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

Évaluation du comportement géochimique des scories Fe-Ti génératrices de drainage alcalin (DA)

MANDJECK ITOUA SOPHIE DERLIGE

Département des génies civil, géologique et des mines

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

Génie minéral

Août 2025

© Sophie Derlige MANDJECK ITOUA, 2025.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Évaluation du comportement géochimique des scories Fe-Ti génératrices de drainage alcalin (DA)

Présenté par **Sophie Derlige MANDJECK ITOUA**

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

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

Faneva RARISON, président
Carmen Mihaela NECULITA, membre et directrice de recherche
Éric ROSA, membre et codirecteur de recherche
Mostafa BENZAAZOUA, membre et codirecteur de recherche
Maria PRIETO, membre externe

DÉDICACE

À ma précieuse mère qui a toujours cru en moi, ma source de vie, d'amour et d'affection

À mes chers frères, mes petites perles, source de joie et de bonheur

REMERCIEMENTS

Avant tout, je rends grâce à Dieu pour m'avoir accordé la santé, la force et la persévérance nécessaires à la réalisation de ce mémoire, tant sur le plan du travail que de la rédaction.

J'aimerais premièrement adresser mes plus sincères remerciements à ma directrice de recherche, Prof. Carmen Mihaela NECULITA pour m'avoir offert l'opportunité d'acquérir et d'approfondir mes connaissances dans le domaine minier à ses côtés au sein de l'UQAT. C'est une dame a su être patiente envers moi et m'a donné la chance de montrer ce dont je suis capable. Ses conseils m'ont aidé tout au long de ma maitrise et m'ont aidé à développer mon potentiel. Merci pour tes mots d'encouragement et surtout pour votre rigueur, j'ai vraiment pris plaisir à travailler avec vous.

Je remercie également mes codirecteurs, le Prof. Mostafa Benzaazoua et le Prof Eric Rosa pour leurs commentaires et suggestions constructifs qui m'ont permis d'améliorer les différents aspects de ce travail.

Un merci spécial à Rayen TANABENE du complexe métallurgique Rio Tinto de Sorel-Tracy qui m'a soutenu et m'a encouragé à chaque étape de ce projet, de l'échantillonnage des matériaux sur sites, à ma participation au congrès de Québec mines + énergies 2024.

J'aimerais exprimer toute ma gratitude à Hsan Youssef Mehdaoui, que je considère aujourd'hui comme un véritable mentor. Malgré les exigences importantes liées à la rédaction de sa thèse de doctorat, il a toujours su se rendre disponible pour m'accompagner tout au long de ce projet. Sa générosité, sa rigueur et sa capacité à transmettre ses connaissances ont été pour moi d'une aide précieuse. Il m'a appris énormément, et m'a constamment encouragée à donner le meilleur de moi-même. Au-delà de ses qualités professionnelles, c'est également une personne admirable, dévouée et profondément humaine, je t'en serai toujours reconnaissante.

Je remercie tout le personnel de l'URSTM pour leur présence et leur disponibilité tout au long de la réalisation de ce projet. Notamment, les bonnes pratiques en laboratoires et les formations des méthodes expérimentales qu'ils nous ont transmis ainsi que leur assistance. Merci particulièrement à Sylvette, Alain, Étienne, Julie, Roch, Théo et Joel pour leur aide au laboratoire.

Merci à tous mes camarades, amies/amis de l'IRME-UQAT et de la région avec qui j'ai partagé des moments incroyables en dehors des classes.

RÉSUMÉ

Le drainage alcalin (DA), caractérisé par un pH et une alcalinité élevé, représente une problématique environnementale d'intérêt émergeant dans certaines industries comme celle de l'aluminium et du fer-titane. Le DA pourrait se caractériser également par des concentrations en sulfate et en contaminants métalliques pouvant excéder les normes environnementales en vigueur. Le DA se produit dans les zones où des résidus contenant des proportions élevées en minéraux alcalins sont exposés aux précipitations. Ces minéraux sont notamment les silicates de Ca et de Mg (rankinite - $Ca_3Si_2O_7$; larnite - Ca_2SiO_4; akermanite - Ca_2MgSiO_7), les aluminosilicates (Albite – $NaAlSi_3O_8$; Anorthite – $CaAl_2Si_2O_8$; orthoclase – $KAlSi_3O_8$), les carbonates (calcite - $CaCO_3$ et dolomite $MgCa(CO_3)_2$) et les oxydes majeurs (FeO, MgO, MnO, CaO). Les eaux de surface et souterraines peuvent être impactées par le lixiviat provenant de ces résidus si des mesures de contrôle adéquates ne sont pas déployées. Cela pose un problème d'envergure notamment lorsque les eaux réceptrices alimentent une source d'eau potable ou sont associées à des écosystèmes fragiles. Or, contrairement au drainage minier acide (DMA), largement documenté, le DA demeure encore peu étudié, bien qu'il puisse présenter des impacts significatifs sur les milieux récepteurs.

Dans ce contexte, la présente étude vise à évaluer le comportement géochimique de scories Fe-Ti génératrices de DA. Les principaux objectifs scientifiques de ce mémoire sont les suivants : (1) évaluer les caractéristiques physico-chimiques et la minéralogie des scories Fe-Ti collectées sur le site d'entreposage de l'usine métallurgique de Rio Tinto Fer et Titane (RTFT) à Sorel-Tracy; (2) évaluer la mobilité des contaminants présents dans ces scories; et (3) comparer leur comportement géochimique et évaluer leur potentiel de génération de DA.

Six échantillons de scories Fe-Ti (PH1, PH2, PH3, Pkiln, Oxydes UGS et UAE) ont été échantillonnés à la fonderie Sorel-Tracy (Québec), de Rio Tinto Fer et Titane. Une caractérisation physicochimique (granulométrie, densité relative, surface spécifique pH de pâte, soufre/carbone totaux) et minéralogique par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage en dispersion d'énergie (MEB-EDS) de ces résidus a été réalisée. Des essais de lixiviation simple (toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) et synthetic precipation leaching procedure (SPLP)), multiple (procédure d'extraction séquentielle - PES) et cinétique (en colonnes et en cellules humides) ont été réalisés afin d'évaluer la mobilité des contaminants à court et à long

terme. Une fois les essais cinétiques en colonne terminés, les colonnes ont été démantelées et des échantillons de scories ont été prélevés et recaractérisés. Des extractions séquentielles ont été réalisées afin d'évaluer les changements survenus au niveau des fractions mobiles des métaux. Une cinétique de déplétion (appauvrissement ou mobilisation des éléments) des éléments Ca, Mg, Mn, Si, Ni et Cr a été réalisée par la suite afin d'évaluer l'ampleur de leur libération au cours des cycles de rinçage, et de comparer leur comportement.

Les résultats des caractérisations physicochimique et minéralogique ont montré que le pH de pâte de la majorité des résidus était proche de la neutralité (pH entre 7 et 9). Seuls les résidus Pkiln (rejet de concentrateur essentiellement constitué de plagioclases, spinel et mica - phlogopite) et les oxydes de l'upgraded titania slag (UGS) avaient des pH de pâte qui se démarquait des autres (pH acide et alcalin de 4,86 et 11, respectivement). Tous les résidus contenaient des teneurs élevées en Fe et Ti, un résultat attendu pour des sous-produits métallurgiques de minerai d'hémo-ilménite (à faible teneur en Ti, pour les oxydes UGS). À l'exception des oxydes UGS, tous les résidus étaient constitués majoritairement d'oxydes/hydroxydes (ilménite - $FeTiO_3$, hématite - Fe_2O_3 et magnétite – Fe_3O_4) et de silicates (phlogopite - $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$, albite – $NaAlSi_3O_8$). Les oxydes UGS, en raison de leur processus de transformation (générés par pyro-hydrolyse du liquide acide issus du processus d'enrichissement de la teneur en dioxyde de titane par carbochlorination), ne contenaient que les minéraux chromite ($FeCr_2O_4$) au début, maghémite ($_{\gamma}Fe_2O_3$) et périclase (MgO).

Les essais de lixiviation TCLP, SPLP et les extractions séquentielles ont montré que les scories Fe-Ti sont non dangereuses mais lixiviables et peuvent être gérées en co-disposition avec des rejets solides, à l'exception des oxydes UGS qui possèdent une concentration de Cr (0,55 mg/L) dépassant le critère « risque élevé » de la D019. L'essai SPLP n'a pas montré une différence significative dans l'identification du potentiel de lixiviation de ces résidus par rapport au TCLP. Les extractions séquentielles ont montré que les fractions solubles/échangeable (F1) et associées aux carbonates (F2) étaient essentiellement dominées par Ca, Mg et les sulfates. En revanche, les fractions réductible (F3) et les métaux totaux extractibles (F4) étaient dominées par Fe, Al et parfois Zn et V.

Les essais cinétiques en colonnes et en cellules humides ont montré que seul les oxydes UGS sont générateurs de DA (pH de 11) tandis que les autres sont générateurs de DNC (pH compris entre 7 et 9). De plus, la majorité des contaminants (Al, Ca, Mg, S, Cu, V et Zn) que l'on retrouve dans les lixiviats issus des essais en colonnes sont originaires des fractions soluble/échangeable et associées aux carbonates.

La caractérisation minéralogique post-test a révélé une forte diminution des pourcentages de chromite (95% à 2% pour les oxydes UGS et 15% à en dessous de la limite de détection pour PH1, respectivement), d'albite (37% à 18% pour PH2 et 32% à 16% pour PH3, respectivement) et de muscovite (19% à 2% pour PH1 et 9% à 6% pour UAE, respectivement). Ces changements expliquent vraisemblablement l'augmentation du pH et la génération de DA et de DNC. De plus, les extractions séquentielles appliquées aux échantillons post-démantèlement ont montré une diminution de la concentration en sulfates, en Ca et dans la plupart des cas en Mg dans les fractions F1 et F2, ce qui explique la déplétion du soufre qui est observé dans les échantillons soumis aux essais en colonnes. Une diminution du Fe et du Zn est également observée dans les fractions F3 et F4 tandis qu'une augmentation du V est observé dans ces fractions. L'analyse de la cinétique de déplétion a révélé que Mg et Mn présentent une déplétion lente et partielle, conservant généralement plus de 96 % de leur teneur initiale après 7 cycles, ce qui reflète une lixiviabilité modérée. Le résidu Pkiln se démarque par une perte légèrement plus marquée, suggérant une mobilisation plus rapide par rapport aux autres cations dans cette matrice.

Le présent projet a donc permis d'approfondir les connaissances liées aux mécanismes de libération des contaminants ainsi qu'à la génération du DA issus des scories métallurgiques de Fe-Ti. L'identification des phases minérales responsables de la génération du DA et des contaminants potentiellement lixiviables, constitue un important apport scientifique. En effet, les connaissances générées aideront dans le choix de la méthode de traitement du DA sur le site de RTFT permettront de mieux anticiper le comportement géochimique des scories. Enfin, les connaissances et les approches méthodologiques acquises durant cette étude pourraient être applicables à d'autres rejets métallurgiques pour mieux déterminer leur comportement, devenir et gestion.

Mots-clés : Drainage alcalin; scories; essais de lixiviation; TCLP; SPLP; extraction séquentielle; géochimie; minéralogie; cellule humide; essai en colonne.

ABSTRACT

Alkaline drainage (AlkD), characterized by a high pH and alkalinity, represents an environmental issue of interest emerging in certain industries such as aluminum and iron-titanium. AlkD may also be characterized by sulphate and metal contaminant concentrations that may exceed current environmental standards. AlkD occurs in areas where tailings containing high proportions of alkali minerals are exposed to precipitation. These minerals include Ca and Mg silicates (rankinite - $Ca_3Si_2O_7$; larnite - Ca_2SiO_4; akermanite - Ca_2MgSiO_7), aluminosilicates (Albite - $NaAlSi_3O_8$; Anorthite – $CaAl_2Si_2O_8$; orthoclase – $KAlSi_3O_8$), carbonates (calcite - $CaCO_3$ and dolomite $MgCa(CO_3)_2$) and major oxides (FeO, MgO, MnO, CaO). Surface and groundwater can be impacted by leachate from these tailings if adequate control measures are not deployed. This poses a major problem, especially when the receiving waters feed a drinking water source or are associated with fragile ecosystems. However, unlike acid mine drainage (AMD), which is widely documented, AD is still poorly studied, although it can have significant impacts on receiving environments.

In this context, the present study aims to evaluate the geochemical behaviour of AlkD-generating Fe-Ti slags. The main scientific objectives of this thesis are as follows: (1) to evaluate the physicochemical characteristics and mineralogy of Fe-Ti slag collected at the storage site of the Rio Tinto Fer et Titane (RTFT) metallurgical plant in Sorel-Tracy; (2) assess the mobility of contaminants present in these slags; and (3) compare their geochemical behavior and evaluate their potential for DA generation.

Six samples of Fe-Ti slag (PH1, PH2, PH3, Pkiln, Oxides UGS and UAE) were sampled at Rio Tinto Iron & Titane's Sorel-Tracy Smelter (Quebec). A physicochemical (particle size, relative density, specific surface area, pulp pH, total sulphur/carbon) and mineralogical characterization by X-ray diffraction (XRD) and scanning energy dispersive electron microscopy (SEM-EDS) of these residues was performed. Single leaching (toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) and synthetic precipitation leaching procedure (SPLP), multiple leaching tests (sequential extraction procedure - PES) and kinetic tests (column and wet cell) were performed to assess the mobility of contaminants in the short and long term. Once the kinetic column testing was completed, the columns were dismantled, and slag samples were collected and recharacterized. Sequential

extractions were performed to assess changes in the mobile fractions of metals. A depletion kinetics (mobilization of elements) of the elements Ca, Mg, Mn, Si, Ni and Cr were then performed to assess the extent of their release during the rinsing cycles, and to compare their behavior.

The results of the physicochemical and mineralogical characterizations showed that the pulp pH of most of the residues was close to neutral (pH between 7 and 9). Only the Pkiln residues (concentrator rejection consisting mainly of plagioclases, spinel and mica - phlogopite) and the oxides of the upgraded titania slag (UGS) had pulp pH that stood out from the others (acidic and alkaline pH of 4.86 and 11, respectively). All tailings contained high Fe and Ti grades, an expected result for metallurgical by-products of hemo-ilmenite ore (low Ti, for SKU oxides). Except for UGS oxides, all residues consisted mainly of oxides/hydroxides (ilmenite - $FeTiO_3$, hematite - Fe_2O_3 and magnetite - Fe_3O_4) and silicates (phlogopite - $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$, albite - $NaAlSi_3O_8$). The UGS oxides, due to their transformation process (generated by pyro-hydrolysis of the acidic liquid resulting from the process of enrichment of the titanium dioxide content by carbochlorination), contained only the minerals chromite ($FeCr_2O_4$) at the beginning, maghemite (γFe_2O_3) and periclase (MgO).

TCLP, SPLP leaching and sequential extractions have shown that Fe-Ti slag is non-hazardous but leachable and can be managed in co-disposition with solid discharges, except for UGS oxides which have a Cr concentration (0.55 mg/L) exceeding the "high risk" criterion of D019. The SPLP assay did not show a significant difference in the identification of the leaching potential of these tailings compared to TCLP. Sequential extractions showed that soluble/exchangeable (F1) and carbonate-associated (F2) fractions were mainly dominated by Ca, Mg and sulphates. In contrast, the reducible fractions (F3) and total extractable metals (F4) were dominated by Fe, Al and sometimes Zn and V.

Kinetic tests in columns and wet cells showed that only the UGS oxide residue is AlkD generating (pH 11) while the others are DNC generating (pH between 7 and 9). In addition, most contaminants (Al, Ca, Mg, S, Cu, V and Zn) found in the leachates from the column tests originate from the soluble/exchangeable fractions and associated with the carbonates of these residues.

Post-test mineralogical characterization revealed a sharp decrease in the percentages of chromite (95% to 2% for UGS oxides and 15% below the detection limit for PH1, respectively), albite (37%

to 18% for PH2 and 32% to 16% for PH3, respectively) and muscovite (19% to 2% for PH1 and 9% to 6% for UAE, respectively) potentially responsible for increasing pH, and consequently, for the generation of AlkD and DNC. In addition, sequential extractions applied to the post-dismantling samples showed a decrease in the concentration of sulphates, Ca and in most cases Mg in the F1 and F2 fractions, which explains the sulphur depletion observed in the samples subjected to column tests. A decrease in Fe and Zn is also observed in the F3 and F4 fractions while an increase in V is observed in these fractions. Depletion kinetics analysis revealed that Mg and Mn exhibit slow and partial depletion, generally retaining more than 96% of their initial content after 7 cycles, reflecting moderate leachability. The Pkiln residue is distinguished by a slightly more pronounced loss, suggesting a faster mobilization of Mg versus other cations in this matrix.

The present project has therefore made it possible to deepen the knowledge related to the mechanisms of contaminant release as well as the generation of AlkD from Fe-Ti metallurgical slag. The identification of the mineral phases responsible for the generation of AlkD, as well as potentially leachable contaminants, is an important scientific contribution. Indeed, the knowledge obtained will help in the choice of the AlkD treatment method on the RTFT site but also in anticipating the geochemical behavior of the slag in the future. Finally, the knowledge and methodological approaches acquired during this study could be applicable to other metallurgical discharges to better determine their behaviour, fate and management.

Keywords: Alkaline drainage; slag; leaching tests; TCLP; SPLP; sequential extraction; geochemistry; mineralogy; wet cell; column test.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE III

REMERCIEMENTS IV

RÉSUMÉ V

ABSTRACT VIII

TABLE DES MATIÈRES XI

LISTE DES TABLEAUX XVI

LISTE DES FIGURES XVIII

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XXIII

LISTE DES ANNEXES XXV

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

1.1 Contexte de l'étude 1

1.2 Problématique 3

1.3 Objectifs et hypothèses 4

1.4 Structure du mémoire 5

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE 6

2.1 Drainage alcalin 6

2.1.1 Sources et caractéristiques 6

2.1.2 Conséquences environnementales 7

2.1.3 Prévention et gestion de la formation du DA 7

2.2 Résidus inorganiques générateurs de DA 8

2.3 Prédiction de la génération de DA des résidus Fe-Ti 11

2.3.1 Techniques de caractérisation minéralogique 11
2.3.2 Minéralogie des résidus Fe-Ti 13
2.3.3 Caractérisation microbiologique 14
2.3.4 Caractérisation environnementale 15
2.3.5 Comportement environnemental des résidus Fe-Ti 27
2.4 Gestion des résidus Fe-Ti générateurs de DA 28
2.4.1 Prétraitement et élimination des résidus alcalin Fe-Ti 28
2.4.2 Utilisation et valorisation des résidus Fe-Ti 30
CHAPITRE 3 MATÉRIEL ET MÉTHODES 32
3.1 Site à l'étude et des protocoles d'échantillonnage 32
3.1.1 Localisation du site à l'étude 32
3.1.2 Étude antérieur réalisée sur les résidus Fe-Ti de Rio Tinto Fer et Titane (RTFT) 33
3.1.3 Résultats de l'étude antérieure réalisée sur les résidus Fe-Ti de Rio Tinto Fer et Titane (RTFT) 33
3.1.4 Échantillonnage des matériaux initiaux 37
3.1.5 Présentation de la méthodologie utilisée 38
3.2 Caractérisation initiale des échantillons 39
3.2.1 Préparation des échantillons 39
3.2.2 Caractérisation physique 40
3.2.3 Caractérisation chimique des matériaux 41
3.2.4 Caractérisation minéralogique 42
3.3 Évaluation des risques environnementaux des scories Fe-Ti 44
3.3.1 Essai TCLP 44
3.3.2 Essai SPLP 47

3.3.3 Extraction séquentielle (PES)....47
3.4 Essais cinétiques....49
3.4.1 Essais en colonnes....49
3.4.2 Essais en cellules humides....52
3.4.3 Analyse chimique des lixiviats des essais cinétiques....53
3.5 Démantèlement des essais cinétiques....54
3.6 Détermination de la cinétique de déplétion....58
3.6.1 Calcul de la charge ponctuelle....58
3.6.2 Calcul de la charge cumulative....58
3.6.3 Calcul de la charge cumulative normalisée et du pourcentage des éléments....58
CHAPITRE 4 RESULTATS ET DISCUSSIONS....60
4.1 Caractérisation initiale des solides....60
4.1.1 Caractérisation physico-chimique....60
4.1.1.1 Paramètres physiques des scories Fe-Ti à l'état d'entreposage....60
4.1.1.2 Mesure du pH de pâte, soufre/carbone et azote ammoniacal des scories Fe-Ti....62
4.1.1.3 Analyses élémentaires....62
4.1.2 Analyses minéralogiques....64
4.1.2.1 Analyses *DRX*....64
4.1.2.2 Analyse au MEB-EDS....66
4.1.3 Caractérisation environnementale....72
4.1.3.1 TCLP....72
4.1.3.2 SPLP....77
4.1.3.3 Procédure d'extraction séquentielle (PES)....80

4.2 Caractérisation des liquides : Analyse des lixiviats des essais cinétiques 85
4.2.1 Essai en colonnes 85
4.2.1.1 Analyses électrochimiques: pH, Eh, conductivité, acidité et alcalinité 85
4.2.1.2 Potentiel de génération des contaminants : Comparaison indicative avec les normes et réglementations applicables à l'effluent final (D019, RQEP et CRES).....89
4.2.2 Essai en cellules humides.....96
4.3 Caractérisation des solides post-démantèlement.....99
4.3.1 Caractérisation physico-chimique.....99
4.3.2 pH de pâte et soufre/carbone total des échantillons Fe-Ti post-démantèlement..100
4.3.3 Analyses élémentaires.....101
4.3.4 Analyses minéralogiques.....103
4.3.4.1 Analyse au DRX.....103
4.3.4.2 Analyse au MEB-EDS 105
4.3.4 Caractérisation environnementale : Extraction séquentielle des échantillons de scories Fe-Ti post-démantèlement 109
4.4 Cinétique de déplétion des éléments associées aux minéraux alcalins et des métaux .112
4.3.1 Charges cumulatives des éléments issus des essais en colonnes 112
4.3.2 Évolution du pourcentage des éléments dans les résidus Fe-Ti.....117
4.5 Discussion générale.....121
4.3.1 Caractérisation des rejets.....121
4.3.2 Enjeux environnementaux liés aux résidus 122
4.3.3 Comparaison entre les études - rapport de service URSTM 2013 et ce mémoire 2023 123
CHAPITRE 5 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS 125

RÉFÉRENCES 128

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1: Comparaison des propriétés environnementales et physico-chimiques de résidus Fe-Ti 10

Tableau 2.2 : Essais de lixiviation simple (FLT, TCLP et SPLP) et multiple (PES)..... 22

Tableau 2.3 : Quelques exemples d'essais de lixiviation simple, multiple et en colonne utilisés sur les résidus Fe-Ti 23

Tableau 3.1 : Synthèse des résultats obtenus lors de la première étude des résidus Fe-Ti de 2010 (PU, 2013) 36

Tableau 3.2 : Inventaire et caractéristiques des échantillons des scories Fe-Ti reçus de Rio Tinto Fer et titane..... 37

Tableau 3.3 : Ensemble des techniques de caractérisation des échantillons solides initiaux et finaux 45

Tableau 3.4 : Analyse chimiques des échantillons liquides des essais environnementaux et cinétiques..... 46

Tableau 3.5 : PES utilisée dans cette étude (méthode Tessier modifié par l'URSTM) 49

Tableau 4.1 : Paramètres physique des échantillons de scories Fe-Ti à l'état d'entreposage..... 61

Tableau 4.2 : Résultats pH de la pâte, analyse S/C et mesure de l'azote ammoniacal de tous les échantillons..... 62

Tableau 4.3 : Résultats de l'analyse chimique des échantillons de scories Fe-Ti à l'état d'entreposage 63

Tableau 4.4 : Résultats de la caractérisation minéralogique semi-quantitative par DRX de tous les échantillons..... 65

Tableau 4.5 : Paramètres physicochimiques et concentrations en anions des lixiviats de TCLP . 75

Tableau 4.6: Concentrations des principaux métaux dans les lixiviats collectés après les tests TCLP par rapport aux normes en vigueur..... 76

Tableau 4.7 : Paramètres physicochimiques et concentrations en anions des lixiviats de SPLP.. 78

Tableau 4.8 : Concentrations des principaux métaux dans les lixiviats collectés après le test SPLP par rapport aux normes en vigueur 79

Tableau 4.9 : Résultats paramètres géochimique des lixiviats des essais en colonnes 88

Tableau 4.10 : Résumé de la qualité des lixiviats obtenues pour toutes colonnes des scories Fe-Ti 95

Tableau 4.11 : Résultats paramètres géochimique des lixiviats des essais en cellules 98

Tableau 4.12 : Résultats de la caractérisation physico-chimique des scories Fe-Ti post démantèlement 100

Tableau 4.13 : Résultats pH de la pâte et de l'analyse S/C total de tous les échantillons..... 101

Tableau 4.14: Résultats de la composition chimique des échantillons de scories d'acier Fe-Ti post-démantèlement 102

Tableau 4.15 : Résultats de la caractérisation minéralogique semi-quantitative par DRX des échantillons de scories Fe-Ti post-démantèlement 104

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Schéma récapitulatif du contexte et de la problématique de l'étude 4

Figure 2.1 : Schéma et photo résumant les essais en mini-cellules d'altération et photo d'un montage de mini-cellules d'altération en laboratoire (tirés de Michaud, 2016)..... 19

Figure 2.2 : Schéma explicatif et photo en laboratoire d'une cellule humide pour des stériles (tirés de Michaud, 2016)..... 20

Figure 2.3 : Schéma et photo en laboratoire d'un essai en colonne (tirés de Michaud, 2016) 21

Figure 3.1 : Image de la zone de stockage des résidus (parc P-84), usine de Rio Tinto Fer et Titane de Sorel-Tracy 32

Figure 3.2 : Photos des chaudières d'échantillons de scories Fe-Ti reçus (A-PH1, B-PH2, C-PH3, D-Oxydes UGS, E-Pkiln et F-UAE) 38

Figure 3.3 : Étapes méthodologiques du présent projet 39

Figure 3.4 : Schéma de préparation des échantillons de scories Fe-Ti initiaux 40

Figure 3.5 : Photos de quelques dispositifs utilisés lors des essais TCLP et SPLP : a- agitateur rotatif à vitesse variable et b- appareil de filtration avec membrane de 0,45 µm 47

Figure 3.6 : Photos de quelques étapes du PES : a- bain marie étape 4; b- agitation des échantillons liquides étapes 1 et 2; c- étiquetage des flacons à chaque étape du PES 48

Figure 3.7 : Photo du géotextile à la base des colonnes..... 50

Figure 3.8 : Photos récapitulative de la préparation des matériaux d'amendements (gravier et silice) des scories Fe-Ti : a- tamisage du gravier (< 415 µm); b et c- lavage et séchage (60°C à l'étuve) du gravier et de la silice; d- mélange du gravier et de la silice avec les échantillons de scories Fe-Ti 51

Figure 3.9 : Photo des colonnes en laboratoire après addition des couches de gravier et de silice52

Figure 3.10 : Configuration schématique de la cellule humide (Michaud, 2016)..... 53

Figure 3.11 : Photo des cellules humides des 4 échantillons scories d'acier Fe-Ti (PH2, PH3, Oxydes UGS et UAE) 53

Figure 3.12: Représentation schématique des essais cinétiques et des analyses chimiques des lixiviats 54

Figure 3.13: Photos des différentes tranches de démantèlement 55

Figure 3.14 : Photo de l'échantillon Pkiln après démantèlement de la colonne 56

Figure 3.15 : Photo des résidus de oxydes UGS après démantèlement de la colonne 56

Figure 3.16 : Schéma de préparation des échantillons de scories Fe-Ti post-démantèlement 57

Figure 4.1 : Distribution granulométrique des échantillons de scories Fe-Ti à l'état d'entreposage 61

Figure 4.2 : Diagramme de type radar de l'analyse chimique des échantillons de scories Fe-Ti à l'état d'entreposage 64

Figure 4.3 : Diagramme de type radar de la caractérisation minéralogique semi-quantitative par DRX de tous les résidus Fe-Ti à l'état d'entreposage 66

Figure 4.4 : Images électroniques de la section polie des résidus PH1; a, b et c images MEB-BSE; d- image MEB-EDS 67

Figure 4.5 : Images électroniques de la section polie des résidus PH2; e, g et h images MEB-BSE; f- image MEB-EDS 68

Figure 4.6 : Images électroniques de la section polie des résidus PH3; i et k images MEB-BSE; j- image MEB-EDS 69

Figure 4.7 : Images électroniques de la section polie des résidus Pkiln; l, n et o images MEB-BSE; m- image MEB-EDS 70

Figure 4.8 : Images électroniques de la section polie des résidus oxydes UGS : p, r et s images MEB-BSE; q- image MEB-EDS 71

Figure 4.9 : Images électroniques de la section polie des résidus UAE; t et v images MEB-BSE; u- image MEB-EDS 72

Figure 4.10 : Répartition des métaux dans les fractions de la PES initiale : solubles/échangeable; associées aux carbonates; oxydes/hydroxydes et métaux totaux extractibles 81

Figure 4.11 : Répartition des éléments chimiques associés aux minéraux alcalins dans les fractions de PES initiale : solubles/échangeable; associées aux carbonates; oxydes/hydroxydes et métaux totaux extractibles 83

Figure 4.13 : Évolution des concentrations en quelques éléments associés aux minéraux alcalins dans les rinçages des colonnes 90

Figure 4.14 : Évolution des concentrations en soufre et en métaux des rinçages des colonnes ... 91

Figure 4.15 : Évolution des concentrations en métaux des rinçages des colonnes (suite) 92

Figure 4.16 : Évolution des anions des lixiviats obtenus des rinçages des colonnes de scories Fe-Ti 93

Figure 4.17 : Évolution des paramètres géochimiques des rinçages des cellules humides de PH2, PH3, Oxydes UGS et UAE 97

Figure 4.18 : Distribution granulométrique des échantillons de scories Fe-Ti post-démantèlement 99

Figure 4.19 : Diagramme de type radar de la caractérisation minéralogique semi-quantitative par DRX de tous les résidus Fe-Ti post démantèlement 105

Figure 4.20 : Images électroniques de la section polie des résidus PH1 post démantèlement : a et c images MEB-BSE; b- image MEB-EDS 107

Figure 4.21 : Images électroniques BSE de la section polie des résidus PH2 post démantèlement 107

Figure 4.22 : Images électroniques BSE de la section polie des résidus PH3 post démantèlement 108

Figure 4.23 : Images électroniques de la section polie des résidus Pkiln post démantèlement : h et i-images MEB-BSE; j- image MEB-EDS 108

Figure 4.24 : Images électroniques BSE de la section polie des résidus oxydes UGS post démantèlement 109

Figure 4.25 : Images électroniques de la section polie des résidus UAE post-démantèlement : m-image MEB-BSE; n- image MEB-EDS 109

Figure 4.26: Répartition des métaux dans les fractions de PES post-démantèlement : solubles/échangeable; associées aux carbonates; oxydes/hydroxydes et métaux totaux extractibles 110

Figure 4.27 : Répartition des éléments chimiques associés au minéraux alcalins dans les fractions de PES post-démantèlement : solubles/échangeable; associées aux carbonates; oxydes/hydroxydes et métaux totaux extractibles 111

Figure 4.28 : Évolution de la charge cumulée normalisée du Ca durant l'essai en colonne réalisés sur le matériau Fe-Ti 113

Figure 4.29 : Évolution de la charge cumulée normalisée du Mg durant l'essai en colonne réalisés sur le matériau Fe-Ti 114

Figure 4.30 : Évolution de la charge cumulée normalisée du Mn durant l'essai en colonne réalisés sur le matériau Fe-Ti 114

Figure 4.31 : Évolution de la charge cumulée normalisée du Si durant l'essai en colonne réalisés sur le matériau Fe-Ti 115

Figure 4.32 : Évolution de la charge cumulée normalisée du Ni durant l'essai en colonne réalisés sur le matériau Fe-Ti 115

Figure 4.33 : Évolution de la charge cumulée normalisée du Cr durant l'essai en colonne réalisés sur le matériau Fe-Ti 116

Figure 4.34 : Graphique représentant le pourcentage de Ca restant dans les résidus Fe-Ti issus des essais en colonnes 117

Figure 4.35 : Graphique représentant le pourcentage de Mg restant dans les résidus Fe-Ti issus des essais en colonnes 118

Figure 4.36 : Graphique représentant le pourcentage de Mn restant dans les résidus Fe-Ti issus des essais en colonnes 119

Figure 4.37 : Graphique représentant le pourcentage de Si restant dans les résidus Fe-Ti issus des essais en colonnes..... 119

Figure 4.38 : Graphique représentant le pourcentage de Ni restant dans les résidus Fe-Ti issus des essais en colonnes..... 120

Figure 4.39 : Graphique représentant le pourcentage de Cr restant dans les résidus Fe-Ti issus des essais en colonnes..... 120

Figure 5.1 : Photos du démantèlement de la colonne d'Oxydes UGS 138

Figure 5.2 : Photos du démantèlement a- matériau PH2 et b- matériau PH3 138

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AMD	Acid mine drainage
AlkD	Alkalin drainage
ASTM	American society for testing and materials
CE	Conductivité électrique
CEAEQ	Centre d'expertise d'analyse environnementale du Québec
D019	Directive 019
DA	Drainage alcalin
DMA	Drainage minier acide
DNC	Drainage neutre contaminé
DRX	Diffractométrie de rayons X
DL	Detection limit
EC	Electrical conductivity
Eh	Potentiel d'oxydoréduction
EMPA	Electron Probe Micro-Analysis
FLT	Field Leach test
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
Gs	Specific Gravity
ICP-AES	Spectrométrie d'émission atomique au plasma à couplage inductif
MEB	Microscopique électronique à balayage
MELCC	Ministère de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques
PES	Procédure d'extraction séquentielle
REMMMD	Règlement sur les effluents des mines de métaux et des mines de diamants

USGS	United States Geological Survey
US EPA	United States Environmental Protection Agency
PES	Procédure d'extraction séquentielle
SPLP	Synthetic Precipitation Leaching Procedure
TC	Total Carbon
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
TS	Total Sulfide

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A Résultats de la DRX des scories Fe-Ti initiaux et finaux 138

ANNEXE B Resultats des extractions TCLP et SPLP et Whole Rock 146

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte de l'étude

L'exploitation des ressources minérales est un processus complexe comprenant plusieurs étapes. Elle commence par l'extraction du minerai brut, suivie de son traitement pour en extraire les éléments d'intérêt, et se termine par la gestion des résidus générés. L'extraction minière et l'extraction métallurgique constituent deux grandes phases jouant chacune un rôle fondamental dans la chaîne de production mondiale des métaux (Brussière et al., 2020). Une fois le minerai contenant les métaux d'intérêt extrait du site, il est acheminé vers une usine de traitement pour enrichissement du minerai. Ce traitement implique des procédés mécaniques et physico-chimiques visant à concentrer la teneur en métaux d'intérêt avant son envoi en fonderie. Ce processus génère une grande quantité de matériaux stériles rejetée après séparation (Worldsteel, 2011). Ces résidus sont généralement stockés dans des parcs à résidus pour limiter leur impact environnemental (Worldsteel, 2011). Une fois le concentré de minerai obtenu, il est transformé en métal pur par des procédés métallurgiques. Ces procédés génèrent divers sous-produits, notamment des scories d'acier, des poussières métallurgiques et des effluents qui nécessitent une gestion appropriée pour minimiser leur impact environnemental.

Les résidus miniers et métallurgiques peuvent engendrer des effets néfastes sur les écosystèmes situés à proximité et en aval des aires d'accumulation (Hicham, 2020). Au Québec, les eaux de drainage issues des résidus miniers et métallurgiques sont assujetties à des normes et directives environnementales D019 et REMMMD de plus en plus strictes en matière de pH, de concentrations en contaminants et de toxicité (MJC, 2002; MRNF, 2025). Le type d'activité minière ou métallurgique, la nature du minerai, les conditions d'entreposage, les conditions climatiques et les processus métallurgiques et hydrogéochimiques conditionnent la composition des eaux de drainage (Gomes et al., 2018). Le drainage minier (DM) est souvent classé selon le pH tout en considérant la charge des contaminants. Le drainage minier acide (DMA), considéré comme un problème environnemental majeur à l'échelle mondiale, se produit lorsque des minéraux sulfurés, tels que la pyrite, entrent en contact avec l'eau et l'air. Il se caractérise par un pH acide (inférieur ou égale à 6,5) et des concentrations élevées en métaux dissous et en sulfates, dont les solubilités sont généralement plus élevées à faible pH (Nordstrom et al., 2015). La génération du DMA est souvent conditionnée par la disponibilité des minéraux neutralisants qui peuvent atténuer ou ralentir sa

génération. Toutefois, l'insuffisance des minéraux neutralisants l'acidité, le DMA complique les mesures de traitement et restauration (Roy, 2023).

Le drainage neutre contaminé (DNC) survient lorsque l'eau de drainage contient des concentrations élevées de contaminants dissous (p. ex. : métaux, métalloïdes, sulfates) tout en maintenant un pH proche de la neutralité (entre 6,5 et 9) (Johnson & Hallberg, 2005; Nordstrom et al., 2015). Il peut être causé par l'oxydation des minéraux non sulfurés ou sulfurés non générateurs d'acidité, l'oxydation des sulfures acidogènes en présence des quantités suffisantes de minéraux neutralisants ou encore résulter de mesures de restauration du DMA (Nordstrom et al., 2015). Tout comme le DMA, il représente un risque environnemental en raison de la libération des contaminants toxiques dans les écosystèmes aquatiques (Jouini et al., 2021; Nordstrom et al., 2015).

Le drainage alcalin (DA) se produit lorsque l'eau de drainage présente sur le site a un pH élevé (supérieur à 9.5) en raison de la présence de minéraux alcalins tels que les carbonates, les silicates et les hydroxydes (Gomes et al., 2016; Moyo et al., 2023). Bien qu'il puisse favoriser la précipitation de certains métaux (i.e. Fe III à un pH de 10 , le Ni - Zn à un pH de 8,5 – 9,5), il peut également poser des problèmes environnementaux si des éléments toxiques, comme par exemple l'arsenic, restent sous une forme soluble (Singh et al., 2021). Le DA constitue une problématique environnementale, exacerbée par l'augmentation des volumes de résidus industriels et miniers une alcalinité élevée (Moyo et al., 2023). Ceux-ci sont généralement issus des procédés tels que la combustion de charbon, la production de chaux, le traitement du minerai de chrome, l'extraction d'alumine et la fabrication de fer et d'acier (Gomes et al., 2018). Le comportement géochimique des résidus alcalins provenant de l'exploitation minière et de l'industrie métallurgique est un sujet qui demeure à ce jour peu discuté dans la littérature scientifique (Gomes et al., 2016; Riley & Mayes, 2015). Les processus géochimiques menant à la génération de DA sont néanmoins expliqués en détails dans le chapitre 2.

Face aux enjeux associés au drainage minier contaminé, différentes approches ont été développées pour encadrer le stockage et la valorisation des résidus, tout en minimisant les risques de contamination. L'aménagement de parcs à résidus et de haldes à stériles de façon à contrôler les mécanismes de génération de drainage contaminé et la valorisation des résidus alcalins chez d'autres industries (cimenterie, construction, etc.) sont des pratiques couramment mises en place pour limiter les risques de contamination des sols et des eaux. Toutefois, ces mesures n'éliminent

pas totalement la formation du drainage contaminé. Dans ce contexte, une caractérisation approfondie des résidus et stériles est requis afin d'évaluer leur potentiel de contamination et d'identifier les approches de contrôle les plus adaptées. L'évaluation des caractérisations physico-chimiques et minéralogiques et la réalisation d'essais cinétiques permettent d'évaluer la propension des rejets miniers à engendrer du drainage contaminé (Hicham, 2020). En effet, la caractérisation physico-chimique d'un matériau renseigne sur son homogénéité ainsi que sa composition élémentaire (Lord, 2021). De plus, une connaissance des informations minéralogiques obtenue au moyen de plusieurs types de techniques (i.e. diffraction des rayons X, microscope électronique à balayage en dispersion d'énergie), permet l'identification des éléments potentiellement problématiques et leurs phases porteuses (Bouzahzah et al., 2014). Elle permet également une meilleure compréhension des résultats de tous les essais de prédictions statiques, cinétiques et d'extractions auxquels seront soumis les échantillons (Cassista, 2015). Les essais cinétiques, notamment les tests en colonnes, les cellules humides et les minicellules, informent sur le comportement environnemental des matériaux au fil du temps (Lord, 2021). En complément, les essais d'extraction (Toxicity characteristic leaching procedure, synthetic leaching precipitation procedure, CTEU-9 et field leach test) permettent d'évaluer la mobilité de certains constituants dans les conditions standardisées auxquelles on soumet les échantillons.

1.2 Problématique

Le complexe métallurgique de Rio Tinto Fer et Titane (RTFT), principal producteur de scories Fe-Ti au Québec, a enregistré des valeurs de pH élevées (supérieures à 9) dans les eaux de drainage associées à ses résidus. Cette alcalinité pourrait être attribuée à la composition minéralogique des scories Fe-Ti et à leur réactivité chimique en milieu aqueux, favorisant la formation du DA. Le mécanisme responsable des pH élevés demeure néanmoins à ce jour peu documenté. Il est donc crucial d'identifier les processus géochimiques responsables de ce phénomène afin de mieux évaluer les impacts potentiels des eaux de drainage sur la qualité des eaux réceptrices. Cette évaluation doit être réalisée en tenant compte des normes environnementales en vigueur au Québec, notamment celles du règlement sur la qualité de l'eau potable (RQEP) et des critères établis par le ministère de l'environnement, de la lutte contre les changements climatiques (MELCC) pour la protection des écosystèmes aquatiques. Elle doit également tenir compte du règlement sur les effluents des mines de métaux et des mines de diamants au Canada (REMMMD) et des exigences de la Directive 019 sur l'industrie minière (D019) (MJC, 2002; MRNF, 2025). Ces derniers fixent

des seuils limites pour les rejets industriels, en particulier en ce qui concerne le pH, les métaux dissous et les contaminants susceptibles d'altérer la qualité des eaux réceptrices. Une meilleure compréhension des interactions entre ces scories et les eaux environnantes permettra de développer des stratégies de gestion et d'atténuation visant à limiter les impacts environnementaux et à assurer la conformité des rejets aux exigences québécoises. La figure 1.1 illustre, de façon conceptuelle, les principales composantes de la problématique abordée dans ce mémoire.

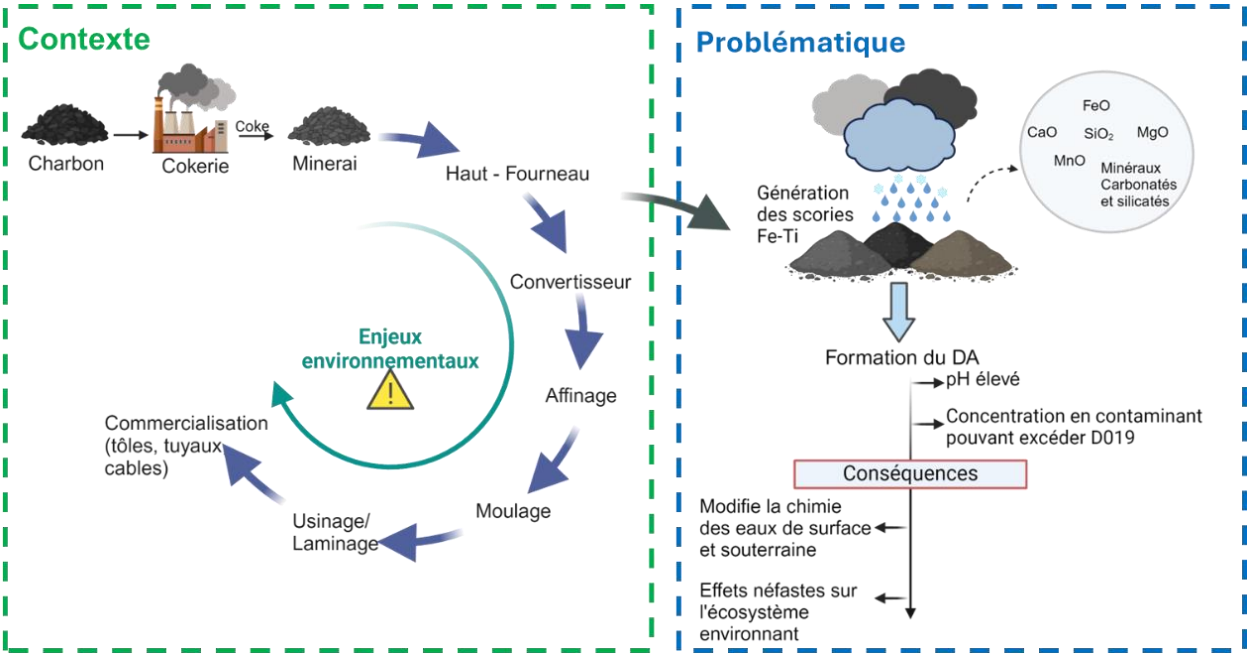


Figure 1.1 : Schéma récapitulatif du contexte et de la problématique de l'étude

1.3 Objectifs et hypothèses

L'objectif général de ce projet est d'évaluer le potentiel de génération de DA ainsi que le comportement géochimique des scories Fe-Ti du site de RTFT. Les objectifs spécifiques (OS) du projet et les hypothèses (H) associées sont les suivants :

- OS1 : Déterminer les paramètres physico-chimiques et la minéralogie des scories Fe-Ti
    - H1 : Les scories Fe-Ti sont majoritairement composées de minéraux alcalins
- OS2 : Évaluer les paramètres qui dictent la mobilité des contaminants présents dans les scories
    - H2 : La disponibilité et la libération des contaminants issus des scories Fe-Ti sont influencées par la taille des grains ainsi que la composition chimique et minéralogique

    - H3 : Les scories Fe-Ti contiennent une forte proportion de phases amorphes pouvant contribuer à immobiliser les métaux et métalloïdes
- OS3 : Évaluer la génération potentielle du drainage alcalin (DA) issus des scories Fe-Ti
    - H4 : tous les scories Fe-Ti sont génératrices de (DA)

1.4 Structure du mémoire

Ce mémoire est composé de 5 chapitres. Le chapitre 2 présente une revue de littérature sur le DA, les rejets inorganiques pouvant le générer ainsi que les techniques utilisées dans sa prédiction. Le chapitre 3 décrit l'approche méthodologique employée dans ce projet de recherche. Il s'agit principalement des caractérisations physicochimique et minéralogique des différents échantillons de scories Fe-Ti. À cela s'ajoute une caractérisation environnementale débutant avec des essais type PES (Procédure d'extraction séquentielle), des essais de lixiviation statique (TCLP et le SPLP), ainsi que des essais cinétiques notamment les tests en colonnes et en cellules humides. Le chapitre 4 présente les résultats des caractérisations physicochimique, minéralogique et environnementale des résidus, après les essais de lixiviation. Les résultats permettent de proposer une conclusion générale accompagnée de recommandations (chapitre 5).

CHAPITRE 2 Revue de littérature

2.1 Drainage alcalin

Le DA est une problématique émergente qui se caractérise par une augmentation du pH des eaux de drainage (pH 9-13) ainsi que des concentrations de contaminants excédants les normes environnementales en vigueur (Gomes et al., 2016; Mayes et al., 2008). Ces eaux de drainage sont des sources potentielles de contamination des eaux souterraines et de surface. Dans la présente étude, le site d'empilement des résidus de scories Fe-Ti présentent un risque de génération de DA. La section suivante présentera la source, les caractéristiques et les conséquences environnementales liés au DA.

2.1.1 Sources et caractéristiques

Le DA se produit naturellement dans des zones où les résidus entreposés contiennent des proportions élevées de minéraux alcalins. Ces minéraux sont notamment les silicates de Ca et de Mg, les aluminosilicates, les carbonates et les oxydes (Gomes et al., 2016; Moyo et al., 2023). Lorsque ces minéraux sont en contact avec de l'eau, ils peuvent se dissoudre et générer un lixiviat qui peut être basique. L'hydrolyse du CaO libre dans les scories en portlandite [$Ca(OH)_2$] et la dissociation ultérieure en solution produisaient l'ion hydroxyle (OH^-) qui augmentait le pH de la solution (équation 2.1) (Mayes et al., 2008). Similairement, les produits d'altérations des silicates de calcium tels que la rankinite ($Ca_3Si_2O_7$), la larnite (Ca_2SiO_4), l'akermanite (Ca_2MgSiO_7) peuvent également fournir une source d'alcalinité des hydroxydes (équations 2.2 à 2.4) (Piatak et al., 2015; Hobson et al., 2018).

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^- \quad (2.1)$$

$$Ca_2SiO_4 + 4H_2O \rightarrow 2Ca^{2+} + H_4SiO_4 + 4OH^- \quad (2.2)$$

$$Ca_2MgSi_2O_7 + 7H_2O \rightarrow 2Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2H_4SiO_4 + 6OH^- \quad (2.3)$$

$$Ca_3Si_2O_7 + 7H_2O \rightarrow 3Ca^{2+} + 2H_4SiO_4 + 6OH^- \quad (2.4)$$

L'hydratation des minéraux alcalins peut aussi entrainer la libération des contaminants ayant des concentrations en métaux et metalloïdes supérieures aux critères environnementaux (Bassolé, 2016). Dans le DMA, le sulfate est le principal anion tandis que le fer, le manganèse et l'aluminium sont les principaux cations. En revanche dans le DA, le sulfate et le bicarbonate y sont les

principaux anions, et les concentrations de Ca, de Mg, de Si et de Na sont généralement élevées par rapport au Fe et à l'Al en raison du pH basique (Lottermoser, 2003).

2.1.2 Conséquences environnementales

Le DA résultant des sites d'entreposage et de la réutilisation des résidus alcalins (ex. comme matériau de construction) peut avoir de sérieuses répercussions sur l'écosystème environnant (Gomez et al., 2016). L'appauvrissement en oxygène des lixiviats alcalins (riche en calcium) provoquent une absorption vigoureuse de CO_2 dans ces eaux, ce qui entrainent des taux extrêmement rapides de précipitations minérales (principalement de la calcite) (Gomes et al., 2016). Ces précipités formés peuvent asphyxier les habitats benthiques et réduire la pénétration de la lumière, ce qui peut obstruer les substrats et nuire aux organismes filtreurs (Hull et al., 2014). De plus, la biodisponibilité accrue de certains éléments métalliques, en particulier ceux qui forment des oxyanions (i.e. l'aluminate, l'arséniate, le chromate et le vanadate) et l'augmentation du pH peuvent constituer une toxicité sévère pour les organismes aquatiques à concentrations élevées (Hull et al., 2014). Considérant les différents impacts environnementaux qui surviennent lors de la formation de ces eaux alcalines, les compagnies minières et métallurgiques ont mise en place des pratiques afin de prévenir la formation du DA.

2.1.3 Prévention et gestion de la formation du DA

La prévention et la gestion des eaux alcalins visent à utiliser certaines techniques de traitement pour pouvoir contrôler le pH de ces eaux et d'éviter les impacts négatifs sur l'environnement. De ce fait, ces techniques comprennent des traitements actifs et d'autres passifs (Gomes et al., 2018). Parmi les méthodes de traitement actif, il y a la neutralisation directe avec des acides inorganiques raffinés (généralement H_2SO_4), la carbonatation directe par aération avec du CO_2 et le dosage par ajout d'un sel de calcium ($CaCl_2$) (Gomes et al., 2018). La neutralisation à l'acide s'avère être très efficace pour le contrôle du pH mais reste un risque en termes de santé et sécurité en ce qui concerne sa manipulation (Mayes et al., 2008). Le dosage au CO_2 quant à lui, est spécialement utilisé pour le traitement à court terme (eaux usées alcalines associées à la construction). La neutralisation par ajout de sel de calcium est utilisée afin d'éliminer l'excès d'alcalinité créé par le carbonate de sodium (Na_2CO_3) favorisant ainsi la précipitation du $CaCO_3$ (Gomes et al., 2018). En ce qui concerne le traitement passif, les cascades gravitaires (amélioration de la dissolution du CO_2 provoquée par l'écoulement de l'eau) et les zones humides (production du CO_2 par la respiration

microbienne et organismes végétaux plus la dissolution du CO_2 atmosphérique) ont récemment été adoptées comme alternatives à la neutralisation du pH des lixiviats alcalins (Guo et al., 2018; Zhang et al., 2022)

Cependant, l'utilisation de ces différentes techniques ne garantis pas toujours un traitement efficace. Les lixiviats issus des rejets alcalins n'ont généralement pas la même composition chimique. Ceci est due aux diverses origines et à la composition minéralogique variée de ces matériaux alcalins (Moyo et al., 2023).

2.2 Résidus inorganiques générateurs de DA

Les résidus inorganiques générateurs du DA sont des rejets issus de divers processus industriels tels que la production de chaux, les processus métallurgique et sidérurgique ou encore les procédés d'extraction et de traitement de certains minerais (alumine, chrome).

Poussière des fours à ciment (CKD : Cement Kiln Dust)

Le matériau CKD est un sous-produit de la fabrication du ciment. Celui-ci est une poussière de particules à grains fins collectée par des séparateurs électrostatiques lors de la production de clinker à haute température (Siddique, 2008). Au cours de leur génération, une partie de cette poussière s'échappe dans l'air et l'autre est collectée dans une chambre et transportée vers les sites d'élimination (Oduola, 2018). Leur composition chimique est similaire à celle des matières premières utilisées dans les fours d'alimentation pour fabriquer du ciment Portland ordinaire en termes de carbonate de calcium et d'oxydes de silice (Al-Bakri et al., 2022).

Four à chaux (LKD : Lime Kiln Dust)

La poussière de four à chaux (LKD) est le sous-produit de la production de chaux rapide (Quick Lime) (Latif et al., 2015). Cette chaux de couleur blanchâtre et de texture granuleuse, est un produit communément utilisé comme matériau dans la purification de l'acier, la fabrication de carbure de calcium, le traitement des effluents des eaux usées et bien d'autres encore (Latif et al., 2015). Lors de la production, la poussière est collectée via des systèmes de contrôle de la contamination atmosphérique similaire à ceux utilisés pour les poussières des fours à ciments. Les propriétés chimiques du sous-produit LKD dépendent du type de chaux fabriquée (Arulrajah et al., 2017).

Cendres volantes

Les cendres volantes dites classiques sont un sous-produit provenant de la combustion du charbon dans les centrales électriques au charbon (Meys, 2020). Elles sont constituées de fines particules contenant un mélange de minéraux tels que des argiles, du quartz, des oxydes de fer, du verre aluminosilicate. Les oxydes de silicium, d'aluminium et de fer représentent 75 à 85% de leur composition et la teneur en chaux est généralement inférieure à 10 %, mais plus élevée dans les cendres calcaires (>10 %) (Gomes et al., 2016). Ce mélange est formé par la fusion de matières minérales à des températures de combustion élevées et du carbone non brûlé restant après le processus de combustion (Deonarine et al., 2015). On les appelle cendres volantes car elles sont transportées de la chambre de combustion par les gaz d'échappement. Elles peuvent être siliceuses ou calciques dépendant du type de charbon (Gomes et al., 2016).

Résidus de bauxite (boue rouge)

La boue rouge est le sous-produit généré lors du processus de raffinage de la bauxite en vue de la production de l'alumine (Al_2O_3). Le procédé Bayer est le procédé le plus économique par lequel la bauxite est digéré avec une solution d'hydroxyde de sodium (soude caustique) à une température élevée (Silveira et al., 2021). Le NaOH dissout alors l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) en le convertissant en aluminate de sodium ($AlNaO_2$). Les autres composants de la bauxite exceptée la silice (présente dans la kaolinite), ne se dissolvent pas dans la solution caustique chaude (NaOH), ce qui permet de séparer l'aluminate de sodium dissous du résidu de boue rouge insoluble (Snars et al, 2009). La composition minéralogique des résidus de bauxite dépend de la provenance de la bauxite et des méthodes de traitement (Olga et al., 2020).

Résidus de désulfurations des gaz de combustion

Les matériaux issus de la désulfuration des gaz de combustion (DGC) sont des résidus solides générés lors du traitement des gaz d'échappement des centrales électriques alimentées au charbon afin de réduire les émissions de dioxyde de soufre (SO_2) dans l'atmosphère (Butalia et al., 2017). Il s'agit de grandes quantités composées de gypse ($CaSO_4.H_2O$), de sulfite de calcium ($CaSO_3$), de cendres volantes et de chaux ou de calcaire n'ayant pas réagi (Cheremisinoff, 2012). Leur nature physique est très variable : selon le procédé de traitement utilisé, ils peuvent se présenter sous forme de boue humide et thixotrope ou bien sous forme d'un matériau sec et pulvérulent (Cheremisinoff, 2012).

Tableau 2.1: Comparaison des propriétés environnementales et physico-chimiques de résidus Fe-Ti

Matériau	**Origine**	**Composition typique**	**Métaux traces présents**	**Propriétés environnementales**	**Valorisation récente**	**Références**
Poussières de fours à ciment	Production de clinker	CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, K_2O, Na_2O, SO_3	Pb, Cr, Ni, Zn, Cu	Alcalinité élevée, présence de métaux potentiellement lixiviables	Additifs cimentaires, liants alternatifs, géopolymères	(Al-Bakri et al., 2022; Informatics Journals, 2025; EPA, 2021)
Four à chaux (résidus)	Calcination du calcaire	CaO (>60 %), traces de MgO, SiO_2	Cr, Cu, Pb (faibles quantités)	pH > 12, faible mobilité des métaux en conditions naturelles	Amendement calcaire, neutralisation d'effluents, stabilisation routière	(Arulrajah et al., 2017; EMA Canada, 2022)
Cendres volantes (fly ash)	Combustion du charbon	SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, Na_2O, fines amorphes	As, Be, B, Cd, Cr(VI), Co, Cu, Hg, Mn, Mo, Pb, Se, Sr, Tl, V, Zn	Risques liés aux métaux traces et à la dispersion atmosphérique	Béton, géopolymères, stabilisation de sols, extraction de REE	(Gomes et al., 2016; Meys, 2020; Gaurav et al., 2023)
Boues rouges (red mud)	Procédé Bayer (alumine)	Fe_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, NaOH	As, Cd, Cr, Ni, Pb, V, Zn, Ga, Sc, Zr, terres rares (REEs)	Très alcalines (pH > 11,5), toxicité potentielle si non stabilisées	Ciments, briques, récupération REEs, stabilisation minérale	(Vuković et al., 2024; Olga et al., 2020)
Résidus FGD (gypse désulfuré)	Désulfuration des gaz de combustion (SO_2)	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$	Zn, Cr, Mn, Ni, Pb, Cd, Hg, Cu	Faible toxicité, mais mobilisation sous conditions acides	Amendement agricole, fabrication de panneaux de plâtre, traitement des sols salins	(EPA, 2023; Sci. Total Environ, 2022)
Scories d'acier (LD/EAF)	Four à arc électrique / convertisseur	CaO, SiO_2, FeO, MgO, MnO, Al_2O_3	Cr, Ni, Zn, Sb, Cu, Mn, Mo, Ag, Tl, Sn, V	Métaux présents sous forme oxydée, mobilité variable	Granulats pour béton, géopolymères, séquestration du CO_2 (>24 g/100 g)	(Guo et al., 2018; Ozkok, 2015; MDPI, 2024)

Scories d'aciers

Les scories d'acier sont des sous-produits des industries sidérurgique, générées à la suite de l'interaction d'agents fluxant (c'est-à-dire chaux, calcaire et dolomite) et d'impuretés (ex. Al, Si et P) dans la fonte brute et la ferraille d'acier qui sont raffinées pour produire de l'acier (Ozkok, 2015). De manière général, le Fe fondu provenant du haut fourneau et de la ferraille d'acier sont combinés avec des alliages pour produire un type ou une qualité d'acier particulier (Piatak et al., 2015). Les scories doivent leur nom au processus par lequel elles sont générés: foyer ouvert, four à oxygène basique (BOF), four à arc électrique (EAF) et four a poche (LF) (Thomas et al., 2019). Ils ont des compositions très variables et cela même pour la même usine et le même four. Cela s'observe avec les scories EAF et BOF où leur principale différence réside dans les teneurs plus élevées en oxydes de Fe et d'Al (Guo et al., 2018; Ozkok, 2015). Ils sont cristallins et présentent une excellente résistance au dérapage, une robustesse et une densité apparente élevée (Guo et al., 2018).

