase macroporosity in compacted soils. Arboriculture & Urban Forestry. 33, 140–146. https://doi.org/10.48044/jauf.2007.015

Robinson B. H., Ferandez J. E., Madejón P., Marañon T., Murillo J. M., Green S., & Clothier B. (2003). Phytoextraction: an assessment of biogeochemical and economic viability. Plant Soil, 249, 117–125. https://doi.org/10.1023/A:1022586524971

Robinson, B. H., Chiarucci, A., Brooks, R. R., Petit, D., Kirkman, J. H., Gregg, P. E. H., & De Dominicis, V. (1997). The nickel hyperaccumulator plant *Alyssum bertolonii* as a potential agent for phytoremediation and phytomining of nickel. Journal of Geochemical Exploration, 59(2), 75-86. https://doi.org/10.1016/S0375 6742(97)00010 1

Rosenblum, S., & Brownfield, I. K., (1999). Magnetic susceptibilities of minerals. Report for U.S. Geological Survey.

Rue, M. (2017). Hyperaccumulation du nickel sur des substrats élaborés pour l'agromine. Mémoire de doctorat. Université de Lorraine, Nancy, France, 267.

Rue, M., Vallance, J., Echevarria, G., Rey, P., & Benizri, E. (2015). Phytoextraction of nickel and rhizosphere microbial communities under mono or multispecies hyperaccumulator plant cover in a serpentine soil. Australian Journal of Botany, 63(2), 92. https://doi.org/10.1071/BT14249

Rumball, J. A., & Richmond, G. D. (1996). Measurement of oxidation in a base metal flotation circuit by selective leaching with EDTA. International Journal of Mineral Processing, 48(12), 1-20. https://doi.org/10.1016/S0301 7516(96)00010 5

Ryskie, S., Neculita, C., Rosa, E., Coudert, L., & Couture, P. (2021). Active treatment of contaminants of emerging concern in cold mine water using advanced oxidation and membrane related processes: A review. Minerals, 11(3), 259. https://doi.org/10.3390/min11030259

Saad, R. F., Echevarria, G., Rodríguez Garrido, B., Kidd, P., & Benizri, E. (2021). A two-year field study of nickel agromining using *Odontarrhena chalcidica* co cropped with a legume on an ultramafic soil: Temporal variation in plant biomass, nickel yields and taxonomic and bacterial functional diversity. Plant and Soil, 461(1-2), 471-488. https://doi.org/10.1007/s11104-021-04834-y

Saad, R. F., Kobaissi, A., Goux, X., Calusinska, M., Echevarria, G., Kidd, P., & Benizri, E. (2018). Soil microbial and Ni agronomic responses to *Alyssum murale* interplanted with a legume. Applied Soil Ecology, 132, 60-73. https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2018.08.019

Sabah, E., & Koltka, S. (2014). Separation development studies on the beneficiation of fine lignite coal tailings by the Knelson concentrator. Energy & Fuels, 28, 4819-4827.

https://doi.org/10.1021/ef500708j

Santibañez, C., de la Fuente, L. M., Bustamante, E., Silva, S., León Lobos, P., & Ginocchio, R. (2012). Potential use of organic and hard rock mine wastes on aided phytostabilization of large scale mine tailings under semiarid mediterranean climatic conditions: Short term field study. Applied and Environmental Soil Science, 1, 15. https://doi.org/10.1155/2012/895817

Sarangi, K., Reddy, B. R., & Das, R. P. (1999). Extraction studies of cobalt (II) and nickel (II) from chloride solutions using Na-Cyanex 272.: Separation of Co(II)/Ni(II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272 and their mixtures. Hydrometallurgy, 52(3), 253-265. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00025-0

Sauvé, S., William H., & Herbert E. A. (2000). Solid solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. Environmental Science & Technology 34(7), 1125-1131. https://doi.org/10.1021/es9907764

Senior, G. D., & Trahar, W. J. (1991). The influence of metal hydroxides and collector on the flotation of chalcopyrite. International Journal of Mineral Processing, 33(1-4), 321-341. https://doi.org/10.1016/0301 7516(91)90061 M

Senior, G. D., Smith, L. K., & Bruckard, W. J. (2010). The flotation of niccolite—A single mineral study. International Journal of Mineral Processing, 94(1-2), 92-96. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2009.10.005

Senior, G. D., Smith, L. K., Silvester, E., & Bruckard, W. J. (2009). The flotation of gersdorffite in sulphide nickel systems—A single mineral study. International Journal of Mineral Processing, 93(2), 165-171. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2009.07.009

Senior, G. D., Trahar, W. J., & Guy, P. J. (1995). The selective flotation of pentlandite from a nickel ore. International Journal of Mineral Processing, 43(3-4), 209-234. https://doi.org/10.1016/0301 7516(94)00048 5

Senn, A. C., Hug, S. J., Kaegi, R., Hering, J. G., & Voegelin, A. (2018). Arsenate co precipitation with Fe(II) oxidation products and retention or release during precipitate aging. Water Research, 131, 334-345. https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.038

Sethurajan, M., Shirodker, M. G. P., Rene, E. R., & Van Hullebusch, E. D. (2022). Hydrometallurgical leaching and recovery of cobalt from lithium-ion battery. Environmental Technology & Innovation, 28, 102915. https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102915

Shao, T. J., Veasey, T. J., & Rowson, N. A. (1996) Wet High-Intensity Magnetic Separation of Iron Mineral. Magnetic and electrical Separation, 8, 41-51. https://doi.org/10.1155/1996/34321

Shengo, L. M. (2021). Potentially exploitable reprocessing routes for recovering copper and

cobalt retained in flotation tailings. Journal of Sustainable Metallurgy, 7(1), 60-77. https://doi.org/10.1007/s40831 020 00325 z

Shengo, M. L., Kime, M. B., Mambwe, M. P., & Nyembo, T. K. (2019). A review of the beneficiation of copper cobalt bearing minerals in the Democratic Republic of Congo. Journal of Sustainable Mining, 18(4), 226-246. https://doi.org/10.1016/j.jsm.2019.08.001

Sheoran, V., Sheoran, A. S., & Poonia, P. (2016). Factors affecting phytoextraction: A review. Pedosphere, 26(2), 148-166. https://doi.org/10.1016/S1002 0160(15)60032 7

Shin, S. M., Kim, N. H., Sohn, J. S., Yang, D. H., & Kim, Y. H. (2005). Development of a metal recovery process from Li ion battery wastes. Hydrometallurgy, 79(3-4), 172-181. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.06.004

Shungu, T., Vermaut, N., & Ferron, C. J. (1988). Recent trends in the Gecamines copper cobalt flotation plants. Mining, Metallurgy & Exploration, 5(3), 163-170. https://doi.org/10.1007/BF03402505

Sigg L. & Stumm, W. (1981). The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite (a-FeOOH) surface. Colloïds and Surfaces, 2, 101-117. https://doi.org/10.1016/0166-6622(81)80001-7

Silberberg, M.S., & Amateis, P. (1998). Chemistry: The molecular nature of matter and change: With advanced topics. 8th edition, Revised. New York, NY: McGraw Hill Education. 1266.

Singh, R., Bhattacharyya K.K., & Maulik S. C. (1997). Gravity concentration of fines and ultrafines. Proceeding: PROF 97. NML. Jamshedpur. 40-56.

Sips, R. (1948). The structure of a catalyst surface. The Journal of Chemical Physics, 16, 490-495.http://dx.doi.org/10.1063/1.1746922

Sirkeci, A. A., Gül, A., Bulut, G., Arslan, F., Onal, G., & Yuce, A. E. (2006). Recovery of Co, Ni, and Cu from the tailings of Divrigi iron ore concentrator. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 27(2), 131-141. https://doi.org/10.1080/08827500600563343

Skandrani, A., Demers, I., & Kongolo, M. (2019). Desulfurization of aged gold bearing mine tailings. Minerals Engineering, 138, 195-203. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.04.037

Smart, R. S. C., Amarantidis, J., Skinner, W. M., Prestidge, C. A., La Vanier, L., & Grano, S. R. (2003). Surface analytical studies of oxidation and collector adsorption in sulfide mineral flotation. In: Wandelt, K., Thurgate, S. (eds) Solid—Liquid Interfaces. Topics in Applied Physics, vol 85. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/3-540-44817-9_1

Smart, R. St. C. (1991). Surface layers in base metal sulphide flotation. Minerals Engineering,

4(7-11), 891-909. https://doi.org/10.1016/0892-6875(91)90072-4

Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. Applied Geochemistry, 17, 517–568. https://doi.org/10.1016/S0883 2927(02)00018 5

Smith, L. K., Davey, K. J., & Bruckard, W. J. (2012). The use of pulp potential control to separate copper and arsenic – an overview based on selected case studies. In: Proc. of the 26th IMPC, New Delhi, September 2012, 5057–5067.

Smith, L. K., Han, K. N., & Lawson, F. (1976). Laboratory studies on the recovery of some cobalt minerals, in: Proc. Australasian Institute of Mining and Metallurgy. 37–42.

Sobek, A. A., Schuller, W. A., Freeman, J. R., & Smith, R. M. (1978). Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils. EPA-600/2-78- 054. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC

Sprague, D. D., Michel, F. A., & Vermaire, J. C. (2016). The effects of migration on 100-year-old arsenic rich mine tailings in Cobalt, Ontario, Canada. Environmental Earth Sciences, 75(5), 405. https://doi.org/10.1007/s12665 015 4898 1

Subramanyam, B., & Das, A. (2014). Linearised and non-linearised isotherm models optimization analysis by error functions and statistical means. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 12(1), 92. https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-92

Svoboda, J., (2004). Magnetic methods for the treatment of minerals. Elsevier. Amsterdam. 651. https://doi.org/10.1155/1989/18456

Svoboda, J., & Fujita, T. (2003). Recent developments in magnetic methods of material separation. Minerals Engineering, 16(9), 785-792. https://doi.org/10.1016/S0892 6875(03)00212 7

Takeno, N. (2005). Atlas of Eh pH diagrams. Geological Survey of Japan Open File Report No.419. 287.

Teoh, E. C., Lawson, F., & Han, K. N. (1982). Selective flotation of nickel bearing minerals with use of specific dioxime surfactants. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy. Miner. Process. Ext. Metall. 91, 142–147.

Thorbjørn, A., Moldrup, P., Blendstrup, H., Komatsu, T., & Rolston, D. E. (2008). A gas diffusivity model based on air-, solid-, and water-phase resistance in variably saturated soil. Vadose Zone Journal, 7(4), 1276-1286. https://doi.org/10.2136/vzj2008.0023

Tijsseling, L. T., Dehaine, Q., Rollinson, G. K., & Glass, H. J. (2019). Flotation of mixed oxide sulphide copper cobalt minerals using xanthate, dithiophosphate, thiocarbamate and blended collectors. Minerals Engineering, 138, 246-256. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.04.022

Tilman, D. (1988). Plant strategies and the dynamics and structure of plant communities. (MPB-

26), Volume 26. Princeton University Press. https://doi.org/10.2307/j.ctvx5w9ws

Tordoff, G. M., Baker, A. J. M. & Willis, A. J. (2000). Current approaches to the revegetation and reclamation of metalliferous mine wastes. Chemosphere, 41(1-2), 219-228. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00414-2

Trahar, W. J., & Warren, L. J. (1976). The flotability of very fine particles - A review. International Journal of Mineral Processing, 3(2), 103-131. https://doi.org/10.1016/0301 7516(76)90029 6

Tsakiridis, P. E., & Agatzini Leonardou, S. (2004a). Process for the recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium from sulphate solutions by Cyanex 272 and Cyanex 302. Minerals Engineering, 17(7-8), 913-923. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.03.010

Tsakiridis, P. E., & Agatzini, S. L. (2004b). Process for the recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium and calcium from sulphate solutions by Versatic 10 and Cyanex 272. Minerals Engineering, 17(4), 535-543. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.12.003

Turri, L., (2017). Stockage du CO_2 par carbonatation minérale de l'olivine. Étude du procédé global pour la valorisation des produits de la réaction et la séparation des particules de chromite par flottation. Mémoire de thèse. 287.

Turunen, K., Backnäs, S., Neitola, R. & Pasanen, A. (2016). Factors controlling the migration of tailings-derived arsenic: A case study at the Yara Siilinjärvi Site. Mine Water and the Environment 35(4), 407-420. https://doi.org/10.1007/s10230-016-0393-5

U.S. Geological Survey. (2005). A simple field leach test to assess potential leaching of soluble constituents from mine wastes, soils, and other geologic materials (Fact Sheet 2005–3100). U.S. Department of the Interior. https://pubs.usgs.gov/fs/2005/3100/

UBS. (2017). Electric car teardown – Disruption ahead? Q series. Global Research. UBS Evidence Lab.

