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 la personne autrice 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'autrice ou l'auteur conserve néanmoins ses droits de propriété intellectuelle, dont son droit d'auteur, sur cette œuvre.

Warning

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

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Impact de la carbonatation accélérée des résidus miniers issus de roches ultramafiques sur leurs propriétés mécaniques

MAMADOU BASSIROU THIAM

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 2026

© Mamadou Bassirou THIAM, 2026.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Ce mémoire intitulé :

Impact de la carbonatation accélérée des résidus miniers issus de roches ultramafiques sur leurs propriétés mécaniques

présenté par **Mamadou Bassirou THIAM**

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

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

Marc LEGAULT, président
Mamert MBONIMPA, membre et directeur de recherche
Tikou BELEM, membre et codirecteur de recherche
Benoît PLANTE, membre et codirecteur de recherche
Ramanambelina Faneva Manambina RARISON, membre externe

DÉDICACE

À la mémoire de ma chère grand-mère Khardiata Sall,

Qui nous a quittés au cours de ce parcours, mais dont l'amour, la tendresse, les prières et les bénédictions continuent de m'accompagner chaque jour. J'aurais tant souhaité que tu sois présente pour partager ce moment d'accomplissement. Ce travail t'est dédié avec une profonde gratitude et une affection éternelle.

À ma famille,

Pour son amour inconditionnel, son soutien indéfectible, ses encouragements et les sacrifices consentis tout au long de ce parcours.

À ma douce moitié Aminata,

Et à ma fille Hawa,

Pour leur patience, leur compréhension, leur amour et la force qu'elles m'ont apportés dans les moments les plus exigeants.

À mes amis,

Pour leur présence, leurs conseils, leur soutien et tous les moments de partage qui ont contribué à rendre ce parcours plus enrichissant.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à adresser mes plus sincères remerciements à mon directeur de recherche, le Professeur Mamert MBONIMPA, pour la confiance qu'il m'a accordée en me confiant ce projet de recherche. Je lui suis profondément reconnaissant pour son encadrement, sa disponibilité, ses précieux conseils, sa rigueur scientifique ainsi que pour le soutien financier qui a permis la réalisation de ces travaux.

J'exprime également toute ma reconnaissance à mes co-directeurs, les Professeurs Tikou BELEM et Benoit PLANTE, pour leurs conseils avisés, leur disponibilité, leurs encouragements et leur collaboration tout au long de ce projet. Leurs remarques pertinentes et leur expertise ont grandement contribué à l'amélioration de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à toute l'équipe de l'URSTM, et plus particulièrement à sa directrice, Mme Akué Sylvette AWOH, pour son soutien, sa disponibilité et ses conseils.

Je souhaite adresser une reconnaissance particulière à Joël BEAUREDARD, Raphaël CHARTIER; Jean Christophe TURCOTTE, Cathy CHOUINARD et Hadj Ghani MENASRIA pour leur précieuse assistance lors des travaux de laboratoire. Leur disponibilité, leur professionnalisme et leur aide technique ont été d'une grande valeur tout au long des campagnes expérimentales.

Je remercie également mes collèges de travail dans le cadre de ce projet de recherche, Amani MABROUK et Emmanuel Kazadi CIMANGA pour leur étroite collaboration et leur solidarité.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à mon cousin, Ibrahima Hane, pour son soutien indéfectible et pour toute l'aide qu'il m'a apportée dans les démarches ayant rendu possible mon arrivée au Canada. Son accompagnement a marqué le point de départ de cette belle aventure académique.

Mes sincères remerciements vont également à l'endroit de Mohamadou Alpha Guèye, et à son épouse, pour leur accueil chaleureux, leur générosité, leur disponibilité et leur soutien. Leur bienveillance m'a permis de m'intégrer dans les meilleures conditions dès mon arrivée au Canada.

À toutes celles et à tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué à la réalisation de ce mémoire et que je n'ai pu citer nommément, je tiens à adresser mes plus sincères remerciements.

RÉSUMÉ

La carbonatation minérale accélérée des résidus miniers issus de roches ultramafiques, appelés pour la suite résidus miniers ultramafiques, constitue une technologie prometteuse permettant de combiner la séquestration permanente du dioxyde de carbone (CO_2) et l'amélioration des propriétés mécaniques de ces matériaux. Dans le contexte du projet Dumont Nickel, où les résidus miniers sont envisagés comme matériau devant participer dans la construction des digues de retenue, cette étude vise à évaluer l'impact de ce procédé sur leur résistance mécanique.

Les travaux ont d'abord porté sur la caractérisation physique, chimique et minéralogique des résidus. Les analyses ont révélé une densité relative des grains de 2,63, une surface spécifique d'environ 10290 m^2/kg ainsi que la présence de minéraux magnésiens réactifs, notamment la brucite (≈ 4,5% en poids), principal minéral responsable du potentiel de séquestration du CO_2. Un protocole expérimental de carbonatation accélérée a ensuite été développé afin de produire des éprouvettes homogènes destinées aux essais de compression simple (UCS) et de cisaillement direct. Les résidus, préparés à différent degré de saturation initial, soit environ 50%, 65% et 80%, ont été soumis à des injections séquentielles de CO_2 pur (100%), à raison de 3 minutes par injection, 3 fois par jour, pendant des durées de 3, 6 et 9 jours. Une prolongation jusqu'à 18 jours a également été réalisée pour les éprouvettes destinées aux essais UCS.

Les résultats montrent que la carbonatation accélérée améliore significativement les propriétés mécaniques des résidus ultramafiques. Les résistances les plus élevées en UCS et au cisaillement direct ont été obtenues pour les éprouvettes présentant un degré de saturation initial de 50%, mettant ainsi en évidence le rôle déterminant de l'état hydrique sur l'efficacité des réactions de carbonatation. Les gains de masse mesurés après carbonatation présentent une bonne corrélation avec les gains de carbone déterminés par analyse soufre carbone, confirmant que l'augmentation de la masse résulte en partie de la fixation du CO_2 sous forme de carbonate. La formation de ces carbonates induit un phénomène de cimentation qui renforce les liaisons entre les particules, augmente la cohésion du matériau et augmente sa résistance mécanique. Les observations macroscopiques ont également mis en évidence la formation d'un front de carbonatation progressant de la périphérie vers le cœur des éprouvettes au cours du temps d'injection.

Cette carbonatation offre ainsi des perspectives intéressantes pour la valorisation des résidus miniers ultramafiques dans la construction d'ouvrages de stockage des résidus plus stables, tout en contribuant à la réduction de l'empreinte carbone de l'industrie minière.

ABSTRACT

Accelerated mineral carbonation of ultramafic mine tailings is a promising technology that combines the permanent sequestration of carbon dioxide (CO_2) with the improvement of the mechanical properties of these materials. In the context of the Dumont Nickel Project, where mine tailings are being considered as construction materials for tailings storage facility embankments, this study aims to evaluate the effect of accelerated mineral carbonation on their mechanical strength.

The study first focused on the physical, chemical, and mineralogical characterization of the tailings. The analyses revealed a specific gravity of 2,63, a specific surface area of approximately 1029 m^2/kg, and the presence of reactive magnesium-bearing minerals, particularly brucite (≈ 3.2 wt%), which is the main mineral responsible for the CO_2 sequestration potential. An experimental accelerated carbonation protocol was then developed to produce homogeneous specimens for unconfined compressive strength (UCS) and direct shear tests. The tailings were prepared at different initial degrees of saturation, approximately 50%, 65%, and 80%, and subjected to sequential injections of pure CO_2 (100%), with three-minute injections performed three times per day over periods of 3, 6, and 9 days. An extended carbonation period of up to 18 days was also investigated for specimens subjected to UCS testing.

The results demonstrate that accelerated carbonation significantly improves the mechanical properties of the ultramafic tailings. The highest UCS and direct shear strengths were obtained for specimens prepared at an initial degree of saturation of 50%, highlighting the critical role of moisture conditions in controlling carbonation efficiency. The measured mass gains after carbonation showed a strong correlation with the carbon gains determined by sulfur-carbon analyses, confirming that the increase in mass results, in part, from the sequestration of CO_2 as stable carbonate minerals. The precipitation of these carbonates induced a cementation mechanism that strengthened the bonds between particles, increased the material cohesion, and enhanced its mechanical strength. Macroscopic observations also revealed the progressive development of a carbonation front advancing from the outer surface toward the core of the specimens as the carbonation period increased.

Overall, this technology offers promising opportunities for the valorization of ultramafic mine tailings as construction materials for more stable tailings containment structures while contributing to the reduction of the mining industry's carbon footprint.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE I

REMERCIEMENTS II

RÉSUMÉ III

ABSTRACT V

LISTE DES TABLEAUX X

LISTE DES FIGURES XI

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XVI

LISTE DES ANNEXES XX

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

1.1 Contexte 1

1.2 Problématique 2

1.3 Objectifs du mémoire et hypothèses 3

1.4 Structure du mémoire 4

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE 5

2.1 Résidus miniers ultramafiques 5

2.2 Carbonatation minérale passive 7

2.2.1 Taux de carbonatation passive 7

2.2.2 Processus chimiques impliqués 9

2.2.3 Avantages de la carbonatation minérale 11

2.3 Carbonatation minérale active ou accélérée 13

2.3.1 Types de carbonatation active 13

2.3.2 Carbonatation directe 14

2.3.3 Carbonatation indirecte 18

2.4 Paramètres influençant la carbonatation minérale 23
2.4.1 Degré de saturation en eau 23
2.4.2 Concentration en CO_2 et pression partielle du CO_2 28
2.4.3 Minéralogie des résidus 30
2.4.4 Taille des particules 33
2.4.5 Perméabilité des résidus 36
2.4.6 Passivation des résidus 38
2.5 Stratégies de carbonatation minérale accélérée 39
2.5.1 Généralités 39
2.5.2 Méthode par injection directe de CO_2 41
2.5.3 Méthode par bioprécipitation via des micro-organismes 44
2.6 Impact de la carbonatation sur la compression uniaxiale (UCS) 47
2.7 Récapitulatif et besoins en recherche 52
CHAPITRE 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES 54
3.1 Matériaux utilisés 54
3.2 Homogénéisation et caractérisation initiale des résidus 54
3.2.1 Caractérisation physique 56
3.2.2 Caractérisation chimique 59
3.2.3 Caractérisation minéralogique 62
3.3 Protocoles des essais mécaniques 65
3.3.1 Préparation et mise en place des échantillons 69
3.3.2 Essais de carbonatation accélérée 71
3.3.3 Essais de cisaillement direct 74
3.3.4 Essais de compression uniaxiale (UCS) 76

CHAPITRE 4 RÉSULTATS 78

4.1 Essais de compression uniaxiale simple UCS 78

4.1.1 Effets de la durée de carbonatation sur la résistance UCS des échantillons carbonatés pour différents degrés de saturation 78

4.1.2 Variation de la teneur en eau avant et après carbonatation pour différentes durées de carbonatation 80

4.1.3 Évolution du gain de masse après carbonatation 81

4.2 Essais de cisaillement direct 83

4.2.1 Effet de la durée de carbonatation sur la résistance au cisaillement des échantillons carbonatés 83

4.2.2 Variation de la teneur en eau avant et après carbonatation 86

4.2.3 Influence de la durée de carbonatation sur les paramètres de cisaillement pour différents degrés de saturation initiaux 87

4.2.4 Évolution du gain de masse après carbonatation 88

CHAPITRE 5 DISCUSSION DES RÉSULTATS 90

5.1 Influence du degré de saturation initial et de la durée carbonatation sur l'efficacité de la carbonatation et les propriétés mécaniques 90

5.2 Corrélation entre le gain de masse et la séquestration du carbone 91

5.3 Effet de la poursuite des injections de CO_2 de 9 à 18 jours 94

5.4 Difficultés rencontrées 96

CHAPITRE 6 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS 100

6.1 Conclusions générales 100

6.2 Recommandations 102

RÉFÉRENCES 103

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Température de réaction maximale admissible à la pression partielle correspondante pour un certain nombre de minéraux (Lackner et al., 1995). 16

Tableau 2.2 Mélanges utilisés pour la préparation des cylindres dans les expériences portant sur la teneur en brucite, le degré de saturation, la taille des grains et la durée d'exposition (Power et al., 2021). 50

Tableau 3.1 Densité relative des grains 58

Tableau 3.2 Surface spécifique des échantillons de résidus 59

Tableau 3.3 Concentration des éléments en ppm 61

Tableau 3.4 Résultats de la caractérisation chimique des résidus par XRF 62

Tableau 3.5 Résultats de la caractérisation minéralogique des échantillons de résidus par DRX 63

Tableau 3.6 Résultats de la caractérisation minéralogique des échantillons par Qemscan 64

Tableau 3.7 Plan expérimental de mise en place et de suivi de l'évolution des paramètres des éprouvettes de cisaillement avant et après carbonatation. 73

Tableau 3.8 Plan expérimental de mise en place et de suivi de l'évolution des paramètres des éprouvettes UCS avant et après carbonatation. 73

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Taux de carbonatation passive et composition des principales phases minérales présentes en quantités supérieures à 10 % de poids pour les principaux résidus de mines ultramafiques (tirée de (Khalidy & Santos, 2021)). 8

Figure 2.2 Voies de processus de la technologie de carbonatation minérale (MCT), tiré de Olajire et al. (2013). 13

Figure 2.3 Temps de réaction de la carbonatation direct gaz-solide (contrôle cinétique) obtenu dans diverses conditions de carbonatation de particules de 75 à 125 μm effectué à l'université de technologie d'Helsinki, en Finlande (Zevenhoven et al. 2006). 20

Figure 2.4 Deux voies alternatives pour la carbonatation indirecte gaz-solide de la serpentine : via MgO ou via $Mg(OH)_2$ (tiré de Zevenhoven et al., 2008). 20

Figure 2.5 Illustrations schématiques d'un processus de production de $CaCO_3$ à partir de ciment usagé utilisant du CO_2 sous pression (Katsuyama et al.2005). 21

Figure 2.6 Diagramme représentant le pH-swing (Sipilä et al., 2008)..... 23

Figure 2.7 Variation des flux de CO_2 entrant à la surface des stériles avec les deux méthodes en fonction du degré de saturation (S_r) (Awoh et al., 2013). 24

Figure 2.8 Processus de minéralisation du CO_2 en carbonatation directe (Li et al., 2022)..... 25

Figure 2.9 Relation entre le volume total de dioxyde de carbone absorbé par des résidus miniers de chrysotile et la saturation en eau (S_r) après une expérience d'une journée dans des environnements pauvre et riche en CO_2 (tiré de Assima et al., 2013). 26

Figure 2.10 Effet de la pression partielle sur la dissolution de la serpentine traitée thermiquement. Concentration mesurée après 15 min de réaction à température ambiante et différentes pressions partielles (Pasquier et al., 2014). 29

Figure 2.11 Volumes de CO_2 absorbé par rapport au pourcentage volumique de CO_2 (y_{C02}) (Assima et al., 2013)..... 30

Figure 2.12 Vitesse de réaction en fonction de la fraction de magnésium ayant réagi dans les quatre minéraux (brucite, olivine, hydrotalcite et serpentine) dans des conditions ambiantes (tiré de Lu et al., 2020). 32

Figure 2.13 Concentration finale (% en poids) de brucite des résidus par rapport à leur concentration initiale (%) après exposition à un environnement de 10 % de CO_2 pendant trois semaines (tiré de Vanderzee et al., 2018)..... 32

Figure 2.14 Évolutions instantanées des fractions molaires de CO_2 dans le réservoir de gaz et le compartiment de diffusion lors de la carbonatation des échantillons broyés de dunite (a1), de péridotite (b1), de gabbro (c1) et de volcanique (d1) (Zarandi et al., 2017). 34

Figure 2.15 Réactivité minérale Rx (wt% or pct) en fonction de l'énergie de broyage (tiré de O'Connor et al., 2005)..... 36

Figure 2.16 Taux de carbonatation de la brucite en fonction de la conductivité hydraulique saturée (tiré de Wilson et al. 2014). 37

Figure 2.17 Image en coupe transversale MET (microscopie électronique en transmission) de la fine couche de réaction amorphe qui s'est formée sur le substrat monocristallin d'olivine (tiré de Béarat et al. 2006)..... 38

Figure 2.18 Diagramme conceptuel illustrant les trois processus fondamentaux susceptibles de limiter la vitesse de minéralisation du carbone dans un parc à résidus (tiré de Power et al. 2014)..... 41

Figure 2.19 Schéma d'un parc à résidus miniers illustrant une stratégie abiotique de séquestration du carbone par injection de CO_2 (modifié d'après Power et al. 2013)..... 42

Figure 2.20 Schéma d'un parc à résidus miniers illustrant l'utilisation de la biolixiviation et de la précipitation microbienne du carbonate comme stratégie de minéralisation du carbone (modifié d'après Power et al. 2013). 45

Figure 2.21 Résistances à la compression des éprouvettes de résidus en fonction de la porosité totale (connectée et isolée) après une exposition à un environnement contenant 10 % de CO_2 pendant trois semaines; la taille du cercle représente la teneur initiale en brucite (Vanderzee et al., 2018). 48

Figure 2.22 Résistances à la compression simple (UCS) des cylindres. (a) Évolution de l'UCS et de la teneur totale en carbone inorganique (CIT) des cylindres. (b) Résistances moyennes (n = 3) des cylindres avec des variations de la teneur en brucite, du degré de saturation et de la taille des grains de serpentinite (Power et al., 2021)..... 51

Figure 3.1 Étapes de préparation des résidus pour la caractérisation initiale : a) sélection aléatoire des chaudières, b) homogénéisation des résidus frais, c) échantillonnage, d) étuvage, e) pesage, f) pulvérisation des résidus destinés aux analyses chimiques et minéralogiques, g) désagglomération et homogénéisation par quartage, h) conditionnement dans des sacs en plastique identifiés..... 55

Figure 3.2 Étapes de la caractérisation initiale des résidus Dumont. 56

Figure 3.3 Courbes granulométriques des échantillons de résidus secs (à gauche) et humides (à droite). 57

Figure 3.4 Images en électrons rétrodiffusés (BSE) des échantillons par Qemscan..... 65

Figure 3.5 Schéma du dispositif de carbonatation par injection du CO_2 66

Figure 3.6 Schéma du moule-réacteur UCS : 1-demi-moule longitudinal ; 2- Vis de serrage ; 3-boulon de serrage ; 4- Creux cylindrique formé par l'assemblage des deux demi-moules (dessiné par Mario Cliche, ing.). 67

Figure 3.7 Schémas du dispositif complet du boitier de cisaillement direct: a) moule-réacteur de cisaillement en aluminium : 1-demi-moule supérieur, 2-demi-moule inférieur ; b) bloc de cisaillement en téflon: b1-piston de compression, b2-demi-bloc supérieur, b3-demi-bloc inférieur ; c) disposition du moule-réacteur dans le boitier de cisaillement ; d) confinement du moule dans le bloc ; e) boitier de cisaillement (dessiné par Mario Cliche, ing.). 68

Figure 3.8 Étapes suivies pour la réalisation de la carbonatation et des essais mécaniques des échantillons..... 70

Figure 3.9 Appareil de cisaillement direct RDS-200 de GCTS (modifiée, Koupouli et al., 2015). 74

Figure 3.10 Presse mécanique utilisée pour les essais de résistances à la compression uniaxiale. 76

Figure 4.1 Variation de l'UCS en fonction de la durée de carbonatation pour différents degrés de saturation. Les barres d'erreur représentent ± un écart-type calculé à partir des essais en triplicata..... 78

Figure 4.2 Comparaisons des valeurs initiales et finales de la teneur en eau avant et après carbonatation des échantillons destinés aux essais UCS pour différentes durées de carbonatation. 80

Figure 4.3 Évolution du gain de masse des échantillons destinés aux essais UCS après carbonatation accélérée. Les barres d'erreur représentent ± un écart-type standard calculé à partir des essais en triplicata. 82

Figure 4.4 Enveloppes de rupture de Mohr-Coulomb obtenues à partir des essais de cisaillement direct sur des résidus carbonatés après (a) 3 jours, (b) 6 jours et (c) 9 jours de carbonatation. 84

Figure 4.5 Comparaisons des valeurs initiales et finales de la teneur en eau avant et après carbonatation des échantillons destinés aux essais de cisaillement direct pour différentes durées d'injection de CO_2. 86

Figure 4.6 Évolution des paramètres de résistance de Mohr-Coulomb des résidus carbonatés en fonction de la durée de carbonatation pour différents degrés de saturation initiaux : (a) angle de frottement interne (ϕ) et (b) cohésion (C). 87

Figure 4.7 Évolution du gain de masse des échantillons destinés aux essais de cisaillement direct après carbonatation accélérée. Les barres d'erreur représentent ± un écart-type standard calculé à partir des essais en triplicata. 89

Figure 5.1 Corrélations entre le gain de masse et de carbone séquestré après carbonatation accélérée des séries d'échantillons soumis aux essais UCS en fonction du degré de saturation et la durée de carbonatation. 92

Figure 5.2 Corrélations entre le gain de masse et de carbone après carbonatation accélérée des séries d'échantillons de cisaillement en fonction du degré de saturation et la durée de carbonatation. 93

Figure 5.3 Évolutions progressives de l'aspect macroscopique des échantillons au fil du temps de carbonatation (voir la section des échantillons): a) entre 3 et 9 jours de carbonatation, le front de carbonatation (croûte) évoluant progressivement vers le centre de l'éprouvette et b) après 18 jours de carbonatation, le front de carbonatation devient homogène sur toute l'éprouvette. 95

Figure 5.4 Prototypes de moule-réacteur de cisaillement : a) avec présence de brides sur les surfaces de contact, b) avec bride supérieure entaillée par une coupe en biseau. 97

Figure 5.5 Résultats des essais de cisaillement de trois échantillons de sable moyen à fin soumis à trois contraintes normales (50, 100 et 150 kPa) comparées aux valeurs de référence pour la validation du moule réacteur. 97

Figure 5.6 Étapes de la préparation et d'homogénéisation des résidus pour des teneurs en eau comprises entre 14% et 26% : a) Filtration au filtre-presse, b) gâteau de résidus filtré, c) homogénéisation par un mélangeur planétaire de sol Hobart, d) homogénéisation par un drill mixer, e) démoulage d'un échantillon présentant une forte hétérogénéité. 98

Figure D.6.1 Courbes typiques des essais de cisaillement direct sous différentes contraintes normales : a) à 50 kPa, b) à 100kPa et c) à 150 kPa. 128

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ASTM	American Society for Testing and Materials
atm	Atmosphère
BET	Brunauer, Emmett and Teller absorption isotherm method
°C	degré Celsius
CDTA	Acide cyclohexanediamine tétraacétique
CFH	Cubic feet per hour (pieds cubes par heure)
CIT	Carbone inorganique total
CO_2	Dioxyde de carbone
$CO_{2éq}$	Dioxyde de carbone équivalent
CS	Clay sand
D	Diamètre en centimètre
DRX	Diffraction des rayons X
e	Indice des vides (-)
Ech	Échantillon
EPS	Substances polymères extracellulaires
FS	Fine sand
ΔG	Énergie libre de Gibbs (kJ/mol)
GES	Gaz à effet de serre
G_s	Densité relative des grains solides (-)

H	Hauteur en centimètre
ICDE	Indice canadien de durabilité de l'environnement
ICP-MS	Spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif
IRME	Institut de Recherche en Mines et en Environnement
kg	Kilogramme
kJ/mol	Kilojoule par mol
kN	Kilonewton
kPa	KiloPascal
kWh/t	Kilowattheure par tonne
L	Litre
LOI	Loss On Ignition
MCT	Technologie de carbonatation minérale
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique en transmission
M_h	Masse humide (g)
ml	Millilitre
mm	Millimètre
MPa	Mégapascal
M_s	Masse solide (%)

M_w	Masse de l'eau
μm	Micromètre
n	Porosité (%)
pCO_2	Pression partielle de dioxyde de carbone
pH	Potentiel hydrogène
psi	Pound-force per square inch (livre-force par pouce carré)
Qemscan	Quantitative evaluation of minerals by scanning electron microscopy
rs	Résidus
σ_n	Contrainte normale (kPa)
S/C	Soufre carbone (%)
SGS	Société Général de Surveillance
S_r	Degré de saturation (%)
S_m	Surface spécifique (m^2/g)
τ	Résistance de cisaillement (kPa)
t C/ha/an	Tonne carbone par hectare par an
T_{deh}	Température de déshydroxylation (°C)
T_{max}	Température maximale (°C)
UCS	Unconfined compressive strength (kPa)
URSTM	Unité de recherche et de service en technologie minérale

VFS	Very fine sand
V_t	Volume total (cm^3)
w	Teneur en eau (%)
wt%	Pourcentage en poids
XRF	Fluorescence des rayons X

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A Certificats des analyses chimiques..... 113

ANNEXE B Certificats des analyses minéralogiques (drx)..... 115

ANNEXE C Tableaux de suivi et de mesure des paramÈtres pré et post-injections..... 116

ANNEXE D courbes typiques des essais de cisaillement direct sous différentes contraintes normales, soit 50, 100 et 150 KPa..... 128

ANNEXE E Résultats des analyses de carbone réalisées sur des sous-échantillons prélevés à différentes hauteurs des éprouvettes 129

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte

L'industrie minière joue un rôle crucial dans le développement des infrastructures et l'amélioration des conditions de vie dans de nombreux pays, notamment au Canada. Elle contribue de façon significative à l'économique canadienne en termes d'exportations, d'emploi ainsi que d'innovations énergétiques et technologiques. En 2020, le secteur minier représentait 3,4 % du produit intérieur brut (PIB) et contribuait à hauteur de 16 G$ à la balance commerciale, générant environ 377 000 emplois directs dans toutes les régions du pays (Conférence des ministres de l'Énergie et des Mines, Terre-Neuve-et-Labrador, 2022). En plus de ces retombées positives, les entreprises minières adoptent de plus en plus des pratiques de gestion environnementale efficaces afin d'assurer un développement économique durable. En effet, les activités minières et, en particulier, les procédés de traitement des minerais, génèrent d'importants volumes de rejets. Leur gestion et leur stockage constituent ainsi l'un des principaux enjeux environnementaux associés à l'exploitation minière. Ces rejets miniers, susceptibles d'occuper de vastes superficies en surface, sont de divers types dont les plus importants sont les stériles et les rejets de concentrateurs (Aubertin et al., 2002). Les stériles miniers sont des matériaux rocheux constitués principalement de granulométrie grossière très étalée (allant du µm au m) souvent entreposés sur des dizaines de mètres au-dessus du sol sous forme d'empilements appelés haldes à stériles (Aubertin et al., 2002). Les rejets de concentrateur communément appelés résidus miniers issus du traitement des minerais sont constitués de particules d'une granulométrie beaucoup plus fine, souvent entreposés dans des bassins ceinturés par des digues appelés parcs à résidus (Aubertin et al., 2002). En 2023, les résidus miniers représentaient environ 20 % (en masse) des rejets miniers mondiaux (Li et al., 2023). Leur entreposage conventionnel peut occasionner des ruptures d'ouvrage de confinement pouvant entraîner des pertes de la biodiversité, d'habitations, de vies humaines, etc. (Kossoff et al., 2014; Garcia et al., 2024).

En plus de cette production importante de résidus miniers, l'industrie minière contribue de manière substantielle aux émissions de gaz à effet de serre, représentant l'équivalent de 4 à 7 % des émissions mondiales de GES (Wani et al., 2022). Ces émissions contribuent ainsi de façon significative au changement climatique d'origine anthropique (Field & Raupach, 2004; Shukla et

al., 2023). Selon les Indicateurs canadiens de durabilité de l'environnement (ICDE2021), les activités minières représentaient, en 2019, ~11 % des émissions de gaz à effet de serre (GES) du Canada , soit 77,1 Mt d'équivalent CO_2 (CO_2éq.).

1.2 Problématique

Ces émissions gazeuses et ces rejets solides, sources de dommages environnementaux, doivent être gérés de façon sécuritaire afin de protéger l'environnement. Par conséquent, l'industrie minière doit prêter une attention particulière à la stabilité des digues construites pour l'entreposage et le confinement des rejets miniers (solides et liquides) pour éviter d'éventuelles ruptures. Parallèlement, la réduction et la compensation des émissions de CO_2 représentent également un enjeu majeur dans une perspective de développement minier durable.

Dans le cas de résidus miniers issus de roches ultramafiques, que l'on va designer pour la suite comme des résidus miniers ultramafiques, certains minéraux (comme la brucite, la serpentine, le chrysotile, l'antigorite, la lizardite, la chamozite, la fostérite…) peuvent réagir avec le CO_2 de l'air par le phénomène de carbonatation minérale (Harrison et al. 2013; Lackner et al., 2015;; Power et al., 2014; Wilson et al., 2014; Kandji, 2017, Li et al., 2018; Lu et al., 2022). Harrison et al. (2013) ont démontré que la brucite, souvent retrouvée en petite quantité dans certains résidus, est très réactive et donc subit une carbonatation minérale rapide. Lors de la carbonatation minérale naturelle ou passive, le CO_2 atmosphérique est naturellement capturé et fixé sous forme de carbonates stables (par exemple l'hydromagnésite). Bien que cette carbonatation passive permette de capter des quantités relativement limitées de CO_2 à l'échelle d'une mine, ce processus permet néanmoins de fixer naturellement une partie du CO_2 dans les résidus. Il peut ainsi contribuer à réduire le bilan carbone de l'exploitation et présenter un intérêt économique dans le contexte des marchés du carbone (Lechat et al., 2016). La carbonatation minérale des résidus ultramafiques pourrait alors apparaître comme une solution potentielle de valorisation pour l'industrie minière, tant sur les plans environnemental qu'économique (Hitch et al., 2010).

Le processus de séquestration minérale du CO_2 anthropique se manifeste naturellement à la surface des parcs à résidus ultramafiques par la formation de phase carbonatée, pouvant conduire au développement d'une croûte minérale à caractère cimentaire. Cette carbonatation superficielle est susceptible d'améliorer les propriétés physique et chimique des résidus miniers en agissant comme un ciment naturel (Wilson et al., 2009; Oelkers et al., 2018). En effet, Vanderzee et al. (2018) et

Power et al. (2021) ont démontré, à l'aide d'éprouvettes de résidus miniers riches en brucite (2 à 10 % en masse) soumise à une carbonatation accélérée à l'échelle du laboratoire, que les carbonates stables formés confèreraient une résistance à la compression uniaxiale non confinée (UCS) élevée (0,4 MPa à 7 MPa) dépendamment de la taille des grains, de l'abondance de brucite, de la saturation en eau et de la porosité. Dans le cas où les parcs à résidus ultramafiques sont ceinturés par des digues construites en partie à partir de ces résidus, cette carbonatation pourrait contribuer à améliorer leur résistance mécanique. C'est notamment le cas envisagé pour la future mine Dumont Nickel, propriété de Magneto Investments L.P., située en Abitibi-Témiscamingue près de Launay, Québec.

Si cette résistance est durable, la carbonatation naturelle des résidus pourrait ainsi contribuer au renforcement de la stabilité géotechnique des ouvrages de retenue et à une optimisation de la conception des digues. Toutefois, bien que plusieurs études aient mis en évidence la formation de carbonates dans des résidus ultramafiques, les effets de cette carbonatation sur l'évolution des propriétés mécaniques, et en particulier sur le gain de résistance au cisaillement, sont encore peu documentés.

1.3 Objectifs du mémoire et hypothèses

L'objectif principal de cette étude est d'évaluer l'effet de la carbonatation accélérée des résidus ultramafiques sur l'amélioration de leurs propriétés mécaniques, avec une application sur les résidus du Projet Dumont Nickel.

Il s'agira spécifiquement :

- De vérifier l'homogénéité des résidus par caractérisation physiques, chimiques et minéralogiques.
- De développer un protocole expérimental pour la carbonatation accélérée des résidus de manière à garantir l'uniformité des éprouvettes fabriquées, incluant le design des moules-réacteurs de carbonatation.
- D'évaluer, en conditions contrôlées, l'évolution du gain de résistance mécanique (UCS et cisaillement direct) de ces éprouvettes après carbonatation.

Cette approche repose sur l'hypothèse suivante :

- ✓ Il est possible d'obtenir de manière reproductible et homogène, par injection de CO_2, des échantillons de résidus miniers ultramafiques carbonatés permettant d'évaluer leurs propriétés mécaniques.

1.4 Structure du mémoire

Le présent mémoire est structuré en six (6) chapitres. Le premier chapitre présente l'introduction générale de l'étude. Il expose le contexte scientifique et environnemental du projet, la problématique de recherche, ainsi que les objectifs et hypothèses formulées pour répondre aux questions soulevées. Le deuxième chapitre est consacré à la revue de littérature. Il dresse l'état des connaissances sur la carbonatation des résidus miniers, en mettant l'accent sur les différentes méthodes de carbonatation ainsi que sur les mécanismes et paramètres qui contrôlent les processus de carbonatation passive et accélérée. Le troisième chapitre décrit l'approche méthodologique adoptée dans le cadre de cette recherche. Il présente les matériaux étudiés, leur caractérisation physique, chimique et minéralogique initiale, ainsi que les protocoles expérimentaux mis en œuvre. Ce chapitre détaille également la conception du système de carbonatation accélérée, incluant le réacteur de carbonatation et les moules-réacteurs développés pour la réalisation des essais. Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus lors des différentes campagnes expérimentales. Les effets du degré de saturation initial et du temps d'injection du CO_2 sur la séquestration du carbone et la performance mécanique des résidus y sont analysés. Le cinquième chapitre est consacré à la discussion des résultats. Les observations expérimentales y sont interprétées à la lumière des mécanismes de carbonatation et des connaissances rapportées dans la littérature scientifique. Les limites de l'étude ainsi que les principales difficultés rencontrées au cours des travaux y sont également abordées. Enfin, le sixième chapitre présente les conclusions générales du mémoire et synthétise les principaux résultats obtenus. Ce chapitre évalue l'atteinte des objectifs de recherche ainsi que la validité des hypothèses formulées au début de l'étude. Des recommandations sont également proposées afin d'orienter les travaux futurs dans le cadre de ce projet.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre présente une revue de littérature portant sur la carbonatation minérale des résidus miniers ultramafiques et son potentiel comme méthode de séquestration du CO_2. Il débute par une description des caractéristiques des résidus ultramafiques et des mécanismes associés à la carbonatation minérale passive. Les différentes approches de carbonatation accélérée sont ensuite abordées, en mettant en évidence les principaux procédés et leurs particularités. Une attention particulière est accordée aux paramètres influençant l'efficacité de la carbonatation. Enfin, les principales stratégies de carbonatation accélérée ainsi que leurs effets sur les propriétés mécaniques des résidus sont présentées. Cette revue permet ainsi d'établir les bases théoriques nécessaires à la compréhension des travaux réalisés dans le cadre de cette étude.

2.1 Résidus miniers ultramafiques

Les résidus miniers sont des matériaux finement broyés, déposés dans les parcs à résidus sous forme de pulpes (mélange d'eau, de procédés et de matières solides) après le traitement de minerais. Ils sont généralement considérés comme des rejets solides sans valeur économique et sont produits en grandes quantités, dépendant de la taille du gisement et de la méthode d'exploitation utilisée (mine souterraine versus à ciel ouvert) (Aubertin et al., 2002). La plupart de ces rejets contiennent des minéraux qui demeurent relativement peu altérés après les différentes étapes d'excavation, de broyage, de concassage et de traitement du minerai. Ces minéraux peuvent ainsi conserver leur potentiel de réactivité et constituer une ressource intéressante de calcium (Ca) et de magnésium (Mg). Toutefois, tous les résidus miniers ne sont pas riches en Ca et/ou Mg, leur composition dépendant principalement de la nature et de l'abondance des minéraux constituant le gisement exploité.

Les résidus miniers associés à des roches ultramafiques (nommés résidus ultramafiques dans ce mémoire) sont obtenus après le traitement de minerais contenus dans ce type de roche qui est riches en Ca et Mg (Commission de l'Union européenne, 2009) et sont retrouvés sur de nombreux sites miniers à travers le monde (Power et al., 2009; Wilson et al., 2014). Ces roches magmatiques proviennent du manteau terrestre et sont surtout constituées d'olivine, de pyroxène et de plagioclases calcique. Ces minéraux sont généralement altérés et/ou faiblement métamorphisés en serpentine (dont les minéraux principaux sont l'antigorite, la lizardite et le chrysotile), talc, chlorite, épidote et brucite. Plusieurs auteurs ont démontré que les résidus issus de l'exploitation de ces

gisements dans des roches ultramafiques contiennent d'abondants minéraux de silicate de magnésium tels que les minéraux du groupe serpentine ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$), la forstérite (Mg_2SiO_4), un minéral silicaté commun, qui constitue le pôle magnésien de l'olivine et des phases d'oxyde et d'hydroxyde hautement réactives telles que la brucite ($Mg(OH)_2$). Cette composition en fait d'excellents candidats pour la carbonatation minérale (Olajire, 2013). Ces minéraux peuvent réagir avec le CO_2 atmosphérique par le biais de processus d'altération pour former des minéraux carbonatés stables qui serviront de puits pour le CO_2 (Lackner et al., 1995 ; Wilson et al., 2009 ; Power et al., 2014). La réactivité des minéraux ultramafiques vis-à-vis de la carbonatation dépend surtout de leur vitesse de dissolution, de leur capacité à libérer les cations Mg^{2+}. La brucite est la phase la plus réactive, suivie généralement par le chrysotile, l'olivine et la lizardite, tandis que l'antigorite, la chlorite et le talc sont moins réactifs. Cette différence s'explique principalement par la stabilité de leur structure cristalline et leur vitesse de dissolution, qui contrôlent la disponibilité du magnésium pour former des minéraux carbonatés. Les résidus peuvent néanmoins contenir également des substances nocives ou des métaux lourds, susceptibles de causer des dommages environnementaux. La composition chimique des résidus miniers est principalement déterminée par la géochimie des minéraux de gangue, mais elle est également influencée par les agents de traitement utilisés (par exemple, les agents de lixiviation et les agents tensioactifs).

Ces résidus ultramafiques ont fait l'objet de plusieurs études sur la carbonatation minérale grâce à leur capacité potentielle de stockage durable du CO_2 anthropique (Power et al., 2014; Kandji, 2017; Li et al., 2018). Cette capacité peut contribuer à un bilan carbone plus réduit pour les exploitations minières. C'est la raison pour laquelle la carbonatation minérale dans les applications industrielles est souvent étudiée dans le contexte des minéraux riche en Ca et Mg présents dans les résidus miniers (Harrison et al., 2013; Zarandi et al., 2016; Kandji et al., 2017; Lu et al., 2020 ; Li et al., 2023). Cependant, en raison de la grande diversité de caractéristiques géochimiques et physiques des résidus miniers provenant de différents types de gisements, le potentiel de séquestration du CO_2 et l'efficacité des réactions de carbonatation tendent à varier considérablement. De plus, les techniques de traitement du minerai varient d'une installation à l'autre, ce qui contribue encore à différencier leurs caractéristiques physico-chimiques.

Finalement, il convient de mentionner qu'en plus de cette carbonatation naturelle passive, la carbonatation peut aussi être active ou accélérée dans certaines applications. Les sections 2.2 et 2.3 décrivent ces deux types de carbonatations.

2.2 Carbonatation minérale passive

2.2.1 Taux de carbonatation passive

Cette carbonatation consiste en un piégeage minéral du CO_2 atmosphérique par les résidus ultramafiques pour former des minéraux carbonatés stables (Lu et al., 2022). Il est connu que le calcium et le magnésium sont les principaux éléments communs capables de former ces carbonates relativement stables. La carbonatation naturelle est généralement un processus très lent qui se produit spontanément, sans intervention humaine directe ni traitement particulier. Cependant, la réaction de carbonatation minérale dépend généralement de la composition chimique initiale des résidus, de leurs caractéristiques et de la quantité de CO_2 absorbée (Lim et al., 2010). Parmi les minéraux silicatés reconnus pour leur potentiel de carbonatation figurent l'olivine, la serpentine et le talc (Kandji, 2017). Dans le cas particulier des résidus ultramafiques, les principales phases réactives via à vis du CO_2 sont les polymorphes de la serpentine ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) (chrysotile, lizardite et antigorite, les minéraux du groupe des olivines tels que la forstérite (Mg_2SiO_4), ainsi que la brucite ($Mg(OH)_2$), un hydroxyde de magnésium particulièrement favorable à la séquestration du carbone (Power et al., 2014). Ce phénomène est lié principalement à leurs grandes surfaces réactives via à vis du CO_2 générées lors du traitement des minerais. Les études de Harrison et al. (2013) ont démontré que la brucite, souvent retrouvée en petite quantité dans certains résidus, est très réactive et donc subit une carbonatation minérale rapide. La séquestration du carbone peut se faire naturellement, quand ces minéraux se retrouvent exposés à l'air et à l'eau (Lackner et al., 1995). De nombreux travaux l'ont démontré à travers les résidus générés par l'exploitation de gisement dans des roches ultramafiques sur plusieurs sites (Wilson et al., 2006, 2009, 2011, 2014; Pronost et al., 2011, 2012; Awoh et al., 2013; Oskierski et al., 2013; Kandji et al., 2017). La carbonatation passive a été documentée pour la première fois dans des mines d'amiante historiques (Wilson, 2006; Wilson et al., 2009 ; Pronost et al., 2011 ; 2012; Oskierski et al., 2013), puis dans des mines de diamant (Wilson et al., 2011) et de nickel (Wilson et al., 2014). Outre la minéralogie des résidus, les pratiques de gestion jouent également un rôle important dans la séquestration du CO_2. Il est essentiel que les résidus soient directement exposés à l'air pour réagir avec le CO_2 atmosphérique et que la teneur en eau soit optimale pour les réactions chimiques (Assima et al., 2012 ; Bea et al., 2012; Wilson et al., 2014 ; Harrison et al., 2015).

Le taux de carbonatation passive, défini comme étant la vitesse à laquelle le CO_2 atmosphérique

est naturellement capturé et fixé sous forme de carbonates stables, dépend des caractéristiques des résidus (par exemple, porosité, degré de saturation, minéralogie et taille des grains), des conditions climatiques (par exemple, température et précipitations), de la chimie de l'eau de traitement et de l'eau interstitielle, ainsi que de la conception du parc à résidus (voir section 2.4). La figure 2.1 présente les taux de carbonatation passive et la composition des principales phases minérales de quelques résidus ultramafiques. La plupart des estimations sont basées sur des observations sur le terrain, à l'exception des deux sites les plus à droite pour lesquels les estimations sont basées sur des tests en laboratoire.

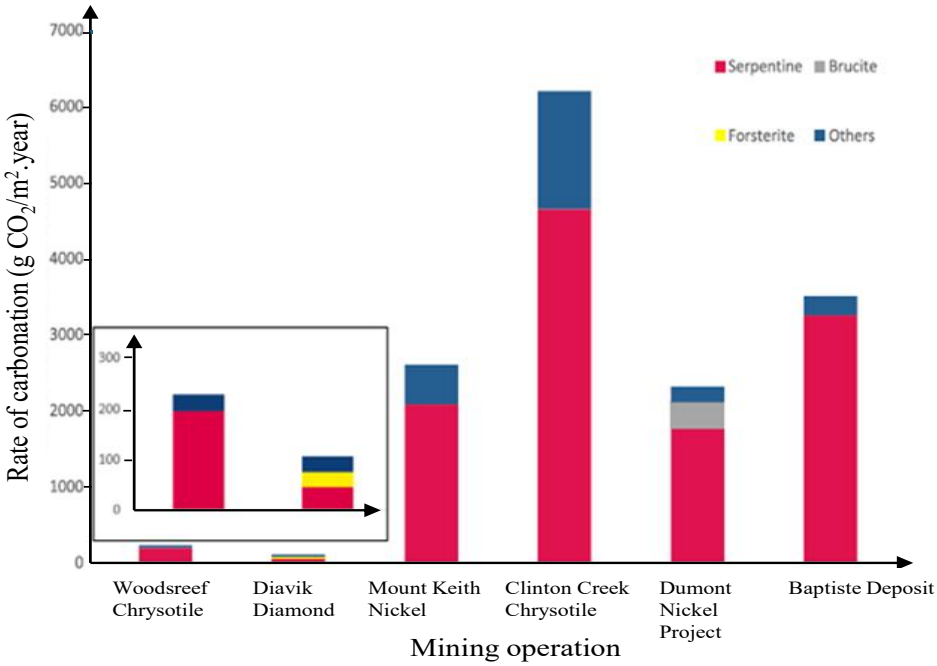


Figure 2.1 Taux de carbonatation passive et composition des principales phases minérales présentes en quantités supérieures à 10 % de poids pour les principaux résidus de mines ultramafiques (tirée de (Khalidy & Santos, 2021)).

Les résidus miniers du projet Dumont Nickel, située au nord-ouest du Québec (Canada), présente un potentiel élevé de carbonatation minérale, témoignant de leur grande capacité à séquestrer le CO_2 atmosphérique. Composés principalement de minéraux du groupe des serpentines et contenant faible proportion de brucite, ces résidus ont montré, dans des conditions ambiantes des taux de séquestration de carbone variant entre 600 et 2200 g de CO_2/m^2/an. Il a été rapporté également que les résidus miniers de chrysotile de la mine abandonnée de Clinton Creek, à l'ouest du Yukon, ont pu séquestrer jusqu'à 6200 g de CO_2/m^2/an depuis 1978 dans des minéraux de carbonate de

magnésium hydratés (Wilson et al., 2009). Ce taux est basé sur des analyses au niveau de la couche supérieure des résidus d'environ 1 m où l'exposition au CO_2 atmosphérique est la plus élevée. Les taux élevés d'altération observés à Clinton Creek résultent de l'exposition subaérienne des résidus à grain fin, combinée à l'étalement du dépôt dû à l'affaissement. Bien que les conditions climatiques soient similaires au site Diavik (Territoires du Nord-Ouest Canada) qu'au site Clinton Creek, la carbonatation passive sur ce premier site constitué de résidus de kimberlites (mine de diamant) donc de minéralogie différente, ne séquestre qu'environ 374 à 418 g de $CO_2/m^2/an$ (Wilson et al., 2009). Ici, les taux de réaction sont limités par la conception du parc à résidus, dans laquelle la majorité des résidus sont immergés dans un bassin. Le taux de carbonatation passive dans un parc à résidus du site Mount Keith (Australie-Occidentale, Australie) est estimé à 2400 g $CO_2/m^2/an$, compensant environ 11 % des émissions minières annuelles de la mine (Wilson et al., 2014). L'augmentation du taux est probablement plus rapide au Mount Keith qu'à Diavik en raison de son climat chaud et sec (c.-à-d. un taux d'évaporation élevé), de la chimie de l'eau saline (c.-à-d. une concentration de cations plus élevée) et d'une conception du parc à résidus qui permet une exposition subaérienne des résidus permettant une plus grande pénétration du CO_2 atmosphérique et de l'évapo-concentration des eaux interstitielles.

La carbonatation passive n'a probablement pas une capacité importante de stockage du CO_2 à l'échelle d'une mine, mais pourrait jouer un rôle important dans le contexte d'une bourse du carbone (Lechat et al., 2016). La quantité des résidus miniers et des tas de stériles de la région de Thetford Mines, au Québec (Canada), estimé à environ 2 milliards de tonnes, pourraient séquestrer jusqu'à 700 millions de tonnes de CO_2 atmosphérique (Pronost et al., 2012).

2.2.2 Processus chimiques impliqués

La réaction de carbonatation implique l'interaction entre le dioxyde de carbone et un métal divalent portant des groupes d'oxydes (désigné ici par MO, où M représente un métal divalent tel que le calcium (Ca), le magnésium (Mg) ou le fer (Fe)). Elle produit ainsi un minéral carbonaté stable (MCO_3) et de la chaleur selon l'équation suivante (Sipilä et al., 2008).

$$MO\ (s) + CO_2(g) \rightarrow MCO_3 + chaleur \qquad (2.1)$$

Cette réaction peut être illustrée par l'utilisation d'oxydes alcalins et alcalino-terreux, tels que l'oxyde de magnésium (MgO) ou l'oxyde de calcium (CaO) qui sont couramment utilisés dans la carbonatation en raison de leur disponibilité en grandes quantités dans les roches silicatées

(Lackner et al., 1995 ; Lechat et al., 2016). Elle est thermodynamiquement favorisée et peut se produire spontanément même à température ambiante (conditions naturelles) (Metz et al., 2013), comme l'illustrent les réactions de base suivantes :

$$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3 \quad \Delta H = -179 kJ/mol \tag{2.2}$$

$$MgO + CO_2 \rightarrow MgCO_3 \quad \Delta H = -118 kJ/mol \tag{2.3}$$

La quantité de chaleur dégagée lors de la carbonatation varie en fonction du métal ainsi que de la nature du matériau renfermant l'oxyde métallique. En règle générale, l'énergie libérée lors de cette réaction présente une fraction importante de celle associée à la combustion du carbone ayant conduit à la formation du CO_2. Dans le cas de l'oxyde de calcium, cette fraction peut atteindre environ 46 %. À titre de comparaison, la combustion du carbone élémentaire libère 393,8 kJ mol^{-1} de CO_2 produit (Olajire, 2013).