En résumé, il a été constaté que plusieurs résidus inorganiques peuvent être à l'origine du DA, bien que leurs compositions chimiques et minéralogique soient partiellement différente. Pour la suite de ce travail, nous nous attarderons sur les résidus Fe-Ti qui sont entre autres des rejets ayant pour provenance la bauxite, les scories d'acier et les cendres de charbon, tous contenant des concentrations significatives de fer et de titane.

2.3 Prédiction de la génération de DA des résidus Fe-Ti

La prédiction de la génération du drainage minier de manière général, est un processus qui vise à évaluer les principales propriétés géochimiques, les paramètres physicochimiques et le potentiel de contamination des résidus miniers et métallurgiques (Cassista, 2015). Ainsi, dans le cadre du DA, elle a pour but de prédire le comportement environnemental des matériaux alcalin lors de leur exposition aux conditions atmosphériques. Les résultats obtenus doivent permettre de classer ces matériaux en fonction des risques environnementaux anticipés afin d'assurer une gestion responsable à long terme de ceux-ci (MELCC, 2020). Dans la suite, différentes méthodes de caractérisation minéralogique, microbiologique ainsi qu'environnementale seront présentées.

2.3.1 Techniques de caractérisation minéralogique

Il est recommandé d'obtenir le maximum d'informations possibles sur la composition minéralogique des résidus miniers et des scories d'aciers en vue d'une meilleure compréhension du comportement environnementale et la proposition des pistes de gestion de ceux-ci (Cassista,

2015). La caractérisation minéralogique des échantillons permet d'identifier les formes minéralogiques, l'état d'oxydation des métaux/métalloïdes potentiellement problématiques et de détecter les altérations sur des minéraux causées par le contact avec une solution donnée (solution d'agent complexant, extractant) (Cassista, 2015; Michaud, 2016). Pour assurer la précision et la pertinence de la caractérisation minéralogique. il est important de prendre en compte plusieurs facteurs allant de l'étape de l'échantillonnage sur le terrain ou en laboratoire, à l'étape de la préparation de l'échantillon. Pour cela, une planification et une exécution rigoureuse du processus d'échantillonnage doit être effectuée. Cela passe également par une bonne conservation de cet échantillon afin d'éviter des réactions chimiques qui peuvent altérer l'état d'oxydation des métaux et métalloïdes (Mehdaoui et al., 2023). La préparation de l'échantillon dépend principalement du type d'analyse qui sera effectuée. La section suivante présentera une brièvement la description des différentes techniques utilisées lors de la caractérisation minéralogique des résidus alcalins Fe-Ti.

Diffraction des rayons X (DRX)

La méthode minéralogique la plus courante pour l'analyse minéralogique des résidus Fe-Ti est la diffraction des rayons X (DRX). Cette technique analytique exploite la capacité des rayons X à interagir avec la structure cristalline d'un échantillon de manière spécifique, produisant des motifs de diffraction caractéristiques (Piatak et al., 2015). Elle fournit une évaluation rapide avec peu d'exigences en matière de préparation des échantillons et est souvent choisie en raison de sa disponibilité et de son aspect non destructif (Mehdaoui et al., 2023). Plusieurs phases minérales peuvent être détectées par DRX dans les résidus Fe-Ti. La détection de brownmillérite, la larnite, la wustite, la magnétite, la merwinite, la mayénite et la chaux libre est souvent signalée dans les scories d'acier (Yildirim & Prezzi, 2011; Santos et al., 2023). Dans les résidus de cendres de charbon, les minéraux tels que les oxydes de fer (magnétite et magnésioférrite), les composés contenant du calcium (calcite, gypse, et brownmillérite), le quartz, la kaolinite et mullite sont souvent rencontrés (Moyo et al., 2023).

Microscope électronique à balayage (MEB) couplé à la microanalyse EDS et l'analyse par microsonde électronique (EPMA)

Outre la DRX, le MEB combiné à une microanalyse EDS et l'analyse par microsonde électronique (EPMA) sont aussi couramment utilisées pour caractériser les résidus Fe-Ti. Le MEB-EDS et l'EPMA peuvent être utilisés pour déterminer la composition chimique des différentes phases, y

compris le verre, qui n'est pas facilement identifiée ou quantifiée à l'aide de DRX (Piatak et al., 2015). Le MEB et la microscopie électronique à transmission (TEM) couplées à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX ou EDS), peuvent fournir des images haute résolution permettant une meilleure caractérisation de la morphologie de surface des échantillons étudiés (Piatak et al., 2015; Mehdaoui et al., 2023) tout en caractérisant les distribution élémentaires minérales. La cartographie élémentaire de la composition chimique dans une zone spécifique d'échantillon, peut fournir des données sur la composition des particules et les stœchiométries minérales (Mehdaoui et al., 2023). Malgré leur efficacité, ces techniques présentent tout de même des limites, notamment en ce qui concerne leur sensibilité analytique. La diffraction des rayons X peut donner un aperçu de la composition des phases minérales et même leur semi-quantification, Ni le MEB, ni la DRX ne peuvent être utilisés pour quantifier des traces d'éléments dans les phases minérales des scories d'acier, d'où l'utilisation très fréquente de l'EPMA. Bien que ce soit un avantage pour l'EPMA, on observe souvent des chevauchements inévitables de pics entre les éléments d'un minéral pouvant entraîner des concentrations mesurées erronées (Piatak et al., 2015). C'est le cas par exemple des chevauchements de pics incluant l'arsenic et le magnésium dans les silicates et les oxydes ainsi que le cobalt et le fer dans toutes les phases (Piatak et al., 2015).

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF ou FTIR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

La FTIR est une autre technique minéralogique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission et de photoconductivité dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. C'est une analyse quantitative largement utilisée dans les laboratoires de recherche pour déterminer les quantités de composés inorganiques et organiques à la surface des solides ainsi que des liquides. Elle permet d'identifier les groupes d'hydroxyde, de carbonates et de silicates dans les résidus Fe-Ti. Les informations obtenues de la caractérisation minéralogique aident à une interprétation plus complète des résultats des essais de lixiviation auxquels seront soumis les échantillons des résidus Fe-Ti. De ce fait, il convient de faire un choix rigoureux de la technique a utilisé afin de quantifier avec confiance les phases cristallines des résidus Fe-Ti.

2.3.2 Minéralogie des résidus Fe-Ti

Les résidus Fe-Ti générateur de DA ont une composition minéralogique diversifiée. Cependant, ils sont tous caractérisés par une composition minéralogique qui regroupe des carbonates, des oxydes,

des hydroxydes, des silicates, des aluminates et/ou aluminosilicates de Na, Ca, K et/ou Mg qui peuvent se dissoudre ou s'hydrater et générer de l'alcalinité (Moyo et al., 2023). La bauxite qui est la principale ressource minérale de production d'alumine, est composée d'un ou plusieurs minéraux d'hydroxyde d'aluminium, dont la gibbsite ($Al(OH)_3$)), la boéhmite (γ-AlO(OH)) et la diasporite (α-AlO(OH)) (Xue et al., 2016). Elle est également composée d'impuretés majeures telles que le quartz (SiO_2), hématite (α-Fe_2O_3) et rutile (TiO_2) (Gomes et al., 2016; Xue et al., 2016). La composition minéralogique des résidus de bauxite dépend de la source de bauxite et des méthodes de traitement (Gomes et al., 2016). Les résidus de bauxite généralement issus du procédé Bayer, sont constitués des minéraux alcalins tels que la sodalite ($[Na_6Al_6Si_6O_{24}]$.[2NaX ou Na_2X]), de cancrinite ($[Na_6Al_6Si_6O_{24}]$.2[$CaCO_3$]), d'hydrogrenat (Ca_3Al_2 $(SiO_4)_x(OH)_{12-4x}$) et aluminate tricalcique (TCA, $Ca_3Al_2(OH)_{12}$) (Xue et al., 2016). Ces résidus génèrent deux processus d'alcalinité, la première dite aqueuse, est associée au NaOH dans la suspension de boues rouges. La seconde, dite solide, est produite à partir des hydroxydes, carbonates, aluminates et aluminosilicates (Gomes et al., 2016). La génération d'alcalinité à partir des scories d'acier résulte aussi de deux processus : l'hydratation rapide et la dissociation ultérieure des oxydes de Ca et de Mg, ainsi que la dissolution plus lente des minéraux de silicates de Ca, tels que la rankinite, la larnite et l'akermanite (Gomes et al., 2016; Ozkok, 2015). Pour les résidus de combustion de charbon, ils sont composés majoritairement d'oxydes basiques solubles tels que CaO et MgO responsables de leur alcalinité (Higgins et al., 2017). Le lixiviat alcalin issue des résidus de combustion de charbon est généré de la même manière que celle des scories d'acier (Gomes et al., 2016). Les pH typiques de ces résidus varient entre 6 et 13 et peuvent provoquer une contamination environnementale en générant des poussières fugitives et des lixiviats à concentrations élevées des éléments métalliques (Moyo et al., 2023). Il est donc important d'avoir des connaissances sur la nature et la quantité de chaque minéral ainsi que la répartition des métaux et métalloïdes dans ces minéraux pour un bon suivi environnemental et une gestion responsable de ces résidus.

2.3.3 Caractérisation microbiologique

Les communautés microbiennes, en tant que principaux facteurs moteurs du cycle biogéochimique, sont des acteurs importants du cycle des matériaux, de la conversion de l'énergie et du transfert d'informations (Zhang et al., 2022). Ceux-ci jouent un rôle important dans les changements environnementaux des zones minières et industrielles (Jin et al., 2022). La dénitrification, la méthanogenèse, la réduction des sulfates, la réduction du fer, la réduction du manganèse et

l'ammonification sont des processus microbiologiques et ceux-ci peuvent augmenter le pH des eaux issues des activités minières et sidérurgiques (Bomberg et al., 2015). Il a été rapporté que la spécificité de la composition de la communauté microbienne pourrait refléter et affecter les caractéristiques physico-chimiques environnementales des eaux souterraines et par ricochet des eaux de surface (Zhang et al., 2022). Ces microorganismes affectent principalement le devenir des composés sensibles aux variations du potentiel oxy-redox dans l'eau alcaline, notamment SO_4^{2-}, NO_3^-, NO_2, NH_4^+, Fe et Mn. De ce fait, il existerait plusieurs gènes fonctionnels microbiens associés à ces eaux alcalines à savoir les réducteurs des sulfate et de sélénates, les dénitrifieurs et le nitrifieurs ainsi que les méthanogènes, les métanotrophes et ceux dits osmoprotecteurs (Bier et al., 2020). L'analyse microbiologique offre des perspectives sur les interactions potentielles avec les microorganismes du sol. Pour une meilleure évaluation, est idéal de le coupler à une caractérisation environnementale afin de comparer les résultats et d'émettre des hypothèses.

2.3.4 Caractérisation environnementale

Afin d'évaluer le comportement environnemental et les risques de génération du DA à partir des résidus et/ou scories de Fe-Ti, il est important d'effectuer des essais de lixiviation. Ces derniers peuvent être catégorisés, en fonction des modes d'ajout du média de lixiviation : unique (tests statiques) ou renouvelé (essais dynamiques) (Tiwari et al., 2015). Cette section présente brièvement les différents types d'essais d'extraction et d'essais cinétiques pouvant être utilisés.

Essais statiques

Les essais d'extraction sont simples et fournissent des informations prédictives qualitatives sur le comportement de lixiviation (Al-Abed et al., 2008). Ces essais peuvent inclure une ou plusieurs étapes de lixiviation, ceci avec une ou différentes solutions de lixiviations (Hageman et al., 2015). Ceux principalement discutés dans ce travail sont la procédure de lixiviation pour caractériser la toxicité (TCLP), la procédure de lixiviation via précipitation synthétique (SPLP), le test de lixiviation sur le terrain (FLT) et la procédure d'extraction séquentielle (PES) (Tableau 2.2). Les essais TCLP, SPLP et FLT sont des essais d'extraction simple c'est-à-dire a des essais de lixiviation à une seule étape. Ce type d'essai consistent à mettre en contact un échantillon de matériau avec une solution de lixiviation afin d'établir des conditions de pseudo-équilibre ou d'équilibre (Wang, 2016). Le lixiviat dépendra de la nature du résidu, la solution de lixiviation, le temps de contact et

le pH de la solution d'extraction ainsi que le pH final du lixiviat. A la fin le lixiviat obtenu est retiré et analysé (Mehdaoui et al., 2023).

Procédure de lixiviation pour caractériser la toxicité (TCLP)

Le test TCLP est considéré comme la méthode la plus utilisée parmi les tests de lixiviation réglementaires (Mehdaoui et al., 2023). Il est communément utilisé aux États-Unis et au Canada afin d'évaluer si une matière solide résiduelle est dangereuse. De plus, il permet d'évaluer la mobilité des métaux présents en simulant les conditions des sites d'entreposage ou enfouissement des résidus (Lounate, 2019). L'analyse de son lixiviat permet la classification de ces résidus en fonction de leurs concentrations en métaux (Costis, 2021). Par exemple, une étude a rapporté que les concentrations de lixiviat de scories d'acier (Canada et USA) pour les métaux lourds ayant une toxicité élevée (Cu, Cr, Pb, Zn et Ni) sont généralement inférieures aux exigences de l'USEPA pour le TCLP (Han et al., 2019). En effet, la haute alcalinité des scories d'acier rend de nombreuses traces de métaux lourds très peu solubles ce qui signifie que ces traces de métaux ne sont pas susceptibles de provoquer des effets négatifs importants sur l'environnement (Han et al., 2019).

Malgré son efficacité (Tableau 2.2), l'essai TCLP est très souvent critiqué à cause de plusieurs facteurs qui peuvent surestimer la lixiviation de certains métaux et metalloïdes (Lounate, 2019). Bassolé (2016) indique que l'essai TCLP ne considère pas des facteurs tels que le pH, le potentiel rédox et l'interaction avec les autres métaux. Cela le rend ainsi inadéquat pour la lixiviation des éléments formant des oxyanions (Sb, As, Mo, Se, V) car leur estimation lors de l'analyse peut être faussée. Une autre étude a également révélé que seulement l'As, le Ba, le Cd, le Cr, le Ni et le Pb sont tenus en compte lors des analyses tandis que le Zn, l'Al et le Fe ne sont pas considérés lors de la lixiviation (Jouini, 2019).

Procédure de lixiviation via précipitation synthétique (SPLP)

Décrite par le protocole EPA 1312 (USEPA, 1994), le test SPLP permet de déterminer la mobilité des phases inorganiques présentes dans des résidus suite à contact avec des pluies acides (Mehdaoui et al., 2023). Il est similaire au test TCLP à l'exception de la solution d'extraction qui consiste en un mélange d'acide fort (HNO_3 et H_2SO_4) tandis que le TCLP utilise comme solution de lixiviation un acide faible (CH_3COOH) (Jouini, 2019). Le SPLP ne prend pas en compte les conditions spécifiques au site ni le comportement de lixiviation sur différentes périodes (Hageman, 2007). Sa principale limite

est la présence de sulfate dans le fluide de lixiviation, ce qui écarte la possibilité d'évaluer la lixiviation des composés de S (Mehdaoui et al., 2023).

Test de lixiviation sur le terrain (FLT)

Le FLT a été développé par le United States Geological Survey (USGS) et est considéré comme le test le plus simple parmi tous les tests de lixiviation statique (Hageman, 2007). Il peut être effectué sur site ou en laboratoire pour simuler rapidement, efficacement et à bas coût les processus chimiques qui se produisent lorsque les matériaux sont lixiviés par l'eau (Hageman, 2007). Des études ont montré que le FLT est un outil utile pour la caractérisation géochimique des constituants réactifs, facilement solubles et potentiellement biodisponibles qui sont mobilisés lorsque ces matériaux sont lixiviés (Moyo et al., 2023). La procédure utilise un équipement facilement disponible et de l'eau déminéralisée pour lixivier la fraction inférieure à 2 mm d'un échantillon (Hageman, 2007). Ce test est efficace pour prédire à court et à long terme le comportement ABA (comptabilisation acide base) des résidus de Fe-Ti (Hageman, 2007).

Procédure extraction séquentielle (PES)

La PES est une technique largement utilisée et utile pour obtenir des informations sur la mobilité potentielle, la biodisponibilité et la toxicité des métaux dans l'environnement (Tessier et al., 1979). Cette technique proposée par le Bureau de référence de la Communauté européenne (BCR) en 1993, a été initialement développée pour les sédiments mais par la suite a été appliquée à un large éventail d'échantillons solides, y compris des résidus industriels tels que des cendres et des résidus miniers (Mäkelä et al., 2013). L'intention principale de la procédure BCR réside dans la simulation des différentes modifications naturelles et anthropiques possibles des conditions environnementales dominantes (Mäkelä et al., 2013). De ce fait, la mobilité des métaux dans le SEP est basée premièrement sur les concentrations de métaux dans la fraction hydrosoluble et échangeable, ensuite sur les fractions réductibles, liées au carbonate et liées à la matière organique ou aux sulfures (Wang et al., 2024). Cet essai a été fortement critiqué par un certain nombre d'auteurs concernant le manque d'uniformité dans les procédures, le manque de sélectivité des réactifs, le manque de contrôle qualité et les résultats fortement dépendants de la procédure utilisée (Rodgers et al., 2015; Pöykiö et al., 2016; Spanka et al., 2018). Les résultats des PES fournissent donc des informations supplémentaires sur les mécanismes d'élimination du métal. Malgré leurs avantages multiples, les essais de lixiviation statiques n'intègrent pas la variante temporelle

permettant de caractériser l'évolution de la qualité des eaux de drainage en fonction du temps pour cela l'utilisation des essais de lixiviation dynamique sont recommandés (Bassolé, 2016; Michaud, 2016).

Essais cinétiques

Les essais cinétiques contrôlés en laboratoire permettent de simuler une altération accélérée des rejets miniers et métallurgique (Michaud, 2016). Ils peuvent imiter les conditions de terrain dans lesquelles les minéraux secondaires contenant des métaux/métalloïdes précipitent directement à partir des eaux pendant les périodes sèches, puis se dissolvent et libèrent ces métaux/métalloïdes dans l'environnement pendant les périodes pluvieuses (Piatak et al., 2015). Cette alternance des cycles mouillage/séchage permettent d'avoir des informations sur les taux des réactions d'oxydation et de neutralisation, ainsi que sur les éventuelles réactions de précipitation secondaire (Roy, 2023; Michaud, 2016). Les essais présentés ici sont les essais en mini-cellules d'altération, en cellules humides et en colonnes de laboratoire (Tableau 2.2).

Essai en mini cellule d'altération

L'essai en mini cellules d'altération n'est pas une méthode normée. Elle se distingue des autres essais par sa mise en œuvre facile, son faible coût (Costis, 2021). Elle est aujourd'hui une technique de choix comme méthode de prédiction. L'essai est basé sur les travaux de Cruz et al. (2001) et a été modifié par suite dans les travaux de Villeneuve (2004) et Bouzahzah et al. (2014). La méthode consiste à effectuer une lixiviation bi-hebdomadaire sur une faible quantité d'échantillon (67 g). Un cycle correspond à 7 jours : 3 jours à l'air libre, lixiviation à l'eau (50 mL) puis 4 jours à l'air libre et de nouveau lixiviation à l'eau (50 mL) (Costis, 2021). Cette technique peut être appliquée à une large gamme de déchets inorganiques et constitués de granulométries différentes, il est également possible d'adapter la méthode en fonction du besoin recherché (Costis, 2021). Les essais en mini-cellules d'altération permettaient d'obtenir des résultats semblables à ceux obtenus avec les essais statiques (Lord, 2021). Ces essais sont également considérés comme une alternative lorsque le matériel est insuffisant pour réaliser des essais en cellules humides (Lord, 2021). Le schéma et la photographie de la figure 2.1 résume l'essai en mini-cellule d'altération.

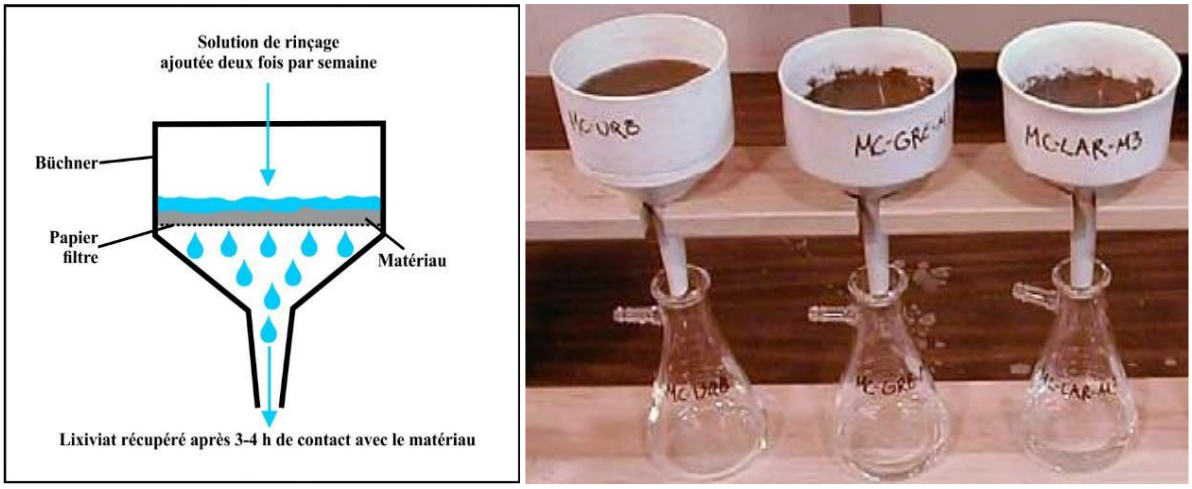


Figure 2.1 : Schéma et photo résumant les essais en mini-cellules d'altération et photo d'un montage de mini-cellules d'altération en laboratoire (tirés de Michaud, 2016)

Essai en cellule humides

Largement utilisé dans l'industrie minière, l'essai en cellules humides est une méthode normée par l'American Society for Testing and Materials (ASTM) en 1996 (Costis, 2021). Elle permet d'évaluer le comportement géochimique des rejets inorganiques sur le long terme avec des conditions expérimentales contrôlées et dont les résultats sont reproductibles (Michaud, 2016; Lord, 2021). Selon la méthode normée, 1 kg d'échantillon est placé dans une cellule humide (généralement en plexiglas) et en suit un cycle de 7 jours : 3 jours sous air sec, 3 jours sous air humide et lixiviation à l'eau déionisée (500 mL) le dernier jour (Costis, 2021). Il est à noter que les dimensions de la cellule humide varient en fonction de la taille des particules de l'échantillon. Cette méthode peut-être également applicable sur une large gamme d'échantillons, elle facile à mettre en œuvre et ne nécessite pas une grande quantité d'échantillon. De plus, dans certaines conditions, les résultats permettent également de prédire la composition chimique du drainage minier (Costis, 2021; Lord, 2021). Même si cette méthode présente certains avantages, elle a tout de même ses limites. Elle n'est pas adaptée pour des matériaux trop fins car une diffusion de l'oxygène peut devenir une limitation de la vitesse pour le processus d'oxydation, car seule une partie de la surface réactive est en contact avec l'humidité et peut être oxydée (Costis, 2021). De plus, elle ne permet pas la précipitation des minéraux secondaires et peut ainsi mener à la génération d'un drainage minier ayant une signature chimique différente de ce qui peut être rencontré sur le terrain (Lord, 2021). Un schéma de cellule humide pour un échantillon de stériles et un exemple

d’essai de laboratoire en cellule humide pour un échantillon de stériles sont présentés à la (figure 2.2).

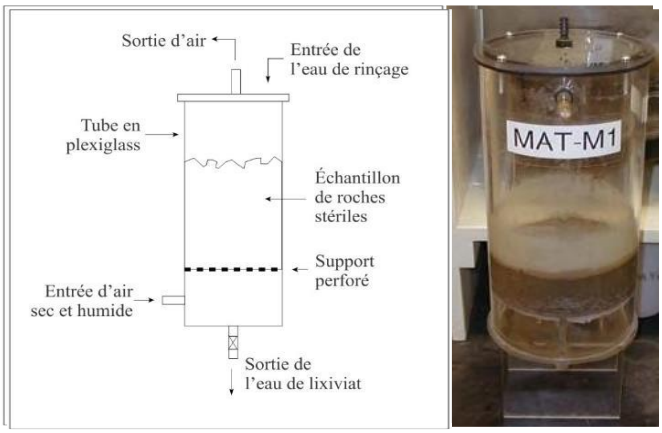


Figure 2.2 : Schéma explicatif et photo en laboratoire d’une cellule humide pour des stériles (tirés de Michaud, 2016)

Essais en colonnes

L’essai en colonnes est une méthode qui ne fait pas l’objet d’une norme accréditée et peut être adaptée suivant le besoin expérimental (Michaud, 2016). Les colonnes sont souvent utilisées pour simuler des scénarios de restauration et sont quelques fois utilisées pour des tests de prédiction. Le diamètre de la colonne, la hauteur, la quantité de matériel déposée dans la colonne, la nature et le volume des liquides de rinçages ainsi que la fréquence des rinçages sont établis selon les objectifs visés (Michaud, 2016; Lord, 2021). Il a été démontré que les résultats obtenus sont fiables et reproductibles lorsqu’une méthodologie rigoureuse est mise en place (Michaud, 2016). Costis (2021) dans cette lancée, a présenté l’exemple d’un auteur qui a utilisé des colonnes dans le but d’évaluer l’influence des cycles de gel-dégel sur la performance de couvertures à barrières capillaires pour contrôler la migration de l’oxygène. Il faut également noter que les essais en colonne se déroulent généralement sur une période plus longue que les essais en mini-cellule d’altération ou en cellule humide, et les rinçages sont souvent mensuels (Lord, 2021). De plus, les essais en colonne sont plus coûteux et plus complexes sur le plan opérationnel, mais ils génèrent des résultats qui reflètent des systèmes réels soumis à l'écoulement de fluides et au transport de solutés (Tiwari et al., 2015). Ainsi, pour une bonne caractérisation environnementale des résidus Fe-Ti, il est important de tenir compte de leurs propriétés physico-chimiques, la composition de la

source, l'âge de l'élimination des déchets et des conditions climatiques de la zone d'élimination lors du choix des méthodes de lixiviation (Tiwari et al., 2015).

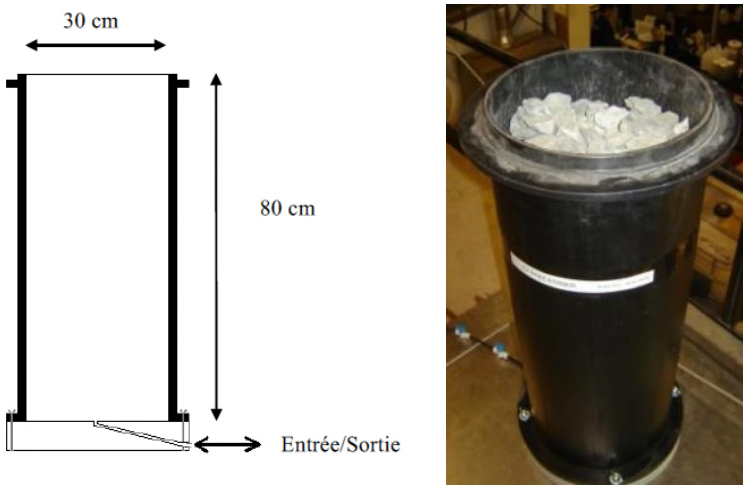


Figure 2.3 : Schéma et photo en laboratoire d'un essai en colonne (tirés de Michaud, 2016)

Tableau 2.2 : Essais de lixiviation simple (FLT, TCLP et SPLP) et multiple (PES)

Essais de lixiviation	**Objectifs**	**Rapport S/L du lixiviat (Kg/L)**	**Composition de la solution de lixiviation**	**pH du de la solution de lixiviation**	**Taille des grains utilisée**	**Masse de l'échantillon**	**Durée d'agitation**	**Référence**
FLT (Field Leach Test)	Évaluer les constituants facilement solubles d'un rejet	20 :1	Eau déionisée	Environ 5,7	< 2mm	50 g	5 min	(Hageman, 2007)
SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure)	Évaluer les possibilités de valorisation des résidus industriels non dangereux Étudier les alternatives de gestion des résidus à savoir la méthode de stabilisation/solidification Déterminer les concentrations d'espèces inorganiques qui peuvent être lixiviés par les pluies acides	20 :1	60/40 H_2SO_4/HNO_3	4,2 (pour les résidus miniers)	< 1 mm	20 g	18 h	(Costis, 2021; Hageman, 2007; Mehdaoui et al., 2023; Piatak et al., 2015)
TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Test)	Identifier si un prétraitement est nécessaire avant l'élimination. Évaluer la possibilité de dépôt simultané de plusieurs résidus Déterminer la disponibilité des espèces inorganiques présentes dans le résidu. Classifier les matériaux comme dangereux ou non dangereux. Déterminer si le matériau peut être éliminé dans une décharge sans traitement ni manipulation particulière	20 :1	Acide acétique de sodium/Acétate de sodium	4,93	< 9,5 mm	20 g	18 h	(Bassolé, 2016; Costis, 2021; Piatak et al., 2015; Tiwari et al., 2015)

Tableau 2.3 : Quelques exemples d'essais de lixiviation simple, multiple et en colonne utilisés sur les résidus Fe-Ti

Échantillons	Objectif de l'étude	Types d'essais et condition de l'essai	Résultats	Commentaires	Références
TCLP					
Cendres volantes de charbon collectés dans deux centrales thermiques différentes en Inde (FA-1 et FA-2)	Étudier le comportement de lixiviation de divers métaux associés à des échantillons de cendres volantes de charbon	TCLP	FA-1 (µg/g): Cr (0,2); Cu (0,7); Fe (9); Mn (3,5); Ni (0,4); Pb (<0,1); Se (0,5); V (1,8); Zn (1); As (1,3) FA-2 (µg/g): Cr (0,8); Cu (0,7); Fe (7,8); Mn (4,3); Ni (1,5); Pb (<0,1); Se (0,8); V (3,4); Zn (1,9); As (2,3)	La température du lixiviat a affectée le comportement de lixiviation de la plupart des métaux. La lixiviation d'As et de Se pourra affecter modérément la qualité des eaux souterraines. Cr, Pb, Cu, Zn, ne pourrons pas provoquer de contamination des eaux souterraines en raison de leur très faible lixiviabilité.	(Sandeep et al., 2016)
Scories d'acier collectées auprès de POSCO, République de Corée (BF, LD, EAF)	Faire une évaluation des risques environnementaux des scories d'acier. Étudier les effets de l'amendement des scories d'acier sur les émissions de CH_4, en tant que mobilité et absorption, ainsi que sur la croissance et le rendement des plantes dans les variétés de riz Indica et Japonica.	TCLP	BF (mg/L): As (0,035); Ba (14,2); Cd (0,027); Cr (1,42); Pb (0,151); Hg (0,006); Se (0,138); Ag (0,014); Sb (0,087); Mn (49,8); Zn (1,07) LD (mg/L): As (0,029); Ba (4,17); Cd (0,023); Cr (0,652); Pb (0,084); Se (0,244); Ag (0,252); Mn (160); Zn (2,26) EAF (mg/L): As (0,0057); Ba (22,6); Cd (0,522); Cr (1,81); Pb (1,08); Se (0,462); Ag (0,444); Sb (0,065); Mn (140); Ni (1,12); Zn (6,68)	Les constituants métalliques de chaque type de laitier était considérablement faible. Les concentrations en Ba et Mn étaient généralement élevées dans tous les types les scories d'acier.	(Gwon et al., 2018)
Scories EAF collectées en Inde (P1 et P2).	Étude détaillée sur le comportement de lixiviation des métaux dangereux à partir des scories EAF pour leur utilisation comme granulats dans la construction.	TCLP	P1 (mg/kg): Mo (0,0495); Mg (0,0163); CrVI (0,0070); Cd (0,0033); Ca (442,8007); B (0,2616); Ba (0,3258); pH: 11,72; EC: 69,5 P2 (mg/kg): Mo (0,0428); Cr(VI) (0,0059); Cd (0,0033); Ca (476,8342); B (0,3874); Ba (0,7661); pH: 11,69; EC: 72,6	Pas de lixiviation de métaux dangereux à partir des scories EAF aux pH = 4,93 et 2,88. Les pH des lixiviats se sont révélés alcalines dû a la lixiviation d'un plus grand nombre de métaux lourds au pH de 2,88.	(Singh et al., 2021)

Tableau 2.3 : Quelques exemples d'essais de lixiviation simple, multiple et en colonne utilisés sur les résidus Fe-Ti (Suite)

SPLP					
Résidus de combustion du charbon (CCR) en Floride. (12 cendres volantes et 8 cendres résiduelles)	Caractériser et évaluer la lixiviation des métaux dans des échantillons représentatifs de CCR	SPLP	Cendres volantes (µg/L) : As (70); Cd (5); Co (40); Cr (70); Cu (60); Ni (60); Pb (85); Se (80); Zn (50) Cendres résiduels (µg/L) : As (10); Cd (0); Co (20); Cr (10); Cu (13); Ni (60); Pb (5); Se (< 5); Zn (20)	Les concentrations d'As, de Cd, Ni et Pb dépassaient le niveau ciblé. La solubilisation des métaux dans les résidus était liée à la dissolution des carbonates contenant des métaux par H_2SO_4 et HNO_3 utilisés dans le test.	(da Silva et al., 2018)
PES					
Scories de poche (Ladle slag)	Contribuer à la disponibilité des informations concernant les résidus métallurgiques et étudier le potentiel de la méthode BCR dans le contexte respectif	Masse: 1g Étape 1 (soluble a l'acide): 40mL CH_3COOH; 16 h Étape 2 (facilement réductible): 40mL de $NH_2OH{\cdot}HCl$; 16 h Étape 3 (oxydable): 10 mL de peroxyde d'hydrogène (8,8 mol/L) + 50 mL CH_3COONH_4 (1mol/L ajusté a un pH 2 avec HNO_3); 1h; 85°C Étape 4 (résiduel): 9 mL HCl (12 mol/L) + 3 ml HNO_3(15,8 mol/L), 10 min, 170°C	Etape 1 (mg/kg): Al (2.100), Ba (12,3), S (6,4), Se (3,1) Étape 2 (mg/kg): Al (31,2), Ba (44), Cr (2,1), Fe (2440), Mn (2550), Ni (1,1), S (880), Se (2,3), V (123) Étape 3 (mg/kg): Al (74.000), Ba (19,4), Cr (52,7), Cu (0,82), Fe (2.360), Mn (1000), Ni (0,79), S (800), Se (11), V (4,7) Etape 4 (mg/kg): Al (45.000), As (4), Ba (7,9), Cr (135), Cu (3,1), Fe (6150), Mn (518), Mo (1,6), Ni (3,1), Pb (3,6), S (300), Se (3), V (178), Zn (1,5)	Ba, Cr et V étaient potentiellement disponibles à des concentrations notables. La disponibilité du Cr était principalement associée aux étapes 3 et 4.	(Mäkelä et al., 2013)
Scories basiques de four à oxygène – BOS I (Aciéries allemandes)	Relier les informations sur la minéralogie et la lixiviation/ disponibilité des métaux Cr pertinents pour l'environnement, Mo et V après les différentes étapes d'extraction	Taille des grains: < 63µm Masse: 3,75 ± 0.05g F1 soluble a l'eau: Eau déionisée; L/S 160; 3 h; 20°C F2 soluble a l'acide: 0,5 mol/L CH_3COOH + 12 mol/L HCl; L/S 80; 3 h; 20°C F3 réductible: 0,1 mol/L Na_2EDTA + 0,3 mol/L $NH_2OH{\cdot}HCl$; L/S 80; 24 h; 20°C F4 résiduel : 8ml HF + 2ml HNO_3 + 2ml H_2O_2; L/S 1000; 0.3 h	F1(mg/kg): Al (58 ± 6,2), Ca (37,930 ± 960), Fe (4,0 ± 1,9), Cr (2,3 ± 0,150), Mo (2,5 ± 0,087), V (6,2 ± 0,150) F2 (mg/kg): Al (2119 ± 30), Ca (122,373 ± 232), Fe (4720 ± 224), Cr (92 ± 3,7), Mo (2,1 ± 0,129), V (291 ± 0,058) F3 (mg/kg): Al (854 ± 18), Ca (12,727 ± 180), Fe (46,240 ± 3600), Cr (642 ± 0,089), Mo (13 ± 0,006), V (777 ± 0,162) F4 (mg/kg): Al (2922), Ca (59,360), Fe (88,224), Cr (2169), Mo (23), V (491)	Les résultats ont confirmé que la quantité totale est un mauvais indicateur de la disponibilité potentielle et de la dangerosité d'un élément et ne peut pas représenter le comportement de lixiviation du BOS.	(Spanka et al., 2018)

Tableau 2.3 : Quelques exemples d'essais de lixiviation simple, multiple et en colonne utilisés sur les résidus Fe-Ti (Suite)

Scories basiques de four à oxygène – BOS II (Aciéries allemandes)	Relier les informations sur la minéralogie et la lixiviation/ disponibilité des métaux Cr pertinents pour l'environnement, Mo et V après les différentes étapes d'extraction.	Taille des grains: < 63µm, Masse (g): 3.75 ± 0.05, F1 soluble a l'eau: Eau déionisée, L/S 160, 3 h, 20°C F2 soluble a l'acide: 0,5 mol/L CH_3COOH + 12 mol/L HCl, L/S 80, 3 h, 20°C F3 réductible: 0,1 mol/L Na_2EDTA + 0,3 mol/L $NH_2OH{\cdot}HCl$, L/S 80, 24 h, 20°C F4 résiduel : 8ml HF + 2ml HNO_3 + 2ml H_2O_2, L/S 1000, 0.3 h	F1 (mg/kg): Al (73 ± 2.8), Ca (9845 ± 39), Fe (1,5 ± 1.2), Cr (0,4 ± 0.071), Mo (< 2,5 ± 0), V (39 ± 1,0) F2 (mg/kg): Al (966 ± 53), Ca (158,195 ± 888), Fe (4817 ± 202), Cr (10 ± 0,018), Mo (3,3 ± 0,041), V (344 ± 1.3) F3 (mg/kg): Al (1631 ± 18), Ca (7987 ± 1440), Fe (19,260 ± 180), Cr (60 ± 2,4), Mo (3,6 ± 0,008), V (389 ± 0,718) F4 (mg/kg): Al (5524), Ca (18,645), Fe (113,979), Cr (1564), Mo (15), V (574)	Les résultats ont montré que le Cr et le Mo étaient principalement présents dans F4, représentant des éléments plutôt immobiles dans des conditions naturelles, qui étaient fortement liés aux minéraux de Fe (srébrodolskite, magnétite, hématite ou wustite). Le vanadium était plus mobile avec des résultats proportionnellement plus élevés en F2 et F3,	(Spanka et al., 2018)
Autres extractions					
EAF slag 1 (acier fortement allié)	Déterminer si un refroidissement rapide par granulation d'eau donnerait une scorie vitreuse avec des propriétés améliorées en termes de lixiviation et de stabilité du volume.	Eau distillée déionisée Taille des grains: <4 mm Durée du test : 24 h Rapport L/S (L/kg) : 10 Masse (g): 100	Original (mg/kg) : Ca (1145); Fe (0,04); Si (37,4), Al (139); Cr (0,73); Mo (3,9); V (0,3) Refroidissement semi rapide (mg/kg) : Ca (646,5); Mg (2,2); Si (140,5); Al (5,12); Cr (0,82); Mo (0,11); V (2,8) Refroidissement rapide (mg/kg) : Ca (457); Mg (4,32); Si (132,2); Al (2,73); Cr (0,93); Mo (0,07); V (0,3)	Les résultats obtenus de la lixiviation montrent que la solubilité du Cr, du Mo et du V est dans la plupart des cas a un pourcentage très faible. La lixiviation du fer se passe uniquement dans l'échantillon original.	(Tossavainen et al., 2007)
EAF slag 1 (acier faiblement allié)	Déterminer si un refroidissement rapide par granulation d'eau donnerait une scorie vitreuse avec des propriétés améliorées en termes de lixiviation et de stabilité du volume.	Eau distillée déionisée Taille des grains: <4 mm Durée du test : 2h Rapport L/S (L/kg) : 10 Masse (g): 100	Original (mg/kg) : Ca (1545); Fe (0,171); Si (3,49); Al (636); Cr (5,8); Mo (0,8); V (0,3) Refroidissement semi rapide (mg/kg) : Ca (2505); Fe (0,067); Si (1,08), Al (426); Cr (0,008); Mo (0,02); V (0,02) Refroidissement rapide (mg/kg) : Ca (684); Fe (0,05); Si (50,4), Al (45,6); Cr (3,8); Mo (0,4); V (2,5)	Les résultats obtenus de la lixiviation montrent une diminution de la lixiviation de l'aluminium lorsque l'échantillon est rapidement refroidi. Quant à l'élément magnésium, il n'a pas été détecté.	(Tossavainen et al., 2007)

Tableau 2.3 : Quelques exemples d'essais de lixiviation simple, multiple et en colonne utilisés sur les résidus Fe-Ti (Suite)

Essai en colonne								
Scories provenant de la production d'acier faiblement allié à base de ferraille dans un four à arc électrique.	Tester si les concentrations de chrome et de baryum dans les lixiviats des scories d'acier EAF dans différents systèmes de lixiviation pouvaient être contrôlées par leur solubilité.	Taille des grains : 0-20 mm Diamètre : 0,19 m Hauteur : 0,9 m Masse(kg)70/23 T (°C) : 22 Durée du test : 281 jours 16 L d'eau déionisée; Rinçage 1 fois par mois	Concentrations (mg/l): Ca (108-236); S_{total} (1,38-18,3) Ba (0,32-1,21); Cr (0,013-0,13)				Les concentrations de baryum et de chrome peuvent être contrôlées par la solubilité de phases solides bien définies. Il était prévu que le minéral BaSO4 et les solutions solides de Ba (S, Cr)O4 contrôlent respectivement les concentrations de baryum et de chrome dans les lixiviats.	(Fällman, 2000)
Cendres de charbon de lignite (LFA) collectées dans des centrales thermiques	Simuler des conditions agressives pour évaluer la toxicité pouvant survenir dans des conditions de terrain.	Taille des grains : < 20 µm Diamètre : 12 cm Hauteur : 73 cm Masse : 9,97 kg Durée du test : 4 semaines Lixiviant: eau déionisée; pH :7; EC : 0,1 µS/cm		Après 1 jour	Moy des semaines 1,2,3 et 4	Semaine 4	La lixiviation des métaux traces est contrôlée par leurs concentrations dans le LFA, leur association avec les particules de cendres, le pH du lixiviat et la durée de la lixiviation.	(Ram et al., 2007)
			pH	8,63	7,86	7,61		
			EC (dS/m)	8,17	1,07	0,47		
			Ca^{2+} (mg/L)	266,7	143,375	75,4		
			Mg^{2+} (mg/L)	3,7	1,25	0,4		
			K^{+} (mg/L)	12,8	3,78	1,3		
			Cl^{-} (mg/L)	46,86	13,49	11,36		
			SO_4^{2-} (mg/L)	6,027	178,673	207		
			Pb (mg/L)	0,003	0,005	0,006		
			Cd (mg/L)	0,004	0,007	0,009		
			Fe (mg/L)	0,15	0,215	0,24		
			Ni (mg/L)	0,035	0,057	0,064		
			Cu (mg/L)	0,008	0,045	0,055		
			Zn (mg/L)	0,009	0,013	0,015		
				0,003	0,007	0,008		
				0,29	0,040	0,045		

2.3.5 Comportement environnemental des résidus Fe-Ti

Les résidus Fe-Ti tels que les scories d'acier peuvent entraîner des conséquences négatives sur le milieu environnant. La génération d'eaux à pH élevé, la lixiviation des métaux traces potentiellement problématiques et des taux rapides de précipitation de calcite qui étouffent les habitats benthiques contribuent à la formation du DA (Ezekwe et al., 2013; Riley & Mayes, 2015). La qualité des eaux de DA dépend fortement des processus géochimiques impliquant la géologie du gisement de minerai, la minéralogie des couches supérieures dans l'empilement, l'hydrogéologie, le climat, et l'emplacement du déversement (Ezekwe et al., 2013). Pour évaluer l'impact environnemental potentiel des empilements de résidus inorganiques alcalins, il est important de déterminer d'abord quels éléments de ces résidus sont potentiellement problématiques, puis comparer leurs concentrations dans le laitier et le lixiviat, qui imite l'altération, aux directives environnementales (Piatak & Seal II, 2012). Certaines scories d'acier contiennent des quantités plus élevées de métaux/métalloïdes problématiques, tels que le chrome, le nickel, le manganèse, le vanadium, l'arsenic, le sélénium et le molybdène (Dhoble & Ahmed, 2018). La lixiviation de ces éléments (As, Cr, Se, Sb et V) dépend de l'état rédox auquel ils se trouvent dans le solide, ce qui peut augmenter leur toxicité et leur mobilité pour l'environnement (Dhoble & Ahmed, 2018; Sas et al., 2015). Outre que l'état redox, la composition élémentaire des résidus, le pH, l'activité microbienne, l'interaction entre l'eau et les particules ainsi que les conditions environnementales de site peuvent également influencer la mobilité des métaux/métalloïdes se trouvant dans ces résidus (Gomes et al., 2016; Sas et al., 2015; Shivpuri et al., 2011). La mobilité de certains métalloïdes présents dans les scories peut augmenter avec l'oxydation de certains métaux. C'est le cas de la lixiviation du chrome qui augmente avec l'oxydation du fer (Fe^{2+}en Fe^{3+}) (Sas et al., 2015). Un autre moyen de libération des métaux/métalloïdes est la formation des produits d'altération secondaire. Ceux-ci peuvent être une indication de la réactivité des résidus et peuvent également augmenter de l'alcalinité dans l'environnement (Piatak et al., 2015). En effet, le B, l'As et le Se contenus dans les cendres de charbon ont une solubilité élevée et ont tendance à lixivier à des valeurs de pH élevées (Shivpuri et al., 2011). Contrairement aux cations tels que le Ca et Sr qui présentent une diminution de solubilité lorsque le pH augmente. Des études ont montrés que la lixiviation des oxydes de calcium dans les scories d'acier se fait en premier ($CaO > SiO_2 > Al_2O_3$) ceci est due à la diffusion intra-particulaire et peut être mieux décrite par le modèle de noyau rétrécissant n'ayant pas réagi (Dhoble

& Ahmed, 2018). D'autres études ont montré que le temps d'entreposage des scories d'acier et autres résidus inorganiques alcalin a un impact sur la mobilité des métaux/métalloïdes. En effet, les scories vieillies sont moins lessivées, ceci est due à la formation de nouvelles phases minérales plus stables et bien cristallisées (Dhoble & Ahmed, 2018). Certains minéraux tels que la gehlénite et la kirschsteinite présentes dans les scories contribuent à résister à la lixiviation tandis que d'autres tels que les oxydes de fer et Mn ont un taux d'altération élevé (Dhoble & Ahmed, 2018; Piatak & Seal II, 2012). Ces oxydes peuvent même aider à l'adsorption de substances problématiques comme le Cu et le Cr (III) (s'ils dépassent la limite règlementaire en vigueur) (Piatak & Seal II, 2012).

La section suivante présentera les options de gestions des résidus Fe-Ti générateurs de DA.

2.4 Gestion des résidus Fe-Ti générateurs de DA

La gestion des résidus inorganiques alcalins est un enjeu majeur pour de nombreuses industries. Ces résidus, qui proviennent de processus industriels tels que la combustion de charbon, la production d'aluminium, et la fabrication de produits chimiques, peuvent avoir des impacts significatifs sur l'environnement s'ils ne sont pas gérés de manière appropriée (Gomes et al., 2016; Moyo et al., 2023). En effet, mise à part la génération d'une alcalinité à long terme, ces résidus peuvent également contenir des métaux lourds et d'autres composés potentiellement nocifs, ce qui souligne l'importance de leur gestion responsable (Riley & Mayes, 2015; Moyo et al., 2023). De plus, l'augmentation des coûts d'entretien et la diminution de la capacité des décharges sont également des facteurs à prendre en considération. La gestion intégrée des résidus inorganiques alcalins vise donc à minimiser les risques pour l'environnement tout en maximisant la valorisation des matériaux (Riley & Mayes, 2015; Piatak, 2018). Cette gestion peut comprendre une, ou plusieurs méthodes tels que : le tri et la caractérisation des résidus, la réduction à la source, le recyclage, l'élimination responsable, la récupération d'énergie et le suivi environnemental.

2.4.1 Prétraitement et élimination des résidus alcalin Fe-Ti

Prétraitement des résidus Fe-Ti avant élimination

La réduction à la source consiste à la mise en œuvre d'options de remédiation au DA visant à réduire de quantité importante de contamination (pH, concentrations métaux, métalloïdes ainsi qu'en sulfate) à la source. Elle peut suivre l'une des approches suivantes : active ou passive (Riley & Mayes, 2015). La première approche consiste en un dosage par l'acide (HCl, H_2SO_4 séparément)

à la suite du déversement des rejets alcalins. Ce dosage a l'acide a diminué le pH et minimisé la mobilité de divers métaux oxyanioniques et métalloïdes des résidus de traitement de bauxite en Hongrie en 2010 (Burke et al., 2013). Malgré son efficacité dans la neutralisation du pH, ce type de dosage peut engendrer des problèmes de santé et de sécurité liés à la manipulation. De plus, après son utilisation lors du traitement, une toxicité de l'environnement aquatique peut se maintenir (Riley & Mayes, 2015; Gomes et al., 2016).

La gestion passive implique généralement des mesures moins intrusives pour remédier à la contamination à un coût à long terme bien inférieur. Il a été rapporté que la teneur élevée en CO_2 des eaux des zones humides augmentait les précipitations de calcite, ce qui réduisait l'alcalinité totale et le pH. Bien que la gestion passive présente des avantages (par exemple des coûts d'exploitation inférieurs), l'applicabilité des zones humides présente des contraintes spatiales et topographiques (Mayes et al., 2009; Higgins et al., 2017).

Élimination de résidus Fe-Ti

La gestion responsable des résidus inorganiques alcalin (Fe-Ti) d'un site minier ou sidérurgique donné, doit tenir compte de plusieurs facteurs : (1) la masse des résidus produites ; (2) la capacité de déshydratation des résidus ; (3) la densité des résidus (son humidité) ; (3) le volume des résidus; (4) la stabilité chimique et physique ; (5) la composition élémentaire des résidus ; (6) la disponibilité de l'emplacement l'élimination et (8) l'économie (Jouini, 2019). Les résidus Fe-Ti étaient souvent stockés dans de grands bassins de rétention (méthode conventionnelle d'élimination) impliquant des coûts d'entretien élevés, des risques d'exposition caustique pour les organismes vivants, des fuites de composés alcalins dans les eaux souterraines et des débordements de matériaux (Gomes et al., 2016). Le traitement à sec est une méthode qui est aujourd'hui de plus en plus développée dans laquelle les boues de résidus contiennent 50 à 65 % de solides (Xue et al., 2016). Cette méthode offre comme avantages une superficie réduite, moins de risques de fuite vers les eaux souterraines, une gestion facile de la déshydratation et la récupération des solides pour un usage alternatif (Xue et al., 2016). La plupart des procédés de déshydratation sont généralement accompagnés d'un prétraitement. Ce prétraitement a pour but d'augmenter le pourcentage solide et à faciliter l'assèchement des résidus (Jouini, 2019).

La récupération des ressources et la réutilisation des rejets industriels sont devenues importantes au cours de la dernière décennie en raison de l'évolution constante des règlementations environnementales qui obligent à minimiser l'élimination des déchets (Günay et al., 2004).

2.4.2 Utilisation et valorisation des résidus Fe-Ti

Construction des routes et préparation des sols

Avec le développement de l'économie mondiale, les besoins en constructions des bâtiments et en routes augmentent considérablement. Pour le développement durable, les industries sidérurgiques ont opté pour des solutions environnementales innovantes (Chand et al., 2016; Zhang et al., 2020). Les scories de sidérurgie contiennent une grande partie de chaux et de silice, qui sont les principaux composants de la plupart des matériaux de construction. Par conséquent, elles sont utilisées comme ressource de construction pour atténuer la pression d'un rejet coûteuse et réduire les coûts de construction (Chand et al., 2016; Piatak et al., 2015; Zhang et al., 2020). Plusieurs études ont énoncé que les scories pouvaient être directement utilisées comme matériau de ballast ferroviaire, comme remblais, comme accotements routiers et comme revêtement d'asphalte après concassage et criblage (Piatak et al., 2015; Chand et al., 2016; Gomes et al., 2016; Zhang et al., 2020). Cependant, il a été trouvé qu'en raison de la présence de chaux et de magnésie, les scories peuvent absorber l'humidité et le CO_2 de l'atmosphère pour former des hydroxydes et des carbonates, ce qui entraîne une expansion ou un gonflement du volume des matériaux routiers ou de construction (Chand et al., 2016; Zhang et al., 2020). Pour pallier ce problème, les scories doivent être stockées pendant une durée de 6 à 9 mois pour l'hydratation de la chaux libre avant son utilisation (Zhang et al., 2020).

Applications environnementales des résidus Fe-Ti

Les résidus inorganiques alcalins sont souvent utilisé comme agent neutralisant l'acide pour traiter le DMA résultant de l'exploitation du charbon et des métaux communs (Piatak, 2018). Les scories ferreuses ont des potentiels de neutralisation élevés dus à la dissolution des silicates, des oxydes et des carbonates de Ca ce qui augmente l'alcalinité et le pH (Piatak, 2018). Tout comme les scories d'acier, les résidus de bauxite sont souvent utilisés dans le traitement des eaux usées d'azote ammoniacal, contenant une forte concentration d'ions ammonium (Xue et al., 2019). Lorsque ces eaux usées d'azote ammoniacal sont mises en contact avec les résidus de bauxite, l'ion ammonium

réagit avec les principaux anions alcalins (CO_3^{2-}, HCO_3^-, AlO_2^-, OH^-), consommant les anions alcalins et réduisant l'alcalinité (Xue et al., 2019). Les résidus Fe-Ti sont également utilisés comme amendement du sol, engrais ou matériaux de chaulage du sol (Piatak, 2018). L'utilisation de scories comme engrais augmenterai le P, le Ca et le Mg pour les plantes (Mehmood et al., 2021). Le Ca et le Mg forment des paires ioniques inorganiques avec des minéraux présents sur la surface des scories utilisées comme engrais (Mehmood et al., 2021). Il également été rapporté que l'application de ces matériaux en acier peut remédier à la carence en Fe dans les sols calcaires. La capacité de production d'alcalinité des scories en acier ainsi que sa riche teneur en nutriments peuvent être utilisées pour résoudre les sols acides (Ozkok, 2015). Les résultats des tests de toxicité sur des algues et des bactéries ont suggéré qu'il est préférable de mélanger les scories d'acier avec d'autres matériaux pour réduit le pH avant l'utilisation comme amendement du sol (Piatak et al., 2015).

Récupération des métaux secondaires

Certaines scories contiennent des concentrations d'éléments supérieures aux teneurs moyennes du minerai (Piatak, 2018). Cependant, cela ne suffit pas pour dire qu'un matériau est utile pour la récupération des métaux. La minéralogie, la quantité de résidus en place et le coût de récupération sont également des facteurs à prendre en considération (Piatak, 2018). Il a été démontré que l'extraction du Fe présent dans les oxydes de Fe tels que la magnétite ou l'hématite est moins coûteuse que le Fe provenant de minéraux silicatés comme le pyroxène ou l'olivine. Les éléments traces toxiques qui sont problématiques lors du dépôt des résidus inorganiques alcalins (i.e. V, Ni) sont également des produits précieux (Gwon et al., 2018; Hobson et al., 2018). Certains sont très solubles à pH élevé et donc potentiellement récupérables à partir des lixiviats. Par conséquent, les lixiviats alcalins attirent une attention considérable en tant que sources de récupération des métaux secondaires.

CHAPITRE 3 MATÉRIEL ET MÉTHODES

Ce chapitre présente la méthodologie adoptée dans le projet. Les méthodes qui ont été utilisées pour caractériser les matériaux solides (avant le montage des colonnes et après le démantèlement des colonnes) et les eaux de lixiviation (réalisées à la suite de chaque cycle de rinçage) sont décrites.

3.1 Site à l'étude et des protocoles d'échantillonnage

3.1.1 Localisation du site à l'étude

Le complexe métallurgique et de minéraux critiques de Rio Tinto Fer et Titane (Figure 3.1), situé à Sorel-Tracy, est un site industriel de renommée mondiale. Il est constitué de cinq usines en opération : les fours de réduction, l'usine d'enrichissement, l'aciérie, l'usine des poudres et l'usine UGS. Avec une superficie équivalente à environ 68 hectares, le complexe traite principalement de l'ilménite, un minerai extrait de la mine Tio de Rio Tinto Fer et Titane, qui est le plus grand gisement d'ilménite massive au monde, situé à 43 km de Havre-Saint-Pierre. La mine Tio est séparée du complexe métallurgique par une distance de 880 km. Dans le cadre du présent projet, six échantillons de scories Fe-Ti ont été prélevés directement sur le site pour permettre leur caractérisation au laboratoire.