USGS, (2021). Mineral Commodity Summaries Cobalt. Reston, Virginia. https://doi.org/10.3133/mcs2021

van der Ent, A., Baker, A. J. M., Echevarria, G., Simonnot, M. O., & Morel, J. L. (Éds.). (2021). Agromining: Farming for metals: Extracting unconventional resources using plants. Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978 3 030 58904 2

van der Ent, A., Baker, A. J. M., Reeves, R. D., Chaney, R. L., Anderson, C. W. N., Meech, J. A., Erskine, P. D., Simonnot, M. O., Vaughan, J., Morel, J. L., Echevarria, G., Fogliani, B., Rongliang, Q., & Mulligan, D. R. (2015). Agromining: Farming for metals in the future? Environmental Science & Technology, 49(8), 4773-4780. https://doi.org/10.1021/es506031u

van der Ent, A., Baker, A. J. M., Reeves, R. D., Pollard, A. J., & Schat, H. (2013).

Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: Facts and fiction. Plant and Soil, 362(1-2), 319-334. https://doi.org/10.1007/s11104 012 1287 3

van der Ent, A., Mak, R., de Jonge, M. D., & Harris, H. H. (2018). Simultaneous hyperaccumulation of nickel and cobalt in the tree *Glochidion cf. sericeum* (*Phyllanthaceae*): Elemental distribution and chemical speciation. Scientific Reports, 8(1), 9683. https://doi.org/10.1038/s41598 018 26891 7

Vaughan, J., Riggio, J., Chen, J., Peng, H., Harris, H. H., & Van Der Ent, A. (2017). Characterisation and hydrometallurgical processing of nickel from tropical agromined bio-ore. Hydrometallurgy, 169, 346-355. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.01.012

Villeneuve, M., Bussiere, B., & Benzaazoua, M. (2009). Assessment of interpretation methods for kinetic tests performed on tailings having a low acid generating potential. Proceedings from Securing the Future and 8th ICARD. Skelleftea, Sweden

Vitti, C., & Arnold, B. J. (2022). The reprocessing and revalorization of critical minerals in mine tailings. Mining, Metallurgy & Exploration, 39, 49–54. https://doi.org/10.1007/s42461-021-00524-6

Volk, NJ. (1939). Effect of oxidation-reduction potential on plant growth. Journal of the American Society of Agronomy, 31(8), 665-670. https://doi.org/10.2134/agronj1939.00021962003100080001x

Wang, H., Li, Z., Meng, Q., Duan, J., Xu, M., Lin, Y., & Zhang, Y. (2022). Ammonia leaching of valuable metals from spent lithium- ion batteries in NH3 $(NH_4)_2SO_4$ Na_2SO_3 system. Hydrometallurgy, 208, 105809. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105809

Wang, J., Li, Z., Zhu, Q., Wang, C., & Tang, X. (2023). Review on arsenic environment behaviors in aqueous solution and soil. Chemosphere, 333, 138869. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138869

Wang, L., Peng, Y., & Runge, K. (2016b). Entrainment in froth flotation: The degree of entrainment and its contributing factors. Powder Technology, 288, 202–211. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.10.049

Wang, L., Runge, K., & Peng, Y. (2016a). The observed effect of flotation operating conditions and particle properties on water recovery at laboratory scale. Minerals Engineering, 94, 83–93. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.05.003

Wang, L., Runge, K., Peng, Y., & Bradshaw, D. (2015). A review of entrainment: Mechanisms, contributing factors and modelling in flotation. Minerals Engineering, 70, 77–91. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.09.003

Warner, A. E. M., Díaz, C. M., Dalvi, A. D., Mackey, P. J., Tarasov, A. V., & Jones, R. T. (2007). JOM world nonferrous smelter survey Part IV: Nickel: Sulfide. JOM, 59, 58–72. https://doi.org/10.1007/s11837-007-0056-x

Watts, M. J., O'reilly, J., Marcilla, A. L., Shaw, R. A., & Ward, N. I. (2010). Field based speciation of arsenic in UK and Argentinean water samples. Environmental Geochemistry and Health, 32(6), 479-490. https://doi.org/10.1007/s10653-010-9321-y

Weber, W. J. (1985). Adsorption theory, concepts and models. In: adsorption technology: a step-by-step approach to process evaluation and application. Marcel Dekker, New York, 1985.

Wenzel, W. W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E. & Adriano, D. C. (2001). Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. Analytica Chimica Acta, 436(2), 309-323. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)00924-2

Wills, B. A., & Finch, J. A. (2015). Wills' mineral processing technology: An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery. https://doi.org/10.1016/C2010-0-65478-2

Wong, M. H., & Bradshaw, A. D. (1982). A comparison of the toxicity of heavy metals, using root elongation of rye grass, *Lolium perenne*. New Phytologist, 91(2), 255-261. https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.1982.tb03310.x

Wu, F.-C., Liu, B.-L., Wu, K.-T., & Tseng, R.-L. (2010). A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. Chemical Engineering Journal, 162(1), 21-27. https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.006

Xiao & Zhang. (2019). Recovering cobalt and sulfur in low grade cobalt bearing V–Ti magnetite tailings using flotation process. Processes, 7(8), 536. https://doi.org/10.3390/pr7080536

Xie, Y., Xu, Y., Yan, L., & Yang, R. (2005). Recovery of nickel, copper and cobalt from low grade Ni– Cu sulfide tailings. Hydrometallurgy, 80(1-2), 54-58. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.07.005

Yaylali B., Yazici E. Y., Celep O., Deveci H. (2016). Extraction of cobalt from a flotation tailings in different mineral acids under oxidative conditions. In: Proceedings of the 15th international mineral processing symposium, Istanbul, Turkey, October 19–21

Yüce, A. E., Bulut, G., Boylu, F., & Önal, G. (2007). Process flowsheet development for beneficiation of nickel ore. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 29(1), 57-67. https://doi.org/10.1080/08827500701257936

Zachara, J. M., Gassman, P. L., Smith, S. C., & Taylor, D. (1995). Oxidation and adsorption of Co(II)EDTA2− complexes in subsurface materials with iron and manganese oxide grain coatings. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59(21), 4449-4463. https://doi.org/10.1016/0016 7037(95)99265 I

Zaidi, S., Usmani, S., Singh, B. R., & Musarrat, J. (2006). Significance of Bacillus subtilis strain SJ 101 as a bioinoculant for concurrent plant growth promotion and nickel

accumulation in Brassica juncea. Chemosphere, 64(6), 991-997. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.12.057

Zhai, J., Chen, P., Wang, H., Hu, Y., & Sun, W. (2017). Flotability improvement of ilmenite using attrition scrubbing as a pretreatment method. Minerals, 7(1), 13. https://doi.org/10.3390/min7010013

Zhang, X., Han, Y., Sun, Y., Lv, Y., Li, Y., & Tang, Z. (2020). An novel method for iron recovery from iron ore tailings with pre concentration followed by magnetization roasting and magnetic separation. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 41(2), 117-129. https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1604522

Zhang, X., Houzelot, V., Bani, A., Morel, J. L., Echevarria, G., & Simonnot, M. O. (2014). Selection and combustion of Ni hyperaccumulators for the phytomining process. International Journal of Phytoremediation, 16(10), 1058-1072. https://doi.org/10.1080/15226514.2013.810585

Zhang, X., Laubie, B., Houzelot, V., Plasari, E., Echevarria, G., & Simonnot, M. O. (2016). Increasing purity of ammonium nickel sulfate hexahydrate and production sustainability in a nickel phytomining process. Chemical Engineering Research and Design, 106, 26-32. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.12.009

Zhang, Y., Cao, Z., Cao, Y., & Sun, C. (2013). FTIR studies of xanthate adsorption on chalcopyrite, pentlandite and pyrite surfaces. Journal of Molecular Structure, 1048, 434-440. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.06.015

Zhao, F. J., Ma, J. F., Meharg, A. A., & McGrath, S. P. (2009). Arsenic uptake and metabolism in plants. New Phytologist, 181(4), 777-794. https://doi.org/10.1111/j.1469 8137.2008.02716.x

Zhu, B.-Y., & Gu, T. (1991). Surfactant adsorption at solid-liquid interfaces. Advances in Colloid and Interface Science, 37(1-2), 1-32. https://doi.org/10.1016/0001-8686(91)80037-K

Zhu, D. Q., Cui, Y., Vining, K., Hapugoda, S., Douglas, J., Pan, J., & Zheng, G. L. (2012). Upgrading low nickel content laterite ores using selective reduction followed by magnetic separation. International Journal of Mineral Processing, 106-109, 1-7. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2012.01.003

Zhu, Y.N., Zhang, X.H., Chen, Y.D., Zeng, H.H., Liu, J., Liu, H.L., Wang, X.M. (2013). Characterisation, dissolution and solubility of synthetic erythrite [$Co_3(AsO_4)_2.8H_2O$] and annabergite [$Ni_3(AsO_4)_2.8H_2O$] at 25 °C. Canadian Metallurgical Quarterly, 52, 7-17. https://doi.org/10.1179/1879139512Y.0000000030

Ziwa, G., Crane, R., & Hudson-Edwards, K. A. (2020). Geochemistry, mineralogy and microbiology of cobalt in mining-affected environments. Minerals, 11(1), 22. https://doi.org/10.3390/min11010022

ANNEXE A – PRÉCONCENTRATION PAR SÉPARATION MAGNÉTIQUE

La séparation magnétique est fondée sur la différence de susceptibilité magnétique, elle-même reposant sur la structure chimique des molécules, entre les particules afin de concentrer ou de séparer des éléments et/ou minéraux plus ou moins magnétiques (Silberberg, 1998). Trois groupes de minéraux peuvent être identifiés selon leur susceptibilité magnétique : i) les minéraux ferromagnétiques - naturellement magnétiques, ils possèdent une susceptibilité magnétique positive élevée, ils sont attirés par le champ magnétique ; ii) les minéraux paramagnétiques - ils possèdent une susceptibilité magnétique faiblement positive, ils sont concentrés vers un point où l'intensité du champ magnétique est plus importante ; iii) les minéraux diamagnétiques (ou non magnétiques) - ils possèdent une susceptibilité magnétique très faiblement négative, ils ne subissent pas la force d'attraction magnétique et sont concentrés vers un point où le champ magnétique est plus faible (Svoboda, 2004 ; Wills et Finch, 2015). En réponse à un champ magnétique non homogène appliqué de manière contrôlée ainsi qu'à d'autres forces compétitrices (*i.e.* force gravitationnelle, friction, hydrodynamique ou inertie), les particules vont entrer en mouvement et être séparées en fonction de leur susceptibilité magnétique et de la force du champ magnétique appliqué (Svoboda et Fujita, 2003 ; Svoboda, 2004 ; Wills et Finch, 2015). De ce fait, plus la susceptibilité magnétique d'un minéral est faible, plus le champ magnétique nécessaire pour le séparer des particules non-magnétiques, souvent présentes dans la gangue, est élevé.

Cette méthode de préconcentration physique, comme la séparation gravimétrique, présente des coûts relativement faibles ainsi qu'un impact environnemental négligeable en raison de la non-utilisation de produits chimiques (Svoboda, 2004). De plus, elle peut être appliquée à des tailles variables de particules, que ce soient des colloïdes ou des particules de plus grandes tailles. Ainsi, le traitement de résidus peut être envisagé si la composition minéralogique (différence de susceptibilité des minéraux d'intérêt et de la gangue, degré de libération des minéraux d'intérêt) le permet (da Rocha *et al.*, 2019 ; Zhang *et al.*, 2020). À l'échelle industrielle, la séparation magnétique se fait sur un flux mobile de particules sèches ou humides soumis à un champ magnétique plus ou moins intense grâce à différents équipements (Haldar, 2018). Dans le cas de rejets miniers contenant des particules fines (*i.e.* résidus), la séparation

magnétique à haute intensité par voie humide est à privilégier (Svoboda, 2004). En effet, plus l'intensité du champ magnétique est élevée, plus la récupération de particules fines voire ultrafines est possible (Dobby et Finch, 1977 ; Shao *et al.*, 1996 ; Svoboda et Fujita, 2003 ; Svoboda, 2004). Une floculation (séparation magnétique par flocage) peut également être envisagée afin d'augmenter la taille des particules, améliorant ainsi l'efficacité de séparation magnétique et donc la récupération. De plus, cette floculation permet de diminuer l'intensité du champ magnétique si l'équipement ne permet pas d'atteindre des forces magnétiques élevées (Roy, 2012).