Dans les conditions naturelles, les réactions de carbonatation nécessitent la présence d'eau, permettant la libération des métaux divalents des minéraux en solution. Le CO_2 atmosphérique se dissout d'abord dans l'eau, formant des ions carbonate et bicarbonate, qui réagissent ensuite avec les ions métalliques divalents pour produire un minéral carbonaté selon les réactions suivantes (Olajire, 2013 ; Stokreef et al., 2022) :

$$CO_2(g) \leftrightarrow CO_2(aq) \tag{2.4}$$

$$CO_2(aq) + H_2O\ (aq) \leftrightarrow H_2CO_3(aq) \leftrightarrow H^+(aq) + HCO_3^-(aq) \tag{2.5}$$

$$HCO_3^-(aq) \leftrightarrow CO_3^{2-}(aq) + H^+(aq) \tag{2.6}$$

$$Mg(OH)_2(s) + H^+(aq) \leftrightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2O(aq) + OH^-(aq) \tag{2.7}$$

$$Mg^{2+}(aq) + HCO_3^-(aq) + OH^-(aq) + 2H_2O \rightarrow Mg(HCO_3)(OH).H_2O(s) \tag{2.8}$$

La dissolution des minéraux et la précipitation des carbonates constituent deux étapes pouvant limiter la cinétique de la carbonatation minérale des résidus miniers ultramafiques. Sur le plan thermodynamique, les carbonates représentent une forme relativement stable du carbone. Leur formation à partir du CO_2 et de minéraux réactifs s'accompagne ainsi d'une diminution de l'énergie du système et d'une libération de chaleur, ce qui explique le caractère exothermique des réactions de carbonatation (Lackner et al., 1995). Toutefois, les oxydes et hydroxydes de calcium et de magnésium à l'état pur sont peu abondants dans la nature. Le Ca et le Mg sont plutôt présents au

sein de minéraux, notamment sous forme de silicates de calcium et de magnésium, dont la structure doit être partiellement dissoute ou altérée pour permettre leur réaction avec le CO_2.

La réaction générale impliquée dans la carbonatation minérale est décrite par Robie et al. (1978) pour certains silicates naturels dans des conditions standard de 25 °C et 0,1 MPa. Bien que la réaction soit exothermique, la quantité de chaleur dégagée est relativement moindre. Les voies de réaction de la carbonatation minérale générale et spécifique sont illustrées ci-dessous (Huijgen 2007; Olajire, 2013) :

$$(Mg,Ca)_x Si_y O_{(x+2y+z)} H_{2z} + xCO_2 \rightarrow x(Mg,Ca)CO_3 + ySiO_2 + zH_2O \qquad (2.9)$$

La famille de réactions représentée par la réaction (2.9) a le potentiel de convertir les minéraux silicatés naturellement présents en minéraux carbonatés géologiquement stables et en silice. Ce processus imite les transformations chimiques naturelles, telles que l'altération des roches, qui forment des carbonates sur des périodes géologiques. La réaction (2.10) montre la transformation du minéral silicaté commun, la serpentine ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$), en magnésite ($MgCO_3$), silice et eau. Idéalement, une tonne de serpentines peut séquestrer environ une demi-tonne de CO_2. La réaction (2.11) illustre la transformation de la forstérite (Mg_2SiO_4). Cette réaction est également exothermique et libère 90 kJ/mol de CO_2. Enfin, la réaction (2.12) illustre la transformation de la brucite en carbonate de magnésium et eau.

Serpentine :

$$Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 3CO_2 \rightarrow 3MgCO_3 + 2SiO_2 + 2H_2O \quad \Delta H = -64kJ/mol \qquad (2.10)$$

Forsterite :

$$Mg_2SiO_4 + 2CO_2 \rightarrow 2MgCO_3 + SiO_2 \qquad \Delta H = -90kJ/mol \qquad (2.11)$$

Brucite :

$$Mg(OH)_2(s) + CO_2 \rightarrow MgCO_3(s) + H_2O \qquad (2.12)$$

2.2.3 Avantages de la carbonatation minérale

La carbonatation minérale constitue une technologie de stockage et de séquestration du carbone à la fois prometteuse et potentiellement rentable, en particulier lorsqu'elle se développe de manière passive au sein des parcs à résidus. Elle présente plusieurs avantages significatifs :

- Séquestration permanente et sûre du CO_2 **:** les produits issus de la carbonatation minérale sont thermodynamiquement stables et écologiquement inoffensifs. Ces minéraux, qui représentent l'aboutissement de processus géologiques naturels, demeurent stables sur des échelles de temps géologiques, assurant ainsi un stockage durable du CO_2.
- Réaction exothermique : la réaction de carbonatation est exothermique, ce qui ouvre la possibilité de récupérer l'énergie libérée afin de réduire la consommation énergétique globale et, par conséquent, les coûts associés aux procédés de séquestration du carbone (Huijgen, 2007).
- Capacité de stockage immense: la carbonatation minérale offre un potentiel de stockage de CO_2 immense. À l'échelle mondiale, les ressources minérales disponibles sont théoriquement suffisantes pour séquestrer l'ensemble du CO_2 futur émis par la combustion des combustibles fossiles, conférant à cette technologie un potentiel considérable (Lackner et al., 1995).
- Production de matériaux stables et sûrs : ce procédé conduit à la formation de matériaux stables et sûrs, dont certains peuvent présenter une valeur économique. La production de sous-produits à valeur ajoutée contribue ainsi à améliorer la viabilité économique de la carbonatation minérale. Les carbonates de calcium peuvent notamment être utilisés dans la fabrication de ciments écologiques, de plastiques, de peintures, d'encres d'impression et de produits cosmétiques tandis que la silice produite peut servir de matière première pour l'industrie du verre, de la céramique ou comme additif dans les matériaux de construction (Sanna et al., 2014; Liu et al., 2021).
- Compatibilité avec les technologies existantes: la carbonatation des silicates de calcium et de magnésium des résidus industriels peut être mise en œuvre dans des conditions opératoires modérées, à des températures et pressions proches des conditions ambiantes, sans nécessiter de procédés complexes (Olajire, 2013).

Toutefois, malgré ces atouts, plusieurs défis persistent. La faible réactivité intrinsèque des silicates, la formation de couches passivant et les cinétiques de réaction lente en conditions ambiantes limitent les taux de conversion atteignables et empêchent encore l'exploitation complète du potentiel de séquestration du CO_2 offert par la carbonatation minérale. La carbonatation active ou accélérée devient alors une option à considérer.

2.3 Carbonatation minérale active ou accélérée

2.3.1 Types de carbonatation active

Le principe de la carbonatation minérale active consiste à mettre en œuvre des procédés permettant d'augmenter le faible taux de conversion passive des minéraux riche en calcium et en magnésium en carbonates thermodynamiques stables, et ce, dans des délais raisonnables, à température et pression ambiantes ou contrôlées. De nombreux procédés, naturels ou induits, ont été étudiés dans la littérature pour favoriser la carbonatation minérale, avec des degrés de complexité variables. La figure 2.2 illustre les différentes voies technologiques de ce procédé, qui se déclinent principalement en deux approches de carbonatation: in situ et ex-situ (Power et al., 2014; Araizi, 2015 ; Kandji et al., 2017; Liu et al., 2021 ; Stokreef et al., 2022). En plus de ces deux principales approches, une troisième voie est identifiée (figure 2.2) regroupant la carbonatation simple (vue à la section 2.2) et la bioprécipitation (Olajire et al., 2013).

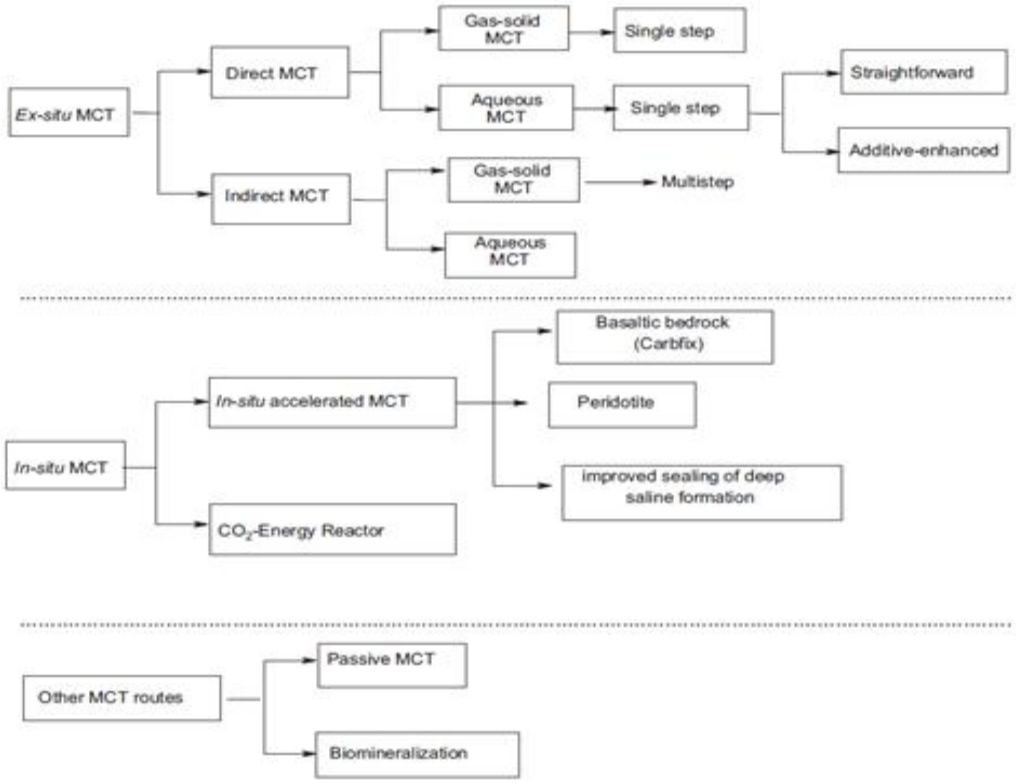


Figure 2.2 Voies de processus de la technologie de carbonatation minérale (MCT), tiré de Olajire et al. (2013).

La carbonatation minérale ex-situ se réalise en surface, en traitant des matériaux (minéraux naturels, rejets industriels) extraits de leur milieu d'origine. Cette approche utilise généralement un réacteur de carbonatation, où les paramètres de réaction sont contrôlés pour maximiser la formation de carbonates (Power et al., 2014; Romanov et al., 2015). Cette carbonatation ex-situ se divise en méthodes directes et méthodes indirectes, elles-mêmes classées selon le milieu de réaction (aqueux ou sec), le nombre d'étapes mis en œuvre et les additifs utilisés pour favoriser la réaction (Sipilä et al., 2008; Olajire, 2013 ; Liu et al., 2021; Li et al., 2022 ; Stokreef et al., 2022).

En revanche, la carbonatation minérale in situ consiste à injecter du CO_2 dans les formations géologiques appropriées, telles que les basaltes, les péridotites ou certains anciens réservoirs pétroliers et gaziers, afin d'accélérer les réactions naturelles entre le CO_2 et les minéraux de la roche et ainsi former des carbonates stables (Kelemen & Matter, 2008).

2.3.2 Carbonatation directe

La carbonatation directe est l'approche la plus simple de la carbonatation minérale. Elle se produit lorsque les minéraux ou les suspensions aqueuses réagissent avec le CO_2, entraînant leur dissolution et la précipitation de carbonates en une seule étape dans le même milieu ou réacteur. Selon Bobicki et al. (2012), Li et al. (2022), Li et al. (2023), et Liang Li et al. (2023), toutes les réactions de carbonatation directe du CO_2 impliquent trois processus majeurs qui se produisent simultanément : la dissolution des métaux divalents (Ca^{2+} et Mg^{2+} principalement) du solide au liquide, la dissolution du CO_2 (gazeux) dans le liquide et la formation d'ions carbonates (CO_3^{2-} et HCO_3^-), et la précipitation de carbonates de calcium/magnésium (et de silice amorphe). Ces trois processus interagissent pour convertir des métaux divalents et du CO_2 en carbonates solides.

La carbonatation directe peut être réalisée de deux manières possibles : sous forme de gaz-solide dite « sèche » avec une humidité de fonctionnement (liquide/solide) inférieure à 0,2, ou dans une solution aqueuse dite « humide », plus courante, avec une humidité de fonctionnement supérieure à 0,2 (Lim et al., 2010). Selon Bertos et al. (2004), la carbonatation minérale accélérée est favorisée dans des conditions sèches, et le rapport eau/solide optimal se situe entre 0,1 et 0,3. À des rapports eau/solide plus élevés, la pénétration du CO_2 est limitée par la faible perméabilité du mélange et des produits souvent instables peuvent se former (Bernard et al., 2005).

2.3.2.1 Carbonatation directe gaz-solide

La voie sèche est l'approche la plus simple de la carbonatation directe comparée à la voie aqueuse. Elle se réalise lorsque les minéraux silicatés (exemple silicate Mg/Ca) réagissent directement avec le CO_2, comme illustré par les réactions (2.9) à (2.11). L'avantage de cette méthode est sa simplicité. Cependant, la cinétique de ces réactions est très lente et la conversion faible. L'énergie libre de Gibbs (ΔG) de la réaction (2.9) à température et pression standard est de - 44,6 kJ/mol pour la wollastonite ($CaSiO_3$), - 43,0 kJ/mol pour la forstérite (Mg_2SiO_4) et - 16,9 kJ/mol pour la serpentine ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) (Liu et al., 2021). Selon ces auteurs, ces valeurs négatives ($\Delta G < 0$) indiquent que ces réactions peuvent théoriquement se dérouler spontanément dans le sens direct (elles se produisent d'elles-mêmes). Il faut mentionner que la réaction n'est pas spontanée dans le sens direct, mais peut l'être dans le sens inverse (elle nécessite un apport d'énergie) lorsque $\Delta G > 0$ et à l'équilibre lorsque $\Delta G = 0$.

Fagerlund et al. (2012) ont démontré que lorsqu'un métal divalent réactif est lié à un hydroxyde, le minéral nécessite une déshydroxylation préalable avant la carbonatation. Le mécanisme de réaction est le suivant :

$$Mg(OH)_{2(s)} \rightarrow MgO_{(s)} + H_2O_{(g)} \quad (2.13)$$

Cette réaction peut se produire de manière réversible et l'oxyde de magnésium (MgO) ainsi formé peut être réhydroxylé selon l'équation suivante :

$$MgO_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow Mg(OH)_{2\,(s)} \quad (2.14)$$

Butt et al. (1996) soutiennent qu'en contrôlant ces réactions, le processus de carbonatation peut être accéléré avec une énergie d'activation pouvant atteindre 304 kJ/mol. La formation du carbonate est thermodynamiquement favorisée à une température optimale de 375 °C. Zevenhoven et al. (2008) ont trouvé que la carbonatation en plusieurs étapes gaz-solide via la brucite ($Mg(OH)_2$) est intéressante, potentiellement applicable aux silicates de magnésium naturels et capable de produire de la chaleur à haute température sans consommer des quantités significatives de produits chimiques. Cependant, les besoins en chaleur pour la production de $Mg(OH)_2$ sont plus élevés que la chaleur générée pendant la carbonatation.

Lackner et al. (1995) ont constaté que la vitesse de réaction augmente avec la température jusqu'à un point critique T_{max} (voir tableau 2.1), au-delà duquel le CO_2 a plutôt tendance à se retrouver

sous forme gazeuse plutôt que de se transformer en carbonate solide. De plus, la déshydroxylation de certains minéraux comme la serpentine, les rendant métastables et amorphes, améliore leur réactivité avec le CO_2. La température au-delà de laquelle un minéral perd son eau structurale (déshydroxylation) (T_{deh}) est inférieure à T_{max} (Lackner et al., 1995). En plus d'augmenter la température, l'augmentation de la pression partielle du CO_2, parfois à plusieurs centaines de bars, favorise également la carbonatation. Cependant, Huijgen et al. (2005) soutiennent qu'un prétraitement autre que le broyage de la serpentine n'est ni économiquement ni énergétiquement viable avec un coût de préchauffage de 2022 kWh/tonne de CO_2 pour la lizardite. Ils concluent que la voie de la carbonatation gaz-solide directe ne semble pas avoir le potentiel de devenir un processus industriellement viable.

Tableau 2.1 Température de réaction maximale admissible à la pression partielle correspondante pour un certain nombre de minéraux (Lackner et al., 1995).

Minéral	**T_{max} (°C)**	**P_{CO2} (bar)**
Hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$)	888	1
	1397	200
Hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$	407	1
	657	200
Hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$)	888 (T_{deh} = 518)	1
Hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$)	407 (T_{deh} = 265)	1
Fostérite (olivine) (Mg_2SiO_4)	242	1
Chrysotile ($Mg_3SiO_5(OH)_4$)	407 (T_{deh} = 535)	1

2.3.2.1 Carbonatation directe aqueuse

La carbonatation directe aqueuse se réalise en une seule étape dans un environnement aqueux, imitant le processus naturel d'altération. La présence d'eau augmente considérablement la vitesse de réaction du processus de carbonatation. De plus, l'ajout d'additifs peut améliorer sa vitesse et son niveau de complétion. Ce processus consiste principalement d'extraire les métaux divalents (Mg^{2+}, Ca^{2+}) des minéraux hôtes dans la solution aqueuse puis à les précipiter sous forme de carbonate pour améliorer le rendement de la carbonatation minérale. Contrairement à la carbonatation directe gaz-solide, cette méthode semble être l'alternative de séquestration du CO_2 la plus prometteuse à ce jour (Huijgen, 2007 ; Lackner et al., 2003).

La carbonatation d'un silicate de Ca/Mg dans une suspension aqueuse implique trois mécanismes co-existants dans un seul réacteur ou milieu (O'Connor et al., 2005 ; O'Connor et al., 2000). Tout d'abord, le CO_2 se dissout dans la phase aqueuse, créant un environnement légèrement acide (présence d'ions H^+) où l'espèce dominante est le bicarbonate HCO_3^- suivant la réaction (2.5). Ensuite, le Ca/Mg s'échappe de la matrice minérale, facilitée par les protons présents (réaction 2.15) :

$$Ca/Mg - silicate\ (s) + 2H^+(aq) \leftrightarrow (Ca/Mg)^{2+} + SiO_2(s) + H_2O(l) \qquad (2.15)$$

Contrairement à la dissociation de CO_2 dans l'eau (réaction 2.5), la libération des ions magnésium et calcium en solution aqueuse est favorisée en conditions acides. Les ions hydrogène facilitent la libération des métaux divalents en déplaçant l'équilibre réactionnel vers les produits dans cette réaction réversible. Les cinétiques de dissolution des silicates montrent une dépendance de premier ordre vis-à-vis des concentrations en ions hydrogène à la surface (Pokrovsky & Schott, 2004 ; Daval et al., 2009). Enfin, le carbonate de magnésium ou de calcium précipite (réaction 2.16) :

$$(Ca/Mg)^{2+}(aq) + HCO_3^-(aq) \rightarrow (Ca/Mg)CO_3(s) + H^+(aq) \qquad (2.16)$$

La dissolution d'un minéral dépend également de sa structure chimique. Par exemple, la dissolution de la brucite $Mg(OH)_2$ progresse plus rapidement que celle de la serpentine, car il n'y a qu'un seul type de liaison Mg-OH à briser chez la brucite, tandis que pour les minéraux riches en silicates, il est nécessaire de briser plusieurs liaisons Si-O (Power et al., 2013). En conséquence, la dissolution des minéraux riches en silicates peut se faire de manière non stœchiométrique, laissant derrière elle une couche passivant riche en silicium, comme décrit par Power et al. (2013). Dans des conditions ambiantes, la conversion des minéraux silicatés est généralement très faible, avec des conversions autour de 1 à 4 % (Lu et al., 2020). Cependant, des conversions élevées, d'environ 100 %, sont réalisables pour des oxydes et hydroxydes métalliques réactifs dans des conditions ambiantes sur de longues périodes. Pour obtenir des conversions élevées des minéraux silicatés, des conditions de réaction contrôlées sont nécessaires (températures, pressions et activations chimiques élevées).

Selon Olajire (2013), pour surmonter cette étape limitante de la carbonatation minérale, à savoir la dissolution des silicates, des efforts ont été concentrés sur l'amélioration des cinétiques de dissolution afin d'obtenir des taux de réaction plus importants. Cela a été fait en utilisant une large gamme d'additifs et en variant les conditions opératoires telles que la température, la pression, la concentration en CO_2, le ratio solide/liquide, et la taille des particules. Les mécanismes de

séquestration du CO_2 indiquent également que le taux de dissolution pourrait être accru à travers une augmentation de la surface spécifique, le retrait de la couche de SiO_2 et la diminution de l'activité des ions $(Ca/Mg)^{2+}$ en solution. Li et al. (2019) et Veetil & Hitch, (2020) ont démontré qu'une efficacité de conversion de 84,4 % de l'olivine (contenant 50,90 % MgO) peut être atteinte à 185 °C, 65 atm de pression partielle de CO_2 en utilisant une fraction de taille inférieure à 38 µm. De la même manière, pour la même taille de fraction des particules, le taux de conversion de 34 % est obtenu pour la serpentine en 24h à 155 °C et à pCO_2 = 145 atm (O'Connor et al., 2001).

2.3.3 Carbonatation indirecte

La carbonatation indirecte désigne l'ensemble des procédés de carbonatation minérale réalisés en plusieurs étapes (Sipilä et al., 2008). Cette approche suscite un intérêt considérable en raison de ses rendements élevés en séquestration du carbone. Bobicki et al. (2012) ont passé en revue différentes technologies permettant d'extraire les composants réactifs des minéraux, parmi les lesquelles l'extraction à l'aide d'acide chlorhydrique, le procédé aux sels fondus, l'utilisation d'acide sulfurique, la biolixiviation, ainsi que des méthodes à base d'ammoniac ou de soude caustique.

Dans un premier temps, les composants réactifs (généralement Mg^{2+}, Ca^{2+}) sont extraits de la matière première alcaline (comme les oxydes ou hydroxydes) en utilisant des agents d'extraction (HCL, H_2SO_4, HNO_3). Cette étape constitue la phase de prétraitement. Dans un second temps, les ions extraits sont faits réagir avec le CO_2, en phase gazeuse ou aqueuse, pour former les carbonates souhaités. La phase aqueuse peut contenir plusieurs agents facilitant le lessivage des minéraux tels que de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique, de la soude caustique ou encore la vapeur d'eau. Ces agents forment des complexes solubles avec les ions de Ca/Mg mis en solution et gardent la concentration d'ions libres de Ca/Mg très bas, permettant ainsi la mise en solution de plus d'ions Ca/Mg (Swaddle, 1997).

Un avantage de la carbonatation indirecte est qu'elle est très efficace et produit des carbonates purs dans des conditions proches de la température et de la pression ambiante (Liu et al., 2021). De plus, les impuretés, telles que la silice et le fer, peuvent être éliminées avant la précipitation du carbonate (Liu et al., 2021). Malgré la capacité importante de l'activation chimique à augmenter l'efficacité de la séquestration du CO_2 par les résidus miniers, cette technologie reste coûteuse principalement en raison de la consommation de grandes quantités d'agents chimiques (Azdarpour et al., 2015).

2.3.2.1 Carbonatation indirecte gaz-solide

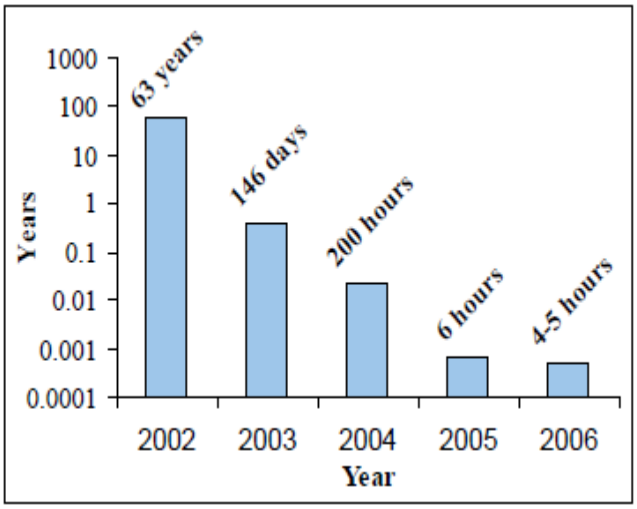
La voie directe gaz-solide est considérée trop lente pour une carbonatation minérale à grande échelle. Le défi de la lente cinétique pourrait être surmonté par l'extraction du magnésium (oxyde ou hydroxyde) à pression atmosphérique suivie de la carbonatation à température (>500 °C) et sous pression (>20 bar) (Zevenhoven et al., 2006). La carbonatation du MgO est significativement plus lente que celle du $Mg(OH)_2$. Zevenhoven & Teir (2004) ont développé un procédé alternatif en trois étapes, car la production de $Mg(OH)_2$ à partir de la serpentine en une seule étape semble irréalisable à raison de limitations thermodynamiques. Le procédé consiste d'abord à produire du MgO (équation 2.17) dans un réacteur atmosphérique, puis à hydrater le MgO (équation 2.18), et enfin à carbonater le $Mg(OH)_2$ sous pression élevée (équation 2.19) selon les réactions ci-dessous :

$$Mg_3Si_2O_5(OH)_4(s) \rightarrow 3MgO(s) + 2SiO_2(s) + 2H_2O \quad (2.17)$$

$$MgO(s) + H_2O \leftrightarrow Mg(OH)_2(s) \quad (2.18)$$

$$Mg(OH)_2(s) + CO_2 \leftrightarrow MgCO_3(s) + H_2O \quad (2.19)$$

Cette méthode est potentiellement viable en termes de rapidité et d'efficacité énergétique, mais reste limitée pour une application à grande échelle. Zevenhoven et al., 2006 ont montré, à travers des tests préliminaires, qu'à des pressions allant jusqu'à 45 bars (Figure 2.3), la surface de passivation et l'accumulation de carbonates en surface du $Mg(OH)_2$ limitent la réaction à environ 5 % de carbonatation. Il convient cependant de noter que les résultats expérimentaux des campagnes de 2004, 2005 et 2006 ont été obtenus en utilisant du $Mg(OH)_2$ pur (97 %) et non, de la serpentine. La figure 2.3 montre que la cinétique de la carbonatation gaz-solide dépend fortement des conditions opératoires. Ainsi, dans les conditions de 2002 (pression atmosphérique de 1 bar, température modérée de 355 °C et utilisation de MgO peu réactif), le temps requis est extrêmement long, de l'ordre de 63 ans (extrapolation cinétique). En revanche, l'augmentation progressive de la pression et de la température, ainsi que l'utilisation d'un matériau plus réactif ($Mg(OH)_2$ au lieu de MgO), permet de réduire drastiquement le temps de réaction, passant de plusieurs dizaines d'années à quelques heures (4-5 heures en 2006). Elle met ainsi en évidence le rôle clé des conditions thermodynamique et de la réactivité du matériau dans l'accélération du procédé.



Year	Carbonation conditions		
	P_{CO2} (bar)	T (°C)	Material
2002	1	355	MgO
2003	35	400	MgO
2004	35	510	$Mg(OH)_2$
2005	40	510	$Mg(OH)_2$
2006	40-45	525-540	$Mg(OH)_2$

Figure 2.3 Temps de réaction de la carbonatation direct gaz-solide (contrôle cinétique) obtenu dans diverses conditions de carbonatation de particules de 75 à 125 µm effectué à l'université de technologie d'Helsinki, en Finlande (Zevenhoven et al. 2006).

Zevenhoven et al. (2008) ont comparé deux processus pour la carbonatation de la serpentine : un processus d'extraction de MgO par un préchauffage à haute température (600 °C) suivi de la carbonatation de MgO (Voie I) et un processus d'extraction de MgO à la même température suivi de l'hydratation de MgO et de la carbonatation de $Mg(OH)_2$ (Voie II) (Figure 2.4).

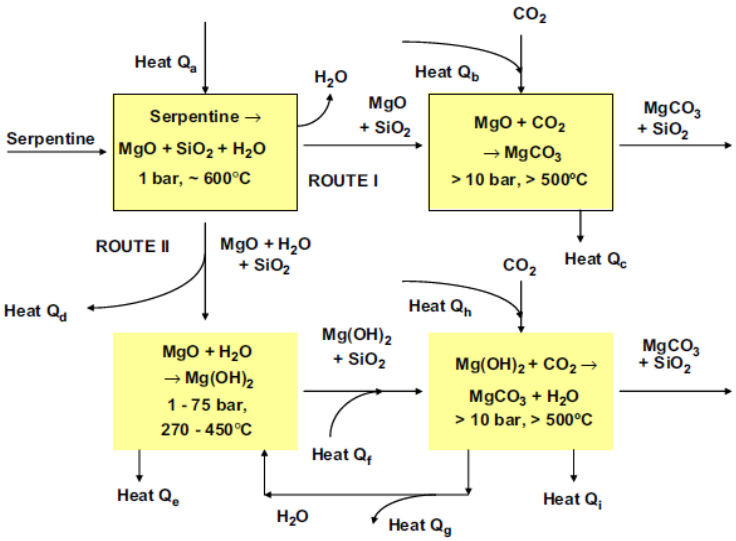


Figure 2.4 Deux voies alternatives pour la carbonatation indirecte gaz-solide de la serpentine : via MgO ou via $Mg(OH)_2$ (tiré de Zevenhoven et al., 2008).

Ils ont utilisé les énergies des flux de chaleur pour l'optimisation de ces deux voies alternatives. Les études ont montré que la Voie I, qui se fait en deux étapes, est limitée par la combinaison température/pression de CO_2 qui permet un $MgCO_3$ stable tandis que pour la Voie II, la température et le rapport de pression CO_2/H_2O sont importants.

2.3.2.1 Carbonatation indirecte aqueuse

Cette méthode vient relever le défi de la lente cinétique observée avec la carbonatation indirecte gaz-solide en optimisant la réaction de carbonatation des résidus en deux étapes distinctes : d'abord l'extraction des métaux divalents (Ca, Mg, Fe) des minéraux de base, suivie de leur précipitation sous forme d'hydroxyde hautement réactif. Une fois que le métal a été extrait du minéral sous forme de précipité, il est introduit dans un réacteur de carbonatation pour produire des minéraux carbonatés purs dans des conditions alcalines optimales et riche en CO_2 (Sanna et al., 2014). La figure 2.5 illustre le schéma du processus de production de carbonate de calcium à partir de ciment récupéré du béton (Katsuyama et al., 2005).

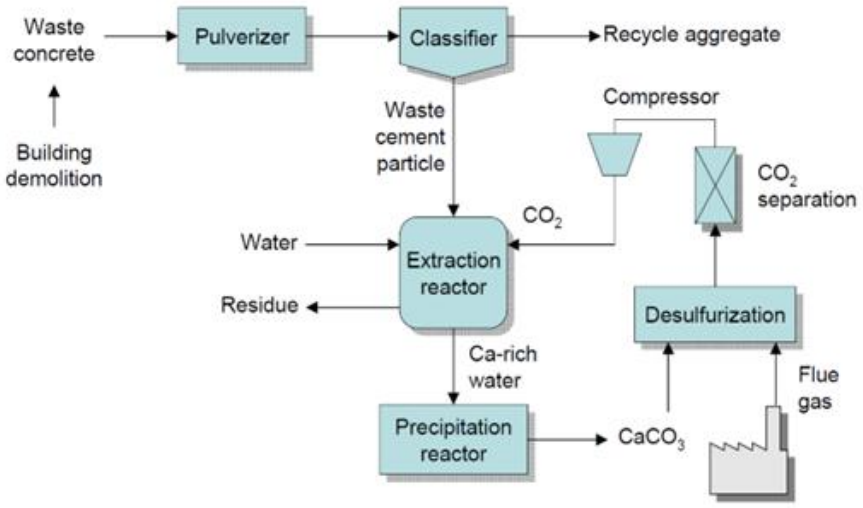


Figure 2.5 Illustrations schématiques d'un processus de production de $CaCO_3$ à partir de ciment usagé utilisant du CO_2 sous pression (Katsuyama et al.2005).

Il a été procédé d'abord à l'extraction du calcium des rejets de ciment pulvérisé dans une suspension aqueuse sous haute pression de CO_2, puis à la précipitation du $CaCO_3$ de la solution extraite à des pressions de CO_2 plus faibles. Des carbonates $CaCO_3$ purs (jusqu'à 98 %) ont été obtenus à des vitesses de réaction relativement élevées (Katsuyama et al., 2005).

Selon Stokreef et al. (2022), l'extraction par acide est une méthode simple et efficace de carbonatation minérale indirecte des minéraux silicatés non réactifs. Utilisant une gamme d'acides telle que HCl, H_2SO_4 et HNO_3, un mélange de ces trois acides dans une solution de 2 M à 70 °C a permis d'extraire 100 % du magnésium de la serpentine en seulement 2 heures. À 80 et 90 °C dans une solution de 5 M, 94 % et 97 % du magnésium ont pu être extraits respectivement en 48 heures (Cheng & Hsu, 2006). À travers ces expériences, ces derniers auteurs ont démontré également que la température à un effet significatif sur l'extraction du magnésium. Les pertes d'énormes quantités d'acides font que la méthode n'est économiquement pas viable pour une application à grande échelle.

Gorset et al. (2007) ont synthétisé de la magnésite pure à partir des olivines sans recourir aux acides, en adoptant un procédé en trois étapes : une extraction, suivie de deux étapes de carbonatation. La dissolution des olivines a été favorisée dans un environnement acide à l'aide de CO_2 sous pression (50 - 150 bars), à une température de 100 - 170°C. Les étapes de carbonatation ont ensuite été réalisées dans un autre réacteur sous une pression de CO_2 (60 - 80 bars) et des températures comprises entre 140 - 250°C.

Par ailleurs, la méthode d'oscillations de pH (pH-swing) développée au Japon (Sipilä et al., 2005) constitue une alternative de carbonatation indirecte en deux étapes. Ce procédé repose sur des oscillations du pH permettant d'optimiser l'interaction entre le minéral et le CO_2, afin d'obtenir des taux de conversions élevées, même pour les silicates peu réactifs. La figure 2.6 illustre le principe de fonctionnement de cette méthode. Dans la première étape, le calcium est extrait dans l'extracteur en condition acide (bas pH) selon la réaction suivante:

$$4NH_4Cl + 2CaOSiO_2 \rightarrow 2CaCl_2 + 4NH_3 + 2H_2O \quad (2.20)$$

Dans un second temps, la solution enrichie en CO_2, contenue dans l'absorbeur passe dans le récupérateur maintenu à pH élevé pour favoriser la précipitation des carbonates selon la réaction suivante :

$$4NH_3 + 2CO_2 + 2H_2O + 2CaCl_2 \rightarrow 2CaCO_3 + 4NH_4Cl \quad (2.21)$$

Et enfin, la solution de NH_4Cl récupérée dans le précipitateur est réutilisée dans l'extracteur. Cependant, tout le NH_4Cl n'est pas récupéré et les pertes de NH_3 sont considérables, générant des coûts supplémentaires. Cependant, ces processus n'ont pas démontré leur faisabilité économique à

grande échelle en raison des grandes quantités de réactifs et d'énergie nécessaire pour faire varier le pH de conditions acide à alcalines (Azdarpour et al., 2015 ; Sanna et al., 2014).

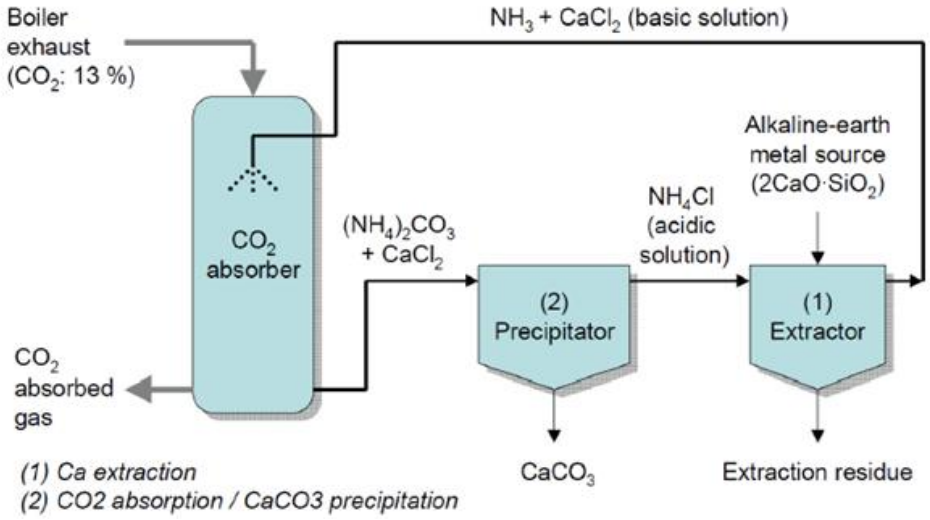


Figure 2.6 Diagramme représentant le pH-swing (Sipilä et al., 2008).

2.4 Paramètres influençant la carbonatation minérale

Dans la littérature, il a été examiné l'effet de divers paramètres susceptibles d'influencer la carbonatation minérale des résidus ultramafiques afin de déterminer les conditions optimales de réaction. Parmi ces paramètres figurent la saturation en eau, la concentration en CO_2, la taille des particules, la minéralogie, la perméabilité des résidus, la température, la passivation, etc. Les études menées par Gras et al. (2020) affirment que certains de ces facteurs aident à la mise en solution des ions de calcium/magnésium, tandis que d'autres contribuent à la précipitation des différents types de carbonates. Cependant, favoriser l'un signifie souvent nuire à l'autre. Il est donc important de trouver le bon équilibre d'après Chen et al. (2006).

2.4.1 Degré de saturation en eau

La présence d'eau dans les résidus ultramafiques à une forte influence sur la vitesse des réactions de carbonatation, qu'elles se produisent en milieu aqueux ou selon un mécanisme gaz-solide, et ce tant en condition ambiante qu'en condition contrôlée. Dans les milieux naturels, la carbonatation minérale aqueuse est caractérisée par un degré de saturation optimale pour la cinétique des réactions (Stokreef et al., 2022).

Awoh et al. (2013) ont démontré à partir d'essais de consommation de CO_2 réalisés dans des colonnes au laboratoire que le flux de CO_2 et la cinétique de réaction sont fonction de la saturation en eau (S_r) dans les stériles miniers (figure 2.7). Dans le cartouche de la figure, Flux 1 désigne le flux déterminé par la méthode d'Elberling et al. (1994) et Flux 2 celui déterminé par la méthode de Mbonimpa et al. (2012) à des durées d'essai de 20 min et 2 h.

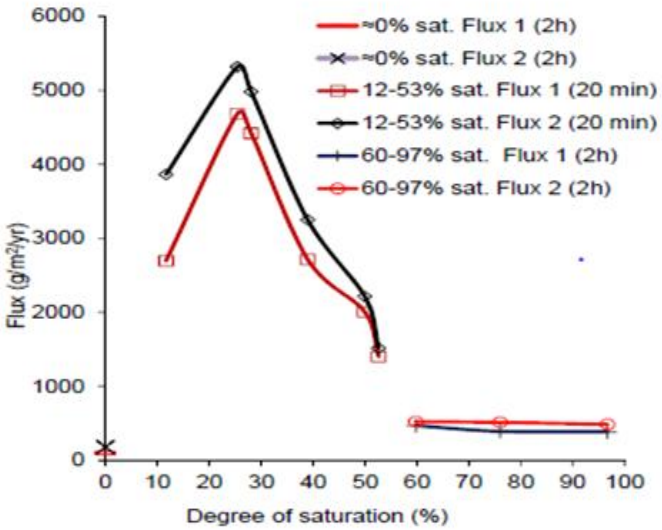


Figure 2.7 Variation des flux de CO_2 entrant à la surface des stériles avec les deux méthodes en fonction du degré de saturation (S_r) (Awoh et al., 2013).

Lors d'essais de consommation de CO_2 d'une durée de 20 min, une diminution importante de la concentration en CO_2 a été observée, celle-ci passant d'environ 400 ppm à des valeurs comprises entre 55 et 130 ppm pour des degrés de saturations variant de 12 % et 53 %. En revanche, la consommation du CO_2 s'est révélée plus lente à S_r = 0 % (échantillons totalement secs) et S_r > 53 % de saturation correspondant à une diminution de sa concentration de 450-500 ppm à 250-300 ppm au cours d'essais d'une durée de 120 minutes.

Un flux optimal de CO_2 dans les stériles miniers a été observé pour S_r entre 25 % et 28 % de saturation en eau. Lorsque le degré de saturation est très élevé, la diffusion du CO_2 est limitée à la surface des stériles miniers par la présence d'eau dans les pores. En revanche à très faible degré de saturation (S_r <12 %), les matériaux sont trop secs et il ne contienne pas suffisamment d'eau pour assurer la dissolution du CO_2 ainsi que la mobilisation des ions métalliques divalents nécessaires aux réactions de carbonatation. Ces observations démontrent que le degré de saturation en eau

constitue un paramètre déterminant dans l'efficacité de la carbonatation minérale ambiante et influence directement la capacité des stériles à capter et à séquestrer le CO_2.

Les travaux de Harrison et al. (2015), Stokreef et al. (2022) et Liang Li et al. (2023) montrent que l'influence du degré de saturation en eau sur les réactions de carbonatation directe gaz-solide est complexe et résulte d'un équilibre entre les mécanismes de transport du CO_2 et la disponibilité de l'eau nécessaire aux réactions. La présence d'une quantité suffisante d'eau dans les pores favorise la dissolution du CO_2 gazeux et la formation d'ions carbonates, ce qui contribue à l'avancement des réactions de carbonatation. Toutefois, lorsque le degré de saturation augmente et qu'une plus grande proportion du réseau poreux est occupée par l'eau, la diffusion du CO_2 vers les surfaces minérales réactives devient plus difficile. De plus l'épaississement du film d'eau entourant les particules de résidus (Figure 2.8) allonge les chemins de diffusion des ions métalliques dissous et des ions carbonates, ce qui limite les transferts de masse et ralentit la cinétique globale de carbonatation (Li et al., 2023).

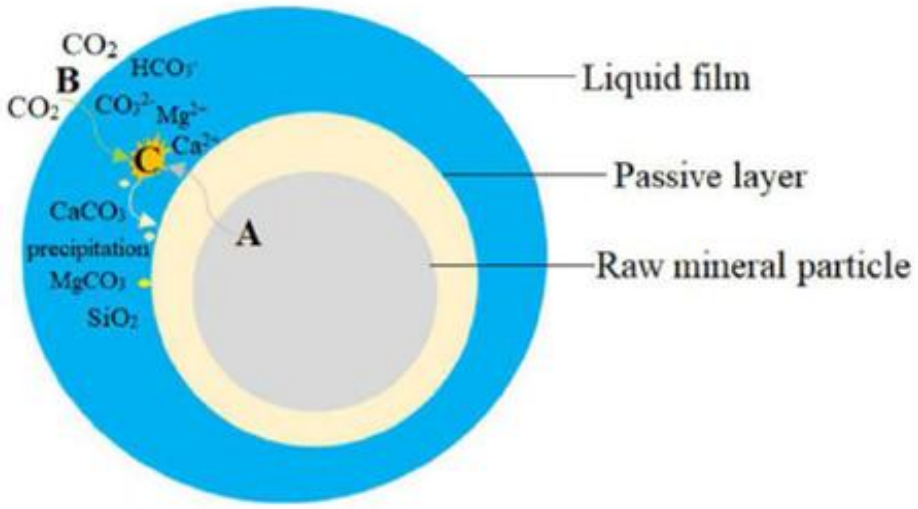


Figure 2.8 Processus de minéralisation du CO_2 en carbonatation directe (Li et al., 2022).

Par ailleurs, Harrison et al. (2015) ont mis en évidence qu'à de faibles degrés de saturation (environ 15 %), la progression de la réaction est limitée par la consommation de l'eau incorporée dans les carbonates de magnésium hydratés et par l'apparition de phénomènes de passivation de surface. Dans des conditions sèches ou faiblement saturées, les surfaces minérales ne sont pas suffisamment mouillées pour permettre des réactions efficaces de dissolution-précipitation. De plus, la précipitation de phases secondaires sur les surfaces réactives et à l'intérieur des pores peut entraîner

leur obstruction et accentuer les effets de passivation. Ainsi, des degrés de saturation en eau trop faibles, combinés à la passivation des surfaces minérales, peuvent réduire l'efficacité de la séquestration du CO_2 par la transformation des roches ultramafiques en minéraux carbonatés.

En principe, le degré de saturation en eau optimale pour la carbonatation directe gaz-solide des résidus miniers semble dépendre de la concentration de CO_2 présente dans le système. À partir d'essais de diffusion et de séquestration du CO_2 menés sur des couches de résidus miniers riches en chrysotiles, Assima et al. (2013) ont montré que dans des conditions d'environ 14 % de CO_2, la séquestration du CO_2 augmente avec un degré de saturation en eau relativement élevé (supérieur à 60 %). En revanche, lorsque la séquestration du CO_2 s'effectue sous de faible concentration en CO_2 (environ 2,1 %), le degré de saturation en eau optimal se situe généralement entre 30 à 40 % et son influence sur la cinétique des réactions demeure conforme au comportement observé pour la carbonatation minérale en conditions ambiantes. Cette tendance est illustrée à la Figure 2.9, qui compare le volume total de CO_2 absorbé après une journée de réaction dans des systèmes pauvres et riches en CO_2.

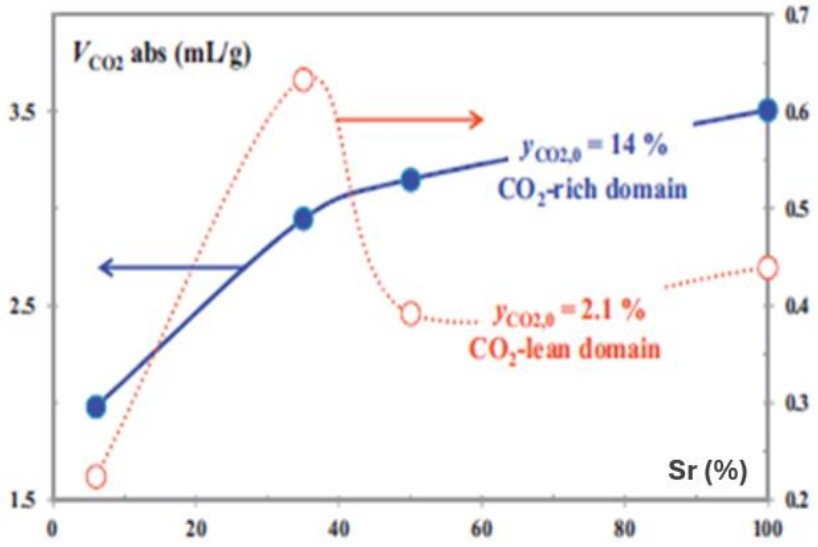


Figure 2.9 Relation entre le volume total de dioxyde de carbone absorbé par des résidus miniers de chrysotile et la saturation en eau (S_r) après une expérience d'une journée dans des environnements pauvre et riche en CO_2 (tiré de Assima et al., 2013).

Dans ce même contexte, Assima et al. (2012) ont conduit une série d'expériences dans des colonnes de laboratoire, réalisée en condition ambiante et contrôlée (22 °C), afin de simuler trois conditions distinctes de carbonatation des résidus de chrysotiles secs et partiellement saturé. Ces essais visaient à reproduire la dissolution et la carbonatation des minéraux sous différents régimes hydriques, en faisant varier la teneur en eau par arrosage dans une atmosphère maintenue à 10 % de CO_2.