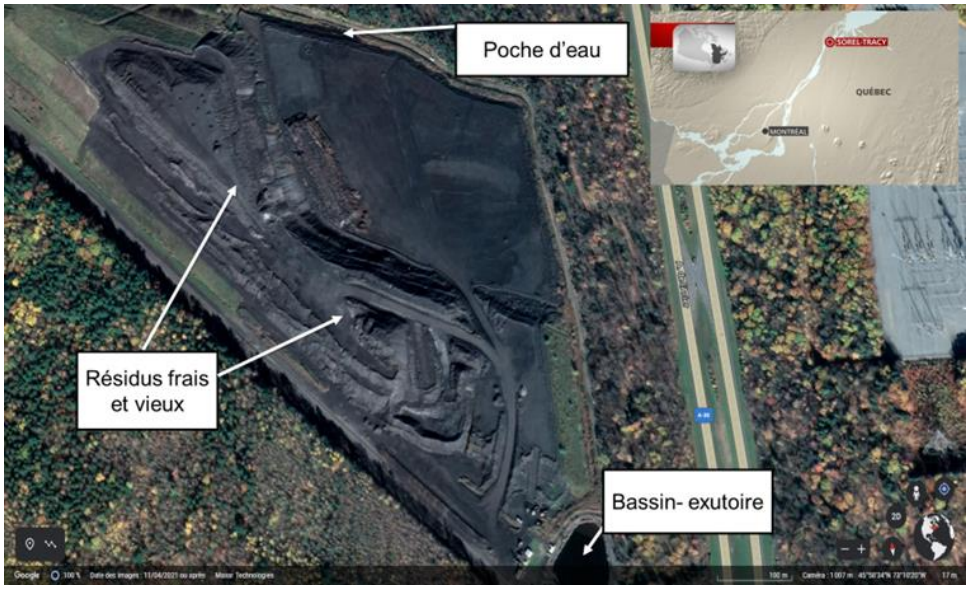


Figure 3.1 : Image de la zone de stockage des résidus (parc P-84), usine de Rio Tinto Fer et Titane de Sorel-Tracy

3.1.2 Étude antérieur réalisée sur les résidus Fe-Ti de Rio Tinto Fer et Titane (RTFT)

Le rapport de service élaboré par l'unité de recherche et de service en technologie minérale (URSTM) en avril 2013, a permis de documenter les résidus se trouvant dans le parc de stockage P-84 de l'usine métallurgique de Rio Tinto – Fer et Titane de Sorel-Tracy. L'objectif de l'étude précitée était de caractériser le comportement environnemental du parc P-84 et de ces constituants. Les résidus issus du parc ont été soumis à des caractérisations physicochimique, minéralogique et environnementale. Des essais cinétiques en colonnes avaient également été réalisés. Trois types d'échantillons avaient été prélevés dans le parc:

- Le résidu « P-84 Récent » récemment produit et échantillonné à la surface de l'empilement
- Le résidu « P-84 vieux » produit plusieurs années avant et prélevé en profondeur
- Le résidu « oxydes UGS » provenant des rejets de l'usine de l'upgraded titania slag (UGS)

Cette analyse a permis une première évaluation des caractéristiques physiques, chimiques et environnementales de ces matériaux. Le travail réalisé dans le cadre de la présente étude permet poursuivre et de complémenter les travaux précités afin d'évaluer l'évolution des résidus sur une période de 13-14 ans.

Cette nouvelle caractérisation vise à mieux comprendre le comportement à long terme des scories, en identifiant les mécanismes temporels de transformation, stabilisation ou dégradation. En s'appuyant sur les résultants précédents comme repère, cette étude permettra ainsi de confirmer ou de nuancer les observations initiales, tout en apportant des éléments complémentaires utiles pour la gestion et le traitement des eaux sur le site ainsi que la valorisation durable de ces résidus.

3.1.3 Résultats de l'étude antérieure réalisée sur les résidus Fe-Ti de Rio Tinto Fer et Titane (RTFT)

Les principaux résultats issus des travaux précédents ont présenté au tableau 3.1. Des différences notables ont été observées entre les types de résidus (P-84 récent, P-84 vieux et les oxydes UGS). La granulométrie des oxydes UGS se distinguait par une structure plus grossière, centrée autour de 500 µm. En revanche, les résidus du P-84 présentent des distributions plus fines et plus étalées, en particulier pour le P-84 vieux, qui montrait une proportion significative de particules supérieures à 1 000 µm.

L'analyse élémentaire effectuée sur les matériaux a montré une composition chimique des oxydes UGS différente de celles des résidus du P-84 (vieux et récent assez semblables). De plus, les oxydes UGS contiennent plus de Fe que les résidus P-84 (oxydes UGS : 37,2 %; P-84 : 27,9-29,7 %), mais significativement moins de Ti (oxydes UGS : 0,757 %; P-84 : 15,8- 16,1 %). Cela s'explique par le fait que les oxydes UGS sont des résidus finaux issus de la production de concentré riche en titane.

Les analyses DRX ont révélé que les résidus du P-84 contiennent principalement de l'hématite, de l'ilménite et de la labradorite. L'interprétation des résultats de DRX issus des oxydes UGS était beaucoup plus difficile car ce résidu provient d'un traitement thermique qui aurait altéré ses minéraux primaires. Les minéraux tels que la maghémite, la brucite, le spinelle, le périclase et la gibbsite sont vraisemblablement les composants principaux des oxydes UGS. De faibles pourcentages de pyrite ont été détecté dans les résidus P-84.

Les observations microscopiques ont montré que le matériel P-84 récent est essentiellement composé d'hémo-ilménite. Ce matériel contient des particules sphériques qui se présentent sous deux formes, à savoir sous une morphologie étoilée et une morphologie plus régulière. Cet échantillon contenait également des sulfures, essentiellement la pyrite, la chalcopyrite, la millérite et la bravoite (cobaltifère ~3 % Co). La pyrite observée contient du Ni et les minéraux sulfurés apparaissaient peu ou pas altérés, sauf pour la chalcopyrite et la millérite, qui semblent arborer des oxydes de fer issus de leur oxydation. Les observations au microscope optique sur le matériel P-84-vieux montraient les mêmes sulfures que le P-84 récent (pyrite et chalcopyrite), avec la présence de pentlandite et de pyrrhotite. Les minéraux sulfurés montraient tous des signes évidents et importants d'altération. En revanche, celui-ci ne contenait pas de sphérules étoilées, mais on y retrouvait les mêmes sphérules régulières que le P-84 récent. Quant au matériau d'oxydes UGS, celui-ci ne présentait pas de grandes quantités de sulfures (2 grains de pyrites trouvés) mais des traces d'hémo-ilménites intactes et de rutile ont pu être observées.

Des extractions séquentielles avaient été réalisé sur ces matériaux. Ces extractions comprenaient trois étapes successives visant à extraire les éléments associés aux phases solubles et échangeables, aux phases associées aux carbonates (ou solubles à l'acide faible) et aux phases réductibles (oxydes et hydroxydes). Pour tous les éléments et tous les matériaux, l'étape 1 (solubles et échangeables) générait le moins de métaux (jusqu'à 15,7 % extraits), alors que l'étape 3 (phases réductibles) en

générait le plus (49,3-100 % extraits). Les résultats suggéraient que le Fe et le Ca étaient les éléments les plus solubles, avec respectivement 0,871-27,0 mg/g et 7,66-12,4 mg/g extraits. Le Ni, le Zn et le Mn étaient plus mobile dans le P-84 récent.

Les essais de lixiviation TCLP, SPLP et CTEU 9 avaient aussi été réalisé sur ces résidus. Les résultats ont révélé que oxydes UGS et les résidus du P- 84 Récent et Vieux ne constituent pas des résidus miniers à « risque élevé » selon le Tableau 1 de l'Annexe 2 de la *D019* relative à l'interprétation des résultats des extractions TCLP. Cependant, ils ont été considérés comme étant « lixiviables » puisqu'ils dépassaient les critères de résurgence dans les eaux de surface ou infiltration dans les égouts tels que spécifiés à l'Annexe 2 de la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. De plus, les concentrations des métaux extraites en SPLP et CTEU 9 étaient significativement inférieures à celles extraites en TCLP.

Des essais en colonne (14 cm de diamètre) avaient été réalisés afin d'évaluer la mobilité potentielle des contaminants à long terme. Toutes les colonnes avaient été installé avec une épaisseur de 50 cm (MJC, 2002) de matériel à une porosité (n) de 0,46. Les mesures réalisées sur les lixiviats incluaient le pH, la conductivité électrique (CE), l'alcalinité et de l'acidité. Les résultats de ces analyses ont montré que les valeurs de pH générées par les oxydes UGS (entre pH 10 et 12) étaient plus élevées que pour les autres colonnes (entre pH 7 et 9). L'acidité de l'eau était presque toujours sous la limite de détection, sinon à de faibles valeurs (< 30 mg $CaCO_3$/L) par rapport à l'alcalinité qui variait généralement entre 100 et 200 mg $CaCO_3$/L pour les résidus P-84 et entre 200 et 600 mg $CaCO_3$/L pour les oxydes UGS. Les concentrations en métaux étaient sous les limites de la Directive 019 et du REMMMD (MRNF, 2025; MJC, 2002). Cependant, les oxydes UGS généraient plus d'Al, de Ca et de Si que les résidus du P-84, tandis que ces derniers lixiviaient plus de Mg, de Mn et de S que les oxydes UGS.

Au regard de ce qui précède, il semble que les résidus du parc P-84 présentent un risque de génération de drainage neutre contaminé. Toutefois, dix années se sont écoulées depuis la première évaluation, des résidus se sont accumulés au fil du temps et d'autres problématiques ont été détectées. En effet, les eaux présentent sur le site d'entreposage ont un pH supérieur à 9,5 et les résidus montrent des concentrations en azote ammoniacal qui dépassent la limite permise (> 0,5 selon la REMMMD).

Tableau 3.1 : Synthèse des résultats obtenus lors de la première étude des résidus Fe-Ti de 2010 (PU, 2013)

Résidus	Distribution granulométrique	Analyses minéralogiques		Essais statiques				Extractions séquentielles	Essais en colonnes		Classification			
		DRX	Observations au MEB	Potentiellement d'acide (NAG)?	TCLP	SPLP	CTEU 9		Paramètres géochimiques	Métaux lixiviés	Risque élevé?	Hazardeux?	Lixiviable?	DMA/DNC OU DA?
P-84 Récent	Grains fins et étalés, particules <100 µm	labradorite (45%), Ilménite (21%), Hypersthène (13%), chlorite (8,7%), hématite (6%), pyrite (3%), biotite (1%) et orthoclase (2%)	Essentiellement composé d'hémo-ilménite, Particules sphériques qui se présentent sous deux formes : sous une morphologie étoilée (grandes tailles – 200 µm à 1,4 mm) et une morphologie plus régulière (entre 1 et 100 µm) - Pyrite (contient du Ni), chalcopyrite, millérite et bravoite (cobalifère ~ 3% Co)	Non, pH de 7,83	Ni, Co, S, Cu, Zn Ba, Cd, Fe, Pb, Si et Ti en très faibles concentrations	Lixivie beaucoup moins que TCLP	Concentrations inférieures à celle de TCLP Co, Ni, Mn et Ti -Mg > celui de P-84 vieux et oxydes UGS	L'étape 1 génère le moins de métaux alors que l'étape 3 en génère le plus Fe et Ca plus solubles Génère plus de Mn, Ni et Zn que les autres Pb également extrait	pH entre 7 et 9 Acidité < à la limite de détection (30 mg $CaCO_3$/L) Alcalinité entre 100 et 200 mg CaCO3/L	Génère plus de Mg, Mn, S (100 À 1000 fois plus par rapport aux oxydes UGS), Co, Fe, Mo, Ni et Zn en faibles concentrations	Non	Non	Oui pH de la solution d'extraction a un impact majeur sur plusieurs des métaux lixiviés	DNC
P-84 Vieux	Grains beaucoup plus fins et plus étalés, particules >1000 µm	labradorite (24%), ilménite (13%), Hypersthène (10%), chlorite (13%), hématite (13%), pyrite (3%), biotite (2%) et orthoclase (2%)	- Pyrite, chalcopyrite, pentlandites et pyrrhotite - Sphérules régulières et d'autres altérées	Non, pH de 7,74	Ni, Co, S, Cu, Zn Ba, Cd, Fe, Pb, Si et Ti en très faibles concentrations	Lixivie beaucoup moins que TCLP	Concentrations inférieures à celle de TCLP Ca, Co, Ni, Mn et Ti	L'étape 1 génère le moins de métaux alors que l'étape 3 en génère le plus Fe et Ca plus solubles Pb également extrait	pH entre 7 et 9 Acidité < à la limite de détection (30 mg $CaCO_3$/L) Alcalinité entre 100 et 200 mg CaCO3/L	Génère plus de Mg, Mn, S (100 À 1000 fois plus par rapport aux oxydes UGS), Co, Fe, Mo, Ni et Zn en faibles concentrations	Non	Non	Oui pH de la solution d'extraction a un impact majeur sur plusieurs des métaux lixiviés	DNC
Oxydes UGS	Granulométrie grossière et centrée autour de 500 µm	Maghémite (65%), périclase (16%), gibbsite (7%), spinelle (6%) et Brucite (6%)	Absence quasi-totale de sulfures (2 grains de pyrites) Traces d'hémo-ilménites intactes et de rutile	Non, pH de 9,12	Cr, Co, S, Cu, Zn Ba, Cd, Fe, Pb, Si et Ti en très faibles concentrations - Mg 100 fois > à ceux des résidus P-84 récent et vieux	Ba > aux résidus P-84 Lixivie beaucoup moins que TCLP	Concentrations inférieures à celle de TCLP Ca > à ceux des résidus P-84 récent et vieux	L'étape 1 génère le moins de métaux alors que l'étape 3 en génère le plus - Fe et Ca plus solubles	pH entre 10 et 12 Acidité < à la limite de détection (30 mg $CaCO_3$/L) Alcalinité entre 200 et 600 mg CaCO3/L	Génère plus de Al, Ca,et Si Cr détecté Ba (entre 1 et 1,5 mg/L) > au critère de consommation	Non	Non	- Oui pH de la solution d'extraction a un impact majeur sur plusieurs des métaux lixiviés	DNC/ possible DA

De ce fait, le présent projet a été mis en place afin de prédire l'évolution géochimique de la qualité de l'eau sur le site, en vue de son polissage passif et d'une potentielle réhabilitions à la fermeture du complexe métallurgique.

3.1.4 Échantillonnage des matériaux initiaux

L'échantillonnage a été effectué par un représentant du complexe métallurgique de Sorel-Tracy selon un protocole convenu par la compagnie.

Tableau 3.2 : Inventaire et caractéristiques des échantillons des scories Fe-Ti reçus de Rio Tinto Fer et titane

Échantillons	**Origine**	**Période de réception**	**Nombre**	**Volume (L)**	**Remarques/Apparence**
PH I (échantillon vieux)	Échantillons pris entre 10 et 50 cm de la surface de la pile la plus vielle	27 décembre 2023	5 chaudières	10,4 / chaudière	Humides, noirâtres
PH II (échantillon frais)	Échantillons pris dans la nouvelle pile de résidus (échantillon frais)	27 décembre 2023	5 chaudières		Humides, noirâtres avec présence d'un peu d'eau à la surface des échantillons.
PH III (présence de l'azote ammoniacal)	Échantillons pris dans le fond de la poche d'eau où l'azote ammoniacal a été enregistré à des concentrations jusqu'à environ 20 ppm	27 décembre 2023	4 chaudières		Humides, noirâtres avec présence d'eau surnageante à la surface des échantillons.
Oxydes-UGS	Rejet de l'usine UGS		5 chaudières		Poussières de couleurs marrons
P. Kilns	Étape de préparation du minerai (fours rotatifs)	28 février 2024	5 chaudières		Poussières de couleurs noirs
Boues UAE	Échantillons pris dans les unités de traitement	14 juin 2024	6 chaudières		Petits blocs de boues noires

Les échantillons de scories Fe-Ti proviennent des zones d'entreposage des résidus du site (échantillons : vieux-PH I et récents-PH II), de la poche d'eau P-84 (PH III contenant de l'azote ammoniacal) et des produits issus de la préparation du minerai dans les fours rotatifs (Pkiln). Des échantillons provenant des rejets de concentrateurs et des boues de traitements des eaux du site (UAE) ont également été prélevés. Le tableau 3.2 présente un sommaire des informations concernant les échantillons disponibles. Les échantillons ont été prélevés de manière à être le plus représentatifs possibles des zones d'échantillonnage. Au total, six échantillons de scories Fe-Ti ont été reçus au laboratoire. Ceux-ci ont été conservé à température ambiante dans un des entrepôts de l'URSTM puis préparés pour permettre leur caractérisation physicochimique, minéralogique et environnementale.

3.1.5 Présentation de la méthodologie utilisée

Les figures 3.2 et 3.3 montrent les échantillons de scories Fe-Ti reçus et la méthodologie adoptée pour assurer le bon déroulement de ce projet. Une caractérisation physico-chimique et minéralogique, tant initiale que finale, a été effectuée sur les matériaux solides afin d'obtenir des informations sur leur distribution granulométrique, surface spécifique (Ss) et densité relative (Gs). Ces données contribueront à la compréhension de la réactivité des résidus.

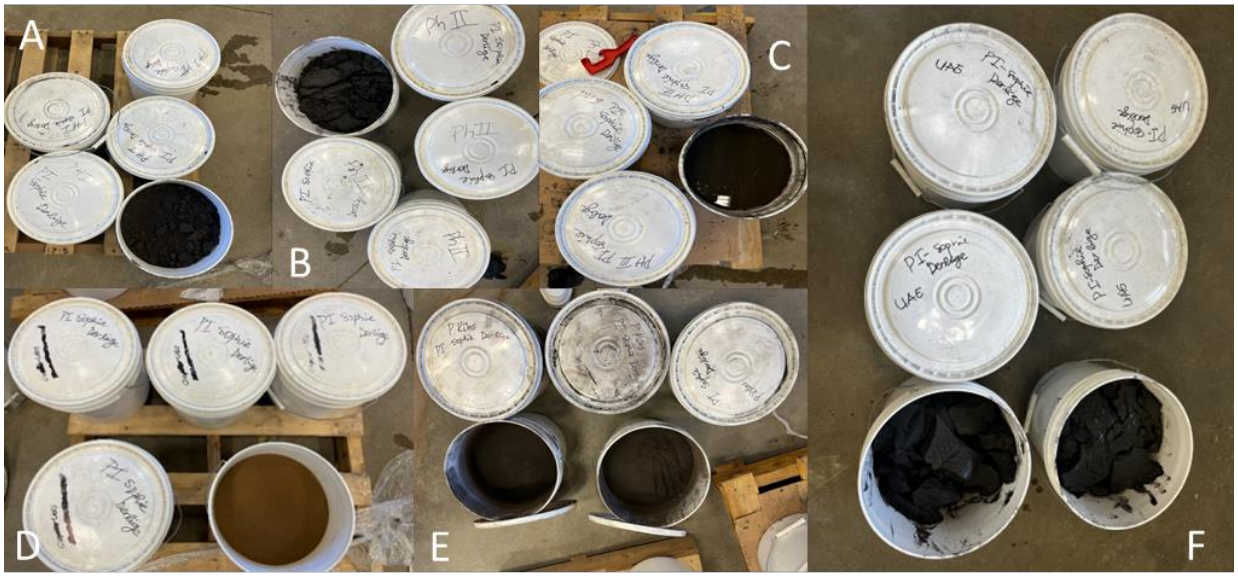


Figure 3.2 : Photos des chaudières d'échantillons de scories Fe-Ti reçus (A-PH1, B-PH2, C-PH3, D-Oxydes UGS, E-Pkiln et F-UAE)

Une caractérisation environnementale a été réalisée grâce à des essais de lixiviation statique (TCLP, SPLP et PES) et dynamique (colonnes et cellules humides) dans les laboratoires de l'URSTM pour évaluer la mobilité potentielle des contaminants issus des échantillons.

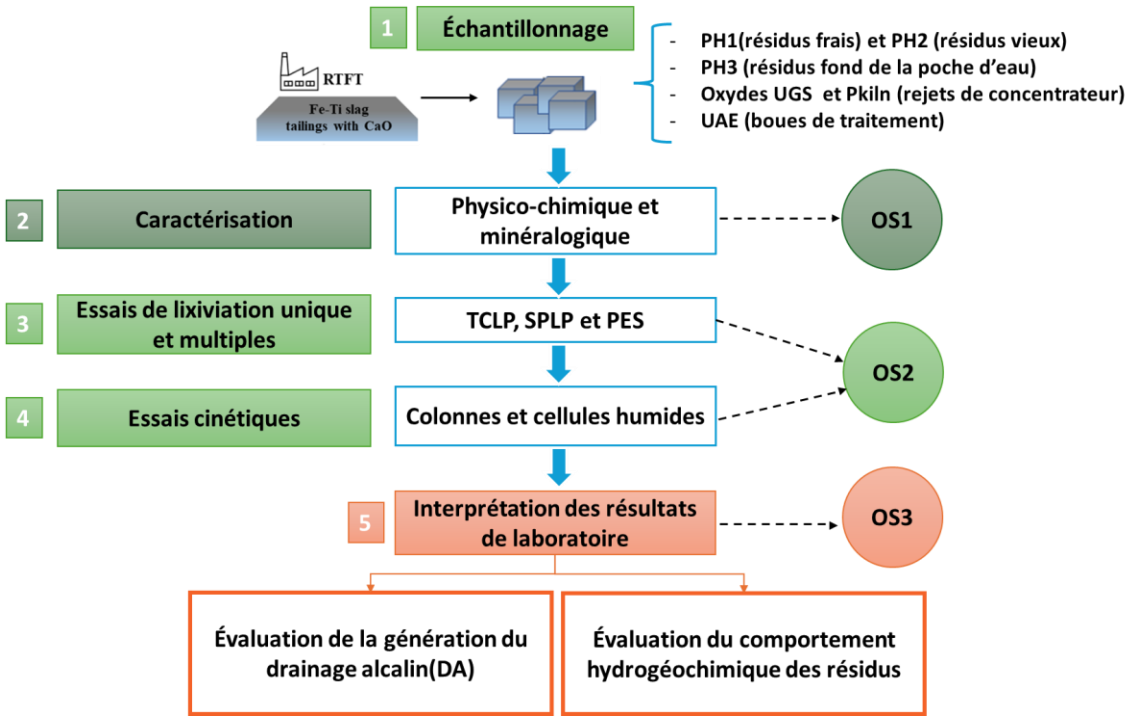


Figure 3.3 : Étapes méthodologiques du présent projet

3.2 Caractérisation initiale des échantillons

3.2.1 Préparation des échantillons

Les échantillons ont été homogénéisés et préparés pour les étapes expérimentales présentées à la figure 3.4. Les analyses de la composition minéralogique des échantillons de scories Fe-Ti ont inclut des observations par DRX et au MEB-EDS. Les analyses par DRX et au MEB-EDS avaient pour but la révélation des structures des minéraux primaires et secondaires à l'état initial ainsi qu'à la fin des essais en colonnes. Les étapes de préparation des échantillons solides avant le montage des colonnes sont présentées dans la figure 3.4.

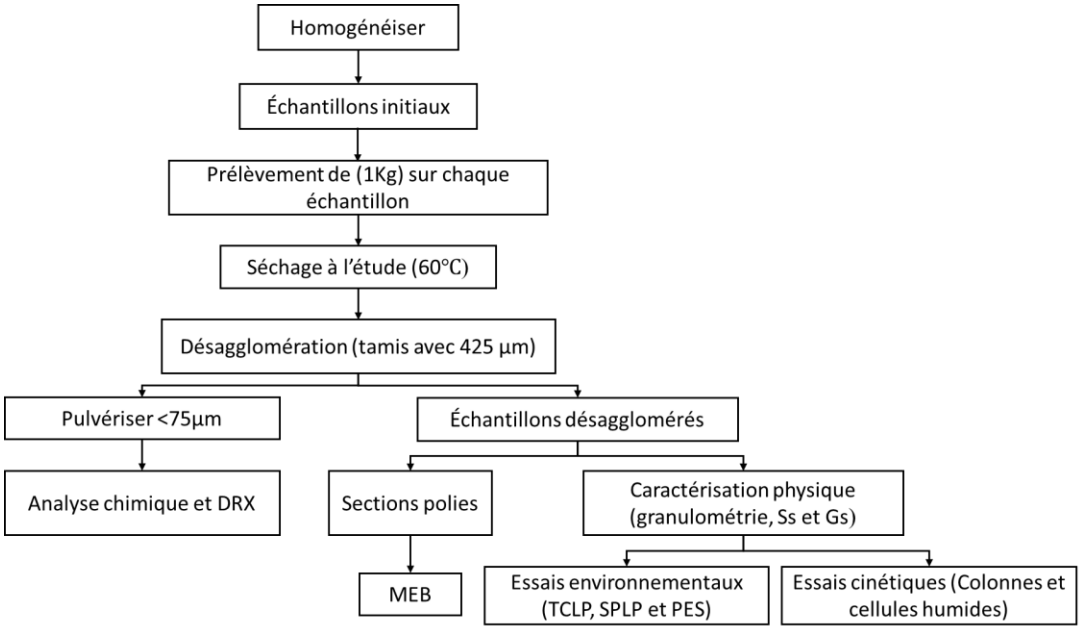


Figure 3.4 : Schéma de préparation des échantillons de scories Fe-Ti initiaux

3.2.2 Caractérisation physique

Granulométrie

Les échantillons de scories Fe-Ti étant composés majoritairement de fractions fines (< 425 µm), ceux-ci ont été analysés au granulomètre laser Mastersizer S de Malvern (0,005-878 µm). Le principe de l'appareil consiste à émettre un faisceau incident qui traverse un échantillon de particules dispersées dans une solution. Le faisceau incident est diffusé par les particules et l'intensité de diffusion du faisceau est mesurée en fonction de l'angle. Les particules plus grossières ont des angles de diffraction plus grands tandis que les particules plus fines ont des angles de diffraction plus fermés. Les intensités de diffraction causées par les particules sont analysées et afin de classer la fraction volumique des particules en fonction de leur granulométrie.

Densité relative

La mesure de la densité relative (Gs) des échantillons de scories a été réalisé à l'aide d'un pycnomètre à l'hélium (Micrometrics accupyc 1330). Une masse connue d'échantillon sec et broyé est introduite dans une chambre d'analyse de volume connu. Un volume d'hélium y est ajouté et la pression est mesurée. L'appareil permet ensuite à l'hélium de traverser dans une chambre d'expansion de volume connu et la pression d'équilibre est mesurée. Le volume de l'échantillon

analysé est calculé en utilisant la loi des gaz parfaits ($PV = nRT$). La densité a été calculée en divisant la masse de l'échantillon par son volume et par la masse volumique de l'eau à 4°C (1 g/cm^3). L'erreur absolue du résultat est évaluée à ± 0,01. Pour la présente étude, il est indispensable de connaitre la densité relative des grains car celle-ci aidera à la détermination des masses humides nécessaire pour le montage des colonnes.

Surface spécifique

La surface spécifique d'un échantillon correspond à la dimension totale de sa surface rapportée à sa masse. L'analyse de la surface spécifique des échantillons de scories a été réalisée à l'aide d'un analyseur Micromeritics Gimini III 2375. Au cours de l'analyse, un tube contenant une masse connue d'échantillon sec et un tube de référence vide sont refroidis dans 1'azote liquide. Une pression de gaz (azote) est appliquée sur les deux tubes et la surface des grains de l'échantillon absorbe un certain volume de gaz, ce qui provoque une chute de pression dans le tube. La relation entre la quantité de gaz adsorbé sur l'échantillon et la surface spécifique est alors effectuée grâce à la méthode BET (Bassolé, 2016). La masse de l'échantillon étant connue, il est possible d'évaluer la surface par unité de masse, qui est la surface spécifique. L'erreur absolue est de ± 0,01 m^2/g. La surface spécifique d'un résidu est fortement liée à sa distribution granulométrique. Plus la surface spécifique du matériel étudié est élevée plus il contient de particules fines.

3.2.3 Caractérisation chimique des matériaux

Analyse chimique multi élémentaire par ICP-AES

L'analyse chimique élémentaire porte essentiellement sur la détermination des concentrations des éléments chimiques constitutifs des échantillons de scories (initiaux et finaux). Dans le cadre de ce projet, l'analyse des compositions chimiques a été effectué dans les laboratoires de SGS au moyen d'une digestion complète par $HCl/HNO_3/HF/HClO_4$ et d'une analyse par spectrométrie d'émission atomique et de masse au plasma couplé inductif (ICP-AES/MS). Les échantillons placés sur une plaque chauffante et complètement digérés par l'ajout de quatre acides. Ensuite, les réactifs sont évaporés et les sels précipités sont dissouts dans une solution à 10 % de HCl. La solution obtenue est analysée au moyen d'un plasma d'argon. Le plasma est un mélange gazeux dans lequel les

éléments ionisés libèrent des radiations électromagnétiques (photons) dont les longueurs d'onde sont caractéristiques. L'analyse ICP-AES permet d'analyser ces longueurs d'onde et l'intensité des radiations des photons libérés permettant d'identifier et de quantifier quels sont les éléments qui composent l'échantillon (Lord, 2021). Un total de 35 éléments a été analysés par cette méthode (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, U, V, Y, Zn).

Analyse chimique S/C par fournaise d'induction

Le soufre et le carbone totaux des scories ont été déterminés en utilisant la fournaise à induction de l'appareil ELTRA CS-2000 *carbon/sulfur determinator* dans les laboratoires de l'URSTM. L'échantillon est soumis à une combustion en présence d'oxygène grâce à un four à induction de haute fréquence intégré dans l'appareil. Les températures peuvent atteindre les 1650 °C pour une combustion complète de l'échantillon. Les gaz de combustion sont filtrés, traités et analysés par absorption infrarouge. Lors de la combustion, le sulfure et le carbone sont oxydés respectivement en SO_2 et CO_2. Les quantités de SO_2 et CO_2 qui sont produites lors de la combustion sont rapportées à la masse initiale de l'échantillon. Un logiciel calcule les concentrations en S et C total, exprimées en ppm ou en pourcentage massique. La limite de détection de l'appareil est de 0,05% pour C et de 0,009 % S.

pH de pate

Le pH de pâte a été mesuré en utilisant une masse de 10 g d'échantillon (non pulvérisé) placé dans 10 mL d'eau désionisée (rapport eau/solide de 1) avec une agitation continue suivant le protocole de l'URSTM (EEN-01-PE-001). Le mélange a été laissé pour décanter pour 5 à 10 min. Le pH été mesuré à l'aide d'une sonde de type Orion 915 BNWP à double jonction Ag/AgCl avec une précision de 7,01unité pH.

3.2.4 Caractérisation minéralogique

Préparation des sections polies

Pour la préparation des sections polies de 6 échantillons, 15 mL de résine et 0,4 g de carbone noir (pour une section polie) ont été mélangés pendant 3 h avec une vitesse de malaxage de 200 tours/min. Un volume de 2 mL de durcisseur a ensuite été ajouté au liquide trop visqueux

pendant 3 min. Ce mélange a été ajouté à 3 g de l'échantillon contenu dans un support. Après une durée de 12 h, les sections polies séchées sont polies sur des disques puis placées dans un bain pour éliminer les grains qui libre situés à leur surface.

Analyse au DRX

La DRX permet d'identifier les phases minérales dans un échantillon de roche. Cette méthode d'analyse permet également d'estimer semi-quantitativement l'abondance des phases minérales. L'analyse DRX est réalisée sur un cristal. Un faisceau de rayon X est projeté sur l'échantillon. Le cristal minéral réfléchit les rayons X avec une diffraction (déviation) caractéristique en termes d'angle et d'intensité de diffraction. Les phases minérales sont identifiées à l'aide du logiciel DiffracPlus EVA v.5.2.0.3 et sont quantifiées avec la méthode de Rietveld au moyen du logiciel TOPAS v.4.2 (Rietveld, 1993). Il s'agit d'une méthode semi-quantitative.

Analyse au MEB-EDS

La MEB-EDS est une technique qui permet l'observation de la morphologie et de la texture des échantillons. Cette technique est fondée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau très fin d'électrons est bombardé sur la surface polie d'un échantillon de manière à le balayer. Ils se produisent alors des interactions détectées par un capteur. Le volume d'interaction du faisceau avec la surface est appelé la poire d 'interaction. Ce volume comprend les électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires et des rayons X. L'analyse des électrons rétrodiffusés permet de distinguer rapidement les différentes phases minérales. Les différentes teintes de gris émises par les électrons rétrodiffusés informent sur le numéro atomique moyen des phases minérales (Lord, 2021). De plus, les électrons rétrodiffusés informent sur la structure, la texture, l'altération, la taille et l'arrangement des grains (Bassolé, 2016). Les électrons secondaires reproduisent l'image de l'échantillon et permettent de distinguer sa topographie. Le spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) est utilisé en microanalyse X, où les rayons X émis par atomes de l'échantillon sont captés, permettant de distinguer et de quantifier les éléments chimiques présents (Balaguer, 2014; Bassolé, 2016). Elle possède une limite de détection des éléments d'environ 1000 à 5000 ppm (0,1 à 0,5% à l'échelle du grain observé).

Dans la présente étude, le MEB-EDS utilisé pour les analyses est un modèle Hitachi S-3500N couplé à un spectromètre EDS X-Max^N Silicon Drift Detector (SDD) du laboratoire de l'URSTM.

3.3 Évaluation des risques environnementaux des scories Fe-Ti

3.3.1 Essai TCLP

L'essai TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*), basé sur le protocole USEPA 1311, vise à évaluer si un résidu industriel est considéré comme une matière lixiviable (USEPA, 1992). La première étape consiste en un pré-test pour déterminer la solution d'extraction appropriée. Pour ce faire, 5 g de résidus non séchés sont mélangés à 96,5 mL d'eau, agités pendant 5 minutes, puis 3,5 mL d'acide nitrique sont ajoutés. Après chauffage à 50 °C pendant 10 minutes sous agitation, le pH du mélange est mesuré. Si le pH est inférieur à 5, la solution de lixiviation utilisée sera un mélange d'acide acétique et de NaOH (pH 4,93), tandis qu'un pH supérieur ou égal à 5 nécessite une solution d'acide acétique diluée (pH 2,88). Lors de la lixiviation principale, 20 g d'échantillon sont placés dans une bouteille 1 L contenant 400 mL de solution de lixiviation, puis agités pendant 18±2 h. L'expérience a été réalisée en duplicata et un blanc contenant seulement la solution de lixiviation a été soumis au même cycle d'agitation. Les lixiviats obtenus sont filtrés (porosité de 0,45 µm) et analysés par ICP-AES et chromatographie ionique pour déterminer les concentrations en éléments lixiviés.

Tableau 3.3 : Ensemble des techniques de caractérisation des échantillons solides initiaux et finaux

Technique		**Préparation de l'échantillon**				**Nombre d'échantillon**	**Laboratoire**	**Références**
		Quantité (g)	**Séché**	**Désagglomération**	**Pulvérisé**			
Physique	Densité relative (Gs)	30 – 40	Oui	Oui	-	6	URSTM & SGS	n
	Granulométrie	Équivalent d'un bout de spatule			-			n
	Teneur en eau	20			-			n
	Surface spécifique (Ss)	10			-			n
Chimique	pH de pate	1			-			n
	Soufre Total/Carbone total	5			Oui			n
	Analyse élémentaire (métaux totaux)	20			Oui			n
	Analyse NH_3/NH_4^+	20	Non	Oui				n
Minéralogie	DRX	1	Oui	Oui	Oui et micronisé			n
	MEB-EDS	1	Oui	Oui	Non			n
Environnementale	TCLP	40 + 20*	Oui	Oui	Oui	6	URSTM	n
	SPLP	40 + 20*	Oui					n
	SEP	15						(Tessier et al., 1979)

Tableau 3.4 : Analyse chimiques des échantillons liquides des essais environnementaux et cinétiques

Essai	**Solution de lixiviation**	**Volume**	**Nombre d'échantillons**	**Volume pour analyse (mL)**						**Laboratoire**	**Références**
				pH, Eh, EC	Alcalinité	Acidité	NH_3/NH_4^+	ICP-AES	Chromato		
TCLP	500 mL d'eau + 5,7 mL de CH_3COOH + 2,752 g de NaOH	5,2 L	14	30 mL	25 mL	25 mL	50 mL	10 mL	10 mL	URSTM	(Jouini, 2019)
SPLP	14 mL de HNO_3 + 16 mL de H_2SO_4 + 950 mL d'eau	5,2 L		30 mL	25 mL	25 mL	50 mL				(Mehdaoui et al., 2023)
Extractions séquentielles	8 ml de $MgCl_2$ de 0,5 M à pH 7 + 2*8 mL d'eau déionisée	24 mL	13	-	-	-	-	10 mL	10 mL	URSTM	(Neculita et al., 2008)
	8 mL de $C_2H_3NaO_2$ de 1M à pH 5,2 + 2*8 mL d'eau déionisée	24 mL	13	-	-	-	-				(Neculita et al., 2008)
	20 mL du mélange $NH_2OH.HCl$ et 25% CH3COOH + 2*8 mL d'eau déionisée	36 mL	13	-	-	-	-				n
	4 mL de HNO3 et 10 mL de HCl + 2*8 mL d'eau déionisée	30 mL	13	-	-	-	-				n
Essais en cellule humide	Eau déionisée	1 L	4	30 mL	25 mL	25 mL	50 mL	-	-	URSTM	n
Essais en colonne	Eau déionisée	2 L	6	30 mL	25 mL	25 mL	50 mL	10 mL	10 mL	URSTM	n

3.3.2 Essai SPLP

L'essai SPLP tiré de la méthodes EPA 1312 vise à déterminer la concentration des espèces inorganiques susceptibles d'être lixiviées par les pluies acides (USEPA, 1994). Pour la réalisation cet essai, une solution mère a été préparé en mélangeant 14 mL de HNO_3 et 16 mL de H_2SO_4. Cette solution est ensuite diluée goutte à goutte dans 950 mL d'eau jusqu'à atteindre un pH de 4,20 ±0,05, puis complétée à 1 litre avec de l'eau.

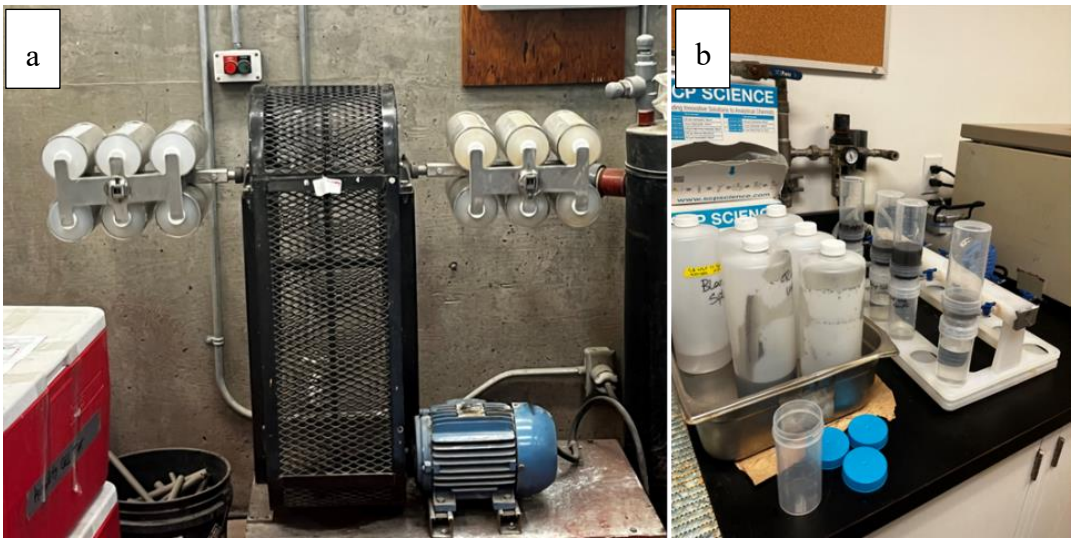


Figure 3.5 : Photos de quelques dispositifs utilisés lors des essais TCLP et SPLP : a- agitateur rotatif à vitesse variable et b- appareil de filtration avec membrane de 0,45 µm

Cette solution mère peut être conservée jusqu'à un mois. Pour la lixiviation, 20 g d'échantillon solide sont mis en contact avec 400 mL de solution tampon, respectant un rapport solide/liquide de 1:20. Le mélange est agité pendant 18 ±2 h à température ambiante, puis filtré à travers une membrane de 0,45 µm (figure 3.5). Le lixiviat obtenu est utilisé pour mesurer le pH et doit être analysé immédiatement par ICP-AES pour évaluer les concentrations en métaux et par chromatographie ionique pour évaluer les concentrations des anions.

3.3.3 Extraction séquentielle (PES)

Les cinq échantillons de scories Fe-Ti qui ont été prélevés sur le terrain ont été soumis à une extraction séquentielle en 4 étapes (tableau 3.4). L'extraction séquentielle consiste à mettre en contact un même échantillon solide avec des réactifs de force croissante pour en extraire les métaux disponibles dans les différentes phases solides de l'échantillon (figure 3.6). Chaque réactif utilisé est connu pour solubiliser des minéraux associés à une phase donnée. Les différentes phases

analysées sont : la phase soluble et échangeable, la phase associée aux carbonates, la phase associée aux oxydes et hydroxydes, particulièrement de fer et de manganèse (ou phase réductible) et enfin la phase de métaux totaux extractibles (Tessier et al., 1979).

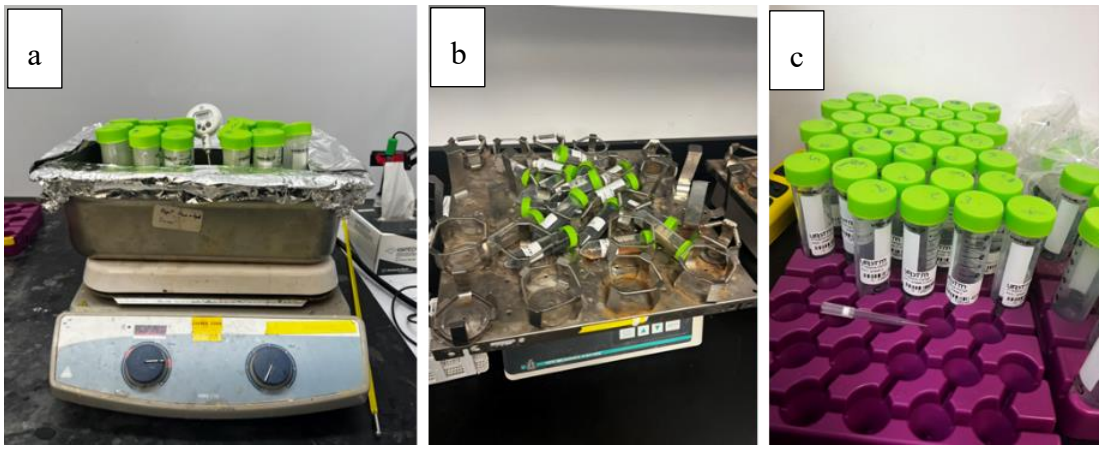


Figure 3.6 : Photos de quelques étapes du PES : a- bain marie étape 4; b- agitation des échantillons liquides étapes 1 et 2; c- étiquetage des flacons à chaque étape du PES

La démarche présentée au tableau 3.4 est basée sur celle de Tessier et al. (1979) (étapes I à III) avec une étape supplémentaire ciblant les phyllosilicates et autres minéraux peu résistants aux acides (étape IV) (Rodgers et al., 2015). Les extractions ont été réalisées, en duplicata et en triplicata, dans des fioles en polypropylène contenant 1 g de matériel pulvérisé (< 75 µm). Après chaque étape, la solution d'extraction était récupérée puis la fiole était soumise à deux rinçage successifs avec 8 mL d'eau déionisée. Le lixiviat (solution d'extraction + eau de rinçage) obtenu était immédiatement filtré à 0,45 µm avec des filtres de nylon et acidifiée à 2% HNO_3. La solution était ensuite analysée par ICP-AES au laboratoire de l'URSTM. La fraction non extraite (résiduelle) de chaque élément a été calculée comme étant la différence entre l'analyse du solide et la somme de ce qui était récupéré dans les solutions à chaque étape.

Tableau 3.5 : PES utilisée dans cette étude (méthode Tessier modifié par l'URSTM)

Étape	Fraction ciblée	Extractant (volume ajouté)	Conditions	Référence
I	Ions échangeables	$MgCl_2$ 1 M (8 mL), pH 7	22 °C (température ambiante), 1 h, pH ajusté avec du NaOH, agitation continue	(Tessier et al., 1979)
II	Carbonates, minéraux solubles dans des acides faibles	Na-acétate 1 M (8 mL), pH 5	22 °C (température ambiante), 5 h, pH ajusté avec du CH_3COOH, agitation continue	(Tessier et al., 1979)
III	Phases réductibles, spécialement (oxy)hydroxydes de Fe et Mn	NH_2OH-HCl 4 M dans 25% (en volume) CH_3COOH (20 mL)	95 °C, 6 h, agitation occasionnelle	(Tessier et al., 1979)
IV	Métaux extractibles de la fraction résiduels	4 mL HNO_3 (50%) + 10 mL HCl (20%)	Chauffer à reflux pendant 30 minutes sans agitation	MA 200 Met 20

3.4 Essais cinétiques

3.4.1 Essais en colonnes

Les 6 échantillons de scories ont été soumis à un essai cinétique en colonne au laboratoire de l'URSTM. Cet essai a été réalisé dans les conditions de température et d'humidité propres au laboratoire avec des rinçages contrôlés. Les essais en colonnes sont nécessaires pour évaluer à long terme les réactions géochimiques (générations du DA, lixiviation des métaux, formations des nouvelles phases minéralogiques) au sein du matériau. Ils permettent de caractériser avec plus de précision le comportement géochimique des résidus avec des conditions se rapprochant de celles du terrain.

Pour cet essai, 6 colonnes en polycarbonate ont rempli chacune par un échantillon de scories (PH1, PH2, PH3, PKiln, Oxydes UGS et UAE). Toutes les colonnes avaient un diamètre interne de 14 cm, une hauteur de 80 cm et une hauteur de matériau d'environ 50 cm. Des essais préliminaires ont montré que certains matériaux (PH2 et PH3 - fins avec une texture boueuse ; oxydes UGS – résidus sec avec des grains réguliers entrainant le colmatage de la plaque poreuse) ne favorisaient pas l'écoulement de l'eau dans les colonnes.

Afin de résoudre ce problème, la plaque céramique poreuse communément installée à la base des colonnes a été remplacée par du géotextile dans 4 colonnes (PH2, PH3, oxydes UGS et UAE) afin de faciliter l'écoulement (figure 3.7). De plus, du gravier et de la silice ont été ajoutés à ces résidus afin d'augmenter leur porosité et leur perméabilité. En effet, deux sacs de 25 kg de gravier et 15 kg de silice ont été soigneusement lavés, puis séchés dans une étuve à 60 °C. Pour chacune de ces colonnes, une couche de 2 kg de silice, d'une hauteur de 5 cm, a été placée à la base, suivie de 250 g de gravier. Ensuite, un mélange comprenant environ 8 kg de matériaux, 4,5 kg de gravier et 2 kg de silice a été ajouté pour atteindre une hauteur de 50 cm. Enfin, une dernière couche de 1,5 kg de silice, d'une hauteur de 5 cm, a été déposée en surface (figure 3.9). La figure 3.8 illustre les différentes étapes de préparation et de mélange du gravier, de la silice et des scories utilisées pour le montage des colonnes en laboratoire. L'ajout du gravier et de la silice pourrait modifier les interprétations des résultats post-démantèlement.

Au début de chaque cycle de rinçage, 2 L d'eau déionisée sont ajoutés au sommet de chaque colonne. Cette quantité d'eau correspond à environ 110 mm (un mois) de pluie (Roy, 2023). Après un temps de contact de 24 h, la valve du drain de la colonne est ouverte, permettant au lixiviat de percoler par gravité. Au bout de 3 à 5 jours, le lixiviat devait être récupéré et analysé. Chaque cycle de rinçage durait 28 jours (rinçage au jour 1, collecte et analyse du lixiviat au jour 2, repos jusqu'au jour 28).

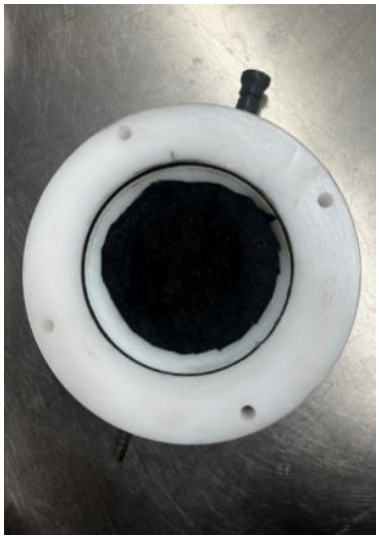


Figure 3.7 : Photo du géotextile à la base des colonnes

Figure 3.8 : Photos récapitulative de la préparation des matériaux d'amendements (gravier et silice) des scories Fe-Ti : a- tamisage du gravier (< 415 µm); b et c- lavage et séchage (60°C à l'étuve) du gravier et de la silice; d- mélange du gravier et de la silice avec les échantillons de scories Fe-Ti

Il est important de préciser que ces essais ont été réalisé afin de simuler le pire scénario de lixiviation et donc la géotechnique n'a pas été intégrer.

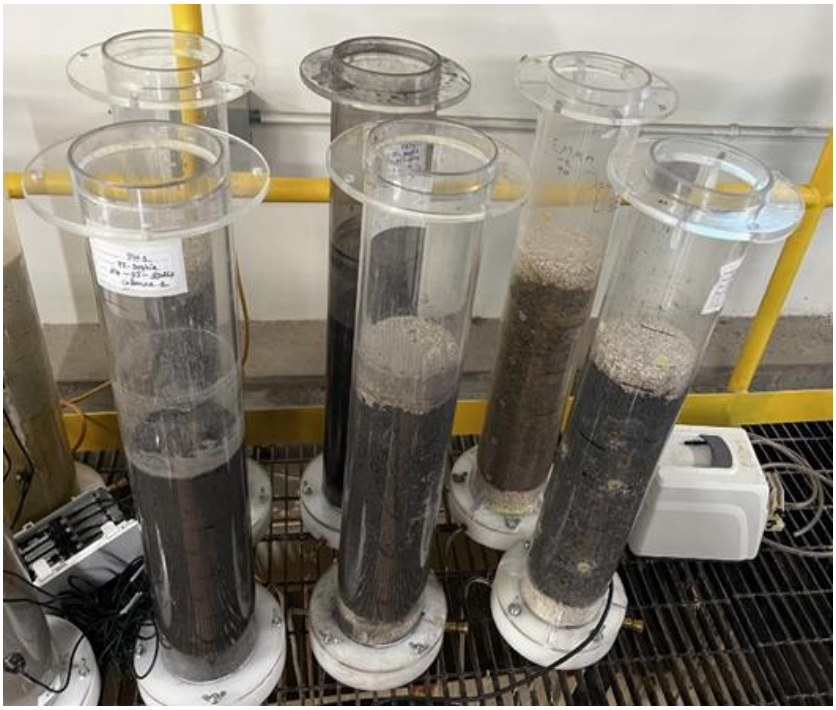


Figure 3.9 : Photo des colonnes en laboratoire après addition des couches de gravier et de silice

3.4.2 Essais en cellules humides

Les essais en cellules humides ont été faits dans le laboratoire de l'URSTM selon la norme ASTM D5744 (ASTM, 1996). Quatre échantillons (PH2, PH3, Oxydes UGS et UAE) ont été soumis à l'essai humide. Ces échantillons ont été placés dans des cellules en polycarbonate plexiglas de dimension 20 cm de diamètre et 10 cm de hauteur (figure 3.10). Ces cellules comportent 3 portes (entrées/sorties) : une entrée au-dessus de la cellule pour permettre l'aérage du matériau, une deuxième entrée pour introduire l'eau de rinçage par le haut de la cellule et, enfin, une sortie au bas pour récolter les lixiviats chaque semaine. Les échantillons ont été disposés dans la cellule de façon très uniforme sur une plaque en polycarbonate sur laquelle est déposé au préalable un géotextile qui filtre les eaux de percolation et empêche la migration des particules dans les lixiviats. Le prélèvement des échantillons s'est fait à la suite du premier démantèlement des colonnes.

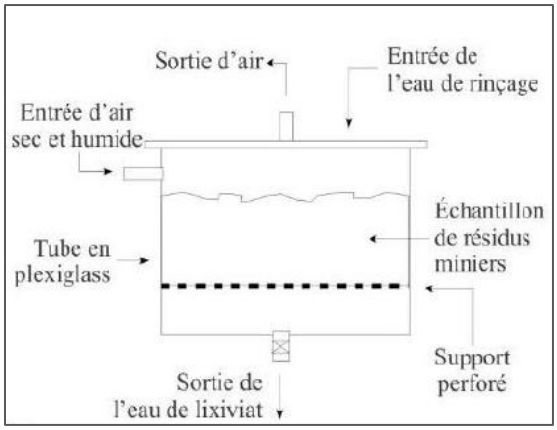


Figure 3.10 : Configuration schématique de la cellule humide (Michaud, 2016)

Figure 3.11 : Photo des cellules humides des 4 échantillons scories d'acier Fe-Ti (PH2, PH3, Oxydes UGS et UAE)

3.4.3 Analyse chimique des lixiviats des essais cinétiques

Des analyses chimiques ont été réalisées sur les lixiviats collectés lors des cycles de rinçage des colonnes et des cellules humides (figure 3.12). Les paramètres suivants ont été mesurés sur un volume de 100 mL de lixiviat : pH, potentiel d'oxydoréduction (POR puis Eh par calcul), conductivité électrique (CE), acidité et alcalinité, en utilisant des sondes calibrées selon les normes standard. L'alcalinité et l'acidité ont été déterminées par titrage avec du H_2SO_4 (pH final : 4,5) et du NaOH (pH final : 8,3). Pour la mesure de l'azote ammoniacal, 50 mL de lixiviat, filtré à travers une membrane de 0,45 µm, ont été analysés. Enfin, 20 mL de lixiviat filtré de chaque colonne ont été utilisés pour déterminer les concentrations en métaux (concentrations dissoutes dans l'eau) par ICP-AES et en anions par chromatographie ionique. Les concentrations dissoutes n'ont pas été

analysé sur les lixiviats des cellules humides car ceux-ci sont connus comme étant plus agressives que les colonnes et l'objectif de ces cellules était de vérifier si les résidus avaient changé après le premier démantèlement des colonnes.

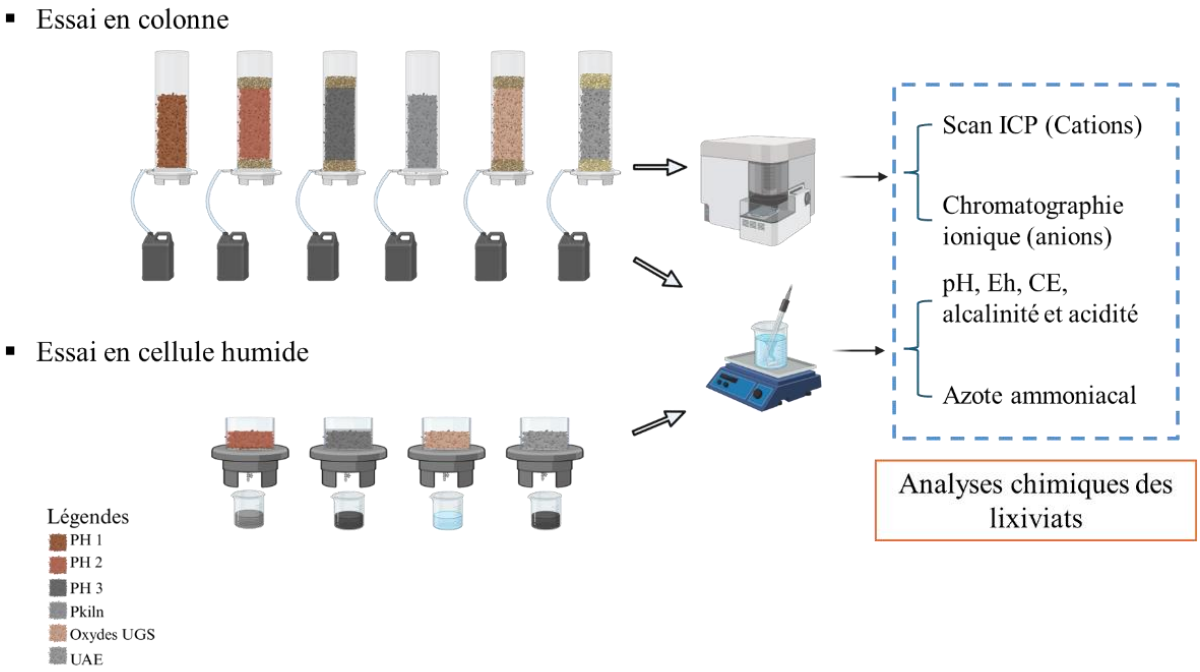


Figure 3.12: Représentation schématique des essais cinétiques et des analyses chimiques des lixiviats

3.5 Démantèlement des essais cinétiques

Lors du démantèlement des colonnes et des cellules humides réalisées au laboratoire, une observation est effectuée sur les résidus collectés, afin de savoir si celui-ci a subi des changements au cours des essais. Une fois collectés, les résidus finaux seront caractérisés afin de mieux interpréter les résultats obtenus en amont.

Lors du démantèlement des colonnes, la base est identifiée comme la hauteur « zéro ». Lors du démantèlement, différentes couches étaient échantillonnées au moyen d'une cuillère, en désagglomérant les particules cimentées au moyen d'une barre de fer lorsque nécessaire. Les colonnes ont été échantillonnées selon trois différentes tranches : la tranche inférieure (0-20cm), la tranche du milieu (20-40 cm) et la tranche supérieure (40-60 cm). Les colonnes PH1, PH2, PH3 et UAE ne présentait pas de différences observables entre les couches lors du démantèlement. Les

colonnes ont d'abord été démantelées par le dessous. La figure 3.13 illustre les résidus collectés dans les différentes tranches du procédé de démantèlement de l'échantillon UAE.

Figure 3.13: Photos des différentes tranches de démantèlement

En revanche, lors du démantèlement des colonnes Pkiln et des oxydes UGS, des différences ont été observées sur les premières couches de ces matériaux. La figure 3.14 montre la désagrégation en feuillet de l'échantillon Pkiln tandis que la figure 3.15 montre des taches blanchâtres à la surface du résidu d'oxydes UGS.

Figure 3.14 : Photo de l'échantillon Pkiln après démantèlement de la colonne

Figure 3.15 : Photo des résidus de oxydes UGS après démantèlement de la colonne

Après le démantèlement des colonnes, les résidus finaux seront prélevés, séchés, désagglomérés et tamisés. Suivant ces étapes, la caractérisation physicochimique et minéralogique, ainsi que les extractions séquentielles sont réalisées sur les résidus (figure 3.16).

En ce qui concerne le démantèlement des cellules humides, cela s'est fait dans les laboratoires de l'URSTM au moyen d'une cuillère. Les matériaux issus de ces cellules ont été conservés dans des chaudières et aucune analyse post démantèlement n'a été réalisée sur ceux-ci.