Très peu d'études portent sur la séparation magnétique des minéraux cobaltifères bien que certains de ces minéraux présentent une susceptibilité magnétique élevée et des propriétés paramagnétiques voire ferromagnétiques (Tableau 2-1) (Dehaine *et al.*, 2021). Ces propriétés sont apparemment basées sur les susceptibilités magnétiques des métaux natifs (Rosenblum et Brownfield, 1999), mais l'hypothèse que la même propriété magnétique se retrouve dans le minéral n'est pas souvent vraie en raison de la manière dont les liaisons atomiques et la structure chimique affectent la susceptibilité magnétique (Silberberg, 1998). L'érythrite, minéral secondaire présent dans la zone d'oxydation de certains gisements de Ni-Co-As, comme à Bou-Azzer (Maroc), à Mount-Cobalt (Australie) et sur le site d'étude situé à Cobalt en Ontario (Canada), possède une susceptibilité magnétique relativement élevée, variant de $35{,}4 \cdot 10^{-6}$ à $52{,}6 \cdot 10^{-6}$ cm^3/g (Powell, 1967 ; Smith *et al.*, 1976). De ce fait, il est attendu que l'érythrite puisse être séparée des minéraux de gangue par séparation magnétique, même si l'application de cette méthode à ce type de minéralogie n'est pas documentée dans la littérature.

La séparation magnétique peut être couplée à la flottation dans le traitement de certains minerais de sulfures de nickel pour rejeter la pyrrhotite par exemple et dans certains cas pour les latérites nickélifères après une réduction sélective visant à réduire l'oxyde de nickel en nickel métallique et à minimiser la réduction de l'oxyde de fer en fer métallique. En effet, la pyrrhotite monoclinique, étant magnétique, peut être partiellement rejetée par séparation magnétique, tandis que la pyrrhotite hexagonale, non magnétique, est séparée par flottation (Kelebek et Tukel, 2018 ; Rao, 2000). Quelques études ont montré l'efficacité plus ou moins importante de la séparation magnétique associée à d'autres méthodes pour concentrer les minéraux porteurs de Ni et de Co (Tableau A-1). Récemment, une méthode de magnétisation sélective de surface a été employée pour améliorer la séparation de la pentlandite de la serpentine (Lu *et al.*, 2017).

Tableau A-1 Exemples d'études appliquant la séparation magnétique à des minerais contenant des minéraux porteurs de Ni et de Co

Sites	**Matériels**	**Minéraux majoritaires porteurs de Co/Ni et *gangue***	**Taille des particules (µm)**	**Procédés**	**Récupération (%)**	**Teneurs (% mass.)**	**Références**
Séparation magnétique							
Mount-Cobalt (Australie)	Arséniures de cobalt	Cobaltite	-250+125	Frantz Isodynamic Separator (étape 1 ; 0,6 A) → Frantz Isodynamic Separator (étape 2 ; 0,6 A)	Co : 76 (étape 1) 7,2 (étape 2) As : *n.c*	Co : 5,5 (étape 1) 14,4 (étape 2) As : *n.c*	Smith *et al.* (1976)
Ceinture Bonai-Keonjhar (Inde)	Minerai de manganèse	Co-lithiophorite	-150+75	Séparation magnétique par voie sèche (15 A)	Co : 69	Co : 0,38	Mishra *et al.* (2009)
Province de Liaoning (Chine)	Latérites nickélifères	Chlorite Garniérite Chrysotile Goethite Hématite	< 145	Réduction sélective → Magnétique	Ni : 90	Ni : 7,5 (ferroalloy)	Gao *et al.* (2018)
Inde	Latérites nickélifères	Silicates Goethite	< 74	Réduction sélective → Magnétique	Ni : 92,1	Ni : 6,01	Zhu *et al.* (2012)

* *RDC : République Démocratique du Congo ; n.c : non communiqué*

Elle consiste en un revêtement de magnétite à la surface de la pentlandite, renforçant le magnétisme de cette dernière et améliorant ainsi sa séparation. Ainsi, l'ajout d'une fraction de 3 % de magnétite a permis d'augmenter la récupération de la pentlandite de 75 à environ 95 %.

Matériel et méthodes

Dans le cadre des essais de préconcentration par séparation magnétique, un séparateur magnétique à haute intensité sera utilisé en voie humide afin de préconcentrer les particules les plus fines et faiblement magnétiques (WHIMS modèle 3x4L Outotec®) (Svoboda, 2004). En effet, plus l'intensité du champ magnétique est élevée, plus la récupération de particules fines voire ultrafines est possible (Dobby et Finch, 1977 ; Shao *et al.*, 1996 ; Svoboda et Fujita, 2003 ; Svoboda, 2004). Aussi, la voie humide est à privilégier lors du traitement de particules dont la granulométrie est particulièrement fine (Svoboda, 2004). Une floculation sélective (séparation magnétique par flocage) peut également être envisagée afin d'augmenter la taille des particules d'intérêt améliorant ainsi l'efficacité de séparation magnétique et donc la récupération (Roy, 2012). Cette floculation peut ainsi permettre de diminuer l'intensité du champ magnétique si l'équipement ne permet pas d'atteindre des forces magnétiques élevées. Des polyacrylamides anioniques ou non ioniques pourraient être utilisés, de même que des huiles non polaires (kérosène) ou de l'amidon afin de former des flocs et flotter plus facilement. L'équipement utilisé est capable d'atteindre 20 000 gauss de champ magnétique, qui doit être ajusté proportionnellement à la susceptibilité magnétique de la particule magnétique à séparer. La quantité de particules magnétiques contenues dans l'alimentation peut avoir une certaine influence. En effet, les particules ferromagnétiques doivent être séparées au préalable à l'aide d'un faible courant pour ensuite traiter la fraction faiblement magnétique (paramagnétique). Aussi, il existe un certain nombre de variables pouvant contrôler l'optimisation de la séparation pour un matériau donné. Certaines de ces variables physiques sont : la densité de la pulpe, la taille des particules, la vitesse d'alimentation, l'intensité du champ magnétique, le type de support magnétique (taille des sphères) et la quantité d'eau de lavage. La taille des particules ne doit pas être supérieure à 1 mm, il n'y a pas de limite inférieure. Concernant, la taille du support magnétique - dans ce cas-ci des sphères - plus la taille des particules à séparer est fine, plus les sphères doivent être petites (Tableau A-2), mais les propriétés magnétiques des particules sont à prendre en considération dans un premier temps.

Tableau A-2 Diamètres des sphères en fonction de la taille des particules (WHIMS modèle 3X4L)

Diamètres des sphères (mm)	Taille des particules d'alimentation (mm)
22,0	1,0 x 0,150
12,5	0,8 x 0,074
6,5	0,2 x 0,020

Pour les essais, la densité de pulpe a été fixée à 30 % de solides, avec une masse de résidus miniers en alimentation de 100 g de solides secs. Le diamètre minimal des sphères a été déterminé en se basant sur les données du Tableau D-2, soit 6,5 mm. Afin d'évaluer dans un premier temps le potentiel du procédé, les premiers essais ont été réalisés avec des conditions considérées comme optimales, soit une intensité de 18 000 Gauss, trois passages et un débit d'alimentation de 0,5 kg/min. Par la suite, les conditions opératoires (intensité, nombre de passages, débit d'alimentation) seront ajustées en fonction des résultats obtenus. Les fractions d'intérêt ont ensuite été collectées, préparées et analysées.

Résultats

Les essais réalisés dans les conditions initiales sélectionnées n'ont pas permis d'observer de préconcentration en Co ni As. Une problématique liée à l'eau de lavage a été identifiée, compromettant l'efficacité du processus et la répétabilité. Pour obtenir des résultats exploitables, il aurait été nécessaire de mettre en place un système de gestion de l'eau de lavage plus précis avant d'explorer différentes conditions opératoires. Cependant, en raison de contraintes expérimentales et du temps disponible, il a été décidé d'abandonner cette approche et de concentrer les efforts sur d'autres méthodes de séparation, notamment la séparation gravimétrique et la flottation, qui ont montré des résultats beaucoup plus intéressants.

ANNEXE B – DIAGRAMMES DE POURBAIX

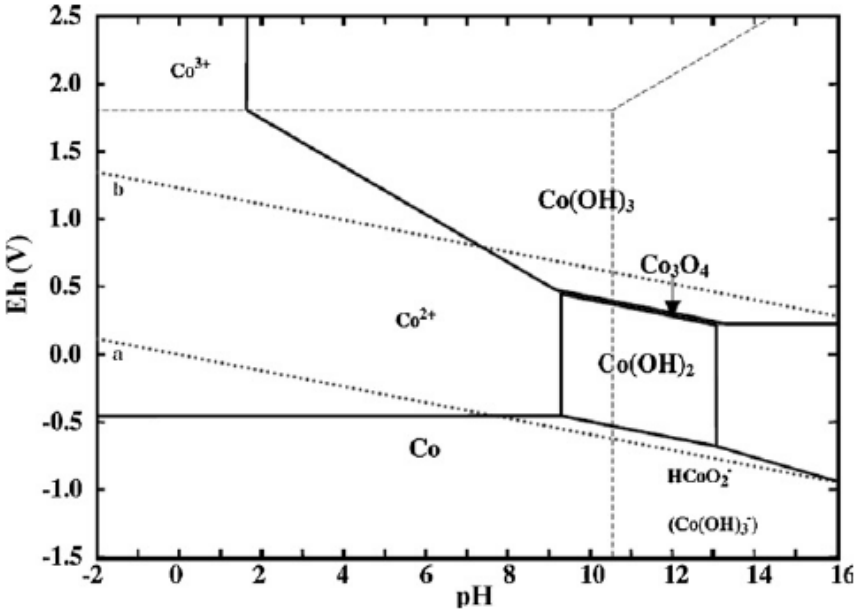


Figure B-1 Diagramme de Pourbaix (Eh-pH) des espèces du Co dans l'eau à 25 °C et 1 bar (activité du Co : 1) (Peek *et al.*, 2009)

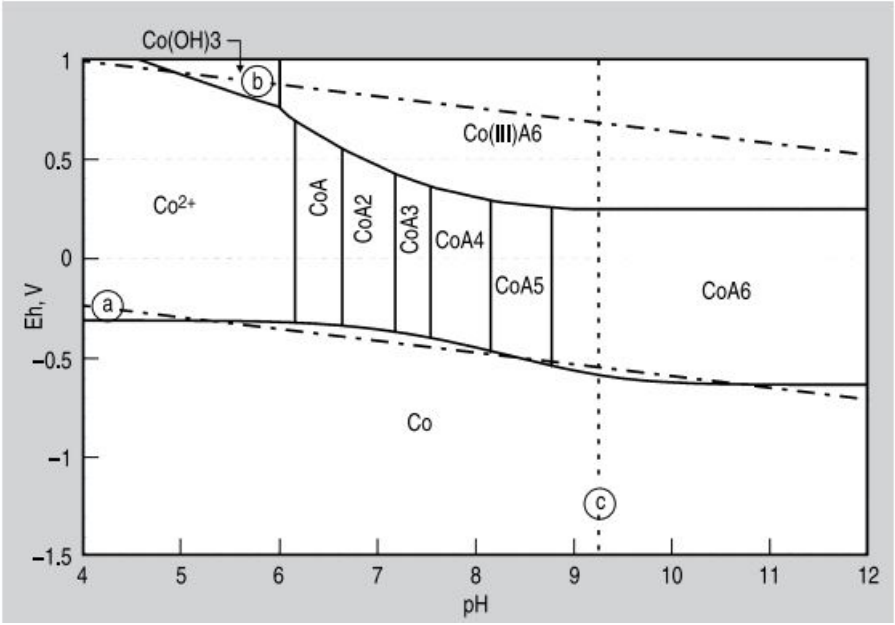


Figure B-2 Diagramme de Pourbaix (Eh-pH) des espèces du Co dans une solution ammoniacale à 25 °C et 1 bar (activité du Co : 1) (Peek *et al.*, 2009)