Les résultats obtenus indiquent que la capture du CO_2 par les résidus secs demeure très limitée, avec des taux inférieurs à 0,02 %, tandis que l'ajout périodique de faibles quantités d'eau permet d'augmenter l'absorption de CO_2 d'un facteur de 20. Une séquestration pouvant atteindre 2,5 mL de CO_2 par gramme de résidus miniers de chrysotile pour des durées de réaction comprise entre 0 et 16 minutes a été mesurée. Cela met en évidence que la saturation partielle des pores constitue une condition favorable à la carbonatation, tant en régime d'écoulement qu'en régime diffusif à la fois, notamment dans des environnements à faible teneur en CO_2.

Par ailleurs, dans une étude de synthèse, Stokreef et al. (2022) ont souligné que les variations de la teneur en eau au cours de la carbonatation des minéraux peuvent influencer non seulement la cinétique de réaction, mais également la cristallinité des carbonates formés. Les auteurs indiquent également qu'une teneur en eau trop élevée au sein des résidus miniers peut entraver la diffusion du CO_2, limitant ainsi l'efficacité globale du processus de minéralisation.

Pronost et al. (2011) ont évalué le potentiel de carbonatation minérale des résidus du gisement Dumont indiquant que la teneur en eau est un paramètre important pour optimiser la réaction. Ils ont également mis en évidence qu'une augmentation de la teneur en CO_2 accélère et améliore la carbonatation. En revanche, des essais réalisés en eudiomètre sur des résidus secs ou totalement saturés, soumis à un flux de CO_2, ont mis en évidence un ralentissement marqué, voire une absence de carbonatation. Ces observations ont été confirmées par Tremblay (2019), qui a réalisé des essais similaires dans des conditions presque identiques sur six types de résidus (Black Lake, Asbestos, Raglan, Dumont, Renard fin et grossier). Six eudiomètres de réactions ont été utilisés simultanément en maintenant constantes dans les conditions expérimentales, notamment la proportion de CO_2 (150 mL), le type de résidu minier ainsi que la masse utilisée (10g). La seule variable modifiée entre les essais est la teneur en eau des échantillons qui variait entre 7,5 % et 100 %. Les résultats de ces essais, visant à déterminer la teneur en eau optimale, montrent que la

carbonatation est favorisée pour des teneurs en eau d'environ 27% pour Asbestos, 22% pour Black Lake et 41% pour Dumont. Cependant, les résultats obtenus pour les résidus de Renard et Raglan ne sont pas significatifs, en raison de leur faible réactivité avec le CO_2. Les variations de volumes de CO_2 consommé en fonction de la teneur en eau y restent négligeables à l'échelle de mesure des eudiomètres, tandis qu'un excès ou un déficit en eau peut pratiquement inhiber la réaction. Ces études convergent ainsi vers l'importance de maintenir des degrés de saturation modérés, de l'ordre de 50 %, afin d'optimiser la carbonatation des résidus ultramafiques.

2.4.2 Concentration en CO_2 et pression partielle du CO_2

L'apport en CO_2 constitue le principal paramètre influençant la cinétique des réactions de carbonatation des résidus ultramafiques (Power et al., 2009). La concentration de CO_2 peut affecter l'abondance et le taux de formation des ions carbonates (CO_3^{2-} et HCO_3^-) dans les liquides, affectant ainsi la séquestration directe du CO_2. En raison de la faible concentration de CO_2 atmosphérique (environ 0,04 %) en milieu ambiant, la vitesse de carbonatation des résidus ultramafiques est généralement lente (Li et al., 2023). L'apport en CO_2 dépend de la diffusion de l'air atmosphérique et de la saturation des résidus (Stokreef et al., 2022). En revanche, les études de Lu et al. (2022) et Power et al. (2020) montrent qu'une augmentation de la concentration de CO_2 à environ 10 % peut considérablement accélérer la séquestration du CO_2. Cependant, Kemache et al. (2017) indiquent que bien qu'une concentration élevée de CO_2 puisse accélérer la formation d'ions carbonates, elle n'affecte guère la solubilité du CO_2 dans le liquide, qui dépend principalement du pH, de la température et de la pression (Li et al., 2022). Selon ces auteurs, une fois qu'une certaine valeur seuil est dépassée, la minéralisation directe du CO_2 par les résidus miniers peut être moins affectée. Les études menées par Wilson et al. (2010) et Harrison et al. (2013) sur des injections directes de CO_2 confirment qu'une augmentation significative de la concentration de CO_2 constitue un facteur limitant pour la formation des carbonates. Par conséquent, un flux de CO_2 très concentré ne semble pas nécessaire pour accélérer l'absorption de CO_2.

Des études menées par plusieurs auteurs (O'Connor et al., 2005; Assima et al., 2013; Harrison et al., 2013; Pasquier et al., 2014; Power et al., 2016; Kemache et al., 2017) soutiennent l'existence d'une relation linéaire montrant que l'augmentation de la dissolution du CO_2 dans les milieux ou systèmes de carbonatation minérale serait proportionnelle à la pression partielle de CO_2 (pCO_2) .

Pasquier et al. (2014) ont démontré cette relation linéaire de pCO_2 sur le taux de dissolution de la serpentine finement broyée, comme illustrée dans la figure 2.10 ci-dessous.

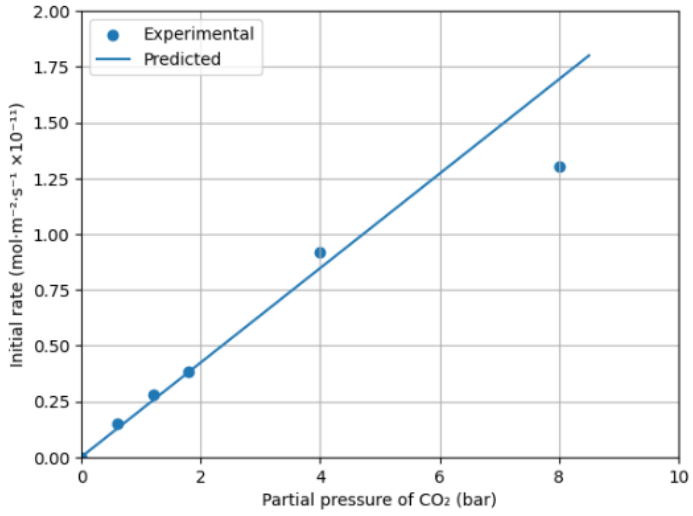


Figure 2.10 Effet de la pression partielle sur la dissolution de la serpentine traitée thermiquement. Concentration mesurée après 15 min de réaction à température ambiante et différentes pressions partielles (Pasquier et al., 2014).

O'Connor et al. (2005) l'ont aussi confirmé pour l'olivine, la serpentine et la wollastonite, avec des pressions partielles d'environ 50 atm. Harrison et al. (2013) et Power et al. (2016) ont trouvé que la brucite, à l'instar des silicates de magnésium, suit une relation linéaire entre la cinétique de réaction et l'augmentation des pressions partielles de CO_2. Dans une étude menée par Assima et al. (2013), il a été montré que la relation linéaire entre le taux de carbonatation minérale et l'augmentation de la pression partielle de CO_2 changeait de pente une fois que le système atteignait un seuil « riche » en CO_2, comme illustré dans la figure 2.11 ci-dessous. La relation linéaire entre le volume de CO_2 absorbé et le pourcentage volumique de CO_2 dans le système de réaction change de pente à 14 % de CO_2 en volume. Il a été prouvé dans la littérature que les gaz de combustion résiduels provenant d'une cimenterie ou d'une centrale électrique, contenant entre 15 et 30 % de CO_2, semblent convenir à la carbonatation directe gaz-solide des résidus miniers (Pasquier et al., 2014, Lu et al., 2022, Li et al., 2022).

Des études menées sur des résidus miniers ont décelé que le CO_2 atmosphérique ne pouvait diffuser qu'à une profondeur de 20 à 50 cm sur une durée allant jusqu'à plusieurs années (McCutcheon et

al., 2017 ; Hamilton et al., 2020). En plus, pour améliorer le taux et l'efficacité de la carbonatation in situ des résidus miniers, certains chercheurs ont suggéré que la respiration microbienne de la matière organique pourrait constituer une source de CO_2 pour la minéralisation (Power et al., 2021). Cependant, cette méthode pourrait ne pas contribuer à la capture directe du CO_2 de l'air et pourrait même entraîner des émissions supplémentaires de CO_2.

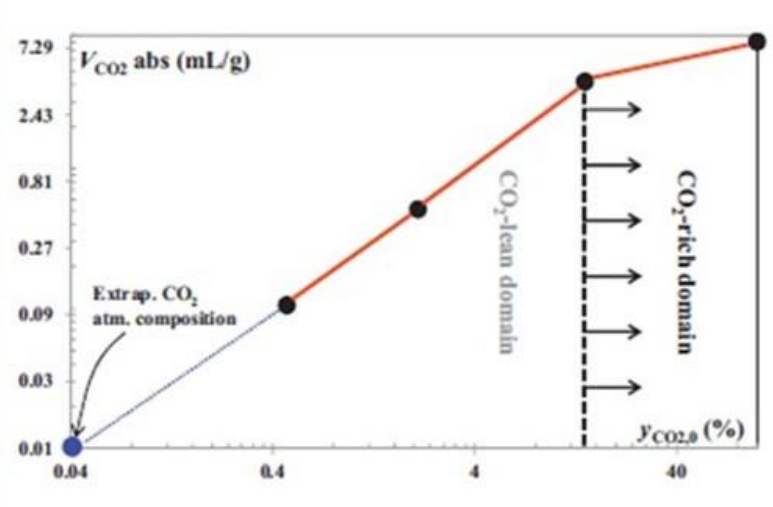


Figure 2.11 Volumes de CO_2 absorbé par rapport au pourcentage volumique de CO_2 (y_{C02}) (Assima et al., 2013)

2.4.3 Minéralogie des résidus

Dans la littérature, il a été démontré que la composition minéralogique d'un dépôt de résidus ultramafiques donnés a une grande influence sur la capacité de séquestrer le CO_2. Selon Stokreef et al. (2022), la carbonatation minérale devient inexistante à la suite de la consommation de tous les métaux divalents dissouts (principalement, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}) et des pourcentages en poids plus élevés de métaux divalents augmentent le potentiel global de séquestration du dioxyde de carbone.

Les études menées par Harrison et al. (2013) et Assima et al. (2013) ont démontré que la concentration en brucite, un hydroxyde de magnésium réactif, mais généralement peu abondant, est un indicateur clé du potentiel de séquestration du CO_2 dans les résidus ultramafiques (Entezari Zarandi et al., 2017) ont mené des travaux en laboratoire pour évaluer les taux de carbonatation des différentes lithologies du site Dumont Nickel. La péridotite, la dunite, le gabbro et les basaltes trouvés sur le site contiennent respectivement 8,9 %, 8,5 %, 0,41 % et 0,62 % en poids de brucite. Les résultats obtenus ont montré que les lithologies ultramafiques (dunite et péridotite) présentaient

un taux de carbonatation remarquable tandis que le gabbro et les basaltes n'ont pas séquestré de CO_2. Selon les auteurs, cela est principalement dû à leurs compositions minéralogiques et à la taille des particules. La dunite et la péridotite sont riches en minéraux qui séquestrent le carbone tels que la serpentine, l'olivine et la brucite. Ainsi, le rapport de Mg dans la brucite par rapport au Mg total s'est révélé être un paramètre principal pour évaluer la carbonatation des résidus miniers ultramafiques, car la dissolution des minéraux et la précipitation des carbonates se font simultanément.

D'après les études de Assima et al. (2012) sur la carbonatation directe en condition ambiante de cinq résidus de chrysotile provenant de différents sites miniers, des critères fiables ont été identifiés pour prédire leur aptitude à la carbonatation. Il a été observé que la carbonatation augmente avec la teneur en brucite (1 à 15 % en poids) dans ces résidus ultramafiques. La dissolution de la brucite constitue le principal réservoir de magnésium pour la carbonatation, rendant le milieu réactionnel basique, une condition essentielle pour la dissolution du CO_2 et la précipitation du carbonate de magnésium.

Dans une autre étude, Lu et al. (2020) ont mené une expérience de 60 heures à 25 °C et 0,1 bar de pCO_2 pour étudier la réactivité de la brucite, de l'olivine, de l'hydrotalcite ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}.4H_2O$) et de la serpentine. La figure 2.12 ci-dessous illustre le taux de réaction par rapport à la fraction de magnésium réagi dans les minéraux. Les résultats ont montré que la brucite a atteint une conversion proche de 100 % avec des taux de réaction à plusieurs ordres de grandeur plus élevés que l'olivine et la serpentine. Ces derniers n'ont converti qu'environ 1 % et 4 % du magnésium en carbonate. L'hydrotalcite a atteint environ 80 % de conversion du magnésium en carbonate, montrant ainsi des cinétiques de réaction raisonnables (Lu et al., 2020). L'efficacité de la brucite par rapport à la capacité de séquestration de CO_2 des résidus ultramafiques peut être justifiée en raison de ses cinétiques de réaction rapide et de sa conversion élevée en carbonates (Lu et al., 2020 ; Zarandi et al., 2016).

Dans une étude de Vanderzee et al., (2018), cette transformation accrue de la brucite, plutôt que d'autres minéraux tels que la serpentine, est corroborée par les résultats DRX qui montrent une diminution significative de l'abondance initiale de brucite après une exposition à un environnement contenant 10 % de CO_2 pendant trois semaines (figure 2.13). Par exemple, dans des conditions de carbonatation accélérée avec un débit de 10 mL/min et une pression de 690 Pa, une teneur initiale

en brucite d'environ 10 %, diminue à près de 3 % (soit une diminution de 70 %) alors que pour une teneur initiale d'environ 2 %, la teneur finale est d'environ 1% (soit une diminution de 50%).

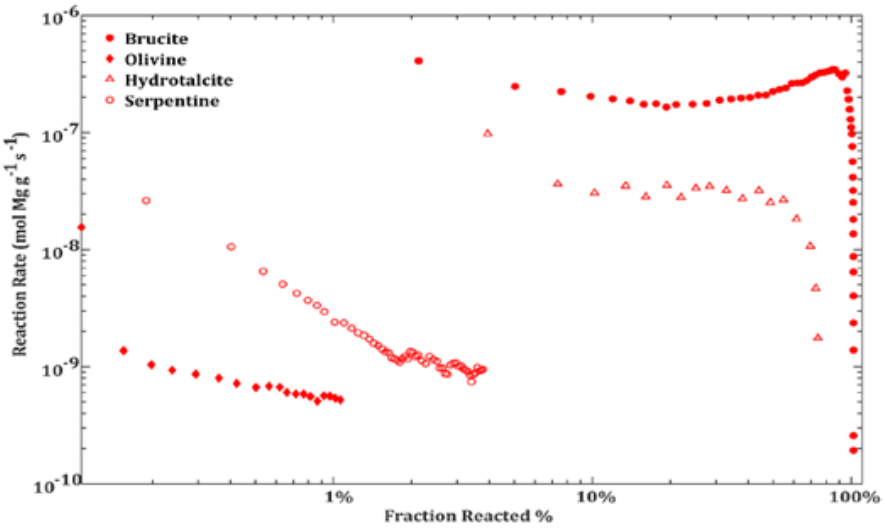


Figure 2.12 Vitesse de réaction en fonction de la fraction de magnésium ayant réagi dans les quatre minéraux (brucite, olivine, hydrotalcite et serpentine) dans des conditions ambiantes (tiré de Lu et al., 2020).

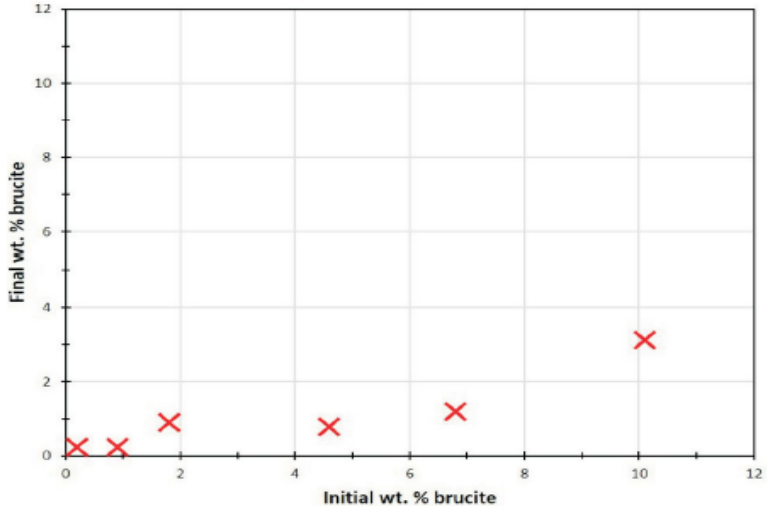


Figure 2.13 Concentration finale (% en poids) de brucite des résidus par rapport à leur concentration initiale (%) après exposition à un environnement de 10 % de CO_2 pendant trois semaines (tiré de Vanderzee et al., 2018).

Les minéraux silicatés, malgré des cinétiques plus lentes que la brucite, peuvent contribuer de manière significative à la séquestration du carbone dans des conditions optimales. Lackner et al. (1995) ont étudié l'efficacité de la réaction pour la conversion stœchiométrique des métaux divalents en produits carbonatés après 1 heure, à 185 °C et 150 atm de pression partielle de CO_2. Cette étude a examiné neuf silicates et un oxyde (la magnétite). L'efficacité de réaction en termes de conversion des minéraux en carbonates est respectivement de 92 %, 81 %, 82 % et 66 % pour l'antigorite (serpentine), la forstérite (olivine) et la fayalite (olivine). Les autres minéraux (lizardite, augite, talc, basalte, anorthite et magnétite) ont présenté des conversions entre 40 % et 8 %, listées par ordre de réactivité (Lackner et al., 1995).

2.4.4 Taille des particules

La littérature montre que la granulométrie des résidus ultramafiques constitue un facteur important influençant les taux de carbonatation minérale ainsi que le degré de conversion des minéraux réactifs en carbonates. À partir d'expériences réalisées dans une cellule de carbonatation discontinue différentielle, Zarandi et al. (2017) ont étudié le comportement de quatre lithologies provenant du projet Dumont nickel, soit la dunite (DU), la péridotite (PD), le gabbro (GB) et les roches volcaniques (VO). Leurs résultats ont mis en évidence des cinétiques de carbonatation plus élevées pour les particules de tailles inférieures à 150 µm (fraction fine), comparativement aux particules de taille supérieure à 150 µm (fraction grossière). De manière générale, les fractions fines présentent une réactivité plus élevée que les fractions grossières pour l'ensemble des lithologies étudiées. Cet effet est toutefois particulièrement marqué pour les échantillons de dunite et de péridotite (figure 2.14).

Dans une colonne de quartz dopée à la brucite, soumise à des conditions de CO_2 élevé, Harrison et al. (2015) ont observé des conversions plus élevées et des cinétiques améliorées en utilisant de la brucite très fine (<53 µm) et fine (53-180 µm) par rapport à de la brucite de taille moyenne (250-500 µm). De leur côté, Assima et al. (2013) ont étudié l'impact de diverses fractions granulométriques de résidus miniers comprises entre 75-150 µm, 150-212 µm, 212-425 µm, 450-850 µm et 850-1800 µm sur leur réactivité. Les résultats ont montré qu'une taille fine des grains permet l'accroissement de la surface spécifique, ce qui accélère la dissolution des particules fines contenant du Mg et augmente la précipitation des carbonates. Béarat et al., (2006) ont d'ailleurs obtenu des résultats similaires sur l'effet de la granulométrie.

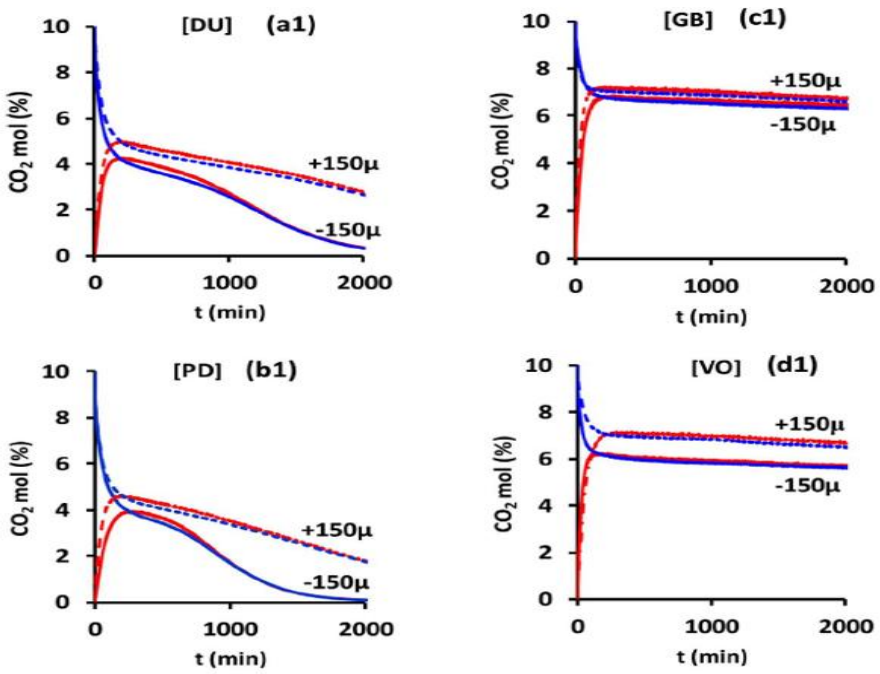


Figure 2.14 Évolutions instantanées des fractions molaires de CO_2 dans le réservoir de gaz et le compartiment de diffusion lors de la carbonatation des échantillons broyés de dunite (a1), de péridotite (b1), de gabbro (c1) et de volcanique (d1) (Zarandi et al., 2017).

Le broyage des minéraux silicatés en provoquant la rupture des liaisons du réseau cristallin facilite la lixiviation des cations Mg^{2+} et Ca^{2+} en solution. Il entraîne également une augmentation de la surface spécifique créant plus de sites d'absorption et de précipitation des carbonates (Li et al., 2018 ; Kemache et al., 2017 ; Rigopoulos et al., 2018, Alexander et al., 2007). L'avantage d'utiliser les résidus miniers est que la roche ultramafique a déjà été broyée pendant le processus d'exploitation minière, exposant ainsi une plus grande quantité de surfaces minérales réactives supérieures à celles qui se produiraient dans la roche avant le traitement. La sensibilité et l'efficacité de la carbonatation des résidus miniers peuvent être améliorées par une activation mécanique (via le broyage) (Li et al., 2018 ; Stubbs et al., 2022). Il a été suggéré que la taille moyenne des particules après broyage devrait être comprise entre 10 et 50 µm (Romanov et al., 2015). Du Breuil et al. (2019) ont constaté que la réduction de la taille moyenne des minéraux de serpentine de 400 µm à 28 µm pourrait tripler la proportion de magnésium lixivié. L'efficacité de la carbonatation des résidus ultramafiques augmente exponentiellement pour une diminution moyenne des particules de 100 µm à 10 µm, tandis que la fraction moyenne comprise entre 500 µm à 150 µm augmente cette efficacité de façon linéaire (Azdarpour et al., 2014). La réduction de

la taille moyenne des poudres de basalte de 100 µm à 10 µm entraîne également une augmentation de la séquestration de CO_2 de 4,9 à 45,0 kg de CO_2 par tonne (Rinder & Von Hagke, 2021). Cependant, en raison de l'extraction rapide du magnésium de la substance minérale des particules de taille inférieure à 10 µm, une coque appauvrie en magnésium peut se former, laissant un noyau non réactif (Gerdemann et al., 2007).

Il a été aussi rapporté par certains auteurs que la taille des particules des résidus miniers peut également influencer la teneur en eau optimale pour la minéralisation du CO_2. Par exemple les travaux de Power et al. (2021) et Harrison et al. (2015) indiquent qu'une granulométrie plus fine tend à nécessiter une teneur en eau plus élevée. Cette tendance s'explique par une plus grande surface spécifique des particules fines, qui accroît leur capacité de rétention d'eau. Toutefois, lorsque la teneur en eau devient plus importante, la diffusion du CO_2 à travers le matériau peut être limitée, ce qui réduit l'efficacité du processus de carbonatation.

Il convient toutefois de souligner que toute la littérature ne converge pas vers les tendances décrites précédemment. Ainsi, Assima et al. (2013) ont montré que la réduction de la taille des particules d'un échantillon de résidus miniers de nickel constitué de chrysotiles et de lizardites comme minéraux majeurs et de brucite, de magnésite et de wustite comme composant mineurs n'entraînait pas d'amélioration systématique des cinétiques de réaction sur l'ensemble de la distribution granulométrique. Les auteurs suggèrent que l'absence de relation linéaire entre la diminution de la taille des particules et l'accélération des cinétiques pourrait s'expliquer par l'hétérogénéité du minerai ainsi que par une minéralogie variable et selon les différentes fractions granulométriques.

O'Connor et al. (2005) se sont penchés sur l'influence de l'énergie de broyage sur la réactivité de plusieurs minéraux, notamment l'olivine, la lizardite et l'antigorite. Les résultats, illustrés à la figure 2.15, montrent que l'activation mécanique par broyage n'entraîne qu'un effet négligeable sur l'augmentation de la réactivité de la lizardite. En revanche, pour l'olivine, une tendance globalement linéaire est observée entre l'énergie d'activation mécanique et la réactivité. Ces observations rejoignent les conclusions d'Assima et al. (2013), selon lesquelles l'amélioration des cinétiques de réaction est davantage gouvernée par la minéralogie que par l'intensité du broyage.

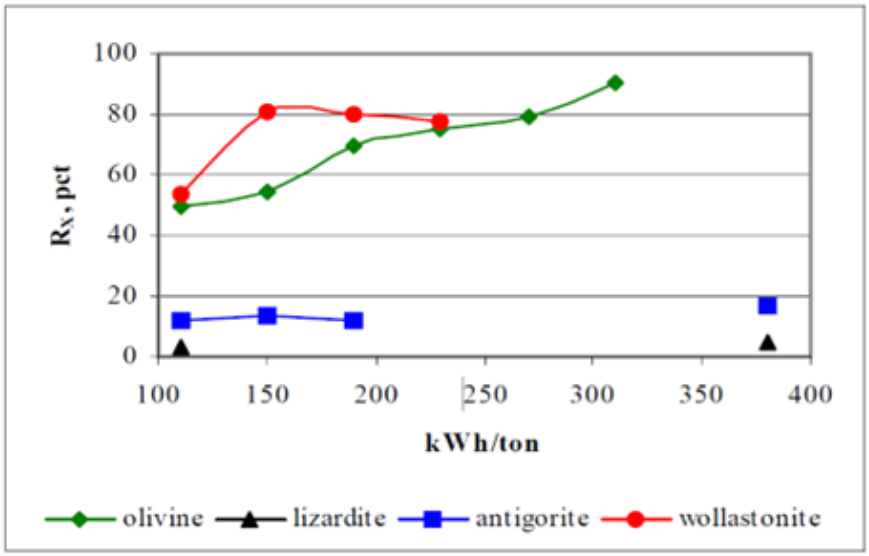


Figure 2.15 Réactivité minérale Rx (wt% or pct) en fonction de l'énergie de broyage (tiré de O'Connor et al., 2005).

2.4.5 Perméabilité des résidus

La perméabilité effective des résidus miniers ultramafiques doit être prise en compte dans le processus de carbonatation minérale. Une étude menée par Wilson et al. (2014) montre que face à des milieux à faible perméabilité, il est nécessaire d'appliquer des pressions d'injection élevées pour maintenir le flux de CO_2. Hansen et al. (2005) ont également démontré que les réactions de carbonatation minérales associées à la formation de listwanite (serpentinite carbonatée) dans le site d'Atlin (Colombie-Britannique) impliquent une augmentation de volume de solides. Chaque réaction a donc le potentiel de créer ou de détruire la porosité et la perméabilité. Ces auteurs ont découvert que minimiser la perte de porosité et maximiser la perméabilité est bénéfique pour la carbonatation. Selon Wilson et al. (2014), les procédés industriels de carbonatation minérale pourraient donc être conçus de manière à contrôler la composition de la phase gazeuse ajoutée afin de forcer les réactions de carbonatation qui minimisent la perte en porosité et maximisent la génération de perméabilité. Acero et al. (2007) ont démontré que la formation de croûtes efflorescentes de minéraux sulfatés réduit la perméabilité des résidus miniers, limitant les échanges gazeux avec l'atmosphère, dont l'évaporation et la diffusion de l'oxygène et du CO_2. Ainsi, la formation d'efflorescences peut être vue comme un processus autolimitant qui contrôle la profondeur à laquelle les minéraux d'altération peuvent s'étendre.

Wilson et al. (2014) ont étudié le lien entre le taux de carbonatation de la brucite contenue dans des résidus miniers de nickel du site de Mont Keith, exposés à des gaz de combustion dans un parc à résidus, et la conductivité hydraulique saturée de ces matériaux. Cette conductivité variait entre 10^{-8} m/ et 10^{-6} m/s. La concentration en CO_2 a été modulée au niveau atmosphérique, à 10 % et à 100 %. Les résultats présentés à la figure 2.16 indiquent que dans des résidus à faible perméabilité, la carbonatation est davantage limitée par le flux de CO_2 pouvant circuler dans le milieu (flux d'eau ou de gaz) que par la cinétique de carbonatation de la brucite, laquelle demeure rapide à forte pression partielle de CO_2. Par ailleurs, en conditions arides, la faible teneur en eau favorise une perméabilité effective élevée au flux gazeux, facilitant ainsi le transport du CO_2 (Wilson et al., 2014). Dans une étude complémentaire, Baidya et al. (2023) ont développé un modèle de transport des flux de gaz injectés dans des milieux poreux de résidus miniers. Leurs résultats montrent que la pression d'entrée augmente lorsque la perméabilité diminue, lorsque le taux d'injection est plus élevé et lorsque l'épaisseur du domaine poreux est plus importante. Les auteurs soulignent que la perméabilité exerce un contrôle linéaire sur la pression d'injection et constitue le paramètre qui a le plus grand impact par rapport aux autres facteurs considérés.

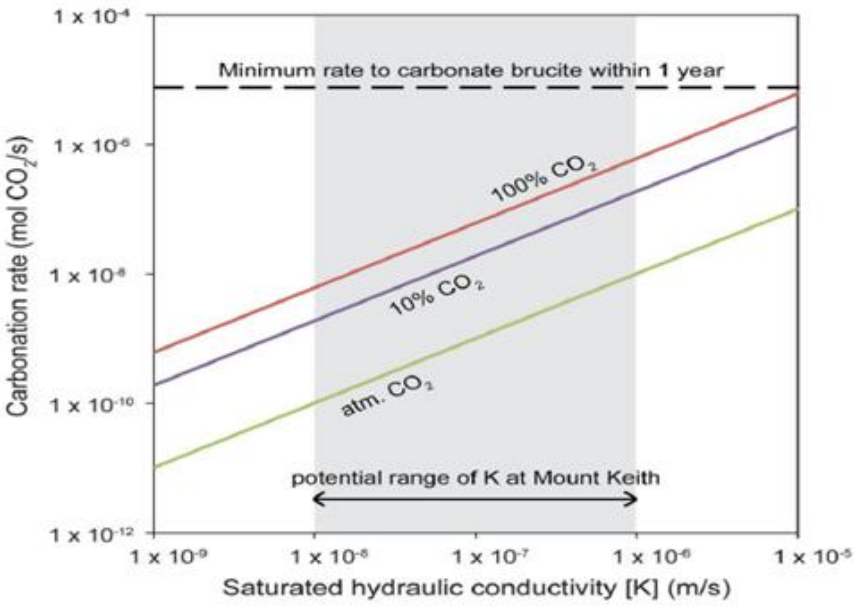


Figure 2.16 Taux de carbonatation de la brucite en fonction de la conductivité hydraulique saturée (tiré de Wilson et al. 2014).

2.4.6 Passivation des résidus

De nombreuses études ont mis en évidence la formation d'une couche de revêtement, communément appelé couche passivante, à la surface des minéraux réactifs au cours des processus de carbonatation et de dissolution, entraînant une diminution des taux de dissolution minérale (Béarat et al., 2006 ; Harrison et al., 2015 ; Wang et al., 2019; Assima et al., 2012 ; 2014b; Stockmann et al., 2011; 2014).

Béarat et al. (2006) ont montré que la formation d'une couche de silice amorphe pourrait agir comme un revêtement passivant, inhibant partiellement la dissolution ultérieure des silicates. Cependant, le processus de formation de cette couche apparaît complexe, résultant d'une dissolution incongrue du minéral hôte couplée à un dépôt progressif de silice sur les surfaces réactives. Les observations réalisées par ces auteurs indiquent que cette couche est susceptible de se fissurer, de s'exfolier et de se régénérer au cours de sa croissance. À titre d'illustration, une couche passivante riche en silice s'est formée à la surface d'une olivine particulièrement altérée à la figure 2.17 (Béarat et al., 2006).

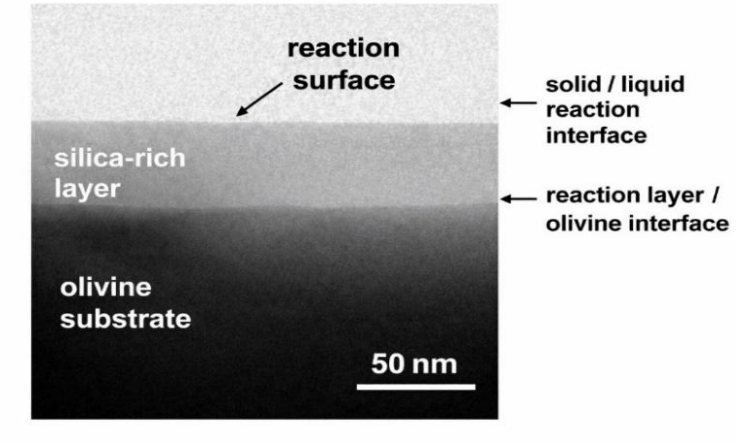


Figure 2.17 Image en coupe transversale MET (microscopie électronique en transmission) de la fine couche de réaction amorphe qui s'est formée sur le substrat monocristallin d'olivine (tiré de Béarat et al. 2006).

Selon Harrison et al. (2015), la passivation liée à la précipitation de phases secondaires, sous certaines conditions thermodynamiques et environnementales, complique l'estimation de la surface réactive effective lors des réactions de séquestration du carbone. Par exemple, lors de la

carbonatation de la brucite, la transformation de la phase carbonatée en nesquehonite cristalline peut conduire à la formation d'une couche passivante.

Dans les systèmes où la couche passivante a été identifiée comme un facteur limitant, plusieurs approches ont été proposées pour en atténuer l'effet. L'augmentation de l'abrasion entre les particules par agitation des résidus, l'ajout de particules abrasives ou le broyage ont permis d'inhiber la formation de ces couches et d'améliorer la réactivité des minéraux (Béarat et al., 2006). Wang et al. (2019) ont également montré que l'ajout de sodium renforce les liaisons ioniques en solution aqueuse et favorise la transformation de la couche passivante en une couche dense de produit carbonaté. Ces auteurs concluent qu'à forte pression partielle de CO_2 et à force ionique élevé, la réaction est contrôlée par les cinétiques de réaction chimique. Par ailleurs, Assima et al. (2012) ont constaté que l'ajout de 5 % en poids de fer ferreux entraînait une réduction de 66 % de l'absorption de CO_2, en raison de la formation d'hydroxydes de fer. Une étude subséquente a montré que l'inhibition de cette précipitation, par ajout d'un agent chélatant tel que l'acide cyclohexylenediamine tétraacétique (CDTA), permet d'augmenter significativement la vitesse de dissolution des minéraux carbonatés (Assima et al., 2014b).

Toutefois, la littérature présente également des résultats contradictoires quant au rôle réel de la couche passivante sur les cinétiques de dissolution. Certains auteurs suggèrent que la passivation n'exerce pas nécessairement d'effet inhibiteur significatif. À cet égard, Stockmann et al. (2011 ; 2014) ont montré que les cinétiques de dissolution des divers minéraux tels que l'augite, la labradorite, l'olivine et l'enstatite ne sont affectées par la présence d'une couche passivante. De même, aucun effet inhibiteur notable de la précipitation de calcite sur la dissolution du verre basaltique ou de l'augite n'a été observé.

2.5 Stratégies de carbonatation minérale accélérée

2.5.1 Généralités

Le mécanisme de carbonatation minérale améliorée dans les résidus ultramafiques a déjà été discuté précédemment (section 2.3) selon trois voies de processus : in situ, ex-situ et autres (carbonatation passive et biocristallisation). Bien que ces techniques aient montré leur efficacité, des stratégies sont élaborées pour une meilleure optimisation à l'échelle de la mine tout en restant économiquement viables dans des conditions proches de la surface. Ces stratégies basées sur des moyens biotiques ou abiotiques visent à améliorer la dissolution des minéraux et/ou l'apport du

CO_2 afin de faciliter la précipitation de carbonates stables (Power et al., 2014, Wilson et al., 2014, Trembay. 2013). Plusieurs stratégies d'accélération pertinentes ont été passées en revue par certains nombres d'études, notamment la biolixiviation des silicates de magnésium (Power et al., 2010; 2014; McCutcheon et al., 2017; Hamilton et al., 2020), la bioprécipitation (Power et al., 2011; 2014; McCutcheon et al., 2014), l'aération souterraine et l'injection de flux riche en CO_2 (Harrison et al., 2013; Assima et al., 2014; Power et al., 2014; Oelkers et al., 2018; Hamilton et al., 2020), et l'augmentation de l'apport du CO_2 via l'oxydation hétérotrophe des déchets organiques (Power et al., 2014).

Une étude de Power et al. (2014) a établi un diagramme conceptuel composé des trois processus fondamentaux (figure 2.18) susceptibles de limiter le taux de séquestration du carbone au sein des parcs à résidus. Selon les auteurs, les stratégies visant à accélérer la séquestration du carbone ciblent un ou plusieurs de ces facteurs limitants potentiels. Par exemple, l'utilisation d'un bioréacteur pourrait être combinée avec une haute pCO_2 fournie par une source ponctuelle. En se basant sur ces combinaisons complémentaires, des scénarios de projets pilotes peuvent être proposés pour évoluer vers des mines neutres en carbone dans des délais raisonnables. Ces scénarios sont souvent testés et développés au niveau du laboratoire pour évaluer leur faisabilité avant une mise à l'échelle plus importante. Selon Tremblay (2013), l'une des méthodes les plus efficaces pour la séquestration du CO_2 consiste en la carbonatation de serpentine et/ou olivine broyées et préchauffées en solution aqueuse avec des additifs chimiques. Cependant, ces manipulations rendent la rentabilité de cette technique discutable (Lackner, 2003). En effet, cette méthode nécessite généralement du CO_2 concentré, ce qui entraîne encore des coûts supplémentaires.

Dans la littérature, il a été proposé des techniques moins coûteuses, moins énergivores et plus efficaces. À cet égard, l'injection directe de CO_2 et la biocristallisation via des micro-organismes dans les résidus ultramafiques ont été suggérées. Ces deux méthodes présentent l'avantage de ne pas nécessiter l'extraction, le transport et le prétraitement de minéraux, ni l'utilisation et la récupération des additifs (Oelkers et al., 2018). Cependant, elles ne sont pas sans défis en raison des différences entre les environnements de laboratoire et de terrain.

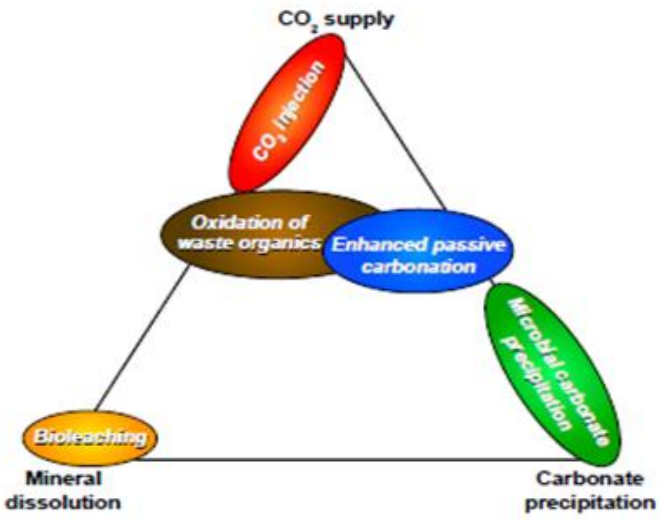


Figure 2.18 Diagramme conceptuel illustrant les trois processus fondamentaux susceptibles de limiter la vitesse de minéralisation du carbone dans un parc à résidus (tiré de Power et al. 2014).

2.5.2 Méthode par injection directe de CO_2

Cette méthode consiste à injecter directement des gaz ou des fluides riches en CO_2 dans des formations géologiques (Kelemen & Matter, 2008; Gislason et al., 2010) ou dans des résidus miniers ultramafiques (Pronost et al., 2012; Harrison et al., 2013 ; Power et al., 2013; 2020 ; Wilson et al., 2014; Mouedhen et al., 2017; Stokreef et al., 2022) pour accélérer la séquestration du carbone. Selon Mouedhen et al. (2017), des études menées à l'échelle pilote indiquent que la carbonatation minérale accélérée par injection de gaz de combustion est une méthode prometteuse pouvant être intégrée dans les conceptions minières à travers une variété de processus. Les études menées par Stokreef et al. (2022) indiquent que les gaz de combustion (contenant généralement 10 à 20 % de CO_2) produits par les installations situées sur ou à proximité du site minier peuvent être réutilisés pour améliorer la cinétique de réaction de carbonatation. L'injection directe de CO_2 permet d'augmenter significativement l'apport du CO_2, qui pourrait ensuite être précipité par des moyens abiotiques ou microbiens (Power et al., 2013; Assima et al., 2014a). En conséquence, le milieu devient plus acide, augmentant le taux d'altération des résidus et la disponibilité des cations pour les réactions de précipitation des minéraux carbonatés (figure 2.19).

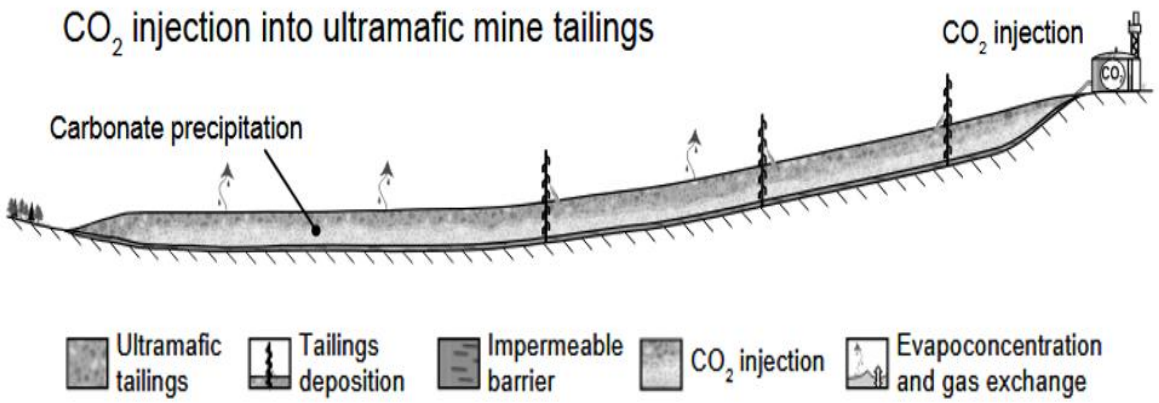


Figure 2.19 Schéma d'un parc à résidus miniers illustrant une stratégie abiotique de séquestration du carbone par injection de CO_2 (modifié d'après Power et al. 2013).

Cependant, le taux de carbonatation peut être influencé par la proportion de CO_2 dans le gaz d'injection, l'humidité du gaz et la température (Pronost et al., 2011). Selon Wilson et al. (2014), l'injection directe de CO_2 ou d'eau traitée par circulation de gaz dans les résidus peut être également limitée par la formation de chemins de flux préférentiels, la faible perméabilité des résidus limitant le transport de masse et l'obstruction des points d'injection. Pour les auteurs, le résultat le plus critique de cette méthode reste l'augmentation accrue du CO_2 qui peut limiter la formation de carbonate. Cela signifie qu'une fois que la concentration de CO_2 dépasse une certaine valeur seuil, la séquestration directe de CO_2 par les résidus peut être moins affectée. Dans le cas de la carbonatation passive améliorée, l'injection de CO_2 permettrait probablement de modifier le facteur dominant du taux d'apport de CO_2 au taux d'apport en cations. En effet, les taux de dissolution des minéraux de silicate de magnésium, qui sont abondants, sont lents par rapport aux phases hautement réactives comme la brucite (Harrison et al., 2013). Le choix de l'injection de CO_2 serait probablement fait en fonction de la réactivité des résidus miniers avec une pCO_2 élevée. Il a été démontré par Harrison et al., 2013 et Power et al., 2014 que le taux de carbonatation de la brucite pouvait être augmenté d'environ 240 fois en utilisant une injection de gaz à 10 % de CO_2. Harrison et al. (2013) ont étudié l'influence de l'apport de CO_2 sur le taux de carbonatation en utilisant des rejets de brucite provenant de la mine de Mount Keith à l'échelle de laboratoire. Selon Harrison et ses collaborateurs, des concentrations de 10 %, 50 %, et 100 % de CO_2 ont augmenté le taux de carbonatation respectivement de 270, 1360, et 2400 fois, par rapport au CO_2 atmosphérique (environ 0,04 % de CO_2). Ils estiment que la carbonatation d'environ 3 % en poids

de brucite serait suffisante pour compenser les émissions de sources ponctuelles et que des résidus contenant environ 6,5 % en poids de brucite seraient suffisants pour rendre neutres en carbone de nombreuses mines encaissées dans des roches ultramafiques. De plus, avec une abondance en brucite d'environ 2,5 % en poids, les taux d'injection de CO_2 dans les résidus devraient être équilibrés avec les taux de dépôt de résidus pour assurer une carbonatation complète de la brucite et ainsi éviter les fuites de CO_2. Pour palier tout risque de fuite pendant l'injection du CO_2 via une source stationnaire, Power et al. (2013) ont proposé d'isoler les résidus miniers contenant de la serpentine avec des barrières imperméables afin d'optimiser au mieux la carbonatation. Les réactions entre les éléments réactifs et le CO_2 se feront dans un environnement confiné pouvant multiplier par 100 le taux de carbonatation passive compris entre 0,1 et 10 kg de CO_2/tonne/an (Power et al., 2013). L'injection de gaz de combustion dans les parcs à résidus non opérationnels et couverts pourrait empêcher la perte de CO_2 dans l'atmosphère et assurer une carbonatation minérale rapide des minéraux réactifs. L'injection de gaz de combustion dans des réacteurs de carbonatation dans des conceptions de processus telles que le l'oscillation du pH est une méthode couramment proposée (Sanna et al., 2014; Wilson et al., 2014). Cependant, Daval et al. (2013) ont démontré que le taux de dissolution de la lizardite est multiplié par 5 à pH = 5 dans des solutions équilibrées avec du CO_2 par rapport aux solutions sans CO_2 au même pH. Ils suggèrent que l'injection de CO_2 dans les résidus ultramafiques peut également augmenter les taux de dissolution des silicates, augmentant ainsi l'apport de cations. En raison de cinétiques lentes dans les parcs à résidus en condition ambiante, Wilson et al. (2014) ont proposé un processus alternatif où la brucite pure, plus réactive, est carbonatée dans des réacteurs industriels par injection de gaz de combustion avant d'être déposée dans le parc à résidus.

L'application de l'aération combinée à l'injection de CO_2 purifié présente un intérêt principalement pour les mines actives, où le taux de carbonatation minérale pourrait être accéléré sans aucune dépense pour le transport du gaz provenant d'autres sources ponctuelles (Power et al., 2013; Wilson et al., 2014). Cette stratégie pourrait être attrayante pour réduire les coûts de la carbonatation minérale ex-situ, souvent irréalisable en raison de la forte demande énergétique (Sanna et al., 2014). En utilisant la modélisation de transport réactif, Power et al. (2020) ont prédit que l'injection d'air et de gaz riches en CO_2 dans le sous-sol par un système d'injection d'air pourrait augmenter le taux de carbonatation de 5 à 11 fois dans le gisement de nickel de Baptist en Colombie-Britannique, Canada. Ils affirment que cette méthode est particulièrement adaptée aux résidus situés dans les

régions subarctiques, où les surfaces enneigées limitent l'exposition à l'air des résidus, et où étendre l'exposition superficielle n'est pas envisageable (Pronost et al., 2012; Power et al., 2020).