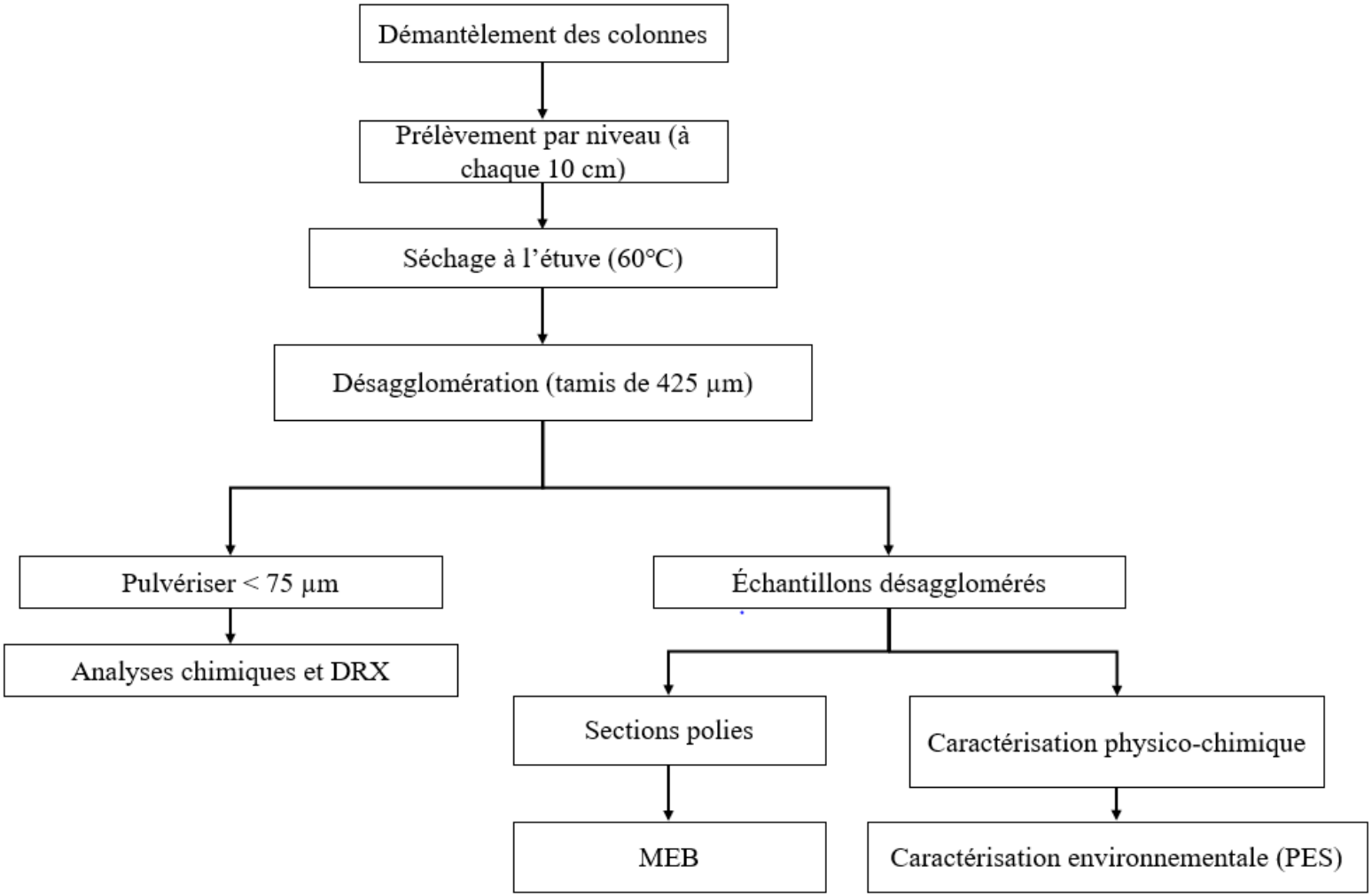


Figure 3.16 : Schéma de préparation des échantillons de scories Fe-Ti post-démantèlement

3.6 Détermination de la cinétique de déplétion

La cinétique de déplétion (appauvrissement) a été évaluée après le démantèlement des colonnes afin de mieux comprendre l'évolution temporelle des concentrations de certains éléments au cours de l'essai. Cette section présente les équations utilisées pour le calcul des charges ponctuelles et cumulatives ainsi les pourcentages cumulés de certains éléments.

3.6.1 Calcul de la charge ponctuelle

Le calcul de la charge ponctuelle lors des rinçages des colonnes est effectué selon :

$$C_{mi} = V_i * [M]_i \qquad 3.1$$

où :

C_{mi} : charge du paramètre « M » au rinçage « i » (mg)

V_i : volume récupéré à la suite du rinçage « i » (L)

$[M]_i$: concentration du paramètre « M » mesuré dans le rinçage « i » (mg/L)

i : numéro séquentiel du rinçage

3.6.2 Calcul de la charge cumulative

La charge cumulative est obtenue par l'addition des charges ponctuelles selon :

$$C_{C_{mi}} = \sum_{n=0}^{i} C_{m_n} \qquad 3.2$$

Où :

Cc_{mi} : charge cumulée du paramètre « m » à l'échantillonnage « i » (mg)

C_{mn} : charge ponctuelle du paramètre « m » à l'échantillonnage « n » (mg)

n et i : numéros séquentiels des échantillonnages

3.6.3 Calcul de la charge cumulative normalisée et du pourcentage des éléments

La charge cumulative est normalisée par la masse (en kg) de l'échantillon initial dans la colonne. Cette opération permet de comparer les résultats des différents essais sur une base commune et de réduire l'impact du rapport liquide/solide sur les résultats issus des essais (Villeneuve, 2004).

$$\overline{C_{C_{mi}}} = \frac{C_{C_{mi}}}{m_0} \quad 3.3$$

où :

$\overline{Cc_{mi}}$: charge cumulative normalisée (mg/kg)

m_0 : masse initiale sèche de l'échantillon (kg)

La charge cumulative normalisée est ensuite soustraite de la teneur initiale en éléments obtenue par digestion totale des échantillons solides :

$$\overline{C_{C_{mr}}} = T_{sm} - \overline{C_{C_{mi}}} \quad 3.4$$

où :

$\overline{Cc_{mr}}$: charge résiduelle (mg/kg)

$\overline{Cc_{mi}}$: charge cumulative normalisée (mg/kg)

T_{sm} : teneur initiale du paramètre « m »

La charge résiduelle ainsi obtenue a été représentée graphiquement afin de mieux visualiser la tendance à la diminution des concentrations au cours du temps. Afin d'évaluer l'efficacité du processus de déplétion, le pourcentage de chaque élément a été calculé à partir des charges résiduelles obtenues à chaque cycle de rinçage :

$$\% m = \frac{\overline{C_{C_m}}}{T_{sm}} \quad 3.5$$

Les charges et les pourcentages calculés sont principalement pour les éléments Mg, Mn, Si, Ni et Cr additionnés pour tous les matériaux. Il s'agit des principaux éléments associés aux minéraux alcalins ainsi que quelques métaux.

CHAPITRE 4 RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre présente les résultats obtenus dans les caractérisations initiales et finales des paramètres physiques, chimiques, minéralogiques et des essais statiques des matériaux de scories Fe-Ti. Les matériaux qui font l'objet de la caractérisation initiale sont les échantillons PH1, PH2, PH3, Pkiln, Oxydes UGS et UAE.

4.1 Caractérisation initiale des solides

4.1.1 Caractérisation physico-chimique

4.1.1.1 Paramètres physiques des scories Fe-Ti à l'état d'entreposage

Les courbes granulométriques des échantillons de scories Fe-Ti obtenues par granulométrie laser au laboratoire de l'URSTM sont présentées à la figure 4.1. Les paramètres granulométriques obtenus des courbes ainsi que les surfaces spécifiques (S_s) et les densités relatives (G_s) sont présentés au tableau 4.1. Le Di présent dans le tableau 4.1 représente le diamètre à travers duquel passe la fraction i (en %) de la masse du matériau soumis à l'analyse granulométrique. Les matériaux analysés ont une granulométrie très variée. Les échantillons PH1, PH2 et PH3 présentent des coefficients d'uniformité de 16, 13,8 et 12,9 et une distribution étalée avec la fraction fine dominante. Les échantillons PH1 et PH2 sont confondues tandis que celle de PH3 se distingue légèrement des deux autres. Environ 40% de leurs particules sont inférieures à 10 µm, entre 42% et 92% sont comprises entre 10 et 100 µm et des particules > 100 µm sont aussi observé. L'analyse granulométrique indique une dominance des particules fines dans l'échantillon Pkiln, avec un D90 de 101µm. L'échantillon UAE présente une distribution plus étalée, avec un coefficient d'uniformité de 24,4, supérieur à ceux des autres échantillons.

Les échantillons UAE et Pkiln présentent des tailles de particules similaires à celles de PH1, PH2 et PH3. La courbe de l'échantillon Oxydes UGS se démarque clairement des autres, avec une granulométrie plus grossière comprise entre 200µm et 800 µm. son coefficient d'uniformité est de 1,7, suggérant une granulométrie uniforme. La taille des particules influence leur surface spécifique et leur réactivité. Les surfaces spécifiques de PH3 (12,6 m^2/g) et de PH1(12,1 m^2/g) sont plus importantes que celles de PH2 (7,3 m^2/g), des oxydes UGS (4,56 m^2/g) et de Pkiln (1,3 m^2/g). Les densités relatives sont quant à elles du même ordre pour les échantillons PH1(3,8), PH2(3,8),

PH3(3,9) et UAE (3,84) tandis que pour les échantillons Pkiln (4,08) et oxydes UGS (4,08) elles sont similaires et un peu plus élevées.

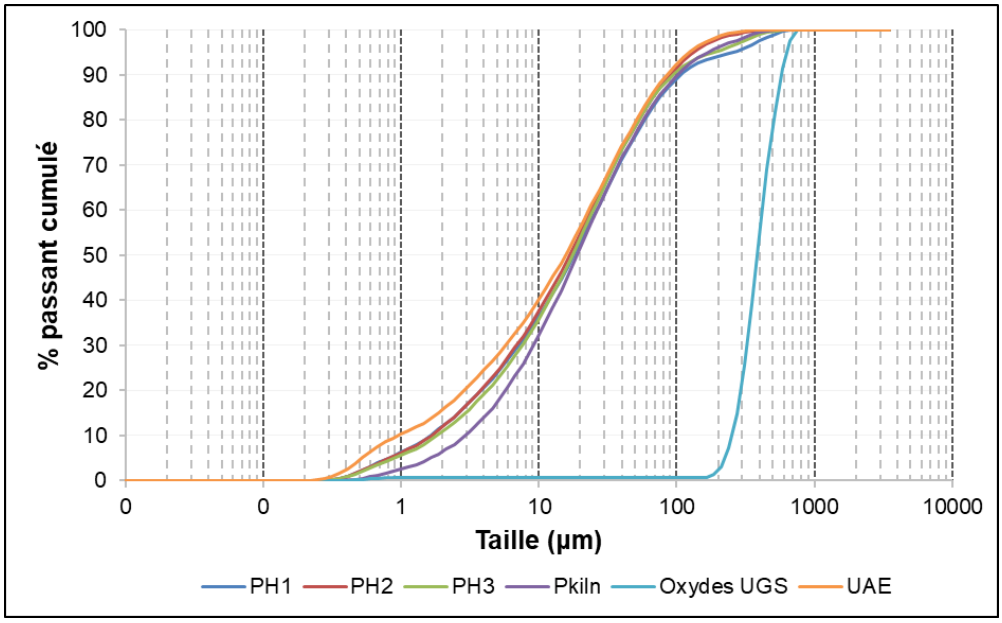


Figure 4.1 : Distribution granulométrique des échantillons de scories Fe-Ti à l'état d'entreposage

Tableau 4.1 : Paramètres physique des échantillons de scories Fe-Ti à l'état d'entreposage

Paramètres	Cu*	D10(µm)	D50(µm)	D90(µm)	Ss(m^2/g)	Gs
PH 1	16,09	1,74	19,3	124	12,08	3,78
PH 2	13,82	1,91	18,8	86,5	7,34	3,84
PH 3	12,96	2,06	19,1	92,8	12,57	3,88
Pkiln	8,77	3,01	19,1	101	1,27	4,08
Oxydes UGS	1,66	251	384	570	4,56	4,07
UAE	24,37	0,948	15,6	84,9	7,07	3,84

Cu* = D (60) /D (10) : coefficient d'uniformité de Harzen

D(x) : diamètre des particules au-dessous duquel se trouvent x % en poids

Ss : surface spécifique

Gs : Densité relative

4.1.1.2 Mesure du pH de pâte, soufre/carbone et azote ammoniacal des scories Fe-Ti

Les résultats de pH de pate, S/C et azote ammoniacal obtenus pour les échantillons de scories Fe-Ti initiaux sont présentés ci-après (tableau 4.2). De manière générale, le pH de pâte des résidus varie entre 5 et 10. Les échantillons PH1, PH2, PH3 et UAE affichent des pH compris entre 8,4 et 9,3, tandis que Pkiln et Oxydes UGS présentent respectivement des pH de 4,9 et 10,0, dépassant ainsi les limites fixées par la norme D019 (MRNF, 2025). L'ensemble des résidus présente une teneur en soufre total comprise entre 0,01 % et 0,5 %, cette valeur maximale étant observée pour l'échantillon Pkiln. En ce qui concerne le carbone, les échantillons PH1 et PH3 se distinguent par des teneurs plus élevées, atteignant respectivement 1,3 % et 1,02 %.La concentration en azote ammoniacal quant à elle, est inférieure à 1 mg/L pour tous les résidus sauf Pkiln où elle atteint la valeur de 6,7 mg/L.

Tableau 4.2 : Résultats pH de la pâte, analyse S/C et mesure de l'azote ammoniacal de tous les échantillons

Paramètres	**PH1**	**PH2**	**PH3**	**Pkiln**	**Oxydes UGS**	**UAE**	**Critère de la D019[1]**	**REMMD (mg/L)[2]**
pH de la pâte	9,3	8,4	8,4	**4,9**	**10,0**	9,1	6 - 9,5	-
TS (%)	0,202	0,330	0,332	0,528	0,011	0,360	-	-
TC (%)	1,34	0,52	1,02	0,46	0,03	0,64	-	-
Azote ammoniacal (mg/L)	**0,64**	**0,58**	**0,99**	**6,68**	**0,56**	**0,63**	-	0,5

[1]Exigence au point de rejet de l'effluent final à la directive 019 (MRNF, 2025)

[2]Limites telles que spécifiées dans le Règlement sur les effluents des mines de métaux et des mines de diamants (valeurs mensuelles moyennes) (MJC, 2002)

les valeurs en gras sont celles qui dépassent les limites imposées.

4.1.1.3 Analyses élémentaires

Les résultats des analyses élémentaires des résidus à l'état d'entreposage sont présentés au tableau 4.3. Le diagramme de type radar (figure 4.2) présenté à la suite du tableau 4.2, offre une visualisation simultanée de tous les éléments mesurés tous les résidus. Chaque axe correspond à une valeur de concentration donnée (le plus petit cercle représente la valeur minimale de 0,0001 g/kg et le plus grand cercle la valeur maximale de 1000 g/kg). Les résidus présentent des

concentrations élevées en Fe et Ti ce qui est cohérent pour des sous-produits métallurgiques de minerai d'hémo-ilménite. La concentration en Ti est moindre dans l'échantillon d'oxydes UGS, ce qui est cohérent car le fait que le Ti est retiré lors du procédé d'enrichissement de l'upgraded titania slag (UGS) (Guéguin & Cardarelli, 2007). Les concentrations en Al (38 g/kg pour PH1 et PH2, 33, 32 et 35 g/kg respectivement pour PH3, Pkiln et UAE) aussi ne font pas exception car elles sont d'autant plus élevées pour tous les résidus analysés.

Tableau 4.3 : Résultats de l'analyse chimique des échantillons de scories Fe-Ti à l'état d'entreposage

Éléments chimiques (g/kg)	**PH1**	**PH2**	**PH3**	**Pkiln**	**Oxydes UGS**	**UAE**
Al	38	38	33	32	11	35
As	0,0043	0,0042	0,0059	0,0009	0,0006	0,012
Ba	0,13	0,17	0,14	0,13	0,099	0,16
Ca	13	15	14	14	9,3	14
Cd	0,00024	0,00035	0,00031	0,00051	<DL	0,00076
Co	0,12	0,16	0,16	0,21	0,0087	0,15
Cr	1,5	0,71	0,74	0,56	4,8	0,39
Cu	0,3	0,48	0,43	0,55	0,015	0,57
Fe	270	240	240	300	320	240
K	2,5	4	3,4	2,4	0,18	4,7
Li	0,012	0,01	0,0089	0,0052	0,026	0,011
Mg	52	26	28	19	130	30
Mn	5,1	1,9	2,4	0,85	11	2,8
Mo	0,0057	0,0035	0,0063	0,0032	0,0012	0,0049
Na	5,2	8	7	6,7	1	8,4
Ni	0,34	0,51	0,44	0,56	0,04	0,393
Pb	0,15	0,16	0,2	0,011	0,00073	0,6
S	1,4	2,1	1,8	3,2	<DL	2,9
Sb	0,0012	0,0013	0,0017	<DL	<DL	0,004
Se	0,0009	0,0015	0,0013	0,0034	0,0001	0,0025
Si	44,1	67,8	62,2	56,7	0,8	72,1
Sn	0,025	0,027	0,033	0,011	<DL	0,044
Ti	130	170	170	160	4,9	170
Zn	0,69	0,72	0,96	0,14	0,011	1,9

Cependant, l'échantillon d'oxydes UGS possède des concentrations en soufre et en métaux (S, Cd, Co, Cu, Mo et Pb) plus faible avec des concentrations parfois en dessous de la limite de détection.

Ces faibles concentrations dans les oxydes UGS pourraient s'expliquer par l'oxydation des minéraux et leur volatilisation lors du procédé métallurgique. Les résidus PH1, PH2, PH3 Pkiln et UAE ont des concentrations en Ca et Si plus élevées par rapport aux oxydes UGS.

Les valeurs varient de 13 g/kg à 15 g/kg pour le Ca et de 44,1 g/kg à 68,7 g/kg pour le Si. Ces concentrations pourraient être causées par la présence de silicates de calcium dans les résidus (Piatak, 2018). Les éléments Cr, Mn, Mg ont des concentrations plus élevées dans les oxydes UGS (4,8 g/kg, 11 g/kg et 130 g/kg) que dans les autres résidus.

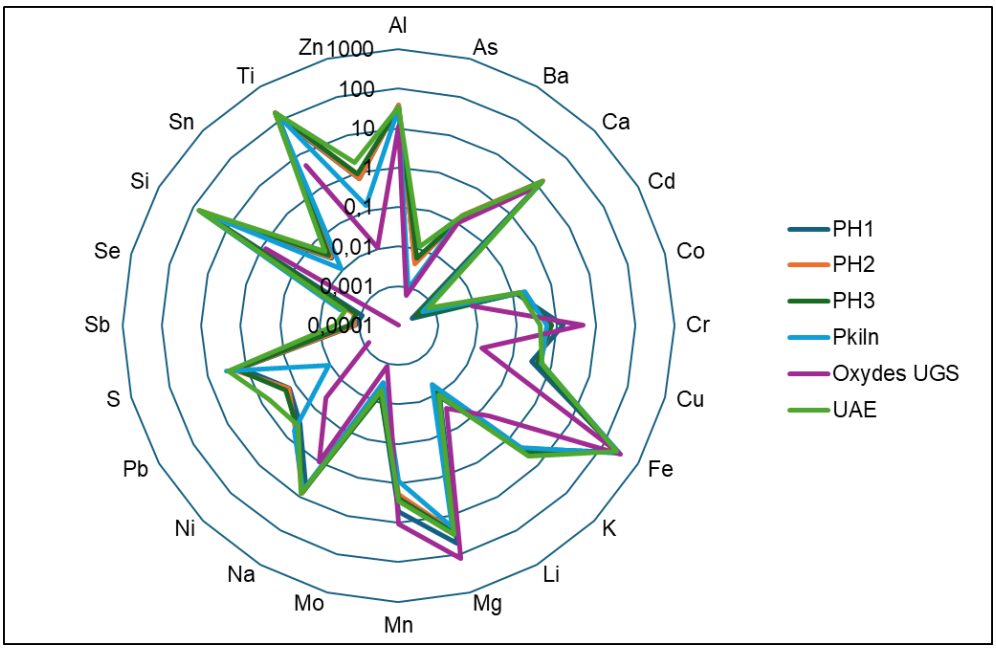


Figure 4.2 : Diagramme de type radar de l'analyse chimique des échantillons de scories Fe-Ti à l'état d'entreposage

Afin de connaitre si ces matériaux pourraient être considérés à risque élevé, les essais TCLP, SPLP et TCLP seront réalisés. Les résultats de ces essais seront comparés aux limites prescrites au Tableau 1 de l'Annexe 2 de la D019 (MRNF, 2025).

4.1.2 Analyses minéralogiques

4.1.2.1 Analyses *DRX*

Les résultats de la composition minéralogique initiale des échantillons de scories Fe-Ti sont présentés dans le tableau 4.5. Les spectres des échantillons PH1, PH3 et oxydes UGS obtenues lors de cette caractérisation minéralogique semi-quantitative sont marqués par la présence de pics

évasés observées dans la ligne de base. Jouini et al (2019) ont révélé que de tels pics évasés dans la ligne de base pouvaient résulter de la présence de composantes amorphes. La DRX est également marquée par des pics nets pouvant être associées aux structures cristallines présentent dans les échantillons. Ainsi, les résidus PH1, PH3 et les oxydes UGS peuvent être identifié comme étant des mélanges de phases solides amorphes et cristallisées. L'identification des phases amorphes s'est avérée plus complexe en raison de la limite de détection élevée de la méthode (1%, selon la cristallinité du minéral). Les résultats ci-dessous (tableau 4.4) sont donc associés aux pics nets observés. La majorité des échantillons contiennent l'hématite, l'ilménite et plusieurs autres minéraux tandis que les oxydes UGS ne contiennent que l'hématite (5%) et un pourcentage élevé en chromite (95%). Cela s'explique vraisemblablement par le fait que les oxydes UGS proviennent d'un procédé de traitement thermique lors duquel les minéraux primaires ont été altéré (Piatak et al., 2015).

Tableau 4.4 : Résultats de la caractérisation minéralogique semi-quantitative par DRX de tous les échantillons

Groupe	**Minéral**	**Formule**	**PH 1**	**PH2**	**PH3**	**PKiln**	**Oxydes UGS**	**UAE**
			Quantification (%)					
Oxydes	Hématite	Fe_2O_3	15,66	10,36	14,71	10,06	4,73	4,14
	Ilménite	$FeTiO_3$	38,58	24,26	34,9	25,04	<DL	15
	Chromite	$FeCr_2O_4$	15,33	<DL	3,82	<DL	95,27	<DL
	Magnétite	Fe_3O_4	<DL	1,08	0,89	<DL	<DL	<DL
	Hollandite	Ba $(Mn^{4+}, Mn^{2+})_8O_{16}$	7,68	<DL	<DL	2,26	<DL	<DL
	Rutile	TiO_2	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	2,11
Silicates	Albite	$NaAlSi_3O_8$	<DL	36,72	32,04	24,1	<DL	<DL
	Phlogopite	$KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	<DL	15,93	12,57	31,45	<DL	<DL
	Clinochlore	$(Mg,Fe)_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$	<DL	4,17	1,08	7,09	<DL	<DL
	Muscovite	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	19,17	<DL	<DL	<DL	<DL	8,84
	Chamosite	$(Fe,Mg,Fe)_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH,O)_8$	3,58	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
	Aégirine	$NaFeSi_2O_6$	<DL	3,48	<DL	<DL	<DL	<DL
	Chlorite	$(Fe,Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	7,81
	Anorthite	$CaAl_2Si_2O_8$	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	47,03
	Biotite	$K(Mg,Fe)_3(OH, F)_2Si_3AlO_{10}$	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	14,67
Carbonates	Calcite	$CaCO_3$	<DL	2,05	<DL	<DL	<DL	<DL
	Dolomite	Mg $(CaCO_3)_2$	<DL	1,95	<DL	<DL	<DL	<DL

Mise à part l'hématite et l'ilménite, Les résidus PH, PH2 et PH3 sont aussi constitués d'oxydes et hydroxydes de Fe (PH1 : chromite et hollandite; PH2 : magnétite; PH3 : chromite et magnétite) et de silicates (PH1 : muscovite et chamosite; PH2 et PH3: albite, phlogopite, clinochlore, aegrine).

L'échantillon PH2 contient aussi la calcite et la dolomite, deux minéraux carbonatés. Les résidus Pkiln sont pour leur part constitués de silicates (albite, clinochlore et phlogopite) et d'oxydes et hydroxydes de Fe (chromite et magnétite). Pour les résidus UAE, la DRX montre que l'anorthite (silicate de calcium) est la fraction cristalline prédominante. La DRX ne permet pas l'identification complète des phase minérales que contiennent les résidus Fe-Ti (minéraux amorphes et certains minéraux en dessous de 1%). Les observations au MEB ont été réalisées afin d'obtenir plus de précision sur les phases minérales en présence.

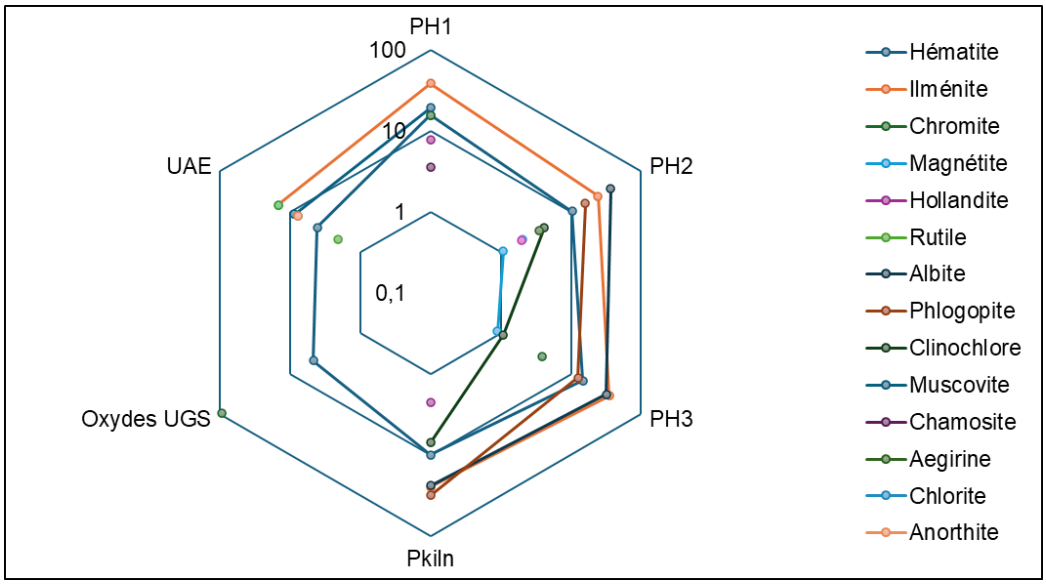


Figure 4.3 : Diagramme de type radar de la caractérisation minéralogique semi-quantitative par DRX de tous les résidus Fe-Ti à l'état d'entreposage

4.1.2.2 Analyse au MEB-EDS

Les figures 4.4 à 4.9 présentent les images des résidus Fe-Ti prises lors de l'observations au MEB-EDS. Les analyses ont révélé que tous les résidus sauf les oxydes UGS sont constitués en majorité d'hémo-ilménite, ce qui est cohérent avec les données obtenues de la DRX. Le résidu PH1 contient des particules sphériques qui semblent être constituées d'oxydes de Fe-Mg (40% Fe – 16% Mg). À la surface de ces particules sphériques, se distingue une couche qui semble contenir un mélange de d'oxydes et hydroxydes de Fe-Mg contenant Al et Ti (12% Fe, 9% Mg, 18% Ti et 1% Al).

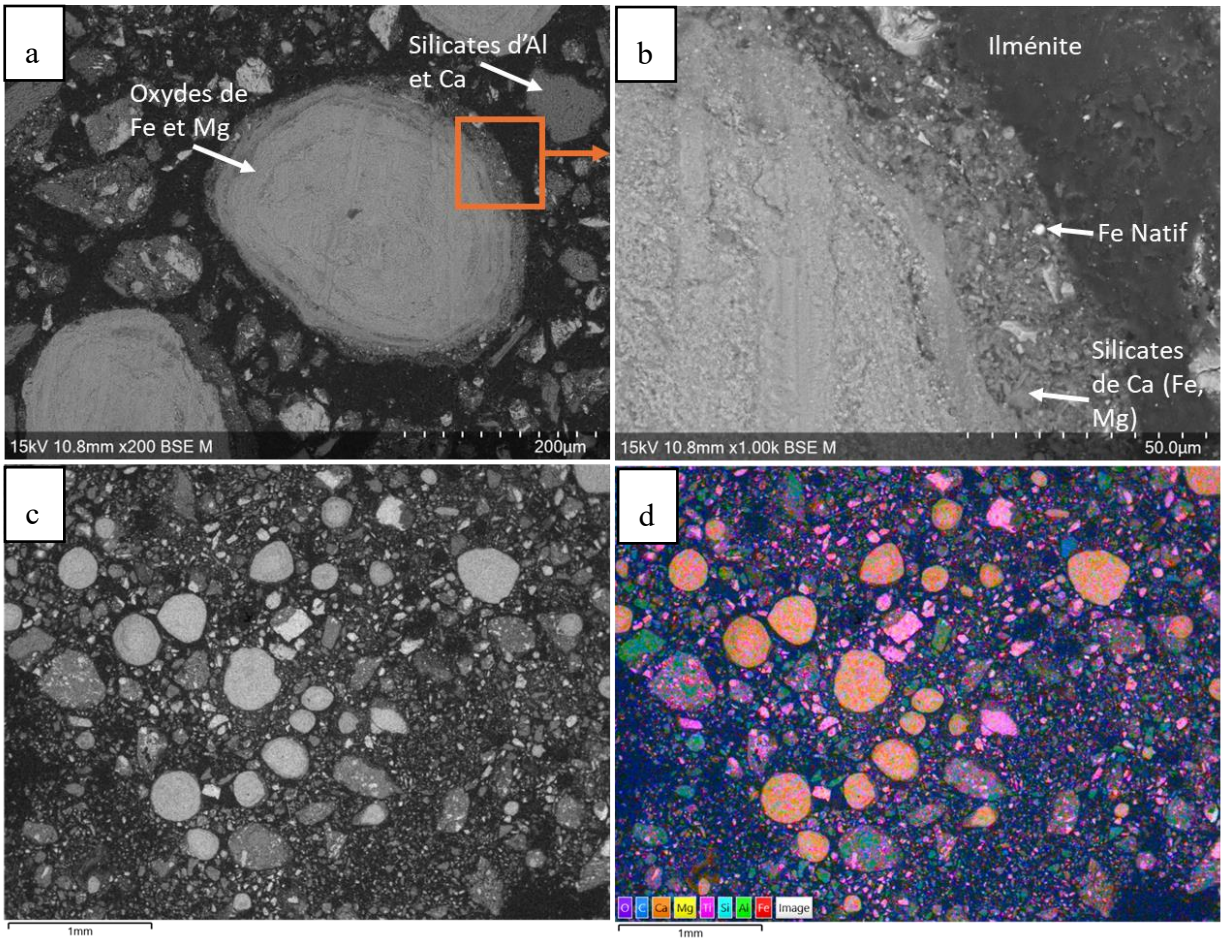


Figure 4.4 : Images électroniques de la section polie des résidus PH1; a, b et c images MEB-BSE; d- image MEB-EDS

À la surface de ces particules sphériques, se distingue une couche qui semble contenir un mélange de d'oxydes et hydroxydes de Fe-Mg contenant Al et Ti (12% Fe, 9% Mg, 18% Ti et 1% Al). Les analyses du résidus PH2 montrent la présence de minéraux sulfureux, notamment la chalcopyrite (18% Cu, 21%Fe et 5% S), laquelle n'avait pas été identifiée par DRX, probablement en raison de la limite de détection de cette méthode. Les observations au MEB-EDS montrent la présence significative de silicates tels la labradorite (12% Si, 7% Al, 3% Ca et 2% Na), la biotite (phlogopite avec 20% Si, 13% Mg, 10% K, 9% Fe et 8% Al) et la chlorite (clinochlore avec 16% Si, 15% Mg, 13% Fe et 6% Al) dans le résidu PH2.

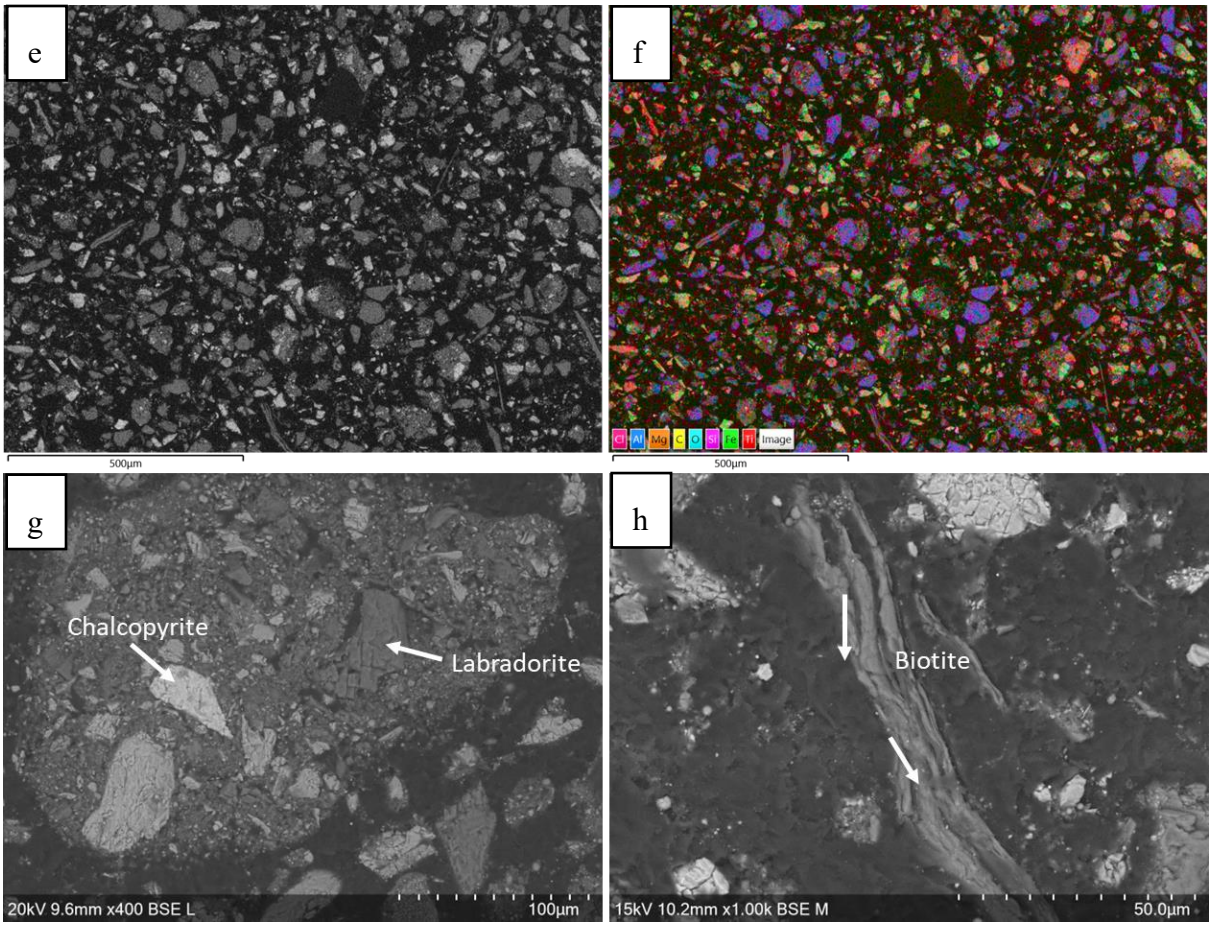


Figure 4.5 : Images électroniques de la section polie des résidus PH2; e, g et h images MEB-BSE; f- image MEB-EDS

Les images électroniques montrent aussi des particules sphériques (non enrobées à leur surface) dans le résidu PH3. Ces particules sont constituées d'oxydes de Fe-Mg et ne présentent aucune rugosité à leur surface, ce qui confirme que ce résidu a été récemment entreposé et n'a pas encore subit une altération. Des amas sont aussi observés dans ce résidu, il s'agit d'un mélange de plusieurs phases minérales (cristallisés et/ou amorphes). Ceci pourrait expliquer les pics évasés présents sur le spectre obtenu à la DRX. Ces résidus sont aussi caractérisés par un pourcentage élevé en silicates, notamment la labradorite et le chlorite.

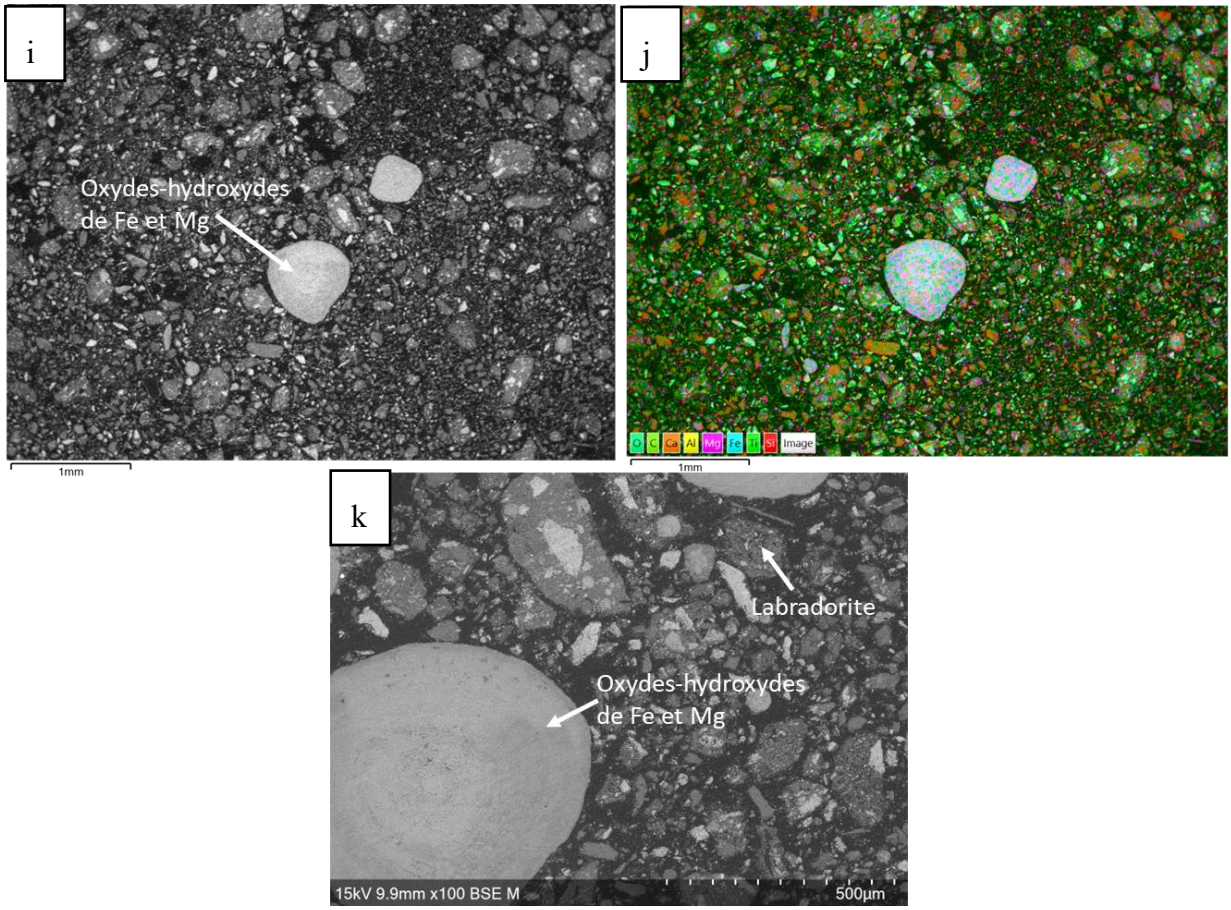


Figure 4.6 : Images électroniques de la section polie des résidus PH3; i et k images MEB-BSE; j-image MEB-EDS

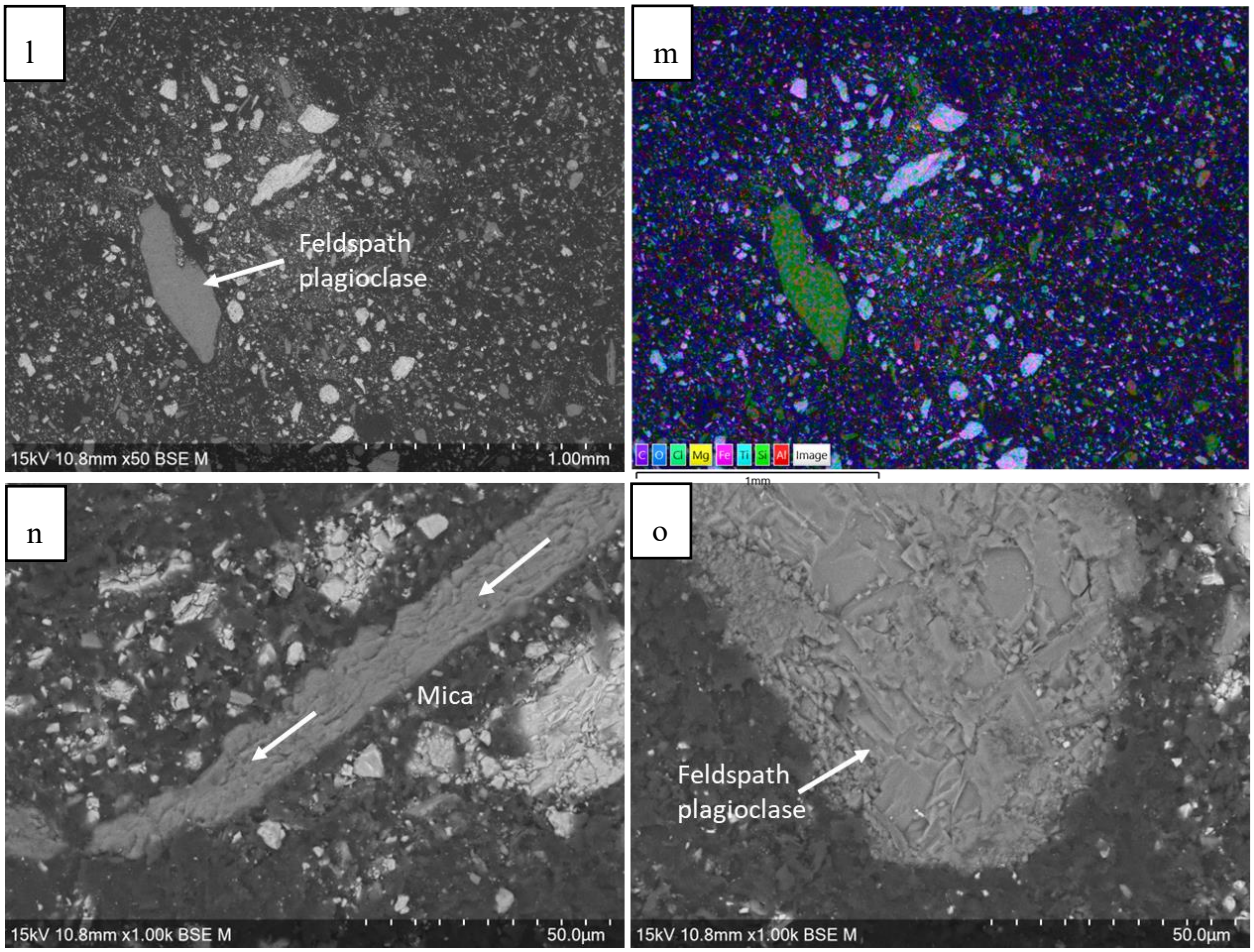


Figure 4.7 : Images électroniques de la section polie des résidus Pkiln; l, n et o images MEB-BSE; m- image MEB-EDS

Des minéraux carbonatés ont également été identifiés, avec 18% de Ca, 30% de C et des traces de Fe (6%), Si (3%), Mg (1%), Al (0,5%) et S) dans le résidu PH3. Le MEB-EDS montre une prédominance d'ilménite et de minéraux silicatées, notamment des phyllosilicates (mica – biotite) et des plagioclases (feldspath – labradorite) dans les résidus Pkiln.

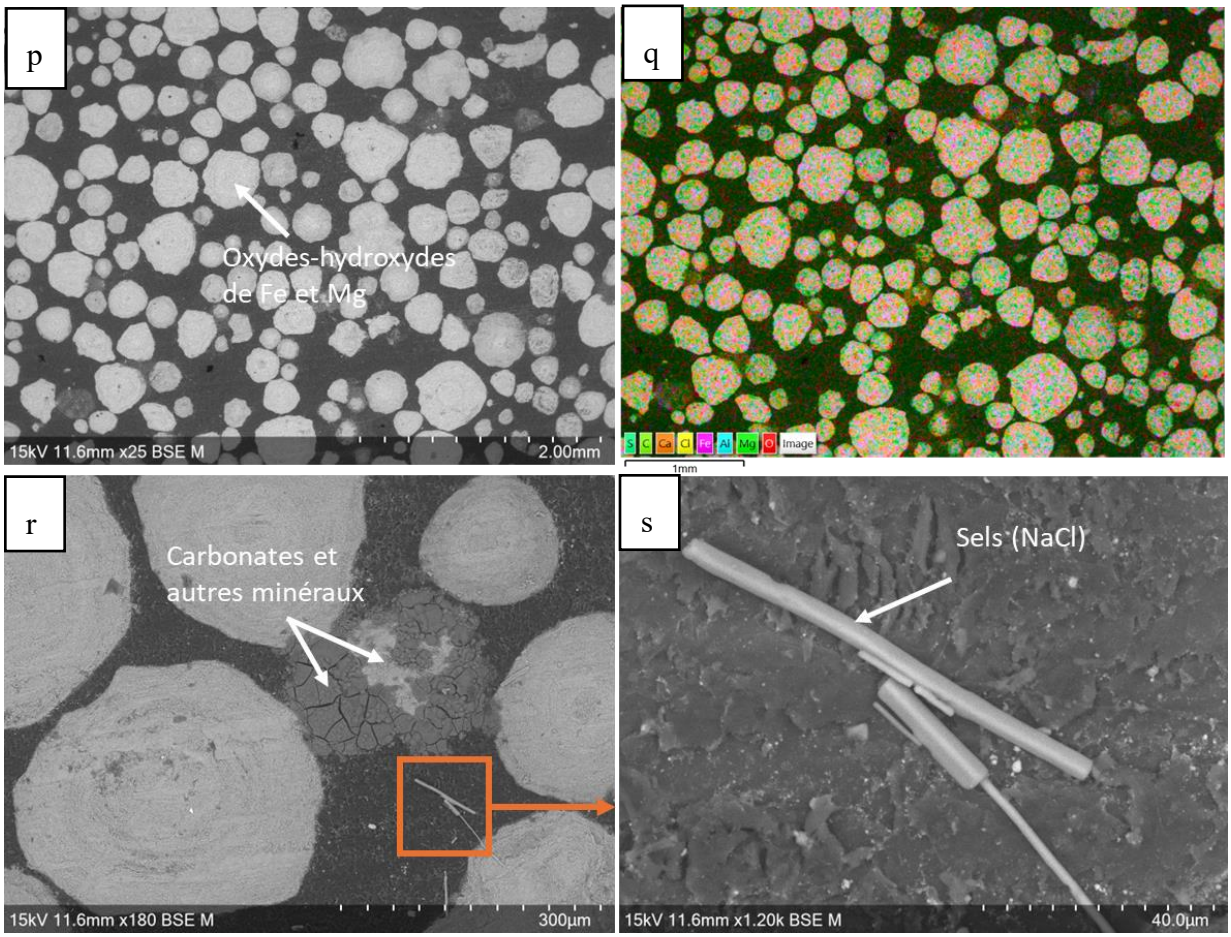


Figure 4.8 : Images électroniques de la section polie des résidus oxydes UGS : p, r et s images MEB-BSE; q- image MEB-EDS

Des particules sphériques sont observées dans les résidus d'oxydes UGS. Ces particules constituées d'oxydes Fe-Mg ont une surface irrégulière avec des pics leur donnant parfois des formes d'étoiles. L'observation montre également des amas difficiles à identifier. Des carbonates ont été détectés avec 21% de Mg et 3% de Ca. Des cristaux de sels (NaCl) ont également été identifié, ils sont contenus dans les résidus obtenu par pyrohydrolyse du liquide acide issus du processus d'enrichissement de la teneur en dioxyde de titane par carbochlorination (Michel Guéguin, 2007). Pour les résidus UAE, les minéraux silicatés l'hémo-ilménite dominent. La pyrite a aussi pu être détecté avec 22% de Fe et 16% de S ainsi que des particules de Fe élémentaire avec 90% de Fe.

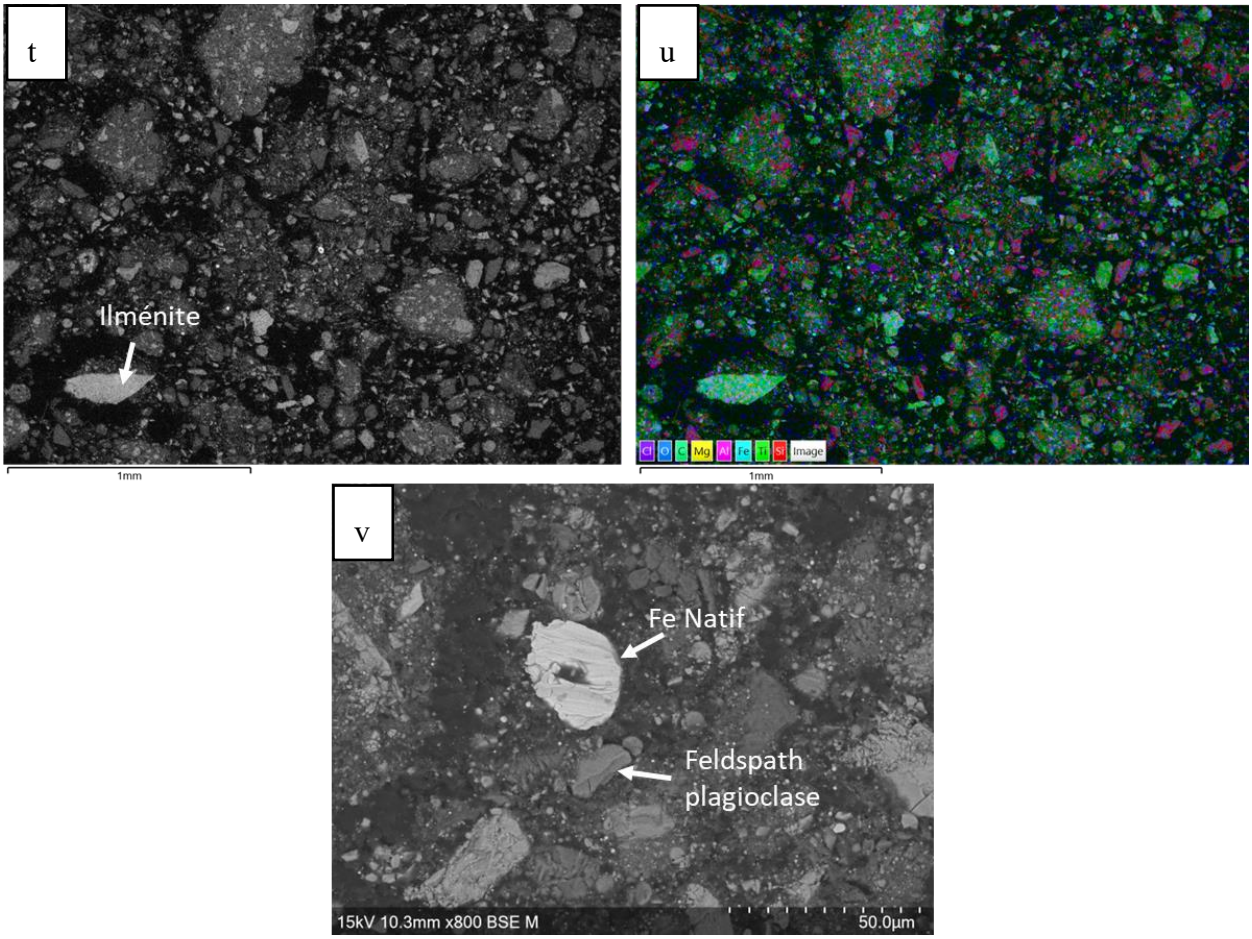


Figure 4.9 : Images électroniques de la section polie des résidus UAE; t et v images MEB-BSE; u- image MEB-EDS

4.1.3 Caractérisation environnementale

Les échantillons de scories Fe-Ti ont été soumis à des lixiviations TCLP et SPLP. Les résultats des extractions TCLP et SPLP sont présentés respectivement dans les tableaux 4.5 à 4.8. Il est important de préciser que les essais TCLP et SPLP sont couramment utilisé pour évaluer le co-dépôt éventuel de différents résidus et pour la classification des déchets dangereux (USEPA., 1992; USEPA., 1994). Ils sont aussi utilisés comme indication d'une valorisation potentielle des métaux des résidus miniers (Macías et al., 2012).

4.1.3.1 TCLP

Les solutions d'extraction utilisées pour réaliser l'essai TCLP présentaient un pH de 4,93 ± 0,05 pour tous les échantillons de scories Fe-Ti. Les pH moyens des lixiviats de tous les solides étaient compris entre 5,16 et 9,95 (tableau 4.6). Les lixiviats de PH2, PH3, Pkiln et UAE avaient un pH

proche du pH initial et plus faible que ceux de PH1 et des oxydes UGS. Les pH des lixiviats de PH1 et des oxydes UGS étaient neutre (7,97) et alcalin (9,95), respectivement. Les valeurs de Eh calculées allaient de 312 à 468 mV, indiquant des conditions oxydantes. Les données suggèrent que les lixiviats des résidus qui ont un pH faible tendent à présenter un Eh plus élevé. Jouini et al. (2019) ont trouvé que la capacité de lixiviation est fortement liée au pH initial du milieu de lixiviation.

En ce qui concerne les anions, les résultats ont révélé la présence de sulfates dans les lixiviats de tous les résidus, avec une valeur maximale dans le lixiviat de Pkiln (360 mg/L). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que Pkiln possède une teneur en soufre deux fois élevée par rapport aux autres résidus. Les chlorures ont été détectés uniquement dans les lixiviats de PH3 (19,5 mg/L) et les oxydes UGS (485 mg/L). Les nitrates et les nitrites n'ont pas été détectés, alors que les fluorures ont été détectés dans les lixiviats de PH1, PH3 et Pkiln à des concentrations inférieures aux critères « risque élevé » de la D019.

Le calcium représente l'élément le plus concentré dans les lixiviats de tous les résidus avec une concentration maximale dans le lixiviat de UAE (1620 mg/L). Cette concentration pourrait être attribuée à l'altération des minéraux de silicates de Ca, étant donné que le Si est également en concentration élevée (71 mg/L) dans ce lixiviat par rapport aux lixiviats des autres résidus. Le Mg est lixivié dans tous échantillons mais présente des concentrations plus élevées pour les lixiviats de PH1 (324 mg/L), des Oxydes UGS (244 mg/L) et de UAE (154 mg/L). Selon la littérature, la libération des métaux augmente avec une diminution du pH (Singh et al., 2021). Ainsi, cela s'observe avec la lixiviation de la majorité des cations (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se et Zn) dans les lixiviats des résidus PH2, PH3, Pkiln et UAE.

Le tableau 4.7 montre que les résultats obtenus de l'analyse ICP-AES des lixiviats de l'essai TCLP. Certaines études ont révélé que les concentrations en métaux (Fe, Cu, Co, Mn, Ni, Zn) issus de la lixiviation des résidus et de stériles alcalins ont des valeurs inférieures aux limites TCLP (Gómez-Arias et al., 2021; Singh et al., 2021). Dans le cadre de la présente étude, seuls les oxydes UGS dépassent le critère « risque élevé » de la D019 en raison de la concentration en Cr (0,55 mg/L). Les autres échantillons sont considérés non dangereux mais lixiviables, en particulier Pkiln et UAE. Les concentrations en métaux dans les lixiviats de ces résidus ont des valeurs qui dépassent les critères de résurgence dans les eaux de surface notamment pour l'Al (Pkiln : 3,46 mg/L et UAE :

6,38 mg/L), l'As (0,14 mg/L pour UAE), le Cd (0,009 et 0,07 pour Pkiln et UAE respectivement), le Co (0,81 et 2,21 mg/L pour Pkiln et UAE respectivement) et le Mn (4,14 et 18,3 mg/L pour PH3 et UAE respectivement). Il en est de même pour les concentrations de Cr (0,55 et 0,026 mg/L pour les oxydes UGS et UAE respectivement), de Cu (0,09; 0,13; 0,11; 3 et 1,5 pour PH1, PH2, PH3, Pkiln et UAE respectivement), de Ni (0,36; 0,48; 1,32; 1,69 et 6,6 mg/L pour PH1, PH2, PH3, Pkiln et UAE respectivement), de Pb (2,69 mg/L pour UAE) et de Zn (2,45; 3,55; 3,6; 0,43 et 280 mg/L pour PH1, PH2, PH3, Pkiln et UAE respectivement).