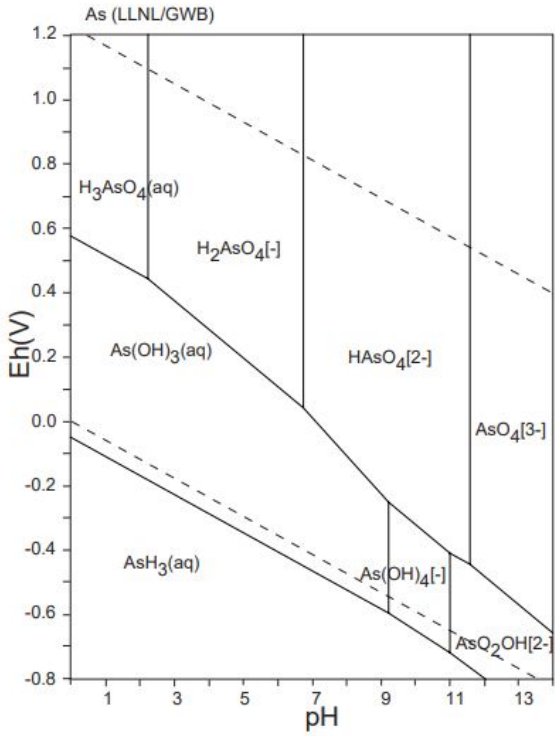


Figure B-3 Diagramme de Pourbaix (Eh-pH) des espèces d'As dans l'eau à 25 °C et 1 bar (activité de l'As : 1) (Takeno, 2005)

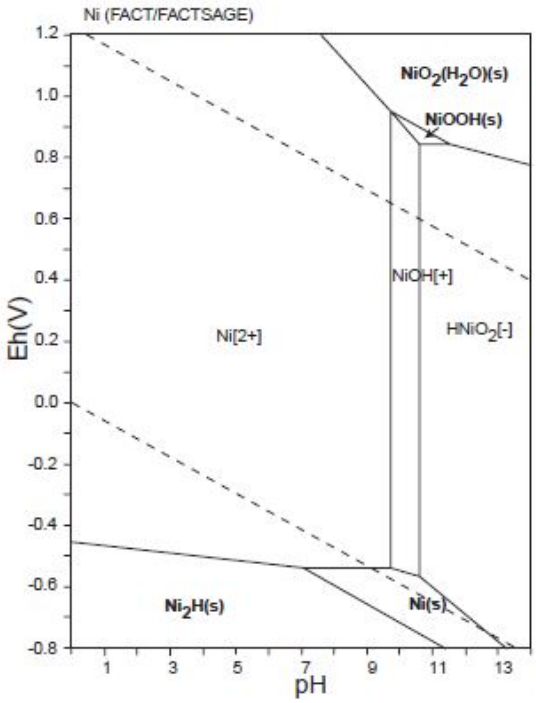


Figure B-4 Diagramme de Pourbaix (Eh-pH) des espèces du Ni dans l'eau à 25 °C et 1 bar (activité du Ni : 1) (Takeno, 2005)

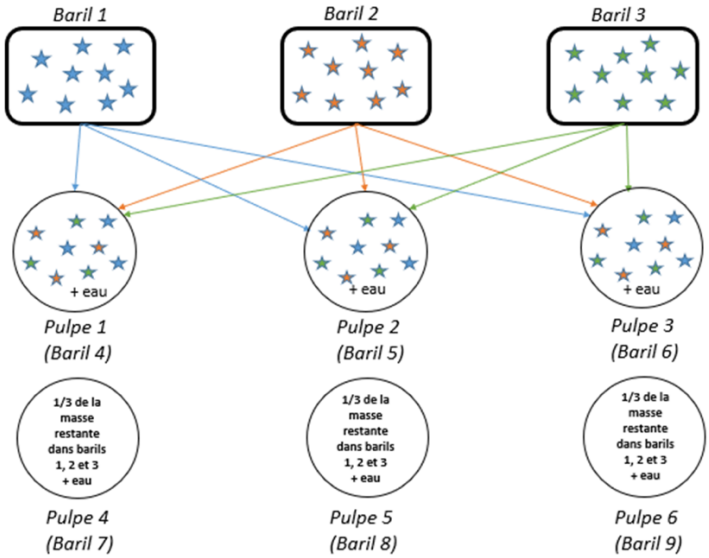
Tableau B-1 Constantes de solubilité de complexes métalliques à 25 °C (Ham et MaHam, 2015)

Complexe	**Kps (25 °C)**	**Complexe**	**Kps (25 °C)**
HgS	$6{,}38.10^{-53}$	**$Ni(OH)_2$**	$5{,}54.10^{-16}$
$Fe(OH)_3$	$2{,}67.10^{-39}$	**$Co(OH)_2$**	$5{,}92.10^{-15}$
CuS	$1{,}28.10^{-36}$	$Cd(OH)_2$	$5{,}33.10^{-15}$
CdS	$1{,}40.10^{-29}$	MnS	$4{,}55.10^{-14}$
PbS	$8{,}81.10^{-29}$	$Mn(OH)_2$	$2{,}04.10^{-13}$
ZnS	$2{,}91.10^{-25}$	$PbCO_3$	$1{,}48.10^{-13}$
CoS	5.10^{-22}	$Mg(OH)_2$	$5{,}61.10^{-12}$
NiS	$1{,}08.10^{-21}$	$FeCO_3$	$3{,}13.10^{-11}$
$Pb(OH)_2$	$1{,}40.10^{-20}$	$MnCO_3$	$2{,}23.10^{-11}$
$Cu(OH)_2$	$4{,}80.10^{-20}$	$ZnCO_3$	$1{,}46.10^{-10}$
FeS	$1{,}57.10^{-19}$	**$CoCO_3$**	1.10^{-10}
$Fe(OH)_2$	$4{,}79.10^{-17}$	**$NiCO_3$**	$1{,}45.10^{-7}$
$Zn(OH)_2$	$7{,}68.10^{-17}$	$MgCO_3$	$6{,}82.10^{-6}$

ANNEXE C – MATÉRIEL ET MÉTHODES

Protocole d'homogénéisation des résidus

- Prélèvement du même nombre de carottes dans chacun des barils (baril 1, baril 2 et baril 3) de manière à remplir 3 nouveaux barils (baril 4, baril 5 et baril 6) à moitié de leur capacité.
- Ajout d'eau du robinet dans chacun des barils 4 à 6 (ajouter la même quantité d'eau dans chacun des barils) et homogénéisation de la pulpe obtenue à l'aide d'un agitateur mécanique.
- Ajout d'eau du robinet dans les barils 1 à 3 (ajouter la même quantité d'eau dans chacun des barils) et homogénéisation de la pulpe obtenue à l'aide d'un agitateur magnétique.
- Pompage de 1/3 de chacun des barils 1 à 3 dans les nouveaux barils 7 à 9.
- Homogénéisation à l'aide d'un agitateur mécanique de chacun des barils 4 à 9 et prélèvement d'un échantillon pour caractérisation à l'aide d'un ICP-AES (vérification de l'homogénéité des barils).
- Préparation d'un échantillon composite à partir des échantillons collectés dans les barils 4 à 9 et réalisation d'une caractérisation minéralogique et physico-chimique (une fois l'homogénéité des barils confirmée).



ANNEXE D – ÉTUDE DE LA SURFACE DES MINÉRAUX PURS

Tableau D-1 Valeurs des paramètres calculés par les modèles Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson et Langmuir-Freundlich pour l'érythrite et la skuttérudite avec les collecteurs KAX, MBT, AERO 3477 et Florrea 8920.

		KAX				**MBT**		**AERO 3477**		**Florrea 8920**	
Modèle	Paramètre	Érythrite nat	Érythrite acide	Skuttérudite acide	Skuttérudite nat	Skuttérudite nat	Érythrite nat	Skuttérudite nat	Érythrite nat	Skuttérudite nat	Érythrite nat
Langmuir	Q_m (mol/m^2)	$1{,}8\cdot10^{-3}$	$1{,}7\cdot10^{-3}$	$1{,}1\cdot10^{-5}$	$1{,}5\cdot10^{-5}$	$1{,}5\cdot10^{-5}$	$6{,}4\cdot10^{-5}$	$1{,}2\cdot10^{-5}$	$6{,}6\cdot10^{-4}$	$1{,}6\cdot10^{-3}$	$1{,}6\cdot10^{-1}$
	K_L (L/mol)	2406	8331	10430	3496	351	3500	745	63,7	19,6	1,6
	R^2	**0,933**	**0,931**	**0,979**	**0,990**	**0,902**	**0,981**	**0,938**	**0,993**	**0,940**	**0,778**
	Erreur	**$3\cdot10^{-8}$**	**$3{,}1\cdot10^{-8}$**	**$3{,}2\cdot10^{-13}$**	**$2{,}3\cdot10^{-13}$**	**$7{,}7\cdot10^{-13}$**	**$1{,}4\cdot10^{-11}$**	**$3{,}7\cdot10^{-11}$**	**$1{,}1\cdot10^{-9}$**	**$8\cdot10^{-9}$**	**$4{,}8\cdot10^{-6}$**
Freundlich	K_F (L/mol)	$3{,}7\cdot10^{-3}$	$3{,}6\cdot10^{-3}$	$4{,}3\cdot10^{-5}$	$8\cdot10^{-5}$	$7{,}5\cdot10^{-4}$	$1{,}9\cdot10^{-3}$	$1{,}8\cdot10^{-3}$	$6{,}4\cdot10^{-3}$	$2{,}7\cdot10^{-3}$	$4{,}1\cdot10^{-1}$
	N	4,8	5,6	4	3,3	0,57	0,27	2,32	0,59	2,2	0,85
	R^2	**0,867**	**0,928**	**0,943**	**0,857**	**0,865**	**0,837**	**0,993**	**0,989**	**0,910**	**0,799**
	Erreur	**$5{,}9\cdot10^{-8}$**	**$3{,}3\cdot10^{-8}$**	**$8{,}6\cdot10^{-13}$**	**$3{,}4\cdot10^{-12}$**	**$1{,}1\cdot10^{-12}$**	**$2{,}4\cdot10^{-10}$**	**$6{,}2\cdot10^{-12}$**	**$5{,}9\cdot10^{-10}$**	**$1{,}2\cdot10^{-8}$**	**$4{,}3\cdot10^{-6}$**

Tableau D-1 Valeurs des paramètres calculés par les modèles Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson et Langmuir-Freundlich pour l'érythrite et la skuttérudite avec les collecteurs KAX, MBT, AERO 3477 et Florrea 8920 (suite)

		KAX				**MBT**		**AERO 3477**		**Florrea 8920**	
Modèle	Paramètre	Érythrite nat	Érythrite acide	Skuttérudite acide	Skuttérudite nat	Skuttérudite nat	Érythrite nat	Skuttérudite nat	Érythrite nat	Skuttérudite nat	Érythrite nat
Redlich-Peterson	A (L/mol)	6,03	30,5	$1{,}3.10^{-1}$	$3{,}6\cdot10^{-2}$	0,03	0,64	0,99	0,19	$3{,}6\cdot10^{-2}$	55,5
	B (m^2/L)	2669	$1{,}2\cdot10^{4}$	3686	2262	4408	5339	366	522	20	321
	G	0,93	0,9	0,8	0,99	0,87	0,87	0,83	0,83	0,9	0,1
	R^2	**0,944**	**0,978**	**0,931**	**0,981**	**0,997**	**0,990**	**0,944**	**0,974**	**0,942**	**0,761**
	Erreur	**$2{,}5\cdot10^{-8}$**	**$9{,}8\cdot10^{-9}$**	**$1\cdot10^{-12}$**	**$4{,}4\cdot10^{-13}$**	**$4{,}7\cdot10^{-14}$**	**$2\cdot10^{-10}$**	**$7{,}3\cdot10^{-12}$**	**$8{,}3\cdot10^{-9}$**	**$7{,}8\cdot10^{-9}$**	**$5{,}1\cdot10^{-6}$**
Langmuir-Freundlich	Q_m (mol/m^2)	$1{,}8\cdot10^{-3}$	$2{,}1\cdot10^{-3}$	$1{,}2\cdot10^{-5}$	$1{,}4\cdot10^{-5}$	$2{,}0\cdot10^{-6}$	$6{,}9\cdot10^{-5}$	$4{,}4\cdot10^{-5}$	$1{,}3\cdot10^{-4}$	$1{,}6\cdot10^{-3}$	$2{,}1\cdot10^{-2}$
	K_{FL} (L/mol)	697	38	455	$4{,}6\cdot10^{4}$	3285	1480	59	61	20	997
	N	0,85	0,5	0,7	1,3	0,59	0,91	0,95	0,47	1,05	2,2
	R^2	**0,935**	**0,975**	**0,981**	**0,996**	**0,999**	**0,979**	**0,957**	**0,992**	**0,940**	**0,871**
	Erreur	**$2{,}9\cdot10^{-8}$**	**$1{,}1\cdot10^{-8}$**	**$2{,}8\cdot10^{-13}$**	**$8{,}9\cdot10^{-14}$**	**$6\cdot10^{-13}$**	**$1{,}4\cdot10^{-11}$**	**$1{,}2\cdot10^{-11}$**	**$1{,}4\cdot10^{-9}$**	**$8\cdot10^{-9}$**	**$2{,}8\cdot10^{-6}$**