2.5.3 Méthode par bioprécipitation via des micro-organismes

La carbonatation par bioprécipitation, également connue sous le nom de *microbially induced calcite precipitation* (MICP) repose sur l'exploitation de processus biologiques capables d'induire la précipitation de minéraux carbonatés stables, permettant ainsi la séquestration durable du CO_2. Plusieurs auteurs s'accordent à considérer cette approche comme une alternative prometteuse aux méthodes conventionnelles de stockage du carbone, notamment pour le traitement de grandes quantités de CO_2 anthropique dans des conditions ambiantes (Power et al., 2009; 2010; 2011). Dans les environnements naturels, l'altération des roches silicatées est largement influencée par l'activité biologique, en particulier par la production d'acides inorganiques et organiques dans les sols, favorisant la mobilisation des éléments métalliques et la formation de carbonates secondaires (Schwartzman & Volk, 1989).

De nombreuses études ont montré que la précipitation biologiquement induite de carbonates peut être assurée par divers groupe de micro-organismes, notamment des bactéries hétérotrophes et des bactéries réductrices de sulfate, utilisant la matière organique comme source de carbone et d'énergie (Warthmann et al., 2000). Dans ce contexte, les déchets organiques constituent une source potentielle de CO_2, puisque leur biodégradation microbienne peut générer du CO_2 utilisable pour la minéralisation. Toutefois, Lechat et al. (2016) soulignent que l'intégration de ces déchets n'est pertinente que si leur teneur en carbone, leur biodégradabilité et leur disponibilité sont suffisantes pour maximiser l'apport en CO_2.

Plusieurs travaux de Power et al. (2007 ; 2009 ; 2010) se sont appuyés sur l'exemple du site naturel d'Atlin (Colombie-Britannique, Canada) reconnu pour ces précipitations naturelles de carbonates de magnésium tels que l'hydromagnésite ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2{\cdot}4H_2O$), la nesquehonite ($MgCO_3{\cdot}3H_2O$) et la dypingite ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2{\cdot}5H_2O$). Ces auteurs ont proposé que des conditions géochimiques et microbiennes analogues puissent être recréées artificiellement afin d'accélérer la carbonatation des résidus miniers. Le processus repose notamment sur l'activité conjointe de cyanobactéries et de bactéries réductrices de sulfate, capables de générer de l'acide sulfurique à partir de substances génératrices d'acide, facilitant ainsi la lixiviation des ions métalliques à partir des minéraux silicatés. Les solutions de lixiviation enrichies peuvent ensuite

être dirigées vers des bassins fermés où la précipitation de carbonates est favorisée, soit par évaporation, soit par l'activité biologique (Power et al., 2010). Un bassin de retenue de résidus conçu pour faciliter la séquestration passive du carbone minéral par biolixiviation est illustré à la figure 2.20 ci-dessus. Selon les auteurs, l'efficacité d'une telle installation reste cependant incertaine à ce stade.

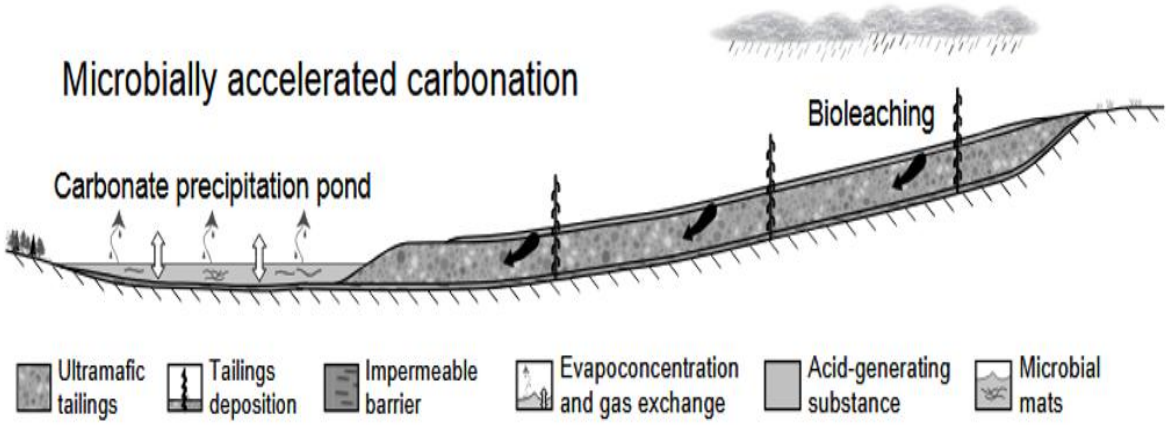


Figure 2.20 Schéma d'un parc à résidus miniers illustrant l'utilisation de la biolixiviation et de la précipitation microbienne du carbonate comme stratégie de minéralisation du carbone (modifié d'après Power et al. 2013).

Dans une perspective d'optimisation des stratégies de carbonatation, Power et al. (2014), ont proposés deux scénarios applicables aux résidus miniers. Le premier combine la carbonatation passive améliorée, l'utilisation de bioréacteurs et l'ajout de déchets organiques comme source supplémentaire de CO_2, sans recourir à une source ponctuelle de CO_2 concentré. Le second scénario envisage l'injection de CO_2 issu de sources ponctuelles sur site, en combinaison avec la biolixiviation ; le choix de cette option dépend de la réactivité des résidus à une pCO_2 élevée.

Les travaux expérimentaux ont également démontré l'efficacité de la biolixiviation assistée biologiquement. Power et al. (2010) ont démontré que la lixiviation acide de résidus miniers (Mount Keith et Diavik) permet de produire des solutions riches en magnésium favorisant la précipitation de dypingite lorsqu'elles sont inoculées avec un consortium de cyanobactéries et de bactéries hétérotrophes. Par ailleurs, dans un contexte de réhabilitation minière, de formation de technosols et de phytostabilisation, plusieurs études ont mis en évidence les bénéfices de l'ajout de matières organiques (compost, biosolides, boues organiques) aux résidus miniers (Lindsay et al.,

2009 ; Power et al., 2021). Ces apports stimulent des processus biogéochimiques tels que la réduction des sulfates et la précipitation de minéraux sulfurés, contribuant ainsi à l'immobilisation des éléments contaminants (Lindsay et al., 2009). Des essais réalisés en conditions contrôlées sur des éprouvettes de résidus miniers ont montré que les déchets organiques peuvent générer des concentrations de CO_2 comparables à celles des gaz de combustion (jusqu'à 19 %), accélérant significativement la carbonatation de phases minérales réactives telles que la brucite, présente à des teneurs comprises entre 2 à 10 % en poids (Power et al., 2021). Ce processus s'accompagne d'une augmentation notable du carbone inorganique total variant de 0,17 à 0,84 %, et contribue à une amélioration de la cimentation ainsi que de la stabilité mécanique des résidus. La consommation de brucite observée au cours des essais variait entre 64 et 84 % de sa teneur initiale et était principalement contrôlée par la disponibilité de l'eau. Des teneurs en humidité plus élevées, correspondant à des degrés de saturation avoisinant 80 %, combinée à des tailles de grains fines (<63 µm), ont favorisé une meilleure répartition de l'eau dans la matrice, favorisant la dissolution de la brucite et la précipitation des carbonates.

Les travaux de McCutcheon (2013) ont démontré le potentiel de systèmes biogéochimiques inspirés de milieux naturels humides pour le stockage du carbone dans des résidus ultramafiques riches en magnésium. En reproduisant les conditions géochimiques et microbiennes observées à Atlin, l'auteur a montré qu'un consortium microbien dominé par les cyanobactéries peut accélérer la précipitation de carbonates de magnésium, notamment sous forme d'hydromagnésite, dans des bioréacteurs à écoulement continu. Une concentration élevée en magnésium et une alcalinité élevée sont nécessaires, avec un pH supérieur à 9, pour créer la sursaturation nécessaire à la formation de l'hydromagnésite. Ces conditions peuvent se produire sous la forme de micro-environnements directement autour des cellules microbiennes. La formation de micro-environnements alcalins riches en magnésium, associée à la présence de sites de nucléation constitués par les substances polymères extracellulaires (EPS), s'avère déterminante pour atteindre des taux élevés de séquestration du carbone, pouvant dépasser 65 t C/ha/an. Les auteurs concluent que ce modèle pourrait atteindre un taux de stockage de carbone encore plus élevé si la disponibilité des nutriments est accrue dans tout le système, permettant une présence microbienne continue et une production d'EPS soutenue.

2.6 Impact de la carbonatation sur la compression uniaxiale (UCS)

Dans la littérature, l'effet de la carbonatation sur les propriétés mécaniques des résidus miniers ultramafiques a été majoritairement abordé sous l'angle de la compression uniaxiale non confinée (UCS). Peu de travaux se sont intéressés sur l'évolution de cette propriété en fonction du degré de carbonatation, mettant en évidence un gain de cohésion lié à la précipitation de carbonates dans la matrice résiduelle. Toutefois, l'impact de cette carbonatation sur la résistance au cisaillement de ces matériaux pourtant cruciale pour l'évaluation de la stabilité des ouvrages géotechniques, tels que les digues de confinement des résidus, reste inexploré. Cette lacune dans la documentation limite la compréhension globale du comportement mécanique des résidus carbonatés.

Dans leur étude, Vanderzee et al. (2018) ont mis en évidence que l'exposition de résidus ultramafiques partiellement saturés (S_r = 50 %), compactés sous une contrainte de 100 psi (environ 689,5 kPa), à un flux gazeux contenant 10 % de CO_2 permettait non seulement de favoriser la séquestration du carbone, mais également d'améliorer la stabilité mécanique des résidus. Ces travaux ont été menés sur des résidus (pulpe d'exploration finement broyée) issus du gisement de nickel de Baptiste qui renferme un minéral clé « la brucite » favorisant la formation de phases cimentaires carbonatées. Pour cela, des éprouvettes cylindriques (5,0 cm de hauteur et 2,5 cm de diamètre) ont été préparées par compactage progressif de couches successives de 2,5 g de résidus. Chaque couche, légèrement humidifiée, était compactée au préalable. La teneur en brucite des échantillons était de 0,2, 1,8, 4,6, 6,8 et 10,1 % en poids. Au total, cinq éprouvettes représentatives de résidus potentiels et une sixième provenant d'un procédé de récupération d'un alliage nickel-fer par séparation magnétique (contenant 0,9 % en poids de brucite) ont été placées dans une chambre expérimentale de 5 litres. L'ensemble a été soumis pendant trois semaines à un flux gazeux continu composé de 10 % de CO_2 et 90 % de N_2, à un débit de 10 mL/min. Les résultats des essais de compression uniaxiale (UCS) réalisés après traitement, sous un taux de chargement de 34 kg/min, sont présentés en fonction de la porosité finale des échantillons à la figure 2.20. Des résistances atteignant jusqu'à 6,9 MPa (environ 1000 psi) ont été obtenues pour les éprouvettes contenant environ 5 % de brucite. Même à faible teneur en brucite (environ 0,5 % en poids), des résistances comprises entre 0,3 MPa et 0,7 MPa ont été mesurées. Ces résultats suggèrent que la transformation de la brucite en phases cimentaires carbonatées de magnésium, telles que l'hydromagnésite ou la dypingite, aurait permis de renforcer la matrice granulaire en comblant les vides interstitiels, améliorant ainsi la cohésion mécanique. Cependant, il est intéressant de noter que l'éprouvette

présentant la teneur initiale en brucite la plus élevée (10 % en poids), dont 6,8 % ont été consommés, n'a pas donné la résistance la plus élevée, avec une valeur mesurée de 4,8 MPa. Les auteurs attribuent cette performance à une consommation prématurée du CO_2 dans les zones périphériques de l'échantillon, empêchant sa diffusion vers le cœur du cylindre. Ce phénomène est probablement accentué par la faible perméabilité intrinsèque des résidus ultramafiques, comme cela a été souligné dans les travaux de Assima et al. (2012) et Harrison et al. (2014). La figure 2.21 illustre ce comportement, montrant que les résistances mécaniques maximales sont atteintes à des niveaux de porosité totale relativement faibles (30-32 %), tandis qu'une porosité plus élevée (> 36 %) est associée à des résistances plus faibles, indépendamment de la teneur initiale en brucite (indiquée par la taille des cercles).

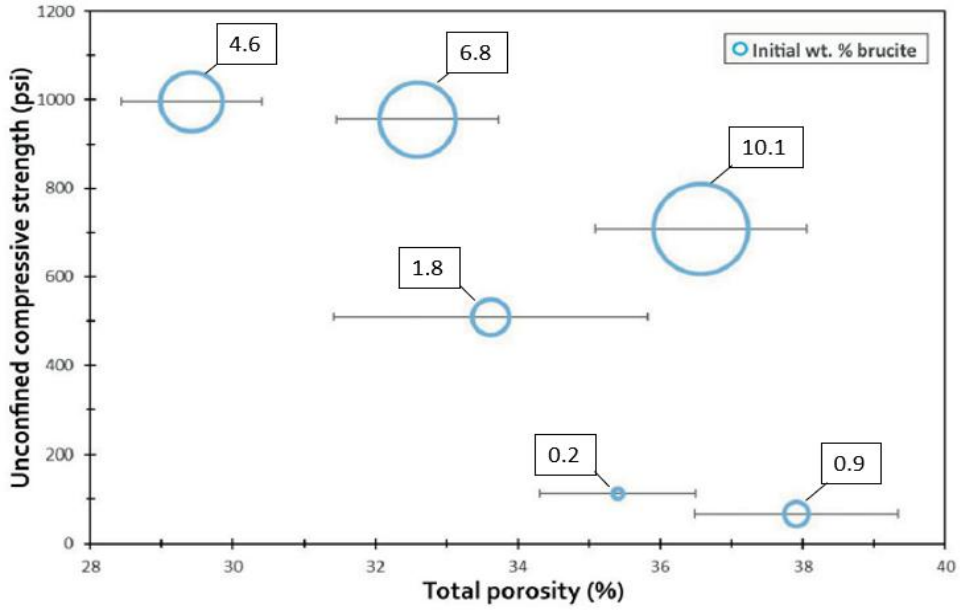


Figure 2.21 Résistances à la compression des éprouvettes de résidus en fonction de la porosité totale (connectée et isolée) après une exposition à un environnement contenant 10 % de CO_2 pendant trois semaines; la taille du cercle représente la teneur initiale en brucite (Vanderzee et al., 2018).

Ces résultats confirment l'importance d'une porosité optimisée suffisante pour permettre la diffusion des gaz réactifs, mais limitée pour garantir une densification efficace de la matrice. Une relation étroite, bien que non strictement linéaire, existe ainsi entre la porosité totale, la progression de la carbonatation et la résistance mécanique des résidus, suggérant la nécessité de contrôler les

conditions de compactage, de réactivité chimique et de microstructure initiale pour optimiser la performance des résidus carbonatés.

Dans le cadre d'une expérimentation conduite sur une période de dix semaines à température ambiante (22 °C), Power et al. (2021) ont étudié la résistance à la compression uniaxiale (UCS) de cylindres de résidus miniers riches en brucite (2 à 10 % en poids), soumis à une carbonatation accélérée. Cette dernière reposait sur un couplage des cycles organique et inorganique du carbone, en intégrant une source organique (compost) permettant la génération in situ de CO_2, avec des concentrations pouvant atteindre 19 %. Les échantillons cylindriques, similaires à ceux décrits par Vanderzee et al. (2018), étaient constitués de résidus synthétiques obtenus à partir de mélanges de minerai de serpentinite broyé et tamisé selon trois classes granulométriques: argilosilteuse (<63 µm), très fine (63−125 µm) et fine (125−250 µm) et de brucite pulvérisée provenant du Nevada (États-Unis). Cette approche visait à reproduire fidèlement les propriétés physiques des résidus ultramafiques contenant de la brucite, couramment rencontrés dans les parcs à résidus miniers. Trois séries distinctes d'essais UCS ont été menées, totalisant un nombre important d'échantillons testés, visant à étudier l'influence des paramètres tels que le temps de carbonatation, la teneur en brucite, la teneur en eau massique, et la granulométrie des échantillons sur la résistance mécanique et le potentiel de carbonatation. Le tableau 2.2 montre les caractéristiques des recettes étudiées. Les essais ont été réalisés en triplicata, après un séchage des cylindres à température ambiante jusqu'à une stabilisation de leur masse, garantissant des conditions homogènes au moment de la mesure. Les résultats, montrés dans le Tableau 2.2 et dans la figure 2.22, ont mis en évidence des valeurs moyennes d'UCS comprises entre 0,4 et 6,9 MPa, en fonction des conditions expérimentales. Ces niveaux de résistance sont considérés suffisants pour assurer une stabilisation mécanique efficace des résidus miniers, en plus de leur capacité à stocker durablement du carbone sous forme de carbonates de magnésium. Les auteurs attribuent principalement les performances mécaniques observées à l'effet positif de la brucite sur la résistance des cylindres compactés. En effet, les valeurs moyennes de résistance à la compression simple (UCS) enregistrée étaient de 0,4 ± 0,1 MPa, 3,3 ± 0,6 MPa et 6,9 ± 0,5 MPa pour des teneurs respectives en brucite de 2 %, 6 % et 10 % en poids. Ces résultats sont cohérents avec l'augmentation correspondante du carbone inorganique total (CIT), variant de 0,17 % à 0,84 % (Tableau 2.2), ce qui traduit une carbonatation accrue.

Une relation linéaire a été établie entre la résistance mécanique (UCS) et l'augmentation du CIT (différence entre les valeurs finale et initiale), avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,87$, décrite par l'équation suivante :

$$UCS\ (MPa) = 9,5\ \times augmentation\ du\ CIT\ (\%) \qquad 2.22$$

Cette relation indique que plus la formation de carbonates de magnésium secondaires (principalement dypingite et hydromagnésite) est importante, plus la matrice des résidus se densifie, ce qui contribue à une amélioration significative de sa stabilité mécanique. Ainsi, la carbonatation minérale apparaît comme le mécanisme principal de développement de la résistance dans ces matériaux. Dans cette même étude, un cylindre contenant 10 % en poids de brucite a atteint une résistance de 4,5 MPa après seulement 3 semaines, une performance comparable à celle rapportée par Vanderzee et al. (2018), qui ont obtenu 4,9 MPa sur des cylindres serpentinitiques exposés à 10 % de CO_2 injecté pendant la même durée.

Tableau 2.2 Mélanges utilisés pour la préparation des cylindres dans les expériences portant sur la teneur en brucite, le degré de saturation, la taille des grains et la durée d'exposition (Power et al., 2021).

Série	ID_Cylindre (n = 3)	Taille des grains (µm)	Abondance de brucite (wt %)	Saturation en eau (%)	Porosité (%)	Variation moyenne du CIT (%)	Résistance moyenne (MPa)
Teneur en brucite	B2M60VFS	63–125	2	58	43	0,17	0,5 ± 0,1
	B6M60VFS	63–125	6	58	47	0,48	3,3 ± 0,6
	B10M60VFS	63–125	10	59	44	0,87	6,9 ± 0,5
Degré de saturation	B6M40VFS	63–125	6	39	43	0,49	2,2 ± 0,5
	B6M60VFS	63–125	6	60	41	0,53	2,8 ± 0,8
	B6M80VFS	63–125	6	80	41	0,6	4,0 ± 0,5
Taille des grains	B6M60CS	<63	6	59	46	0,59	0,4 ± 0,1
	B6M60VFS	63–125	6	58	43	0,5	3,0 ± 0,7
	B6M60FS	125–250	6	59	41	0,48	3,6 ± 0,5
Durée d'exposition	B10M60VFS (1-9 semaine)	63–125	10	61	42	n/a	n/a

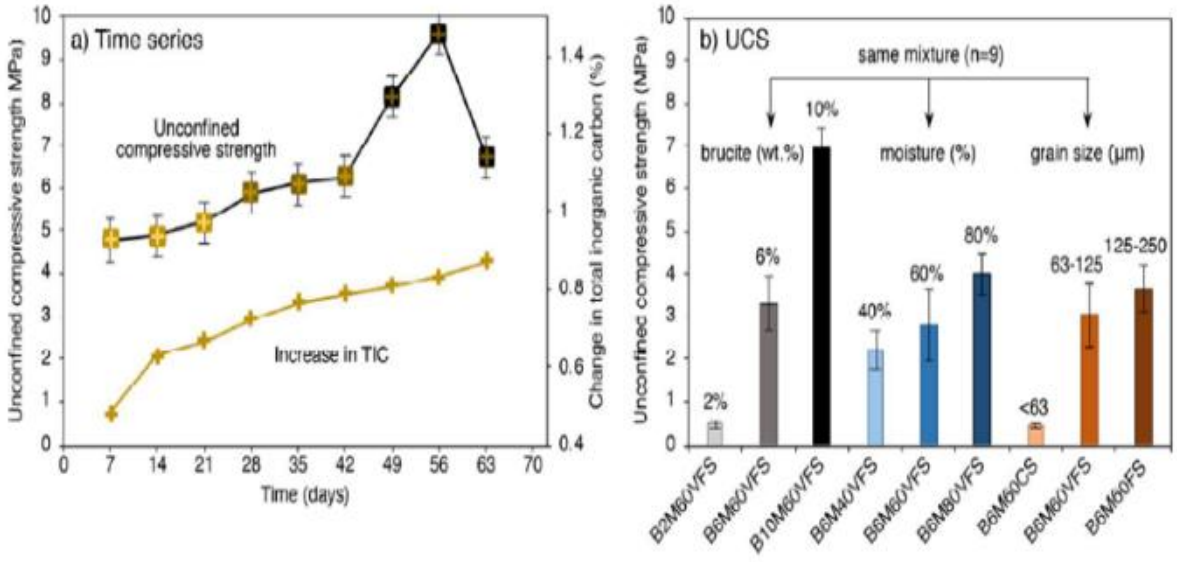


Figure 2.22 Résistances à la compression simple (UCS) des cylindres. (a) Évolution de l'UCS et de la teneur totale en carbone inorganique (CIT) des cylindres. (b) Résistances moyennes (n = 3) des cylindres avec des variations de la teneur en brucite, du degré de saturation et de la taille des grains de serpentinite (Power et al., 2021).

Toutefois, le ralentissement de l'augmentation du CIT observé dans la Figure 2.22 (a), combiné à l'absence de corrélation claire entre la teneur initiale en brucite et sa consommation (64 -84 %), renforce l'hypothèse d'un ralentissement dû au colmatage des pores et à la passivation de surface, comme l'ont également constaté Vanderzee et al. (2018). En effet, Power et al. (2021) indique que la précipitation de dypingite solide avec une densité de 2,15 g/cm³, dépourvue de porosité propre, induit une réduction de porosité totale de 2 à 15 % selon le degré de cimentation (par exemple, entre des cylindres contenant 2 à 10 % de brucite). Toutefois, les observations microscopiques effectuées par les auteurs ont révélé que les précipités étaient floconneux, présentant une porosité interne non négligeable. Ce phénomène, bien que favorable à une certaine perméabilité résiduelle, peut également entraîner un colmatage des pores et une passivation de surface, limitant ainsi la poursuite de la carbonatation. Ces processus peuvent inhiber la diffusion du CO_2 et l'accès des réactifs à la brucite résiduelle, réduisant ainsi l'efficacité de la réaction de carbonatation dans le temps.

Dans la série temporelle, les cylindres ont atteint une résistance à la compression simple (UCS) de 4,8 MPa dès la première semaine, et cette résistance a continué d'augmenter selon une tendance

quasi linéaire jusqu'à la sixième semaine, atteignant 6,2 MPa (Figure 2.20 a). Cependant, une augmentation prononcée de la résistance a été enregistrée à la 7^{e} (8,2 MPa) et 8^{e} semaine (9,6 MPa), avant de redescendre à 6,7 MPa en semaine 9, valeur qui reste néanmoins conforme à la tendance générale observée. Ces fluctuations suggèrent une possible réorganisation microstructurale tardive ou des variations expérimentales qui mériteraient d'être explorées plus en détail. Il a été constaté que les cylindres ayant enregistré les plus fortes augmentations du CIT, notamment ceux à S_r = 80 % (+0,60 % C) et à 10 % en poids de brucite (+0,83 % C), présentaient également les résistances mécaniques les plus élevées dans leurs séries respectives (Figure 2.22 b). Ces résultats confirment que l'optimisation des conditions de carbonatation, en particulier le degré de saturation et la disponibilité en Mg^{2+}, favorise la formation d'un ciment carbonaté secondaire (notamment dypingite/hydromagnésite), contribuant à une densification efficace de la microstructure et à un gain significatif de résistance.

Concernant la série d'essais variant le degré de saturation, une résistance moyenne de 4,0 ± 0,5 MPa a été obtenue pour les cylindres à 80 % de saturation, démontrant que l'eau joue un rôle clé en facilitant les réactions de carbonatation et la formation de ciment interstitiel. À l'inverse, les cylindres à 60 % et 40 % de saturation présentaient des résistances moyennes plus faibles, respectivement 2,8 ± 0,8 MPa et 2,2 ± 0,5 MPa, confirmant qu'une humidité insuffisante peut limiter la cinétique de carbonatation et le développement mécanique.

En ce qui concerne l'effet de la granulométrie des particules de serpentinite, les cylindres constitués de serpentinite argilosilteux ont donné une résistance mécanique nettement inférieure (0,4 ± 0,1 MPa), et ce malgré une augmentation relativement importante du CIT, suggérant que la carbonatation seule ne garantit pas une amélioration de la résistance si la structure mécanique de la matrice initiale est compromise. En comparaison, les cylindres à base de serpentinite très fine et fine ont présenté des résistances respectives de 3,0 ± 0,7 MPa et 3,7 ± 0,5 MPa. La faible résistance observée dans le cas de serpentinite argilosilteuse pourrait s'expliquer par la formation de fissures horizontales liées à des phénomènes de dilatation, entraînant une fragilisation mécanique de la matrice malgré la formation de carbonates.

2.7 Récapitulatif et besoins en recherche

La revue de littérature présentée donne un aperçu des principales avancées scientifiques réalisées au cours des quinze dernières années dans le domaine de la valorisation des résidus ultramafiques

par carbonatation minérale du CO_2, en particulier dans le contexte de leur application potentielle dans le secteur minier. Les études recensées ont permis de mieux cerner les facteurs influençant les propriétés physico-chimiques et mécaniques des résidus soumis à la carbonatation, en mettant en exergue l'opportunité de combiner gestion environnementale et performance géotechnique des matériaux. Toutefois, en dépit de ces avancées, la compréhension des effets de la carbonatation sur la stabilité géotechnique des résidus ultramafiques demeure incomplète. À ce jour, les recherches se sont principalement concentrées sur l'amélioration de la résistance à la compression uniaxiale (UCS) consécutive à la précipitation de minéraux carbonatés (Vanderzee et al., 2018, Power et al., 2021), sans pour autant estimer l'effet de cette carbonatation sur l'amélioration de la résistance au cisaillement des résidus. L'effet de ce processus de carbonatation sur la résistance au cisaillement reste ainsi largement méconnu, voire inexistant dans la littérature. Cette lacune constitue une limite importante à l'évaluation de la stabilité physique des infrastructures minières (digues, etc.) construites avec ces résidus miniers ultramafiques.

C'est dans cette optique que le projet de recherche de ce mémoire vise à étudier l'impact de la carbonatation des résidus miniers ultramafiques sur leur résistance mécanique (UCS et résistance au cisaillement) qui est essentielle pour le design optimal d'ouvrages miniers sécuritaires.

CHAPITRE 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES

Ce chapitre décrit les matériaux utilisés et la méthodologie adoptée dans le cadre de cette étude. Il présente les caractéristiques physiques, chimiques et minéralogiques des résidus étudiés, ainsi que des protocoles expérimentaux mis en œuvre pour évaluer l'effet de la carbonatation accélérée sur leurs propriétés mécaniques. La conception du système de carbonatation, la préparation des échantillons, les essais préliminaires, les essais de cisaillement direct et de compression uniaxiale (UCS), ainsi que le plan expérimental retenu y est également détaillé.

3.1 Matériaux utilisés

Le matériau utilisé dans cette étude est constitué de résidus ultramafiques provenant de l'usine pilote de la future mine Dumont Nickel. Le gisement est encaissé dans une zone minéralisée de dunite serpentinisée, principalement constituée de lizardite, avec des minéraux accessoires tels que la magnésite, la brucite, le chlorite, le diopside et le chrysotile (RNC, 2019). Au total, 49 chaudières de résidus ont été reçues, réparties en trois lots de 14, 17 et 18 chaudières. Les résidus étaient conservés sous une couche de surnageant et conditionnés sous atmosphère d'azote afin de préserver leurs propriétés initiales.

3.2 Homogénéisation et caractérisation initiale des résidus

Comme les résidus sont très réactifs au CO_2 atmosphérique, il n'était pas envisageable d'utiliser la méthode classique d'homogénéisation consistant à mélanger l'ensemble des résidus, au risque de provoquer une carbonatation prématurée.

Une approche différente a été alors adoptée en sélectionnant aléatoirement 16 chaudières parmi les 49, soit 4 dans le premier lot de 14 chaudières et 6 dans chacun des deux autres lots. Un échantillon a ensuite été prélevé dans chacune de ces chaudières à l'aide d'une tarière afin de les caractériser individuellement. Après chaque prélèvement, de l'azote a été immédiatement réinjecté pendant une minute afin de maintenir une atmosphère inerte à l'intérieur des chaudières. L'objectif de cette démarche étant de vérifier l'homogénéité des résidus en considérant que les seize chaudières sont représentatives de l'ensemble des 49 chaudières reçues.

Les échantillons prélevés ont été séchés à l'étuve à 60 °C pendant 48h. Ils sont ensuite désagglomérés puis homogénéisés sous hotte par la méthode du quartage avant d'être broyés si nécessaire à l'aide d'un broyeur planétaire à billes (Planetary Ball Mill Fritch). Après cela, les

échantillons sont conditionnés dans des sacs en plastique dûment identifiés en vue de leur caractérisation physique, chimique et minéralogique. Les principales étapes de préparation et d'homogénéisation des résidus sont illustrées à la figure 3.1.



Figure 3.1 Étapes de préparation des résidus pour la caractérisation initiale : a) sélection aléatoire des chaudières, b) homogénéisation des résidus frais, c) échantillonnage, d) étuvage, e) pesage, f) pulvérisation des résidus destinés aux analyses chimiques et minéralogiques, g) désagglomération et homogénéisation par quartage, h) conditionnement dans des sacs en plastique identifiés.

L'organigramme ci-dessous résume les différentes étapes suivies afin de réaliser la caractérisation initiale des résidus (figure 3.2).

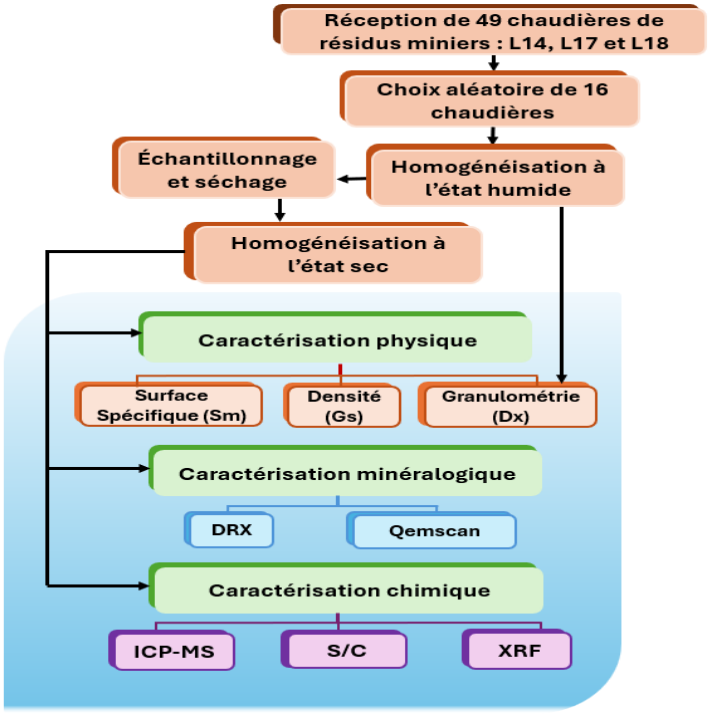


Figure 3.2 Étapes de la caractérisation initiale des résidus Dumont.

3.2.1 Caractérisation physique

La caractérisation physique des résidus a été effectuée au laboratoire de l'URSTM. Elle a porté essentiellement sur l'analyse granulométrique ainsi que la densité des grains solides et la surface spécifique des résidus.

La distribution granulométrique des particules est analysée à l'aide d'un granulomètre laser de type Malvern Mastersizer 3000. Elle permet de connaitre la répartition précise de la taille des grains comprise entre 0,01 à 3500 µm. Le principe de cet essai repose sur l'analyse de la diffraction laser (diffusion d'un faisceau incident) par les particules d'un échantillon maintenu en suspension dans une solution aqueuse grâce à l'agitation et aux ultrasons émis par l'appareil. Les particules présentes diffusent la lumière dont l'intensité est caractéristique de leurs tailles. Les particules de grande taille diffusent la lumière à de faibles angles, tandis que les plus fines la diffusent à des angles plus élevés. Cette relation entre angle de diffusion et taille des particules permet de déterminer leurs diamètres. L'essai se déroule à un temps relativement rapide environ 1 à 2 min, au minimum 5 mesures sont effectuées sur le même échantillon jusqu'à avoir un résultat avec la plus faible variation. La courbe obtenue représente la moyenne des deux analyses les plus proches. La figure 3.3 ci-dessous illustre la distribution granulométrique des échantillons de résidus secs et

humides. Il apparaît que l'analyse sur les échantillons humides a donné des courbes plus uniformes, se superposant parfaitement.

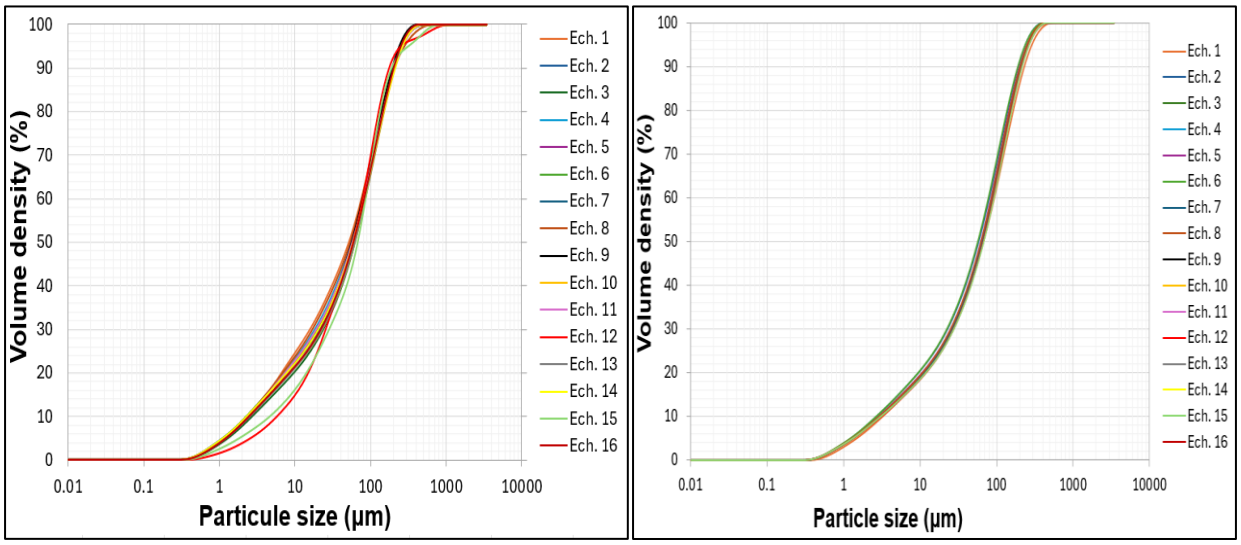


Figure 3.3 Courbes granulométriques des échantillons de résidus secs (à gauche) et humides (à droite).

La densité relative des grains solides des résidus a été mesurée à l'aide du pycnomètre à hélium de type ULTRAPYC 1200E, en se référant à la norme ASTM C128. Une masse connue de résidus secs est introduite dans une cellule cylindrique de volume calibré. De l'hélium est ensuite injecté à une pression d'environ 21 psi afin d'occuper l'ensemble des pores accessibles de l'échantillon. Sur la base des variations de pressions mesurées, l'appareil détermine le volume réel de l'échantillon et calcule la masse volumique des particules. Le résultat final correspond à la moyenne des 15 mesures successives effectuées pour chaque analyse. Le Tableau 3.1 montre les valeurs obtenues sur 12 des 16 échantillons. La valeur moyenne de la densité relative obtenue est de 2,63 ± 0,07 (voir Tableau 3.1), ce qui concorde avec les densités rapportées pour les principaux polymorphes de la serpentine, soit le chrysotile (≈ 2,55), lizardite (≈ 2,57) et l'antigorite (≈ 2,62), qui représentent les principales phases minéralogiques identifiées dans les résidus ultramafiques étudiés (voir section 3.2.3). La valeur mesurée est un peu plus élevé que les densités relatives de ces trois minéraux en raison de la présence d'autre minéraux plus lourds comme la magnétite, etc.

Tableau 3.1 Densité relative des grains

#ID_Échantillons	Densité relative (G_s)
Éch. 1	2,63
Éch. 3	2,49
Éch. 6	2,63
Éch. 7	2,62
Éch. 8	2,63
Éch. 9	2,64
Éch. 10	2,63
Éch. 11	2,64
Éch. 12	2,81
Éch. 13	2,55
Éch. 14	2,61
Éch. 15	2,58
Moyenne	2,63
Écart-type	0,07

La surface spécifique massique (Sm) est définie comme étant la surface totale des grains (A) rapportés à la masse (M). Elle est déterminée au laboratoire à l'aide d'un analyseur de surface GEMINI 2375 de Micromeritics, selon la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller) basé sur l'absorption de gaz. Le principe de cette méthode repose sur la mesure de la quantité de gaz inerte (azote) absorbée à la surface des particules solides à basse température. Préalablement à l'analyse, les échantillons secs sont introduits dans des tubes d'analyse, accompagnés d'un tube de référence. L'ensemble est soumis à une phase de dégazage sous vide afin d'éliminer les contaminants adsorbés à la surface lors de l'exposition à l'air atmosphérique. Après cette étape, l'azote est progressivement absorbé à la surface des grains, et la quantité est mesurée en fonction de la pression relative. La surface spécifique de chaque échantillon est ensuite calculée à partir de l'isotherme d'adsorption obtenue, conformément à la théorie de BET. Le Tableau 3.2 montre les valeurs de S_m obtenues sur 7 des 16 échantillons. La surface spécifique moyenne des résidus est de 10290 ± 2 m^2/kg (tableau 3.2).

Tableau 3.2 Surface spécifique des échantillons de résidus

#ID_Échantillon	Surface spécifique (m^2/g)
Éch. 1	10,5
Éch. 4	5,9
Éch. 5	11,2
Éch. 8	10,7
Éch. 11	11,4
Éch. 13	10,8
Éch. 16	11,5
Moyenne	10,29
Ecartype	1,97

3.2.2 Caractérisation chimique

La caractérisation chimique a porté essentiellement sur la détermination de la teneur en soufre/carbone, l'analyse chimique élémentaire (ICP-MS) et la teneur en oxydes (XRF). Les échantillons sont préalablement séchés puis broyés finement à l'aide d'une pulvérisette (broyeur planaire à bille) avant de procéder à leurs analyses.

L'analyse du soufre et du carbone (S/C) a été réalisée au laboratoire de l'URSTM à l'aide d'une fournaise à induction de type ELTRA CS-2000, présentant des limites de détection de 0,05% pour le carbone et de 0,009% pour le soufre. Le principe repose sur la combustion complète de l'échantillon, sous un flux d'oxygène, à des températures pouvant atteindre 1650 °C. Le carbone et le soufre sont respectivement oxydés en CO_2 et en SO_2, puis quantifiés par détection infrarouge. La teneur en carbone total et en soufre est alors déterminée à partir de l'intensité des signaux détectés, proportionnelle aux quantités de CO_2 et de SO_2 générées lors de la combustion (MEND, 2009). Pour les 16 échantillons analysés, la teneur moyenne en carbone total est de 0,34 ± 0,02 %, tandis que la concentration en soufre est de 0,062 ± 0,01%.

L'analyse par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) a été réalisée au laboratoire de SGS. C'est une technique analytique utilisée pour déterminer la concentration des éléments chimiques, en particulier à faibles teneurs

(ppm à ppb). Les échantillons ont été préalablement digérés par attaque acide à l'aide d'un mélange d'acides concentrés (HNO_3, HF, $HClO_4$ et HCl), suivi d'un chauffage sur plaque afin d'assurer une dissolution complète. Les solutions obtenues ont ensuite été analysées par ICP-MS. Le principe de l'analyse repose sur l'introduction de l'échantillon en solution dans un plasma d'argon à haute température, où les éléments sont ionisés, puis séparés en fonction de leur rapport masse/charge. Les concentrations sont déterminées à partir de l'intensité du signal mesuré par le détecteur. Les éléments analysés sur 3 échantillons sont : argent (Ag), aluminium (Al), arsenic (As), baryum (Ba), béryllium (Be), bismuth (Bi), calcium (Ca), cadmium (Cd), cobalt (Co), chrome (Cr), cesium (Cs), cuivre (Cu), fer (Fe), potassium (K), lithium (Li), magnésium (Mg), manganèse (Mn), molybdène (Mo), nickel (Ni), plomb (Pb), potassium (K), antimoine (Sb), sélénium (Se), étain (Sn), strontium (Sr), titane (Ti), (Tl), uranium (U), Vanadium (V), yttrium (Y), zinc (Zn) et zirconium (Zr). Les analyses ont montré des teneurs en Mg, Fe et Ca qui sont attribuables à une abondance de minéraux ferromagnésiens (olivine, serpentine, lizardite…) (Tableau 3.3).

La spectrométrie de fluorescence aux rayons X (XRF) a été utilisée pour l'analyse chimique élémentaire des matériaux solides permettant de déterminer les concentrations des éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si et Ti), généralement exprimées sous forme d'oxydes. Après étalonnage de l'appareil, l'échantillon est soumis au rayonnement X incident qui provoque l'excitation des électrons. Le retour de ces derniers à leur état fondamental s'accompagne de l'émission de rayonnement X caractéristiques (fluorescence), dont l'intensité est proportionnelle à la concentration des éléments présents (MEND, 2009). L'analyse XRF permet notamment de quantifier des éléments majeurs tels que la silice (Si), en complément des analyses par ICP-MS (Annexe A). Le tableau 3.4 présente les résultats des 3 échantillons analysés et montre des teneurs élevées en SiO_2, MgO, Fe_2O_3, avec des valeurs presque semblables.

Tableau 3.3 Concentration des éléments en ppm

Éléments (µg/g)	**Éch. 1**	**Éch. 2**	**Éch. 3**
Si	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Al	7500	7700	7400
Ar	2,5	1,7	1,6
Ba	22	22	22
Be	0,10	0,11	0,09
Bi	< 0,09	< 0,09	< 0,09
Ca	6700	6800	6700
Cd	0,06	<0,05	<0,05
Co	68	69	68
Cr	1200	460	420
Cu	30	30	29
Fe	27000	27000	27000
K	680	680	650
Li	3,0	2,3	2,0
Mg	230000	230000	230000
Mn	610	630	620
Mo	0,2	0,3	0,1
Ni	940	950	930
Pb	1,4	1,1	1,0
Sb	< 0,8	< 0,8	< 0,8
Se	0,1	<0,1	0,1
Sn	< 2	< 2	< 2
Sr	24	24	24
Ti	360	350	350
Tl	0,03	0,03	0,03
U	0,038	0,036	0,035
V	18	16	16
Y	1,5	1,5	1,5
Zn	23	26	27
Zr	9	5	5

Tableau 3.4 Résultats de la caractérisation chimique des résidus par XRF

Éléments (%)	Éch. 1	Éch. 2	Éch. 3
SiO_2	39,8	39,8	40,1
Al_2O_3	1,44	1,46	1,44
Fe_2O_3	4,03	4,05	4,05
MgO	38,8	38,7	39,0
CaO	0,94	0,95	0,95
Na_2O	0,25	0,25	0,24
K_2O	0,09	0,08	0,09
TiO_2	0,06	0,06	0,06
P_2O_5	0,05	0,05	0,05
MnO	0,08	0,08	0,08
Cr_2O_3	0,39	0,39	0,39
V_2O_5	<0,01	<0,01	<0,01
LOI	14,2	14,2	14,2
Total	100	100	100,6

3.2.3 Caractérisation minéralogique

La caractérisation minéralogique a été réalisée par diffraction aux rayons X DRX (X-ray Diffraction DRX) et par évaluation quantitative de minéraux par microscopie électronique à balayage (Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning Electron Microscopy QEMSCAN), deux techniques complémentaires permettant d'identifier les phases cristallines présentes dans un matériau. Les échantillons ont été préalablement séchés, finement broyés (micronisation) et homogénéisés avant d'être envoyés à un laboratoire externe (SGS).

Le principe de la DRX repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X monochromatique (cobalt) et le réseau cristallin des minéraux de l'échantillon analysé. Lorsque les rayons X rencontrent les plans atomiques, ils seront diffractés en fonction d'un angle de déviation de 2θ selon la loi de Bragg (Broll, 1996). Chaque minéral produit ainsi un motif de diffraction caractéristique enregistré dans un diffractogramme, permettant son identification. Les logiciels DiffracPlus Eva et TOPAS sont souvent utilisés pour l'identification et la quantification des phases

minérales (annexe B). Les résultats de la DRX obtenus confirment la présence de la brucite dans les résidus avec une teneur moyenne de 4,4% (Tableau 3.5).

Tableau 3.5 Résultats de la caractérisation minéralogique des échantillons de résidus par DRX

Minéral (wt%)	**Éch. 1**	**Éch. 2**	**Éch. 3**
Quartz	2,6	2,0	2,4
Chrysotile	32,6	32,7	33,7
Lizardite	18,0	17,7	19,3
Antigorite	27,4	26,2	26,2
Brucite	4,5	4,3	4,5
Sjogrenite	0,8	0,9	0,3
Dolomite	0,1	0,0	0,0
Ankerite	0,2	0,0	0,0
Calcite	0,6	0,5	0,6
Magnétite	1,9	1,8	1,9
Actinolite	0,3	0,3	0,2
Albite	3,6	5,0	0,2
Phlogopite	2,9	2,9	3,0
Diopside	1,2	0,8	0,7
Total	100	100	100

Le principe du QEMSCAN repose sur l'utilisation d'un microscope électronique à balayage (MEB) couplé à un système d'analyse chimique par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS). L'échantillon, préalablement préparé sous forme de section polie, est balayé point par point par un faisceau d'électrons. À chaque point analysé, le spectre chimique obtenu est comparé à une base de données minéralogiques afin d'attribuer une phase minérale spécifique. Les résultats sont exprimés en pourcentage massique des différentes phases identifiées (tableau 3.6). Ici, le pourcentage en poids de brucite est de l'ordre de 1,47%. Cette approche permet non seulement de déterminer la composition minéralogique globale, mais également de produire des cartes minéralogiques détaillées, mettant en évidence la distribution des phases, la texture, la taille des grains et les associations minérales (Figure 3.4).