Tableau 4.5 : Paramètres physicochimiques et concentrations en anions des lixiviats de TCLP

Paramètres	**pH**	**Eh (mV)**	**SO_4^{2-} (mg/L)**	**Cl^- (mg/L)**	**Nitrates + nitrites (mg/L)**	**F^- (mg/L)**
PH1	7,97	368,7	49,7	<DL	<DL	0,43
PH2	5,49	453	57	<DL	<DL	<DL
PH3	5,65	450,5	68	19,5	<DL	0,21
Pkiln	5,25	468	360	<DL	<DL	0,1
Oxydes UGS	9,95	312	<DL	485	<DL	<DL
UAE	5,16	482	28,5	<DL	<DL	-
« Risque élevé »[1] D019 (mg/L)	-	-	-	-	1000	150
[1]Exigences spécifiées au tableau 1 de l'Annexe 2 de la Directive 019 (MRNF, 2025)						

Tableau 4.6: Concentrations des principaux métaux dans les lixiviats collectés après les tests TCLP par rapport aux normes en vigueur

Paramètres		**Concentration moyenne en métaux (mg/L)**												
	Al	**As**	**Ba**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**Mn**	**Mo**	**Ni**	**Pb**	**Se**	**Zn**
PH1	0,19	<LD	0,17	<LD	0,06	0,007	**0,09**	0,28	0,035	0,003	**0,36**	<LD	<LD	**2,45**
PH2	0,31	0,008	0,19	<LD	0,09	0,002	**0,13**	0,51	1,4	<LD	**0,48**	<LD	<LD	**3,55**
PH3	0,25	0,01	0,09	<LD	0,21	<LD	**0,11**	0,43	**4,14**	<LD	**1,32**	<LD	<LD	**3,6**
Pkiln	**3,46**	0,025	0,11	**0,009**	**0,81**	0,013	**3**	4,77	0,95	<LD	**1,69**	0,014	0,012	**0,43**
Oxydes UGS	<LD	<LD	0,14	<LD	<LD	**0,55**	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
UAE	**6,38**	**0,14**	2,5	**0,07**	**2,21**	**0,026**	**1,5**	53,3	**18,3**	<LD	**6,6**	**2,69**	<LD	**280**
« Lixiviable »[1] (mg/L)	-	0,34	6	0,0011	0,37	0,016	0,0073	-	2,3	29	0,26	0,034	0,02	0,067
« Risque élevé »[3] D019	-	5,0	100	0,5	-	5,0	-	-		-	-	5,0	1,0	-

LD : Limite de détection[1]Critères de résurgence dans les eaux de surface au Québec (MDDELCC, 2013)

[3]Exigences spécifiées au tableau 1 de l'Annexe 2 de la Directive 019 (MRNF, 2025)

Les valeurs en gras indiquent les valeurs qui excèdent les normes en vigueur

4.1.3.2 SPLP

L'essai SPLP a pour but d'évaluer le risque de contamination des eaux souterraines. Les résultats obtenus (tableaux 4.8 – 4.9) ont montré que le pH moyen final des lixiviats était compris entre 7,18 et 9,49, des valeurs élevées par rapport au pH initial du milieu de lixiviation (pH ~ 4,2 ±0,05). La dissolution des minéraux alcalins présents dans les résidus explique vraisemblablement cette observation, ce qui est cohérent avec les fortes concentrations en calcium (100 et 229 mg/L pour Pkiln et les oxydes UGS respectivement) et en magnésium (36 mg/L pour PH1) de la plupart des lixiviats. L'Eh variait entre 391 et 560 mV, la valeur maximale correspondait au lixiviat avec le pH le plus faible (Pkiln), comme il fut aussi observé lors de l'essai TCLP. Les concentrations de SO_4^{2-} et de nitrates et de nitrites n'ont pas été mentionné dans le tableau 4.7 en raison d'une possible surestimation due aux réactifs utilisés (H_2SO_4 + HNO_3).

Les concentrations de certains métaux (Al, As, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Mo, Pb et Zn) demeurent principalement sous les limites de détection dans les lixiviats du test SPLP, les concentrations étant plus faibles que celles mesurées dans les essais TCLP. D'autres études ont fourni des observations similaires, suggérant que les essais TCLP extraient davantage que les essais SPLP pour plusieurs éléments (Bassolé, 2016). Cependant, le Co, le Cd, le Se et le Cr sont libérés dans les lixiviats de certains résidus avec des concentrations supérieur aux critères de résurgence dans les eaux de surface (Pkiln : 0,007; 0,6 et 0,02 mg/L respectivement pour le Cd, le Co et le Se; 0,4 mg/L de Cr pour les oxydes UGS). Les essais TCLP et SPLP sont conçus pour évaluer le potentiel de lixiviation des contaminants présents dans un résidu industriel. Ces tests permettent de déterminer si un matériau est susceptible d'être classé comme déchet dangereux selon les seuils réglementaires, et d'évaluer son potentiel de valorisation en tant que résidu non dangereux. Cependant, ces méthodes présentent des limites car ne fournissent généralement pas d'informations précises sur les rejets dans des scénarios environnementaux différents de ceux pour lesquels les tests ont été développés (Tiwari et al., 2015). Jouini et al. (2019) soulignent également que les essais TCLP ciblent certains éléments métalliques (As, Ba, Cd, Cr, Ni et Pb) alors que d'autres (Fe, Zn, Al) sont généralement omis. De plus, si les données des essais ne sont pas utilisés pour des calculs de spéciation, la mobilité et la biodisponibilité des contaminants dans les lixiviats ne peut être évaluée, ce qui limite la portée des résultats (Gómez-Arias et al., 2021).

Tableau 4.7 : Paramètres physicochimiques et concentrations en anions des lixiviats de SPLP

Paramètres	**pH**	**Eh (mV)**	**Cl^- (mg/L)**	**F^- (mg/L)**
PH1	9,49	409,3	<LD	0,20
PH2	9,04	418,5	<LD	0,59
PH3	8,91	444	<LD	<LD
Pkiln	7,18	560,5	<LD	0,86
Oxydes UGS	9,32	391	51	<LD
UAE	9,12	-	<LD	<LD
¨Risque élevé¨[1] D019 (mg/L)	-	-	-	150
[1]Critères de résurgence dans les eaux de surface au Québec (MDDELCC, 2013)				

Tableau 4.8 : Concentrations des principaux métaux dans les lixiviats collectés après le test SPLP par rapport aux normes en vigueur

Paramètres		Concentration moyenne en métaux (mg/L)												
	Al	**As**	**Ba**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**Mn**	**Mo**	**Ni**	**Pb**	**Se**	**Zn**
PH1	<LD*	<LD	<LD	<LD	<LD	0,002	0,001	<LD	<LD	0,002	<LD	<LD	0,01	<LD
PH2	0,19	<LD	0,002	<LD	<LD	<LD	0,003	<LD	<LD	0,003	<LD	<LD	0,007	<LD
PH3	0,03	<LD	<LD	<LD	0,001	<LD	0,008	0,01	0,001	0,03	<LD	<LD	0,005	<LD
Pkiln	0,09	<LD	0,04	**0,007**	**0,6**	<LD	0,05	0,05	0,727	0,001	1,2	0,005	**0,02**	<LD
Oxydes UGS	<LD	<LD	0,07	<LD	<LD	**0,4**	<LD	<LD	<LD	0,001	<LD	<LD	<LD	0,12
UAE	0,12	<LD	0,001	<LD	<LD	<LD	0,007	0,006	<LD	0,007	<LD	0,004	0,01	<LD
¨Lixiviable¨[1] (mg/L)	-	0,34	6	0,0011	0,5	0,016	0,0073	-	2,3	29	0,26	0,034	0,02	0,067
	*Limite de détection [1]Critères de résurgence dans les eaux de surface au Québec (MDDELCC, 2013) Les valeurs en gras indiquent les valeurs qui excèdent les normes en vigueur													

4.1.3.3 Procédure d'extraction séquentielle (PES)

Le principal inconvénient des essais de lixiviation TCLP et SPLP discutés plus haut est lié à leur représentativité. Ces essais simulent l'effet des pluies acides sur la lixiviation des métaux en conditions contrôlées, ce qui peut s'avérer insuffisant pour décrire la lixiviation des métaux en conditions de terrain (da Silva et al., 2018). Ainsi, bien que la PES ne fasse pas partie du protocole d'élimination en décharge, elle a été incluse dans ce travail comme outil complémentaire dans l'évaluation des processus de libération des contaminants.

La PES, basée sur la méthode classique de Tessier et al. (1979), a été réalisé sur tous les échantillons de scories Fe-Ti. Les figures 4.11 et 4.12 présentent les fractions soluble/échangeable (F1 : $MgCl_2$, pH 7) associées aux carbonates (F2 : $C_2H_3NaO_2$, pH 5) et aux oxydes et hydroxydes de Fe et Mn (F3 : NH_2OH-HCl + 25% $C_2H_3NaO_2$) issus des résidus Fe-Ti. La fraction des métaux extractibles totaux (F4 : 50% HNO_3 + 20% HCl) a été ajoutée afin de simuler la fraction mobilisable en milieu fortement acide. Les étapes d'extraction F1 et F2 comprendraient des éléments solubles dans l'eau ainsi que des métaux échangeables par les ions (H^+) et liés aux carbonates. Ces fractions représentent les effets environnementaux naturels de la percolation des eaux de pluie acides (Rodgers et al., 2015). Les métaux lixiviés sont considérés comme mobiles et peuvent être utilisés pour quantifier leur disponibilité à court terme pour la lixiviation ou l'absorption par les plantes (Rodgers et al., 2015). Ils sont extraits des phases solides (déchets d'acier brut) par les interactions électrostatiques et la composition ionique changeante de l'eau (le changement constant de l'eau affecte les charges positives/négatives du système ce qui entraine le déplacement ou la libération de certains métaux). Cela permet aux métaux adsorbés sur les surfaces solides exposées, d'être facilement traités par des processus d'adsorption-désorption, et donc finalement par échange d'ions (Pöykiö et al., 2016). Des études ont révélé que cette fraction adsorbée peut être le principal risque pour l'environnement car les métaux sont facilement lessivés dans des conditions neutres ou légèrement acides (Pöykiö et al., 2016). Lors de la phase F1 de l'extraction séquentielle, tous les résidus ont généré des concentrations élevées en soufre (S), avec des valeurs respectives de 1875, 1831, 2152, 3696, 1693 et 1918 µg/g pour PH1, PH2, PH3, Pkiln, les oxydes UGS et UAE. Le calcium (Ca) et le vanadium (V) (provient principalement de l'hématite ainsi que le chrome) apparaissent également en concentrations notables dans cette phase. Ces observations sont cohérentes avec les résultats d'une étude antérieure, qui a démontré que les sulfates présents dans ces types d'échantillons sont majoritairement extraits dès la première étape de l'extraction.

Figure 4.10 : Répartition des métaux dans les fractions de la PES initiale : solubles/échangeable; associées aux carbonates; oxydes/hydroxydes et métaux totaux extractibles

Le soufre lixivié dans cette phase pourrait être sous la forme SO_4^{2-} et provenir, comme le Ca^{2+}, de la dissolution du gypse initialement présent dans les résidus. Les autres métaux (Al, Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Si, Ti et Zn) ont été seulement faiblement mobilisés lors de cette phase. Lors de la

phase associée au carbonates (F2), le Ca est lixivié davantage que lors de la P1, avec des concentrations qui demeurent néanmoins inférieures à celles du Mg dans tous les résidus à l'exception de Pkiln (475 µg/g de Ca et 282 µg/g de Mg). L'abondance de Mg et de Ca dans cette phase pourrait s'expliquer par l'altération des silicates de Ca et Mg ainsi que des carbonates présents dans les résidus de scories Fe-Ti. La concentration en S initialement élevé à la phase F1, a diminué à la phase F2 (247 ; 132 ; 138 ; 108 ; 49 et 90 µg/g respectivement pour PH1, PH2, PH3, Pkiln, oxydes UGS et UAE). Cette diminution coïncide avec l'augmentation des concentrations en Fe, Al, Zn, Ni et Mn dans les lixiviats de F2. Cette phase favoriserait aussi l'oxydation des minéraux sulfureux rendant certains métaux plus solubles dans ces conditions (pH de 5 pour ce milieu) (Gómez-Arias et al., 2021). Les métaux Ba, Co, Cr, Pb et Ti ont également une légère augmentation dans les lixiviats de la phase F2 mais les concentrations demeurent faibles.

L'étape d'extraction F3 associée à la fraction réductible (oxydes de Fe-Mn) libère les métaux liés aux oxydes de Fe et de Mn (et parfois d'Al), cette fraction a une mobilité modérée comparé à F1 et F2 (Pöykiö et al., 2016). Les métaux qu'elle contient sont sensibles aux variations du potentiel d'oxydoréduction et peuvent être solubilisés notamment lorsque les conditions sont plus réductrices (Rodgers et al., 2015). Des études ont suggéré que les oxydes agissent souvent comme un ciment entre les particules et forment des revêtements sur les surfaces minérales. Ces oxydes peuvent immobiliser des métaux et métalloïdes par des mécanismes de précipitation, d'adsorption, de formation de complexes de surface et d'échange d'ions (Wanpeng et al., 2024; Spanka et al., 2018). Lors de la phase F3, les concentrations les plus élevées ont été associées aux échantillons des oxydes UGS (40392; 274 et 682 µg/g respectivement pour les éléments Fe, Pb et Zn,), de UAE (744; 33651; 2046 et 807 µg/g respectivement pour les éléments Ca, Mg, Mn et V) et de PH3 (164 et 1727 µg/g pour les éléments Ni et Si). Les métaux énoncés ont été mobilisés dans la fraction F3 de tous les résidus.

Pour cette phase comme pour les phases antérieures, PH2 présente la concentration la plus élevée en Al avec une valeur de 2364 µg/g. Le soufre est lixivié mais les concentrations demeurent faibles par rapport phases précédentes. Les métaux traces Ba, Co, Cr et Cu, bien qu'ils s'observent à de faibles concentrations, ont lixivié davantage lors de la phase 3 que lors des phases précédentes. L'extraction des métaux liés lors de la F3 sont principalement liés aux oxydes de Fe et Mn et elle

dépend de l'efficacité des réactifs utilisés Et réactions associées) dans les phases précédentes (F1 et F2) (Rodgers et al., 2015).

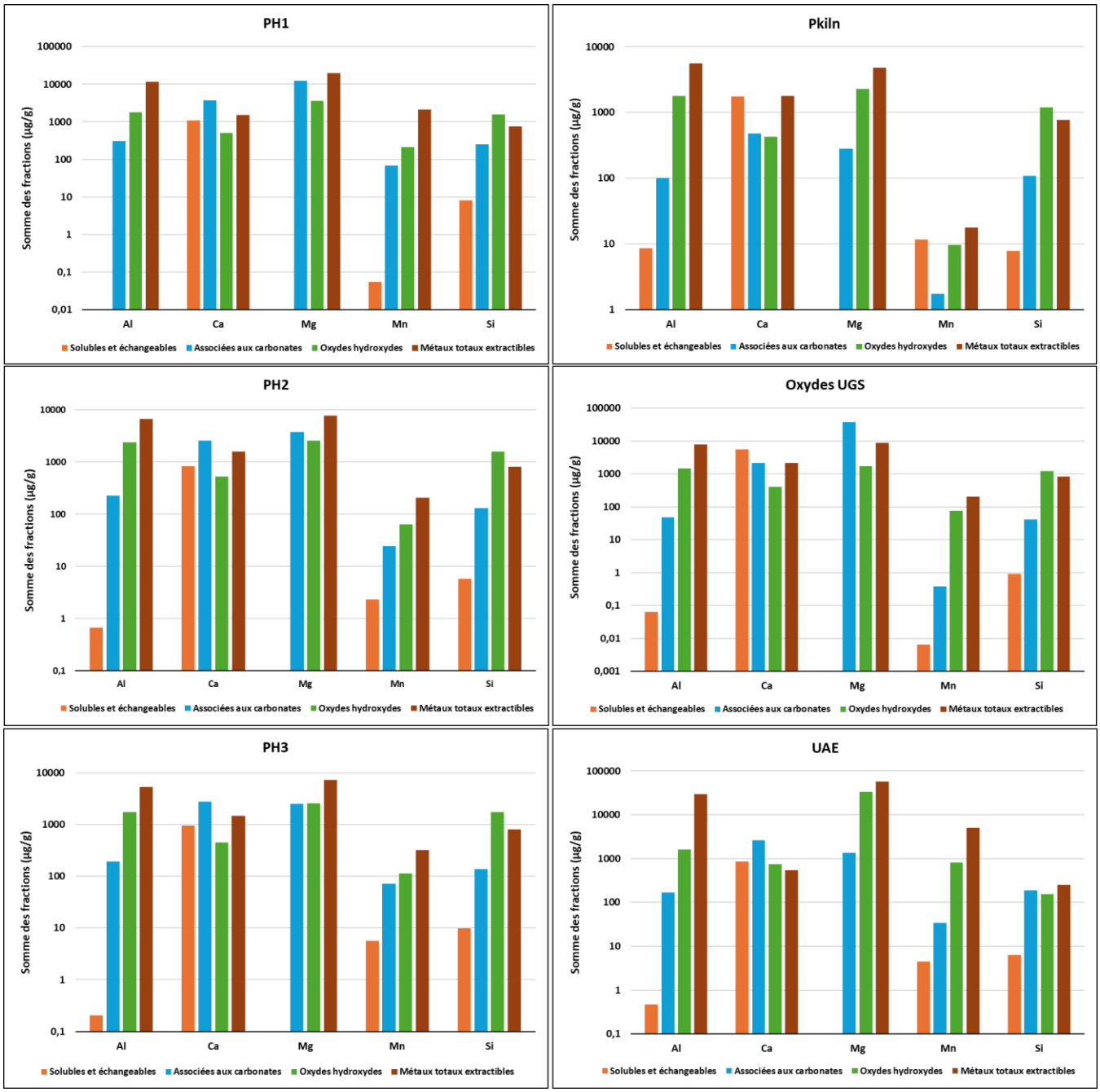


Figure 4.11 : Répartition des éléments chimiques associés aux minéraux alcalins dans les fractions de PES initiale : solubles/échangeable; associées aux carbonates; oxydes/hydroxydes et métaux totaux extractibles

En effet, il est possible que les carbonates n'aient pas été complètement dissous lors des étapes précédentes. Il est également possible que la teneur en hydroxydes de Fe et de Mn soit faible et que la libération ne soit pas significative à la F3 (Rodgers et al., 2015).

La phase d'extraction des métaux extractibles totaux (F4 : fraction oxydable) libère les éléments de la matrice, complexés par des composés organiques et/ou associés à des sulfures (Pöykiö et al., 2016). Une étude a révélé que lorsque les déchets d'acier sont rejetés dans l'environnement, les métaux issues de ceux-ci peuvent être adsorbés sur la matière organique et les surfaces minérales sous formes inorganiques et organiques (Rodgers et al., 2015). Cependant, la fraction organique des résidus n'est pas considérée comme très mobile et disponible lors de cette phase d'extraction (Pöykiö et al., 2016). Ainsi, les métaux extraits lors de l'étape F4 proviennent généralement des sulfures solubilisés par oxydation chimique (Pöykiö et al., 2016; Rodgers et al., 2015). Pour la phase F4, les concentrations individuelles extractibles les plus élevées ont été observées dans les lixiviats des résidus UAE (29975; 100000; 56295; 4989 et 3940 µg/g respectivement pour les éléments Al, Fe, Mg, Mn et V), oxydes UGS (2881 et 846 µg/g pour le S et Si), PH3 (4710 µg/g de Ti) et Pkiln (1770 µg/g de Ca). Les éléments Cr et Cu sont plus mobiles à cette étape que que lors des étapes précédentes, en particulier pour les échantillons UAE (1967 µg/g de Cr) et oxydes UGS (328 µg/g de Cu). Comme pour la phase F3, les éléments Co, Cr, Pb et V présentent de faibles concentrations mais tout porte à croire que plus le milieu devient acide, plus ces éléments sont mobilisables. Durant la phase F4, les résidus ont généralement libéré moins de Zn que lors de la phase précédente. Le Ni est mobilisé surtout dans les PH2, Pkiln et oxydes les UGS avec des valeurs de 171, 253 et 148 µg/g respectivement.

En résumé, la plus grande mobilité potentielle a été constaté pour l'Al principalement récupéré dans la phase F4 (métaux extractible totaux) dans les résidus oxydes UGS et UAE (85% et 91% de Al extrait). Le Si et Zn présentent également une grande mobilité récupérée principalement dans la phase F3 de la majorité des résidus. En revanche, la plus faible mobilité a été constaté pour le Fe (8 – 43,7%) qui a été récupéré en majorité dans les phases F3 et F4 de tous les résidus Fe-Ti. Une faible mobilité potentielle a également été le Ti (0,8 – 3,5%) récupéré principalement dans la phase F4. La mobilité du Ca est relativement faible dans tous les résidus (31 – 52%) et est principalement partagé entre la phase F1, F2 et F3. Les éléments Ba, Co, Cr et Cu ont été récupéré dans la phase F4 (fraction oxydable liée à la matière organique et/ou sulfures) de tous les scories Fe-Ti tandis que le Ni et le Pb étaient repartis entre les fractions réductible et oxydable. le S est reparti dans les

phases soluble et échangeable/oxydable, ceci pourrait expliquer la libération des sulfates dans le TCLP ainsi que celle des éléments Ba, Co, Cr et Cu dans la phase F4 de ces extractions séquentielles.

4.2 Caractérisation des liquides : Analyse des lixiviats des essais cinétiques

Des essais cinétiques ont été réalisés afin d'évaluer le comportement à long terme (6mois pour les essais en colonne et 133 jours pour les cellules humides) des contaminants associés aux scories Fe-Ti. Les essais cinétiques permettront également d'évaluer le potentiel de génération du DA des scories Fe-Ti. Le pH, le Eh, l'acidité, l'alcalinité et la conductivité ont été mesurés durant les essais en colonnes et les cellules humides. Les éléments associés aux minéraux alcalins (Al, Ca, Mg, Mn et Si), le soufre et métaux ainsi que les anions (Cl^-, $N\text{-}NO_3^-$, SO_4^{2-}) issus des lixiviats des essais en colonne ont également été ciblé pour une interprétation plus complète.

4.2.1 Essai en colonnes

4.2.1.1 Analyses électrochimiques: pH, Eh, conductivité, acidité et alcalinité

Les figures 4.10 à 4.14 ainsi que le tableau 4.10 présentent les principaux résultats obtenus lors des essais en colonne. Tous les résidus ont généré des lixiviats avec des valeurs de pH comprises entre 3,5 et 11 lors des essais. Au début de l'essai, le résidu Pkiln a généré un lixiviat acide (3,5) mais à partir du second rinçage, les lixiviats de cet échantillon ont présenté des valeurs de pH comprises entre 6 et 8. Cette acidité pourrait être du à l'oxydation des sulfures présents dans le résidu Pkiln. Les résidus PH1, PH2, PH3 et UAE, ont présenté des valeurs de pH comprises entre 7 et 9 tout au long des essais. Les oxydes UGS ont pour leur part généré des lixiviats avec des valeurs de pH comprises entre 7 et 12. Les résultats de mesures de Eh pour les résidus oxydes UGS et UAE sont comparables, avec des valeurs comprises entre 322 et 434 mV et entre 411 et 458 mV, respectivement. Pour les résidus PH1, des variations de Eh ont été observé avec une valeur maximale de 624 mV obtenu au 3^e rinçage. Toujours au 3^e rinçage, les lixiviats des résidus PH2 et PH3 ont montré une augmentation des valeurs de Eh (612 mV et 501 mV pour PH2 et PH3 respectivement) avant diminuer pour se stabiliser (de 440 à 437 mV pour PH2 et de 443 à 425 mV pour PH3) jusqu'à la fin des essais. Les lixiviats des résidus Pkiln ont eu une diminution du Eh au second rinçage (262 mV), puis une tendance à la hausse le 56^e jour pour se stabiliser (de 392 à 483 mV) jusqu'à la fin des essais. Les valeurs de CE ont montré une diminution progressive dans toutes les colonnes. Les CE les plus fortes sont observées au début de l'essai dans les lixiviats des résidus

Pkiln et oxydes UGS, avec des valeurs de 24,2 et 25,7 mS/cm, respectivement. L'alcalinité des lixiviats générés par tous les résidus a également montré une progressive lors des essais pour tous les échantillons à l'exception de PH1.

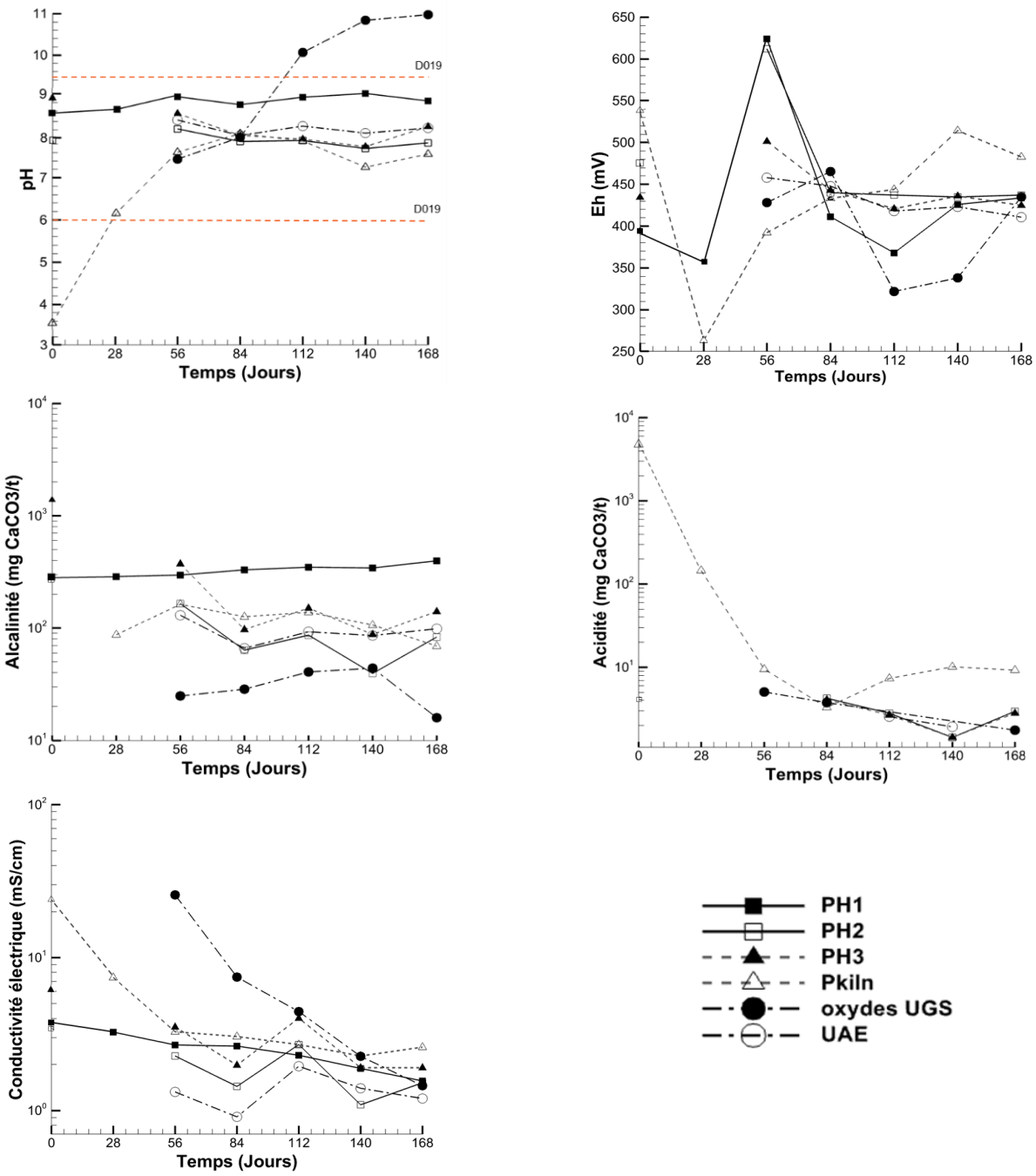


Figure 4.12: Évolution des paramètres géochimiques des lixiviats obtenus des colonnes de scories Fe-Ti

L'alcalinité du lixiviat de PH1 a diminué le 28^{e} jour (356 à 624 mg $CaCO_3$/L) avant d'augmenter à partir du 56^{e} jour et de diminuer à nouveau (624 à 426 mg $CaCO_3$/L) le 140^{e} jour. La plus forte valeur d'alcalinité était de 1407,6 mg $CaCO_3$/L obtenu du lixiviat du résidu PH3 au premier rinçage. L'acidité des lixiviats était généralement faible durant les essais avec des valeurs comprises entre 0 et 9,5 mg $CaCO_3$/L, à l'exception de la colonne des résidus Pkiln où une valeur de 5092,6 mg $CaCO_3$/L a été observée lors du premier rinçage. Les valeurs d'acidité ont ensuite diminué pour se stabiliser à un seuil comparable à celui observé aux autres colonnes.

En se basant sur les valeurs de pH, acidité et alcalinité obtenues, les résidus d'oxydes UGS semblent être ceux qui sont les plus susceptibles de générer un DA.

Les autres résidus, avec des pH proches de la neutralité, seront susceptibles de générer un DNC.

Tableau 4.9 : Résultats paramètres géochimique des lixiviats des essais en colonnes

Échantillons		**pH**	**Eh (mV)**	**CE (mS/cm)**	**Alc (mg $CaCO_3$/L)**	**Ac (mg $CaCO_3$/L)**
PH1	Min	8,55	356	1,56	288,3	0
	Méd	8,89	411	2,64	331,12	0
	Moy	8,85	430	2,58	327,48	0
	Max	9,07	624	3,75	395,92	0
PH2	Min	7,93	435	1,09	39,36	0
	Méd	7,92	438,7	1,9	85,12	2,88
	Moy	6,8	405,34	1,78	101,47	2,19
	Max	8,22	612	3,45	272,28	4,24
PH3	Min	7,79	421	1,9	88	0
	Méd	8,17	435,5	2,75	145,64	2,04
	Moy	7,08	380,14	2,8	322,57	1,57
	Max	8,9	501	6,27	1407,57	4,08
Pkiln	Min	3,56	262	2,6	69,28	9,2
	Méd	7,61	444	3,04	106,72	9,52
	Moy	6,9	438,09	6,5	98,57	754,02
	Max	8,1	539	24,2	162,56	5092,6
Oxydes UGS	Min	7,49	428	1,45	24,88	0
	Méd	10,06	428	4,43	28,64	1,76
	Moy	9,47	397,52	8,26	30,83	2,11
	Max	10,97	465	25,7	28,64	5,04
UAE	Min	8,06	410,6	0,91	66,16	0
	Méd	8,24	423	1,32	92,49	0
	Moy	8,23	431,52	1,36	94,78	0,9
	Max	8,43	458	1,95	130,55	2,56

4.2.1.2 Potentiel de génération des contaminants : Comparaison indicative avec les normes et réglementations applicables à l'effluent final (D019, RQEP et CRES)

Les graphiques 4.13 à 4.16 présentent les tendances d'évolution des concentrations de certains cations et anions contenus dans les lixiviats des résidus Fe-Ti obtenus lors dans les rinçages des colonnes.

Oxydes UGS et Pklin : Influence sur le pH et les concentrations en contaminants

Les résidus Pkiln et oxydes UGS ont généré les plus de concentrations en Ca, avec une augmentation progressive pour Pkiln (de 460 à 670 mg/L) et une décroissance rapide pour les oxydes UGS. Cette lixiviation du calcium est attribuée à la dissolution de carbonates, des oxydes de Ca et à l'altération des minéraux de silicates de Ca. Le résidu Pkiln s'est aussi distingué par une lixiviation marquée de Mg, Mn, Si et Al (teneurs élevées au début de l'essai Mn : >100 mg/L, Si : 91 mg/L, Al : jusqu'à 6 mg/L), tous montrant une tendance générale à la baisse, suggérant une altération rapide initiale suivie d'une stabilisation.

Des dépassements ponctuels des critères environnementaux ont été observés, notamment pour l'Al et le Mn dans Pkiln, mais la concentration en Al est resté sous les limites après les premiers rinçages tandis que le Mn, qui est resté au-dessus du seuil RQEP (0,05 mg/L). Le soufre était particulièrement élevé dans les lixiviats initiaux de Pkiln (>1000 mg/L), en lien probable avec la présence d'acide sulfurique généré par l'oxydation de minéraux sulfurés lors de l'opération de grillage du minerai (Michel Guéguin, 2007). Cette acidité pourrait expliquer la mobilisation initiale du fer (Fe), dont la concentration a ensuite diminué, probablement par précipitation sous forme d'hydroxydes.

Le Ni, issu vraisemblablement de la millérite (NiS) et de la siegenite (), a dépassé les seuils réglementaires (D019 et RQEP) dans les lixiviats de Pkiln durant toute l'expérience. Le Zn a légèrement dépassé 20 mg/L dans Pkiln avant de décroître tandis que le (Cr) a été détecté uniquement dans les oxydes UGS, issu probablement de l'oxydation de la chromite. Le Co et le Cu sont apparus dans les lixiviats de Pkiln, avec des dépassements du critère D019 pour le Cu jusqu'à la fin de l'essai. Quant au Mo, il a été lixivié par Pkiln des concentrations dépassant le RQEP à partir du 3^{e} rinçage. Les tendances du baryum (Ba) et du vanadium (V) montrent une baisse progressive, avec une stabilisation observée dans les oxydes UGS et Pkiln.

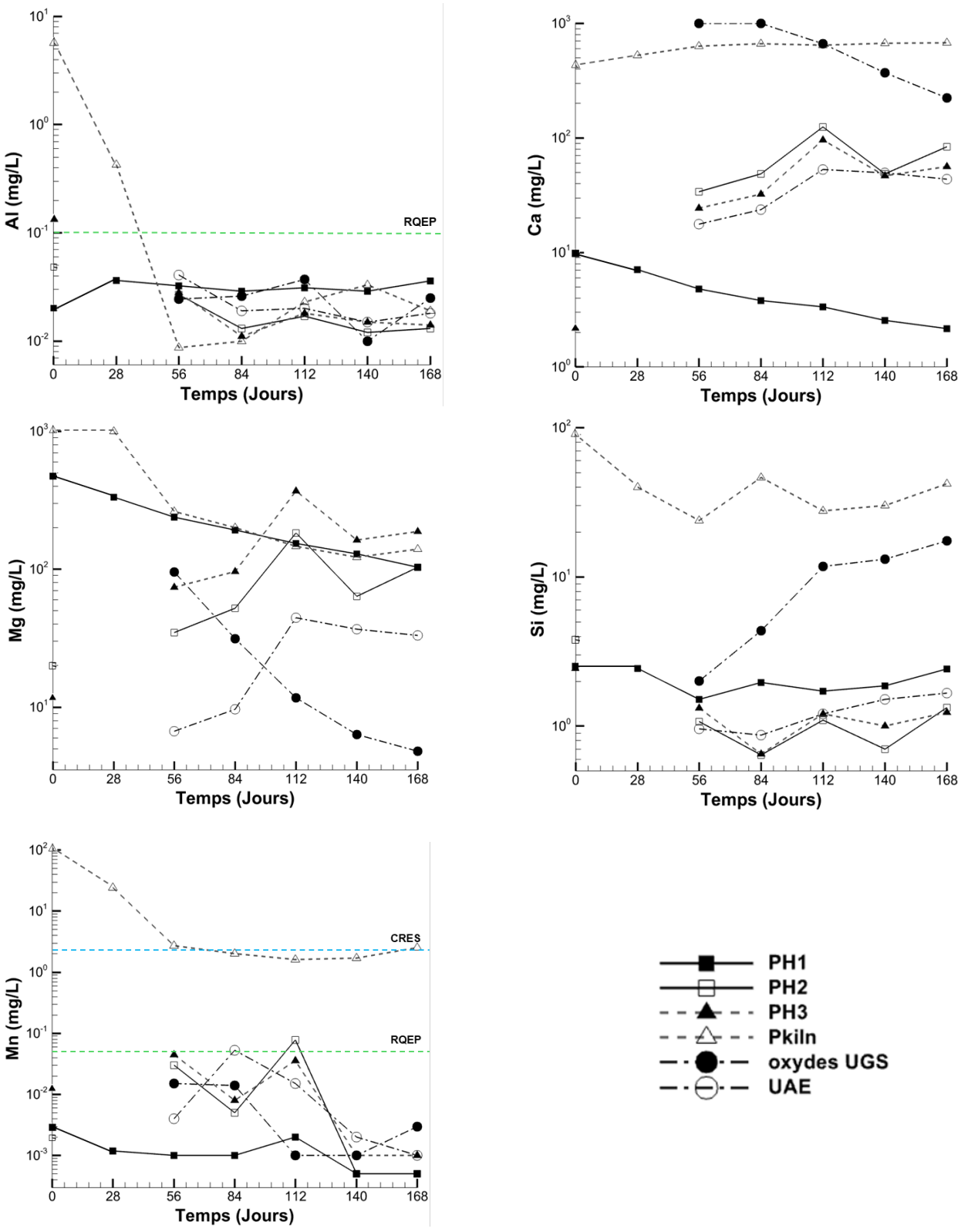


Figure 4.13 : Évolution des concentrations en quelques éléments associés aux minéraux alcalins dans les rinçages des colonnes

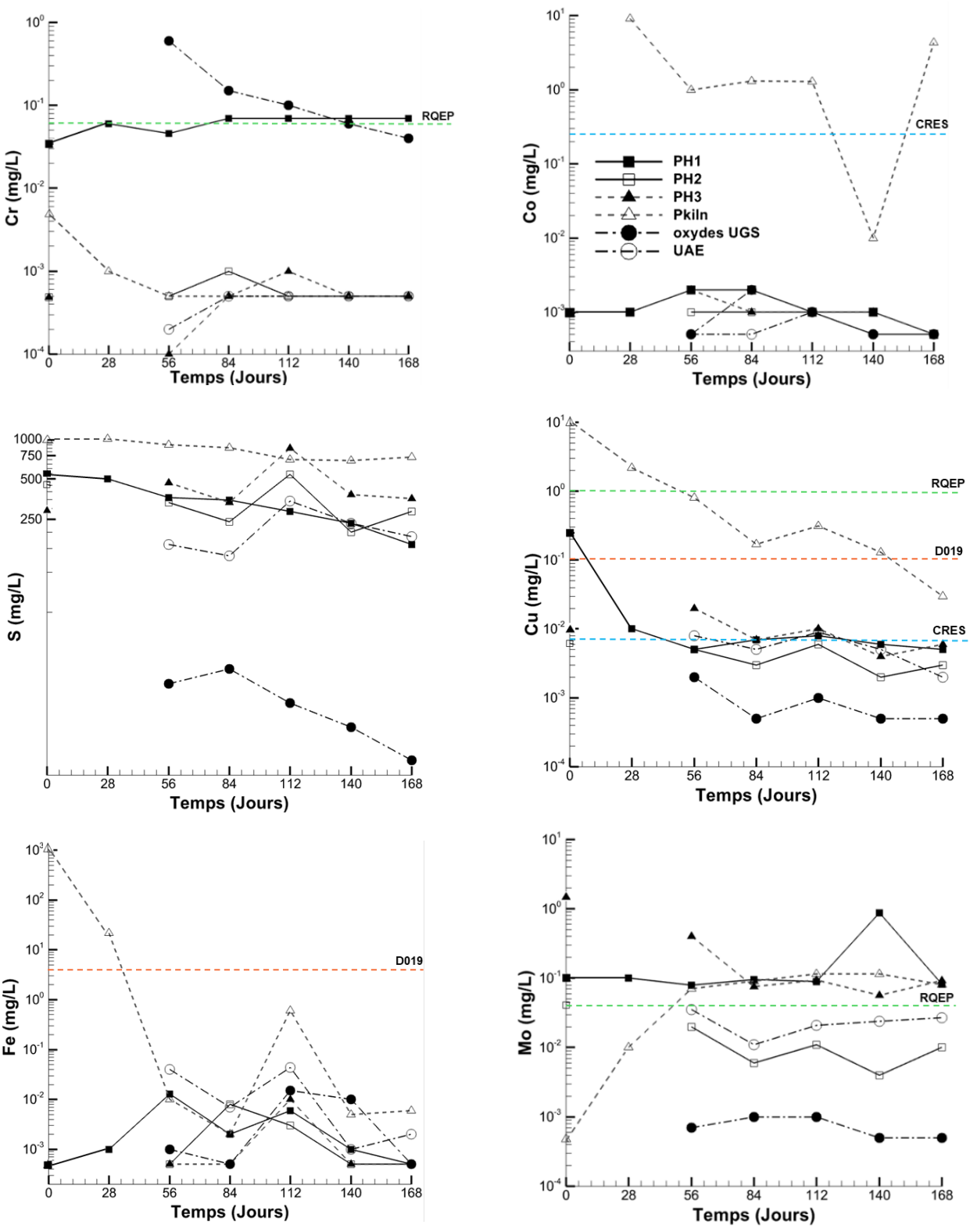


Figure 4.14 : Évolution des concentrations en soufre et en métaux des rinçages des colonnes

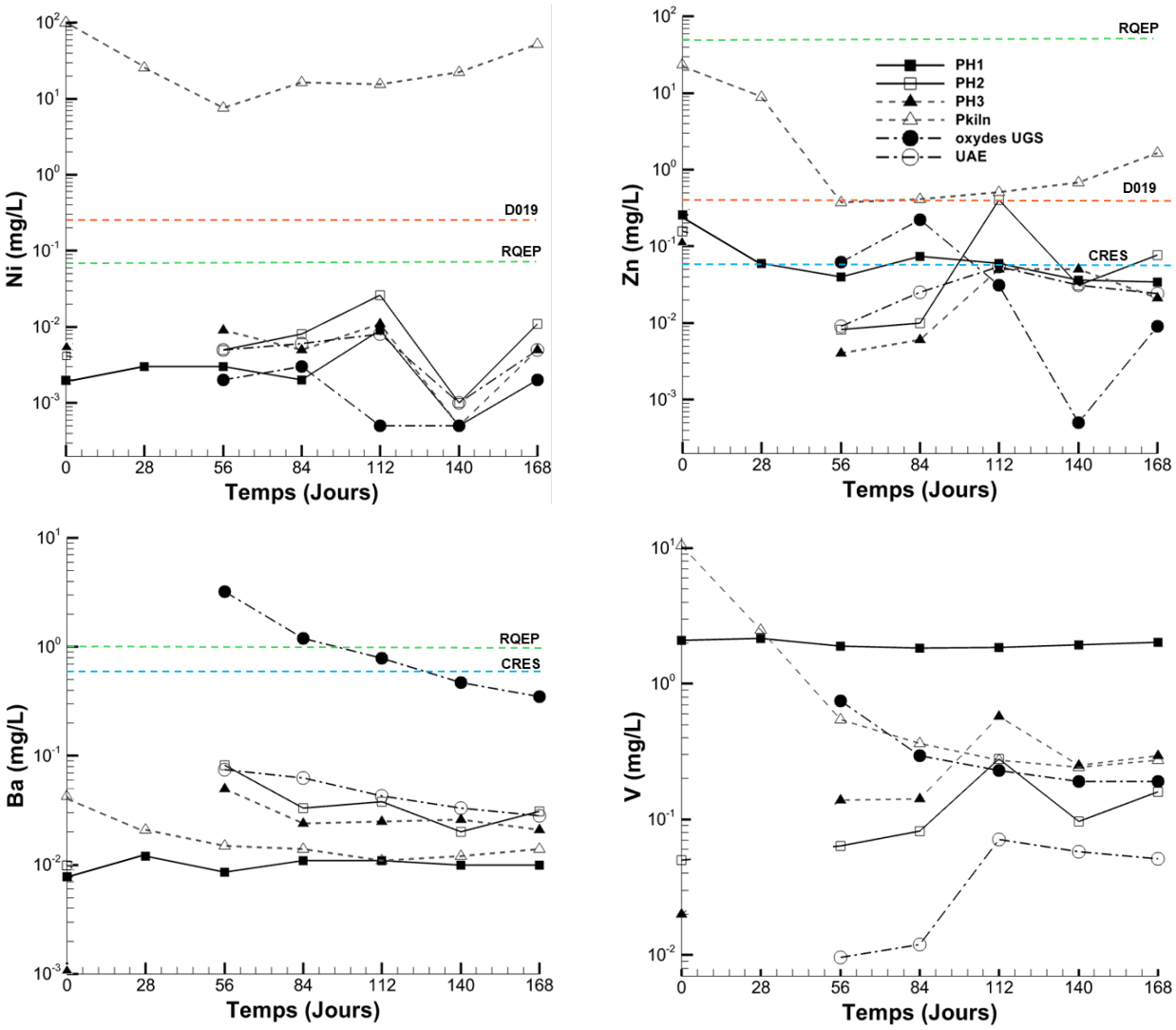


Figure 4.15 : Évolution des concentrations en métaux des rinçages des colonnes (suite)

Il a été également observé que les concentrations en sulfates et en Cl^- (principalement issus de la carbochlorination), diminuent de manière progressive dans les lixiviats de Pkiln et des oxydes UGS tout au long de l'essai.

Les résidus Pkiln et oxydes UGS, du fait de leur fraîcheur (rejets de concentrateurs) et de leur composition minéralogique, influencent le pH des lixiviats et la mobilisation des contaminants. Le résidu Pkiln, caractérisé par un pH acide (environ 3,5 en début d'essai), favorise la mise en solution de métaux tels que le Fe, Ni et Cu, avec des concentrations dépassant les critères réglementaires. En revanche, les oxydes UGS présentent un pH plus modéré, mais libèrent de fortes teneurs en Ca et Cl^- au début, suivies d'une baisse rapide. Cette dynamique traduit une libération initiale rapide

suivie d'un certain épuisement des phases réactives, nécessitant une attention particulière pour la gestion environnementale de ces matériaux.

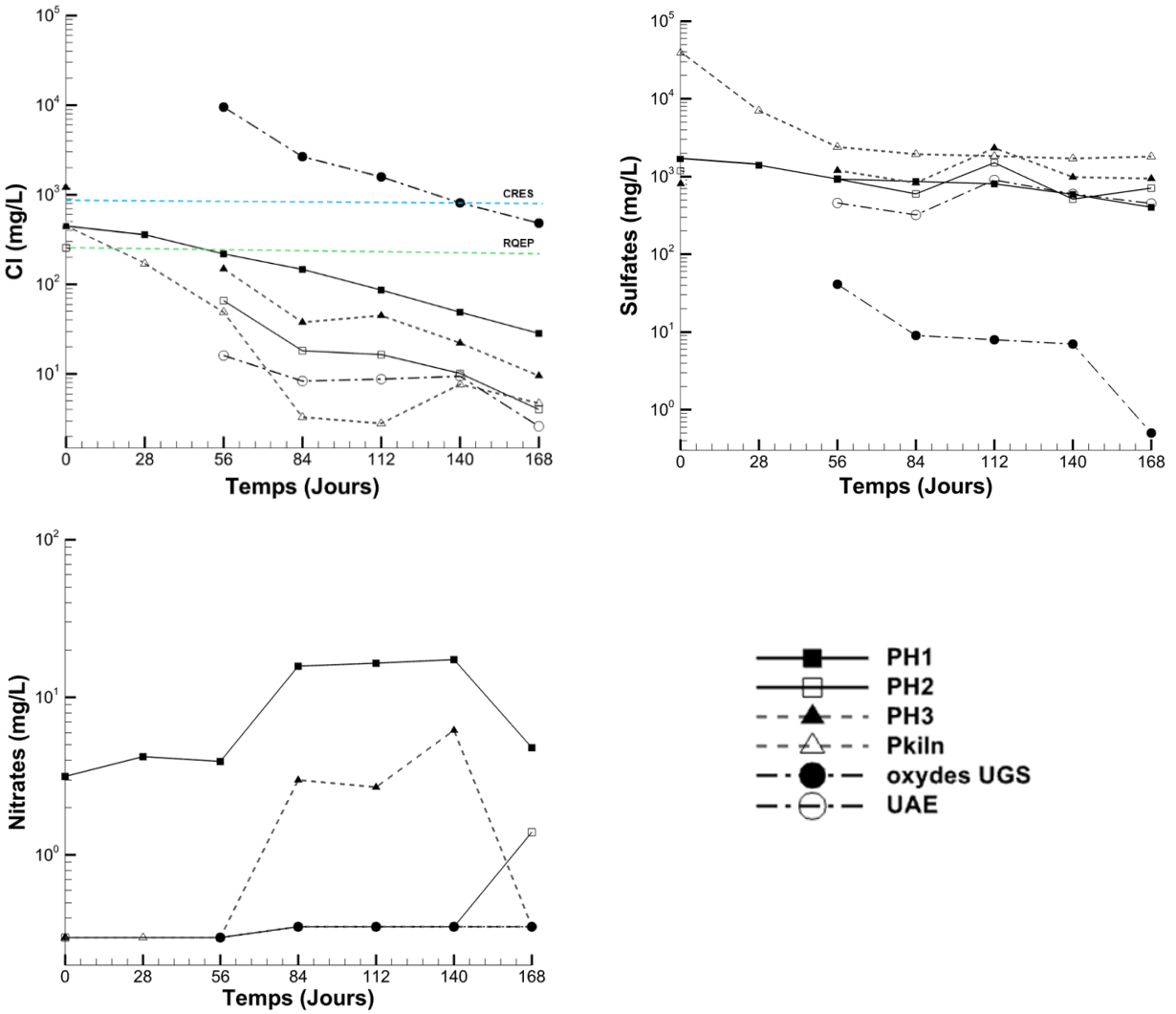


Figure 4.16 : Évolution des anions des lixiviats obtenus des rinçages des colonnes de scories Fe-Ti

PH1, PH2, PH3 et UAE : influence de l'âge et de l'origine des résidus

L'interprétation croisée des concentrations en éléments majeurs (Al, Ca, Mg, Mn, etc.) et en éléments traces (Cr, Ni, Zn, Cu, Fe, etc.) dans les lixiviats des résidus PH1, PH2, PH3 et UAE met en évidence des comportements géochimiques distincts, fortement influencés par l'âge et l'origine des résidus. Le résidu PH1, considéré comme anciennement stocké, présentent des concentrations faibles et stables dans le temps pour la majorité des paramètres analysés. Cette stabilité traduit une

réactivité résiduelle très limitée, probablement liée à la passivation des surfaces minérales et à la formation progressive de phases secondaires peu solubles au fil des années. Ceci se voit par le fait que le magnésium diminue de ~40 à 10 mg/L, le fer reste inférieur à 10 mg/L, et les métaux traces (Ni, Zn, Mn) demeurent largement en deçà des seuils réglementaires (ex. : Mn < 0,1 mg/L ; Zn < 0,2 mg/L). Ce comportement témoigne d'une bonne stabilité chimique associée à l'état du résidu PH1.

À l'opposé, le résidu PH2, plus récents, affichent des concentrations légèrement plus élevées et plus variables, notamment pour des métaux comme le Ni (~0,8 mg/L), le Zn (~0,5 mg/L) ou encore le Cr (~10 mg/L), bien que ces valeurs demeurent généralement inférieures aux seuils environnementaux. Cette réactivité modérée traduit une mobilisation chimique encore active, mais moins intense que celle observée pour le résidu PH3. Ces derniers, provenant du bassin à eau du site, se révèlent être les plus réactifs. Des concentrations élevées y ont été mesurées, notamment pour le Ca (>500 mg/L), le Fe (>1000 mg/L en début d'essai), le Ni (>50 mg/L) et le Zn (~40 mg/L), indiquant une solubilisation rapide et massive de plusieurs éléments. De plus, le Mo et les chlorures (Cl^-) ont dépassé la limite du critère RQEP à partir du 3e rinçage dans les lixiviats de PH1 et PH3, traduisant un potentiel de relargage à moyen terme, même pour des résidus en apparence stabilisés.

Les résidus UAE, issus de l'usine de traitement des eaux industrielles, présentent un comportement relativement stable. Bien que certaines concentrations, comme celles du soufre (~300 à 100 mg/L) ou du calcium (~100 mg/L), demeurent notables, les concentrations en métaux traces y sont nettement inférieures à celles observées dans PH3, ce qui suggère une stabilisation chimique efficace induite par les procédés de traitement. Toutefois, une augmentation progressive du vanadium (V) a été observée dans les lixiviats de PH2, PH3 et UAE, suggérant une mobilisation croissante au cours du temps, probablement en lien avec l'oxydation progressive des phases porteuses de V. Un comportement particulier est observé pour les nitrates (NO_3^-). Les concentrations dans la colonne de lixiviation de PH1 suivent une tendance ascendante, contrastant avec celles des autres résidus (PH2, PH3, UAE), où les teneurs en nitrates restent faibles et relativement constantes durant toute l'expérimentation. Cette évolution dans PH1 pourrait être liée à la nitrification progressive de l'azote ammoniacal résiduel.

Tableau 4.10 : Résumé de la qualité des lixiviats obtenues pour toutes colonnes des scories Fe-Ti

Échantillons		**Métaux (mg/L)**														**Anions (mg/L)**		
		Al	**Ba**	**Ca**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**Mg**	**Mn**	**Ni**	**S**	**Si**	**Zn**	**V**	**Chlorures**	**Sulfates**	**Nitrates**
PH1	Min	0,02	0,00	2,16	<0,001	0,04	0,01	<0,001	103,30	<0,001	<0,001	160,70	1,51	0,04	1,84	28,40	401,00	3,16
	Méd	0,03	0,01	3,81	0,00	0,07	0,01	0,00	191,80	0,00	0,00	346,40	1,97	0,06	1,94	147,12	870,00	4,80
	Moy	0,03	0,01	4,77	0,00	0,06	0,04	0,00	232,14	0,00	0,00	349,03	2,05	0,08	1,97	192,95	955,57	9,39
	Max	0,04	0,01	9,63	0,00	0,07	0,25	0,01	473,50	0,00	0,01	552,10	2,44	0,26	2,16	460,00	1700,00	17,30
PH2	Min	0,01	0,01	9,63	<0,001	< 0,001	0,00	<0,001	34,80	<0,001	0,00	199,90	0,64	0,01	0,06	4,00	513,00	0,30
	Méd	0,02	0,03	48,71	0,00	0,00	0,00	0,00	57,98	0,00	0,01	310,25	1,09	0,05	0,09	17,40	817,50	0,35
	Moy	0,02	0,03	49,90	0,00	0,00	0,00	0,00	65,23	0,02	0,01	293,50	1,20	0,10	0,10	53,57	779,57	0,44
	Max	0,05	0,04	124,60	0,00	0,00	0,01	0,01	183,10	0,04	0,03	542,80	3,58	0,14	0,16	260,00	1200,00	1,40
PH3	Min	0,01	0,00	2,18	<0,001	< 0,001	0,00	<0,001	11,49	0,00	<0,001	284,00	0,65	0,00	0,02	9,60	830,00	0,30
	Méd	0,02	0,02	39,37	0,00	0,00	0,01	0,00	129,62	0,01	0,01	368,55	1,23	0,04	0,20	41,50	961,50	1,53
	Moy	0,03	0,02	36,74	0,00	0,00	0,01	0,00	128,82	0,02	0,01	382,43	1.11	0,03	0,20	209,26	1019,00	1,84
	Max	0,13	0,03	95,67	0,00	0,00	0,02	0,01	188,20	0,05	0,01	853,30	2,36	0,11	0,58	1200,00	1200,00	6,20
Pkiln	Min	0,01	0,01	460,00	0,00	< 0,001	0,03	0,00	121,90	1,62	7,55	701,90	23,85	0,41	0,36	2,80	1697,00	0,30
	Méd	0,02	0,01	645,10	1,28	0,00	0,31	0,01	200,60	2,51	22,18	854,60	40,03	0,68	0,36	7,70	1933,00	0,35
	Moy	0,94	0,02	610,29	2,43	0,00	1,88	146,07	410,23	19,27	34,08	839,70	42,97	5,07	2,09	98,21	7809,57	0,35
	Max	6,03	0,04	676,30	9,12	0,01	9,52	> 1000	>1000	>100	>100	>1000	90,71	22,94	10,46	450,00	38000,00	0,35
Oxydes UGS	Min	0,01	0,35	222,40	<0,001	0,04	< 0,001	<0,001	4,79	0,00	<0,001	3,87	2,01	<0,001	0,19	480,60	0,50	0,30
	Méd	0,03	0,79	661,20	0,00	0,10	0,00	0,00	11,69	0,00	0,00	10,37	11,72	0,03	0,23	1580,00	8,00	0,35
	Moy	0,02	1,20	651,06	0,00	0,19	0,00	0,01	29,87	0,01	0,00	10,85	9,72	0,06	0,23	3008,70	13,10	0,34
	Max	0,04	3,23	>1000	0,00	0,60	0,00	0,02	95,08	0,02	0,00	18,68	17,39	0,22	0,74	9500,00	41,00	0,35
UAE	Min	0,02	0,03	17,69	<0,001	<0,001	0,00	0,00	6,70	0,00	0,00	132,20	0,87	0,01	0,01	1,60	320,00	0,30
	Méd	0,02	0,04	43,56	0,00	0,00	0,01	0,01	33,04	0,00	0,01	184,00	1,21	0,03	0,05	8,80	460,00	0,35
	Moy	0,02	0,05	37,44	0,00	0,00	0,01	0,02	26,12	0,02	0,01	210,16	1,24	0,03	0,04	9,02	548,00	0,34
	Max	0,04	0,08	52,89	0,00	< 0,001	0,01	0,04	44,49	0,05	0,01	340,30	1,67	0,05	0,07	16,00	906,00	0,35

4.2.2 Essai en cellules humides

Les résultats des paramètres géochimiques (pH, Eh, CE, alcalinité et acidité) des essais en cellules humides sont présentés à la figure 4.15 et au tableau 4.12. Seuls les résidus PH2, PH3, les oxydes UGS et UAE ont été soumis à ces essais. Cet essai a été réalisé dans le but de rattrapé les périodes de rinçage manquées causer par la résolution du problème d'écoulement (second démantèlement des colonnes) lors de la réalisation des essais en colonnes.

À l'exception des oxydes UGS, les résidus restants ont généré des lixiviats avec des valeurs de pH comprises entre 7 et 9, ce qui est conforme aux critères de rejet du Québec (MDDELCC, 2025). La dissolution des oxydes de Ca et de Mg dans les oxydes UGS pourrait expliquer la tendance à la hausse du pH (CaO ou MgO en contact avec l'eau entraîne la formation d'ions hydroxyde (OH^-), responsables de l'élévation du pH du milieu), le rendant ainsi supérieur au critère de la D019 (Ozkok, 2015).

Les valeurs d'alcalinité de tous les résidus étaient comprises entre 25 et 149 mg $CaCO_3$/L. Une tendance à la baisse des courbes d'alcalinité des résidus PH2, PH3 et UAE est observé tout au long des essais. Cette diminution pourrait s'expliquer par l'épuisement progressif des oxydes (CaO et MgO) ou alors par neutralisation par de l'acidité produit dans le milieu de ces résidus.

A contrario, la courbe d'alcalinité des oxydes UGS a une tendance à la hausse mais avec une diminution à partir 98^e jour jusqu'à la fin de l'essai. Les valeurs d'acidité des matériaux sont comprises entre 0 et 6,5 mg $CaCO_3$/L. Cette acidité est faible et est générer lors de l'oxydation des sulfures contenus dans les résidus. Les variations des courbes d'acidités sont discontinues et présentes des tendances parfois à la hausse et parfois à la baisse durant toute l'expérience. Comme prévu les oxydes UGS ont des lixiviats qui ne présentent aucune acidité ceci même dans les essais en colonnes, ce qui confirme que ce résidu est purement alcalin.

Les courbes de Eh et de conductivité de tous les matériaux ont des tendances à la baisse jusqu'à la fin de l'expérience. les valeurs de Eh sont comprises entre 261 et 635 mV, celles de CE sont comprises entre 0,14 et 15,3 mS/cm. Les lixiviats des oxydes UGS avaient une forte de conductivité au début de l'essai avec une valeur de 15,3 mS/cm par rapport aux autres résidus.