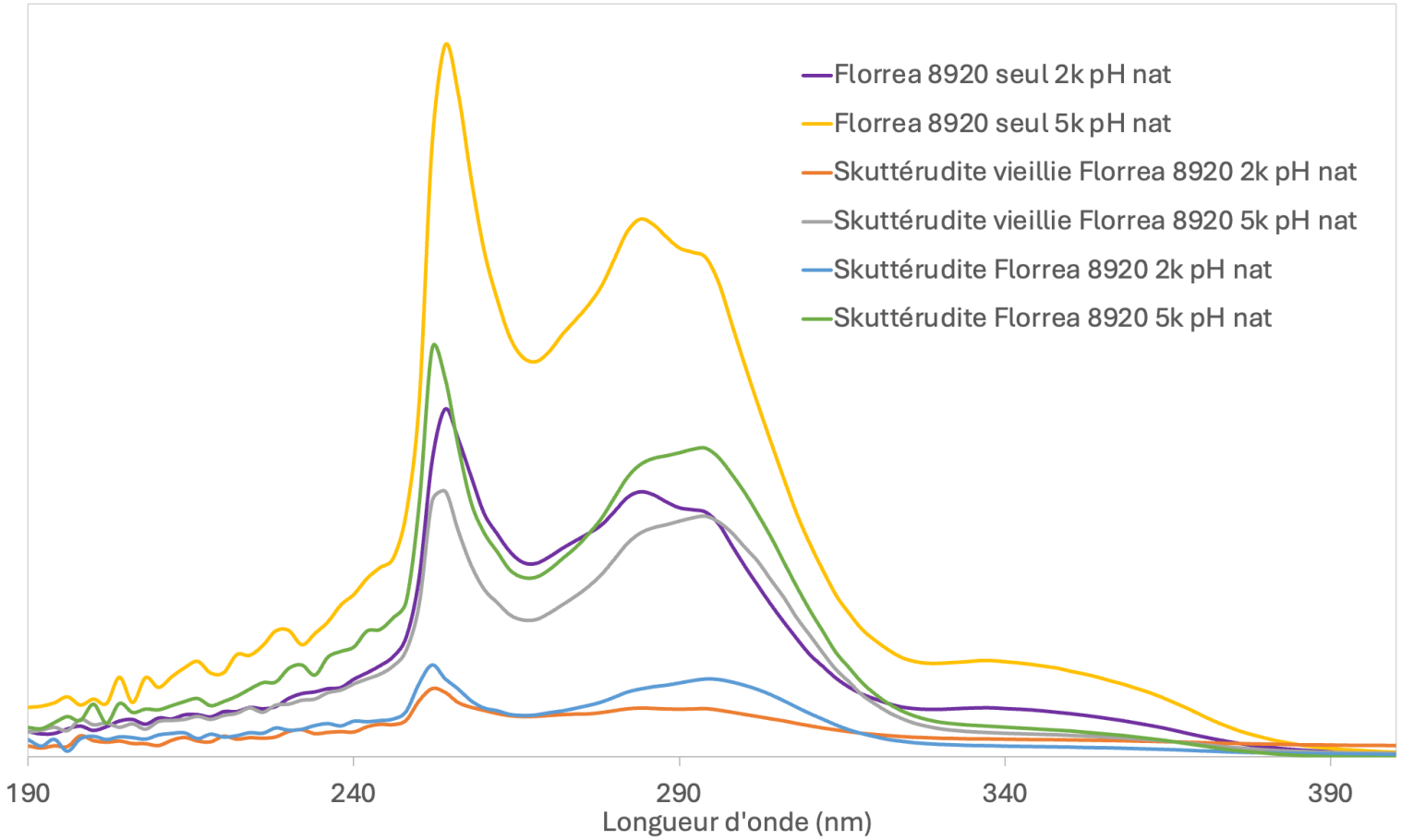


Figure D-1 Comparaison de l'absorbance liée à la sorption de Florrea 8920 (2000 et 5000 g/t) sur la skuttérudite « fraîche » et « vieillie » à pH naturel

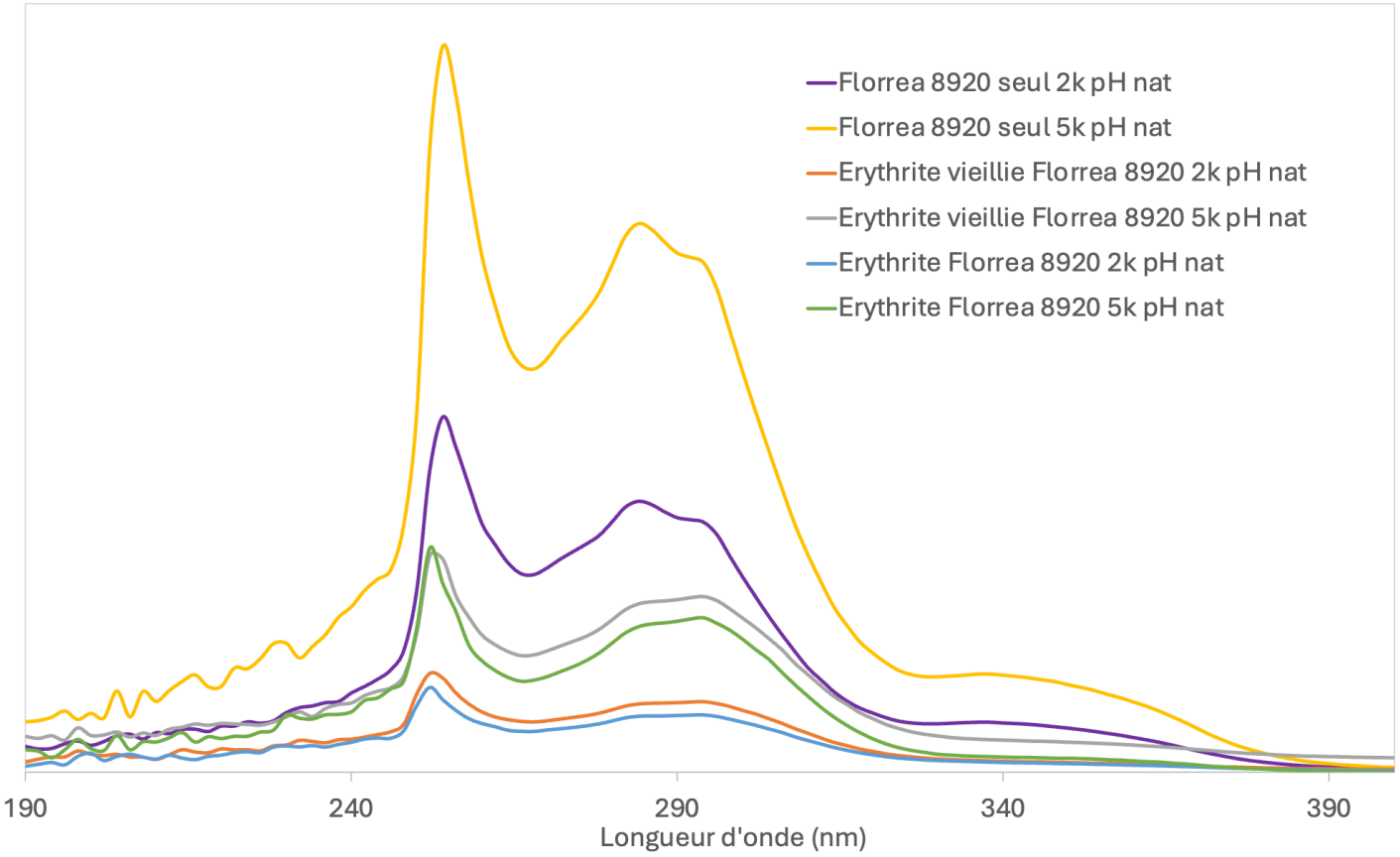


Figure D-2 Comparaison de l'absorbance liée à la sorption de Florrea 8920 (2000 et 5000 g/t) sur l'érythrite « fraîche » et « vieillie » à pH naturel

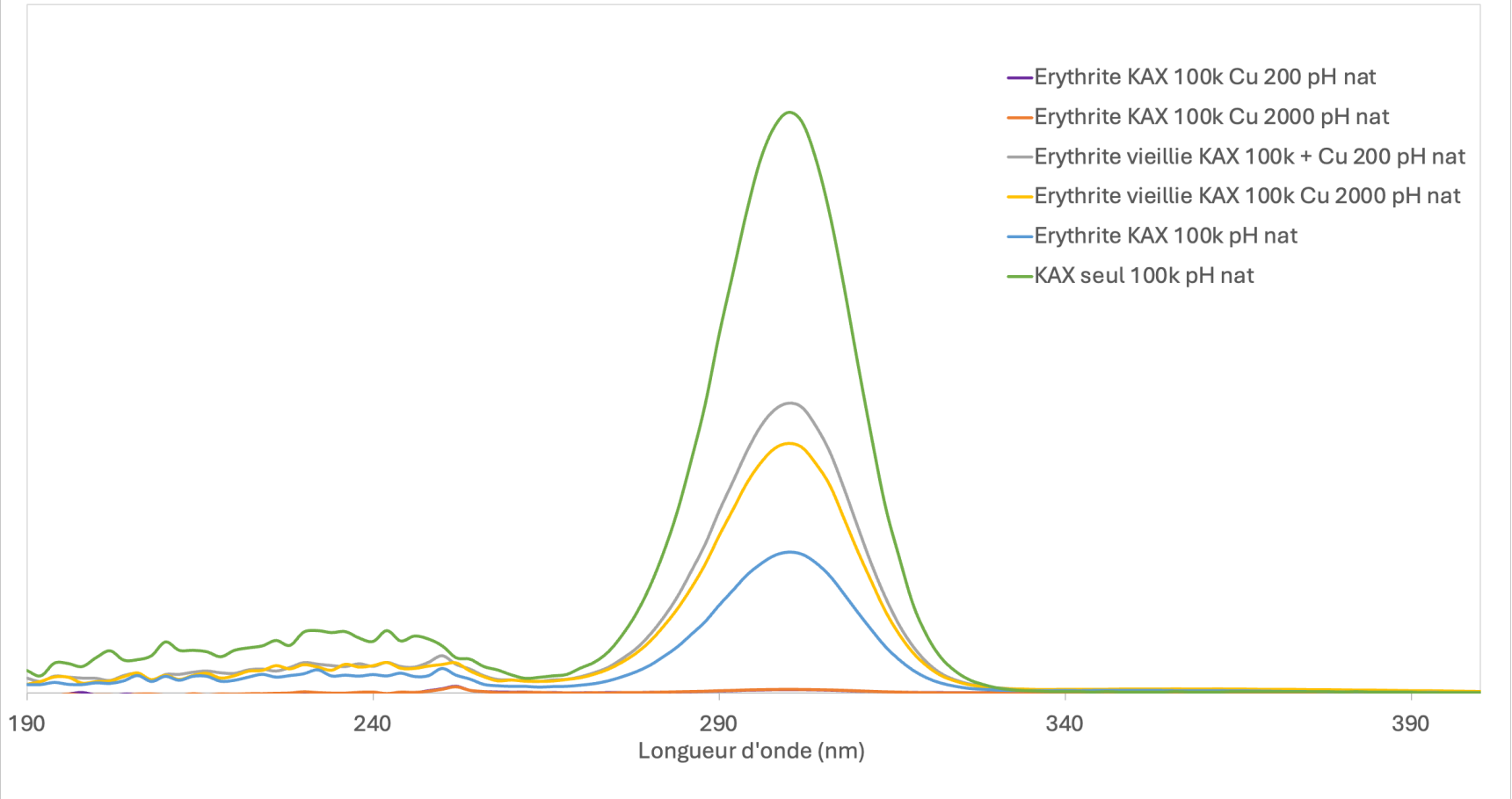


Figure D-3 Comparaison de l'absorbance liée à la sorption de KAX sur l'érythrite « fraîche » et « vieillie » à pH naturel avec ou sans activant $CuSO_4$