Tableau 3.6 Résultats de la caractérisation minéralogique des échantillons par Qemscan

Minéral (wt %)	**Éch. 1**	**Éch. 2**	**Éch. 3**
Pentlandite	0,00	0,29	0,22
Arsenopyrite	0,01	0,03	0,03
Pyrite	0,10	0,01	0,01
Autres sulfides	0,03	0,02	0,01
Fe-oxides	1,73	1,88	1,85
Chromite	0,53	0,49	0,41
Ti-minerals	0,57	0,57	0,55
Quartz	5,24	5,53	5,84
Plagioclase	3,07	2,52	2,61
K Feldspar	0,34	0,29	0,21
Biotite	0,56	0,87	0,47
Muscovite	5,34	5,74	5,61
Chlorite	2,06	2,31	2,65
Serpentine	67,88	65,75	67,02
Talc	0,16	0,42	0,34
Argile	2,91	2,86	3,19
Pyroxene	0,55	0,73	0,93
Amphibole	3,98	4,73	3,88
Epidote	0,18	0,23	0,35
Zircon	0,01	0,03	0,03
Phosphates	0,01	0,01	0,01
Carbonate	2,86	3,32	2,65
Brucite	1,47	1,19	0,98
Autres	0,20	0,20	0,15
Total	100,00	100,00	100,00

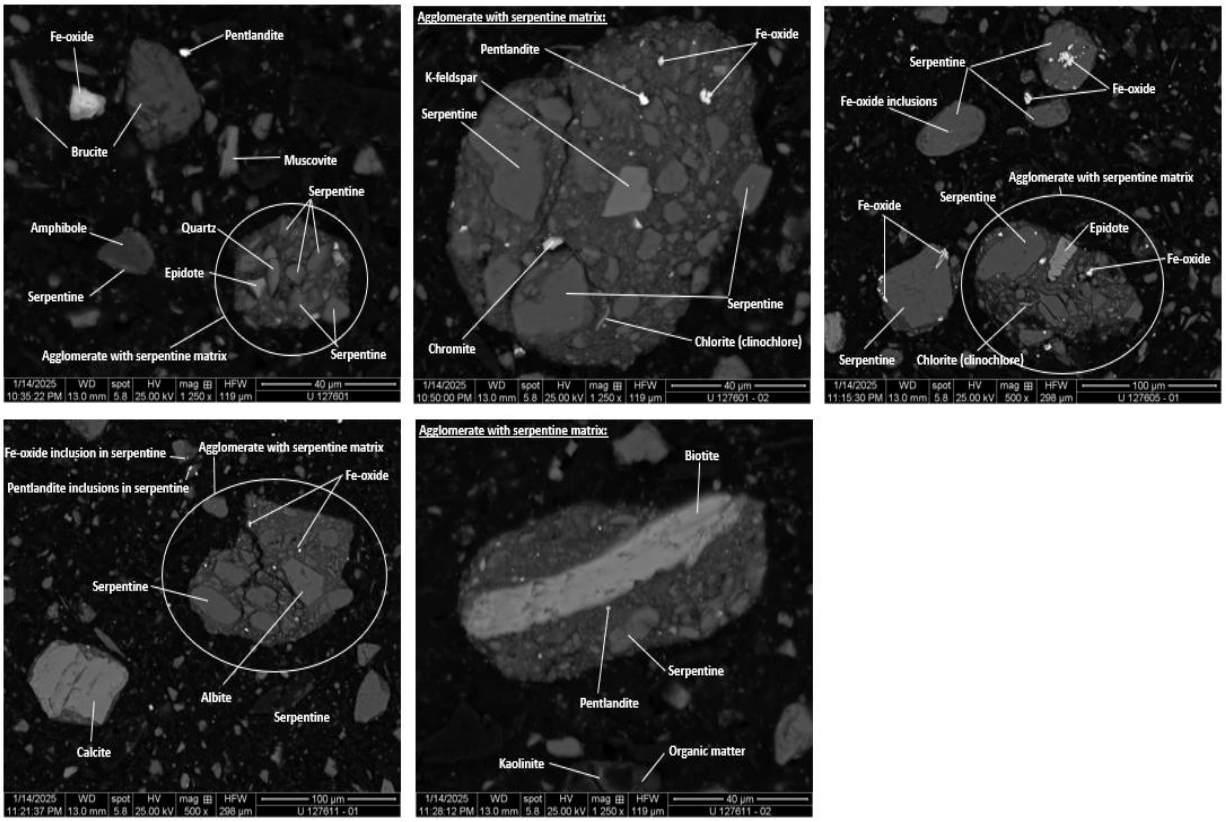


Figure 3.4 Images en électrons rétrodiffusés (BSE) des échantillons par Qemscan

3.3 Protocoles des essais mécaniques

Le dispositif expérimental de carbonatation utilisé dans le cadre de cette étude est un réacteur fermé conçu pour permettre l'injection contrôlée de CO_2 pur (100 %) dans des échantillons de résidus. Le système, illustré à la figure 3.5, est composé d'une bombonne de CO_2, d'un réseau de distribution de gaz (tuyaux équipés de vannes, chaudière), d'une boite de carbonatation étanche et de moules réacteurs destinés aux essais mécaniques et physico-chimiques. L'enceinte de carbonatation est constituée d'une boite rigide hermétiquement fermée, à l'intérieur de laquelle peuvent être disposés 9 moules réacteurs destinés à des essais de compressions simples (UCS) ou de cisaillement direct. Ces moules perforés sous leurs faces inférieures sont positionnés de manière à assurer une distribution homogène du CO_2 à travers les échantillons de résidus au cours de la carbonatation.

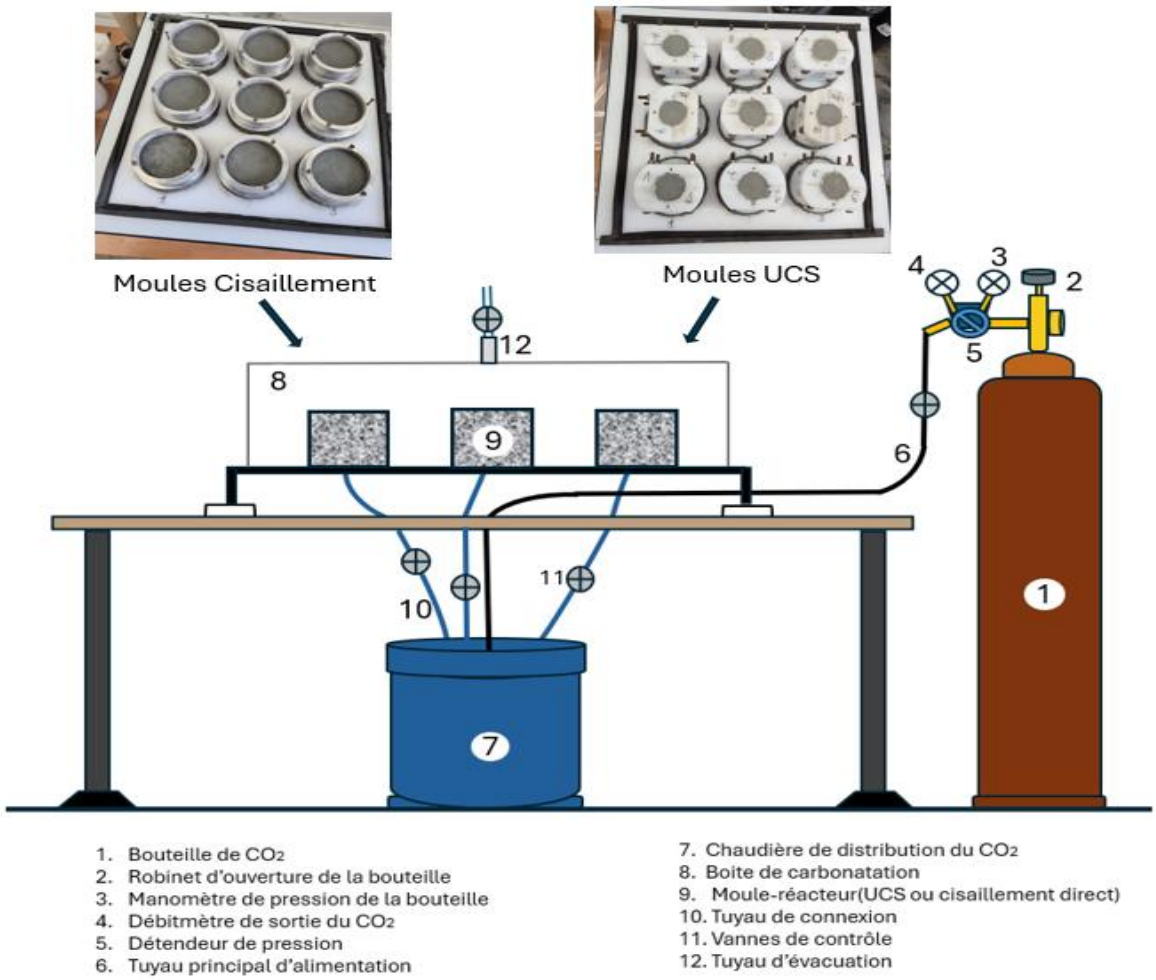


Figure 3.5 Schéma du dispositif de carbonatation par injection du CO_2

Le CO_2 est fourni par une bonbonne pressurisée équipée de deux manomètres et d'un détendeur. La pression au niveau du comparateur de la bombonne est maintenue entre 650 et 750 psi, tandis que le débit est régulé à 10 ft^3/h (ou CFH), soit environ 4,7 L/min, à l'aide du détendeur. Le gaz est acheminé vers une chaudière de distribution, qui agit comme un répartiteur de CO_2 pour l'ensemble du système. À partir de cette chaudière, chaque moule-réacteur installé dans la boite est relié individuellement par un tuyau flexible menu d'une vanne, permettant le contrôle indépendant de l'injection de CO_2 de chaque moule. Ce dispositif assure une injection maîtrisée et homogène du gaz dans l'ensemble des moules. Un tuyau d'évacuation du CO_2 est raccordé à l'extrémité du couvercle du réacteur et dirigé vers l'extérieur du local où se déroulent les essais afin d'éviter toute accumulation de CO_2 dans le local. Ce système d'évacuation permet de s'assurer de la circulation du gaz à travers les échantillons durant l'injection (valve ouverte). Après la purge complète de l'air

contenu dans le système, la vanne du tuyau d'évacuation ainsi que la bouteille de CO_2 sont fermées. L'ensemble du montage est maintenu parfaitement étanche pendant toute la durée des essais afin de préserver des conditions expérimentales stables et d'éviter toute fuite de CO_2. Ce système permet de reproduire des conditions contrôlées de carbonatation accélérée, favorisant les réactions entre le CO_2 et les phases minérales réactives des résidus, notamment la brucite, et assurant une bonne reproductibilité des essais.

Le moule-réacteur pour la détermination de la résistance en compression non confinée (unconfined compression strength UCS) utilisé dans cette étude est un dispositif cylindrique en téflon, présentant une hauteur interne de 10 cm et un diamètre de 5 cm. Il est constitué de deux demi-cylindres longitudinaux formant un moule fendu, ce qui facilite l'ouverture et le démoulage de l'échantillon après carbonatation. L'assemblage des deux parties est assuré par un système de vis et de boulons, formant un creux cylindrique lisse, destiné à recevoir l'échantillon à tester (figure 3.6).

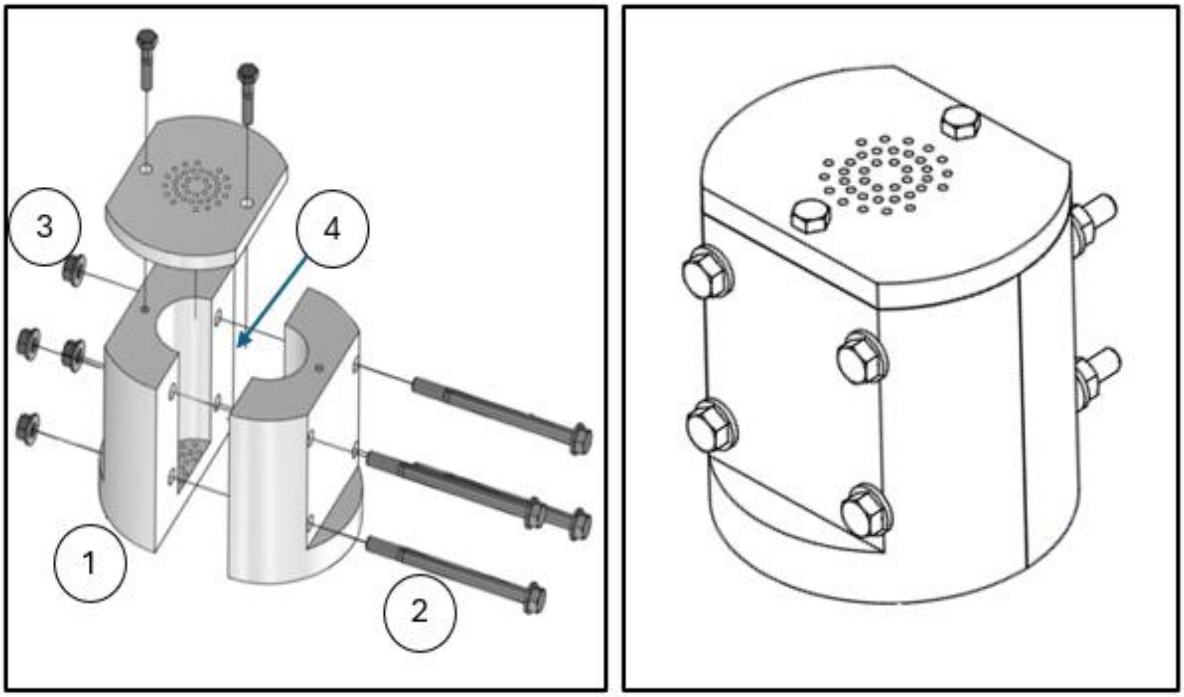


Figure 3.6 Schéma du moule-réacteur UCS : 1-demi-moule longitudinal ; 2- Vis de serrage ; 3-boulon de serrage ; 4- Creux cylindrique formé par l'assemblage des deux demi-moules (dessiné par Mario Cliche, ing.).

Le moule-réacteur de cisaillement direct est constitué de deux demi-moules circulaires en aluminium, assemblés et maintenus en position par trois vis de serrage réparties uniformément sur le pourtour. Une fois assemblés, les deux demi-moules forment une cavité cylindrique de 10 cm de diamètre et 6 cm de hauteur. L'échantillon occupe une hauteur utile de 5 cm, tandis que le centimètre restant est réservé au logement du piston de compression, destiné à assurer le contact direct avec l'échantillon. La surface de contact entre les deux moules constitue le plan de cisaillement, permettant l'application contrôlée d'un effort de cisaillement lors des essais (figure 3.7).

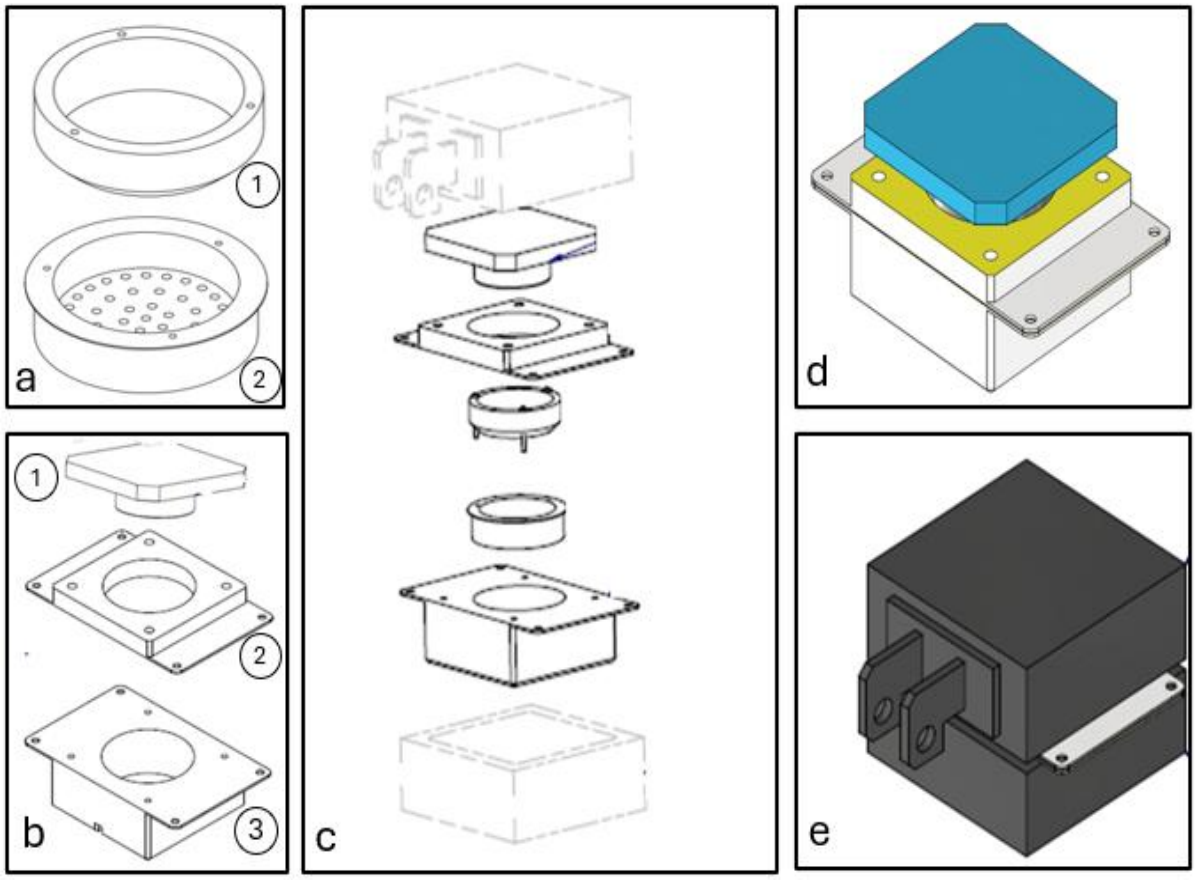


Figure 3.7 Schémas du dispositif complet du boitier de cisaillement direct: a) moule-réacteur de cisaillement en aluminium : 1-demi-moule supérieur, 2-demi-moule inférieur ; b) bloc de cisaillement en téflon: b1-piston de compression, b2-demi-bloc supérieur, b3-demi-bloc inférieur ; c) disposition du moule-réacteur dans le boitier de cisaillement ; d) confinement du moule dans le bloc ; e) boitier de cisaillement (dessiné par Mario Cliche, ing.).

Pour les deux types de moule-réacteurs, les faces inférieures sont perforées, favorisant la circulation du CO_2 à travers les échantillons pendant la carbonatation. Cette configuration assure un drainage de l'eau avant la mise en place des échantillons pour injection (voir détails ci-dessous) et une exposition homogène des échantillons au gaz.

3.3.1 Préparation et mise en place des échantillons

Tout d'abord, une approche simplifiée et peu contraignante pour la préparation des résidus avant leur mise en place dans les moules-réacteurs a été envisagée. Elle consistait à sécher le matériau préalablement à l'étuve, à le désagglomérer, puis à y rajouter une quantité d'eau calculée afin d'atteindre les degrés de saturation visés pour la confection des éprouvettes. Toutefois, la comparaison des analyses granulométriques réalisées sur les résidus à l'état sec et humide a démontré que cette procédure modifiait significativement la distribution granulométrique initiale du matériau (section 3.1.2) rendant ainsi le matériau non représentatif de son état initial. En effet, la désagglomération mécanique des agrégats entraînait également une fragmentation des particules.

Par ailleurs, la littérature souligne que l'efficacité de la carbonatation minérale des résidus ultramafiques dépend fortement de leur état hydrique. Des degrés de saturation élevés (généralement supérieurs à 80 %) peuvent limiter l'efficacité de la séquestration du carbone, alors que des conditions partiellement saturées, autour de 50%, sont généralement associées à une carbonatation optimale (Assima et al., 2013). Afin de réduire la teneur en eau initiale des résidus tout en conservant leur structure et leur granulométrie naturelle, une étape de déshydratation par filtration à l'aide d'un filtre-presse a donc été privilégiée. Cette opération a permis d'obtenir des gâteaux de résidus présentant une teneur en eau massique d'environ 24%, valeur minimale atteignable avec l'équipement utilisé.

Cependant, l'homogénéisation de ces gâteaux à l'aide d'un mélangeur de type « drill mixer » a engendré la formation de grumeaux, compromettant la qualité de la mise en place en raison de la présence de vides localisés et d'une hétérogénéité interne des éprouvettes. Face à ces limitations, plusieurs essais préliminaires de mise en place ont conduit à retenir une teneur en eau massique initiale d'environ 32%, obtenue par ajout progressif de petites quantités d'eau aux gâteaux filtrés, afin d'assurer une meilleure homogénéité des échantillons dans les moules. Cette teneur correspond à un degré de saturation initial d'environ 95,000 ± 0,004% et une porosité de mise en place d'environ 47,000 ± 0,001% pour les moules destinés aux essais UCS, contre respectivement 89%

et 49% pour les moules de cisaillement. Il devient ainsi nécessaire de procéder au drainage des moules au repos afin d'atteindre les degrés de saturation ciblés pour la carbonatation, tout en obtenant une homogénéité quasi parfaite des échantillons.

La préparation des résidus humides par filtrage au filtre-presse a conduit à la mise en place des moules-réacteurs destinés à la carbonatation accélérée et à la réalisation des essais mécaniques correspondants (compression uniaxiale UCS et cisaillement direct) (figure 3.8).

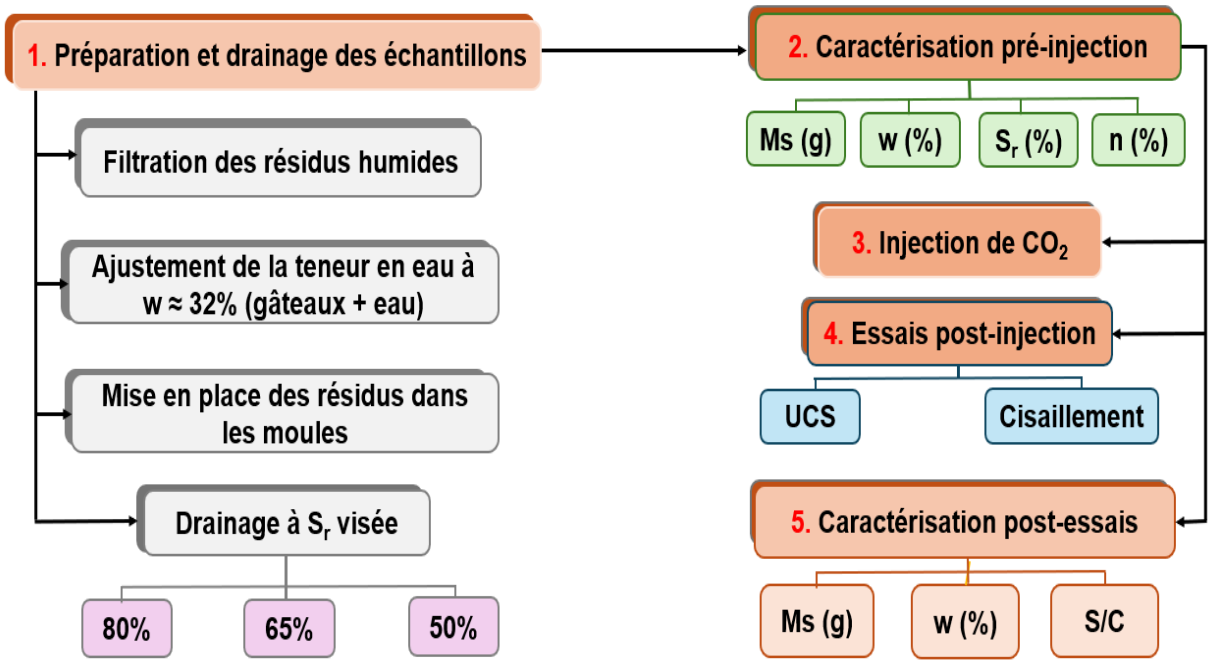


Figure 3.8 Étapes suivies pour la réalisation de la carbonatation et des essais mécaniques des échantillons.

Le procédé de mise en place des échantillons de résidus dans les moules-réacteurs (UCS et cisaillement direct) a été effectué selon les étapes suivantes :

- Un géotextile est préalablement disposé au fond perforé de chaque moule afin de prévenir le colmatage des perforations par le matériau. Dans le cas des moules UCS, un papier paraffine est mis autour de la surface interne du moule pour faciliter le démoulage des échantillons après injection du CO_2.
- Le moule vide est pesé pour permettre le calcul des paramètres des échantillons mis en place.

- Le matériau est par la suite introduit dans les moules de manière lâche, en trois couches, avec un léger compactage manuel, afin d'assurer une répartition homogène tout en évitant une densification excessive. Connaissant la teneur en eau initiale, la porosité et le degré de saturation visés, il était possible de calculer la quantité de matériaux à mettre en place dans une couche d'une hauteur ou épaisseur donnée.
- Enfin, chaque moule est pesé avant d'être soumis à une phase de drainage en conditions ambiantes de laboratoire. Un suivi régulier de la masse d'eau drainée ainsi que de la variation de la hauteur de chaque échantillon est réalisé, permettant d'obtenir le degré de saturation souhaité avant le démarrage des essais de carbonatation.

3.3.2 Essais de carbonatation accélérée

Avant d'entreprendre les campagnes de carbonatation accélérée, plusieurs essais préliminaires ont été réalisés afin de valider le protocole expérimental. Ces essais avaient pour objectifs de vérifier la représentativité et la reproductibilité des éprouvettes, de définir les paramètres optimaux d'injection du CO_2 (débit, durée, mode d'injection) ainsi que d'évaluer l'homogénéité de la carbonatation au sein des échantillons. Cette phase préliminaire a constitué une étape essentielle pour assurer la fiabilité des résultats obtenus lors des essais mécaniques. Les travaux ont été conduits selon trois axes principaux.

Le premier axe portait sur l'évaluation de l'homogénéité des éprouvettes avant et après carbonatation ainsi que sur la reproductibilité de la procédure de mise en place. Plusieurs séries de moulage et de démoulage ont été réalisées, suivies d'une comparaison visuelle des échantillons répliqués, soumis à des conditions de préparations identiques. Ces observations ont montré que les éprouvettes confectionnées directement à une teneur en eau massique d'environ 24% présentaient des hétérogénéités liées à la formation de grumeaux et à la présence de vides localisés. En revanche, les échantillons préparés à une teneur en eau massique de 32 %, puis soumis à une phase de drainage jusqu'au degré de saturation visé, présentaient une structure nettement plus homogène. Cette approche a donc été retenue pour l'ensemble des campagnes expérimentales, puisqu'elle assurait une meilleure répartition du matériau au sein des moules.

Le deuxième axe concernait l'optimisation des paramètres d'injection du CO_2 pur (100 %), notamment le débit, la durée et le mode d'injection. Les essais ont montré que des débits supérieurs à 10 CFH (≈ 4,7 L/min) entraînaient une augmentation de la pression dans les moules-réacteurs,

susceptible de provoquer le soulèvement des éprouvettes. À l'inverse, des débits inférieurs à cette valeur se traduisaient par un temps d'évacuation du gaz plus long, indiquant une pression insuffisante pour assurer une circulation efficace du CO_2 à travers les échantillons. Un débit de 10 CFH (≈ 4,7 L/min) a ainsi été retenu comme compromis entre une bonne diffusion du gaz et la stabilité des éprouvettes. Par ailleurs, différentes durées de carbonatation ont été évaluées. Une première série d'essais a été réalisée pour des durées de 2, 4 et 6 jours, suivie d'une seconde série portant sur 3, 6 et 9 jours. Les essais ont été conduits selon un protocole comprenant trois injections quotidiennes de CO_2, chacune d'une durée de 3 minutes, à un débit constant. L'analyse comparative des résultats obtenus aux essais UCS et cisaillement direct a montré que les échantillons carbonatés pendant 3, 6 et 9 jours développaient les meilleures performances mécaniques. Ces durées ont donc été retenues pour la suite de l'étude, car elles représentaient le meilleur compromis entre l'efficacité du processus de carbonatation et la durée des campagnes expérimentale.

Le troisième axe visait à vérifier l'homogénéité de la carbonatation selon le profil vertical des éprouvettes après injection de CO_2. Cette partie des travaux, orientée vers la caractérisation géochimique des produits de carbonatation, a été réalisée dans le cadre du volet géochimique du projet par une autre étudiante (mémoire pas encore déposé). Des prélèvements ont été effectués dans les parties supérieure, médiane et inférieure des éprouvettes carbonatées, puis analysés par combustion au four d'induction (analyse soufre/carbone) afin de déterminer la teneur en carbone inorganique et d'établir le profil de distribution verticale de la carbonatation.

Enfin, afin d'assurer un suivi de l'évolution des principales propriétés des échantillons au cours de la carbonatation, plusieurs paramètres ont été mesurés avant et après chaque campagne expérimentale. Les teneurs en eau, la porosité, le degré de saturation ainsi que la quantité de carbone séquestré ont été déterminés sur les séries d'éprouvettes destinées aux essais de cisaillement direct (tableau 3.7) et de compression uniaxiale (tableau 3.8). Ces mesures permettront de mieux comprendre l'évolution de l'état hydrique des échantillons, l'efficacité de la séquestration du CO_2 et leurs effets sur les propriétés mécaniques des résidus ultramafiques (voir Annexe C pour les détails).

Tableau 3.7 Plan expérimental de mise en place et de suivi de l'évolution des paramètres des éprouvettes de cisaillement avant et après carbonatation.

Série	Paramètres pré-injection (après drainage)					Durée de carbonatation en jour (j)	Paramètres post-injection	
	S_r visé (%)	Moules de cisaillement	$n_{_initiale}$ (%)	$w_{_initiale}$ (%)	$S_{r_atteint}$ (%)		$w_{_finale}$ (%)	$\%C_{total}$
S1	80	3	43±00	23±0,2	82±1	3	21±0,4	0,32±0,04
		3	43±00	23±0,7	81±2	6	20±0,7	0,35±0,1
		3	43±0,1	23±0,7	81±2	9	20±0,8	0,33±0,1
S2	65	3	44±1	20±0,2	65±1	3	17±0,2	0,43±0,2
		3	45±01	20±0,3	65±1	6	18±0,4	0,42±0,1
		3	45±00	20±0,2	65±1	9	18±0,2	0,41±0,1
S3	50	3	42±0,1	14±0,1	51±0,4	3	13±0,1	0,72±0,2
		3	42±0,1	14±1	53±0,4	6	12±1	0,69±0,2
		3	41±0,1	14±0,6	47±1	9	11±1	0,67±0,2

Tableau 3.8 Plan expérimental de mise en place et de suivi de l'évolution des paramètres des éprouvettes UCS avant et après carbonatation.

Série	Paramètres pré-injection (après drainage)					Durée de carbonatation en jour (j)	Paramètres post-injection	
	S_r visé (%)	Moules d'UCS	$n_{_initiale}$ (%)	$w_{_initiale}$ (%)	$S_{r_atteinte}$ (%)		$w_{_finale}$ (%)	% C_{total}
S1	80	3	45±0,4	26±1	81±2	3	23±0,3	0,59±0,2
		3	45±0,4	26±0,5	81±1	6	22±0,6	0,54±0,1
		3	45±0,4	25±1	81±1	9	21±0,5	0,52±0,1
S2	65	3	42±0,3	18±0,2	65±1	3	16±0,2	0,73±0,1
		3	41±0,4	17±0,4	65±1	6	14±2	0,81±0,1
		3	41±0,2	17±0,1	64±2	9	13±1	0,74±0,1
S3	50	3	42±0,2	14±1	48±1	3	12±0,4	0,85±0,1
		3	42±0,2	14±1	50±2	6	11±1	0,93±0,2
		3	42±0,4	14±1	52±2	9	11±1	0,70±0,1

3.3.3 Essais de cisaillement direct

La machine de cisaillement direct RDS-200 de la société GCTS (Geotechnical Consulting & Testing Systems) a été utilisée à l'URSTM pour déterminer la résistance au cisaillement des séries d'échantillons carbonatés et non carbonatés (Figure 3.9). L'appareil présente une capacité de 50 kN pour la force normale (axe vertical) et 100 kN pour la force de cisaillement (axe horizontal). Il permet un déplacement maximal de 25 mm, tant dans les directions horizontales que verticale. L'application de la contrainte normale peut être réalisée en une seule étape. Les trois échantillons correspondant à une même durée d'injection sont successivement soumis à des contraintes normales de 50, 100 et 150 kPa.

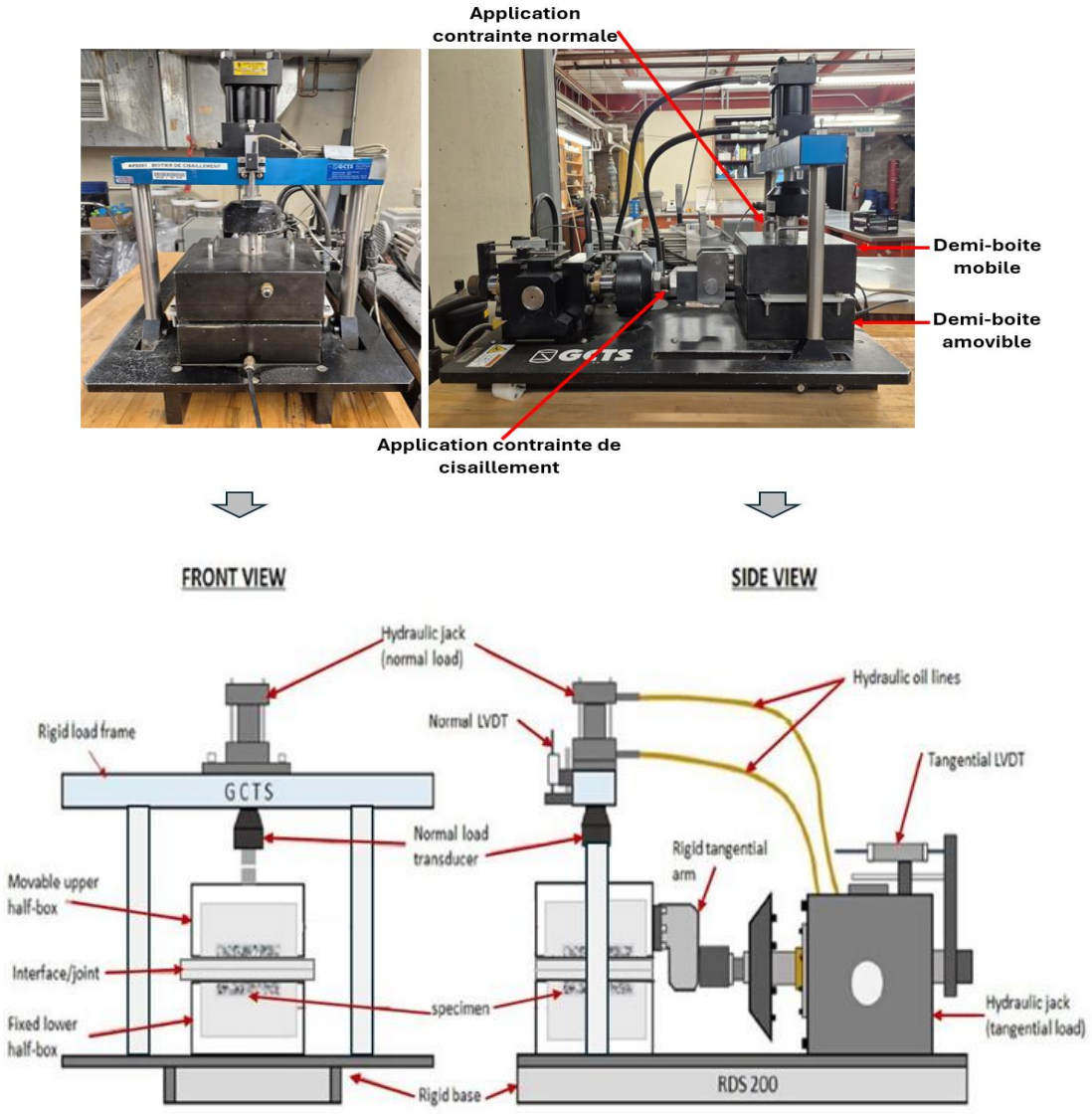


Figure 3.9 Appareil de cisaillement direct RDS-200 de GCTS (modifiée, Koupouli et al., 2015).

La machine est composée de trois éléments principaux :

- ✓ La pompe hydraulique : elle génère la pression nécessaire à l'entraînement des vérins horizontal et vertical permettant respectivement l'application de l'effort de cisaillement et de la charge normale. Chaque vérin est associé à des capteurs de force et de déplacement, reliés à un micro-ordinateur pour l'acquisition des données. L'effort de cisaillement est mesuré au moyen d'un capteur de force dédié. La pompe peut fonctionner en mode basse pression (jusqu'à 7 MPa) ou en mode haute pression (jusqu'à 21 MPa).
- ✓ Le boitier de cisaillement : il est constitué de deux demi-boitiers destinés à contenir l'échantillon, dont l'un est fixe et l'autre est mobile, ce dernier étant relié à un bras mécanique assurant le déplacement horizontal nécessaire au cisaillement avec une vitesse de déplacement de 0,5mm/min. Les dimensions internes du boitier sont de 150 mm × 150 mm.
- ✓ Le système de contrôle numérique et d'asservissement : il comprend un ordinateur équipé d'un logiciel dédié permettant de piloter l'ensemble du dispositif expérimental. Ce système assure le paramétrage des essais, le contrôle en temps réel des conditions de chargement et de déplacement, ainsi que la collecte et l'enregistrement des données, lesquelles sont ensuite utilisées pour l'analyse et l'interprétation des résultats.

Les essais de cisaillement direct des échantillons carbonatés ont été réalisés sans phase préalable de consolidation sous la contrainte normale. Le cisaillement a été effectué immédiatement après l'application de la charge normale, ce qui correspond à des essais de cisaillement direct non consolidés. L'objectif de ces essais est de déterminer les paramètres de résistance au cisaillement, à savoir la cohésion apparente (C) et l'angle de frottement interne (φ) des échantillons non saturés. Le protocole expérimental se déroule selon les étapes suivantes :

- ✓ Dans un premier temps, le moule-réacteur est installé dans le bloc en téflon avant d'être logé dans la boite de cisaillement de la machine, de telle sorte que le demi-bloc inférieur soit positionné dans le compartiment fixe et le demi-bloc supérieur dans le compartiment mobile. Un piston plein en téflon dit piston de compression est préalablement placé sur l'échantillon afin d'assurer un contact uniforme entre l'échantillon et le vérin vertical.
- ✓ Le vérin vertical, équipé d'un piston métallique, est ensuite positionné sur le compartiment mobile supérieur, et une force normale constante N est appliquée sur l'échantillon (l'effort

N doit être supérieur à l'effort de précharge). Contrairement aux essais consolidés, aucun temps d'attente n'est imposé pour permettre la consolidation de l'échantillon avant le cisaillement.

- ✓ Enfin, un déplacement horizontal est imposé à vitesse constante le long du plan de cisaillement (S_0) (interface sur la figure 3.9) à l'aide du système de contrôle numérique de la machine. L'effort de cisaillement (T) est appliqué tout en maintenant la force normale N constante tout le long de l'essai. Les données de force et de déplacement sont enregistrées en continu grâce à quatre capteurs reliés aux vérins et au système.

3.3.4 Essais de compression uniaxiale (UCS)

L'essai de compression uniaxiale non confinée est décrit par la norme ASTM D2166-24 (ASTM 2024). Cet essai vise principalement à déterminer la résistance à la compression des sols présentant une cohésion suffisante pour être testés en conditions non confinées. Dans cette étude, les essais UCS ont été réalisés à l'URSTM à l'aide d'une presse mécanique rigide asservie MTS 10/GL (Figure 3.10) d'une capacité de 50 kN pouvant permettre un taux de chargement minimum de 0,001 mm/min. La charge appliquée est mesurée au moyen d'une cellule de charge, tandis que le déplacement axial est enregistré à l'aide d'un capteur à induction magnétique. La précision de la mesure de charge est de l'ordre de 1 %.

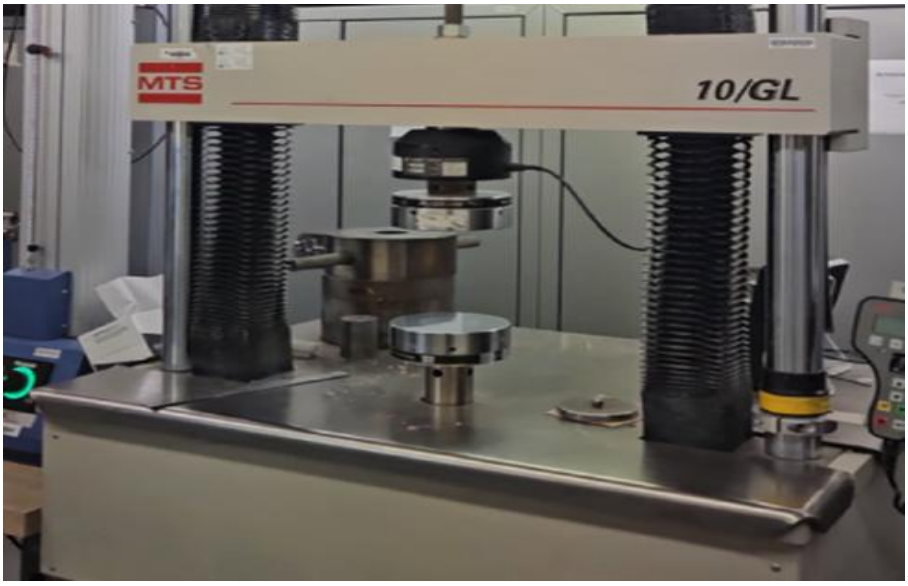


Figure 3.10 Presse mécanique utilisée pour les essais de résistances à la compression uniaxiale.

À l'issue de chaque durée de carbonatation, des essais de compression uniaxiale ont été effectués en triplicata, soit sur trois éprouvettes par condition expérimentale. Il est essentiel que les faces supérieure et inférieure des éprouvettes soient planes et parallèles, afin de garantir une répartition uniforme des contraintes lors du chargement. Avant chaque essai, les surfaces des éprouvettes ont été rectifiées à l'aide d'un couteau afin d'assurer leur planéité et leur orthogonalité par rapport à l'axe de compression. La rigidité de la machine ainsi que la configuration des plateaux en aciers constituent également des paramètres déterminants, susceptibles d'influencer la distribution de la contrainte normale à proximité des interfaces et, par conséquent, le mode de rupture des échantillons. Les valeurs de résistance rapportées pour chaque durée d'injection correspondent à la moyenne des trois essais réalisés. Enfin, la teneur en eau de chaque échantillon a été déterminée par séchage à étuve à 80 °C, après rupture.

L'exécution de l'essai se déroule selon les étapes suivantes :

- L'échantillon est positionné dans le dispositif de chargement de la presse, de manière à être parfaitement centré sur le plateau inférieur.
- Le système de mesure de charge est ensuite mis à zéro.
- Le dispositif de chargement est ajusté progressivement afin que le plateau supérieur entre en léger contact avec l'échantillon, sans dépasser une contrainte d'assise de 5 kPa.
- L'indicateur de déformation est alors à zéro, où la lecture initiale du dispositif de mesure électronique de la déformation est enregistrée.
- Une charge axiale est appliquée à l'échantillon de façon à imposer un taux de déformation axiale constant, compris entre 0,5 à 2,0 % par minute.
- Les valeurs de charge, de déformation et de temps sont relevées à des intervalles permettant de tracer la courbe de contrainte-déformation. Le taux de déformation est choisi de manière que le temps jusqu'à la rupture, correspondant au pic de charge axiale, soit supérieur à 1 minute, sans excéder 15 minutes.
- Le chargement est poursuivi jusqu'à ce que quatre mesures consécutives de la charge axiale indiquent une diminution concomitante à l'augmentation de la déformation axiale ou jusqu'à l'atteinte d'une déformation axiale maximale de 15 %.

CHAPITRE 4 RÉSULTATS

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de cette étude sur la carbonatation accélérée des résidus ultramafiques issus du projet Dumont Nickel. Les effets de la durée de carbonatation et du degré de saturation initial sur les propriétés mécaniques des résidus sont analysés à partir des essais UCS et de cisaillement direct. L'évolution de la teneur en eau, du degré de saturation et du gain de masse après carbonatation est également examinée afin de mieux comprendre les mécanismes associés au développement des performances mécaniques observées.

4.1 Essais de compression uniaxiale simple UCS

4.1.1 Effets de la durée de carbonatation sur la résistance UCS des échantillons carbonatés pour différents degrés de saturation

La figure 4.1 présente l'évolution de l'UCS des échantillons carbonatés après 3, 6, 9 et 18 jours de carbonatation pour différents degrés de saturation. Les résultats montrent que l'ensemble des échantillons carbonatés développent des résistances nettement supérieures à celles de la série témoin non carbonatée. De manière générale, l'UCS augmente avec la durée de carbonatation pour tous les degrés de saturation étudiés, bien que son ampleur varie en fonction de la teneur en eau des échantillons.

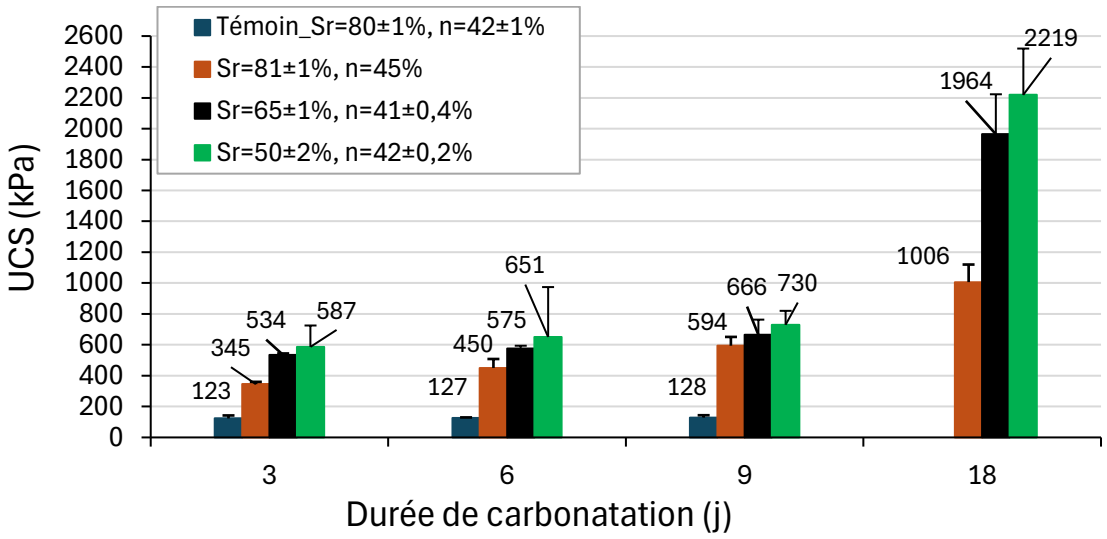


Figure 4.1 Variation de l'UCS en fonction de la durée de carbonatation pour différents degrés de saturation. Les barres d'erreur représentent ± un écart-type calculé à partir des essais en triplicata.

Entre 3 et 9 jours de carbonatation, l'augmentation de l'UCS par degré de saturation demeure relativement modérée. Pour les échantillons présentant un degré de saturation d'environ 50%, l'UCS passe de 587 à 730 kPa, soit une augmentation d'environ 24%. De même les échantillons à 65% de saturation voient leur résistance augmenter de 534 à 666 kPa, ce qui correspond à un gain d'environ 25%. Les échantillons plus saturés présentent des augmentations plus importantes en valeur relative, l'UCS passant de 345 à 594 kPa (≈ 72%) pour S_r = 81%. Ces résultats montrent que les réactions de carbonatation s'amorcent dès les premiers jours de carbonatation et contribuent rapidement au développement de la résistance quand on compare les échantillons à S_r = 81% témoins et injectés de CO_2. Toutefois, malgré ces gains, les échantillons les moins saturés (S_r = 50 et 65%) conservent les valeurs d'UCS les plus élevées durant cette période.

En revanche, entre 9 et 18 jours de carbonatation, une augmentation beaucoup plus marquée de l'UCS est observée. Les échantillons à 50% de saturation atteignent une résistance de 2219 kPa, contre 730 kPa à 9 jours, soit une augmentation d'environ 204%. De même, l'UCS des échantillons à 65 % de saturation passe de 666 à 1964 kPa, correspondant à une augmentation de près de 195%. Pour les échantillons à 81% de saturation, la résistance augmente de 594 à 1006 kPa, soit un gain d'environ 69%. Cette évolution suggère qu'après plusieurs jours de carbonatation, la quantité de carbonates précipitée devient suffisamment importante pour former un réseau cimentaire continu, ce qui se traduit par une amélioration substantielle de l'UCS.