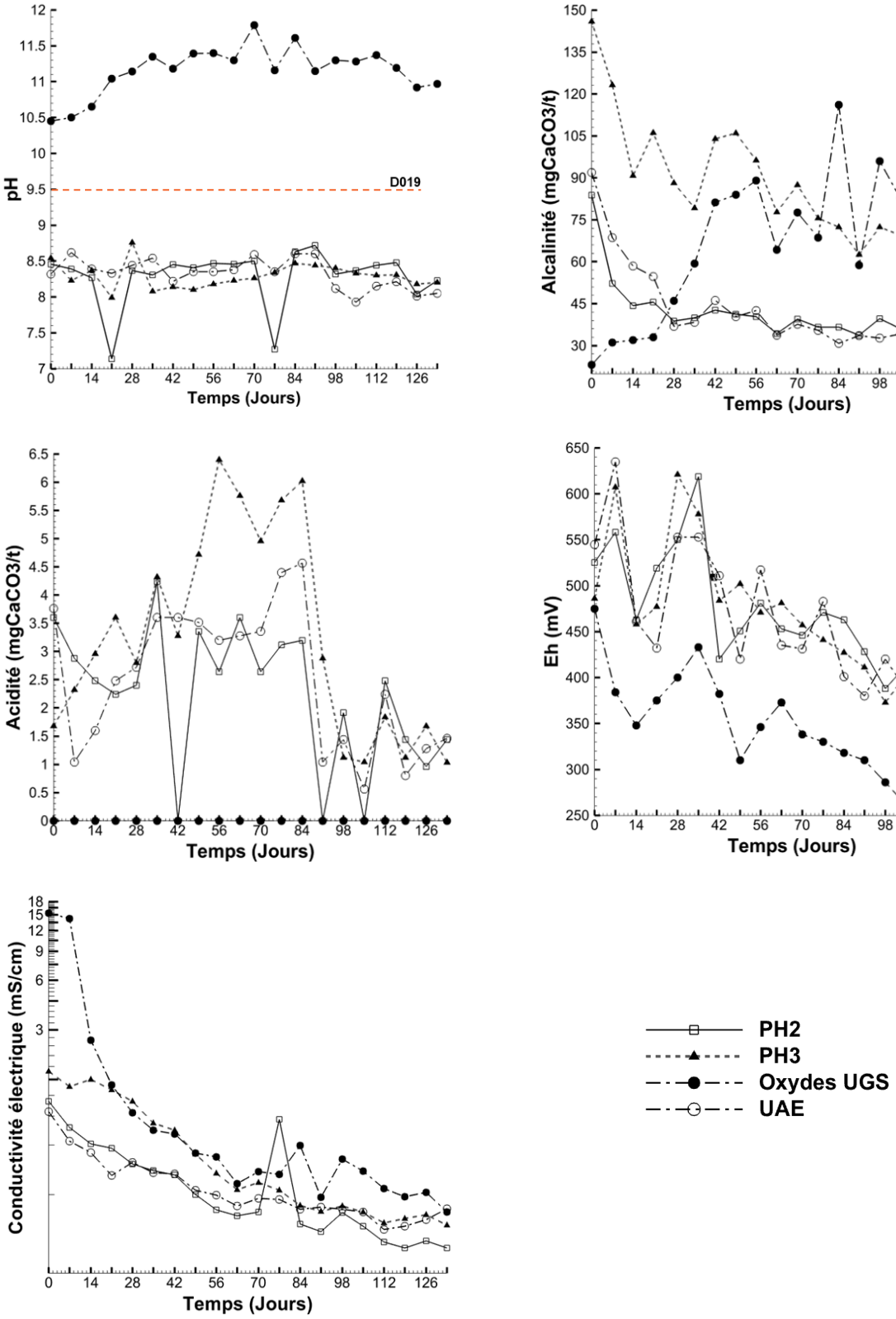


Figure 4.17 : Évolution des paramètres géochimiques des rinçages des cellules humides de PH2, PH3, Oxydes UGS et UAE

La diminution du Eh des lixiviats des oxydes UGS jusqu'à atteindre environ 250-300 mV à la fin de l'essai, indique qu'au fil du temps, le milieu devient de moins en moins oxydant. Cette diminution du Eh dans les lixiviats des oxydes UGS reflète une réduction progressive de l'oxygène dissous et des espèces oxydantes dans le système.

Tableau 4.11 : Résultats paramètres géochimique des lixiviats des essais en cellules

Échantillons		**pH**	**Eh**	**CE (mS/cm)**	**Alc ($mgCaCO_3/L$)**	**Ac ($mgCaCO_3/L$)**
PH2	Min	7,14	390	0,14	28,16	0
	Méd	8,4	452	0,24	39,16	2,48
	Moy	8,29	460,7	0,38	40,2	2,23
	Max	8,72	619	1,1	83,84	4,24
PH3	Min	7,99	373	0,19	62,56	1,03
	Méd	8,28	457,5	0,34	78,44	2,92
	Moy	8,29	464,09	0,61	86,43	3,26
	Max	8,76	621	1,68	145,92	6,02
Oxydes UGS	Min	10,45	261	0,23	23,12	0
	Méd	11,18	334	0,5	61,84	0
	Moy	11,16	343,7	2,05	63,9	0
	Max	11,79	475	15,32	116,16	0
UAE	Min	7,93	368	0,18	26,16	0,8
	Méd	8,35	431,5	0,28	36,24	2,6
	Moy	8,33	454,13	0,35	41,71	2,5
	Max	8,62	635	0,95	91,92	4,57

4.3 Caractérisation des solides post-démantèlement

4.3.1 Caractérisation physico-chimique

La figure 4.16 présente la distribution granulométrique des scories Fe-Ti utilisés dans les essais en colonnes au laboratoire de l'URSTM. Comme dans la section 4.1.1, le Di présent dans le tableau 4.13 représente le diamètre à travers duquel passe la fraction i (en %) de la masse du matériau soumis à l'analyse granulométrique.

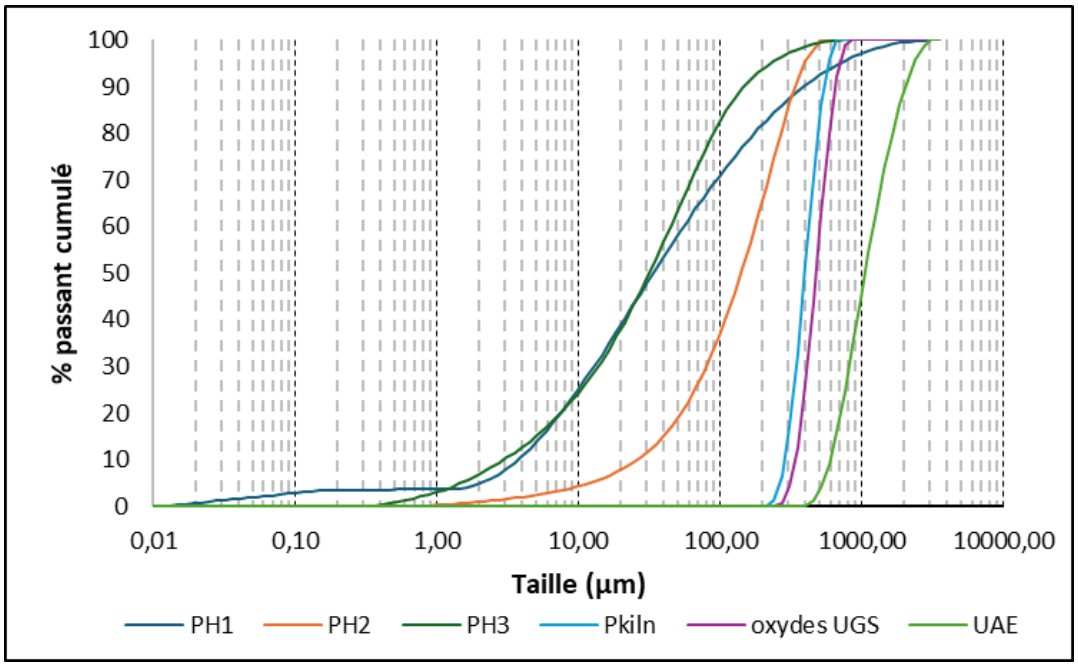


Figure 4.18 : Distribution granulométrique des échantillons de scories Fe-Ti post-démantèlement

De manière générale, les matériaux utilisés dans les colonnes de laboratoire sont départagés entre deux distributions granulométriques. Les résidus PH1, PH2 et PH3 ont des coefficients d'uniformité du même ordre (14,72; 21,83 et 24,52) comme à la caractérisation initiale mais avec une augmentation en ce qui concerne les résidus PH2 et PH3 et diminution pour PH1. Pkiln et UAE ont une distribution granulométrique uniforme et plus serrée contrairement à état initiale. Les oxydes UGS ont conservé leur distribution granulométrique de départ.

La densité relative a été évaluée sur les six échantillons prélevés après le démantèlement des colonnes (tableau 4.13). Les résidus Pkiln et oxydes UGS post-démantèlement ont des densités relatives moins élevées que les matériaux initiaux. Cela pourrait s'expliquer par une diminution de leurs teneurs en sulfures. La surface spécifique des résidus PH2, Pkiln, oxydes UGS et UAE a

augmenté par rapport celle obtenu initialement (tableau 4.1.3). Il semble probable que les échantillons aient subi une lixiviation menant à une diminution de la taille des grains lors des essais cinétiques.

Tableau 4.12 : Résultats de la caractérisation physico-chimique des scories Fe-Ti post démantèlement

Paramètres		**PH1**	**PH2**	**PH3**	**Pkiln**	**Oxydes UGS**	**UAE**
D_{10} (µm)	Initial	1,7	1,9	2,1	3,0	251	1
	Final	4,3	29,7	3,4	323	383	678
D_{50} (µm)	Initial	19,3	18,8	19,1	19,1	384	15,6
	Final	38,4	160	36	448	538	1190
D_{90} (µm)	Initial	124	86,5	92,8	101	570	84,9
	Final	444	385	167	618	740	2290
$Cu = D_{60}/D_{10}$	Initial	16,1	13,8	113,0	8,8	1,7	24,37
	Final	14,72	6,73	14,94	1,49	1,5	2,01
Densité relative (Gs)	Initial	3,8	3,8	3,9	4,1	4,1	3,8
	Final	3,6	3,48	3,54	3,83	3,57	3,51
Surface spécifique (Ss)	Initial	12,1	7,3	12,6	1,3	4,6	7,1
	Final	12,56	11,02	11,49	2,55	11,23	9,36

4.3.2 pH de pâte et soufre/carbone total des échantillons Fe-Ti post-démantèlement

Les résultats post-démantèlement indiquent que tous les résidus avaient un pH de pâte neutre à alcalin (tableau 4.15). Les pH de pate les plus élevés ont été trouvé pour les résidus oxydes UGS, PH1 et UAE (10,65; 9,74 et 9,12 respectivement). Les valeurs de pH de pâte post-démantèlement sont très proches de celles mesurées sur les lixiviats à la sortie des colonnes. Le résidu Pkiln, a vu son pH de pâte passer de 4,86 à 7,4. Le pH des lixiviats de sa colonne a connu une évolution croissance avec une valeur finale de 7,6. Cette évolution résulte vraisemblablement de l'altération des silicates et la dissolution des oxydes de Ca et de Mg.

Les teneurs en carbone total (TC) de tous les résidus sont comprises entre 0,17% et 1,11% (tableau 4.14). La majorité des résidus présente une hausse en TC à l'exception de résidus PH1 et UAE.

L'observation visuelle des résidus (en particulier ceux de Pkiln et des oxydes UGS) après démantèlement (Figures 3.17 et 3.18) semblent confirmer la présence de précipités cristallins blanchâtres (tranche du sommet de la colonne de Pkiln et à la surface de celle des oxydes UGS). Ces précipités blanchâtres pourraient correspondre aux précipités de carbonates de calcium ($CaCO_3.H_2O$ pour les oxydes UGS) ou des hydroxydes (CaO et MgO pour Pkiln) (à revoir). En revanche, les teneurs en soufre montrent une baisse dans tous les échantillons de scories Fe-Ti (tableau 4.14). Ce résultat peut être attribué à la libération considérable des sulfates initialement présent dans les résidus lors des essais en colonnes (figure 4.16).

Tableau 4.13 : Résultats pH de la pâte et de l'analyse S/C total de tous les échantillons

Paramètres		**PH1**	**PH2**	**PH3**	**Pkiln**	**Oxydes UGS**	**UAE**	**Critère de la D019[1]**
pH de la pâte	initial	**9,3**	**8,4**	**8,4**	**4,9**	**10**	**9,1**	
	final	9,74	8,92	8,8	7,4	10,65	9,12	6 - 9,5
TS (%)	initial	0,20	0,33	0,33	0,53	0,01	0,36	
	final	0,16	0,29	0,27	0,42	0,006	0,27	-
TC (%)	initial	1,34	0,52	1,02	0,46	0,03	0,64	
	final	0,94	0,75	1,11	0,67	0,17	0,51	-
[1]Exigence au point de rejet de l'effluent final à la directive 019 (MRNF, 2025)								

4.3.3 Analyses élémentaires

Les résultats de la composition chimique post-démantèlement des différents matériaux sont présentés au tableau 4.15. Pour les résidus PH1, les résultats ont montré une augmentation d'environ ~ 8% de Al, ~ 27% de Mg et ~ 25% de Mn par rapport aux concentrations initiales (38 g/kg de Al, 52 g/kg de Mg et 5,1 g/kg de Mn). Cette augmentation serait dû à l'hétérogénéité des dans les différents échantillons.

Tableau 4.14: Résultats de la composition chimique des échantillons de scories d'acier Fe-Ti post-démantèlement

Éléments chimiques (g/kg)	PH1	PH2	PH3	Pkiln	Oxydes UGS	UAE
Al	41	30	33	33	60	35
As	0,0043	0,0068	0,0048	0,0014	0,0005	0,0051
Ba	0,12	0,15	0,15	0,14	0,099	0,16
Ca	13	18	18	14	5,4	16
Cd	0,00021	0,00041	0,00032	0,00057	<DL	0,00027
Co	0,11	0,13	0,17	0,23	0,01	0,17
Cr	1,3	0,57	0,7	0,35	3,7	0,35
Cu	0,29	0,48	0,44	0,58	0,016	0,47
Fe	270	200	230	300	330	220
K	1,9	4,3	3,2	2,4	0,021	3,5
Mg	66	26	29	20	180	26
Mn	6,4	2,2	2,2	0,79	11	1,8
Mo	0,0038	0,0031	0,004	0,0035	0,0002	0,0018
Ni	0,28	0,33	0,43	0,55	0,018	0,46
Pb	0,12	0,47	0,16	0,013	0,00089	0,15
Sb	0,0009	0,0025	0,0011	<DL	<DL	0,001
Se	0,0008	0,0016	0,0013	0,0045	<DL	0,0015
Sn	0,015	0,027	0,017	<DL	<DL	0,015
Ti	110	110	110	150	5,6	120
V	3,5	1	1,3	1,1	10	1,1
Zn	0,6	1,5	0,91	0,21	0,012	0,71

Parallèlement, aucune élimination de Ca n'a été observée dans les résidus PH1 et Pkiln par rapport à la composition initiale (13 g/kg pour PH1 et 14 g/kg pour Pkiln). De plus, on remarque une forte libération du Si dans tous les résidus à l'exception des oxydes UGS (~ 94% pour PH1, 91% et 90% pour PH2 et PH3; 87,6% et 93% pour Pkiln et UAE). De façon générale, la concentration en Ca

dans les résidus a très peu diminué en comparaison à celui du Si. Il est donc probable que la hausse du pH des lixiviats lors des essais en colonne soit majoritairement causée par l'altération chimique des minéraux silicatés. Les concentrations des éléments Al, Fe et Mg les plus élevées ont été trouvées dans les oxydes UGS (60 g/kg; 330 g/kg et 180g/kg respectivement de Al, de Fe et de Mg). Près de 62% de Zn ont été lixiviée dans les résidus UAE par rapport à sa concentration initiale (1,9 g/kg). Une diminution de la concentration en Ti a été observé dans la plupart des résidus sauf celui des oxydes UGS où il a augmenté d'environ 14 %.

4.3.4 Analyses minéralogiques

4.3.4.1 Analyse au DRX

Comme ce fut le cas lors des caractérisations initiales, l'identification des minéraux des résidus de scories Fe-Ti par DRX s'est avérée complexe en raison de la présence de phases amorphes. des pics évasés induits par l'absence de diffraction nette ont été observées dans la ligne de base des spectres obtenus (Annexe A). Un résumé des minéraux identifiés par DRX est présenté au tableau 4.16. Les phases identifiées correspondent principalement à des oxydes et hydroxydes (oxydes de Fe, périclase, spinelle, chromite, ilménite, rutile, oxydes de Mn, anatase, portlandite et brucite) et des silicates (quartz, muscovite, albite, orthoclase, forsterite chlorite, et kaolinite). Des pics de carbonates (calcite et dolomite) et de Fe natif ont également été identifiés. Comme pour l'analyse initiale, aucun minéral sulfuré n'a été détecté l'analyse initiale, bien que leur présence ait été détecté au MEB. Cela implique que si des minéraux sulfurés sont présents, leur abondance est inférieure aux limites de détection de la DRX (1%). Une augmentation des pourcentages des minéraux d'ilménite et de rutile a été observé dans tous les résidus sauf les résidus d'oxydes UGS. En effet, l'hématite (23,7% et 14% pour Pkiln et UAE) et la magnétite (15,3% et 54,5% pour PH1 et les oxydes UGS) ont également augmenté par rapport aux résidus initiaux. Des traces de portlandite (dans PH3, Pkiln et UAE) et brucite (dans les oxydes UGS) ont aussi été aperçu. Une forte diminution de la chromite dans les oxydes UGS (2%) a été observés par rapport au pourcentage initiale (95,3%). Le pourcentage de la plupart des minéraux (silicatés notamment l'albite et la muscovite) a également diminué. Aucun minéral silicaté n'est présent dans les oxydes UGS ce qui est similaire aux résidus initiaux. Les minéraux carbonatés (calcite et dolomite) et le Fe élémentaire ont été détecté à de faibles pourcentages.

Tableau 4.15 : Résultats de la caractérisation minéralogique semi-quantitative par DRX des échantillons de scories Fe-Ti post-démantèlement

Groupe	**Minérale**	**Formule**	**PH1**	**PH2**	**PH3**	**Pkiln**	**Oxydes UGS**	**UAE**
			Quantification (wt %)					
Oxydes et hydroxydes	Magnétite	Fe_3O_4	15,35	0,92	1,24	2,82	54,56	2,13
	Hématite	Fe_2O_3	12,79	13,87	14,81	23,73	<DL	13,77
	Maghémite	γ-Fe_2O_3	18,44	0,72	3,20	0,00	17,72	0,18
	Périclase	MgO	<DL	<DL	<DL	<DL	13,39	<DL
	Spinelle	$MgAl_2O_4$	<DL	<DL	<DL	<DL	3,94	<DL
	Chromite	Fe $(Cr, Al)_2O_4$	<DL	<DL	<DL	<DL	2,07	<DL
	Oxyde de manganèse	MnO	<DL	<DL	<DL	<DL	1,24	<DL
	Ilménite	$FeTiO_3$	30,16	36,38	36,69	42,32	<DL	35,87
	Rutile	TiO_2	3,90	9,46	6,78	1,68	<DL	7,75
	Anatase	TiO_2	1,98	2,45	2,16	1,86	<DL	2,26
	Portlandite	Ca $(OH)_2$	<DL	<DL	0,23	0,14	<DL	0,23
	Brucite	Mg $(OH)_2$	<DL	<DL	<DL	<DL	7,09	<DL
Silicates	Quartz	SiO_2	0,34	1,58	0,99	0,88	<DL	0,14
	Muscovite	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	1,96	4,48	4,77	3,77	<DL	6,21
	Albite	$NaAlSi_3O_8$	11,17	18,13	16,43	14,80	<DL	21,32
	Orthoclase	$KAlSi_3O_8$	1,62	0,92	0,94	0,70	<DL	0,82
	Forstérite	Mg_2SiO_4	2,31	4,06	4,08	3,69	<DL	0,83
	Chlorite	$(Fe,(Mg,Mn)_5,Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$	<DL	4,59	4,97	2,82	<DL	5,06
	Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	1,80
Carbonates	Dolomite	Ca Mg $(CO_3)_2$	<DL	<DL	0,90	0,77	<DL	0,54
	Calcite	$CaCO_3$	<DL	1,92	1,66	0,02	<DL	0,94
Natif	Fer	Fe	<DL	0,53	0,13	<DL	<DL	0,16

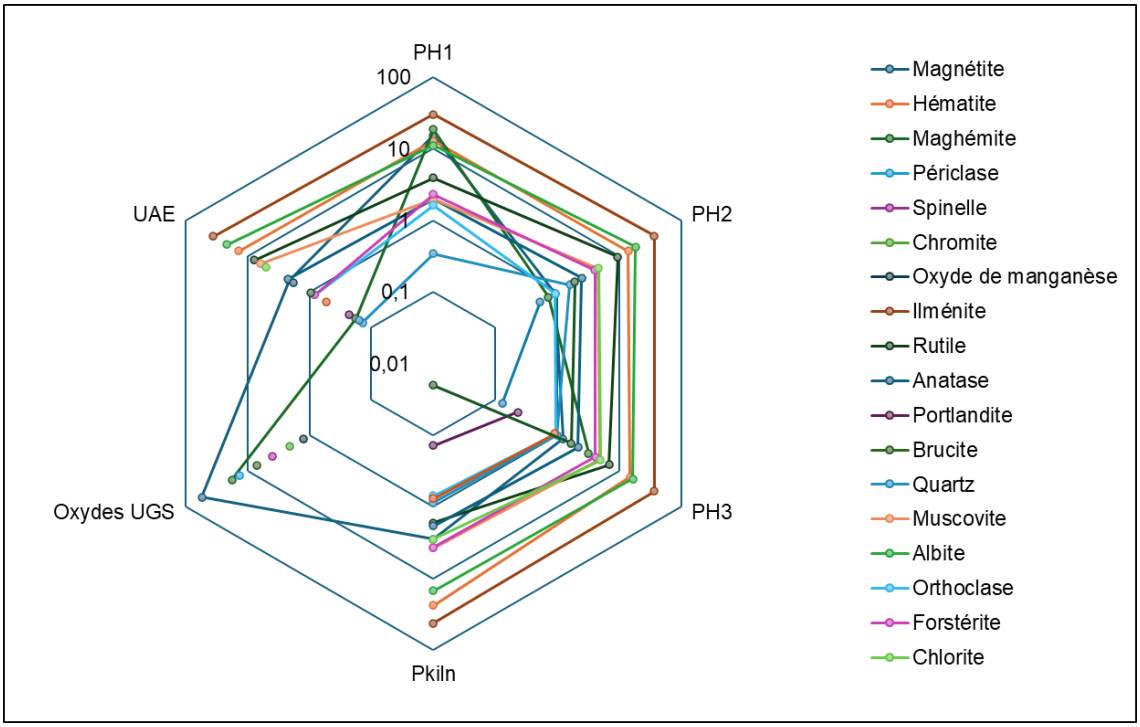


Figure 4.19 : Diagramme de type radar de la caractérisation minéralogique semi-quantitative par DRX de tous les résidus Fe-Ti post démantèlement

4.3.4.2 Analyse au MEB-EDS

L'analyse MEB-EDS réalisée avant la lixiviation a permis de caractériser la morphologie et la composition chimique initiale des résidus Fe-Ti. Elle a révélé une prédominance de phases minérales telles que l'hémo-ilménite, les silicates (labradorite, biotite, chlorite) et des oxydes de Fe-Mg. Les résidus PH1 et PH3 contenaient notamment des particules sphériques à surface lisse, témoignant d'une structure peu altérée, typique d'un matériau récemment déposé. Dans le cas de PH2, des minéraux sulfurés tels que la chalcopyrite a été détectés, bien que non identifiés par DRX. Des phases carbonatées, particulièrement riches en calcium et en carbone, ont également été observées dans PH3, accompagnées de particules amorphes ou mal cristallisées. Quant aux résidus UGS, ils présentaient des oxydes de Fe-Mg à morphologie étoilée, et des cristaux de sels tels que le NaCl ont été identifiés.

À l'issue de la lixiviation, plusieurs modifications morphologiques et minéralogiques ont été observées. Les particules d'oxydes de Fe-Mg ont subi une altération manifeste : leur forme initialement sphérique a évolué vers des contours irréguliers, voire étoilés, avec des traits périphériques (figures 4.19 et 4.21) fins suggérant une dissolution partielle suivie d'une re-

précipitation en surface. Ces changements sont particulièrement visibles dans les résidus PH1 et les oxydes UGS. Les observations post-lixiviation ont également révélé la présence d'amas de minéraux dans les échantillons PH1 et PH2, absents avant traitement, ce qui indique la formation de phases secondaires peu cristallisées, probablement issues de la recombinaison des éléments dissous. Les silicates, quant à eux, demeurent les phases dominantes dans la majorité des résidus, et sont identifiés de manière plus précise après lixiviation, notamment sous forme l'Albite ($NaAlSi_3O_8$), l'anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) et la biotite ($K(Mg, Fe)_3AlSi_3O_{10}(F, OH)_2$) (figures 4.19, 4.20, 4.21, 4.22 et 4.24). Leur préservation suggère une inertie chimique importante dans les conditions de lixiviation mises en œuvre. En revanche, les phases carbonatées, présentes initialement dans le résidu PH2, ont eu une diminution après lixiviation (1,7 % à 1,9 %), ce qui traduit une probable dissolution partielle des carbonates. Les phases sulfurées (pyrite et chalcopyrite) ont quant à elles été à nouveau observées après lixiviation dans les résidus PH2 (chalcopyrite en inclusion dans du quartz), Pkiln et UAE (figures 4.20, 4.22 et 4.24). Cette encapsulation minéralogique (cas du résidu PH2) limite leur exposition et pourrait expliquer leur stabilité relative, malgré les conditions de lixiviation. Aucune transformation significative n'a été notée pour les phases contenant du soufre.

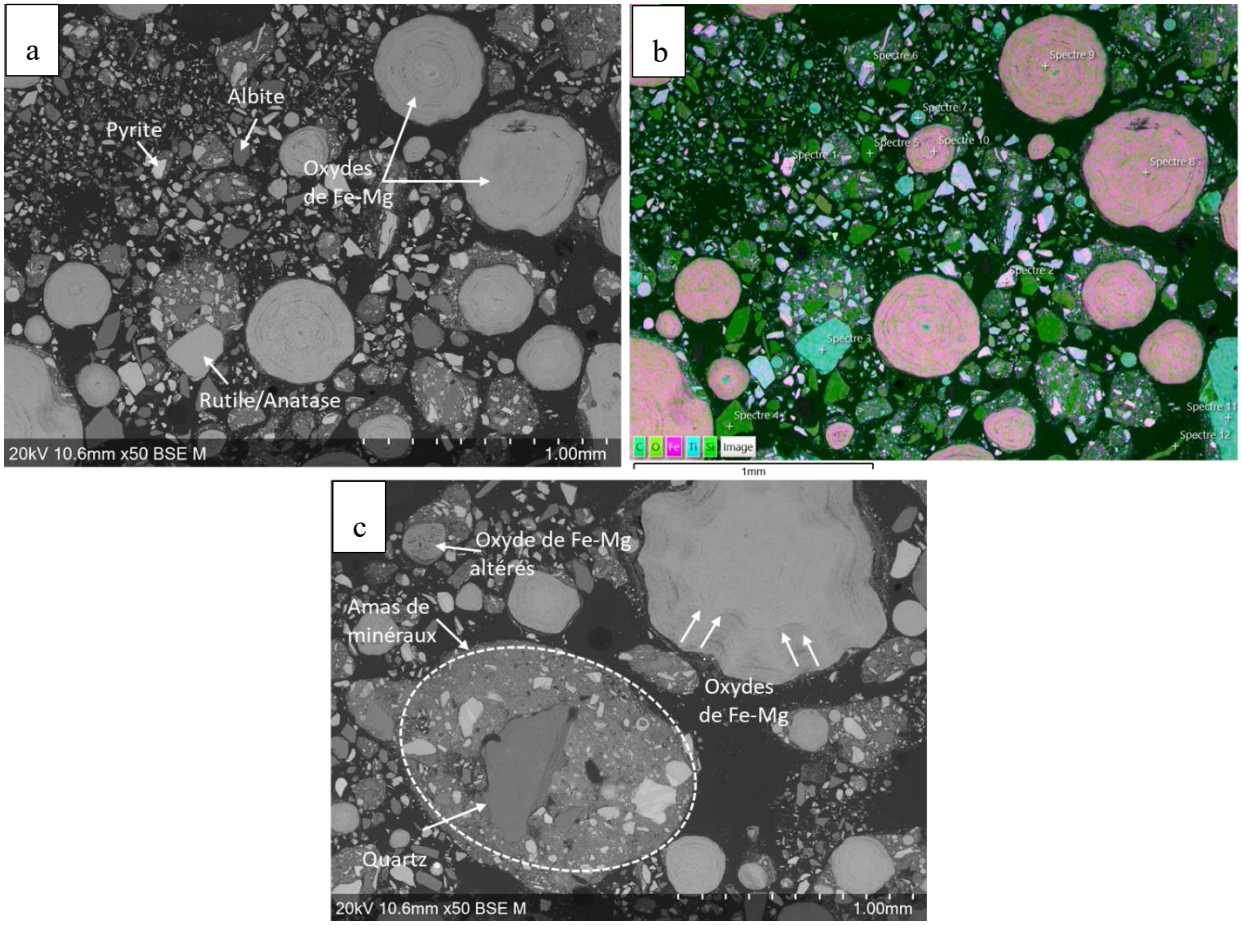


Figure 4.20 : Images électroniques de la section polie des résidus PH1 post démantèlement : a et c images MEB-BSE; b- image MEB-EDS

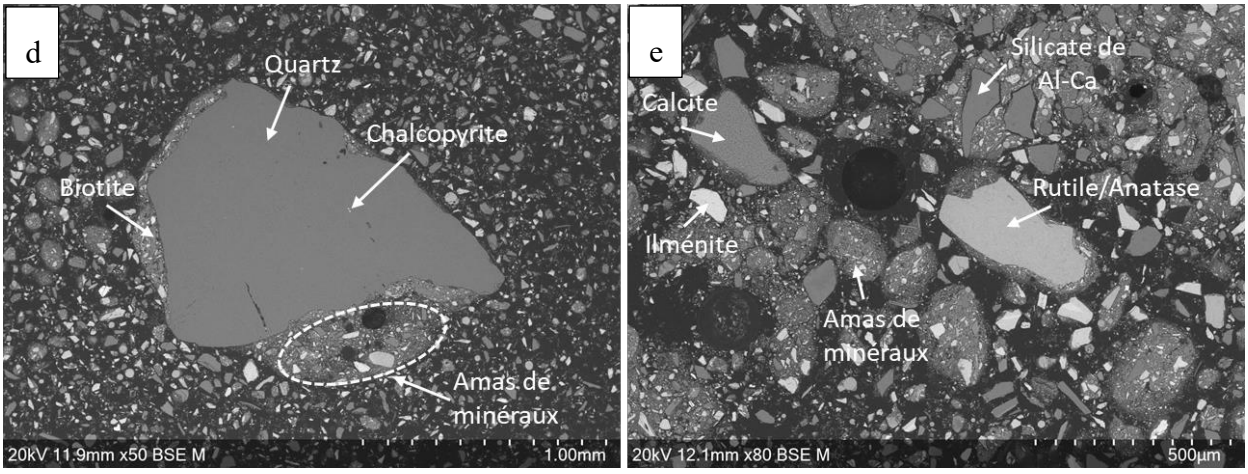


Figure 4.21 : Images électroniques BSE de la section polie des résidus PH2 post démantèlement

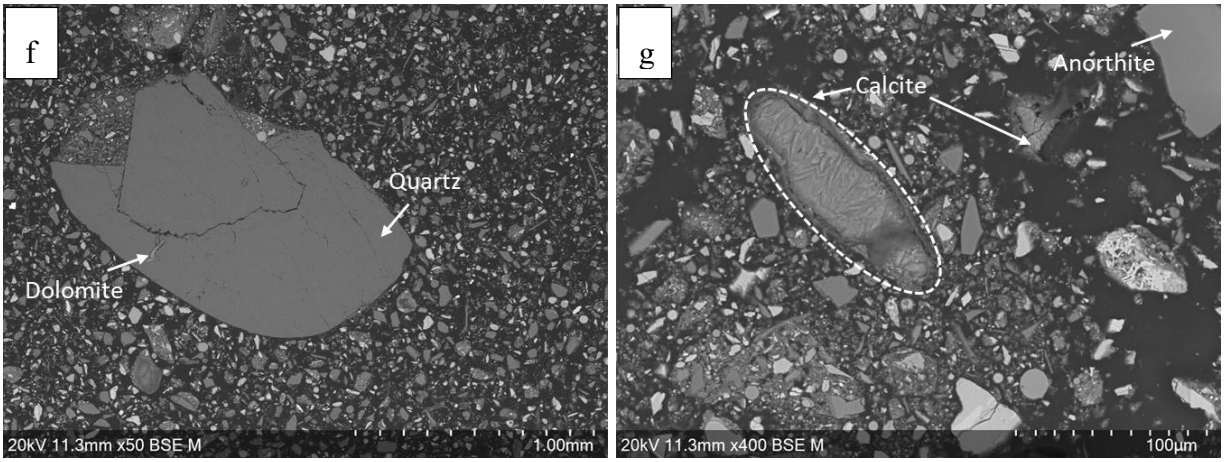


Figure 4.22 : Images électroniques BSE de la section polie des résidus PH3 post démantèlement

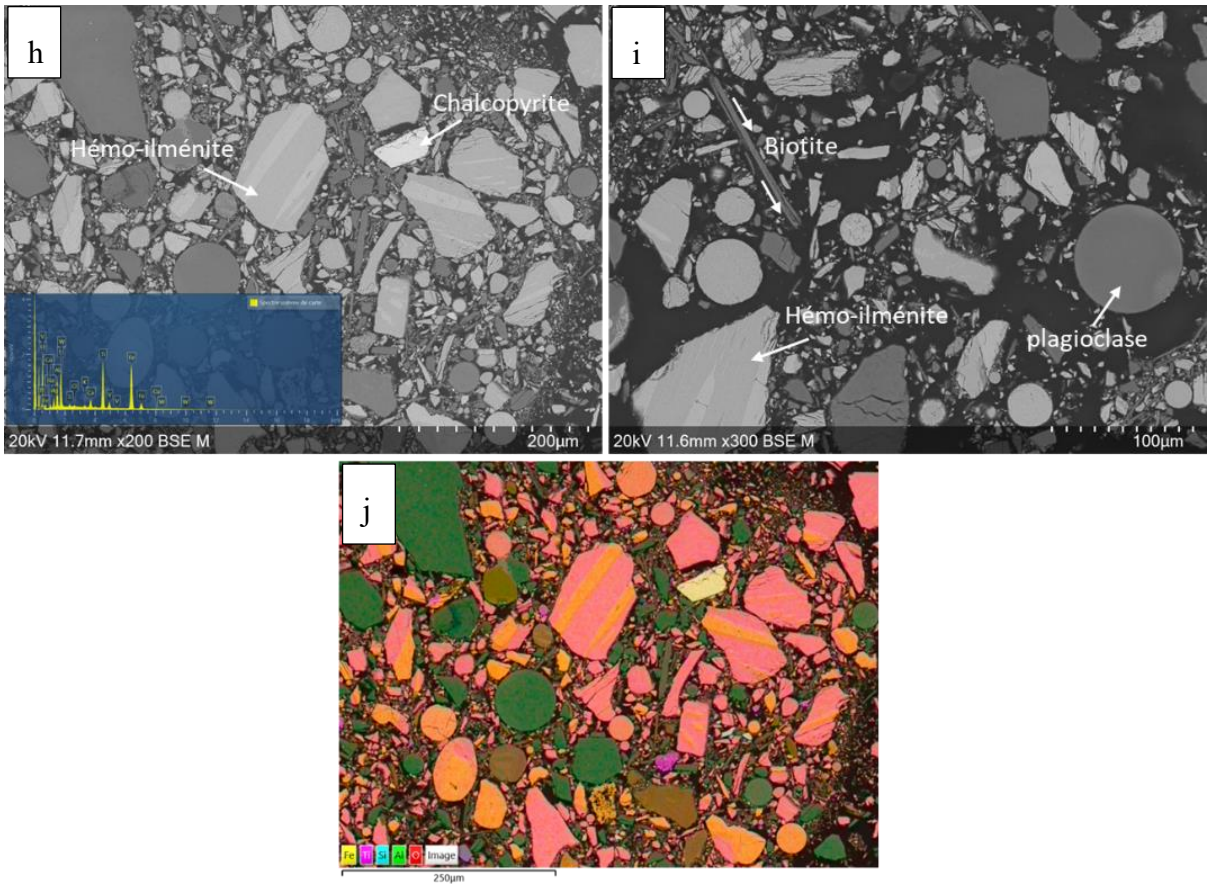


Figure 4.23 : Images électroniques de la section polie des résidus Pkiln post démantèlement : h et i-images MEB-BSE; j- image MEB-EDS

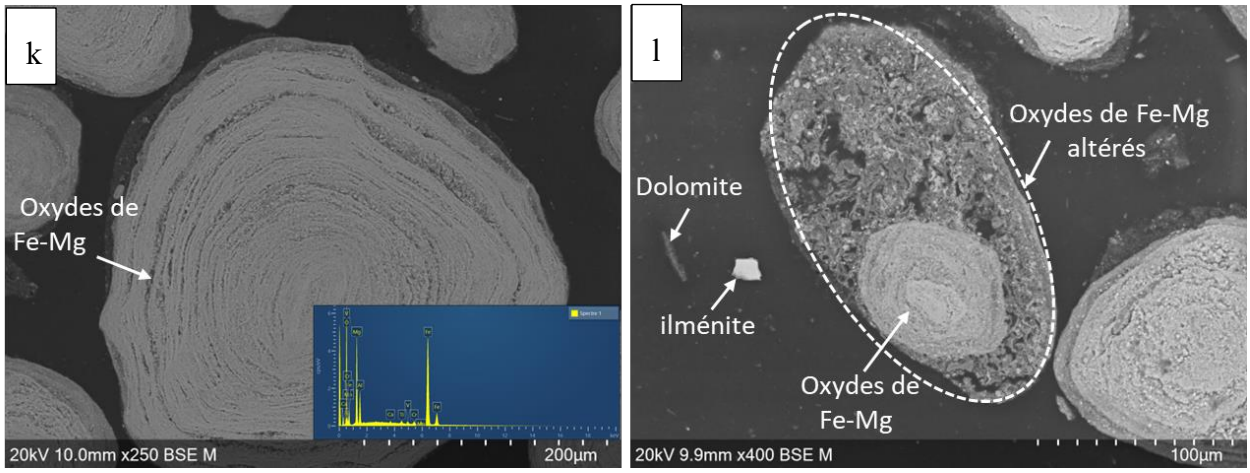


Figure 4.24 : Images électroniques BSE de la section polie des résidus oxydes UGS post démantèlement

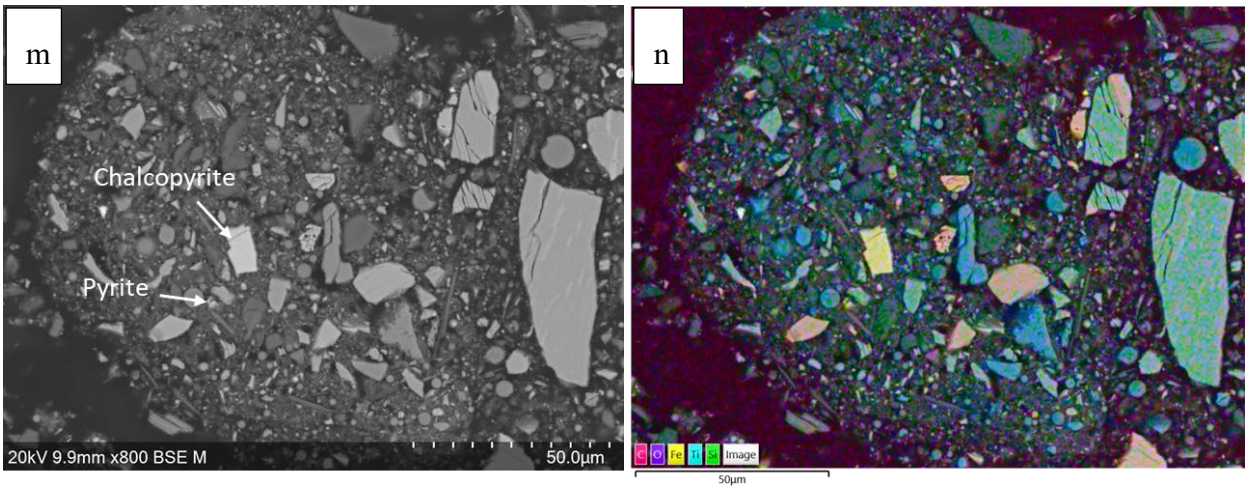


Figure 4.25 : Images électroniques de la section polie des résidus UAE post-démantèlement : m- image MEB-BSE; n- image MEB-EDS

4.3.4 Caractérisation environnementale : Extraction séquentielle des échantillons de scories Fe-Ti post-démantèlement

À la suite du démantèlement des essais en colonnes, des extractions séquentielles ont été effectuées sur tous les matériaux de scories Fe-Ti prélevés à trois niveaux (base, milieu et sommet) des colonnes. Les échantillons ont été séchées, désagglomérées et homogénéisées avant d'être soumis aux extractions séquentielles. Comme pour la procédure initiale, les matériaux ont subi un rinçage en quatre étapes successives (F1 à F4).

Les résultats des extractions séquentielles des résidus post-démantèlement sont présentés aux figures 4.23 et 4.24. Les fractions F1 et F2 montrent une importante lixiviation du Ca par rapport au résidus initiaux avec une forte concentrations dans la fraction associée aux carbonates (F1) dans tous ces résidus.

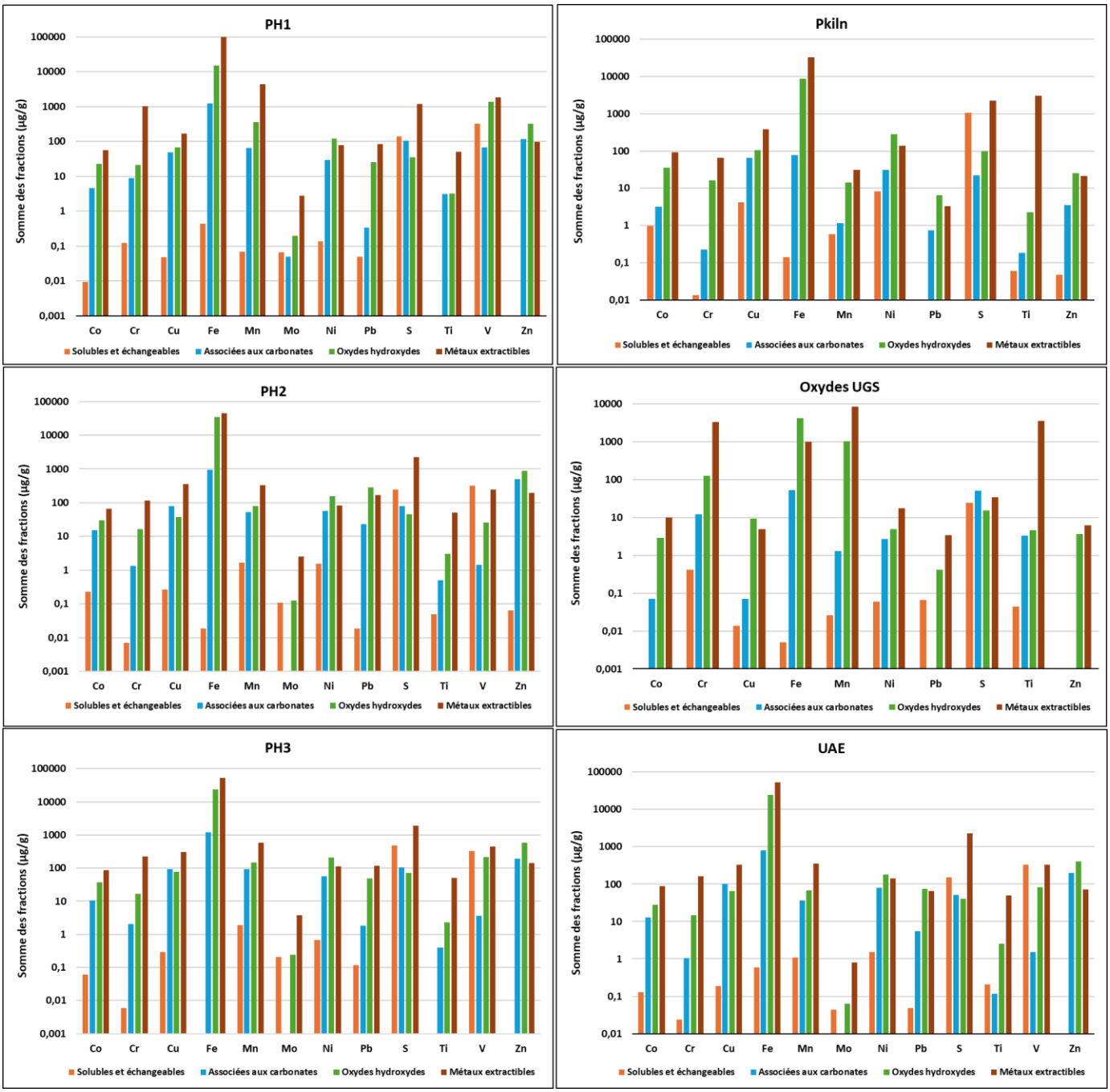


Figure 4.26: Répartition des métaux dans les fractions de PES post-démantèlement : solubles/échangeable; associées aux carbonates; oxydes/hydroxydes et métaux totaux extractibles

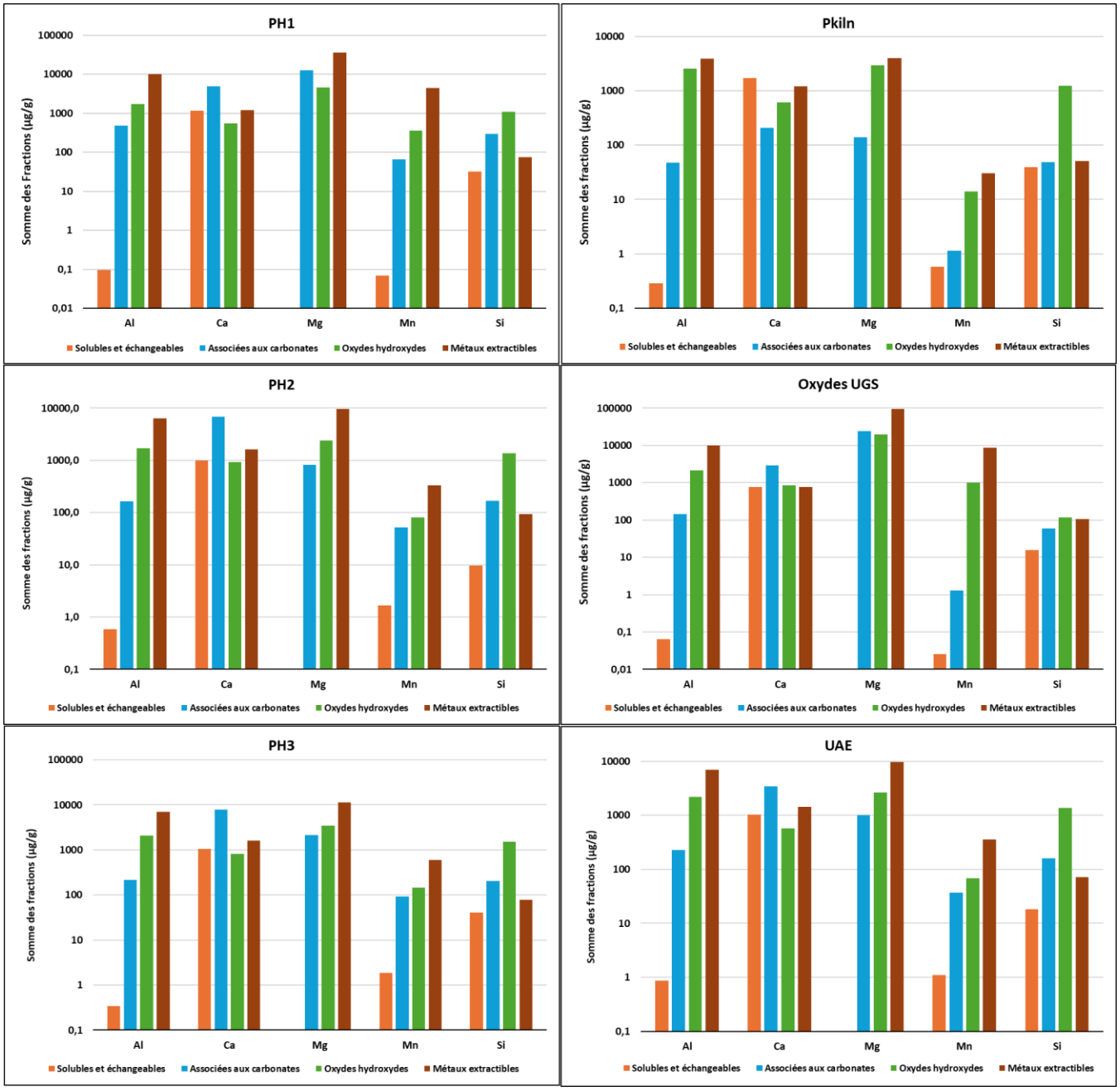


Figure 4.27 : Répartition des éléments chimiques associés au minéraux alcalins dans les fractions de PES post-démantèlement : solubles/échangeable; associées aux carbonates; oxydes/hydroxydes et métaux totaux extractibles

Le soufre a considérablement diminué dans tous les résidus mais Pkiln reste l'échantillon ayant la plus grande concentration (1066 µg/g), laquelle est associée à la fraction soluble et échangeable (F1). Le Mg reste le deuxième élément prédominant dans presque tous les résidus mais connait

aussi une diminution par rapport aux résidus initiaux. Les échantillons, PH1, PH3, les oxydes UGS et UAE ont libéré plus d'Al dans la fraction F2 par rapport à aux résidus initiaux. Le Mn et le Ni ont légèrement augmenté dans la majorité des échantillons. Les résidus PH1, PH2 et PH3 présentent une mobilité accrue du Fe élevé associée à F2 par rapport aux résultats initiaux. Le Fe, l'Al et le Mg sont les éléments prédominants dans la fraction F3 pour tous les résidus. Les oxydes UGS présentent une concentration en Fe (4246 µg/g) plus baisse que celle obtenu au départ. Cela résulte vraisemblablement de la dissolution des oxydes de Fe et de la lixiviation du Fe au cours des essais en colonne. Une augmentation du Ca et du Mn est observé pour tous les échantillons excepté UAE (577 µg/g de Ca et 68,2 µg/g de Mn). Le V quant à lui est plus mobile pour la plupart des résidus. Il est fort probable que les minéraux secondaires aient précipité le V. Tous les résidus à l'exception de PH2 et UAE ont montré une diminution de la mobilisation de Zn par rapport aux résultats initiaux. La fraction F4 est caractérisée par une prédominance des éléments Fe, Mg et Al suivi du Mn et Ca dans tous les résidus. De manière générale, Ba, Co, Cr, Cu, Pb et Ti sont très peu mobilisables tant dans les échantillons post-démantèlement que dans les échantillons initiaux.

4.4 Cinétique de déplétion des éléments associées aux minéraux alcalins et des métaux

4.3.1 Charges cumulatives des éléments issus des essais en colonnes

Les figures 4.25 à 4.30 présentent les principaux les graphiques des charges cumulatives (mg/kg) obtenues pour Ca, Mg, Mn, Si, Ni et Cr au cours des essais en colonne. Certains de ces graphiques comportent deux types de symboles : les cercles indiquent les charges cumulatives résiduelles des éléments pour chaque résidu Fe-Ti obtenu durant l'expérience, tandis que les triangles représentent les teneurs totales des éléments mesurées pour chacun de ces résidus après le démantèlement des colonnes.

Calcium, magnésium, manganèse et silicium

Les graphiques des charges cumulatives de Ca, Mg, Mn et Si révèlent une cinétique de déplétion contrastée selon les éléments et la nature des échantillons. Le calcium présente une diminution nette et progressive de ses teneurs résiduelles dans la majorité des échantillons, traduisant une mobilisation efficace de cet élément au cours de l'essai. Certains échantillons comme Pklin et les oxydes UGS montrent une déplétion marquée, avec des teneurs en Ca résiduel fortement réduites dès les premiers cycles et plus prononcée entre le 84^{e} et 140^{e} jours (de 13590 à 13006 mg/kg pour

Pkiln et de 8775 à 7745 mg/Kg pour les oxydes UGS). En revanche, PH2 conserve une part importante de son calcium, suggérant une résistance à l'extraction ou une libération plus lente.

Le Mg présente une cinétique de libération plus lente et moins prononcé que le Ca dans tous les résidus Fe-Ti. L'échantillon oxydes UGS affiche de loin les teneurs résiduelles les plus élevées, dépassant 115 000 mg/kg à la fin de l'expérience (168 jours), tandis que les autres échantillons présentent des niveaux bien inférieurs, d'environ de 20 000 à 40 000 mg/kg. Les échantillons PH1, PH2, PH3, UAE et Pklin montrent quant à eux des déplétions plus marquées et homogènes, traduisant une libération plus efficace du Mg au fil du temps. Les oxydes UGS présentent également des teneurs en Mn plus élevées, dépassant 10 000 mg/kg à la fin de l'essai, tandis que les autres résidus présentent des valeurs d'environ 844 à 5 100 mg/Kg. Le résidu Pkiln montre une déplétion du Mn lente mais plus prononcé par rapport aux autres échantillons.

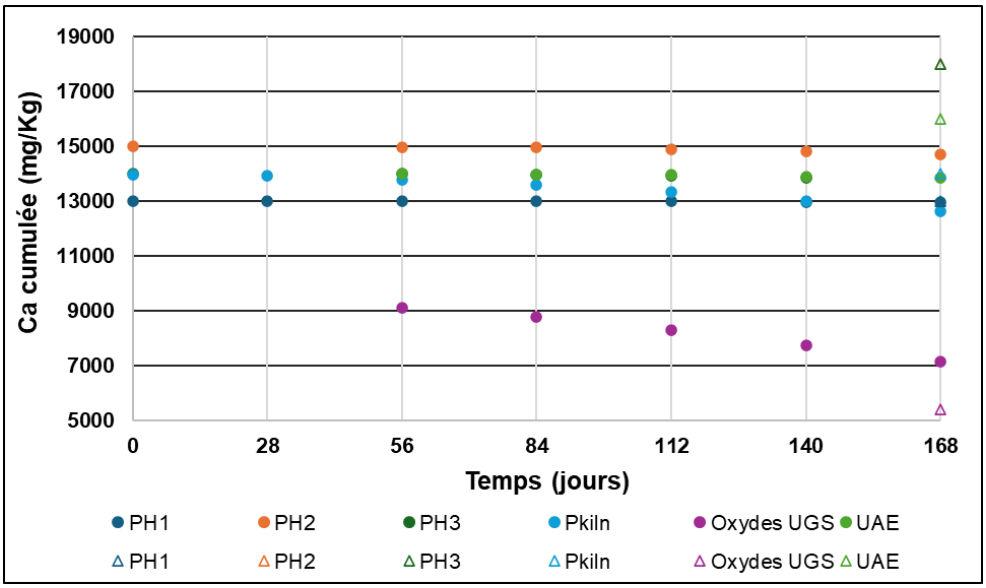


Figure 4.28 : Évolution de la charge cumulée normalisée du Ca durant l'essai en colonne réalisés sur le matériau Fe-Ti

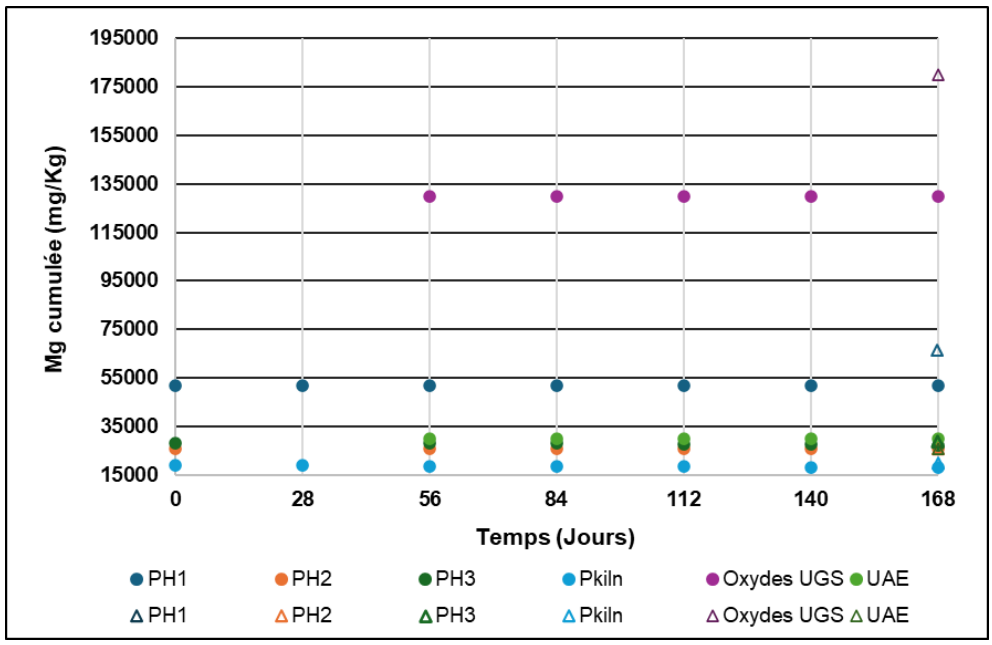


Figure 4.29 : Évolution de la charge cumulée normalisée du Mg durant l'essai en colonne réalisés sur le matériau Fe-Ti

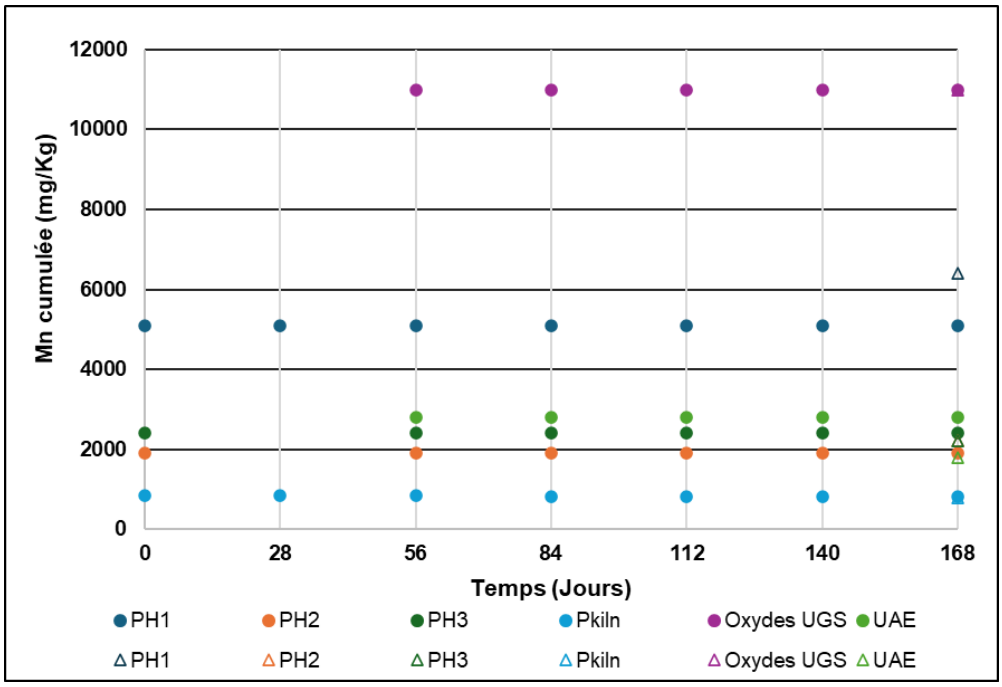


Figure 4.30 : Évolution de la charge cumulée normalisée du Mn durant l'essai en colonne réalisés sur le matériau Fe-Ti

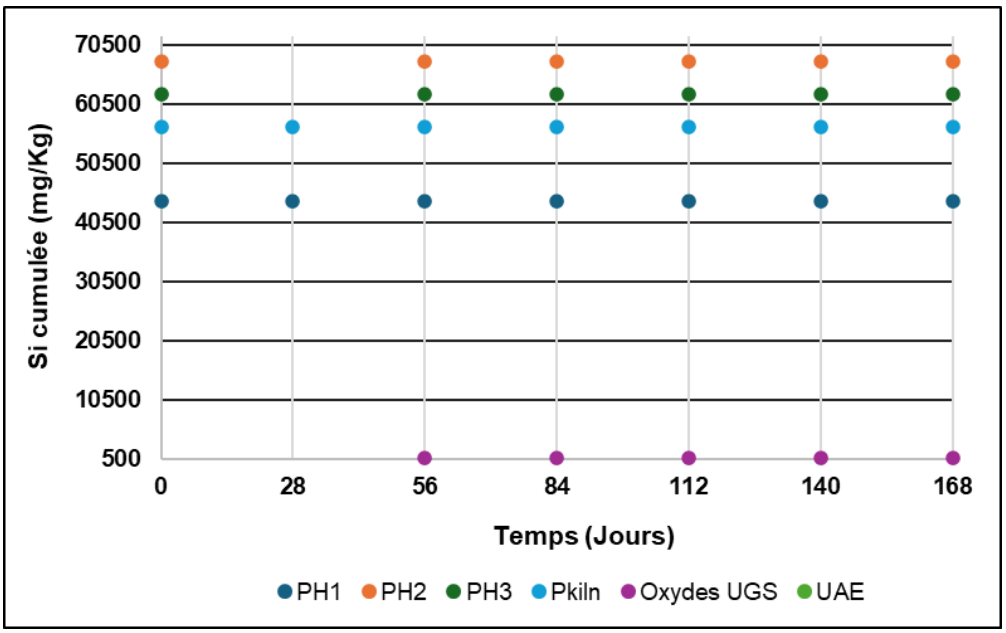


Figure 4.31 : Évolution de la charge cumulée normalisée du Si durant l'essai en colonne réalisés sur le matériau Fe-Ti

Le silicium présente des concentrations >40 500 mg/Kg dans la majorité des résidus. Il présente une cinétique de libération faible dans tous les résidus Fe-Ti avec des valeurs plus faibles pour les oxydes UGS.