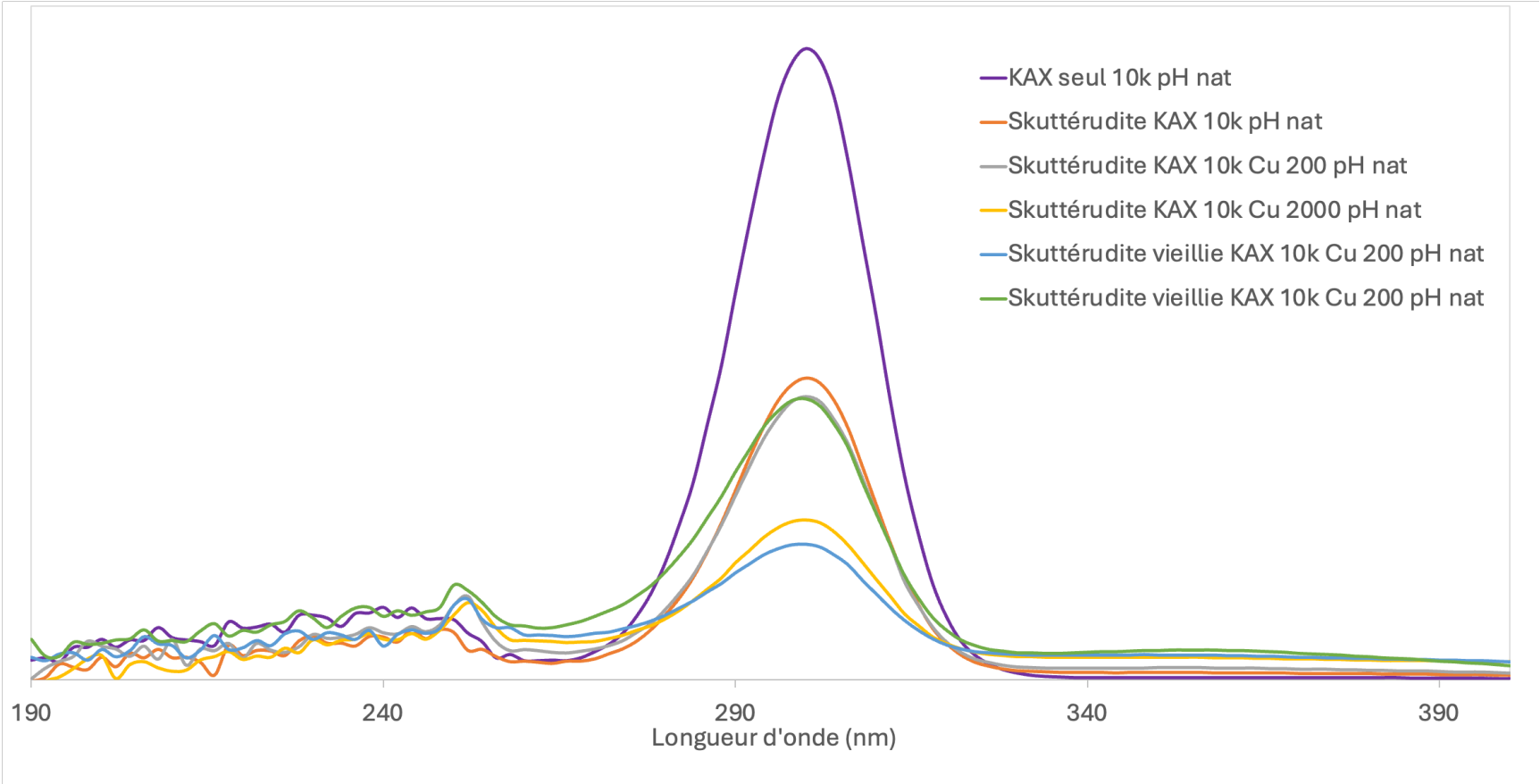


Figure D-4 Comparaison de l'absorbance liée à la sorption de KAX sur la skuttérudite « fraîche » et « vieillie » à pH naturel avec ou sans activant $CuSO_4$

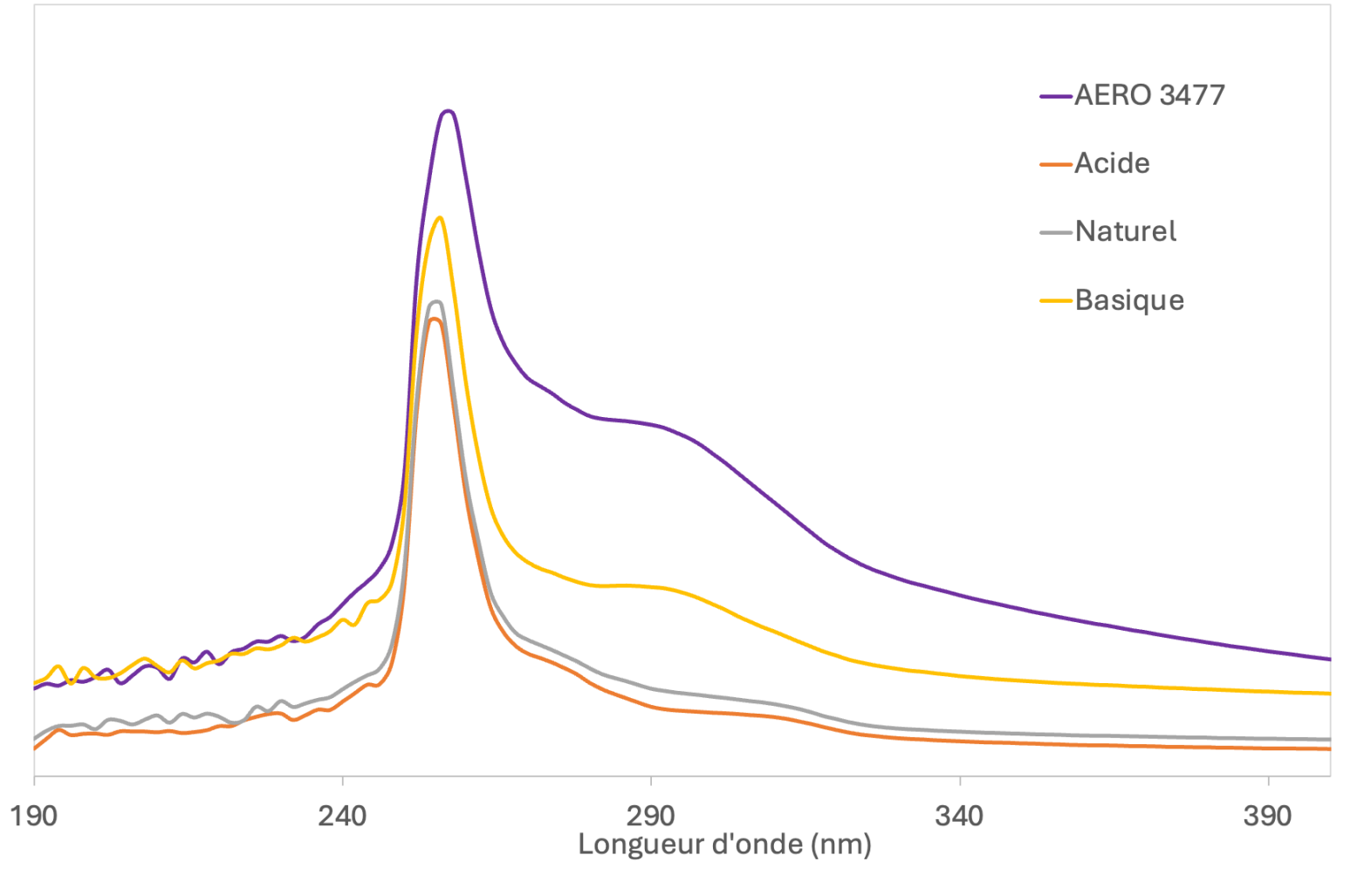


Figure D-5 Sélection des conditions de pH pour les essais de sorption pour AERO 3477

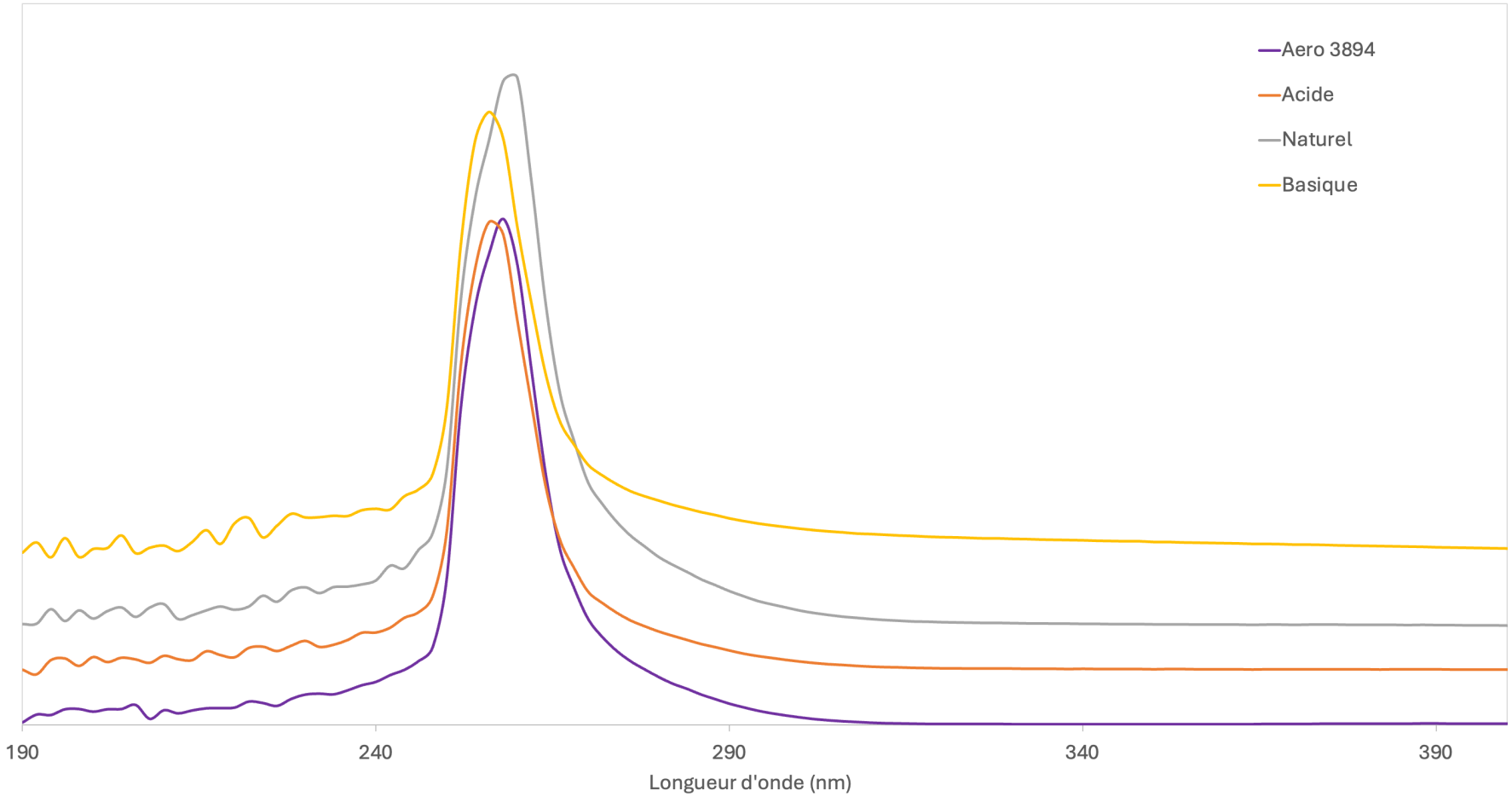


Figure D-6 Sélection des conditions de pH pour les essais de sorption pour AERO 3894