Par ailleurs, les échantillons témoins présentent des valeurs d'UCS pratiquement constantes, comprises entre 123 et 128 kPa. Cette tendance confirme que les améliorations observées dans les autres séries sont directement attribuables au processus de carbonatation accélérée.

Les résultats mettent également en évidence l'influence du degré de saturation sur l'efficacité de la carbonatation. À toutes les durées de carbonatation, les échantillons présentant les degrés de saturation les plus faibles développent les résistances les plus élevées. Cela implique que les meilleures performances mécaniques sont obtenues pour les échantillons à Sr = 50%, suivis de ceux à Sr = 65 %, tandis que les plus faibles résistances sont observées pour les échantillons les plus saturés (Sr = 81%). Cette tendance peut être attribuée à des conditions plus favorables pour permettre les réactions de dissolution et de précipitation nécessaires à la carbonatation.

En somme, ces résultats montrent que l'effet de la durée de carbonatation devient particulièrement significatif après 9 jours. Ils indiquent également que Sr = 50% constituent la condition la plus

favorable au développement de la carbonatation et à l'amélioration des propriétés mécaniques des résidus miniers.

4.1.2 Variation de la teneur en eau avant et après carbonatation pour différentes durées de carbonatation

La figure 4.2 présente l'évolution de la teneur en eau des éprouvettes destinées aux essais UCS après 3, 6 et 9 jours de carbonatation. Chaque point correspond à la moyenne obtenue à partir d'un triplicata d'échantillons. Les droites de référence ($w_{finale} = w_{initiale}$) représentent les situations théoriques où aucune variation de teneurs en eau ne se produit au cours des essais.

L'ensemble des points se situe sous la droite d'égalité, ce qui indique que la teneur en eau finale est systématiquement inférieure à la teneur en eau initiale, quelle que soit la durée de carbonatation. Cette tendance met en évidence une perte d'eau au cours de la carbonatation accélérée.

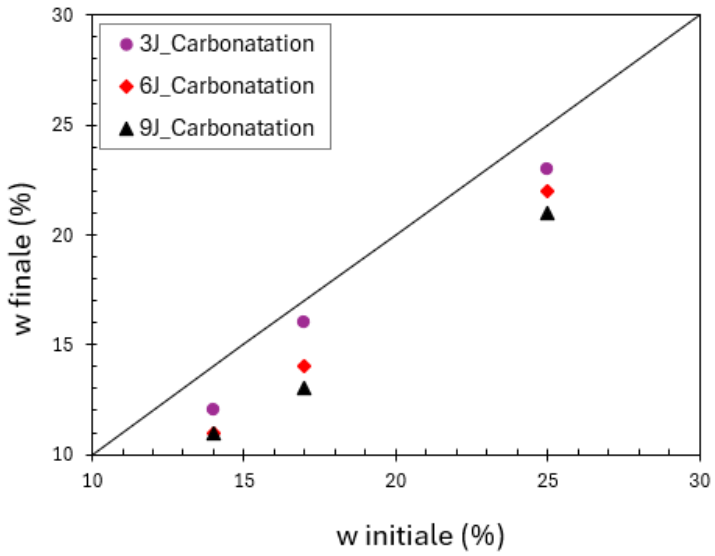


Figure 4.2 Comparaisons des valeurs initiales et finales de la teneur en eau avant et après carbonatation des échantillons destinés aux essais UCS pour différentes durées de carbonatation.

La diminution de la teneur en eau est observée pour les trois degrés de saturation initiaux étudiés, soit S_r = 50%, 65% et 81%, correspondant respectivement à des teneurs en eau initiale d'environ 14%, 17% et 25%. Elle devient toutefois plus prononcée lorsque la durée de carbonatation augmente. Ainsi, pour une teneur en eau initiale voisine de 17%, la teneur en eau finale passe d'environ 16 % après 3 jours de carbonatation à près de 13% à 9 jours. De façon similaire, pour

une teneur en eau initiale d'environ 25%, elle diminue d'environ 23% à 21%, tandis que pour une teneur en eau d'environ 14%, elle passe d'environ 12% à 10% entre 3 et 9 jours de carbonatation. Les éprouvettes carbonatées pendant 9 jours présentent ainsi les plus faibles teneurs en eau finales, suivies de celles carbonatées pendant 6 jours, puis de celles traitées pendant 3 jours.

Cette réduction de la teneur en eau peut être attribuée à plusieurs phénomènes simultanés. D'une part, l'injection de CO_2 favorise l'évaporation de l'eau présente dans les pores d'où l'apparition de traces de condensation sur le couvercle à l'intérieur du réacteur. D'autre part, une partie de cette eau intervient dans les réactions de dissolution-précipitation associées à la formation des carbonates. L'allongement de la durée de carbonatation accentue ainsi les pertes d'eau, qui varient globalement entre 1 et 3% selon le degré de saturation initial et le temps de carbonatation. Cette évolution se traduit également par une diminution du degré de saturation des éprouvettes.

En somme, les résultats montrent que la carbonatation accélérée entraîne une diminution simultanée de la teneur en eau des échantillons. Cet effet devient plus important lorsque la durée de carbonatation augmente. Les échantillons ayant les teneurs en eau parafent les plus faibles donc correspondant aux degrés de saturation initiaux les plus faibles (50% et 65%) sont ceux qui ont développé les meilleures performances mécaniques dans les essais UCS. Cela suggère que les échantillons saturés à 50% favorisent non seulement la diffusion du CO_2 dans le matériau, mais également le développement des réactions de carbonatation responsables de la formation de produits cimentaires et de l'amélioration de la résistance mécanique.

4.1.3 Évolution du gain de masse après carbonatation

La figure 4.3 montre l'évolution du gain de masse sèche relatif des échantillons destinés aux essais UCS en fonction de la durée de carbonatation (3, 6, 9 et 18 jours) pour différents degrés de saturation initiaux (50%, 65% et 81%). Pour chaque durée de carbonatation, le gain de masse relatif est déterminé à partir de la masse sèche moyenne du triplicata avant carbonatation et de la masse sèche moyenne après carbonatation. Ces masses sont obtenues à partir des teneurs en eau massiques (w) et des masses humides (M_h) des échantillons ($M_s=M_h/(1+w)$).

De manière générale, le gain de masse augmente avec la durée d'exposition au CO_2, ce qui traduit une augmentation nette de la masse solide des éprouvettes au cours de la carbonatation. Cette évolution est particulièrement marquée pour les échantillons initialement saturés à 50 et 65%.

À 3 jours, les gains de masse sont relativement similaires pour les trois degrés de saturation, avec des valeurs d'environ 2,7% à 2,9%, ce qui suggère que les différences liées au degré de saturation sont encore peu prononcées au début de la carbonatation.

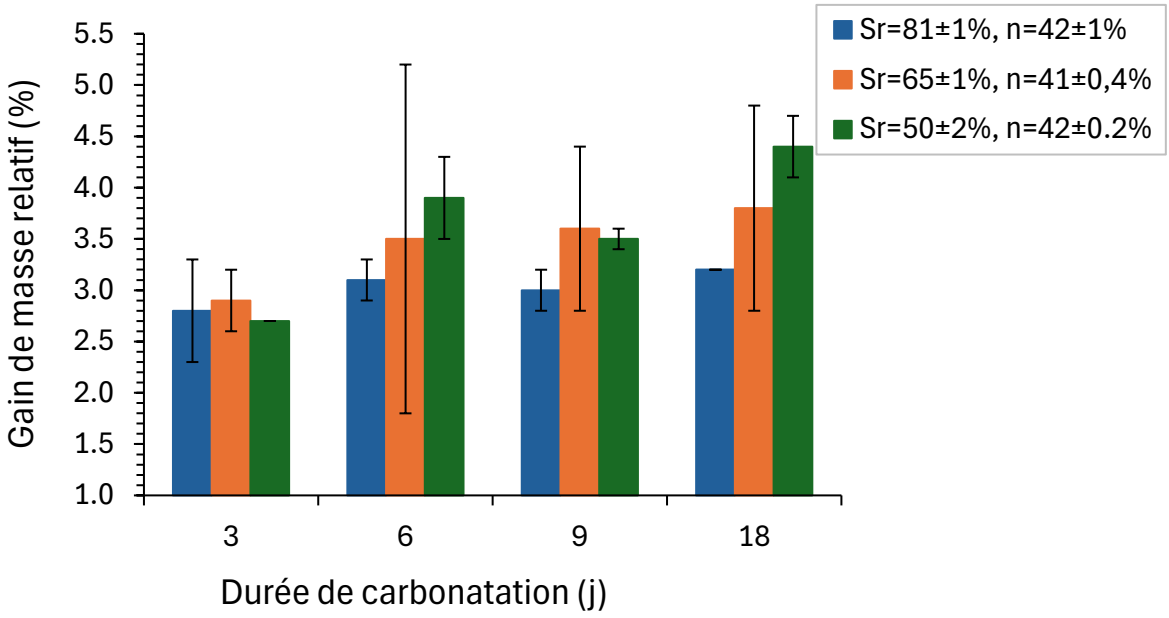


Figure 4.3 Évolution du gain de masse des échantillons destinés aux essais UCS après carbonatation accélérée. Les barres d'erreur représentent ± un écart-type standard calculé à partir des essais en triplicata.

Après 6 jours, une différenciation plus nette apparaît : le gain atteint environ 3,1% à S_r = 81%, 3,5% à S_r = 65% et 3,9% à S_r = 50%. À 9 jours, les gains de masse sont respectivement d'environ 3,0%, 3,6% et 3,5% pour S_r = 81, 65 et 50%. La légère diminution observée pour S_r = 50% par rapport à 6 jours, ainsi que la faible variation pour S_r = 81%, indiquent que l'évolution du gain de masse n'est pas strictement monotone sur cette période. Ces variations doivent toutefois être interprétées en tenant compte des barres d'erreur, qui témoignent d'une certaine dispersion entre les éprouvettes.

À 18 jours, une augmentation plus importante est observée, particulièrement pour S_r = 50%, pour lesquels le gain atteint environ 4,4%, contre 3,8% pour S_r = 65% et 3,2% pour S_r = 81 %. Cette augmentation à plus long terme suggère que les réactions de carbonatation se poursuivent au-delà de 9 jours et que les conditions initialement moins saturées sont globalement plus favorables au développement de la carbonatation.

Les résultats montrent une tendance générale à l'augmentation du gain de masse sèche avec la durée de carbonatation. Les conditions initiales de 50 et 65 % de saturation présentent globalement les gains les plus importants, avec un gain maximal obtenu à S_r = 50 % après 18 jours.

Cette augmentation de la masse sèche peut être associée à l'incorporation du CO_2 dans la phase solide sous forme de carbonates issus des réactions de dissolution-précipitation.

À l'inverse, une saturation plus élevée, comme S_r = 81%, peuvent limiter la diffusion du CO_2 dans les pores occupés par l'eau, ce qui pourrait expliquer les gains de masse plus faibles observés, particulièrement après 6 à 18 jours.

4.2 Essais de cisaillement direct

4.2.1 Effet de la durée de carbonatation sur la résistance au cisaillement des échantillons carbonatés

La figure 4.4 présente les enveloppes de rupture obtenues à partir des essais de cisaillement direct réalisés sur les échantillons carbonatés après 3, 6 et 9 jours d'injection de CO_2 pour différents degrés de saturation. Les résultats sont comparés à ceux des échantillons témoins exposés à l'air. Les droites de régression correspondant au critère de Mohr-Coulomb permettent d'évaluer l'évolution de la résistance au cisaillement maximale (τ) en fonction de la contrainte normale appliquée. Les courbes typiques des essais de cisaillement sous différentes contraintes normales, soit 50, 100 et 150 kPa sont présentées dans l'annexe D.

Dans l'ensemble, les enveloppes de rupture se déplacent progressivement vers des niveaux de contraintes plus élevés avec l'augmentation de la durée de carbonatation. Cette évolution traduit une amélioration de la capacité des résidus à résister aux efforts de cisaillement sous différentes contraintes normales (50, 100 et 150 kPa). Les écarts observés entre les échantillons carbonatés et les témoins deviennent de plus en plus marqués au fil du temps, ce qui met en évidence l'influence positive de la carbonatation accélérée sur le comportement mécanique du matériau.

Après 3 jours de carbonatation (figure 4.4 a), les échantillons carbonatés présentent déjà des résistances au cisaillement nettement supérieures à celles du témoin. Les enveloppes associées aux échantillons ayant un degré de saturation de 50% se situent au-dessus de celles des autres séries, indiquant une meilleure mobilisation de la résistance au cisaillement avec des valeurs de τ comprises entre environ 330 et 440 kPa pour des contraintes normales variant de 50 à 150 kPa. Les échantillons à S_r = 65% présentent des résistances intermédiaires, tandis que ceux à S_r = 81%

affichent les valeurs les plus faibles parmi les séries carbonatées. Les témoins demeurent nettement moins résistants, avec des valeurs de τ inférieures à 70 kPa.

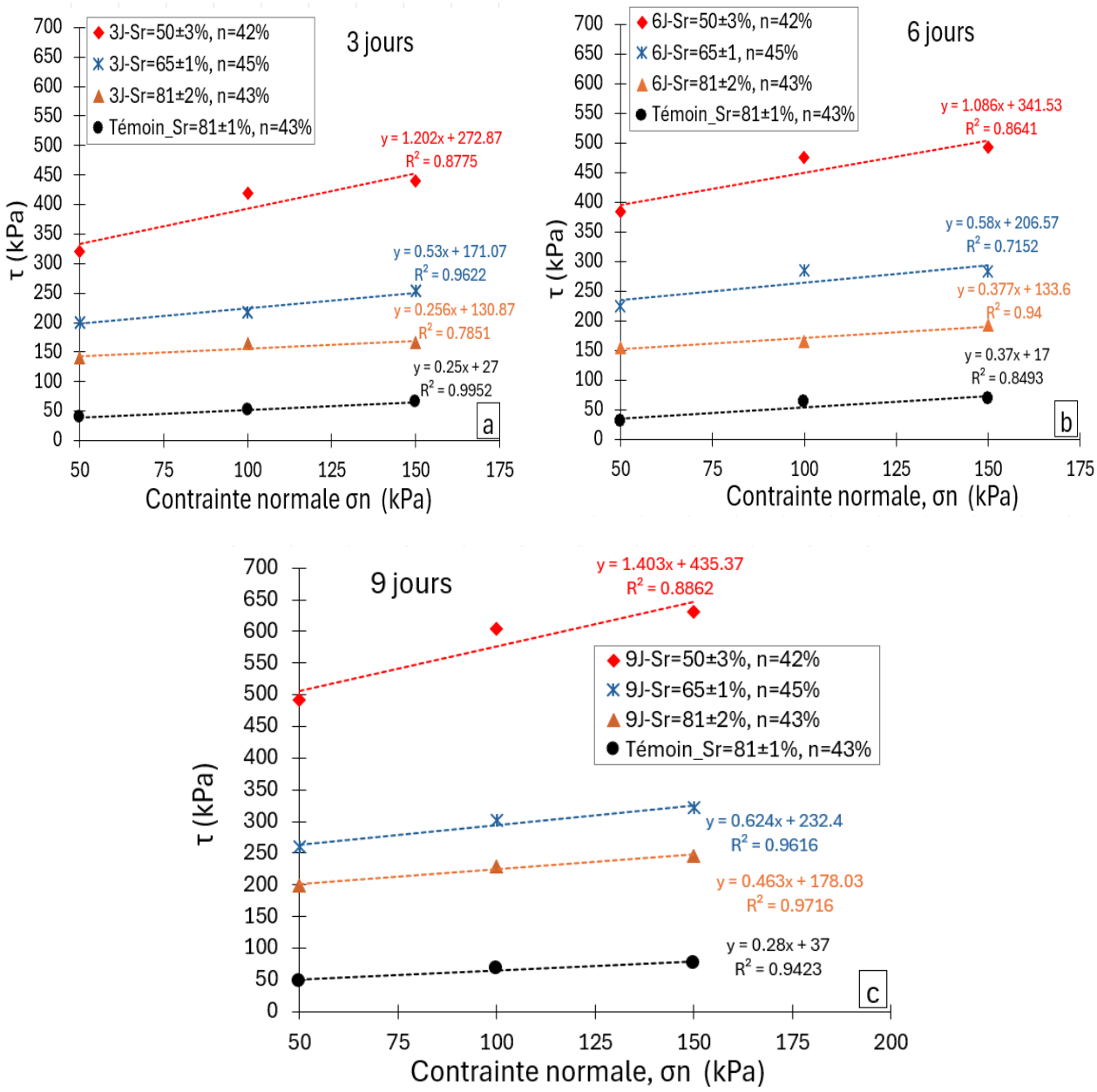


Figure 4.4 Enveloppes de rupture de Mohr-Coulomb obtenues à partir des essais de cisaillement direct sur des résidus carbonatés après (a) 3 jours, (b) 6 jours et (c) 9 jours de carbonatation.

À 6 jours de carbonatation (figure 4.4 b), les enveloppes de rupture continuent de se déplacer vers des niveaux de contrainte plus élevés pour l'ensemble des degrés de saturation. Cette progression témoigne de la poursuite des réactions de carbonatation et du développement graduel d'une

structure plus résistante. L'amélioration est particulièrement visible pour les échantillons à 50% de saturation, dont la résistance augmente de manière significative sous toutes les contraintes normales appliquées.

Après 9 jours de carbonatation (figure 4.4 c), les enveloppes atteignent leur position la plus élevée parmi les temps étudiés. Les échantillons à 50% de saturation conservent les meilleures performances, avec des résistances dépassant 600 kPa sous une contrainte normale de 150 kPa, tandis que ceux à 65% montrent également une amélioration substantielle. Les échantillons à 81% enregistrent une progression plus modérée, ce qui suggère que les conditions de saturation plus élevées limitent partiellement l'efficacité de la séquestration du CO_2.

L'effet du degré de saturation apparaît clairement à travers la hiérarchie des enveloppes de rupture. Pour une même durée de carbonatation, les résistances suivent généralement l'ordre : $S_r = 50\% > S_r = 65\% > S_r = 81\% >$ témoin. Cette tendance confirme que les conditions les moins saturées favorisent davantage les réactions de carbonatation. En effet, un degré de saturation modéré (environ 50%) permet à la fois une diffusion efficace du CO_2 à travers le matériau et la présence d'une quantité suffisante d'eau pour assurer la dissolution du gaz et les réactions de précipitation des carbonates. À mesure que le degré de saturation augmente, la circulation du gaz devient plus difficile, ce qui limite les interactions entre le CO_2 et les minéraux réactifs. L'analyse des paramètres de Mohr-Coulomb met également en évidence une amélioration progressive des propriétés de résistance. L'augmentation de l'ordonnée à l'origine des enveloppes de rupture traduit un accroissement de la cohésion apparente du matériau, tandis que la modification de leur pente indique une amélioration de la composante frictionnelle. Ces changements suggèrent que la précipitation des carbonates contribue non seulement à cimenter les particules, mais également à modifier les conditions de contact entre elles.

Globalement, les résultats démontrent que la carbonatation accélérée entraîne une amélioration significative du comportement au cisaillement des échantillons. L'efficacité de la carbonatation augmente avec la durée de carbonatation et demeure fortement influencée par le degré de saturation initial. Les meilleures performances sont obtenues pour les échantillons à 50 % de saturation, ce qui confirme que cette condition offre un environnement particulièrement favorable au développement des réactions de carbonatation et au renforcement de la structure granulaire des résidus.

4.2.2 Variation de la teneur en eau avant et après carbonatation

La figure 4.5 présente l'évolution de la teneur en eau avant et après carbonatation accélérée pour les échantillons destinés aux essais de cisaillement direct, après 3, 6 et 9 jours de carbonatation. La droite 1:1 représente l'égalité entre les valeurs initiales et finales. Il est attendu que ces résultats soient plus ou moins identiques aux résultats présentés à la section 4.1.2. Ainsi, les points situés sous cette droite traduisent une diminution de la teneur en eau après carbonatation.

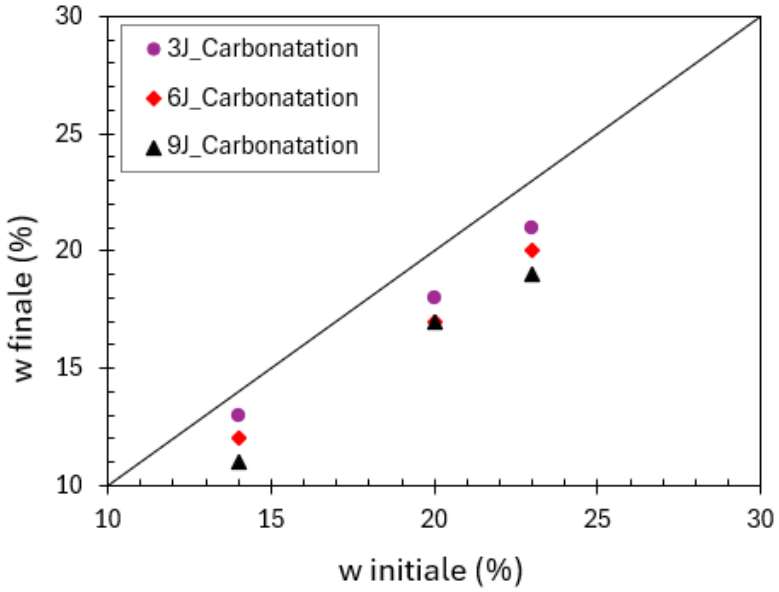


Figure 4.5 Comparaisons des valeurs initiales et finales de la teneur en eau avant et après carbonatation des échantillons destinés aux essais de cisaillement direct pour différentes durées d'injection de CO_2.

La figure montre que l'ensemble des points se situe sous la droite d'égalité, ce qui indique une réduction de la teneur après carbonatation, indépendamment du temps d'injection. Les écarts observés entre les teneurs en eau initiales et finales demeurent relativement faibles, généralement compris entre 1 et 3 %. Cette diminution de teneur en eau peut être attribuée à la fois à l'évaporation partielle de l'eau au cours des injections de CO_2 et à la consommation d'une partie de l'eau lors des réactions de carbonatation.

Par ailleurs, les différences entre les séries carbonatées après 3, 6 et 9 jours de carbonatation restent relativement limitées. Dans certains cas, les valeurs finales restent pratiquement identiques. Par exemple pour les éprouvettes à S_r = 65% correspondant à une teneur en eau initiale de 20%, les

valeurs sont identiques. Cette faible variation suggère que la durée de carbonatation exerce peu d'influence sur l'évolution globale de la teneur en eau.

4.2.3 Influence de la durée de carbonatation sur les paramètres de cisaillement pour différents degrés de saturation initiaux

La figure 4.6 présente l'évolution des paramètres de résistance au cisaillement obtenus à partir des enveloppes de ruptures de Mohr-Coulomb après 3, 6 et 9 jours de carbonatation pour différents degrés de saturation initiaux.

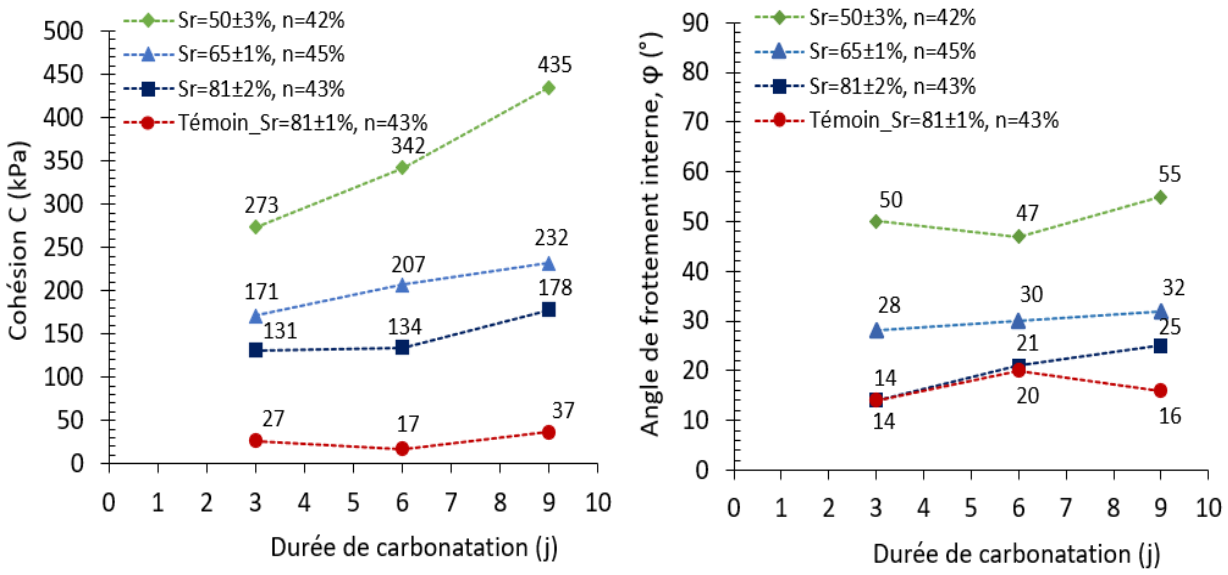


Figure 4.6 Évolution des paramètres de résistance de Mohr-Coulomb des résidus carbonatés en fonction de la durée de carbonatation pour différents degrés de saturation initiaux : (a) angle de frottement interne (ϕ) et (b) cohésion (C).

La figure 4.6a montre que les échantillons carbonatés présentent des angles de frottement interne (ϕ) nettement supérieurs à ceux des témoins pour presque toutes les conditions étudiées. Les valeurs les plus élevées sont observées pour les échantillons ayant un degré de saturation initial d'environ 50%, avec des angles de frottement ϕ de 50°, 47° et 55° après respectivement 3, 6 et 9 jours de carbonatation. Malgré une légère diminution à 6 jours, la tendance générale indique une amélioration du frottement interne avec la poursuite de la carbonatation.

Pour les échantillons à 65% de saturation, ϕ augmente progressivement de 28° à 32° entre 3 et 9 jours, soit une augmentation d'environ 14%. Les échantillons à 81% de saturation présentent également une augmentation graduelle, passant de 14° à 25°, correspondant à une hausse d'environ

79%. Les échantillons témoins non carbonatés présentent des valeurs beaucoup plus faibles, comprises entre 14° et 20°, ce qui confirme que la carbonatation contribue à améliorer la résistance au glissement entre les particules.

Cette augmentation de l'angle de frottement peut être attribuée à la formation de carbonates qui modifient la rugosité des particules et favorise une meilleure liaison intergranulaire. Toutefois, l'effet de la carbonatation sur ϕ demeure relativement modéré comparativement à celui observé sur la cohésion (C).

La figure 4.6b montre que la cohésion (C) est le paramètre le plus fortement affecté par la carbonatation. Pour les échantillons à 50% de saturation, la cohésion augmente de 273 à 435 kPa, soit un gain d'environ 59%. Les échantillons à 65% de saturation présentent également une progression importante, passant de 171 à 232 kPa. Les échantillons à 81% de saturation montrent une augmentation plus modérée, de 131 à 178 kPa, soit un gain d'environ 36%. En revanche, les témoins conservent des cohésions très faibles, variant seulement entre 17 et 37 kPa. Ces résultats montrent clairement que les meilleures performances mécaniques sont obtenues pour les échantillons présentant un degré de saturation initial de 50%, suivis de ceux à 65%. À l'inverse, les échantillons plus saturés (81%) développent des paramètres de résistances plus faibles. Cette tendance suggère l'existence d'un niveau de saturation optimal (50%) favorisant simultanément la diffusion du CO_2 et les réactions de carbonatation responsables de la cimentation des particules.

4.2.4 Évolution du gain de masse après carbonatation

La figure 4.7 présente l'évolution du gain de masse sèche relative des échantillons destinés aux essais de cisaillement en fonction de la durée de carbonatation, pour des degrés de saturation initiaux de 50%, 65% et 81%. Pour ces séries d'essais, la durée de carbonatation a été limitée à 3, 6 et 9 jours. Dans l'ensemble, les résultats montrent une augmentation du gain de masse avec la durée de carbonatation, particulièrement pour les éprouvettes initialement saturées à 50 et 65%.

Après 3 jours, les gains de masse sont relativement proches, avec des valeurs d'environ 1,6% à S_r = 81%, 1,9% à S_r = 65% et 2,1% à S_r = 50%. Une première tendance semble donc se dessiner en faveur des degrés de saturation plus faibles.

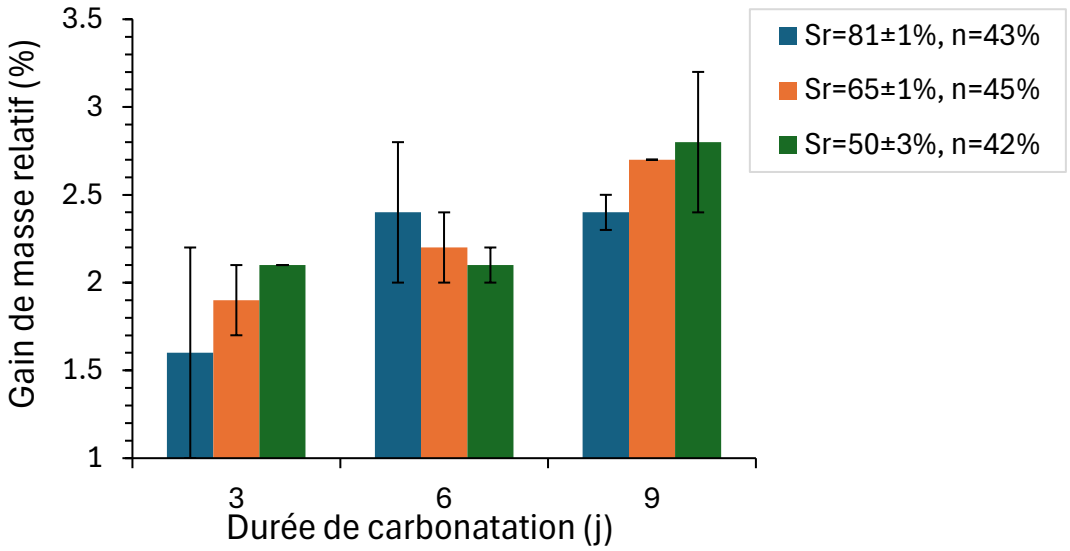


Figure 4.7 Évolution du gain de masse des échantillons destinés aux essais de cisaillement direct après carbonatation accélérée. Les barres d'erreur représentent ± un écart-type standard calculé à partir des essais en triplicata.

Après 6 jours, le comportement est toutefois différent. Le gain de masse atteint environ 2,4% à S_r = 81%, alors qu'il est de 2,2 % à S_r = 65% et 2,1% à S_r = 50%. La condition S_r = 81% présentent donc exceptionnellement le gain le plus élevé à cette échéance. Cette inversion par rapport à 3 jours indique que l'effet du degré de saturation n'est pas constant au cours du processus de carbonatation.

Après 9 jours, une augmentation du gain de masse est observée pour les trois conditions, avec environ 2,4% à S_r = 81%, 2,7% à S_r = 65% et 2,8% à S_r = 50%. Les conditions S_r = 50 et 65% présentent alors les gains les plus importants, avec une valeur légèrement supérieure pour S_r = 50%.

Globalement, le gain de masse sèche augmente avec la durée de carbonatation. Les résultats suggèrent également que les conditions de saturation plus faibles, particulièrement S_r = 50%, sont globalement favorables au développement du gain de masse, bien qu'une inversion temporaire soit observée à 6 jours pour S_r = 81%. Cette variabilité indique que l'effet du degré de saturation sur la carbonatation n'est pas strictement linéaire et peut dépendre de l'évolution simultanée de la disponibilité de l'eau et de la diffusion du CO_2 dans la structure poreuse.

CHAPITRE 5 DISCUSSION DES RÉSULTATS

Ce chapitre discute des résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de cette étude. Les effets du degré de saturation initial et du temps d'injection du CO_2 sur l'efficacité de la carbonatation accélérée et les propriétés mécaniques des résidus ultramafiques y sont interprétés. Les relations observées entre la séquestration du CO_2, le gain de masse et l'amélioration des performances mécaniques sont également examinées. Enfin, les principales limites de l'étude ainsi que les difficultés rencontrées lors de la réalisation des travaux sont présentées.

5.1 Influence du degré de saturation initial et de la durée carbonatation sur l'efficacité de la carbonatation et les propriétés mécaniques

Au regard des résultats obtenus dans le cadre de cette étude, les propriétés mécaniques des résidus ultramafiques du projet Dumont Nickel à la suite de la carbonatation accélérée, dépendent fortement du degré de saturation initial et de la durée de carbonatation. L'influence du degré de saturation apparaît particulièrement déterminante pour l'efficacité de la carbonatation.

En effet, pour l'ensemble des conditions étudiées, les meilleures performances mécaniques ont été obtenues pour les échantillons présentant un degré de saturation initial de 50%, suivis de ceux à 65%. Cette tendance indique que les échantillons à plus faible saturation offrent les conditions les plus favorables au développement des réactions de carbonatation, en assurant simultanément une diffusion efficace du CO_2 et une quantité d'eau suffisante pour permettre sa dissolution ainsi que la précipitation des carbonates. À l'inverse, lorsque le degré de saturation est élevé, l'épaisseur du film d'eau entourant les particules devient plus importante en réduisant la taille des pores, ce qui limite le transport du CO_2 et ralentit les réactions de carbonatation (Li et al., 2023). Ces auteurs ont démontré que des saturations élevées allongent les chemins de diffusion du CO_2 et des ions carbonates, réduisant ainsi la cinétique globale du processus. Cette explication est cohérente avec les gains mécaniques plus faibles observés pour la série à S_r = 81%. Ces observations concordent également avec les travaux de Wilson et al. (2014), qui ont souligné l'importance des conditions partiellement saturées pour maximiser la carbonatation des résidus ultramafiques.

Les tendances observées dans cette étude sont par ailleurs en accord avec l'évolution du gain de masse mesuré après carbonatation. Les échantillons ayant présenté les gains de masse les plus élevés sont également ceux qui ont développé les résistances mécaniques les plus importantes.

Cette relation suggère que l'amélioration des propriétés mécaniques est directement liée à la quantité de CO_2 fixée sous forme de carbonates au sein de la matrice des résidus. La corrélation observée confirme ainsi le rôle essentiel des carbonates précipités, qui agissent comme des agents cimentaires naturels en renforçant les liaisons entre les particules. Ce mécanisme explique l'augmentation progressive de la résistance UCS ainsi que celle de la résistance au cisaillement avec l'augmentation de la durée de carbonatation. Des résultats similaires ont été rapportés par Harrison et al. (2015) et Power et al. (2013), qui ont montré que la précipitation des carbonates magnésiens dans les résidus ultramafiques contribue au renforcement de la structure interne.

L'analyse des paramètres de résistance de Mohr-Coulomb indique également que l'augmentation de la cohésion est plus marquée que celle de l'angle de frottement interne. Cette observation suggère que l'amélioration mécanique induite par la carbonatation est principalement guidée par un mécanisme de cimentation. En effet, la cohésion est directement associée aux forces d'adhésion entre les particules, lesquelles sont renforcées par la formation de ponts cimentaires carbonatés. L'augmentation plus modérée de l'angle de frottement interne pourrait quant à elle être attribuée à des modifications de la rugosité de surface des particules ainsi qu'à un meilleur emboitement granulaire résultant de la précipitation des carbonates dans les espaces interparticulaires.

5.2 Corrélation entre le gain de masse et la séquestration du carbone

Afin d'établir une corrélation entre les gains de masse sèche relative obtenus après carbonatation et la quantité de CO_2 effectivement séquestrée, les résultats des analyses de carbones réalisés sur les séries d'échantillons ont été exploités. Ces analyses ont été effectuées sur des sous-échantillons prélevés aux parties supérieure, médiane et inférieure des éprouvettes d'UCS et de cisaillement après carbonatation afin de caractériser la distribution verticale du degré de carbonatation. Les données proviennent du volet géochimique du projet, conduit parallèlement par une collègue étudiante responsable de cette composante de l'étude (Mabrouk, 2026), dont le mémoire est en cours d'évaluation (voir les détails à l'annexe E).

Les figures 5.1 et 5.2 présentent la relation entre le gain de masse et le gain de carbone des éprouvettes soumises respectivement aux essais UCS et aux essais de cisaillement, en fonction du degré de saturation initial et selon la durée de carbonatation.

Pour les éprouvettes destinées aux essais UCS (figure 5.1), il apparaît qu'à 3 jours de carbonatation, les gains de carbone restent relativement faibles et varient peu avec le degré de saturation, alors

que le gain de masse varie davantage. La relation entre les deux paramètres apparaît donc relativement faible à ce stade.

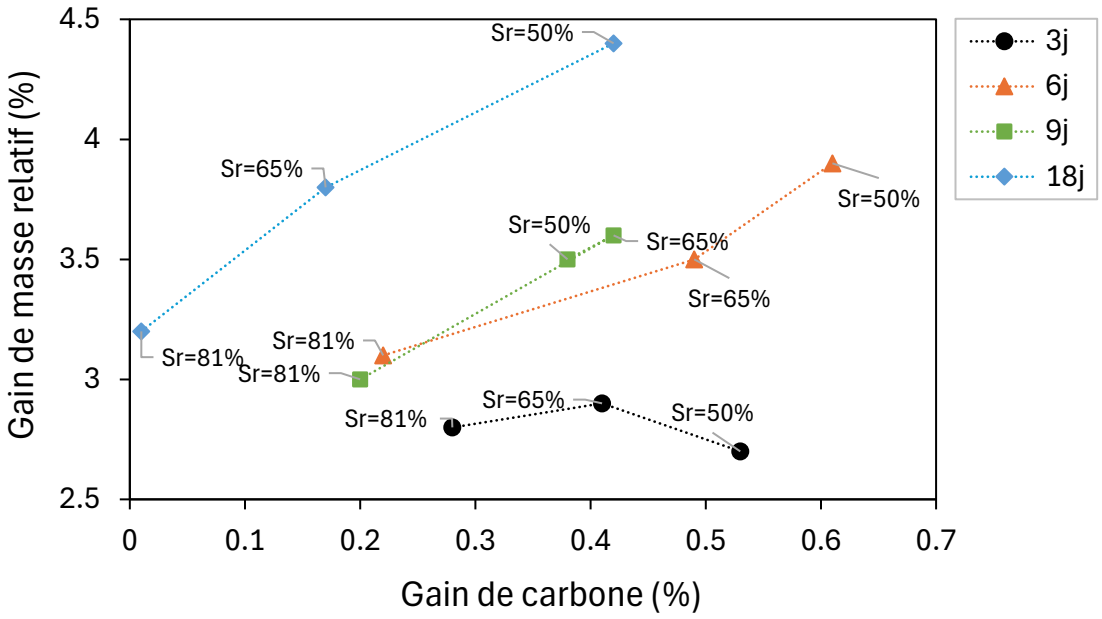


Figure 5.1 Corrélations entre le gain de masse et de carbone séquestré après carbonatation accélérée des séries d'échantillons soumis aux essais UCS en fonction du degré de saturation et la durée de carbonatation.

À 6 jours, une relation plus nette apparaît : l'augmentation du gain de carbone s'accompagne globalement d'une augmentation du gain de masse, particulièrement pour les conditions S_r = 65% et S_r =50%. Le même comportement est observé à 9 jours, avec des gains de carbone plus importants pour les conditions moins saturées. Les gains de carbone obtenus après 3, 6 et 9 jours demeurent globalement supérieurs à ceux mesurés après 18 jours À 18 jours, la tendance devient toutefois différente. Le gain de masse atteint sa valeur la plus élevée pour S_r = 50%, soit environ 4,4%, alors que le gain de carbone, d'environ 0,42%, demeure inférieur à celui mesuré à 6 jours pour cette même condition. Cette observation indique que, à plus long terme, le gain de masse ne peut plus être attribué uniquement à la quantité de carbone séquestrée. Cela suggère que d'autres phénomènes contribuent à l'évolution de la masse sèche, ou que le carbone mesuré ne représente pas directement toute l'évolution de la masse associée aux produits de réactions. La carbonatation semble se poursuivre à 18 jours, mais le gain de masse ne constitue pas, à lui seul, un indicateur

direct de la quantité de CO_2 séquestrée. Il se pourrait que d'autres minéraux aient eu le temps de se cristalliser à une durée de carbonatation plus longue.

Les résultats montrent globalement que les gains de masse et de carbone sont plus élevés à 50% de saturation qu'à 65 et 81%. Cela s'explique probablement par une meilleure diffusion du CO_2 lorsque le volume des pores disponibles pour la diffusion du gaz est plus important. Toutefois, cette tendance n'est pas strictement monotone. À 9 jours, les gains de masse et de carbone obtenus à S_r = 50% sont légèrement inférieurs à ceux mesurés à S_r = 65%. Cette inversion ponctuelle peut être liée à la variabilité expérimentale et à la dynamique des réactions de carbonatation.

Pour les éprouvettes destinées aux essais de cisaillement direct (figure 5.2), les séries à 3 et 9 jours montrent une tendance globalement positive. Les gains de carbone et de masse sont généralement plus importants à 50% de saturation. La diminution des gains de masse avec l'augmentation du degré de saturation est également observée, confirmant une nouvelle fois l'effet favorable des faibles degrés de saturation sur l'efficacité de la carbonatation.

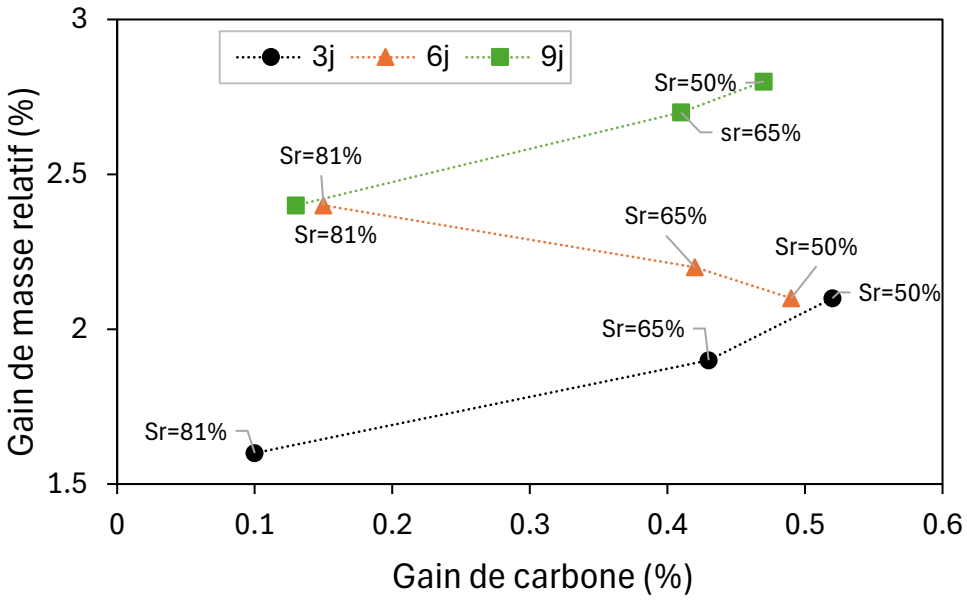


Figure 5.2 Corrélations entre le gain de masse et de carbone après carbonatation accélérée des séries d'échantillons de cisaillement en fonction du degré de saturation et la durée de carbonatation.

Le comportement de la série à 6 jours est toutefois différent et mérite une attention particulière. À cette échéance, le gain de carbone augmente fortement lorsque le degré de saturation diminue. Il passe d'environ 0,15% à S_r = 81% à environ 0,42% à S_r = 65%, puis à environ 0,49% à S_r = 50%.

Pourtant, le gain de masse sèche évolue dans le sens inverse, passant d'environ 2,4% à S_r = 81% à 2,2% à S_r = 65% et 2,1% à S_r = 50%.

Cette absence de corrélation linéaire entre le gain de masse et de carbone séquestré montre qu'à 6 jours, le gain de masse sèche ne reflète pas uniquement la quantité de carbone fixée. Le gain de masse représente en effet un bilan net résultant simultanément de la précipitation des carbonates, de la dissolution des minéraux réactifs et des éventuelles pertes d'eau au cours de l'essai. Ainsi, une carbonatation plus importante à S_r = 50% peuvent s'accompagner d'une dissolution plus importante des phases réactives, ce qui peut partiellement compenser le gain de masse associé à la précipitation des carbonates. La série à 6 jours pourrait donc correspondre à une phase transitoire du processus de carbonatation, durant laquelle les mécanismes de dissolution et de précipitation ne contribuent pas encore de manière proportionnelle à l'évolution de la masse sèche. La dispersion expérimentale et les différences de comportement entre les éprouvettes peuvent également contribuer à cette inversion ponctuelle. Ainsi, malgré cette anomalie à 6 jours, les résultats obtenus à 3 et 9 jours montrent une tendance générale selon laquelle les conditions moins saturées, particulièrement S_r = 50%, favorisent à la fois la séquestration du carbone et le gain de masse sèche.

Les différences observées entre les éprouvettes UCS et celles de cisaillement direct peuvent être attribuées à la géométrie des moules-réacteurs. Les éprouvettes UCS présentent une hauteur deux fois plus supérieure à celles des éprouvettes de cisaillement, alors que ces derniers possèdent un diamètre deux fois plus important. Cette configuration confère aux éprouvettes de cisaillement une surface d'échange plus importante relativement à leur volume, favorisant les échanges avec l'atmosphère de l'enceinte de carbonatation ainsi que les pertes d'eau par évaporation au cours des longues périodes d'injection. À l'inverse, les éprouvettes UCS, plus élancées et présentant un rapport surface/volume plus faible, conservent davantage leur humidité, ce qui limite l'influence des pertes d'eau sur les mesures gravimétriques.

5.3 Effet de la poursuite des injections de CO_2 de 9 à 18 jours

Au cours des essais de cassage et de cisaillement direct, une évolution progressive de l'aspect macroscopique des éprouvettes a été observée. Après 3, 6 et 9 jours de carbonatation, les échantillons présentaient une structure caractérisée par une zone périphérique plus rigide, formant une sorte de couronne carbonatée, entourant un noyau central visiblement plus humide et moins cohésif. Cette hétérogénéité indique que la carbonatation ne se développe pas instantanément de

manière uniforme dans l'ensemble du volume de l'éprouvette, mais avance progressivement à partir des zones directement exposées au CO_2, notamment les faces inférieure et supérieure ainsi que les parois latérales, vers le cœur du matériau. Afin d'évaluer la capacité de cette couronne périphérique à progresser vers le centre de l'éprouvette et de déterminer si la carbonatation pouvait éventuellement affecter de façon uniforme l'ensemble du matériau, des essais ont été effectués jusqu'à 18 jours d'injection de CO_2. Compte tenu des contraintes liées à l'insuffisance du temps disponible pour l'achèvement de la maîtrise, cette investigation complémentaire a été réalisée uniquement sur les éprouvettes destinées aux essais UCS, dont les sections permettaient une meilleure observation de l'évolution du front de carbonatation (figure 5.3).

Après 18 jours de carbonatation, la couronne initialement observée s'était progressivement étendue vers le centre des éprouvettes, jusqu'à occuper presque tout leur volume. Cette évolution montre que le durcissement ne résulte pas d'un simple phénomène superficiel, mais de la progression d'un front de carbonatation contrôlé par la diffusion du CO_2, le départ de l'eau et la précipitation des carbonates.



Figure 5.3 Évolutions progressives de l'aspect macroscopique des échantillons au fil du temps de carbonatation (voir la section des échantillons): a) entre 3 et 9 jours de carbonatation, le front de carbonatation (croûte) évoluant progressivement vers le centre de l'éprouvette et b) après 18 jours de carbonatation, le front de carbonatation devient homogène sur toute l'éprouvette.

Au cours des premiers jours de carbonatation, le CO_2 circule préférentiellement le long des parois latérales ainsi que par les faces supérieure et inférieure qui constituent les premières zones de contact avec les minéraux réactifs. La précipitation des carbonates y provoque une cimentation

progressive des particules, entraînant une diminution de la porosité, une augmentation de la cohésion et un durcissement localisé. Cette couche carbonatée réduit ensuite la perméabilité des zones périphériques et ralentit temporairement la diffusion du CO_2 vers le cœur de l'éprouvette, de manière analogue à un phénomène de passivation.