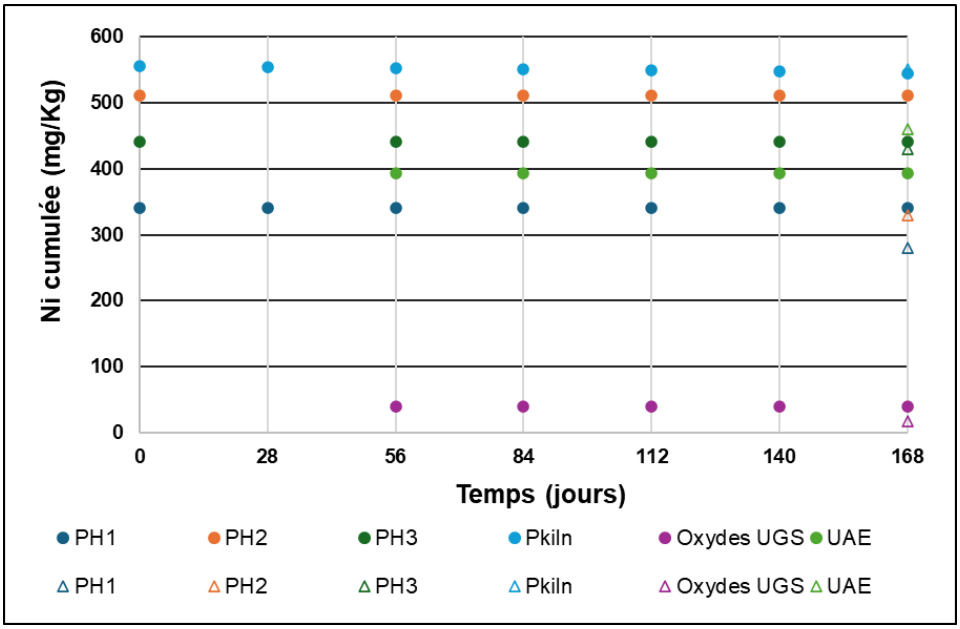


Figure 4.32 : Évolution de la charge cumulée normalisée du Ni durant l'essai en colonne réalisés sur le matériau Fe-Ti

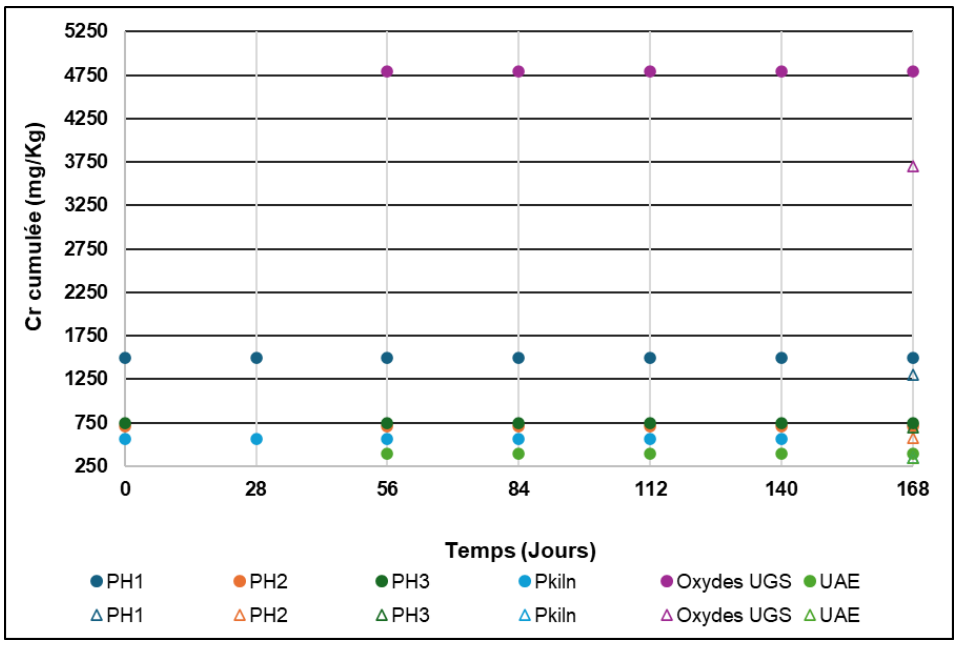


Figure 4.33 : Évolution de la charge cumulée normalisée du Cr durant l'essai en colonne réalisés sur le matériau Fe-Ti

Nickel et chrome

Contrairement aux éléments majeurs comme le Ca et le Mg, la quantité de Ni restant après chaque intervalle de 28 jours varie très peu au cours du temps, suggérant une mobilisation très lente du nickel dans la plupart des échantillons. Les matériaux PH1, PH2, PH3 et Pklin affichent des charges résiduelles relativement élevées et stables, proches de 400 à 550 mg/kg sur toute la durée de l'essai. À l'opposé, les oxydes UGS présentent des niveaux de Ni résiduel plus faibles, inférieurs à 50 mg/kg dès les premières semaines, traduisant une faible teneur initiale ou une extraction plus rapide, bien que cette tendance soit peu marquée. Les triangles, représentant les teneurs totales de Ni à l'état post-démantèlement, se positionnent légèrement en dessous des valeurs résiduelles à 168 jours pour la plupart des matériaux, ce qui confirme une déplétion partielle, bien que très limitée dans son ampleur. Cela suggère que le nickel est soit faiblement mobilisable, probablement piégé dans des phases minérales peu solubles, soit présent sous forme faiblement lixiviable dans les conditions expérimentales appliquées.

Le Cr montre une très faible variation des charges résiduelles dans la majorité des échantillons (PH1, PH2, PH3, Pklin, UAE), indiquant une mobilisation négligeable du chrome au cours du temps. Les valeurs résiduelles se maintiennent entre 600 et 1400 mg/kg pour ces matériaux,

traduisant une forte stabilité du Cr et suggérant qu'il est majoritairement associé à des phases peu solubles ou faiblement lixiviables dans les conditions expérimentales. Le résidu oxydes UGS se distingue par des teneurs résiduelles très élevées en Cr (environ 4750 mg/kg) sur toute la période, ce qui suggère une teneur initiale nettement plus forte, avec une mobilisation extrêmement faible, voire nulle, dans cette matrice. À 168 jours, les valeurs représentées par les triangles (teneurs post-démantèlement) confirment ces observations : les charges résiduelles demeurent très proches des teneurs totales, soulignant que le chrome est resté quasi intégralement retenu dans les solides au cours des cycles de rinçage.

4.3.2 Évolution du pourcentage des éléments dans les résidus Fe-Ti

Les figures 4.31 à 4.36 présentent les graphiques d'évolution du pourcentage cumulé des éléments analysés en fonction des cycles de rinçage. La plupart des échantillons montrent une réduction progressive du pourcentage de calcium au fil des cycles de rinçage, avec une déplétion marquée après 5 à 7 cycles. L'échantillon PH3, retient une plus grande fraction de calcium jusqu'à la fin du 7e cycle, contrairement aux autres échantillons qui descendent en dessous de 90 %, voire de 80 % pour certains.

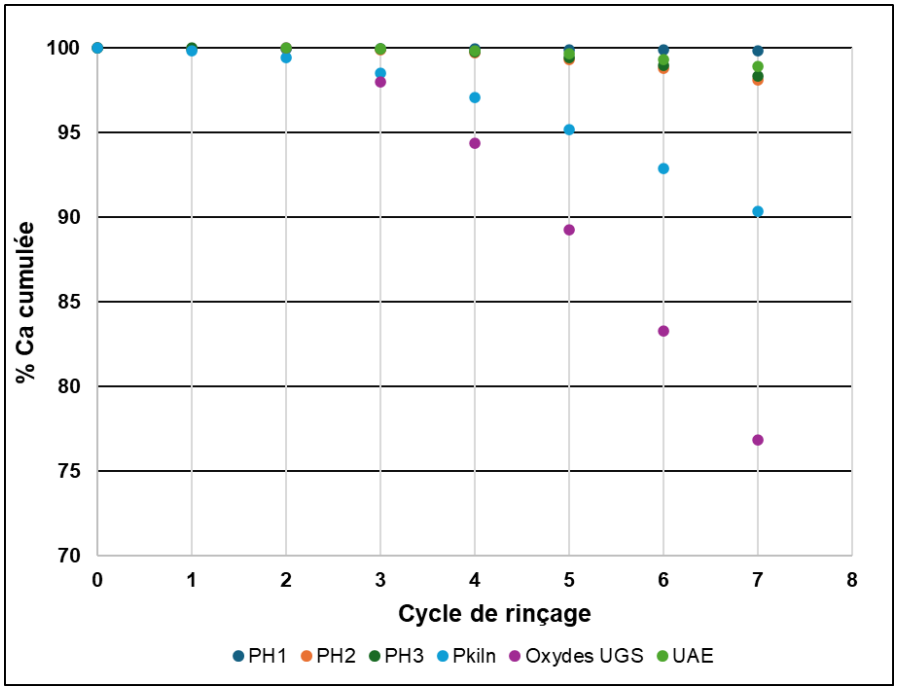


Figure 4.34 : Graphique représentant le pourcentage de Ca restant dans les résidus Fe-Ti issus des essais en colonnes

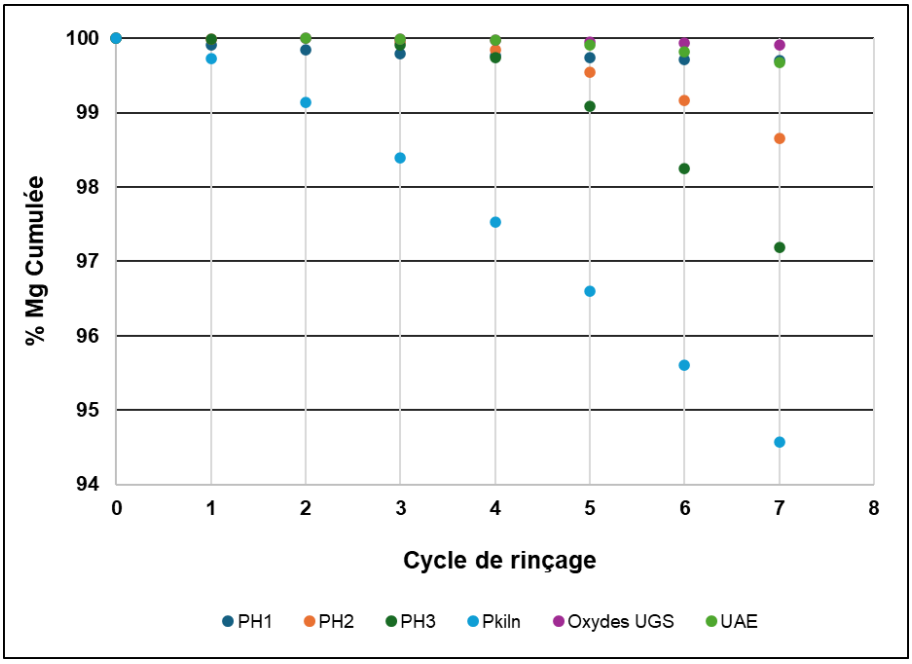


Figure 4.35 : Graphique représentant le pourcentage de Mg restant dans les résidus Fe-Ti issus des essais en colonnes

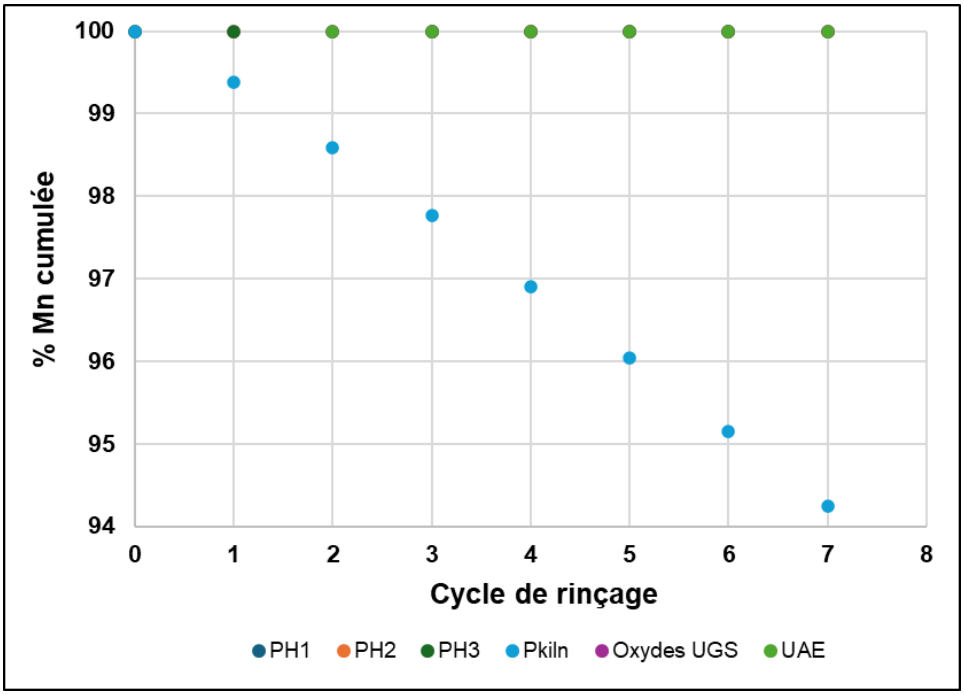


Figure 4.36 : Graphique représentant le pourcentage de Mn restant dans les résidus Fe-Ti issus des essais en colonnes

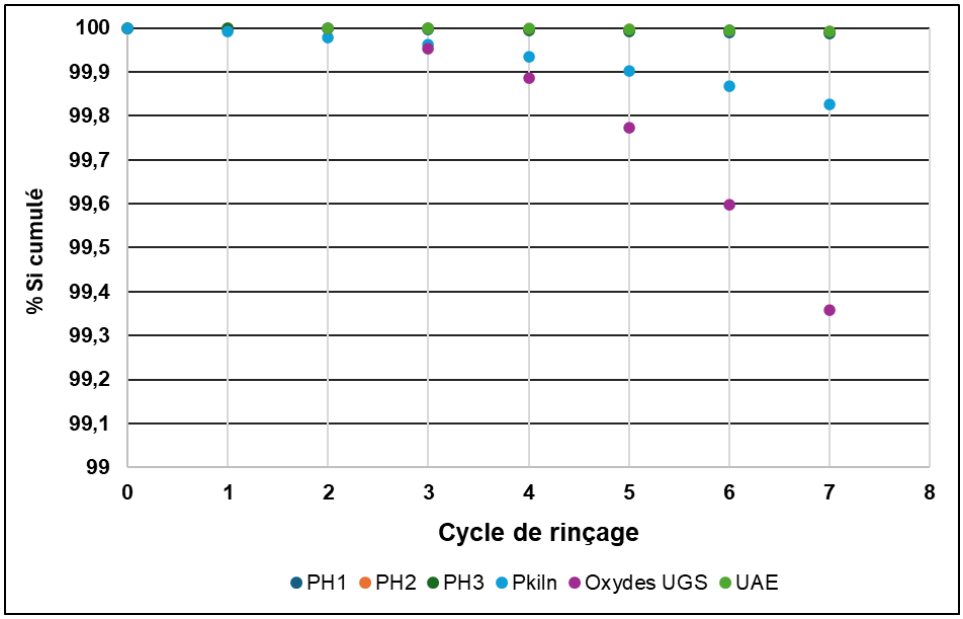


Figure 4.37 : Graphique représentant le pourcentage de Si restant dans les résidus Fe-Ti issus des essais en colonnes

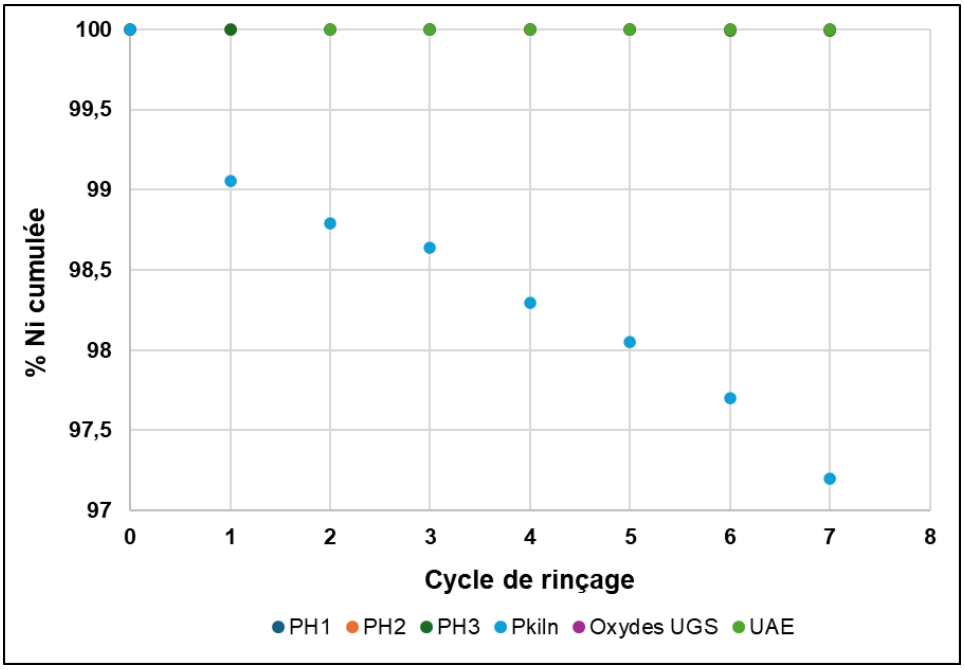


Figure 4.38 : Graphique représentant le pourcentage de Ni restant dans les résidus Fe-Ti issus des essais en colonnes

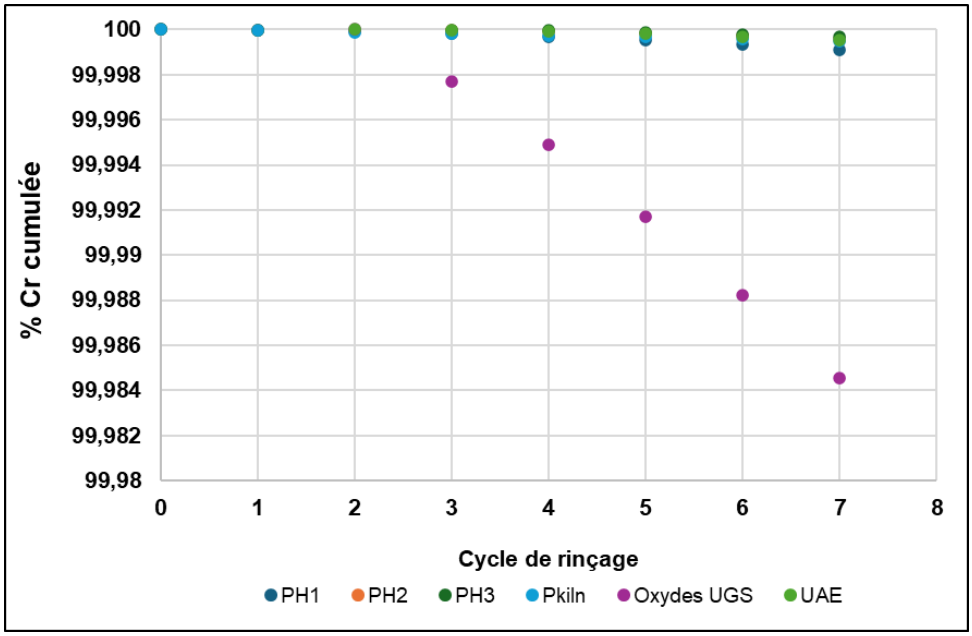


Figure 4.39 : Graphique représentant le pourcentage de Cr restant dans les résidus Fe-Ti issus des essais en colonnes

De manière générale, le magnésium (Mg) et le manganèse (Mn) présentent une déplétion lente et partielle, traduisant une lixiviabilité modérée. Après sept cycles de rinçage, la majorité des échantillons conservent entre 96 et 98 % de leur teneur initiale en ces éléments, ce qui témoigne d'une bonne capacité de rétention. Toutefois, le matériau Pkiln se distingue par une diminution légèrement plus prononcée, descendant sous le seuil des 95 %, ce qui suggère une lixiviation plus avancée dans cette matrice spécifique.

En ce qui concerne le Ni, des divergences marquées sont observées entre les matériaux. Les échantillons PH3, oxydes UGS, UAE et PH2 affichent une stabilité remarquable, conservant près de 100 % du nickel initial, ce qui indique une très faible mobilité de l'élément. Le nickel semble y être fortement retenu, probablement sous forme de phases peu solubles ou fixées de manière stable dans la matrice solide. À l'inverse, le matériau PH1 montre une diminution progressive du pourcentage cumulé de Ni au fil des cycles, atteignant environ 97,2 % au septième cycle. Cette évolution suggère une lixiviation plus marquée, possiblement liée à une structure minéralogique moins stable ou à la présence de formes plus solubles du nickel.

Le Cr, quant à lui, démontre une stabilité dans presque tous les échantillons. PH1, PH2, PH3, Pkiln et UAE conservent un pourcentage cumulé élevé, supérieur à 99 %, traduisant une très faible lixiviabilité et une forte immobilisation du Cr dans ces matrices. Bien que cette variation reste minime, elle souligne une mobilisation du Cr dans ce matériau, probablement liée à la présence de phases chromifères légèrement solubles.

4.5 Discussion générale

Cette section présente une synthèse globale des points principaux discutés dans ce mémoire. Elle permettra de valider les hypothèses énumérées au préalable et enfin, de présenter les recommandations pour des travaux futurs.

4.3.1 Caractérisation des rejets

Cette caractérisation comprenait la détermination des paramètres physiques (distribution granulométrique, densité relative et surface spécifique) et chimiques de chaque échantillon, nous informant de la taille et de la réactivité des particules associées à ces résidus. Les échantillons de scories Fe-Ti initiaux contenaient pour la plupart, des grains plus fins et plus étalées à l'exception des oxydes UGS qui avaient une granulométrie plus grossière et centrée entre 200 et 600 µm. De même que les précédents, les échantillons de scories Fe-Ti prélevés après le démantèlement des colonnes avaient aussi des grains plus fins et étalés, seuls les résidus oxydes UGS et UAE avaient des grains uniformes et grossiers. Le pH de pâte des résidus initiaux était proche de la neutralité et de l'alcalinité seul Pkiln avait un pH de pâte acide (avec une valeur de 4,86). À la fin des essais en colonne, seul le pH de pâte des résidus Pkiln a été à la hausse avec une valeur de 7,4. Que ce soit les résidus initiaux ou les résidus post démantèlement, ils contiennent tous des concentrations élevées en Fe et Ti ce qui n'est pas étonnant car il s'agit ici des sous-produits métallurgiques du minerai d'Hémo-ilménite. En revanche, le Ti est significativement moins dans l'échantillon d'oxydes UGS puisqu'il s'agit de résidus issus de la production du bioxide de Ti et que le Ti est retiré du procédé (Guéguin & Cardarelli, 2007).

La caractérisation minéralogique de la plupart des échantillons de scories Fe-Ti initiaux et finaux a révélé la présence majoritaire des oxydes/hydroxydes (ilménite - $FeTiO_3$, hématite - Fe_2O_3 et magnétite – Fe_3O_4) et des silicates (phlogopite - $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$, Albite – $NaAlSi_3O_8$). Cependant, les oxydes UGS dû à son processus de transformation, ils contenaient que les minéraux

chromite ($FeCr_2O_4$) au début, Maghémite ($_\gamma Fe_2O_3$) et périclase (MgO). Les minéraux carbonatés (calcite et dolomite) sont aussi présents mais en concentrations très faibles. Les caractérisations physicochimique et minéralogique finaux ont révélé une diminution des pourcentages des oxydes de Ca et Mg ainsi que des minéraux de silicates de Ca et Al potentiellement responsable de l'augmentation du pH, et par conséquent, de la génération de DA et de DNC.

4.3.2 Enjeux environnementaux liés aux résidus

Tout d'abord, les essais de lixiviation TCLP, SPLP et les extractions séquentielles ont été réalisé dans les laboratoires de l'URSTM. Le TCLP et le SPLP ont pour but de simuler le comportement de rejets en co-disposition avec des rejets municipaux et simuler la lixiviation des rejets exposés aux pluies acides (Bassolé, 2015). Il en ressort de ces essais que tous les scories Fe-Ti sont non dangereux et peuvent être en co-disposition avec des rejets solides à l'exception des oxydes UGS qui possèdent une concentration de Cr (0,55 mg/L) dépassant le critère « risque élevé » de la D019. Cependant, tous ces résidus sont considérés comme lixiviables, par conséquent peuvent contaminer les eaux de surface et souterraines. L'essai SPLP n'a pas montré une différence significative dans l'identification de la toxicité de ces résidus par rapport au TCLP. Les extractions séquentielles quant à eux révèlent les changements survenus au niveau des fractions mobiles des métaux. De ce fait, elles ont montré que les fractions solubles/échangeable (F1) et associées aux carbonates (F2) des résidus Fe-Ti initiaux, étaient essentiellement dominées par le Ca, le Mg et les sulfates. En revanche, leurs fractions réductible (F3) et les métaux totaux extractibles (F4) étaient dominées par le Fe, le Al et parfois le Zn et le V. En ce qui concernent les résidus finaux (prélevés après démantèlement des colonnes), les extractions séquentielles ont montré une baisse de concentration des sulfates, du Ca et souvent du Mg dans les fractions F1 et F2 ce qui explique la diminution du soufre qui est observé dans les essais en colonnes. Une diminution du Fe et du Zn est également observée dans les fractions F3 et F4 à contrario d'une augmentation du V.

Les essais en colonne et en cellules humides ont été élaboré afin d'évaluer les problématiques environnementales liées aux scories Fe-Ti échantillonnés sur le site de stockage de l'usine métallurgique de RTFT. Certains résultats des essais en colonne ont été comparés à la Directive 019 du Gouvernement du Québec (MDDEP, 2025) et aux critères de qualité des eaux souterraines de l'annexe 7 de la protection des sols et réhabilitation des terrains contaminés (MDDELCC, 2012). Il s'agit du règlement sur la qualité des eaux potables du Québec (RQEP) pour l'Al, le Ba, Cl^-, le

Cu, le Mn, le Mo, le Ni et le Zn et le critère de résurgence des eaux de surface du Québec (CRES) pour le Ba, le Cl^-, le Cu, le Mn et le Zn. Seul le pH des lixiviats des essais en colonne et en cellules humides du résidu oxydes UGS était largement supérieur au critère de la D019. Les concentrations en Cu, en Ni et en Zn des lixiviats du résidu Pkiln étaient tous supérieurs au critère de la D019. les concentrations en Al et en Mn étaient inférieur aux limites des critères de la qualité des eaux souterraines (RQEP et CRES) à l'exception des lixiviats du résidu Pkiln. En revanche, la concentration en Mn pour le même résidu était supérieur à la limite du critère RQEP durant toute la période expérimentale. Ainsi, Ces essais ont permis de conclure que seul le résidu oxydes UGS est générateur de DA (pH de 11) tandis que les autres sont générateurs de DNC (pH compris entre 7 et 9). De plus, force est de constater que la majorité des contaminants (Al, Ca, Mg, S, Cu, V et Zn) que l'on retrouve dans les lixiviats des essais en colonnes sont issus des fractions soluble/échangeable et associées aux carbonates de ces résidus. La cinétique de déplétion de certains éléments chimiques issus des lixiviats obtenus des colonnes a également été réalisé. Des courbes de charges cumulatives normalisées ont également mis en évidence une tendance générale de stabilité chimique pour la majorité des éléments et matériaux testés, avec toutefois certaines exceptions notables. Les éléments Mg et Mn présentent une déplétion lente et partielle, conservant généralement plus de 96 % de leur teneur initiale après 7 cycles, ce qui reflète une lixiviabilité modérée. Le résidu Pkiln se démarque par une perte légèrement plus marquée, suggérant une mobilisation plus rapide de ces cations dans cette matrice. Le nickel (Ni) affiche une très faible mobilité dans la plupart des matrices (PH2, PH3, UAE, oxydes UGS), où sa teneur reste quasi intacte, traduisant une rétention efficace possiblement liée à des formes peu solubles ou des interactions stables avec la matrice. Le chrome (Cr), quant à lui, est l'élément le plus stable dans l'ensemble des échantillons. Sa déplétion est quasiment négligeable, avec des pertes inférieures à 0,02 %, même dans les matrices les plus sensibles (oxydes UGS). Cela confirme la faible lixiviabilité du Cr dans les conditions expérimentales appliquées. Ces résultats permettront dans l'ensemble de mieux cibler les procédés de traitement efficace du DA, ainsi qu'à un meilleur contrôle et une gestion adaptée de cet enjeu environnementale.

4.3.3 Comparaison entre les études - rapport de service URSTM 2013 et ce mémoire 2023

La comparaison ces deux études révèle une évolution notable dans l'approche et la compréhension du comportement des résidus métallurgiques.

L’étude de 2013, centrée sur trois matériaux (P-84 récent, P-84 vieux et oxydes UGS), visait principalement à caractériser physicochimiquement et minéralogiquement les résidus, à évaluer leur lixiviabilité et à identifier les risques environnementaux associés à court (TCLP, SPLP, CTEU9 et PES) et long terme (essai en colonne). Elle a montré que les résidus P-84 étaient plus fins, riches en titane et contenaient des sulfures peu ou fortement altérés selon l’ancienneté, tandis que les oxydes UGS présentaient une granulométrie grossière, une forte teneur en fer et une minéralogie altérée par traitement thermique. Les essais de lixiviation et les extractions séquentielles ont révélé que tous les matériaux étaient non dangereux mais lixiviables, les métaux étant majoritairement mobilisés depuis les fractions solubles, carbonatées et réductibles. Dix ans plus tard, l’étude de 2023 a élargi le champ d’analyse à six scories Fe-Ti (PH1, PH2, PH3, Pkiln, Oxydes UGS et UAE) et a intégré des essais cinétiques en colonnes et en cellules humides, ainsi qu’une analyse de la déplétion des éléments, permettant de prédire le comportement géochimique à long terme. Cette seconde étude a confirmé les tendances observées en 2013 tout en précisant que seuls les oxydes UGS génèrent un drainage fortement alcalin, que les éléments Mg et Mn sont faiblement lixiviables sur plusieurs cycles, et que certaines phases minérales (chromite, albite, muscovite) se déplètent après interaction avec l’eau, contribuant aux variations de pH et à la libération des contaminants. Globalement, l’étude initiale fournissait une base sur les risques environnementaux et la lixiviabilité, tandis que la seconde a permis de mieux comprendre la libération des contaminants et d’anticiper le comportement géochimique des scories.

CHAPITRE 5 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Le complexe métallurgique de RTFT génère une diversité de scories riches en métaux (Fe, Ti, Al et Mn), dont les caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques varient en fonction des procédés de traitement appliqués au minerai d'hémo-ilménite. Cette hétérogénéité des résidus entraîne, sur le site d'entreposage, des mélanges de matériaux aux comportements géochimiques distincts. En conséquence, l'effluent qui en résulte présente pH élevé (souvent > 9,5), caractéristique d'un drainage alcalin. Ces rejets sont donc potentiellement instables sur le plan géochimique et pourraient, à long terme, compromettre l'équilibre des milieux environnants.

L'objectif principal de cette étude est d'évaluer le comportement géochimique des scories Fe-Ti génératrices de DA. Pour être plus précis, il s'agissait d'évaluer les paramètres physico-chimiques, minéralogie et la mobilité potentielle des contaminants présents dans les scories Fe-Ti. Ceci afin de mettre en évidence le potentiel de génération de DA et de comparer les différents résultats obtenus. Pour atteindre ces objectifs, les scories Fe-Ti ont premièrement été échantillonné sur les sites d'entreposage du complexe métallurgique de RTFT. Par la suite, une caractérisation détaillé physicochimique (granulométrie, Gs, Ss, pH de pâte, soufre/carbone totaux, etc.) et minéralogique (DRX et MEB) a été réalisé sur ces échantillons. Des essais de lixiviation simple et multiple (TCLP, SPLP et PES) et des essais cinétiques (en colonne et en cellules humides) ont aussi été fait afin d'évaluer la mobilité des contaminants à court et à long terme. Une fois les essais en colonne terminés, ces colonnes ont été démantelées et des échantillons de scories qu'elles contenaient ont été prélevés et ont été recaractérisés pour leurs paramètres physicochimiques et la minéralogie. Des extractions séquentielles ont été aussi réalisées afin d'évaluer les changements survenus au niveau des fractions mobiles des métaux seulement, plutôt que sur la composition chimique totale. Une analyse de la déplétion des certains éléments chimiques à aussi été réalisé afin d'évaluer l'ampleur de la libération des éléments au cours des cycles de rinçage

Les résultats obtenus pour donner suite aux travaux de recherche pendant ce projet de maitrise ont permis de tirer principalement les conclusions suivantes:

- Le pH de pâte de la majorité des résidus initiaux était proche de la neutralité (pH entre 7 et 9), sauf ceux des résidus Pkiln et oxydes UGS (4,86 et 11 respectivement)
- Tous les résidus étaient constitués majoritairement des oxydes/hydroxydes et des silicates, à l'exception des oxydes UGS qui ne contenaient que les minéraux chromite au début, maghémite et périclase à la fin des essais en colonne

- La majorité des échantillons de scories Fe-Ti sont non dangereux mais lixiviables et peuvent être en co-disposition avec des rejets solides (sauf des oxydes UGS qui possèdent une concentration de Cr (0,55 mg/L) dépassant le critère « risque élevé » de la D019)
- La PES initiale a montré que les fractions solubles/échangeable (F1) et associées aux carbonates (F2) étaient essentiellement dominées par le Ca, le Mg et les sulfates. En revanche, les fractions réductible (F3) et les métaux totaux extractibles (F4) étaient dominées par le Fe, le Al et parfois le Zn et le V
- Les essais en colonnes et en cellules humides ont montré que seul le résidu oxydes UGS est générateur de DA (pH de 11) tandis que les autres sont générateurs de DNC (pH compris entre 7 et 9)
- la majorité des contaminants (Al, Ca, Mg, S, Cu, V et Zn) que l'on retrouve dans les lixiviats des essais en colonnes sont issus des fractions soluble/échangeable et associées aux carbonates de ces résidus
- La caractérisation minéralogique finale a révélé une forte diminution des oxydes et des silicates (chromite pour les oxydes UGS et PH1, albite pour PH2 et PH3 et muscovite pour PH1 et UAE) potentiellement responsable de l'augmentation du pH, et par conséquent, de la génération de DA et de DNC
- La PES finale a montré une diminution de concentration des sulfates, du Ca et souvent du Mg dans les fractions F1 et F2 ce qui explique la diminution du soufre qui est observé dans les essais en colonnes

Certains biais et limites ont néanmoins été ciblés dans le cadre de cette étude. D'abord, la texture des échantillons a limité initialement les essais expérimentaux. En effet, la plupart des échantillons était semblable à des boues déshydratées sauf les oxydes UGS qui ressemblait à de petites sphères régulières. Ces différentes textures ont grandement contribué au colmatage de la paroi poreuse en dessous des colonnes, ce qui empêchait la circulation normale de l'eau des rinçages. De plus, cet incident a impacté sur l'échéancier initialement, ralentissant ainsi la réalisation des autres travaux expérimentaux.

Pour la suite des travaux réalisés dans la présente étude, il est recommandé de :

- Faire une analyse FTIR (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier) afin d'identifier les groupes de minéraux et phases amorphes présents dans les scories Fe-Ti.

Cette analyse permettrait d'avoir une vue d'ensemble sur l'évolution de certains composés dans le temps et faire le lien avec les caractérisations chimique, minéralogique et environnementale;

- Réaliser des essais pilotes sur le terrain afin de vérifier si les résultats géochimiques (particulièrement le pH) obtenus des essais colonnes qui ont été fait en laboratoire correspondent effectivement au comportement des scories Fe-Ti;
- Évaluer les effets du cycle de gel/dégel sur les rejets permettrait de vérifier si ces cycles climatiques rendent les scories Fe-Ti plus instables (physiquement) ou plus polluants (géochimiquement);
- Effectuer des essais microbiologiques en conditions anoxiques afin de déterminer si des communautés bactériennes présentes sur le terrain contribuent à la génération du DA tout comme dans celle du DMA;
- Réaliser une modélisation géochimique afin de faire le lien avec les résultats des essais cinétiques en laboratoire. Ces informations permettraient aussi de mieux comprendre l'évolution des phases minérales au cours du temps et de pouvoir prédire un DA potentiel. En plus de cela, les paramètres tels que la température, le pH ou la salinité permettraient d'optimiser la modélisation et d'avoir des résultats plus concluants.

RÉFÉRENCES

Al-Abed, S. R., Jegadeesan, G., Purandare, J., & Allen, D. (2008). Leaching behavior of mineral processing waste: comparison of batch and column investigations. Journal of Hazardous Materials, 153(3), 1088-1092.

Al-Bakri, A. Y., Ahmed, H. M., & Hefni, M. A. (2022). Cement kiln dust (CKD): potential beneficial applications and eco-sustainable solutions. Sustainability, 14(12), 7022.

Arulrajah, A., Mohammadinia, A., D'Amico, A., & Horpibulsuk, S. (2017). Effect of lime kiln dust as an alternative binder in the stabilization of construction and demolition materials. Construction and Building Materials, 152, 999-1007.

Balaguer Pascual, A. (2014). Élaboration de nouveaux liants minéraux pour la formulation de bétons écologiques et durables. Mémoire de maitrise, Université de Sherbrooke.

Bassolé, M. R. (2016). Pertinence des essais de lixiviation en batch dans la prédiction du comportement hydrogéochimique des rejets miniers. Mémoire de maitrise, École Polytechnique de Montreal (Canada).

Bier, R. L., Wernegreen, J. J., Vilgalys, R. J., Ellis, J. C., & Bernhardt, E. S. (2020). Subsidized or stressed? Shifts in freshwater benthic microbial metagenomics along a gradient of alkaline coal mine drainage. Limnology and Oceanography, 65, S277-S292.

Bomberg, M., Arnold, M., & Kinnunen, P. (2015). Characterization of the bacterial and sulphate reducing community in the alkaline and constantly cold water of the closed kotalahti mine. Minerals, 5(3), 452-472.

Butalia, T., Wolfe, W., & Amaya, P. (2017). The utilization of flue-gas desulfurization materials. In Coal Combustion Products (CCP's) (pp. 155-184). Elsevier.

Brussière, B., M. G. (2020). Hard Rock Mine Reclamation: From Prediction to Management of Acid Mine Drainage. CRC Press.

Cassista, M. A. (2015). Revue de littérature en vue de la mise à jour du guide de caractérisation des résidus miniers et du minerai. Rapport PU-2013-05-806 (pp. 16-26).

Cheremisinoff, N. P. (2012). Clean electricity through advanced coal technologies: handbook of pollution prevention and cleaner production (Vol. 4). William Andrew.

Costis, S. (2021). Évaluation du comportement des résidus de flottation issus de l'extraction de minéraux de terres rares dans un contexte nordique. Thèse de doctorat, Université du Québec - Institut National de la Recherche Scientifique (Canada).

Da Silva, E. B., Li, S., de Oliveira, L. M., Gress, J., Dong, X., Wilkie, A. C., Townsend, T., & Ma, L. Q. (2018). Metal leachability from coal combustion residuals under different pHs and liquid/solid ratios. Journal of Hazardous Materials, 341, 66-74.

Davraz, A., Varol, S., Sener, E., Sener, S., Aksever, F., Kırkan, B., & Tokgözlü, A. (2019). Assessment of water quality and hydrogeochemical processes of Salda alkaline lake (Burdur, Turkey). Environmental Monitoring and Assessment, 191, 1-18.

Deonarine, A., Kolker, A., & Doughten, M. W. (2015). Trace elements in coal ash (2327-6932).

Dhoble, Y., & Ahmed, S. (2018). Leaching of heavy metals from the steel slag under variable conditions. Global Journal of Engineering Science and Researches, 5, 187-196.

Ezekwe, I. C., Ezekwe, A. S., & Chima, G. N. (2013). Metal loadings and alkaline mine drainage from active and abandoned mines in the Ivo River basin area of southeastern Nigeria. Mine Water and the Environment, 32(2), 97.

Fällman, A. (2000). Leaching of chromium and barium from steel slag in laboratory and field tests—a solubility controlled process? Waste Management, 20(2-3), 149-154.

Gomes, H. I., Mayes, W. M., Baxter, H. A., Jarvis, A. P., Burke, I. T., Stewart, D. I., & Rogerson, M. (2018). Options for managing alkaline steel slag leachate: A life cycle assessment. Journal of Cleaner Production, 202, 401-412.

Gomes, H. I., Mayes, W. M., Rogerson, M., Stewart, D. I., & Burke, I. T. (2016). Alkaline residues and the environment: a review of impacts, management practices and opportunities. Journal of Cleaner Production, 112, 3571-3582.

Gómez-Arias, A., Yesares, L., Caraballo, M. A., Maleke, M., Vermeulen, D., Nieto, J. M., Van Heerden, E., & Castillo, J. (2021). Environmental and geochemical characterization of alkaline mine wastes from Phalaborwa (Palabora) Complex, South Africa. Journal of Geochemical Exploration, 224, 106757.

Guéguin, M., & Cardarelli, F. (2007). Chemistry and mineralogy of titania-rich slags. Part 1—Hemo-ilmenite, sulphate, and upgraded titania slags. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 28(1), 1-58.

Guo, J., Bao, Y., & Wang, M. (2018). Steel slag in China: Treatment, recycling, and management. Waste Management, 78, 318-330.

Gwon, H. S., Khan, M. I., Alam, M. A., Das, S., & Kim, P. J. (2018). Environmental risk assessment of steel-making slags and the potential use of LD slag in mitigating methane emissions and the grain arsenic level in rice (Oryza sativa L.). Journal of Hazardous Materials, 353, 236-243.

Hadimi, I. (2014). Étude du comportement hydrogéochimique à long terme d'un dépôt de rejets miniers sulfureux et des effets d'amendements cimentaires: simulations expérimentales au laboratoire, École Polytechnique de Montréal.

Hageman, P. L. (2007). US Geological Survey field leach test for assessing water reactivity and leaching potential of mine wastes, soils, and other geologic and environmental materials.

Hageman, P. L., Seal, R. R., Diehl, S. F., Piatak, N. M., & Lowers, H. A. (2015). Evaluation of selected static methods used to estimate element mobility, acid-generating and acid-neutralizing potentials associated with geologically diverse mining wastes. Applied Geochemistry, 57, 125-139.

Han, L., Chen, B., Liu, T., & Choi, Y. (2019). Leaching characteristics of iron and manganese from steel slag with repetitive replenishment of leachate. KSCE Journal of Civil Engineering, 23, 3297-3304.

Hassan Bouzahzah, M. B. (2014). Prediction of Acid Mine Drainage: Importance of Mineralogy and the Test Protocols for Static and Kinetic Tests. Mine Water Environ, 33, 54-65.

Hicham, A. (2020). Tri des stériles miniers comme nouvelle approche de gestion intégrée : contrôle du drainage minier et valorisation. Mémoire de maitrise, Polytechnique Montréal - Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (Canada).

Higgins, D., Curtin, T., & Courtney, R. (2017). Effectiveness of a constructed wetland for treating alkaline bauxite residue leachate: a 1-year field study. Environmental Science and Pollution Research, 24, 8516-8524.

Hobson, A. J., Stewart, D. I., Bray, A. W., Mortimer, R. J., Mayes, W. M., Riley, A. L., Rogerson, M., & Burke, I. T. (2018). Behaviour and fate of vanadium during the aerobic neutralisation of hyperalkaline slag leachate. Science of the Total Environment, 643, 1191-1199.

Hull, S., Oty, U., & Mayes, W. (2014). Rapid recovery of benthic invertebrates downstream of hyperalkaline steel slag discharges. Hydrobiologia, 736, 83-97.

Jin, L., Gerson, J. R., Rocca, J. D., Bernhardt, E. S., & Simonin, M. (2022). Alkaline mine drainage drives stream sediment microbial community structure and function. Science of the Total Environment, 805, 150189.

Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. Science of the Total Environment, 338(1-2), 3-14.

Jouini, M. (2019). Évaluation de la mobilité des contaminants dans des mélanges réactifs des filières de traitement du DMA ferrifère au laboratoire et sur le terrain. Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montreal (Canada).

Jouini, M., Perrin, M., & Coudert, L. (2021). Chemical leaching of inactive gold mine tailings as a secondary source of cobalt and nickel—A preliminary case study. Ni-Co 2021: The 5th International Symposium on Nickel and Cobalt,

Latif, M. A., Naganathan, S., Razak, H. A., & Mustapha, K. N. (2015). Performance of lime kiln dust as cementitious material. Procedia Engineering, 125, 780-787.

Lord, V. (2021). Étude du comportement hydrogéochimique des rejets d'une mine de graphite. Mémoire de maitrise, École Polytechnique de Montréal (Canada).

Lottermoser, B. (2003). Mine water. Springer.

Lounate, K. (2019). Performance des Matériaux Alcalins pour Prévenir la Génération D'acidité et la Mobilisation des Métaux Retenus par de Nouveaux Biofiltres (SEMI-) passifs Sulfato-Réducteurs Utilisés pour le Traitement du Drainage Minier Acide. Thèse de doctorat, Université du Québec - Institut National de la Recherche Scientifique (Canada).

Macías, F., Caraballo, M. A., & Nieto, J. M. (2012). Environmental assessment and management of metal-rich wastes generated in acid mine drainage passive remediation systems. Journal of Hazardous Materials, 229, 107-114.

Mäkelä, M., Välimäki, I., Pöykiö, R., Nurmesniemi, H., & Dahl, O. (2013). Evaluation of trace element availability from secondary metallurgical slag generated in steelmaking by sequential chemical extraction. International Journal of Environmental Science and Technology, 10, 1193-1208.

Mayes, W., Batty, L., Younger, P., Jarvis, A., Kõiv, M., Vohla, C., & Mander, U. (2009). Wetland treatment at extremes of pH: a review. Science of the Total Environment, 407(13), 3944-3957.

Mayes, W., Younger, P., & Aumônier, J. (2008). Hydrogeochemistry of alkaline steel slag leachates in the UK. Water, Air, and Soil Pollution, 195, 35-50.

Mehdaoui, H. Y., Guesmi, Y., Jouini, M., Neculita, C. M., Pabst, T., & Benzaazoua, M. (2023). Passive treatment residues of mine drainage: Mineralogical and environmental assessment, and management avenues. Minerals Engineering, 204, 108362.

Mehmood, S., Wang, X., Ahmed, W., Imtiaz, M., Ditta, A., Rizwan, M., Irshad, S., Bashir, S., Saeed, Q., & Mustafa, A. (2021). Removal mechanisms of slag against potentially toxic elements in soil and plants for sustainable agriculture development: A critical review. Sustainability, 13(9), 5255.

Meys, M. (2020). Étude de l'incorporation des cendres volantes de biomasse dans les mortiers. Mémoire de maitrise, Université de Liège (Belgique).

Michaud, M. L. (2016). Développement d'une méthode de prédiction cinétique du drainage neutre contaminé avec agent complexant: application au projet Minier BlackRock. Mémoire de maitrise, Génie Minéral, École Polytechnique de Montreal (Canada).

Michel Guéguin, F. C. (2007). CHEMISTRY AND MINERALOGY OF TITANIA-RICHSLAGS. PART 1—HEMO-ILMENITE, SULPHATE,AND UPGRADED TITANIA SLAGS. Technology Department, Rio Tinto Iron and Titanium. Sorel Tracy, Quebec, Canada: Taylor & Francis Group, LLC. doi:10.1080/08827500600564242

Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs (MDDEP), 2025. Directive 019 sur l'industrie minière. Direction des politiques de l'eau, Service des eaux industrielles. Envirodoq: ENV/2005/0120. Dépôt Légal - Bibliothèque et Archives nationales du Québec, QC, Canada.

Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et Lutte Contre les Changements Climatiques (MDDELCC), 2013. Critère de qualité de l'eau de surface. Direction de suivi de l'état de l'environnement. Bibliothèque et Archives Nationales du Québec, QC, Canada, 510p

Ministère de la Justice Canada (MJC), 2002. Règlement sur les effluents des mines de métaux et des mines diamants (REMMMD). Loi sur les pêches, SOR/2002-222. http://laws-lois.justice.gc.ca/PDF/SOR-2002-222.pdf (mise à jour31 mars, 2025).

Ministère des ressources naturelles et des forêts (MRNF), 2025. Directive 019 sur l'industrie minière. https://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/oer/formulaires.htm

Mombelli, D., Mapelli, C., Barella, S., Di Cecca, C., Le Saout, G., & Garcia-Diaz, E. (2016). The effect of chemical composition on the leaching behaviour of electric arc furnace (EAF) carbon steel slag during a standard leaching test. Journal of Environmental Chemical Engineering, 4(1), 1050-1060.

Moyo, A., Parbhakar-Fox, A., Meffre, S., & Cooke, D. R. (2023). Alkaline industrial wastes–Characteristics, environmental risks, and potential for mine waste management. Environmental Pollution, 323, 121292.

Navarro, C., Díaz, M., & Villa-García, M. A. (2010). Physico-chemical characterization of steel slag. Study of its behavior under simulated environmental conditions. Environmental Science & Technology, 44(14), 5383-5388.

Neculita, C.-M., Zagury, G. J., & Bussière, B. (2008). Effectiveness of sulfate-reducing passive bioreactors for treating highly contaminated acid mine drainage: II. Metal removal mechanisms and potential mobility. Applied Geochemistry, 23(12), 3545-3560.

Nordstrom, D. K., Blowes, D. W., & Ptacek, C. J. (2015). Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. Applied Geochemistry, 57, 3-16.

Oduola, R. (2018). Chemical and mineralogical analyses of Cement-Kiln-Dust (CKD) and its potential impact on the environment. 3rd International Conference on Atmospheric Dust,

Olga B. KOTOVA, I. N. (2020). Mineral composition of bauxite residue and their surface for innovation materials. Journal of Silicate Based and Composite Materials, 135 - 137.

Ozkok, E. (2015). Mitigation of high alkalinity in leachates of aged steel slag University of Maryland, College Park.

Piatak, N. M. (2018). Environmental characteristics and utilization potential of metallurgical slag. In Environmental Geochemistry (pp. 487-519). Elsevier.

Piatak, N. M., Parsons, M. B., & Seal II, R. R. (2015). Characteristics and environmental aspects of slag: A review. Applied Geochemistry, 57, 236-266.

Piatak, N. M., & Seal II, R. R. (2012). Mineralogy and environmental geochemistry of historical iron slag, Hopewell Furnace National Historic Site, Pennsylvania, USA. Applied Geochemistry, 27(3), 623-643.

Plante Benoît, M.-P. É. (2013). Caractérisation du comportement géochimique des résidus du parc P-84 et de leurs constituants. Unité de recherche et de service en technologie minerale (URSTM). Rouyn-Noranda, QC (Canada).

Pöykiö, R., Mäkelä, M., Watkins, G., Nurmesniemi, H., & Olli, D. (2016). Heavy metals leaching in bottom ash and fly ash fractions from industrial-scale BFB-boiler for environmental risks assessment. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 26(1), 256-264.

Ram, L. C., Srivastava, N. K., Tripathi, R. C., Thakur, S. K., Sinha, A. K., Jha, S. K., Masto, R. E., & Mitra, S. (2007). Leaching behavior of lignite fly ash with shake and column tests. Environmental Geology, 51(7), 1119-1132.

Riley, A. L., & Mayes, W. M. (2015). Long-term evolution of highly alkaline steel slag drainage waters. Environmental Monitoring and Assessment, 187, 1-16.

Rodgers, K. J., Hursthouse, A., & Cuthbert, S. (2015). The potential of sequential extraction in the characterisation and management of wastes from steel processing: a prospective review. International Journal of Environmental Research and Public Health, 12(9), 11724-11755.

Roy, T. (2023). Comportement hydrogéochimique de rejets miniers issus de pegmatites à spodumène. Thèse de doctorat, Génie Minéral, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue - Polytechnique Montréal (Canada).

Sandeep, P., Sahu, S., Kothai, P., & Pandit, G. (2016). Leaching behavior of selected trace and toxic metals in coal fly ash samples collected from two thermal power plants, India. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 97, 425-431.

Santos, W. F., Schollbach, K., Melzer, S., van der Laan, S., & Brouwers, H. (2023). Quantitative analysis and phase assemblage of basic oxygen furnace slag hydration. Journal of Hazardous Materials, 450.

Sas, W., Głuchowski, A., Radziemska, M., Dzięcioł, J., & Szymański, A. (2015). Environmental and geotechnical assessment of the steel slags as a material for road structure. Materials, 8(8), 4857-4875.

Shivpuri, K. K., Lokeshappa, B., Kulkarni, D. A., & Dikshit, A. K. (2011). Metal leaching potential in coal fly ash. American Journal of Environmental Engineering, 1(1), 21-27.

Siddique, R. (2008). Cement kiln dust. Waste Materials and By-Products in Concrete, 351-380.

Silveira, N. C., Martins, M. L., Bezerra, A. C., & Araújo, F. G. (2021). Red mud from the aluminium industry: production, characteristics, and alternative applications in construction materials—a review. Sustainability, 13(22), 12741.

Singh, S., Vashistha, P., Chandra, R., & Rai, A. K. (2021). Study on leaching of electric arc furnace (EAF) slag for its sustainable applications as construction material. Process Safety and Environmental Protection, 148, 1315-1326.

Spanka, M., Mansfeldt, T., & Bialucha, R. (2018). Sequential extraction of chromium, molybdenum, and vanadium in basic oxygen furnace slags. Environmental Science and Pollution Research, 25, 23082-23090.

Tessier, A., Campbell, P. C., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry, 51(7), 844-851.

Thomas, C., Rosales, J., Polanco, J. A., & Agrela, F. (2019). Steel slags. In New trends in eco-efficient and recycled concrete (pp. 169-190). Elsevier.

Tiwari, M. K., Bajpai, S., Dewangan, U. K., & Tamrakar, R. K. (2015). Suitability of leaching test methods for fly ash and slag: A review. Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 8(4), 523-537.

Tossavainen, M., Engstrom, F., Yang, Q., Menad, N., Larsson, M. L., & Bjorkman, B. (2007). Characteristics of steel slag under different cooling conditions. Waste Management, 27(10), 1335-1344.

Tsafack Mouafo, V. (2023). Contrôle du DMA des stériles du projet Lac Guéret de Mason Graphite à l'aide d'amendements alcalins. Mémoire de maitrise, Génie Mineral, École Polytechnique de Montréal (Canada), 54 p.

US Environmental Protection Agency (USEPA), 1992. Method 1311: toxicity characteristic leaching procedure, SW-846: Test methods for evaluating solid waste - Physical/Chemical Methods. Washington, D.C. https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1311.pdf (last access July 18, 2019).

USEPA, 1994. Method 1312, synthetic precipitation leaching procedure, SW-846: Test Methods for Evaluating Solid Wastes – Physical/Chemical Methods, Washington, D.C. https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1312.pdf (last access July 18, 2019).

Villeneuve M. (2004). Evaluation du comportement géochimique à long terme de rejets miniers à faible potentiel de génération d'acide à l'aide d'essais cinétiques. Mémoire de maîtrise inédit en sciences appliquées (Génie minéral), Département des génies civil, géologique et des mines. Université de Montréal, Québec, Canada.

Wang, G. (2016). 7-Environmental aspects of slag utilization. The Utilization of Slag in Civil Infrastructure Construction, Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering(68), 131-153.

Wang Xiao-yan, X. X.-y.-h.-g. (2024). Influence of pH on the leaching behaviour of heavy metal(loid)s in copper smelting flue dust and mineralogical control mechanism. Springer, Éd. School of Metallurgy and Environment.

Wanpeng C., H. L. (2024). Surface complexation adsorption of Tl(III) by Fe and Mn (hydr)oxides. Elsevier.