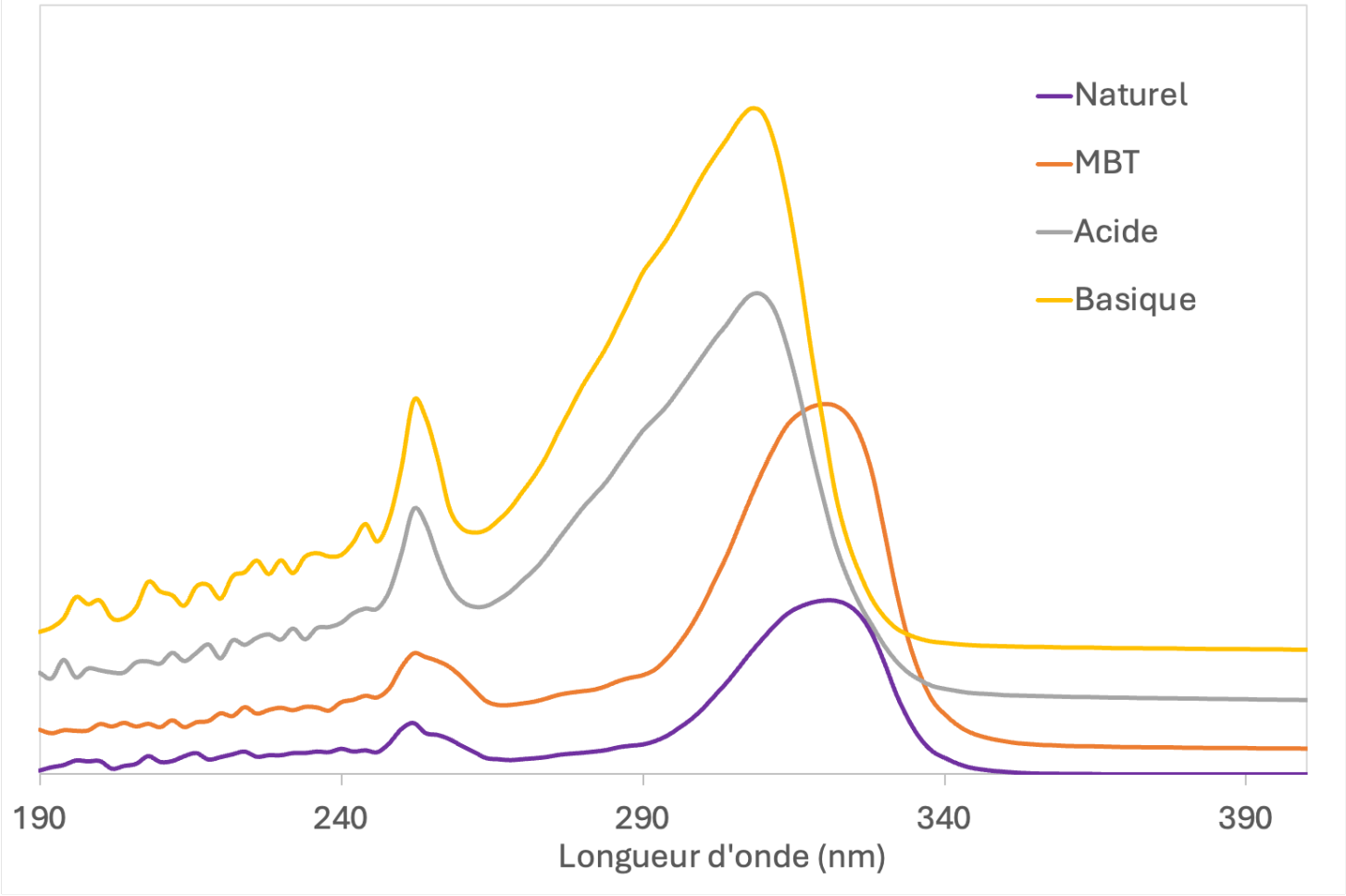


Figure D-7 Sélection des conditions de pH pour les essais de sorption pour le MBT

Tableau D-2 Taux de recouvrement (%) du KAX à la surface de l'érythrite et la skuttérudite à pH naturel et acide

	Erythrite	
Concentration initiale (mol/L)	**Surface coverage (%) pH naturel**	**Surface coverage (%) pH acide**
1,90E-03	0,5	0,6
3,70E-03	1,1	1,3
1,10E-02	3,0	3,0
1,90E-02	5,2	5,1
3,70E-02	5,3	6,5
7,40E-02	7,6	7,3

Tableau D-3 Taux de recouvrement (%) du KAX à la surface de l'érythrite et la skuttérudite à pH naturel et acide

	Skuttérudite	
Concentration (mol/L)	Surface coverage (%) pH naturel	Surface coverage (%) pH acide
1,90E-03	0,6	1,4
2,80E-03	8,3	2,5
3,70E-03	8,7	7,1
5,60E-03	9,6	7,8
7,40E-03	9,5	8,0
1,10E-02	6,1	7,7