L'extension progressive de cette zone durcie confirme ainsi que la carbonatation des résidus ultramafiques est un principalement contrôlé par le transport du CO_2 dans le matériau. Le développement initial d'une couronne périphérique, suivi de sa progression vers le centre, traduit l'avancement du front réactionnel au cours du temps. Cette évolution explique également l'amélioration des propriétés mécaniques observées, puisque l'augmentation de la résistance résulte non seulement de la formation de carbonates, mais aussi de l'extension progressive de la cimentation à un volume de plus en plus important de l'éprouvette, conduisant à une structure plus homogène et plus résistante.

5.4 Difficultés rencontrées

La réalisation de cette étude a nécessité le développement et l'adaptation de plusieurs dispositifs expérimentaux conçus spécifiquement pour la carbonatation accélérée des résidus Dumont. Au cours des travaux, diverses difficultés ont été rencontrées, tant lors de la conception des équipements que lors de la préparation et l'essai des échantillons. Ces contraintes ont conduit à la mise en place de plusieurs ajustements méthodologique (amélioration de prototypes et essais de validation) afin d'assurer la fiabilité et la reproductibilité des résultats obtenus.

L'une des principales difficultés a concerné la conception des moules-réacteurs destinés aux essais de cisaillement direct. Les deux demi-moules constituant le moule-réacteur étaient conçus de manière à former le plan de cisaillement de l'échantillon (section 3.3.3). Toutefois, la présence de brides sur les surfaces de contact de ce plan engendrait des frottements importants lors du déplacement relatif des demi-moules. Ces frottements provoquaient des vibrations de la machine pendant les essais, perturbant la structure des échantillons et affectant ainsi l'allure des courbes contraintes-déplacement obtenues. Afin de remédier à cette problématique, plusieurs modifications ont été apportées à la géométrie du prototype. La solution retenue a été d'entailler la bride du demi-moule supérieur par une coupe en biseau de manière à réduire les surfaces de contact responsables des frottements (figure 5.4). Cette modification a permis d'éliminer les vibrations observées et d'améliorer significativement la qualité et la reproductibilité des résultats expérimentaux.

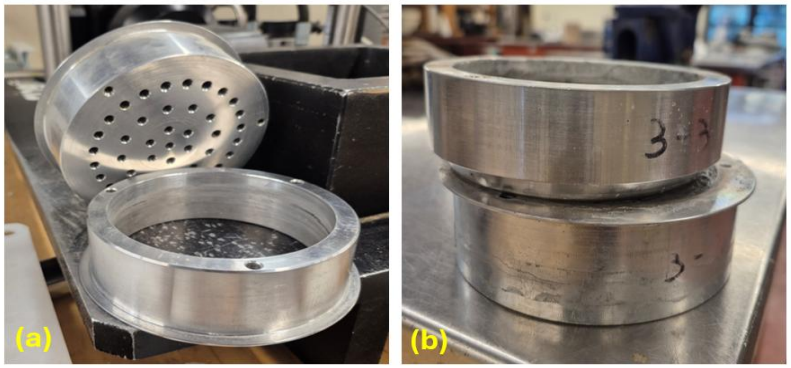


Figure 5.4 Prototypes de moule-réacteur de cisaillement : a) avec présence de brides sur les surfaces de contact, b) avec bride supérieure entaillée par une coupe en biseau.

Une étape de validations du dispositif a ensuite été réalisée à l'aide d'un sable fin à moyen dont les propriétés de cisaillement sont bien documentées dans la littérature. Les paramètres de résistances obtenus ont été comparés aux valeurs de référence attendues afin de vérifier le bon fonctionnement du système. Les essais ont permis de déterminer un angle de frottement interne de 32,6°, une valeur cohérente avec celles généralement rapportées pour ce type de matériau (figure 5.5). Ces résultats ont ainsi confirmé la validité du moule et son aptitude à être utilisé pour les essais de cisaillement direct sur les résidus carbonatés.

ID_Ech	Sigma n (kPa)	Tmax (kPa)	Phi (°)
Ech01_50	50	58.8	32.6
Ech02_100	100	68.6	
Ech03_150	150	83.81	

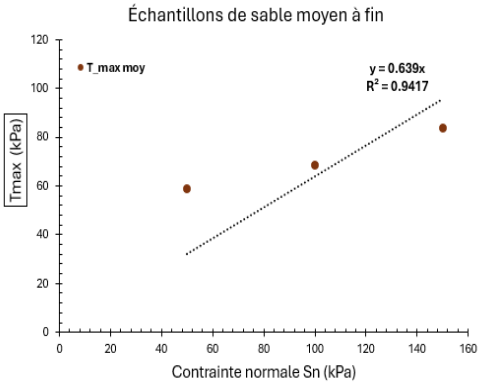


Tableau 12.1 Angle de frottement interne effectif ϕ' des sols pulvérulents secs (d'après Lambe et Whitman, 1979, et Bowles, 1984)

TYPE DE SOL	ANGLE DE FROTTEMENT INTERNE EFFECTIF ϕ'			
	État lâche		État compact	
	Particules arrondies	Particules angulaires	Particules arrondies	Particules angulaires
Gravier	35°	40°	45°	50°
Gravier et sable	36°	42°	40°	48°
Sable à granulométrie étalée	34°	39°	40°	45°
Sable fin à moyen à granulométrie serrée	30°	35°	37°	43°
Sable silteux	25° à 35°		30° à 36°	
Silt	28° à 32°		30° à 35°	

Tiré de Robitaille et Tremblay, 1997

Figure 5.5 Résultats des essais de cisaillement de trois échantillons de sable moyen à fin soumis à trois contraintes normales (50, 100 et 150 kPa) comparées aux valeurs de référence pour la validation du moule réacteur.

La préparation et la mise en place des résidus dans les moules a également constitué un défi important pour la réalisation de cette étude. En effet, les degrés de saturation initiaux visés pour les différentes séries d'échantillons correspondaient à des teneurs en eau comprises entre 14% et 26% pour les éprouvettes destinées aux essais UCS et entre 14% et 23% pour celle destinée aux essais de cisaillement direct. À ces teneurs en eau, l'homogénéisation des résidus avant leur mise en place favorisait la formation de grumeaux, ce qui augmentait les risques d'hétérogénéité au sein des éprouvettes et pouvait compromettre la reproductibilité des essais (figure5.6).

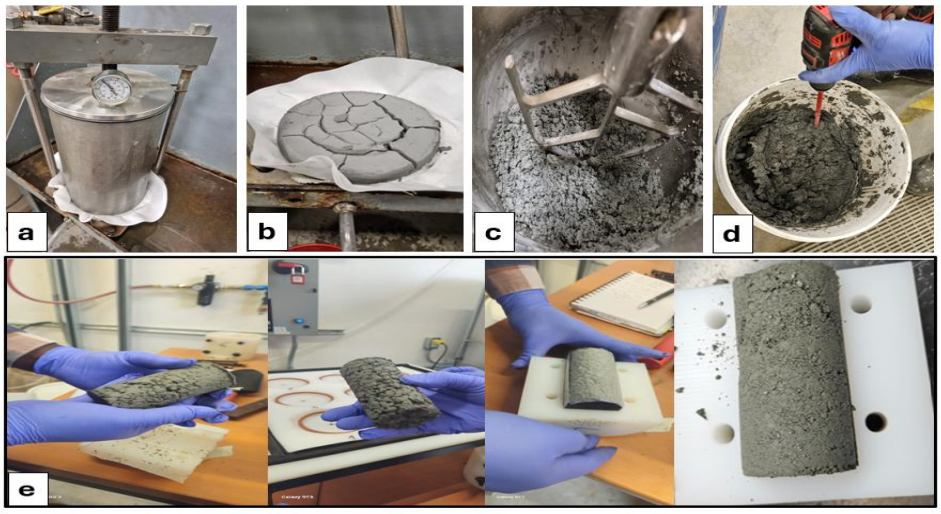


Figure 5.6 Étapes de la préparation et d'homogénéisation des résidus pour des teneurs en eau comprises entre 14% et 26% : a) Filtration au filtre-presse, b) gâteau de résidus filtré, c) homogénéisation par un mélangeur planétaire de sol Hobart, d) homogénéisation par un drill mixer, e) démoulage d'un échantillon présentant une forte hétérogénéité.

Afin de remédier à cette difficulté, plusieurs essais préliminaires ont été réalisés pour identifier une procédure de préparation permettant d'obtenir des échantillons homogènes tout en respectant les conditions de saturation visées. La méthode retenue a consisté à ajouter progressivement de petites quantités d'eau aux gâteaux de résidus obtenus après filtration au filtre-presse jusqu'à atteindre une teneur en eau d'environ 32%. À cette teneur en eau, les résidus présentaient une consistance suffisamment plastique pour permettre une homogénéisation efficace et une mise en place uniforme dans les moules. Toutefois, cette approche nécessitait une étape supplémentaire de drainage afin de ramener les éprouvettes aux degrés de saturation ciblés avant la carbonatation. Cette phase de drainage a engendré d'autres contraintes expérimentales. Pour les éprouvettes destinées aux essais de cisaillement direct, le drainage et la consolidation des résidus provoquaient une diminution de

l'épaisseur des échantillons. Cette réduction pouvait modifier les conditions de contact avec les éléments de la boite de cisaillement et introduire une variabilité supplémentaire dans les résultats. Afin de corriger ce problème, des couches de géotextile ont été ajoutées sur la face supérieure des échantillons de manière à compenser les variations d'épaisseur et à assurer un positionnement adéquat dans le dispositif d'essai. Cette difficulté n'a toutefois pas affecté les éprouvettes UCS, les moules utilisés ayant été conçus avec une hauteur suffisante pour maintenir les dimensions requises par les normes d'essai malgré le tassement observé.

Par ailleurs, l'évaporation de l'eau au cours des périodes de drainage a constitué une autre source d'incertitude. Un assèchement progressif de la partie supérieure des échantillons pouvait entraîner l'apparition de gradients de teneur en eau et de degré de saturation à l'intérieur des éprouvettes. Afin de limiter cet effet durant la phase de drainage, la surface supérieure des échantillons a été entièrement recouverte de géotextiles, permettant ainsi de réduire les pertes d'eau par évaporation. Des suivis réguliers de la teneur en eau et du degré de saturation ont également été réalisés afin de s'assurer de l'atteinte des conditions initiales visées avant le début des essais de carbonatation.

Une autre difficulté rencontrée au cours de cette étude concernait l'évaluation de l'évolution de la porosité des éprouvettes au cours de la carbonatation. En principe, les réactions de carbonatation conduisent à la précipitation de carbonate au sein de la matrice des résidus, ce qui tend à réduire le volume des vides par colmatage progressif des pores. Par ailleurs, les pertes d'eau résultant de l'évaporation au cours des périodes d'injection de CO_2 sont également susceptibles de modifier l'état hydrique du matériau et, par conséquent, sa structure poreuse.

Toutefois, la quantification de ces variations de porosité s'est révélée particulièrement difficile. Les éprouvettes étant confinées dans des moules rigides, leur volume a été supposé constant tout au long des essais de carbonatation. Bien que cette hypothèse puisse être discutable, il n'a pas été possible de mesurer avec précision les modifications réelles de la porosité induites par la carbonatation. En conséquence, la porosité des éprouvettes a été considérée comme globalement constante pour les besoins de l'analyse. Cette hypothèse constitue néanmoins une limite de l'étude, dans la mesure où la précipitation des carbonates et les variations de la teneur en eau ont vraisemblablement entraîné des modifications locales de la structure poreuse qui n'ont pas pu être quantifiées expérimentalement.

CHAPITRE 6 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

6.1 Conclusions générales

Initialement étudiée comme technologie de séquestration permanente du carbone, la carbonatation minérale des résidus ultramafiques est aujourd'hui reconnue comme une approche innovante offrant à la fois des bénéfices environnementaux et géotechniques. En plus de permettre le captage durable du CO_2 sous forme de carbonates stables, ce procédé favorise la formation de produits carbonatés cimentaires susceptibles d'améliorer les propriétés mécaniques des résidus miniers. Cette amélioration revêt un intérêt particulier dans le contexte où l'industrie minière cherche à réduire son empreinte carbone tout en assurant une gestion plus sécuritaire et durable de ses ouvrages de stockage. Les récents événements de ruptures de digues survenus à travers le monde ont d'ailleurs mis en évidence la nécessité de développer des stratégies permettant d'accroître la stabilité géotechnique des parcs à résidus.

Les résidus ultramafiques présentent à cet égard un potentiel particulièrement intéressant en raison de leur richesse en minéraux magnésiens réactifs, tels que la brucite et certains silicates magnésiens tels que les minéraux de la famille des serpentines. Ces minéraux peuvent réagir avec le CO_2 pour former des carbonates stables, contribuant simultanément à la séquestration du carbone et au développement de mécanismes de cimentation au sein du matériau.

Dans les exploitations minières où les résidus ultramafiques sont utilisés pour la construction de digues de retenue, comme cela est envisagé pour le projet Dumont Nickel, cette cimentation induite par la carbonatation pourrait entraîner une augmentation de la résistance mécanique des matériaux et, par conséquent, contribuer à l'amélioration de la stabilité à long terme des ouvrages de confinement.

C'est dans cette perspective que s'inscrit la présente étude, dont l'objectif principal était d'évaluer l'impact de la carbonatation accélérée sur les propriétés mécaniques des résidus ultramafiques du projet Dumont Nickel. Plus spécifiquement, les travaux ont permis de caractériser les résidus étudiés, de développer un protocole expérimental de carbonatation accélérée adapté à la réalisation d'essais mécaniques, ainsi que de quantifier l'évolution de la résistance à la compression simple (UCS) et de la résistance au cisaillement direct à la suite de la carbonatation.

Les résultats expérimentaux obtenus permettent de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ La caractérisation initiale a montré que les résidus étudiés possèdent une densité relative des grains de 2,63 et une surface spécifique d'environ 10290 m^2/kg. Les analyses minéralogiques ont confirmé la présence de minéraux réactifs favorables à la carbonatation, notamment la brucite, dont la teneur est estimée à environ 4,5% en poids par DRX. Les analyses granulométriques ont également mis en évidence que la granulométrie humide présente mieux les conditions initiales des résidus que la granulométrie sèche, cette dernière étant affectée par les phénomènes de séchage et la désagglomération.
- ✓ Le dispositif expérimental et la méthodologie développés ont permis de produire des éprouvettes homogènes, de réaliser des essais de carbonatation accélérée reproductibles et d'évaluer avec succès leurs propriétés mécaniques.
- ✓ Les essais mécaniques ont montré que la carbonatation accélérée par injection de CO_2 pur (100%) améliore significativement les propriétés mécaniques des résidus ultramafiques étudiés. Les résistances UCS et au cisaillement augmentent globalement avec la durée de carbonatation, confirmant l'effet bénéfique de la carbonatation sur le comportement mécanique du matériau.
- ✓ Les résultats ont également mis en évidence le rôle déterminant du degré de saturation initial sur l'efficacité du procédé. Les meilleures performances mécaniques et les gains de masse les plus élevés ont été obtenus pour les échantillons présentant un degré de saturation initial de 50 %, confirmant qu'un état partiellement saturé constitue une condition optimale pour le développement des réactions de carbonatation. Ces observations confirment qu'un état partiellement saturé de 50% favorise simultanément la diffusion du CO_2 à travers l'échantillon et la disponibilité de l'eau nécessaire aux réactions de carbonatation.
- ✓ Une forte corrélation a également été observée entre les gains de masse mesurés après carbonatation et les améliorations des propriétés mécaniques. Les échantillons ayant séquestré les plus grandes quantités de CO_2, comme l'indiquent théoriquement leurs gains de masse plus élevés, sont également ceux qui ont développé les résistances les plus importantes. Cette relation suggère que le renforcement mécanique observé est directement associé à la précipitation des carbonates au sein de la matrice des résidus.
- ✓ Les résultats obtenus permettent également de valider les hypothèses formulées au début du projet. D'une part, il a été possible de produire des éprouvettes carbonatées suffisamment homogènes pour la réalisation des essais mécaniques. D'autre part, la

carbonatation accélérée des résidus ultramafiques du projet Dumont Nickel a effectivement conduit à une augmentation mesurable de leur résistance mécanique.

6.2 Recommandations

À la lumière des résultats obtenus et des limites observées au cours de cette étude, quelques recommandations peuvent être formulées pour la poursuite des travaux de recherche.

- ✓ Il serait tout d'abord pertinent d'évaluer la durabilité à long terme des gains de résistance induits par la carbonatation minérale dans des conditions climatiques représentatives du terrain. Des études complémentaires devraient notamment examiner l'évolution des propriétés mécaniques des résidus carbonatés soumis à des cycles de mouillage-séchage, de gel-dégel ainsi qu'aux variations saisonnières de température et d'humidité. Ces travaux permettraient de vérifier la stabilité des produits carbonatés formés et de confirmer la pérennité du renforcement mécanique observé à l'échelle du laboratoire (projet en cours de Emmanuel Kazadi).
- ✓ Des techniques telles que la microtomographie RX, la porosimétrie au mercure ou la microscopie électronique à balayage (MEB) devraient être utilisées pour caractériser l'évolution de la porosité et de la microstructure après carbonatation.
- ✓ Il est nécessaire d'établir une corrélation quantitative entre le degré de carbonatation et l'amélioration des propriétés mécaniques des résidus. Des recherches futures devraient comparer les niveaux de carbonatation obtenus dans des conditions naturelles et accélérées en quantifiant précisément le carbone inorganique séquestré et les phases carbonatées formées. Une telle approche permettrait de mieux comprendre les mécanismes de cimentation associés à la carbonatation et de développer des relations prédictives entre le taux de carbonatation, la séquestration du CO_2 et l'évolution des paramètres de résistance mécanique des résidus (travaux réalisés par Amani Mabrouk).

RÉFÉRENCES

Acero, P., Ayora, C., & Carrera, J. (2007). Coupled thermal, hydraulic and geochemical evolution of pyritic tailings in unsaturated column experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *71*(22), 5325-5338. 10.1016/j.gca.2007.09.007

Alexander, G., Mercedes Maroto-Valer, M., & Gafarova-Aksoy, P. (2007). Evaluation of reaction variables in the dissolution of serpentine for mineral carbonation. *Fuel*, *86*(1-2), 273-281. 10.1016/j.fuel.2006.04.034

Araizi, P.-K. (2015). *Accelerated carbonation of wastes and minerals*. Doctoral dissertation, University of Greenwich.

ASTM International. (2024). *Standard test method for unconfined compressive strength of cohesive soil* (ASTM Standard No. D2166/D2166M-24). ASTM International. https://doi.org/10.1520/D2166_D2166M-24

ASTM International. (2025). *Standard test method for relative density (specific gravity) and absorption of fine aggregate* (ASTM C128-25). ASTM International

Assima, G. P., Larachi, F., Beaudoin, G., & Molson, J. (2012). CO_2 Sequestration in Chrysotile Mining Residues—Implication of Watering and Passivation under Environmental Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *51*(26), 8726-8734. 10.1021/ie202693q

Assima, G. P., Larachi, F., Beaudoin, G., & Molson, J. (2013). Dynamics of carbon dioxide uptake in chrysotile mining residues – Effect of mineralogy and liquid saturation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *12*, 124-135. 10.1016/j.ijggc.2012.10.001

Assima, G. P., Larachi, F., Molson, J., & Beaudoin, G. (2014a). Emulation of ambient carbon dioxide diffusion and carbonation within nickel mining residues. *Minerals Engineering*, *59*, 39-44. 10.1016/j.mineng.2013.09.002

Assima, G. P., Larachi, F., Molson, J., & Beaudoin, G. (2014b). New tools for stimulating the dissolution and carbonation of ultramafic mining residues. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, *92*(12), 2029-2038. 10.1002/cjce.22066

Aubertin, M., Bussière, B., Bernier, L. (2002) Environnement et gestion des résidus miniers. CD-Rom. Les Éditions de l'École Polytechnique de Montréal, Montréal, Canada.

Awoh, A.-S., Plante, B., Bussière, B., & Mbonimpa, M. (2013). *CO_2 consumption test for the quantification of the mineral carbonation potential of mine wastes*. Communication présentée à la 66th Canadian Geotechnical Conference (Conférence canadienne de géotechnique), Montréal (Québec), Canada, 29 septembre–3 octobre 2013

Azdarpour, A., Asadullah, M., Junin, R., Manan, M., Hamidi, H., & Mohammadian, E. (2014). Direct carbonation of red gypsum to produce solid carbonates. *Fuel Processing Technology*, *126*, 429-434. 10.1016/j.fuproc.2014.05.028

Azdarpour, A., Asadullah, M., Mohammadian, E., Hamidi, H., Junin, R., & Karaei, M. A. (2015). A review on carbon dioxide mineral carbonation through pH-swing process. *Chemical Engineering Journal*, *279*, 615-630. 10.1016/j.cej.2015.05.064

Baidya, D., Wynands, E., Samea, P., Ghoreishi-Madiseh, S. A., & Dipple, G. (2023). A Reduced-Order Fluid Flow Model for Gas Injection into Porous Media: For Application in Carbon Sequestration in Mine Tailings. *Minerals*, *13*(7), 855. 10.3390/min13070855

Bashir Wani, O., Khan, S., Shoaib, M., Zeng, H., & Bobicki, E. R. (2022). Decarbonization of mineral processing operations: Realizing the potential of carbon capture and utilization in the processing of ultramafic nickel ores. *Chemical Engineering Journal*, *433*, 134203. 10.1016/j.cej.2021.134203

Bea, S. A., Wilson, S. A., Mayer, K. U., Dipple, G. M., Power, I. M., & Gamazo, P. (2012). Reactive Transport Modeling of Natural Carbon Sequestration in Ultramafic Mine Tailings. *Vadose Zone Journal*, *11*(2), vzj2011.0053. 10.2136/vzj2011.0053

Béarat, H., McKelvy, M. J., Chizmeshya, A. V. G., Gormley, D., Nunez, R., Carpenter, R. W., … Wolf, G. H. (2006). Carbon Sequestration via Aqueous Olivine Mineral Carbonation: Role of Passivating Layer Formation. *Environmental Science & Technology*, *40*(15), 4802-4808. 10.1021/es0523340

Beaudoin, G., Nowamooz, A., Assima, G. P., Lechat, K., Gras, A., Entezari, A., … Fortier, R. (2017). Passive Mineral Carbonation of Mg-rich Mine Wastes by Atmospheric CO_2. *Energy Procedia*, *114*, 6083-6086. 10.1016/j.egypro.2017.03.1745

Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H. C., Loos, M., & Meyer, L. A. (Éds.). (2005). *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*. Cambridge University Press for the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC).

Bobicki, E. R., Liu, Q., Xu, Z., & Zeng, H. (2012). Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. *Progress in Energy and Combustion Science*, *38*(2), 302-320. 10.1016/j.pecs.2011.11.002

Bosecker, K. (1997). Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiology Reviews*, *20*(3-4), 591-604. 10.1111/j.1574-6976.1997.tb00340.x

Butt, D. P., Lackner, K. S., Wendt, C. H., Conzone, S. D., Kung, H., Lu, Y.-C., & Bremser, J. K. (1996). Kinetics of Thermal Dehydroxylation and Carbonation of Magnesium Hydroxide. *Journal of the American Ceramic Society, 79*(7), 1892–1898. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08010.x

Chen, Z., O'Connor, W. K., & Gerdemann, S. J. (2006). Chemistry of aqueous mineral carbonation for carbon sequestration and explanation of experimental results. *Environmental Progress*, *25*(2), 161-166. 10.1002/ep.10127

Cheng, T. W., & Hsu, C. W. (2006). A study of silicon carbide synthesis from waste serpentine. *Chemosphere*, *64*(3), 510-514. 10.1016/j.chemosphere.2005.11.018

Commission européenne. (2009). *Gestion des résidus et stériles des activités minières : Document de référence sur les meilleures techniques disponibles* (traduction française de la version anglaise). Bureau européen IPPC, Centre commun de recherche de la Commission européenne, Séville, Espagne.

Conférence des ministres de l'Énergie et des Mines, Terre-Neuve-et-Labrador, & Juillet 2022. (2022). *Rapport sur la performance du secteur minier 2011-2020* (p. 168).

Daval, D., Hellmann, R., Martinez, I., Gangloff, S., & Guyot, F. (2013). Lizardite serpentine dissolution kinetics as a function of pH and temperature, including effects of elevated pCO_2. *Chemical Geology*, *351*, 245-256. 10.1016/j.chemgeo.2013.05.020

Daval, D., Martinez, I., Corvisier, J., Findling, N., Goffé, B., & Guyot, F. (2009). Carbonation of Ca-bearing silicates, the case of wollastonite: Experimental investigations and kinetic modeling. *Chemical Geology*, *265*(1-2), 63-78. 10.1016/j.chemgeo.2009.01.022

Du Breuil, C., Pasquier, L. C., Dipple, G., Blais, J.-F., Iliuta, M. C., & Mercier, G. (2019). Impact of particle size in serpentine thermal treatment: Implications for serpentine dissolution in aqueous-phase using CO_2 in flue gas conditions. *Applied Clay Science*, *182*, 105286. 10.1016/j.clay.2019.105286

Elberling, B., Nicholson, R. V., Reardon, E. J., & Tibble, R. (1994.). Evaluation of sulphide oxidation rates: a laboratory study comparing oxygen fluxes and rates of oxidation product release.

Entezari Zarandi, A., Larachi, F., Beaudoin, G., Plante, B., & Sciortino, M. (2016). Multivariate study of the dynamics of CO 2 reaction with brucite-rich ultramafic mine tailings. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *52*, 110-119. 10.1016/j.ijggc.2016.06.022

Entezari Zarandi, A., Larachi, F., Beaudoin, G., Plante, B., & Sciortino, M. (2017). Ambient mineral carbonation of different lithologies of mafic to ultramafic mining wastes/tailings – A comparative study. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *63*, 392-400. 10.1016/j.ijggc.2017.06.016

Fagerlund, J., Highfield, J., & Zevenhoven, R. (2012). Kinetics studies on wet and dry gas–solid carbonation of MgO and Mg(OH)2 for CO_2 sequestration. *RSC Advances*, *2*(27), 10380. 10.1039/c2ra21428h

Fernandez Bertos, M., Simons, S., Hills, C., & Carey, P. (2004). A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO_2. *Journal of Hazardous Materials*, *112*(3), 193-205. 10.1016/j.jhazmat.2004.04.019

Field, C. B. et Raupach, M. R. (édit.). (2004). *The global carbon cycle: integrating humans, climate, and the natural world*. Island Press.

Garcia, F. F., Camilo Cotrim, C. F., Caramori, S. S., Bailão, E. F. L. C., Nabout, J. C., De Farias Neves Gitirana Junior, G., & Almeida, L. M. (2024). Mine tailings dams' failures: serious environmental impacts, remote solutions. *Environment, Development and Sustainability*, *27*(8), 18179-18201. 10.1007/s10668-024-04628-z

Gerdemann, S. J., O'Connor, W. K., Dahlin, D. C., Penner, L. R., & Rush, H. (2007). Ex Situ Aqueous Mineral Carbonation. *Environmental Science & Technology*, *41*(7), 2587-2593. 10.1021/es0619253

Gislason, S. R., Wolff-Boenisch, D., Stefansson, A., Oelkers, E. H., Gunnlaugsson, E., Sigurdardottir, H., Stute, M. (2010). Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: A pre-injection overview of the CarbFix project. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *4*(3), 537-545. 10.1016/j.ijggc.2009.11.013

Gorset, O., Johansen, H., Kihle, J., Munz, I. A., & Raaheim, A. (2007). *Method for industrial manufacture of pure $MgCO_3$ from an olivine containing species of rock* (WO 2007/069902 A1) [Patent]. World Intellectual Property Organization.

Gras, A., Beaudoin, G., Molson, J., & Plante, B. (2020). Atmospheric carbon sequestration in ultramafic mining residues and impacts on leachate water chemistry at the Dumont Nickel Project, Quebec, Canada. *Chemical Geology*, *546*, 119661. 10.1016/j.chemgeo.2020.119661

Hamilton, J. L., Wilson, S., Morgan, B., Harrison, A. L., Turvey, C. C., Paterson, D. J., Southam, G. (2020). Accelerating Mineral Carbonation in Ultramafic Mine Tailings via Direct CO_2 Reaction and Heap Leaching with Potential for Base Metal Enrichment and Recovery. *Economic Geology*, *115*(2), 303-323. 10.5382/econgeo.4710

Hansen, L. D., Dipple, G. M., Gordon, T. M., & Kellett, D. A. (2005). Carbonated serpentinite (Listwanite) at Atlin, British Colombia: A geological analogue to carbon dioxide sequestration. *The Canadian Mineralogist*, *43*(1), 225-239. 10.2113/gscanmin.43.1.225

Harrison, A. L., Dipple, G. M., Power, I. M., & Mayer, K. U. (2015). Influence of surface passivation and water content on mineral reactions in unsaturated porous media: Implications for brucite carbonation and CO_2 sequestration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *148*, 477-495. 10.1016/j.gca.2014.10.020

Harrison, A. L., Power, I. M., & Dipple, G. M. (2013). Accelerated Carbonation of Brucite in Mine Tailings for Carbon Sequestration. *Environmental Science & Technology*, *47*(1), 126-134. 10.1021/es3012854

Hitch, M., Ballantyne, S. M., & Hindle, S. R. (2010). Revaluing mine waste rock for carbon capture and storage. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, *24*(1), 64-79. 10.1080/17480930902843102

Huijgen, W. J. J., Witkamp, G.-J., & Comans, R. N. J. (2005). Mineral CO_2 sequestration by steel slag carbonation. *Environmental Science & Technology, 39*(24), 9676–9682. https://doi.org/10.1021/es050795f

Huijgen, W. J. J. (2007). *Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: Feasibility of enhanced natural weathering as a CO_2 emission reduction technology* [Doctoral dissertation, Wageningen University]. Energy Research Centre of the Netherlands.

Jamieson, H. E. (2011). Geochemistry and Mineralogy of Solid Mine Waste: Essential Knowledge for Predicting Environmental Impact. *Elements*, *7*(6), 381-386. 10.2113/gselements.7.6.381

Kandji, E. H. B. (2017). *Prédiction du comportement géochimique de rejets miniers séquestreurs de carbone : cas du projet dumont*. Thèse de doctorat, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue.

Kandji, E. H. B., Plante, B., Bussière, B., Beaudoin, G., & Dupont, P.-P. (2017). Kinetic testing to evaluate the mineral carbonation and metal leaching potential of ultramafic tailings: Case study of the Dumont Nickel Project, Amos, Québec. *Applied Geochemistry*, *84*, 262-276. 10.1016/j.apgeochem.2017.07.005

Katsuyama, Y., Yamasaki, A., Iizuka, A., Fujii, M., Kumagai, K., & Yanagisawa, Y. (2005). Development of a process for producing high-purity calcium carbonate ($CaCO_3$) from waste cement using pressurized CO_2. *Environmental Progress*, *24*(2), 162-170. 10.1002/ep.10080

Kelemen, P. B., & Matter, J. (2008). In situ carbonation of peridotite for CO 2 storage. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *105*(45), 17295-17300. 10.1073/pnas.0805794105

Kemache, N., Pasquier, L.-C., Cecchi, E., Mouedhen, I., Blais, J.-F., & Mercier, G. (2017). Aqueous mineral carbonation for CO_2 sequestration: From laboratory to pilot scale. *Fuel Processing Technology*, *166*, 209-216. 10.1016/j.fuproc.2017.06.005

Khalidy, R., & Santos, R. M. (2021). The fate of atmospheric carbon sequestrated through weathering in mine tailings. *Minerals Engineering*, *163*, 106767. 10.1016/j.mineng.2020.106767

Kossoff, D., Dubbin, W. E., Alfredsson, M., Edwards, S. J., Macklin, M. G., & Hudson-Edwards, K. A. (2014). Mine tailings dams: Characteristics, failure, environmental impacts, and remediation. *Applied Geochemistry*, *51*, 229-245. 10.1016/j.apgeochem.2014.09.010

Lackner, K. S., Wendt, C. H., Butt, D. P., Joyce, E. L., Jr., & Sharp, D. H. (1995). Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy, 20*(11), 1153–1170. https://doi.org/10.1016/0360-5442(95)00071-N

Lackner, K. S. (2003). A Guide to CO_2 Sequestration. *Science*, *300*(5626), 1677-1678. 10.1126/science.1079033

Lechat, K., Lemieux, J.-M., Molson, J., Beaudoin, G., & Hébert, R. (2016). Field evidence of CO_2 sequestration by mineral carbonation in ultramafic milling wastes, Thetford Mines, Canada. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *47*, 110-121. 10.1016/j.ijggc.2016.01.036

Li, J., Hitch, M., Power, I., & Pan, Y. (2018). Integrated Mineral Carbonation of Ultramafic Mine Deposits—A Review. *Minerals*, *8*(4), 147. 10.3390/min8040147

Li, J., Jacobs, A. D., & Hitch, M. (2019). Direct aqueous carbonation on olivine at a CO_2 partial pressure of 6.5 MPa. *Energy*, *173*, 902-910. 10.1016/j.energy.2019.02.125

Li, J., Jacobs, A. D., & Hitch, M. (2022). The effect of mineral composition on direct aqueous carbonation of ultramafic mine waste rock for CO_2 sequestration, a case study of Turnagain ultramafic complex in British Columbia, Canada. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, *36*(4), 267-286. 10.1080/17480930.2022.2041340

Li, L., Yu, H., Zhou, S., Dao, V., Chen, M., Ji, L., & Benhelal, E. (2023). Activation and utilization of tailings as CO_2 mineralization feedstock and supplementary cementitious materials: a critical review. *Materials Today Sustainability*, *24*, 100530. 10.1016/j.mtsust.2023.100530

Li, Liang, Liu, Q., & Wu, M. (2023). Properties of Cement Mortars Subject to Varied Carbonation Treatments at Early Ages. *Journal of Materials in Civil Engineering*, *35*(12), 04023462. 10.1061/JMCEE7.MTENG-16222

Lim, M., Han, G.-C., Ahn, J.-W., & You, K.-S. (2010). Environmental Remediation and Conversion of Carbon Dioxide (CO_2) into Useful Green Products by Accelerated Carbonation Technology. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *7*(1), 203-228. 10.3390/ijerph7010203

Lindsay, M. B. J., Blowes, D. W., Condon, P. D., & Ptacek, C. J. (2009). Managing Pore-Water Quality in Mine Tailings by Inducing Microbial Sulfate Reduction. *Environmental Science & Technology*, *43*(18), 7086-7091. 10.1021/es901524z

Liu, W., Teng, L., Rohani, S., Qin, Z., Zhao, B., Xu, C. C., Liang, B. (2021). CO_2 mineral carbonation using industrial solid wastes: A review of recent developments. *Chemical Engineering Journal*, *416*, 129093. 10.1016/j.cej.2021.129093

Lu, X., Carroll, K. J., Turvey, C. C., & Dipple, G. M. (2022). Rate and capacity of cation release from ultramafic mine tailings for carbon capture and storage. *Applied Geochemistry*, *140*, 105285. 10.1016/j.apgeochem.2022.105285

Lu, X., Dipple, G., & Turvey, C. (2020). *Characterization of Ultramafic Mine Tailings Reactivity for Carbon Capture, and Storage*. Goldschmidt2020 (p. 1647-1647). Geochemical Society. 10.46427/gold2020.1647

Mbonimpa, M., Awoh, A. S., & Aubertin, M. (2012). A simple interpretation for the modified oxygen consumption test on sulphide tailings. *Proceedings of the 65th Canadian Geotechnical Conference*, Winnipeg, Manitoba, Canada, September 30–October 3, 2012

McCutcheon, J. (2013). *Microbially induced magnesium carbonation reactions as a strategy for carbon sequestration in ultramafic mine tailings* [Master's thesis, The University of Western Ontario]. Electronic Thesis and Dissertation Repository. https://ir.lib.uwo.ca/etd/1306/

McCutcheon, J., Power, I. M., Harrison, A. L., Dipple, G. M., & Southam, G. (2014). A Greenhouse-Scale Photosynthetic Microbial Bioreactor for Carbon Sequestration in Magnesium Carbonate Minerals. *Environmental Science & Technology*, *48*(16), 9142-9151. 10.1021/es500344s

McCutcheon, J., Turvey, C., Wilson, S., Hamilton, J., & Southam, G. (2017). Experimental Deployment of Microbial Mineral Carbonation at an Asbestos Mine: Potential Applications to Carbon Storage and Tailings Stabilization. *Minerals*, *7*(10), 191. 10.3390/min7100191

Mouedhen, I., Kemache, N., Pasquier, L.-C., Cecchi, E., Blais, J.-F., & Mercier, G. (2017). Effect of pCO_2 on direct flue gas mineral carbonation at pilot scale. *Journal of Environmental Management*, *198*, 1-8. 10.1016/j.jenvman.2017.04.048

O'Connor, W. K., Dahlin, D. C., Rush, G. E., Gerdemann, S. J., Penner, L. R., & Nilsen, D. N. (2005). *Aqueous mineral carbonation: Mineral availability, pretreatment, reaction parametrics, and process studies* (Final Report No. DOE/ARC-TR-04-002). U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, Albany Research Center

O'Connor, W. K., Dahlin, D. C., Nilsen, D. N., Rush, G. E., Walters, R. P., & Turner, P. C. (2001). *Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: results from recent studies and current status*. Albany Research Center (ARC), Albany, OR (United States). https://www.osti.gov/biblio/897125

O'Connor, W. K., Dahlin, D. C., Nilsen, D. N., Walters, R. P., & Turner, P. C. (2000). Proceedings of the 25th International Technical Conf. On Coal Utilization & Fuel Systems, Coal Technology Assoc., Clear Water, FL.

Oelkers, E. H., Declercq, J., Saldi, G. D., Gislason, S. R., & Schott, J. (2018). Olivine dissolution rates: A critical review. *Chemical Geology*, *500*, 1-19. 10.1016/j.chemgeo.2018.10.008

Olajire, A. A. (2013). A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO_2. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *109*, 364-392. 10.1016/j.petrol.2013.03.013

Oskierski, H. C., Dlugogorski, B. Z., & Jacobsen, G. (2013). Sequestration of atmospheric CO_2 in chrysotile mine tailings of the Woodsreef Asbestos Mine, Australia: Quantitative mineralogy, isotopic fingerprinting and carbonation rates. *Chemical Geology*, *358*, 156-169. 10.1016/j.chemgeo.2013.09.001

Pasquier, L.-C., Mercier, G., Blais, J.-F., Cecchi, E., & Kentish, S. (2014). Parameters optimization for direct flue gas CO_2 capture and sequestration by aqueous mineral carbonation using activated serpentinite based mining residue. *Applied Geochemistry*, *50*, 66-73. 10.1016/j.apgeochem.2014.08.008

Pokrovsky, O. S., & Schott, J. (2004). Experimental study of brucite dissolution and precipitation in aqueous solutions: surface speciation and chemical affinity control. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *68*(1), 31-45. 10.1016/S0016-7037(03)00238-2

Power, I. M., Wilson, S., Dipple, G. M., & Southam, G. (2011). Modern carbonate microbialites from an asbestos open pit pond, Yukon, Canada. *Geobiology*, *9*(2), 180-195. 10.1111/j.1472-4669.2010.00265.x

Power, I., McCutcheon, J., Harrison, A., Wilson, S., Dipple, G., Kelly, S., … Southam, G. (2014). Strategizing Carbon-Neutral Mines: A Case for Pilot Projects. *Minerals*, *4*(2), 399-436. 10.3390/min4020399

Power, Ian M., Dipple, G. M., Bradshaw, P. M. D., & Harrison, A. L. (2020). Prospects for CO_2 mineralization and enhanced weathering of ultramafic mine tailings from the Baptiste nickel deposit in British Columbia, Canada. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *94*, 102895. 10.1016/j.ijggc.2019.102895

Power, Ian M., Dipple, G. M., & Southam, G. (2010). Bioleaching of Ultramafic Tailings by *Acidithiobacillus* spp. for CO_2 Sequestration. *Environmental Science & Technology*, *44*(1), 456-462. 10.1021/es900986n

Power, Ian M., Harrison, A. L., Dipple, G. M., Wilson, S., Kelemen, P. B., Hitch, M., & Southam, G. (2013). Carbon Mineralization: From Natural Analogues to Engineered Systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, *77*(1), 305-360. 10.2138/rmg.2013.77.9

Power, Ian M., Paulo, C., Long, H., Lockhart, J. A., Stubbs, A. R., French, D., & Caldwell, R. (2021). Carbonation, Cementation, and Stabilization of Ultramafic Mine Tailings. *Environmental Science & Technology*, *55*(14), 10056-10066. 10.1021/acs.est.1c01570

Power, Ian M., Wilson, S., Thom, J. M., Dipple, G. M., Gabites, J. E., & Southam, G. (2009). The hydromagnesite playas of Atlin, British Columbia, Canada: A biogeochemical model for CO_2 sequestration. *Chemical Geology*, *260*(3-4), 286-300. 10.1016/j.chemgeo.2009.01.012

Power, Ian M, Wilson, S., Thom, J. M., Dipple, G. M., & Southam, G. (2007). Biologically induced mineralization of dypingite by cyanobacteria from an alkaline wetland near Atlin, British Columbia, Canada. *Geochemical Transactions*, *8*(1), 13. 10.1186/1467-4866-8-13

Pronost, J., Beaudoin, G., Lemieux, J.-M., Hébert, R., Constantin, M., Marcouiller, S., Larachi, F. (2012). CO_2-depleted warm air venting from chrysotile milling waste (Thetford Mines, Canada): Evidence for in-situ carbon capture from the atmosphere. *Geology*, *40*(3), 275-278.

Pronost, J., Beaudoin, G., Tremblay, J., Larachi, F., Duchesne, J., Hébert, R., & Constantin, M. (2011). Carbon Sequestration Kinetic and Storage Capacity of Ultramafic Mining Waste. *Environmental Science & Technology*, *45*(21), 9413-9420. 10.1021/es203063a

Pullin, H., Bray, A. W., Burke, I. T., Muir, D. D., Sapsford, D. J., Mayes, W. M., & Renforth, P. (2019). Atmospheric Carbon Capture Performance of Legacy Iron and Steel Waste. *Environmental Science & Technology*, *53*(16), 9502-9511. 10.1021/acs.est.9b01265

Rigopoulos, I., Ioannou, I., Delimitis, A., Efstathiou, A. M., & Kyratsi, T. (2018). Ball Milling Effect on the CO_2 Uptake of Mafic and Ultramafic Rocks: A Review. *Geosciences*, *8*(11), 406. 10.3390/geosciences8110406

Rim, G., Wang, D., Rayson, M., Brent, G., & Park, A.-H. A. (2020). Investigation on Abrasion versus Fragmentation of the Si-rich Passivation Layer for Enhanced Carbon Mineralization via CO_2 Partial Pressure Swing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *59*(14), 6517-6531. 10.1021/acs.iecr.9b07050

Rinder, T., & Von Hagke, C. (2021). The influence of particle size on the potential of enhanced basalt weathering for carbon dioxide removal - Insights from a regional assessment. *Journal of Cleaner Production*, *315*, 128178. 10.1016/j.jclepro.2021.128178

Robie, R. A., Hemingway, B. S., & Fisher, J. R. (1978). *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures* (U.S. Geological Survey Bulletin 1452). U.S. Geological Survey.

Romanov, V., Soong, Y., Carney, C., Rush, G. E., Nielsen, B., & O'Connor, W. (2015). Mineralization of Carbon Dioxide: A Literature Review. *ChemBioEng Reviews*, *2*(4), 231-256. 10.1002/cben.201500002

Saha, K. K., Squires, K. D., & McKelvy, M. J. (2007). Simulation and modeling of a slurry mixture for applications to carbon-dioxide sequestration. In *Proceedings of the 6th International Conference on Multiphase Flow (ICMF 2007)*. Leipzig, Germany, July 9–13, 2007

Sanna, A., Uibu, M., Caramanna, G., Kuusik, R., & Maroto-Valer, M. M. (2014). A review of mineral carbonation technologies to sequester CO_2. *Chemical Society Reviews*, *43*(23), 8049-8080.

Schwartzman, D. W., & Volk, T. (1989). Biotic enhancement of weathering and the habitability of Earth. *Nature*, *340*(6233), 457-460.

Shukla, P. R., Skea, J., Slade, R., Al Khourdajie, A., van Diemen, R., Fradera, R., Pathak, M., Belkacemi, M., Hasija, A., Lisboa, G., Luz, S., & Krug, T. (Eds.). (2023). *Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press. https://doi.org/10.1017/9781009157926

Sipilä, J., Teir, S., & Zevenhoven, R. (2008). *Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: Literature review update 2005–2007* (Report 2008-1). Åbo Akademi University, Faculty of Technology, Heat Engineering Laboratory.

Staples, L. P., Zwirz, T., Lépine, J.-M., Penswick, D. P., Scott, C. C., Protupilac, C., Murphy, B. A., Bertrand, V. J., Mailloux, M., Tran, V., Lutti, J.-P., & Latulippe, S. (2019). *Technical*

Report on the Dumont Ni Project, Launay and Trécesson Townships, Quebec, Canada (NI 43-101 Technical Report, Report No. 103177-RPT-0001). Royal Nickel Corporation.

Stockmann, G. J., Wolff-Boenisch, D., Bovet, N., Gislason, S. R., & Oelkers, E. H. (2014). The role of silicate surfaces on calcite precipitation kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *135*, 231-250. 10.1016/j.gca.2014.03.015

Stockmann, G. J., Wolff-Boenisch, D., Gislason, S. R., & Oelkers, E. H. (2011). Do carbonate precipitates affect dissolution kinetics? 1: Basaltic glass. *Chemical Geology*, *284*(3-4), 306-316. 10.1016/j.chemgeo.2011.03.010

Stokreef, S., Sadri, F., Stokreef, A., & Ghahreman, A. (2022). Mineral carbonation of ultramafic tailings: A review of reaction mechanisms and kinetics, industry case studies, and modelling. *Cleaner Engineering and Technology*, *8*, 100491. 10.1016/j.clet.2022.100491

Stubbs, A. R., Paulo, C., Power, I. M., Wang, B., Zeyen, N., & Wilson, S. (2022). Direct measurement of CO_2 drawdown in mine wastes and rock powders: Implications for enhanced rock weathering. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *113*, 103554. 10.1016/j.ijggc.2021.103554

Swaddle, T. W. (1997). *Inorganic chemistry: An industrial and environmental perspective*. Academic Press. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-678550-0.X5000-8

Tayebi-Khorami, M., Edraki, M., Corder, G., & Golev, A. (2019). Re-Thinking Mining Waste through an Integrative Approach Led by Circular Economy Aspirations. *Minerals*, *9*(5), 286. 10.3390/min9050286

Tremblay, J. (2013). Optimisation de la carbonatation minérale de divers résidus miniers ultramafiques. Mémoire de maîtrise, Université Laval, Québec, Canada.

Vanderzee, S. S. S. (2018). Carbon Mineralization in Ultramafic Tailings, Central British Columbia: A Prospect for Stabilizing Mine Waste and Reducing Greenhouse Gas Emissions.