Worldsteel, A. (2011). World Steel in Figures 2011. http://www.worldsteel.org. https://cir.nii.ac.jp/crid/1571135651152374528

Xue, S.-g., Wu, Y.-j., Li, Y.-w., Kong, X.-f., Zhu, F., William, H., Li, X.-f., & Ye, Y.-z. (2019). Industrial wastes applications for alkalinity regulation in bauxite residue: A comprehensive review. Journal of Central South University, 26(2), 268-288.

Xue, S., Kong, X., Zhu, F., Hartley, W., Li, X., & Li, Y. (2016). Proposal for management and alkalinity transformation of bauxite residue in China. Environmental Science and Pollution Research, 23, 12822-12834.

Yildirim, I. Z., & Prezzi, M. (2011). Chemical, mineralogical, and morphological properties of steel slag. Advances in Civil Engineering, 2011.

Zhang, L., Xu, Z., Sun, Y., Gao, Y., & Zhu, L. (2022). Coal Mining Activities Driving the Changes in Microbial Community and Hydrochemical Characteristics of Underground Mine Water. International Journal of Environmental Research and Public Health, 19(20), 13359.

ANNEXE A Résultats de la DRX des scories Fe-Ti initiaux et finaux

Après deux semaines de tests, un problème d'écoulement d'eau dans trois des cinq colonnes montées a été observé. Les colonnes contenant les matériaux PH2 et PH3 présentaient un volume d'eau presque inchangé par rapport à celui initialement ajouté. Ce comportement suggère que la compaction de ces matériaux lors du montage des colonnes aurait considérablement réduit leur perméabilité. En revanche, la colonne contenant le matériau d'oxydes UGS (figure 3.8), initialement sec, avait absorbé l'intégralité du volume d'eau de départ la première semaine. Ainsi, 2 L d'eau supplémentaires ont été ajoutés, mais aucun écoulement n'a été observé dans le récipient de collecte. Pour remédier à ces problèmes, les trois colonnes concernées ont été démontées. Lors de leur démantèlement, il a été constaté que la plaque céramique poreuse de la colonne contenant le matériau d'oxydes UGS était colmatée. Par ailleurs, le matériaux PH2 et PH3 s'étaient compactés, se comportant comme des blocs presque imperméables (figure 3.9).

Figure 5.1 : Photos du démantèlement de la colonne d'Oxydes UGS

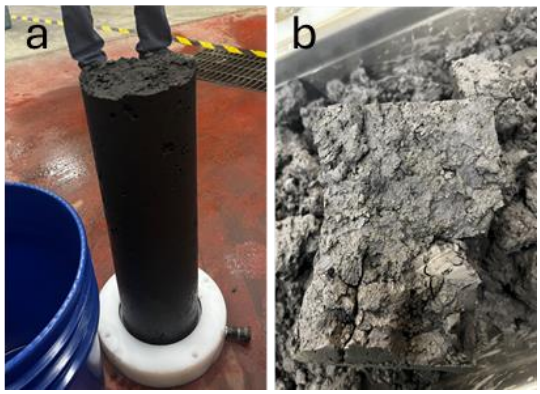
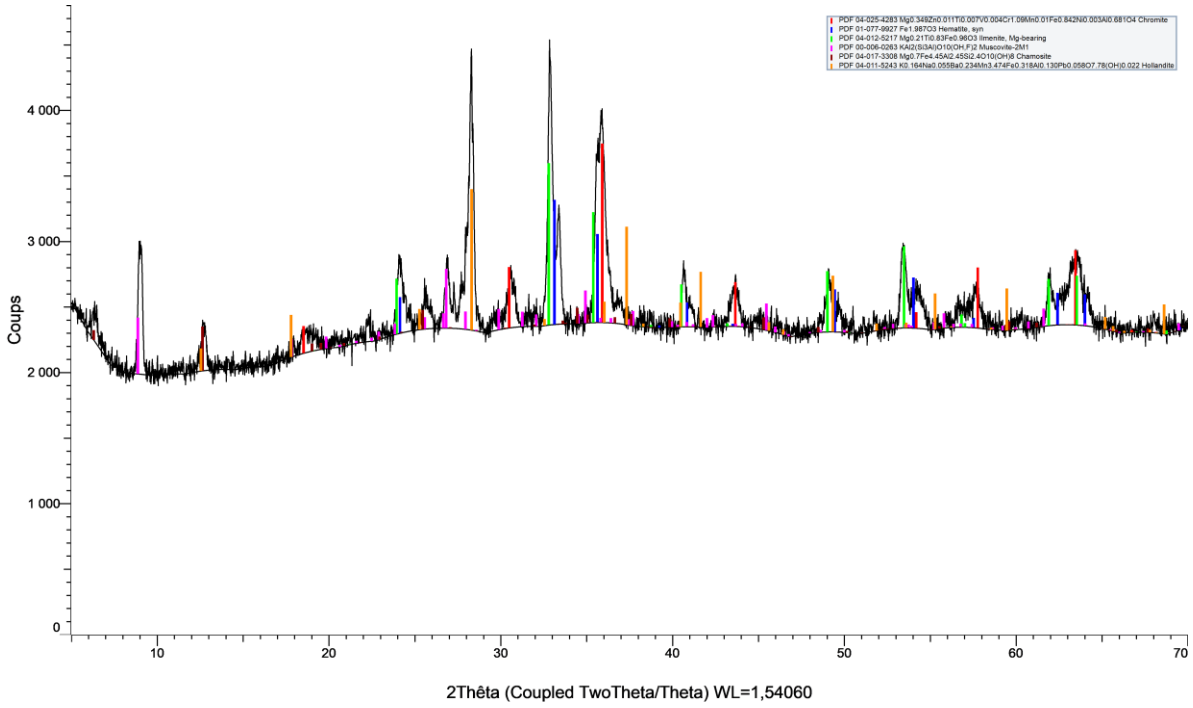


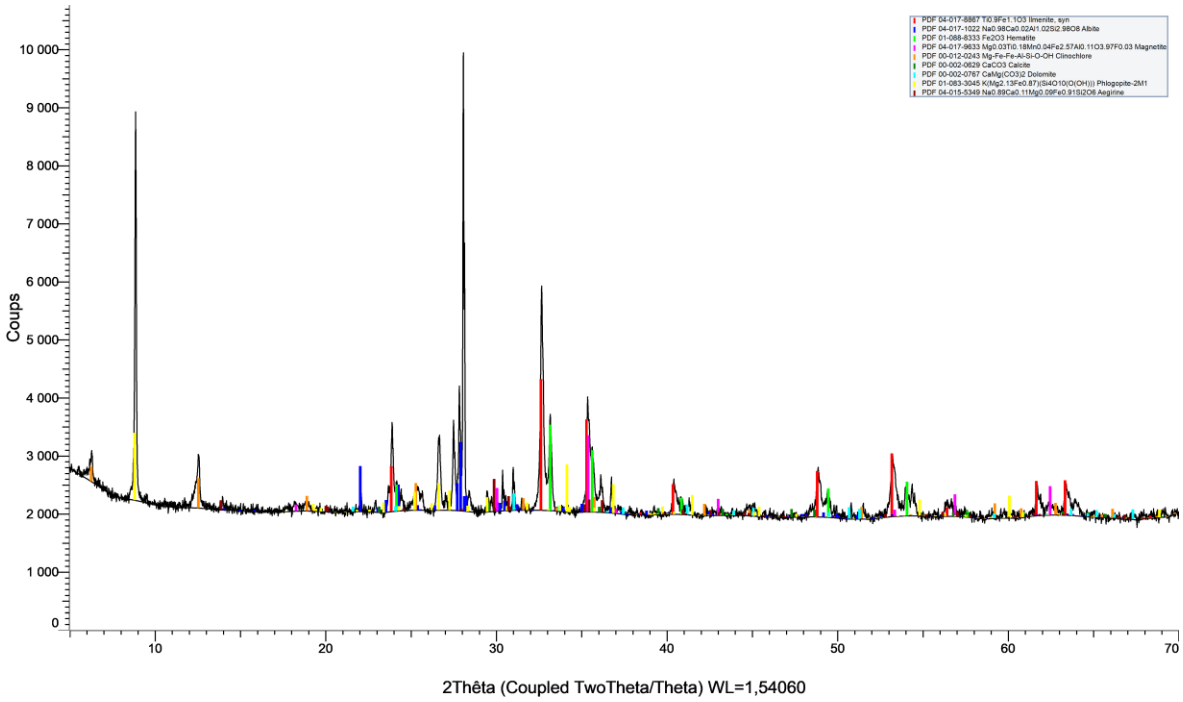
Figure 5.2 : Photos du démantèlement a- matériau PH2 et b- matériau PH3

Pour résoudre le problème d'écoulement dans les colonnes, du gravier et du silt ont été ajoutés aux matériaux de scories d'acier Fe-Ti afin d'augmenter leur porosité et leur perméabilité. De plus, la plaque céramique poreuse initialement placée à la base de chaque colonne a été remplacée par un géotextile, offrant une meilleure gestion du drainage et réduisant le risque de colmatage.

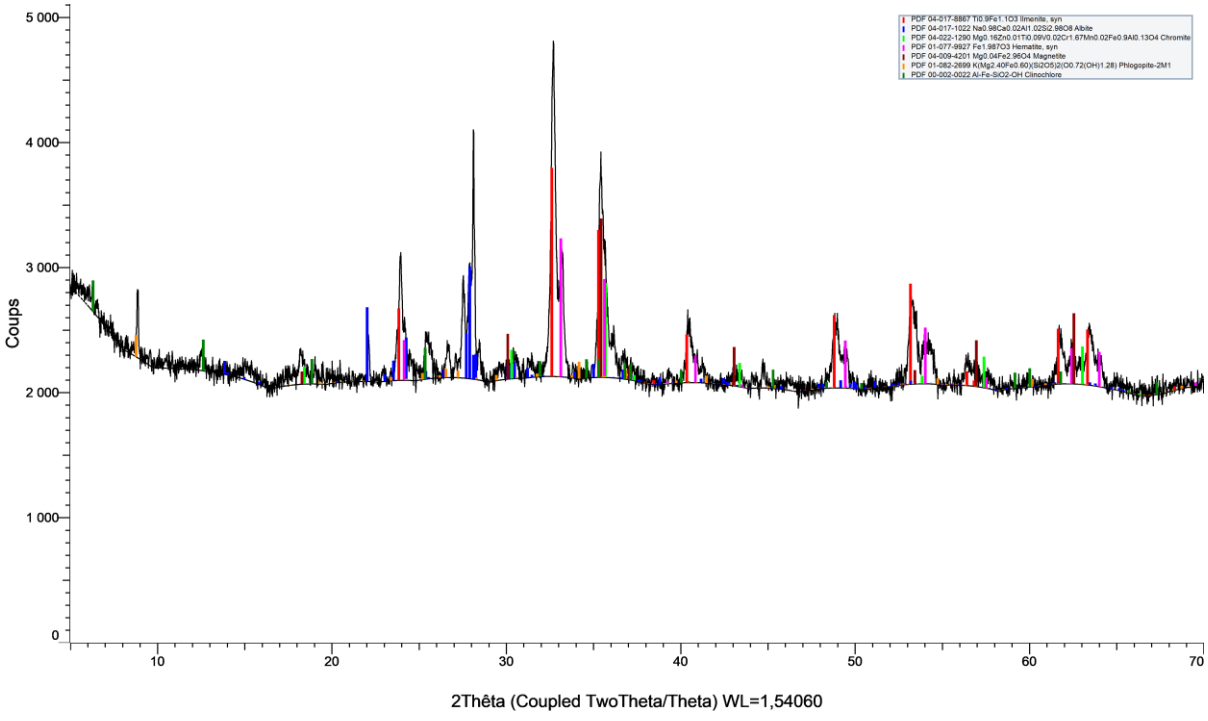
Annexe 1- U122441 – PH1 (Coupled TwoTheta/Theta)



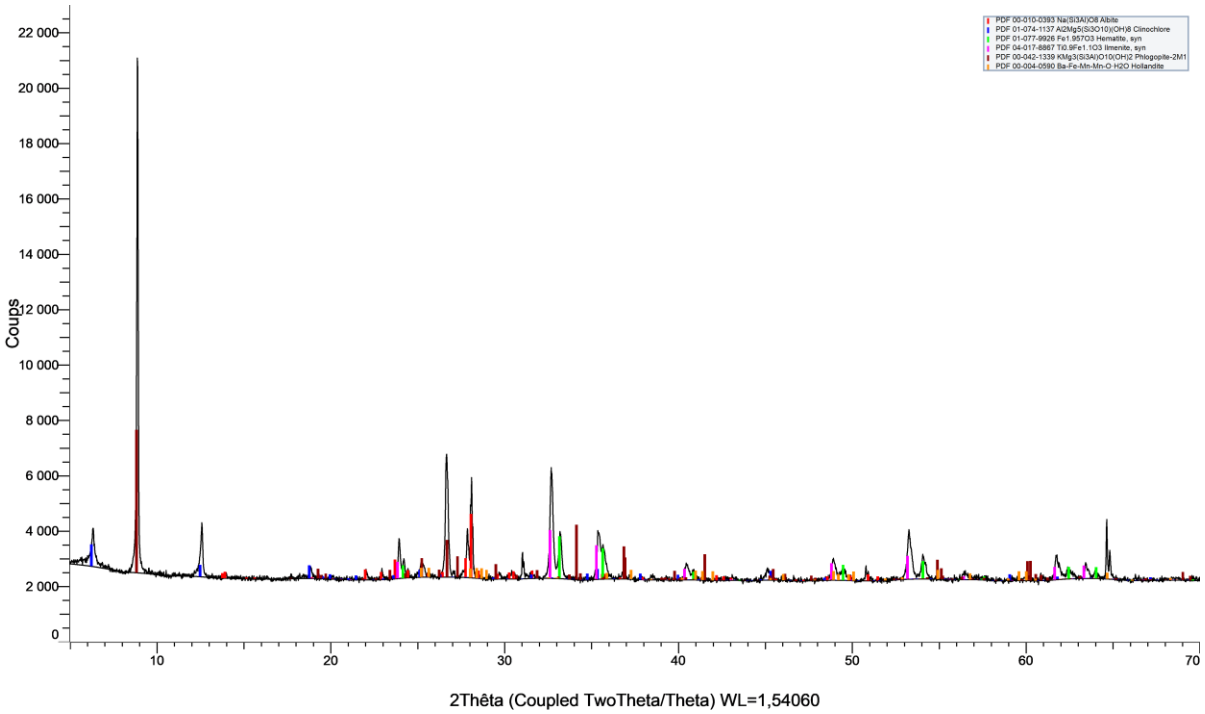
Annexe 2- U122442 – PH2 (Coupled TwoTheta/Theta)



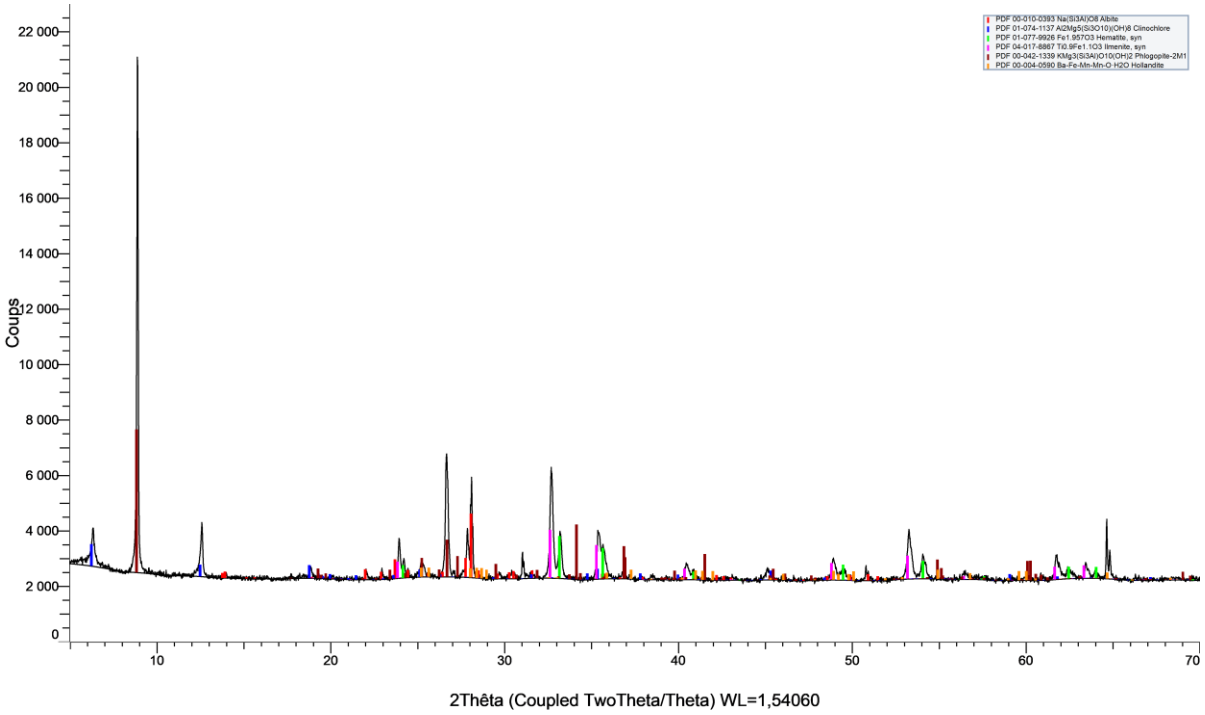
Annexe 3- U122443 – PH3 (Coupled TwoTheta/Theta)



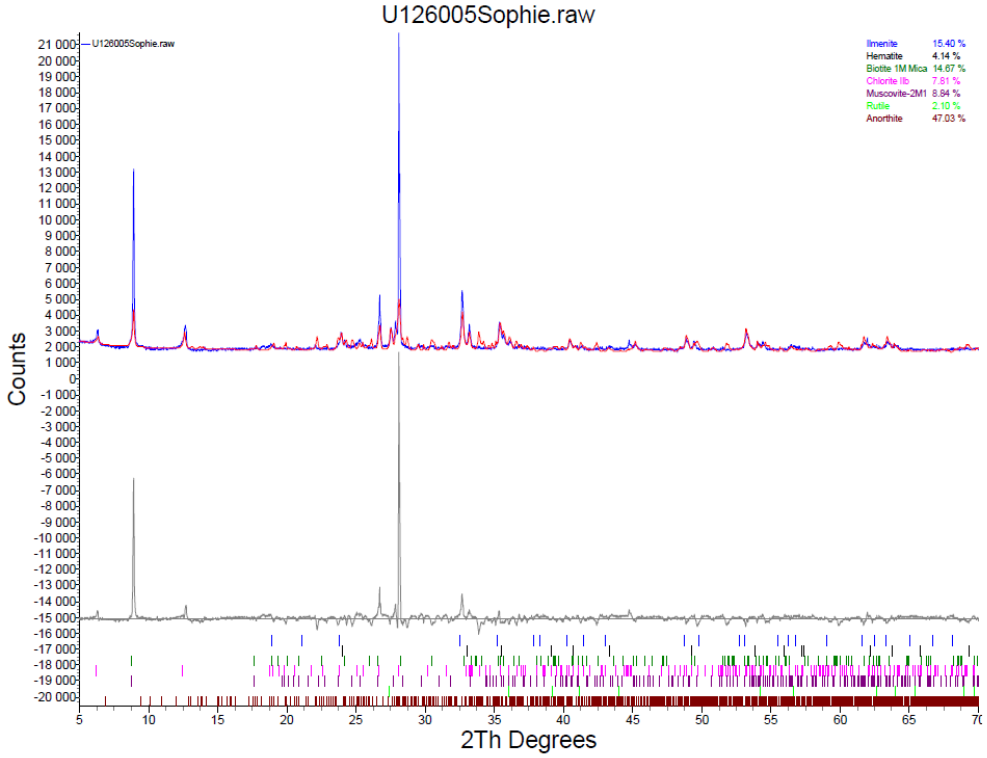
Annexe 4- U123603 – Pkiln (Coupled TwoTheta/Theta)



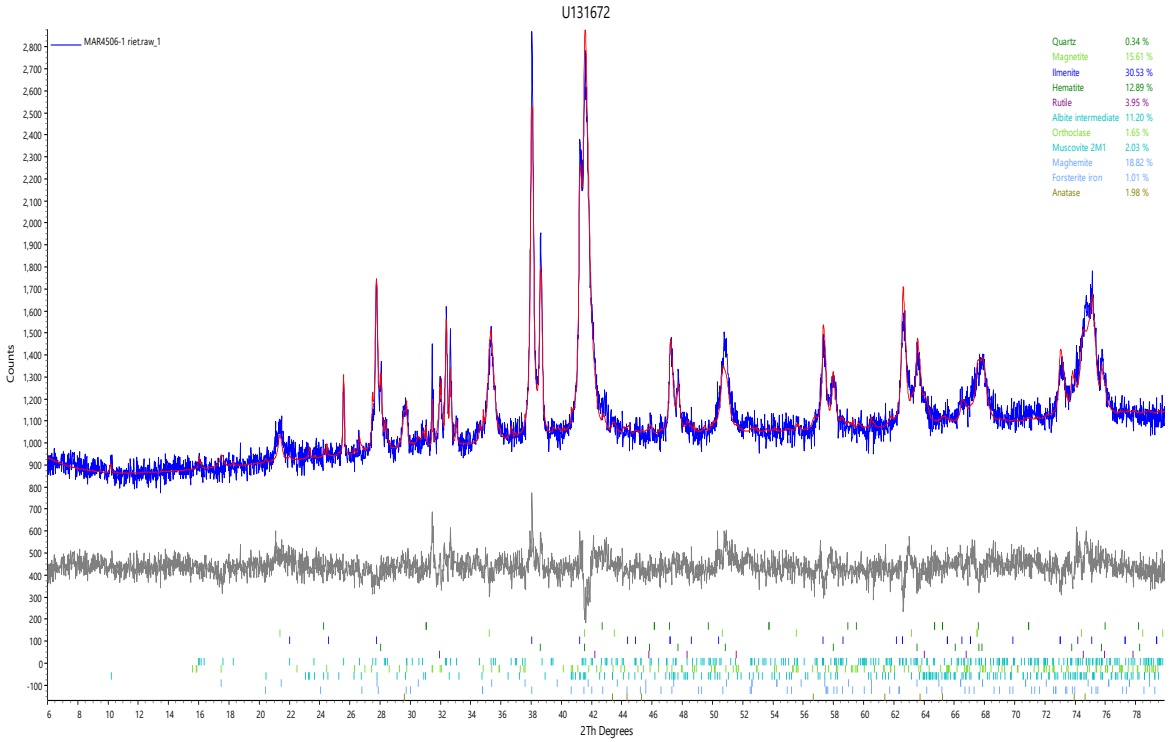
Annexe 4- U123604 – Oxydes UGS (Coupled TwoTheta/Theta)



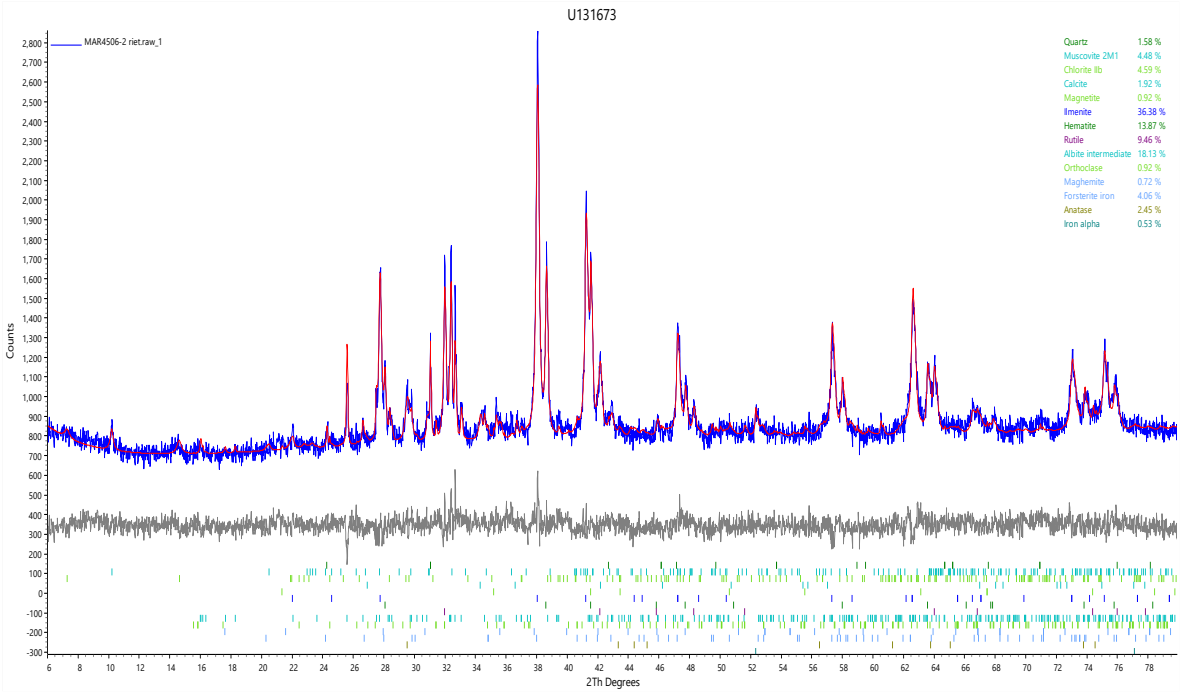
Annexe 4- U126005 – UAE (Coupled TwoTheta/Theta)



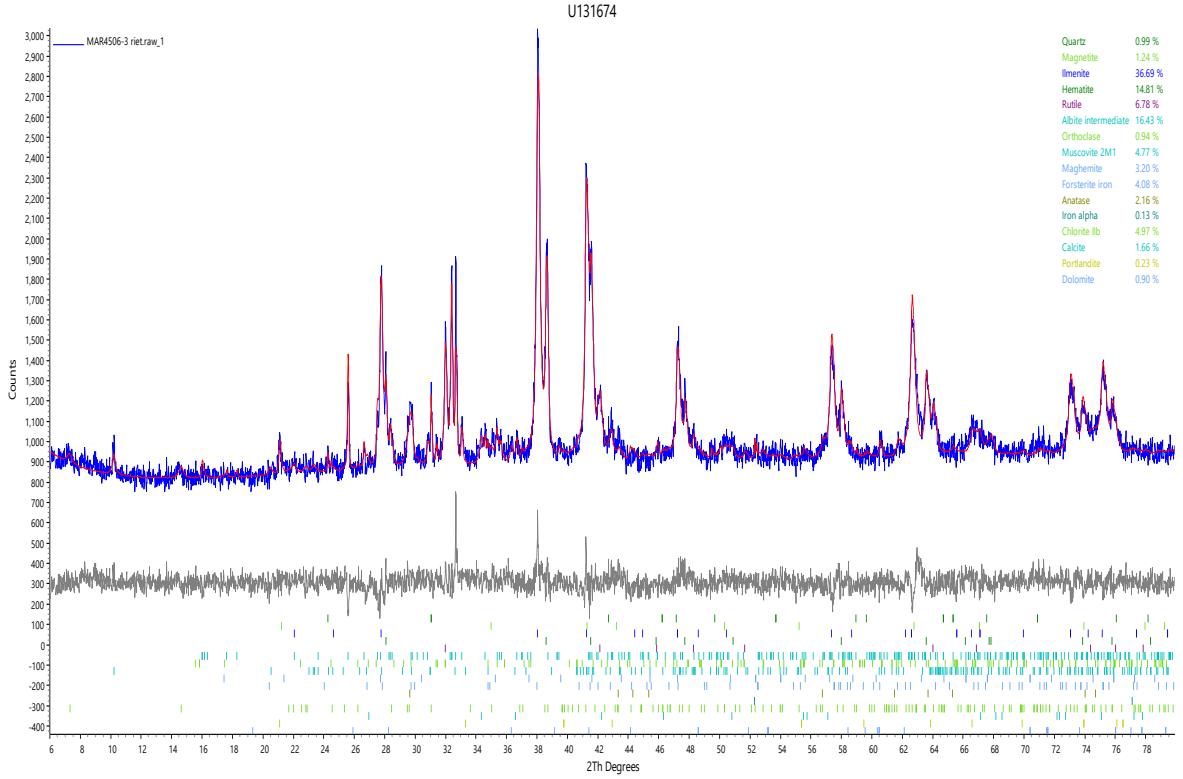
Annexe 5 - U131672 – PH1 (Coupled TwoTheta/Theta)



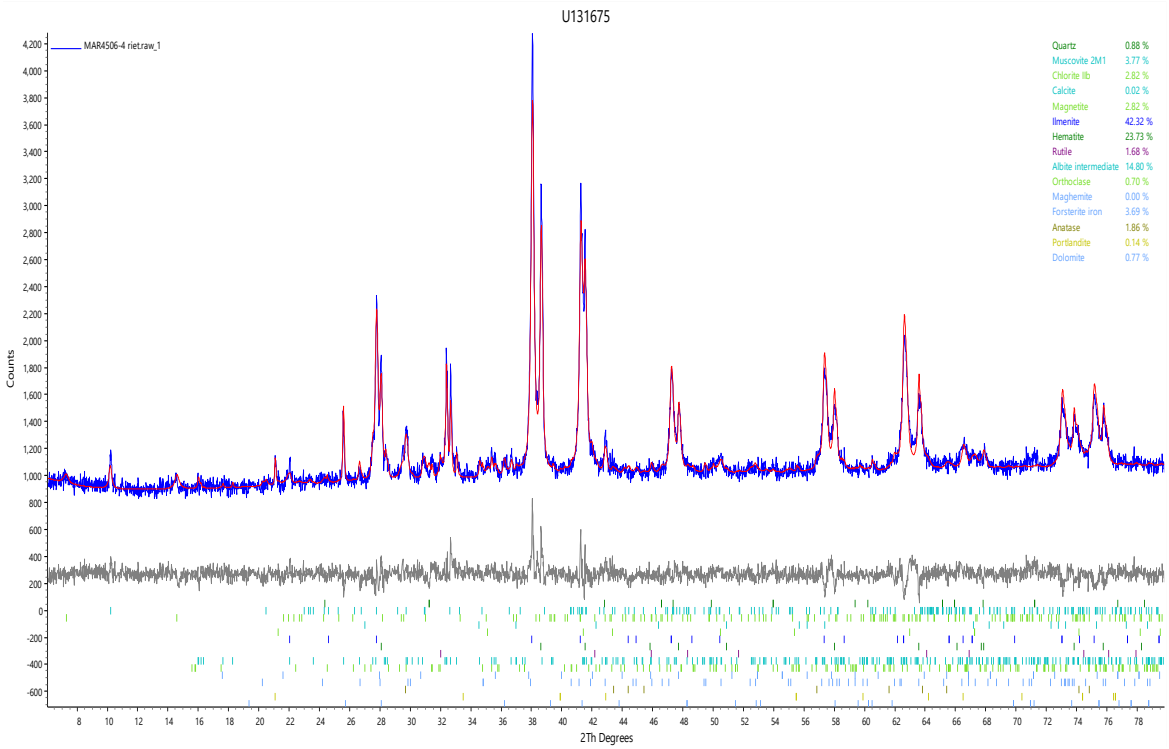
Annexe 6 - U131673 – PH2 (Coupled TwoTheta/Theta)



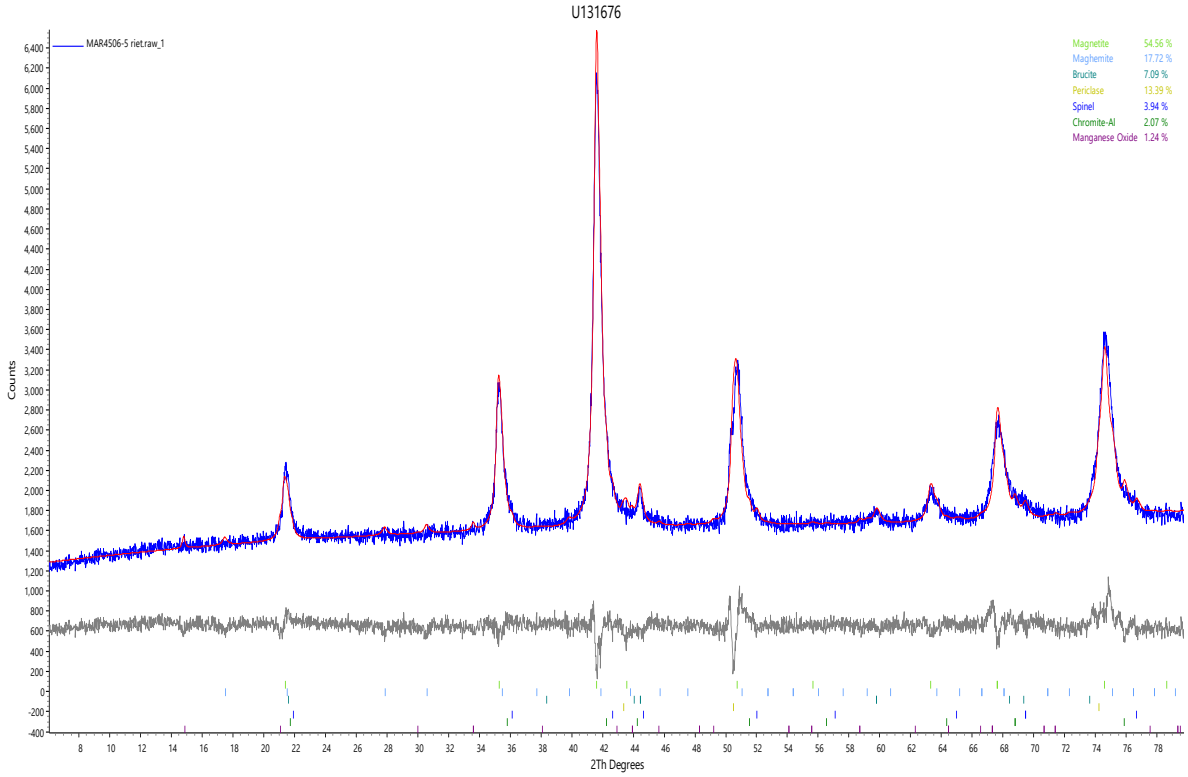
Annexe 7 - U131674 – PH3 (Coupled TwoTheta/Theta)



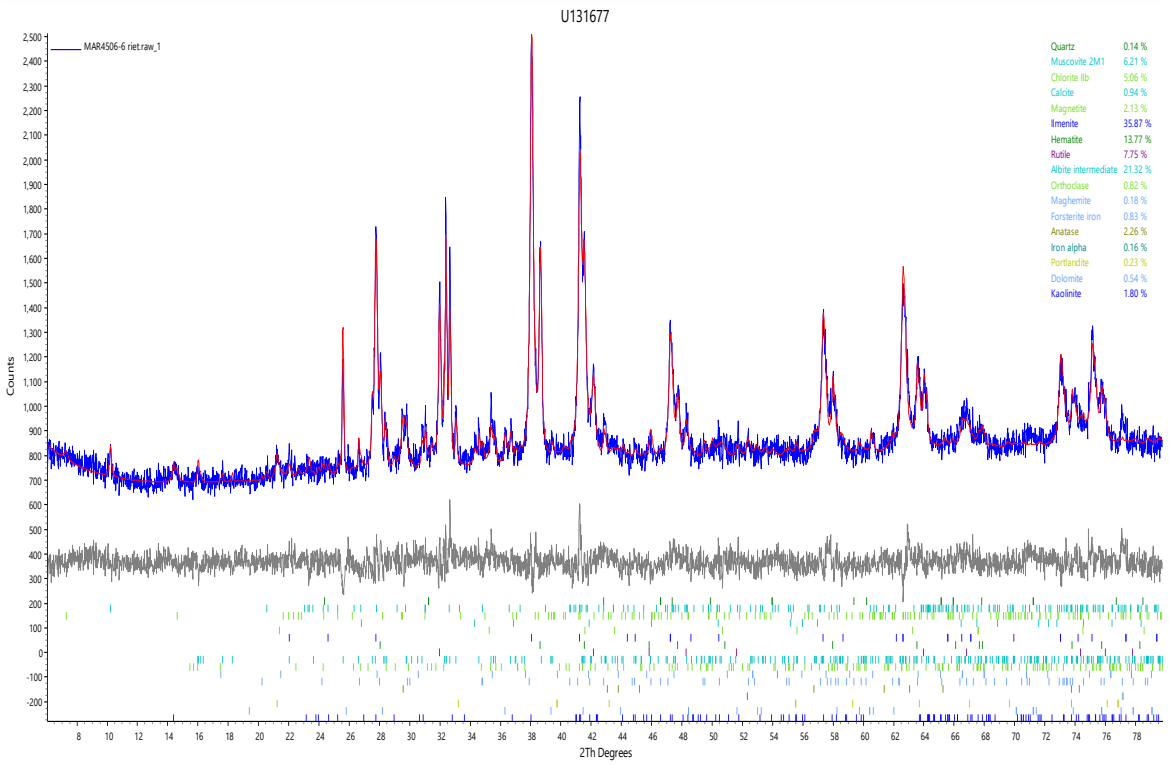
Annexe 8 - U131675 – Pkiln (Coupled TwoTheta/Theta)



Annexe 9 - U131676 – Oxydes UGS (Coupled TwoTheta/Theta)



Annexe 10 - U131677 – UAE (Coupled TwoTheta/Theta)



ANNEXE B Résultats des extractions TCLP et SPLP et Whole Rock

Annexe B – 1 Résultats des extractions TCLP

	Blanc	PH1	PH1 dupli	PH1 tripli	PH2	PH2 dupli	PH3	PH3 dupli	Pkiln	Pkiln dupli	Oxydes UGS	Oxydes UGS dupli	UAE	UAE dupli	Limite de « lixiviable »	Limite de « risque élevée » D019
pH initial		4,97	4,97	4,97	4,97	4,97	4,97	4,97	4,97	4,97	4,97	4,97	4,97	4,97		
pH final		7,66	7,91	7,33	5,43	5,55	5,46	5,84	5,22	5,28	9,99	9,91	5,16	5,17		
Al (mg/L)	0,074	-0,006	0,007	0,570	0,645	0,00	0,331	0,174	3,952	2,962	0,00	0,00	6,326	6,429	0,750	5,0
As (mg/L)	0,086	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	0,34	
Ba (mg/L)	0,004	0,042	0,043	0,417	0,380	0,000	0,098	0,085	0,111	0,112	0,134	0,148	2,503	2,509	5,3	100
Be (mg/L)	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001		
Bi (mg/L)	<0,02	0,05	0,039	<0,02	0,058	<0,02	0,028	0,047	<0,02	0,076	0,047	0,076	<0,02	<0,02		
Ca (mg/L)	0,638	211,500	224,60	189,40	173,8	24,460	218,8	217,5	143	139,1	366,60	391,900	1616	1625		
Cd (mg/L)	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,010	0,009	<0,003	<0,003	0,069	0,068	0,0021	0,5
Co (mg/L)	<0,004	<0,004	<0,004	0,205	0,189	<0,004	0,240	0,174	0,829	0,788	<0,004	<0,004	2,178	2,249	0,5	
Cr (mg/L)	0,011	0,010	0,012	<0,003	<0,003	0,005	<0,003	<0,003	0,014	0,012	0,549	0,563	0,027	0,025	0,016	5,0
Cu (mg/L)	0,034	<0,003	0,011	0,271	0,274	<0,003	0,144	0,083	3,292	2,724	<0,003	<0,003	1,483	1,520	0,0073	
Fe (mg/L)	0,447	<0,003	<0,003	1,028	1,161	<0,003	0,661	0,200	6,239	3,298	<0,003	<0,003	54,140	52,540		
Li (mg/L)	0	0,023	0,054	0,007	0,009	-0,006	0,014	0,012	0,046	0,044	0,547	0,570	0,112	0,112		
Mg (mg/L)	0,33	324,400	335,70	30,720	29,11	34,750	89,44	86,96	25,71	24,26	244,70	363,500	153,90	153,50		
Mn (mg/L)	<0,002	0,038	0,032	1,441	1,371	<0,002	4,288	3,969	0,976	0,950	<0,002	<0,002	18,3	18,3		

Annexe B – 1 Résultats des extractions TCLP (Suite)

	Blanc	PH1	PH1 dupli	PH1 tripli	PH2	PH2 dupli	PH3	PH3 dupli	Pkiln	Pkiln dupli	Oxydes UGS	Oxydes UGS dupli	UAE	UAE dupli	Limite de « lixiviable »	Limite de « risque élevée » D019
Mo (mg/L)	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	2,0	
Na (mg/L)	>10000	1700	1767	1804	1688	222,9	1739,	1880	1781	1845	1866	1823	**> 10 000**	**> 10 000**		
Ni (mg/L)	<0,004	0,022	0,016	1,034	0,961	<0,004	1,416	1,216	1,740	1,631	<0,004	<0,004	6,566	6,648	0,26	
Pb (mg/L)	<0,02	<0,02	<0,02	0,024	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	0,01	<0,02	<0,02	2,671	2,712	0,034	5
S (mg/L)	1,102	12,830	13,910	10,900	9,408	1,368	28,81	28,55	100,1	94,77	4,349	4,567	169,7	169,9		
Se (mg/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,02	1
Si (mg/L)	0,117	5,195	5,212	7,278	6,862	0,504	11,20	10,35	2,598	2,383	0,305	0,322	70,640	71,190		
Sr (mg/L)	0,069	1,263	1,324	1,510	1,404	0,149	0,919	0,908	1,910	1,814	4,718	5,001	7,920	7,935		
Te (mg/L)	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,079	0,080		
Ti (mg/L)	0,015	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,004	0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,002		
U (mg/L)	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,061	<0,02	<0,02	0,260	<0,02	<0,02	0,206	0,140		2
V (mg/L)	0	0,788	0,740	-0,001	-0,013	0,099	-0,011	-0,006	-0,010	-0,003	41,240	45,540	0,299	0,297		
Zn (mg/L)	0,062	<0,005	<0,005	7,427	7,158	<0,005	4,237	2,960	0,456	0,426	<0,005	<0,005	278,80	281,10	0,067	

Annexe B – 2 Résultats des extractions SPLP

	Blanc	PH1	PH1 dupli	PH1 tripli	PH2	PH2 dupli	PH3	PH3 dupli	Pkiln	Pkiln dupli	Oxydes UGS	Oxydes UGS dupli	UAE	UAE dupli
pH initial	4,19	4,19	4,19	4,19	4,19	4,19	4,19	4,19	4,19	4,19	4,19	4,19	4,19	4,19
pH final	4,57	9,49	9,49	9,48	8,83	8,81	8,88	8,81	6,33	6,3	10,38	10,4	9,01	9,03
Al (mg/L)	0,016	-0,001	0,000	0,000	0,185	0,196	0,033	0,035	0,092	0,089	-0,001	-0,001	0,122	0,121
As (mg/L)	<0,06	-0,002	-0,001	-0,001	-0,001	0,000	0,001	0,002	-0,001	-0,002	-0,002	-0,002	0,003	0,002
B (mg/L)	0,00	0,005	0,004	0,004	0,002	0,002	0,083	0,081	0,019	0,018	0,00	0,00	0,015	0,013
Ba (mg/L)	0,00	0,000	0,000	0,000	0,002	0,003	0,000	0,000	0,043	0,042	0,064	0,078	0,001	0,001
Bi (mg/L)	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Ca (mg/L)	0,06	3,418	3,801	3,964	11,35	12,16	11,760	12,430	100,4	99,04	222,400	237,700	8,567	8,480
Cd (mg/L)	<0,003	0,000	0,000	0,000	-0,001	0,000	-0,001	0,000	0,007	0,007	0,000	0,000	-0,001	-0,002
Co (mg/L)	<0,004	0,000	0,000	0,000	-0,001	0,000	0,001	0,001	0,596	0,584	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr (mg/L)	<0,003	0,002	0,002	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,411	0,445	0,000	0,000
Cu (mg/L)	<0,003	0,000	0,001	0,002	0,003	0,002	0,007	0,008	0,053	0,049	-0,001	-0,002	0,007	0,007
Fe (mg/L)	0,02	-0,027	-0,027	-0,019	-0,026	-0,024	-0,026	0,056	0,124	-0,024	-0,015	-0,010	0,006	0,006
K (mg/L)	0,025	4,869	4,962	4,822	7,082	7,879	20,830	23,120	3,067	2,967	10,280	11,430	8,253	8,120
Mg(mg/L)	0,00	36,37	36,04	35,24	2,434	2,653	5,686	6,142	21,90	21,49	12,170	14,340	1,682	1,664
Mn(mg/L)	<0,002	-0,001	-0,001	-0,001	0,000	0,000	0,001	0,002	0,736	0,719	-0,001	-0,001	0,000	0,000
Mo(mg/L)	<0,009	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,027	0,027	0,001	0,001	0,001	0,000	0,007	0,006
Na (mg/L)	0,076	2,789	2,843	2,781	12,30	13,57	32,090	35,570	5,523	5,411	53,750	58,170	20,52	20,28
Ni (mg/L)	<0,004	-0,001	-0,001	-0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	1,211	1,187	-0,001	-0,001	0,000	0,000
Pb (mg/L)	<0,02	0,001	-0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,009	0,001	-0,001	-0,001	0,004	0,005
S (mg/L)	0,455	12,06	12,28	11,84	14,50	12,53	35,260	50,060	125,6	128,9	5,113	3,868	18,61	26,20

Annexe B – 2 Résultats des extractions SPLP (Suite)

	Blanc	PH1	PH1 dupli	PH1 tripli	PH2	PH2 dupli	PH3	PH3 dupli	Pkiln	Pkiln dupli	Oxydes UGS	Oxydes UGS dupli	UAE	UAE dupli
Se (mg/L)	<0,1	0,008	0,010	0,012	0,007	0,006	0,005	0,006	0,021	0,023	0,000	0,000	0,009	0,012
Si (mg/L)	0,00	1,087	1,105	1,087	0,624	0,627	1,025	1,030	1,916	1,895	0,075	0,092	0,853	0,855
Sr (mg/L)	0,005	0,019	0,020	0,019	0,121	0,132	0,042	0,046	1,441	1,421	3,120	3,420	0,063	0,062
Te (mg/L)	0,001	-0,003	-0,001	-0,003	-0,001	0,002	-0,003	-0,001	0,001	0,002	0,010	0,014	0,002	0,004
Ti (mg/L)	<0,002	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,006
U (mg/L)	0,00	0,008	-0,003	0,012	0,023	-0,001	0,016	0,000	-0,013	0,003	-0,006	-0,005	0,015	0,010
V (mg/L)	0,00	0,484	0,472	0,485	0,006	0,006	0,021	0,022	0,045	0,044	8,926	10,690	0,002	0,002
Zn (mg/L)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Annexe B – 3 Résultats de la PES initiale

Échantillon	Fraction	Al (µg/g)	Ba (µg/g)	Ca (µg/g)	Co (µg/g)	Cr (µg/g)	Cu (µg/g)	Fe (µg/g)	Mn (µg/g)	Ni (µg/g)	Pb (µg/g)	S (µg/g)	Ti (µg/g)	V (µg/g)	Zn (µg/g)
PH1	F1	0,0	0,7	1072,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	1,9	0,0	1874,9	0,0	287,8	0,0
	F2	310,1	10,7	3758,4	4,9	5,7	34,5	526,1	67,4	39,7	0,7	247,5	1,8	33,9	140,1
	F3	1816,2	21,2	499,5	26,5	17,0	55,1	16912,8	210,9	145,7	60,0	48,8	4,5	977,8	482,6
	F4	11435,0	30,5	1492,0	38,5	510,5	160,2	60970,0	2098,5	65,5	88,3	1337,0	4501,5	892,6	94,3
	Total (%)	35,7	48,6	52,5	58,2	35,5	83,3	29,0	46,6	74,4	99,3	-	3,5	-	-
PH2	F1	0,7	1,2	824,2	0,1	0,0	0,7	0,0	2,3	4,9	0,1	1831,2	0,1	278,9	0,7
	F2	227,9	11,2	2582,4	4,8	1,3	33,7	776,2	24,3	32,8	13,3	132,3	0,4	5,0	247,7
	F3	2364,5	36,7	526,0	22,0	15,2	8,7	23968,8	63,1	137,9	103,7	59,2	0,6	7,5	371,5
	F4	6778,0	43,3	1602,0	65,4	76,3	328,4	22600,0	208,4	171,7	51,6	2499,0	4121,0	114,4	94,2
	Total (%)	24,7	54,4	36,9	57,7	13,1	77,4	19,7	15,7	68,1	-	-	2,4	-	99,2
PH3	F1	0,2	0,2	943,4	0,0	0,0	1,4	0,0	5,7	3,6	0,1	2152,1	0,1	260,9	0,1
	F2	191,8	6,2	2760,0	6,7	2,1	36,0	941,8	70,8	44,4	1,9	137,8	0,2	3,1	224,1
	F3	1731,2	11,2	452,9	26,9	13,8	10,2	17895,6	113,0	164,3	64,9	81,8	3,1	122,2	526,0
	F4	5307,0	35,4	1474,0	50,3	95,7	268,5	24810,0	322,3	94,0	113,8	1880,0	4710,0	184,7	159,4
	Total (%)	21,9	37,8	40,2	52,5	15,1	73,5	18,2	21,3	69,6	90,4	-	2,8	-	94,7
Pkiln	F1	8,6	2,9	1737,6	10,1	0,0	41,3	44,7	11,6	30,6	0,5	3696,0	0,0	286,4	5,3
	F2	100,3	11,9	475,1	0,7	0,9	40,0	426,6	1,7	7,4	1,5	107,7	0,6	0,2	6,5
	F3	1777,5	6,8	427,3	11,0	11,4	10,2	5839,2	9,6	77,4	4,3	94,8	1,4	17,5	32,3
	F4	5567,5	16,3	1770,5	93,5	32,8	349,7	18215,0	17,6	253,3	2,6	2428,5	1249,3	46,8	23,0
	Total (%)	23,3	29,1	31,5	54,9	8,0	80,2	8,2	4,8	65,8	81,0	-	0,8	-	47,9
Oxydes UGS	F1	0,1	11,8	5487,6	0,0	7,3	0,0	0,1	0,0	0,5	0,1	1691,8	0,0	507,0	0,0
	F2	47,4	13,4	2120,4	0,1	4,1	0,1	1,6	0,4	7,9	0,4	49,0	0,1	736,6	0,0
	F3	1476,9	14,0	399,8	24,9	16,7	5,6	40392,0	74,7	123,3	273,8	38,4	10,0	35,9	682,6
	F4	7863,5	43,7	2174,0	67,3	59,2	401,2	20020,0	201,2	147,9	144,0	2881,0	5738,5	103,6	195,2
	Total (%)	85,3	83,7	-	-	1,8	-	18,9	2,5	-	-	-	-	-	-
UAE	F1	0,5	1,0	867,6	0,1	0,0	0,2	0,0	4,5	4,0	0,0	1917,7	0,1	291,2	2,4
	F2	170,7	7,9	2578,8	5,5	2,2	4,0	1983,1	34,1	27,6	85,8	89,6	0,2	1,1	692,3
	F3	1628,3	74,6	743,6	1,5	96,1	6,1	2787,5	806,8	11,0	0,2	10,9	3,0	2046,1	24,6
	F4	29975,0	4,0	546,9	5,7	1967,5	3,9	100000,0	4989,0	10,4	1,9	31,8	1921,5	3940,5	12,5
	Total (%)	90,8	54,7	33,8	8,6		2,5	43,7		13,5	14,7	70,7	1,1		38,5

Annexe B – 3 Résultats de la PES finale

Échantillon	Fraction	Al (µg/g)	Ba (µg/g)	Ca (µg/g)	Co (µg/g)	Cr (µg/g)	Cu (µg/g)	Fe (µg/g)	Mg (µg/g)	Mn (µg/g)	Ni (µg/g)	Pb (µg/g)	S (µg/g)	Si (µg/g)	Ti (µg/g)	V (µg/g)	Zn (µg/g)
PH1	F1	0,1	0,9	1180,9	0,0	0,1	0,0	0,4	>24000	0,1	0,1	0,0	137,4	32,2	0,0	319,8	0,0
	F2	482,6	11,2	4840,0	4,7	8,8	48,5	1240,2	12522,4	66,1	29,6	0,3	103,6	295,5	3,1	67,2	115,3
	F3	1715,5	23,5	556,0	23,0	21,2	67,0	15126,0	4581,6	360,6	119,0	25,2	35,5	1098,4	3,2	1376,6	328,2
	F4	>10000	23,6	1183,0	56,5	1031,2	170,0	>100000	35993,3	4388,0	78,1	83,3	1179,0	76,0	>50	1854,0	96,5
	Total (%)	>29,7	49,3	59,7	76,6	81,6	98,5	>43,1	-	75,2	81,0	90,7	-	60,1	>4,55	-	89,9
PH2	F1	0,6	0,5	997,0	0,2	0,0	0,3	0,0	>24000	1,7	1,6	0,0	242,2	9,7	0,0	324,1	0,1
	F2	164,3	5,8	6834,0	15,5	1,3	80,5	956,6	819,7	52,4	57,5	23,2	80,7	166,1	0,5	1,5	495,8
	F3	1695,4	14,2	921,1	29,6	16,6	37,4	34797,6	2397,2	79,9	157,4	282,3	46,1	1359,0	3,0	25,6	860,9
	F4	6407,0	41,7	1633,0	66,4	114,4	353,2	45595,0	9554,0	335,5	82,3	167,3	2262,5	94,3	>50	248,0	198,2
	Total (%)	27,6	41,5	57,7	85,9	23,2	98,2	40,7	-	21,3	90,5	-	-	27,2	>4,55	59,9	-
PH3	F1	0,3	0,2	1064,4	0,1	0,0	0,3	0,0	>24000	1,9	0,7	0,1	473,6	40,8	0,0	324,5	0,0
	F2	216,9	5,6	7869,6	10,8	2,0	92,0	1209,7	2158,4	93,4	57,3	1,8	105,9	201,6	0,4	3,6	190,6
	F3	2072,5	13,9	823,3	36,6	16,6	78,1	23958,0	3409,0	146,3	211,0	49,1	70,6	1533,2	2,3	217,1	584,1
	F4	7060,0	39,6	1605,0	86,9	220,3	299,9	53515,0	11235,0	592,4	114,4	116,0	1878,5	78,1	>50	451,1	143,8
	Total (%)	28,3	39,5	63,1	79,1	34,1	-	34,2	-	37,9	89,2	-	-	30,9	>4,5	76,6	-
Pkiln	F1	0,3	3,9	1703,8	1,0	0,0	4,2	0,1	>24000	0,6	8,1	0,0	1065,7	39,4	0,1	338,0	0,0
	F2	47,7	10,4	205,8	3,2	0,2	66,4	77,3	140,1	1,2	30,6	0,7	22,2	48,8	0,2	0,3	3,6
	F3	2555,5	8,2	604,1	36,1	16,1	104,5	8800,2	2967,8	14,1	282,8	6,6	97,6	1242,7	2,2	27,1	25,0
	F4	3848,5	30,2	1205,0	93,3	64,4	387,7	33165,0	4022,5	30,6	139,5	3,3	2232,0	51,1	3064,5	118,1	21,6
	Total (%)	19,6	37,6	26,6	58,0	23,1	97,0	14,0	-	5,9	83,8	81,9	-	19,7	2,0	44,0	23,9
Oxydes UGS	F1	0,1	9,1	778,1	0,0	0,4	0,0	0,0	>24000	0,0	0,1	0,1	24,0	15,5	0,0	339,7	0,0
	F2	143,1	8,7	2940,0	0,1	12,1	0,1	52,8		1,3	2,7	0,0	50,9	59,7	3,3	296,8	0,0
	F3	2159,3	79,3	835,0	2,9	123,7	9,3	4246,2	19918,8	1023,1	4,8	0,4	15,0	115,7	4,6	>3600	3,7
	F4	>10000	4,7	758,0	9,9	3281,5	4,9	>1000	93435,0	8527,5	17,2	3,4	33,9	107,6	3481,0	>10000	6,3
	Total (%)	>20,5	-	98,4	-	92,4	89,3	31,6	-	86,8	-	-	-	11,9	62,3	-	77,6
UAE	F1	0,9	1,6	1039,4	0,1	0,0	0,2	0,6	>24000	1,1	1,5	0,0	154,3	18,1	0,2	326,2	0,0
	F2	226,2	11,1	3446,4	13,1	1,1	100,2	810,1	1001,4	37,0	79,2	5,5	50,7	158,5	0,1	1,5	196,1
	F3	2178,7	18,7	577,4	27,6	14,6	65,6	24399,0	2640,6	68,2	178,3	75,9	41,1	1366,7	2,6	82,4	408,6
	F4	6916,5	42,3	1446,0	89,3	162,9	332,2	52660,0	9802,5	355,8	139,7	66,3	2299,0	71,9	>50	329,2	73,0
	Total (%)	26,6	46,1	40,7	76,5	51,0	-	35,4	-	25,7	86,7	98,5	-	64,6	>4,2	67,2	95,4

Annexe B – 3 Résultats de l'analyse Whole Rock des résidus finaux

Sample ID		Analysis Start Date	Analysis Start Time	Analysis Completed Date	Analysis Completed Time	U131672	U131673	U131674	U131675	U131676	U131677
Sample Date / Time											
Analysis	**Units**										
Sample Date & Time						NA	NA	NA	NA	NA	NA
SiO_2	%	26-févr-25	12:25	06-mars-25	06:56	9,76	16,6	15,0	12,5	0,62	15,4
Al_2O_3	%	26-févr-25	12:25	06-mars-25	06:56	8,25	6,58	7,23	6,97	11,4	7,66
Fe_2O_3	%	26-févr-25	12:25	06-mars-25	06:56	41,0	32,1	35,0	44,9	47,4	34,5
MgO	%	26-févr-25	12:25	06-mars-25	06:56	11,0	4,61	5,11	3,40	29,7	4,60
CaO	%	26-févr-25	12:25	06-mars-25	06:56	2,02	2,46	2,82	2,04	0,87	2,44
Na_2O	%	26-févr-25	12:25	06-mars-25	06:56	0,69	1,00	1,00	0,93	0,03	1,09
K_2O	%	26-févr-25	12:25	06-mars-25	06:56	0,27	0,58	0,43	0,31	< 0.01	0,47
TiO_2	%	26-févr-25	12:25	06-mars-25	06:56	22,0	33,4	30,0	27,9	0,89	31,7
P_2O_5	%	26-févr-25	12:25	06-mars-25	06:56	0,12	0,19	0,16	0,13	< 0.01	0,14
MnO	%	26-févr-25	12:25	06-mars-25	06:56	0,89	0,32	0,29	0,12	1,47	0,26
Cr_2O_3	%	26-févr-25	12:25	06-mars-25	06:56	0,27	0,09	0,12	0,09	0,73	0,10
V_2O_5	%	26-févr-25	12:25	06-mars-25	06:56	0,71	0,26	0,31	0,26	1,94	0,29
LOI	%	26-févr-25	12:25	06-mars-25	06:56	2,87	1,17	2,06	0,10	4,93	0,73
Sum	%	26-févr-25	12:25	06-mars-25	06:56	99,8	99,3	99,5	99,6	99,9	99,5