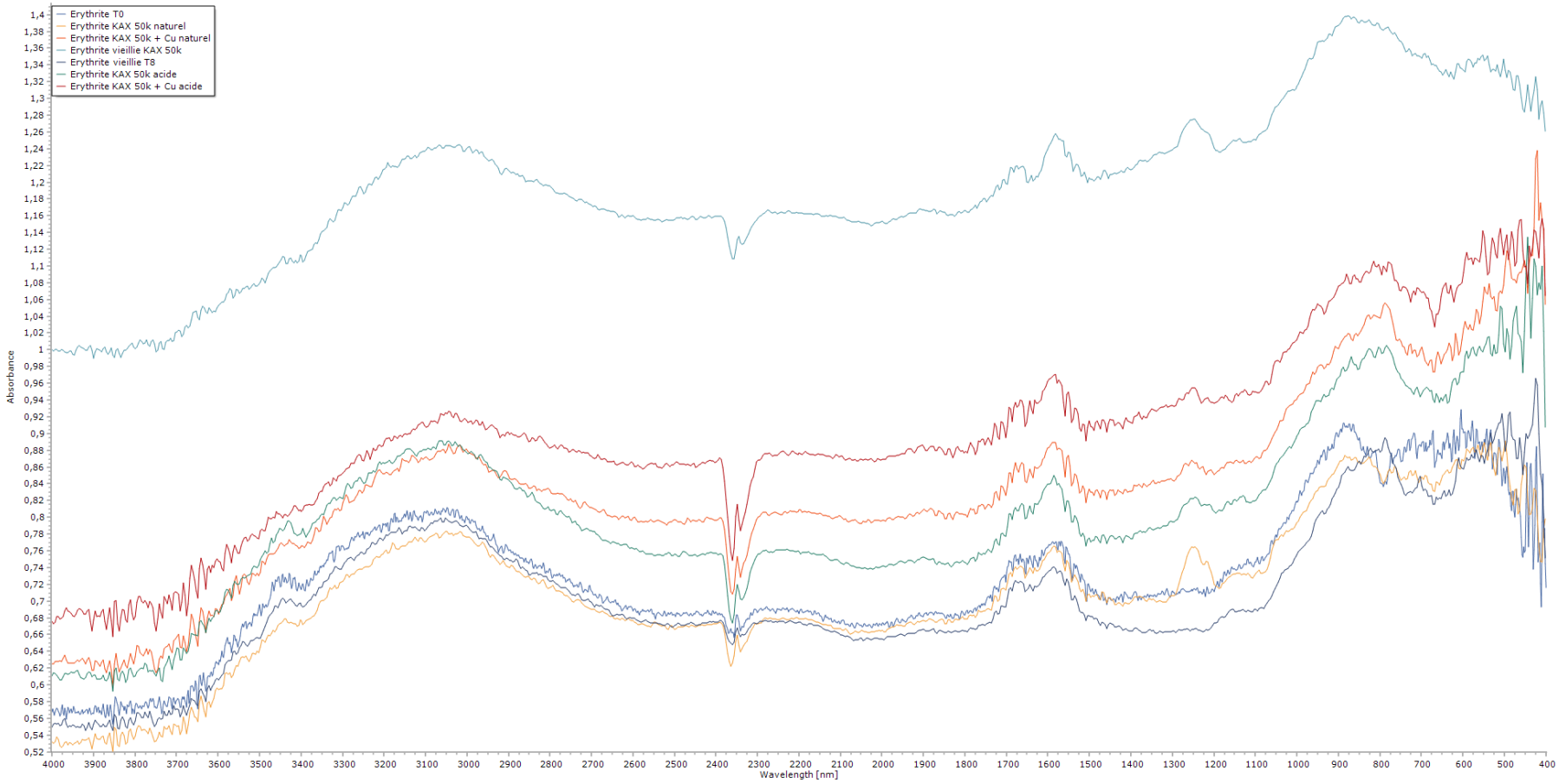


Figure D-8 Spectres DRIFT de l'érythrite selon différentes conditions

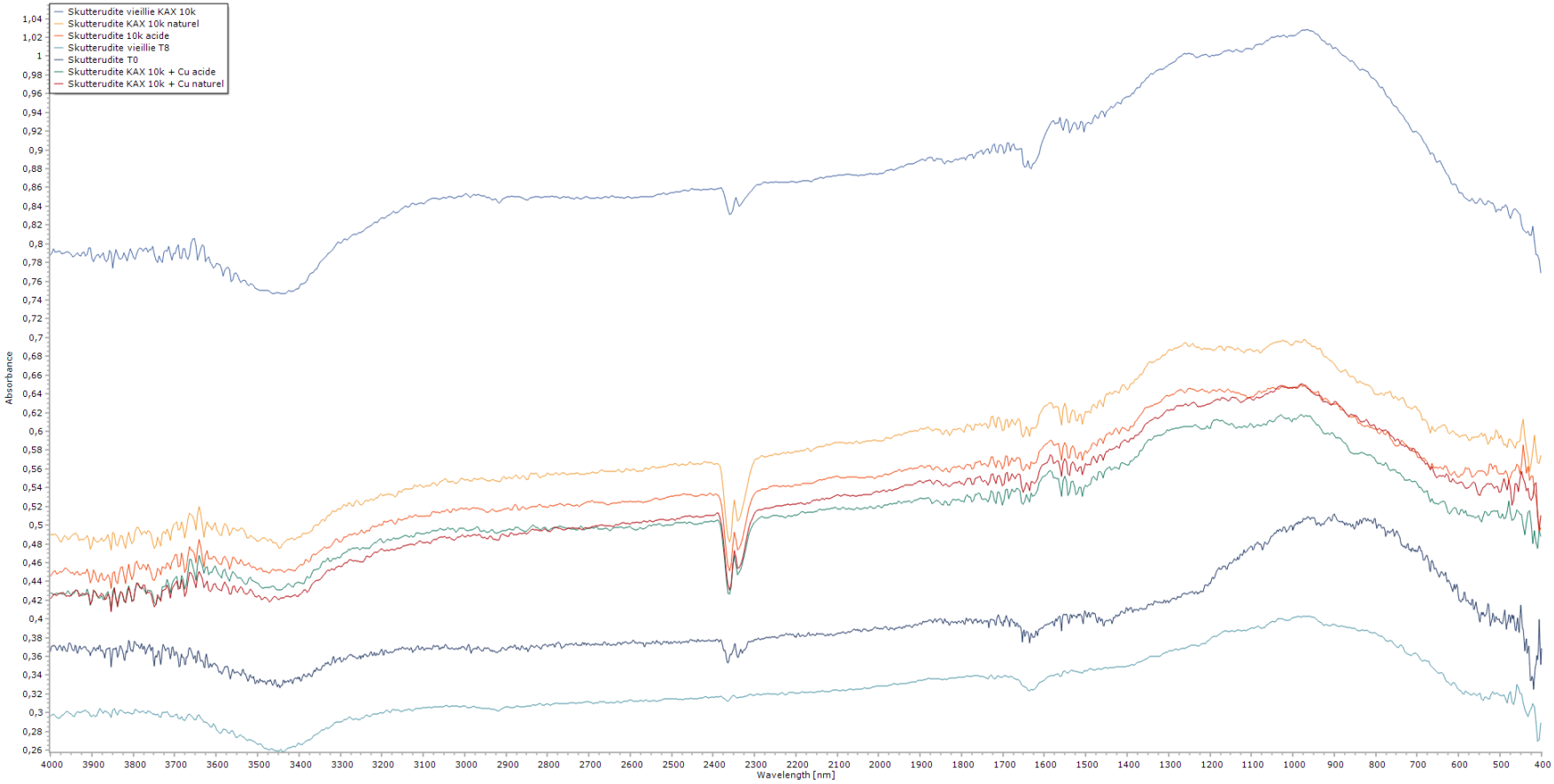


Figure D-9 Spectres DRIFT de la skuttérudite selon différentes conditions

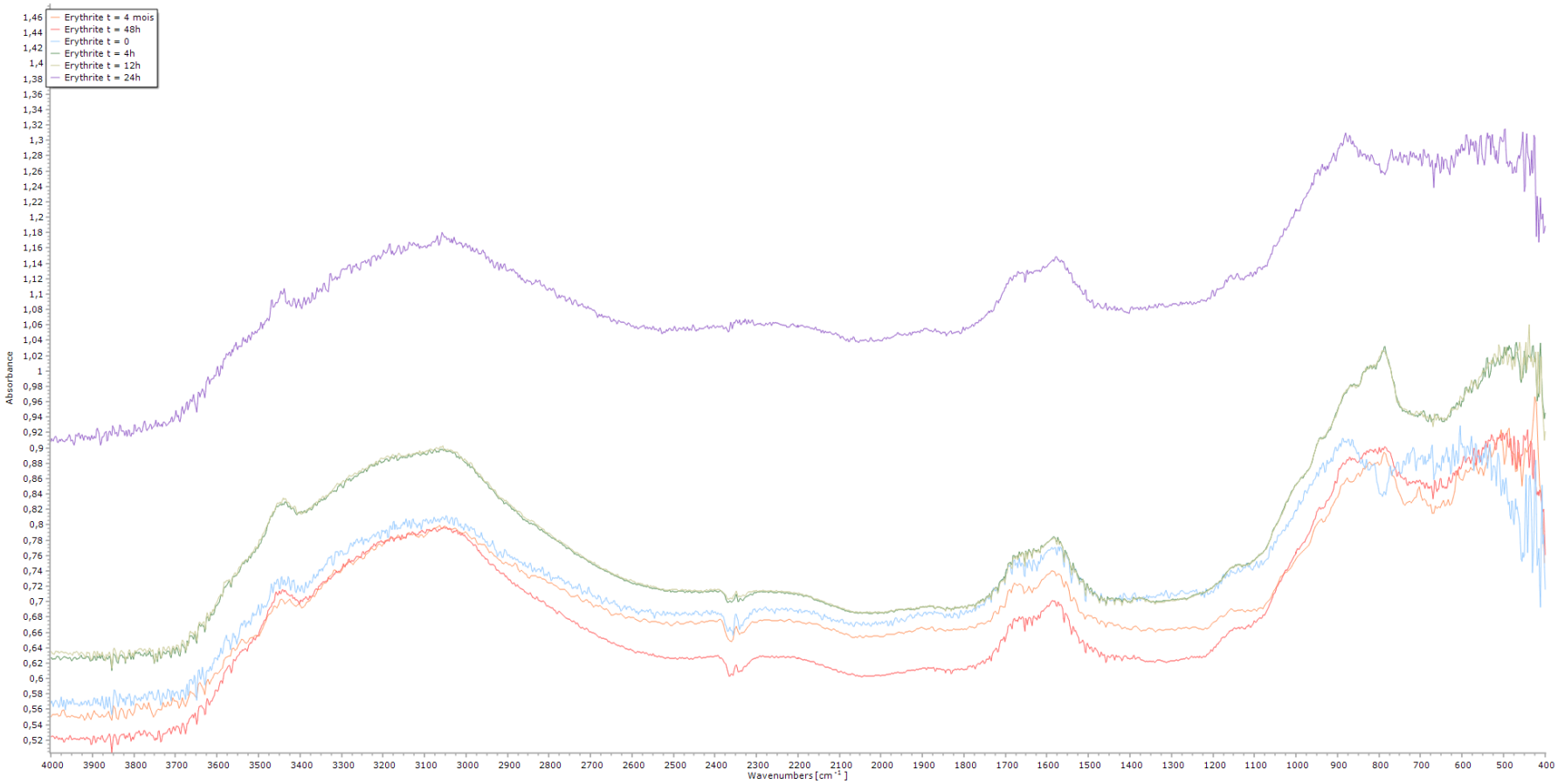


Figure D-10 Spectres DRIFT de l'érythrite à différents temps de vieillissement

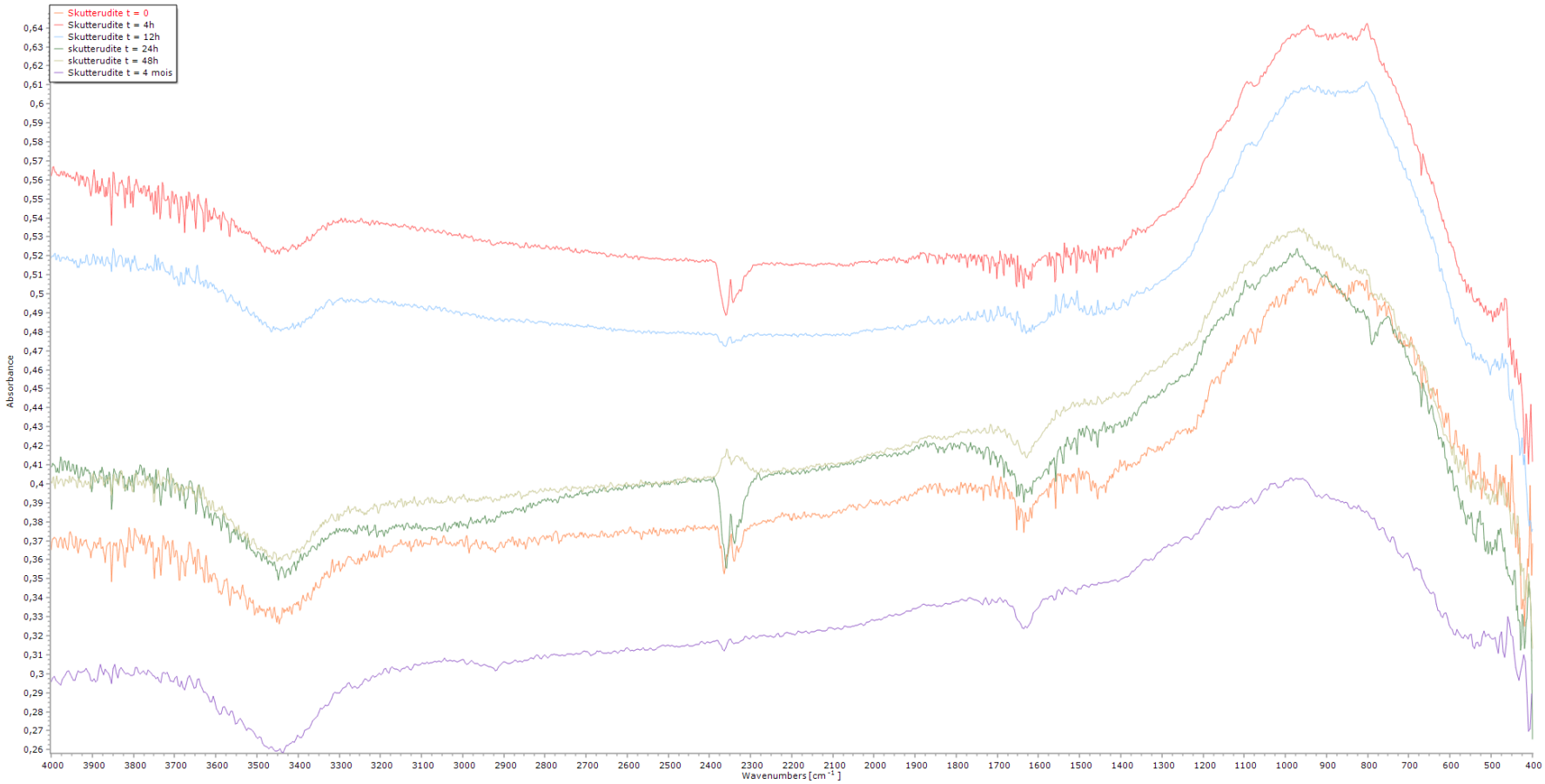


Figure D-11 Spectres DRIFT de la skuttérudite à différents temps de vieillissement

ANNEXE E – STABILITÉ GÉOCHIMIQUE DES REJETS

Tableau E-1 Mesures des concentrations pour les tests SPLP, TCLP et FLT à partir des rejets avant et après retraitement par flottation avec KAX + $CuSO_4$ (125402), KAX + Florrea 8920 (125394) et l'alimentation avec et sans rinçage

Test	Échantillon	pH final	As (mg/L)	Co (mg/L)	Ni (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	S (mg/L)	Al (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)
SPLP	125394 (Rincé)	8,75	7,51	0,01	0,03	15,19	0,66	2,83	0,30	0,01	< 0,1
SPLP	125394 (Non rincé)	8,76	11,01	0,03	0,04	19,90	1,05	21,28	0,31	0,01	< 0,1
SPLP	125402 (Rincé)	8,77	7,47	0,01	0,03	13,41	0,53	3,32	0,29	0,00	< 0,1
SPLP	125402 (Non rincé)	8,73	7,87	0,02	0,03	15,90	0,71	6,32	0,25	0,00	< 0,1
SPLP	Alimentation (Rincé) - Moyenne	8,71	7,61	0,02	0,03	14,11	0,52	1,64	0,28	0,00	< 0,1
SPLP	Alimentation (Rincé) - Écart-type	0,09	1,77	0,00	0,01	1,64	0,11	0,18	0,04	0,00	< 0,1
SPLP	Alimentation (Non rincé) - Moyenne	8,65	7,47	0,03	0,03	14,81	0,57	5,85	0,24	0,00	< 0,1
SPLP	Alimentation (Non rincé) - Écart-type	0,02	0,18	0,00	0,00	0,24	0,01	6,51	0,00	0,00	< 0,1

Tableau E-1 Mesures des concentrations pour les tests SPLP, TCLP et FLT à partir des rejets avant et après retraitement par flottation avec KAX + $CuSO_4$ (125402), KAX + Florrea 8920 (125394) et l'alimentation avec et sans rinçage (suite)

Test	Échantillon	pH final	As (mg/L)	Co (mg/L)	Ni (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	S (mg/L)	Al (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)
TCLP	125394 (Rincé)	5,65	12,61	4,05	2,25	514,10	7,73	8,13	0,03	5,11	< 0,1
TCLP	125394 (Non rincé)	5,64	16,17	3,82	2,17	516,80	7,56	11,20	0,03	5,02	< 0,1
TCLP	125402 (Rincé)	6,21	7,22	1,89	0,98	715,20	3,18	10,64	0,02	6,41	< 0,1
TCLP	125402 (Non rincé)	6,12	8,26	1,81	0,99	704,20	3,33	13,42	0,01	6,48	< 0,1
TCLP	Alimentation (Rincé) - Moyenne	6,18	7,14	1,93	1,03	737,07	3,03	9,43	0,01	6,61	< 0,1
TCLP	Alimentation (Rincé) - Écart-type	0,02	0,29	0,04	0,01	22,02	0,13	0,17	0,00	0,17	< 0,1
TCLP	Alimentation (Non rincé) - Moyenne	6,19	7,87	2,02	1,08	715,40	3,17	9,57	0,10	6,26	< 0,1
TCLP	Alimentation (Non rincé) - Écart-type	0,03	0,12	0,03	0,02	15,95	0,12	0,09	0,16	0,10	< 0,1

Tableau E-1 Mesures des concentrations pour les tests SPLP, TCLP et FLT à partir des rejets avant et après retraitement par flottation avec KAX + $CuSO_4$ (125402), KAX + Florrea 8920 (125394) et l'alimentation avec et sans rinçage (suite)

Test	Échantillon	pH final	As (mg/L)	Co (mg/L)	Ni (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	S (mg/L)	Al (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)
FLT	125394 (Rincé)	9,07	2,54	0,01	0,01	8,98	0,32	1,63	0,20	0,01	< 0,1
FLT	125394 (Non rincé)	9,01	3,66	0,02	0,02	10,52	0,41	3,20	0,16	0,00	< 0,1
FLT	125402 (Rincé)	9,05	3,17	0,01	0,01	8,75	0,34	2,18	0,20	0,00	< 0,1
FLT	125402 (Non rincé)	8,99	3,84	0,02	0,02	11,30	0,50	5,66	0,15	0,00	< 0,1
FLT	Alimentation (Rincé) - Moyenne	9,08	2,82	0,01	0,01	8,40	0,29	0,54	0,18	0,00	< 0,1
FLT	Alimentation (Rincé) - Écart-type	0,03	0,20	0,00	0,00	0,22	0,02	0,07	0,01	0,00	< 0,1
FLT	Alimentation (Non rincé) - Moyenne	8,96	3,18	0,02	0,02	9,68	0,38	0,87	0,18	0,00	< 0,1
FLT	Alimentation (Non rincé) - Écart-type	0,02	0,19	0,00	0,00	0,45	0,02	0,08	0,01	0,00	< 0,1