Veetil, S. P., & Hitch, M. (2020b). Recent developments and challenges of aqueous mineral carbonation: a review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, *17*(10), 4359-4380. 10.1007/s13762-020-02776-z

Wang, F., Dreisinger, D., Jarvis, M., & Hitchins, T. (2019). Kinetics and mechanism of mineral carbonation of olivine for CO_2 sequestration. *Minerals Engineering*, *131*, 185-197. 10.1016/j.mineng.2018.11.024

Warthmann, R., Van Lith, Y., Vasconcelos, C., McKenzie, J. A., & Karpoff, A. M. (2000). Bacterially induced dolomite precipitation in anoxic culture experiments. *Geology*, *28*(12), 1091. 10.1130/0091-7613(2000)28<1091:BIDPIA>2.0.CO;2

Wilson, S. A. (2006). Verifying and quantifying carbon fixation in minerals from serpentine-rich mine tailings using the Rietveld method with X-ray powder diffraction data. *American Mineralogist*, *91*(8-9), 1331-1341. 10.2138/am.2006.2058

Wilson, S., Dipple, G. M., Power, I. M., Barker, S. L. L., Fallon, S. J., & Southam, G. (2011). Subarctic Weathering of Mineral Wastes Provides a Sink for Atmospheric CO_2. *Environmental Science & Technology*, *45*(18), 7727-7736. 10.1021/es202112y

Wilson, S., Dipple, G. M., Power, I. M., Thom, J. M., Anderson, R. G., Raudsepp, M., … Southam, G. (2009). Carbon Dioxide Fixation within Mine Wastes of Ultramafic-Hosted Ore Deposits:

Examples from the Clinton Creek and Cassiar Chrysotile Deposits, Canada. *Economic Geology*, *104*(1), 95-112. 10.2113/gsecongeo.104.1.95

Wilson, S., Harrison, A. L., Dipple, G. M., Power, I. M., Barker, S. L. L., Ulrich Mayer, K., … Southam, G. (2014). Offsetting of CO_2 emissions by air capture in mine tailings at the Mount Keith Nickel Mine, Western Australia: Rates, controls and prospects for carbon neutral mining. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *25*, 121-140. 10.1016/j.ijggc.2014.04.002

Woodall, C. M., Lu, X., Dipple, G., & Wilcox, J. (2021). Carbon Mineralization with North American PGM Mine Tailings-Characterization and Reactivity Analysis. *Minerals*, *11*(8), 844. 10.3390/min11080844

Yin, S., Shao, Y., Wu, A., Wang, H., Liu, X., & Wang, Y. (2020). A systematic review of paste technology in metal mines for cleaner production in China. *Journal of Cleaner Production*, *247*, 119590. 10.1016/j.jclepro.2019.119590

Zevenhoven, R., & Teir, S. (2004). Long-term storage of CO_2 as magnesium carbonate in Finland. In *Proceedings of the Third Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration*, Alexandria, VA, USA, May 3–6, 2004. U.S. Department of Energy.

Zevenhoven, R., Eloneva, S., & Teir, S. (2006). Chemical fixation of CO_2 in carbonates: Routes to carbonate formation, mineral carbonation. *Catalysis Today, 115*(1–4), 73–79. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.024

Zevenhoven, R., Teir, S., & Eloneva, S. (2008). Heat optimisation of a staged gas–solid mineral carbonation process for long-term CO_2 storage. *Energy*, *33*(2), 362-370. 10.1016/j.energy.2007.11.005.]

ANNEXE A CERTIFICATS DES ANALYSES CHIMIQUES

Tableau A.1 Résultats XRF

SGS Canada Inc.
P.O. Box 4300 - 185 Concession St.
Lakefield - Ontario - K0L 2H0
Phone: 705-652-2000 FAX: 705-652-6365

Universite du Quebec in Abitibi-Temiscaminque (UQAT)
Attn : Roch Germain

445, boul. De l'Universite
Rouyn-Noranda, Quebec
J9X 5E4, Canada

Phone: 819-762-0971
Fax:819-797-6672

Project : PO#DS-535342

15-June-2026

Date Rec. : 04 June 2026
LR Report: CA11325-JUN26
Reference: PI-Amani M - PO#DS-535342

Copy: #1

CERTIFICATE OF ANALYSIS
Final Report

Analysis	1: Analysis Start Date	2: Analysis Start Time	3: Analysis Completed Date	4: Analysis Completed Time	5: 145261	6: 145262	7: 145263
Sample Date & Time					NA	NA	NA
SiO2 [%]	05-Jun-26	09:27	10-Jun-26	09:53	39.8	39.8	40.1
Al2O3 [%]	05-Jun-26	09:27	10-Jun-26	09:53	1.44	1.46	1.44
Fe2O3 [%]	05-Jun-26	09:27	10-Jun-26	09:53	4.03	4.05	4.05
MgO [%]	05-Jun-26	09:27	10-Jun-26	09:53	38.8	38.7	39.0
CaO [%]	05-Jun-26	09:27	10-Jun-26	09:53	0.94	0.95	0.95
Na2O [%]	05-Jun-26	09:27	10-Jun-26	09:53	0.25	0.25	0.24
K2O [%]	05-Jun-26	09:27	10-Jun-26	09:53	0.09	0.08	0.09
TiO2 [%]	05-Jun-26	09:27	10-Jun-26	09:53	0.06	0.06	0.06
P2O5 [%]	05-Jun-26	09:27	10-Jun-26	09:53	0.05	0.05	0.05
MnO [%]	05-Jun-26	09:27	10-Jun-26	09:53	0.08	0.08	0.08
Cr2O3 [%]	05-Jun-26	09:27	10-Jun-26	09:53	0.39	0.39	0.39
V2O5 [%]	05-Jun-26	09:27	10-Jun-26	09:53	< 0.01	< 0.01	< 0.01
LOI [%]	05-Jun-26	09:27	10-Jun-26	09:53	14.2	14.2	14.2
Sum [%]	05-Jun-26	09:27	10-Jun-26	09:53	100.1	100.0	100.6

Method Descriptions

Parameter	Units	SGS Method Code	Reference Method Code	PALA
Inorganics-General	%		Borate Fusion XRF	N
Inorganics-General	%	G_PHY01V	Borate Fusion XRF	N
Inorganics-General	%	GC_XRF76V	Borate Fusion XRF	N

Accreditation Descriptions

PALA:
SGS Canada Industries & Environment conforms to the requirements of ISO/IEC 17025:2005 for specific tests as listed on their scope of accreditation found at https://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/listes.htm#labo_accr. Analytes and SGS Method Codes marked with a "Y" in the "PALA" column in the table denote ISO/IEC17025:2005 accreditation

Catharine Arnold

Catharine Arnold, B.Sc., C.Chem
Project Specialist,
Environment, Health & Safety

Tableau A.2 Résultats ICP-MS

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Final Report

Analysis	1: Analysis Start Date	2: Analysis Start Time	3: Analysis Completed Date	4: Analysis Completed Time	5: 145261	6: 145262	7: 145263
Sample Date & Time					NA	NA	NA
Silver [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:49	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Aluminum [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:49	7500	7700	7400
Arsenic [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:49	2.5	1.7	1.6
Barium [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:49	22	22	22
Beryllium [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:49	0.10	0.11	0.09
Bismuth [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:49	< 0.09	< 0.09	< 0.09
Calcium [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:49	6700	6800	6700
Cadmium [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:49	0.06	< 0.05	< 0.05
Cobalt [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:49	68	69	68
Chromium [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:49	1200	460	420
Copper [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:49	30	30	29
Iron [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:49	27000	27000	27000
Potassium [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:49	680	680	650
Lithium [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:49	3.0	2.3	2.0
Magnesium [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:49	230000	230000	230000
Manganese [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:53	610	630	620
Molybdenum [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:53	0.2	0.3	0.1
Nickel [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:53	940	950	930
Lead [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:53	1.4	1.1	1.0
Antimony [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:53	< 0.8	< 0.8	< 0.8
Selenium [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:53	0.1	< 0.1	0.1
Tin [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:53	< 2	< 2	< 2
Strontium [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:53	24	24	24
Titanium [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:53	360	350	350
Thallium [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:53	0.03	0.03	0.03
Uranium [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:53	0.036	0.036	0.035
Vanadium [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:53	18	16	16
Yttrium [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:54	1.5	1.5	1.5
Zinc [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:54	23	26	27
Zirconium [µg/g]	16-Jun-26	08:01	19-Jun-26	14:54	9	5	5

Method Descriptions

Parameter	Units	SGS Method Code	Reference Method Code	PALA
	µg/g	ME-CA-[ENV]SPE-LAK-AN-001	EPA 3052/200.8	N
	µg/g	ME-CA-[ENV]SPE-LAK-AN-013	EPA 3052/200.8	N
Metals - Microwave/ICP-MS	µg/g	ME-CA-[ENV]SPE-LAK-AN-007	EPA 3052/200.8	N
Metals - Microwave/ICP-MS	µg/g	ME-CA-[ENV]SPE-LAK-AN-013	EPA 3052/200.8	N

Accreditation Descriptions

ANNEXE B CERTIFICATS DES ANALYSES MINÉRALOGIQUES (DRX)

Tableau B.1 Résultats DRX

Universite du Quebec in Abitibi-Temiscaminque (UQAT)
Custom XRD/CA11326-JUN26/MI4517-JUN26
06/18/2026

Summary of Rietveld Quantitative Analysis X-Ray Diffraction Results

Mineral/Compound	145261 JUN4517-1 (wt %)	145262 JUN4517-2 (wt %)	145263 JUN4517-3 (wt %)
Quartz	2.4	3.2	2.5
Chrysotile	32.6	32.7	33.7
Lizardite	18.0	17.7	19.3
Antigorite	27.4	26.2	26.2
Chlorite	3.7	3.8	3.4
Brucite	4.5	4.3	4.5
Sjogrenite	0.8	0.9	0.7
Dolomite	0.1	0.0	0.0
Ankerite	0.2	0.0	0.0
Calcite	0.6	0.5	0.6
Magnetite	1.9	1.8	1.9
Albite	3.6	5.0	3.3
Actinolite	0.3	0.3	0.2
Phlogopite	2.9	2.9	3.0
Diopside	1.2	0.8	0.7
TOTAL	100	100	100

Zero values indicate that the mineral was included in the refinement, but the calculated concentration is below a measurable value.

Dashes indicate that the mineral was not identified by the analyst and not included in the refinement calculation for the sample.

The weight percent quantities indicated have been normalized to a sum of 100%. The quantity of amorphous material has not been determined.

Mineral/Compound	Formula
Quartz	SiO_2
Chrysotile	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
Lizardite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
Antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
Chlorite	$(Fe,(Mg,Mn)_5,Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$
Brucite	$Mg(OH)_2$
Sjogrenite	$Mg_6Fe^{3+}_2(CO_3)(OH)_{16}\cdot 4(H_2O)$
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$
Ankerite	$CaFe(CO_3)_2$
Calcite	$CaCO_3$
Magnetite	Fe_3O_4
Albite	$NaAlSi_3O_8$
Actinolite	$Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Phlogopite	$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Diopside	$CaMgSi_2O_6$

ANNEXE C TABLEAUX DE SUIVI ET DE MESURE DES PARAMÈTRES PRÉ ET POST-INJECTIONS

Tableau C.1 suivi des paramètres de mise en place des échantillons UCS à S_r visée = 80%

Diamètre éprouvette D (cm)	5
Hauteur éprouvette H (cm)	11
Volume total éprouvette Vt (cm^3)	216,0
Densité grains solides Gs (-)	2,63
Teneur en eau initiale w_{ini} (-)	0,33

	Paramètres initiaux de mise en place (avant drainage)								**Paramètres pré-injections (après drainage)**									
ID	**$M_{moule\ vide}$ (g)**	**M_{t+rs} (g)**	**M_h (g)**	**M_s (g)**	**M_w (g)**	**n (-)**	**e (-)**	**S_r (-)**	**M_{t+rs} (g)**	**M_h (g)**	**M_w drainée (g)**	**M_w-éch (g)**	**H (cm)**	**D (cm)**	**V_t (cm^3)**	**n (-)**	**e (-)**	**w (-)**	**S_r (-)**
Ech.1	1075,2	1472,5	397,3	298,3	99,0	0,47	0,90	0,97	1447,8	372,6	24,7	74,3	10,5	5	206,2	0,45	0,82	0,25	0,80
Ech.2	1073,0	1470,6	397,6	298,5	99,1	0,47	0,90	0,97	1447,1	374,1	23,5	75,6	10,6	5	208,1	0,45	0,83	0,25	0,80
Ech.3	1072,9	1469,4	396,5	297,7	98,8	0,48	0,91	0,96	1448,0	375,1	21,4	77,4	10,5	5	206,2	0,45	0,82	0,26	0,83
Ech.4	1105,1	1500,6	395,5	296,9	98,6	0,48	0,91	0,96	1478,3	373,2	22,3	76,3	10,6	5	208,1	0,46	0,84	0,26	0,80
Ech.5	1072,9	1467,6	394,7	296,3	98,4	0,48	0,92	0,95	1447,9	375,0	19,7	78,7	10,6	5	208,1	0,46	0,85	0,27	0,82
Ech.6	1080,1	1474,5	394,4	296,1	98,3	0,48	0,92	0,95	1452,6	372,5	21,9	76,4	10,5	5	206,2	0,45	0,83	0,26	0,82
Ech.7	1074,7	1471,1	396,4	297,6	98,8	0,48	0,91	0,96	1446,2	371,5	24,9	73,9	10,5	5	206,2	0,45	0,82	0,25	0,79
Ech.8	1076,3	1472,6	396,3	297,5	98,8	0,48	0,91	0,96	1450,1	373,8	22,5	76,3	10,5	5	206,2	0,45	0,82	0,26	0,82
Ech.9	1072,4	1466,4	394,0	295,8	98,2	0,48	0,92	0,95	1446,5	374,1	19,9	78,3	10,6	5	208,1	0,46	0,85	0,26	0,82
Ech.10	215,5	612,2	396,7	298,3	98,4	0,47	0,90	0,96	590,1	374,6	22,1	76,3	10,6	5	208,1	0,46	0,84	0,26	0,81
Ech.11	215,1	612,8	397,7	299,0	98,7	0,47	0,90	0,96	589,1	374,0	23,7	75,0	10,5	5	206,2	0,45	0,81	0,25	0,81
Ech.12	214,4	609,7	395,3	297,2	98,1	0,48	0,91	0,95	584,2	369,8	25,5	72,6	10,4	5	204,2	0,45	0,81	0,24	0,80

Tableau C.2 Paramètres post-injection des échantillons UCS à S_r visée = 80% (suite tableau C.1)

Durée de carbonata-tion (j)	M_{t+rs} (g)	M_h (g)	M_s (g)	UCS (kPa)	UCS_{moy} (kPa)	Ecartype (kPa)	Teneur en eau post-infections						Gain de masse sèche relatif		
							Tare (g)	M_h (g)	M_s (g)	w (-)	w_{moy} (-)	Ecartype (-)	Gain (%)	Moyenne (%)	Ecartype (%)
3	1447,4	372,7	304,9	349,7	345	14,65	14,5	335,9	274,8	0,22	0,23	0,003	2,46	2,8	0,5
	1451,0	374,7	305,4	328,2			14,4	361,9	295	0,23			2,66		
	1447,4	375,0	305,7	356,2			16,9	362,9	295,8	0,23			3,34		
6	1478,0	372,9	305,5	504,4	449,8	57,67	16,6	335,5	274,9	0,22	0,22	0,006	2,90	3,1	0,2
	1448,2	375,3	305,3	389,5			14,5	343,1	279,1	0,23			3,03		
	1452,8	372,7	306,1	455,6			16,2	343,5	282,1	0,22			3,37		
9	1446,3	371,1	307,6	539,7	594,4	57,30	14,6	333,8	276,7	0,21	0,21	0,005	3,13	3,0	0,2
	1444,8	371,8	306,8	654			14,7	336,5	277,7	0,21			2,79		
	1446,1	373,2	306,7	589,6			16,2	359,2	295,2	0,22			3,03		
18	590,8	375,3	307,9	878,8	1005,9	113,81							3,36	3,2	0,0
	591,3	376,2	308,7	1040,7									3,25		
	585,0	370,6	306,2	1098,3									3,17		

Tableau C.3 suivi des paramètres de mise en place des échantillons UCS à S_r visée = 65%

Diamètre éprouvette D (cm)	5
Hauteur éprouvette H (cm)	11
Volume total éprouvette Vt (cm^3)	216,0
Densité grains solides Gs (-)	2,63
Teneur en eau initial wi (-)	0,32

	Paramètres initiaux de mise en place (avant drainage)								**Paramètres pré-injection (après drainage)**										
ID	**$M_{moule\ vide}$ (g)**	**M_{t+rs} (g)**	**M_h (g)**	**M_s (g)**	**M_w (g)**	**n (-)**	**e (-)**	**S_r (-)**	**M_{t+rs} (g)**	**M_h (g)**	**M_w drainée (g)**	**M_w-éch (g)**	**H (cm)**	**D (cm)**	**Vt (cm^3)**	**n (-)**	**e (-)**	**w (-)**	**S_r (-)**
Ech.1	1075,1	1474,9	399,8	303,5	96,3	0,47	0,87	0,96	1432,2	357,1	42,7	53,6	10,5	4,9	198,0	0,42	0,72	0,18	0,65
Ech.2	1073,1	1472,3	399,2	303,0	96,2	0,47	0,87	0,95	1428,9	355,8	43,4	52,8	10,4	4,9	196,1	0,41	0,70	0,17	0,65
Ech.3	1073,2	1473,5	400,3	303,8	96,5	0,47	0,87	0,96	1431,4	358,2	42,1	54,4	10,5	4,9	198,0	0,42	0,71	0,18	0,66
Ech.4	1105,0	1503,6	398,6	302,5	96,1	0,47	0,88	0,95	1459,7	354,7	43,9	52,2	10,4	4,9	196,1	0,41	0,70	0,17	0,64
Ech.5	1073,0	1472,6	399,6	303,3	96,3	0,47	0,87	0,96	1426,9	353,9	45,7	50,6	10,3	4,9	194,2	0,41	0,68	0,17	0,64
Ech.6	1080,1	1478,9	398,8	302,7	96,1	0,47	0,88	0,95	1435,4	355,3	43,5	52,6	10,3	4,9	194,2	0,41	0,69	0,17	0,66
Ech.7	1074,1	1472,7	398,6	302,5	96,1	0,47	0,88	0,95	1426,2	352,1	46,5	49,6	10,3	4,9	194,2	0,41	0,69	0,16	0,63
Ech.8	1076,5	1475,9	399,4	303,1	96,3	0,47	0,87	0,96	1432,2	355,7	43,7	52,6	10,4	4,9	196,1	0,41	0,70	0,17	0,65
Ech.9	1072	1470,0	398,0	302,1	95,9	0,47	0,88	0,95	1426,1	354,1	43,9	52,0	10,3	4,9	194,2	0,41	0,69	0,17	0,66
Ech.10	246,3	642,4	396,1	297,8	98,3	0,48	0,91	0,96	600,1	353,8	42,3	56,0	10,2	5	200,3	0,43	0,77	0,19	0,64
Ech.11	246,1	641,6	395,5	297,4	98,1	0,48	0,91	0,95	601,0	354,9	40,6	57,5	10,3	5	202,2	0,44	0,79	0,19	0,65
Ech.12	212,6	606,7	394,1	296,3	97,8	0,48	0,92	0,95	566,3	353,7	40,4	57,4	10,2	5	200,3	0,44	0,78	0,19	0,66

Tableau C.4 Paramètres post-injection des échantillons UCS à S_r visée = 65% (suite tableau C.3)

Durée de carbonata-tion (j)	**M_{t+rs} (g)**	**M_h (g)**	**M_s (g)**	**UCS (kPa)**	**UCS_{moy} (kPa)**	**Ecartype (kPa)**	**Teneur en eau post-infections**						**Gain de masse sèche relatif**		
							M_{tare} (g)	**M_h (g)**	**M_s (g)**	**w (-)**	**w_{moy} (-)**	**Ecartype (-)**	**Gain (%)**	**Moyenne (%)**	**Ecartype (%)**
3	1436,2	361,1	311,5	533,4	534,3	12,02	16,8	343,6	296,4	0,16	0,16	0,005	2,65	2,9	0,3
	1433,0	359,9	311,7	522,7			16,2	343,6	297,6	0,15			2,88		
	1436,2	363,0	313,9	546,7			14,6	347,9	300,8	0,16			3,30		
6	1461,9	356,9	317,4	566,7	574,9	19,2	14,4	333,1	296,2	0,12	0,14	0,020	4,90	3,5	1,7
	1430,1	357,1	314,9	596,8			14,6	339,7	299,6	0,13			3,84		
	1438,1	358,0	307,7	561,1			14,5	328,9	282,7	0,16			1,66		
9	1427,0	352,9	314,2	574,2	666,5	96,89	16,1	329,5	293,4	0,12	0,13	0,00	3,87	3,6	0,8
	1432,4	355,9	311,6	657,9			14,4	331,1	289,9	0,14			2,79		
	1426,5	354,5	314,9	767,4			16,8	334,9	297,5	0,13			4,25		
18	605,4	359,1	310,3	1701,1	1963,6	259,5							4,19	3,8	1,0
	601,7	355,6	305,3	1969,7									2,66		
	572,2	359,6	309,7	2220,0									4,52		

Tableau C-5 suivi des paramètres de mise en place des échantillons UCS à S_r visée = 50%

Diamètre éprouvette D (cm)	5
Hauteur éprouvette H (cm)	11
Volume total éprouvette Vt (cm^3)	216,0
Densité grains solides Gs (-)	2,63
Teneur en eau initiale wi (-)	0,323

	Paramètres initiaux de mise en place (avant drainage)								**Paramètres pré-injections (après drainage)**										
ID	**$M_{moule\ vide}$ (g)**	**M_{t+rs} (g)**	**M_h (g)**	**M_s (g)**	**M_w (g)**	**n (-)**	**e (-)**	**S_r (-)**	**M_{t+rs} (g)**	**M_h (g)**	**M_w drainée (g)**	**M_w-éch (g)**	**H (cm)**	**D (cm)**	**V_t (cm^3)**	**n (-)**	**e (-)**	**w (-)**	**S_r (-)**
Ech.1	1075,4	1472,9	397,5	300,5	97,0	0,47	0,89	0,95	1415,1	339,7	57,8	39,2	10,5	4,9	198,0	0,42	0,73	0,13	0,47
Ech.2	1074,2	1471,3	397,1	300,2	96,9	0,47	0,89	0,95	1414,9	340,7	56,4	40,5	10,5	4,9	198,0	0,42	0,73	0,14	0,48
Ech.3	1073,4	1471,8	398,4	301,1	97,3	0,47	0,89	0,96	1417,1	343,7	54,7	42,6	10,6	4,9	199,9	0,43	0,75	0,14	0,50
Ech.4	1105,9	1502,6	396,7	299,8	96,9	0,47	0,89	0,95	1444,6	338,7	58,0	38,9	10,4	4,9	196,1	0,42	0,72	0,13	0,47
Ech.5	1073,3	1469,9	396,6	299,8	96,8	0,47	0,89	0,95	1414,8	341,5	55,1	41,7	10,4	4,9	196,1	0,42	0,72	0,14	0,51
Ech.6	1079,8	1477,8	398	300,8	97,2	0,47	0,89	0,96	1423,9	344,1	53,9	43,3	10,5	4,9	198,0	0,42	0,73	0,14	0,52
Ech.7	1074,2	1472,0	397,8	300,7	97,1	0,47	0,89	0,96	1419,6	345,4	52,4	44,7	10,5	4,9	198,0	0,42	0,73	0,15	0,53
Ech.8	1076,1	1473,9	397,8	300,7	97,1	0,47	0,89	0,96	1417,6	341,5	56,3	40,8	10,4	4,9	196,1	0,42	0,72	0,14	0,50
Ech.9	1073,2	1469,9	396,7	299,8	96,9	0,47	0,89	0,95	1417,8	344,6	52,1	44,8	10,5	4,9	198,0	0,42	0,74	0,15	0,53
Ech.10	212,2	609,4	397,2	298,6	98,6	0,47	0,90	0,96	554,8	342,6	54,6	44,0	10,3	5	202,2	0,44	0,78	0,15	0,50
Ech.11	257,6	653,7	396,1	297,8	98,3	0,48	0,91	0,96	599,8	342,2	53,9	44,4	10,2	5	200,3	0,43	0,77	0,15	0,51
Ech.12	213,0	608,3	395,3	297,2	98,1	0,48	0,91	0,95	551,9	338,9	56,4	41,7	10,1	5	198,3	0,43	0,75	0,14	0,49

Tableau C.6 Paramètres post-injection des échantillons UCS à Sr visée = 50% (suite tableau C.5)

Durée de Carbona-tation (j)	M_{t+rs} (g)	M_h (g)	M_s (g)	UCS (kPa)	UCS_{moy} (kPa)	Ecartyp (kPa)	Teneur en eau post-infections						Gain de masse sèche relatif		
							M_{tare} (g)	M_h (g)	M_s (g)	w (-)	w_{moy} (-)	Ecartyp (-)	Gain (%)	Moyenne (%)	Ecartype (%)
3	1419,9	344,5	308,5	746,6	587,4	138,4	14,2	331,8	297,1	0,12	0,12	0,004	2,67	2,7	0,0
	1420,5	346,3	308,4	519,9			14,4	331,5	295,2	0,12			2,74		
	1421,5	348,1	309,4	495,7			14,2	337,3	299,8	0,13			2,74		
6	1447,6	341,7	311,5	483,1	651,5	323,44	16,2	329,2	300,1	0,10	0,11	0,008	3,88	3,9	0,4
	1418,5	345,2	310,2	447,0			16,1	334,6	300,7	0,11			3,49		
	1427,7	347,9	313,5	1024,4			16,6	330,9	298,2	0,11			4,22		
9	1422,6	348,4	310,9	816,7	730,2	90,4	16,6	333,7	297,8	0,12	0,11	0,011	3,41	3,5	0,1
	1418,2	342,1	311,3	737,6			14,6	309,1	281,3	0,10			3,54		
	1419,7	346,5	310,6	636,4			16,3	334,5	299,8	0,12			3,57		
18	560,8	348,6	310,8	2019,7	2219,3	299,98							4,07	4,4	0,3
	606,4	348,8	311,5	2564,3									4,59		
	558,9	345,9	310,9	2074									4,60		

Tableau C.7 suivi des paramètres de mise en place des échantillons de cisaillement à S_r visée = 80%

Diamètre éprouvette D (cm)	10
Hauteur éprouvette H (cm)	5
Volume total éprouvette Vt (cm^3)	392,7
Densité grains solides Gs (-)	2,63
Teneur en eau initial wi (-)	0,32

	Paramètres initiaux de mise en place (avant drainage)								**Paramètres pré-injections (après drainage)**										
ID	**M_{moule} (g)**	**M_{t+rs} (g)**	**M_h (g)**	**M_s (g)**	**M_w (g)**	**n (-)**	**e (-)**	**S_r (-)**	**M_{t+rs} (g)**	**M_h (g)**	**M_w drainée (g)**	**M_w-éch (g)**	**H (cm)**	**D (cm)**	**V_t (cm^3)**	**n (-)**	**e (-)**	**w (-)**	**S_r (-)**
Ech.1	791,9	1491,6	699,7	530,1	169,6	0,49	0,95	0,89	1444,4	652,5	47,2	122,4	4,5	10	353,4	0,43	0,75	0,23	0,81
Ech.2	813,3	1512,6	699,3	529,8	169,5	0,49	0,95	0,89	1467,5	654,2	45,1	124,4	4,5	10	353,4	0,43	0,75	0,23	0,82
Ech.3	813,3	1513,8	700,5	530,7	169,8	0,49	0,95	0,89	1468,4	655,1	45,4	124,4	4,5	10	353,4	0,43	0,75	0,23	0,82
Ech.4	814,1	1514,6	700,5	530,7	169,8	0,49	0,95	0,89	1464,3	650,2	50,3	119,5	4,5	10	353,4	0,43	0,75	0,23	0,79
Ech.5	814,1	1515,4	701,3	531,3	170,0	0,49	0,94	0,89	1469,9	655,8	45,5	124,5	4,5	10	353,4	0,43	0,75	0,23	0,82
Ech.6	810,6	1510,8	700,2	530,5	169,7	0,49	0,95	0,89	1467,2	656,6	43,6	126,1	4,5	10	353,4	0,43	0,75	0,24	0,83
Ech.7	808,4	1510,0	701,6	531,5	170,1	0,49	0,94	0,89	1458,8	650,4	51,2	118,9	4,5	10	353,4	0,43	0,75	0,22	0,79
Ech.8	812,3	1512,2	699,9	530,2	169,7	0,49	0,95	0,89	1468,6	656,3	43,6	126,1	4,5	10	353,4	0,43	0,75	0,24	0,83
Ech.9	812,1	1514,0	701,9	531,7	170,2	0,49	0,94	0,89	1468,7	656,6	45,3	124,9	4,5	10	353,4	0,43	0,75	0,23	0,83

Tableau C.8 Paramètres post-injection des échantillons de cisaillement à S_r visée = 80% (suite tableau C.7)

Durée de carbonatation (j)	**M_{t+rs} (g)**	**M_h (g)**	**M_s (g)**	**σ_n (kPa)**	**τ_{max} (kPa)**	**Teneur en eau post-infections**						**Gain de masse sèche relatif**		
						M_{tare} (g)	**M_h (g)**	**M_s (g)**	**w (-)**	**w_{moy} (-)**	**Ecartype (-)**	**Gain (%)**	**Moyenne (%)**	**Ecartype (%)**
3	1444,1	652,2	534,7	50	139,8	16,6	632,1	518,2	0,22	0,21	0,004	0,87	1,6	0,6
	1467,9	654,6	538,9	100	164,2	14,7	630,5	520	0,21			1,91		
	1468,7	655,4	540,8	150	165,4	14,6	647,6	534,4	0,21			1,91		
6	1463,6	649,5	543,2	50	155,2	16,3	639	534,4	0,20	0,20	0,007	2,36	2,4	0,4
	1470,3	656,2	542,1	100	165,8	14,3	647,2	534,7	0,21			2,04		
	1468,2	657,6	545,7	150	192,9	16,2	641,3	532,2	0,20			2,88		
9	1457,4	649,0	544,7	50	198,9	16,2	639,0	536,3	0,19	0,20	0,008	2,48	2,4	0,1
	1468,6	656,3	543,9	100	228,9	16,7	642,8	532,3	0,21			2,50		
	1466,9	654,8	544,1	150	245,2	14,6	641,7	533,2	0,20			2,32		

Tableau C.9 suivi des paramètres de mise en place des échantillons de cisaillement à S_r visée = 65%

Diamètre éprouvette D (cm)	10
Hauteur éprouvette H (cm)	5
Volume total éprouvette Vt (cm^3)	392,7
Densité grains solides Gs (-)	2,63
Teneur en eau initiale wi (-)	0,32

	Paramètres initiaux de mise en place (avant drainage)								**Paramètres préinjections (après drainage)**										
ID	**M_{tare} (g)**	**M_{t+rs} (g)**	**M_h (g)**	**M_s (g)**	**M_w (g)**	**n (-)**	**e (-)**	**S_r (-)**	**M_{t+rs} (g)**	**M_h (g)**	**M_w drainée (g)**	**Mw-éch (g)**	**H (cm)**	**D (cm)**	**V_t (cm^3)**	**n (-)**	**e (-)**	**w (-)**	**S_r (-)**
Ech.1	809,3	1508	698,7	524,5	174,2	0,49	0,97	0,90	1436,7	627,4	71,3	102,9	4,6	10	361,3	0,45	0,81	0,20	0,64
Ech.2	813,8	1511,4	697,6	523,7	173,9	0,49	0,97	0,90	1442,3	628,5	69,1	104,8	4,6	10	361,3	0,45	0,81	0,20	0,65
Ech.3	813,5	1510,1	696,6	523,0	173,6	0,49	0,97	0,90	1438,7	625,2	71,4	102,2	4,5	10	353,4	0,44	0,78	0,20	0,66
Ech.4	813,5	1511,9	698,4	524,3	174,1	0,49	0,97	0,90	1442	628,5	69,9	104,2	4,6	10	361,3	0,45	0,81	0,20	0,64
Ech.5	816,2	1513,2	697,0	523,3	173,7	0,49	0,97	0,90	1443,6	627,4	69,6	104,1	4,6	10	361,3	0,45	0,82	0,20	0,64
Ech.6	816,8	1515,3	698,5	524,4	174,1	0,49	0,97	0,90	1447,8	631,0	67,5	106,6	4,6	10	361,3	0,45	0,81	0,20	0,66
Ech.7	792,0	1492,1	700,1	525,6	174,5	0,49	0,96	0,90	1423,1	631,1	69,0	105,5	4,6	10	361,3	0,45	0,81	0,20	0,65
Ech.8	813,3	1512,8	699,5	525,2	174,3	0,49	0,97	0,90	1445,6	632,3	67,2	107,1	4,6	10	361,3	0,45	0,81	0,20	0,66
Ech.9	814,7	1513,8	699,1	524,8	174,3	0,49	0,97	0,90	1444,1	629,4	69,7	104,6	4,6	10	361,3	0,45	0,81	0,20	0,65

Tableau C.10 Paramètres post-injection des échantillons de cisaillement à S_r visée = 65% (suite tableau C.9)

Duré de carbonatation (j)	**M_{t+rs} (g)**	**M_h (g)**	**M_s (g)**	**σ_n (kPa)**	**τ_{max} (kPa)**	**Teneur en eau post-infections**						**Gain de masse sèche relatif**		
						M_{tare} (g)	**M_h (g)**	**M_s (g)**	**w (-)**	**w_{moy} (-)**	**Ecartype (-)**	**Gain (%)**	**Moyenne (%)**	**Ecartype (%)**
3	1439,2	629,9	534,8	50	200,6	14,4	623,9	529,7	0,18	0,18	0,002	1,95	1,9	0,2
	1445,0	631,2	534,9	100	218,0	16,2	623,2	528,1	0,18			2,13		
	1441,7	628,2	532,0	150	253,6	16,3	625,6	529,8	0,18			1,73		
6	1444,1	630,6	535,9	50	225,0	16,7	624,6	530,8	0,18	0,18	0,004	2,21	2,2	0,2
	1445,4	629,2	535,3	100	285,7	14,6	625,4	532,1	0,18			2,30		
	1449,1	632,3	534,6	150	283	16,7	625,9	529,2	0,18			1,95		
9	1424,0	632,0	539,6	50	260,0	16,4	619,4	528,8	0,17	0,17	0,002	2,66	2,7	0,0
	1446,7	633,4	539,5	100	302,0	16,6	624,7	532,1	0,17			2,73		
	1445,3	630,6	539,2	150	322,4	16,9	620,2	530,3	0,17			2,73		

Tableau C.11 suivi des paramètres de mise en place des échantillons de cisaillement à S_r visée = 50%

Diamètre éprouvette D (cm)	10
Hauteur éprouvette H (cm)	5
Volume total éprouvette Vt (cm^3)	392,7
Densité grains solides Gs (-)	2,63
Teneur en eau initiale wi (-)	0,323

	Paramètres initiaux de mise en place (avant drainage)								**Paramètres pré-injections (après drainage)**										
ID	**M_{tare} (g)**	**M_{t+rs} (g)**	**M_h (g)**	**M_s (g)**	**M_w (g)**	**n (-)**	**e (-)**	**S_r (-)**	**M_{t+rs} (g)**	**M_h (g)**	**M_w drainée (g)**	**M_w-éch (g)**	**H (cm)**	**D (cm)**	**V_t (cm^3)**	**n (-)**	**e (-)**	**w (-)**	**S_r (-)**
Ech.1	790,7	1489,4	698,7	528,1	170,6	0,49	0,96	0,89	1392,7	602,0	96,7	73,9	4,4	10	345,6	0,42	0,72	0,14	0,51
Ech.2	814,1	1512,8	698,7	528,1	170,6	0,49	0,96	0,89	1415,1	601,0	97,7	72,9	4,4	10	345,6	0,42	0,72	0,14	0,50
Ech.3	814,0	1510,8	696,8	526,7	170,1	0,49	0,96	0,88	1414,0	600,0	96,8	73,3	4,4	10	345,6	0,42	0,73	0,14	0,50
Ech.4	813,7	1514,1	700,4	529,4	171,0	0,49	0,95	0,89	1413,2	599,5	100,9	70,1	4,4	10	345,6	0,42	0,72	0,13	0,49
Ech.5	813	1511,7	698,7	528,1	170,6	0,49	0,96	0,89	1420,1	607,1	91,6	79,0	4,4	10	345,6	0,42	0,72	0,15	0,55
Ech.6	811,5	1509,4	697,9	527,5	170,4	0,49	0,96	0,89	1418,7	607,2	90,7	79,7	4,4	10	345,6	0,42	0,72	0,15	0,55
Ech.7	808,7	1508,6	699,9	529,0	170,9	0,49	0,95	0,89	1405,7	597,0	102,9	68,0	4,4	10	345,6	0,42	0,72	0,13	0,47
Ech.8	813,2	1511,7	698,5	528,0	170,5	0,49	0,96	0,89	1403,5	590,3	108,2	62,3	4,3	10	337,7	0,41	0,68	0,12	0,46
Ech.9	814,4	1512,5	698,1	527,7	170,4	0,49	0,96	0,89	1410,1	595,7	102,4	68,0	4,4	10	345,6	0,42	0,72	0,13	0,47

Tableau C.12 Paramètres post-injection des échantillons de cisaillement à S_r visée = 50% (suite tableau C.11)

Durée de carbonatation (j)	**M_{t+rs} (g)**	**M_h (%)**	**M_s (g)**	**σ_n (kPa)**	**τ_{max} (kPa)**	**Teneur en eau post-infections**						**Gain de masse sèche relatif**		
						M_{tare} (g)	**M_h (g)**	**M_s (g)**	**w (-)**	**w_{moy} (-)**	**Ecartype (-)**	**Gain (%)**	**Moyenne (%)**	**Ecartype (%)**
3	1401,2	610,5	539,2	50	320,0	14,2	602,2	531,9	0,13	0,13	0,001	2,10	2,1	0,0
	1423,6	609,5	538,9	100	419,0	14,3	594,5	525,6	0,13			2,03		
	1422,7	608,7	537,6	150	440,2	14,3	593,9	524,5	0,13			2,07		
6	1420,8	607,1	539,7	50	383,4	14,3	591,7	526,0	0,12	0,14	0,009	1,94	2,1	0,1
	1428,1	615,1	538,8	100	475,0	14,4	603,6	529,8	0,14			2,23		
	1426,8	615,3	538,8	150	492,0	14,3	603,5	528,5	0,14			2,15		
9	1413,0	604,3	541,8	50	491,0	14,3	585,9	525,3	0,12	0,11	0,010	2,41	2,8	0,4
	1411,0	597,8	545,0	100	604,7	14,6	579,7	528,5	0,10			3,23		
	1418,0	603,6	542,3	150	631,3	14,4	584,9	525,5	0,11			2,77		

ANNEXE D COURBES TYPIQUES DES ESSAIS DE CISAILLEMENT DIRECT SOUS DIFFÉRENTES CONTRAINTES NORMALES, SOIT 50, 100 ET 150 KPA

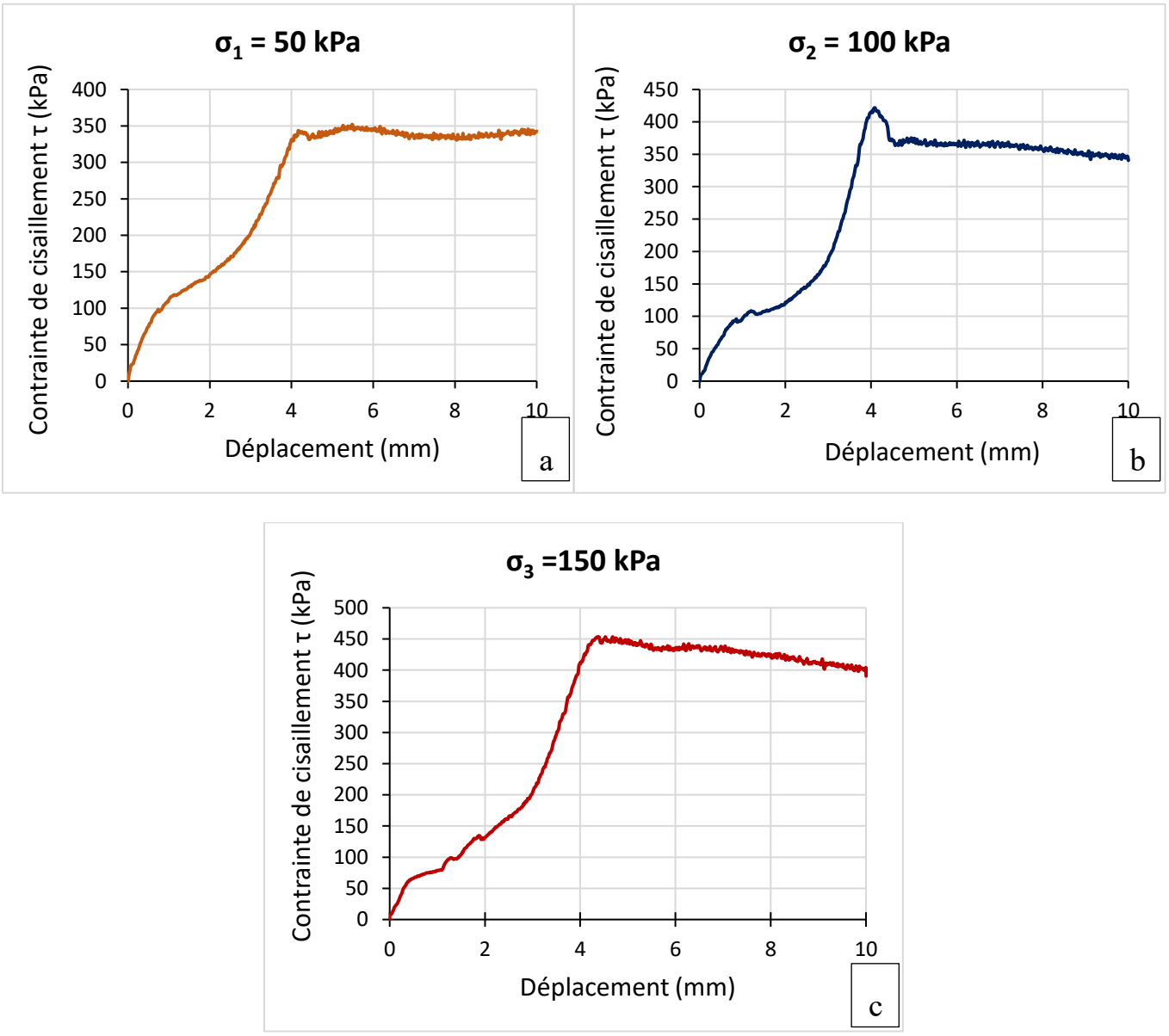


Figure D.6.1 Courbes typiques des essais de cisaillement direct sous différentes contraintes normales : a) à 50 kPa, b) à 100kPa et c) à 150 kPa.

ANNEXE E RÉSULTATS DES ANALYSES DE CARBONE RÉALISÉES SUR DES SOUS-ÉCHANTILLONS PRÉLEVÉS À DIFFÉRENTES HAUTEURS DES ÉPROUVETTES

Tableau E.1 Variation du profil vertical de la teneur en carbone dans les éprouvettes UCS de la série 1 pour différentes durées de carbonatation.

Série 1 UCS	3 jours de carbonatation						
	Éch	Position (cm)	$\%C_{total}$	$\%C_{total\text{-}moy}$	$\%C_{total\text{-}moy}$ corrigé	$\%C_{total}$ séquestré / triplicata	Ecartype (%)
Sr=81±1%, n=43%	1	0	0,94	0,81	0,49	0,28	0,19
	2	0	0,35				
	3	0	0,60				
	1	5	0,35	0,44	0,12		
	2	5	0,37				
	3	5	0,60				
	1	10	0,45	0,53	0,22		
	2	10	0,57				
	3	10	0,60				
Sr=81±1%, n=43%	6 jours de carbonatation						
	4	0	0,7	0,6	0,3	0,22	0,11
	5	0	0,6				
	6	0	0,6				
	4	5	0,5	0,4	0,1		
	5	5	0,4				
	6	5	0,3				
	4	10	0,6	0,6	0,3		
	5	10	0,6				
	6	10	0,6				
Sr=81±1%, n=43%	9 jours de carbonatation						
	7	0	0,5	0,6	0,3	0,2	0,1
	8	0	0,6				
	9	0	0,8				
	7	5	0,6	0,5	0,2		
	8	5	0,5				
	9	5	0,4				
	7	10	0,4	0,4	0,1		
	8	10	0,4				
	9	10	0,5				
Sr=81±1%, n=43%	18 jours de carbonatation						
	10	0	0,0	0,01	0,02	0,01	0,02
	11	0	0,0				
	12	0	0,0				
	10	5	0,06	0,17	0,01		
	11	5	0,02				
	12	5	0,2				
	10	10	0,06	0,42	0,01		
	11	10	0,0				
	12	10	0,05				

Tableau E.2 Variation du profil vertical de la teneur en carbone dans les éprouvettes UCS de la série 2 pour différentes durées de carbonatation.

Série 2 UCS	3 jours de carbonatation						
	Éch	Position (cm)	$\%C_{total}$	$\%C_{total\text{-}moy}$	$\%C_{total\text{-}moy}$ corrigé	$\%C_{total}$ séquestré / triplicata	Ecartype (%)
Sr=65±1%, n=45%	1	0	0,8	0,8	0,5	0,4	0,1
	2	0	0,9				
	3	0	0,9				
	1	5	0,7	0,7	0,3		
	2	5	0,6				
	3	5	0,7				
	1	10	0,7	0,7	0,3		
	2	10	0,6				
	3	10	0,7				
	6 jours de carbonatation						
Sr=65±1%, n=45%	4	0	0,9	0,9	0,6	0,49	0,12
	5	0	0,9				
	6	0	1				
	4	5	0,7	0,8	0,5		
	5	5	0,9				
	6	5	0,9				
	4	10	0,7	0,7	0,3		
	5	10	0,7				
	6	10	0,6				
	9 jours de carbonatation						
Sr=65±1%, n=45%	7	0	0,9	0,8	0,5	0,5	0,1
	8	0	0,9				
	9	0	0,8				
	7	5	0,6	0,6	0,3		
	8	5	0,6				
	9	5	0,7				
	7	10	0,6	0,7	0,4		
	8	10	0,7				
	9	10	0,74				
	18 jours de carbonatation						
Sr=65±1%, n=45%	10	0	0,4	0,25	0,02	0,2	0,1
	11	0	0,0				
	12	0	0,3				
	10	5	0,06	0,21	0,01		
	11	5	0,02				
	12	5	0,2				
	10	10	0,06	0,04	0,01		
	11	10	0,0				
	12	10	0,05				

Tableau E.3 Variation du profil vertical de la teneur en carbone dans les éprouvettes UCS de la série 3 pour différentes durées de carbonatation.

Série 3 - UCS	3 jours de carbonatation						
	Éch	Position (cm)	$\%C_{total}$	$\%C_{total\text{-}moy}$	$\%C_{total\text{-}moy}$ corrigé	$\%C_{total}$ séquestré / triplicata	Ecartype (%)
Sr=50±3%, n=42%	1	0	1,04	0,8	0,7	0,53	0,13
	2	0	1,06				
	3	0	0,9				
	1	5	0,7	0,7	0,4		
	2	5	0,7				
	3	5	0,7				
	1	10	0,7	0,7	0,5		
	2	10	0,7				
	3	10	0,8				
	6 jours de carbonatation						
Sr=50±3%, n=42%	4	0	1,1	0,9	0,8	0,61	0,18
	5	0	1,2				
	6	0	1,1				
	4	5	0,8	0,8	0,5		
	5	5	0,7				
	6	5	0,9				
	4	10	0,9	0,7	0,5		
	5	10	0,8				
	6	10	0,8				
	9 jours de carbonatation						
Sr=50±3%, n=42%	7	0	1,1	0,8	0,4	0,38	0,03
	8	0	0,7				
	9	0	0,4				
	7	5	0,6	0,6	0,4		
	8	5	0,6				
	9	5	0,8				
	7	10	0,8	0,7	0,3		
	8	10	0,6				
	9	10	0,6				
	18 jours de carbonatation						
Sr=50±3%, n=42%	10	0	0,3	0,5	0,02	0,42	0,5
	11	0	0,5				
	12	0	0,7				
	10	5	0,4	0,3	0,01		
	11	5	0,2				
	12	5	0,3				
	10	10	0,3	0,5	0,01		
	11	10	0,5				
	12	10	0,6				

Tableau E.4 Variation du profil vertical de la teneur en carbone dans les éprouvettes de cisaillement de la série 1 pour différentes durées de carbonatation.

Série 1-Ciasaillement	3 jours de carbonatation						
	Éch	Position (cm)	$\%C_{total}$	$\%C_{total\text{-}moy}$	$\%C_{total\text{-}moy}$ corrigé	$\%C_{total}$ séquestré / triplicata	Ecartype (%)
Sr=81±2%, n=43%	1	0	0,3	0,3	0,1	0,1	0,04
	2	0	0,4				
	3	0	0,3				
	1	2,5	0,3	0,3	0,1		
	2	2,5	0,3				
	3	2,5	0,3				
	1	5	0,3	0,27	0,1		
	2	5	0,3				
	3	5	0,3				
	6 jours de carbonatation						
Sr=81±2%, n=43%	4	0	1,1	0,4	0,2	0,15	0,1
	5	0	1,2				
	6	0	1,1				
	4	2,5	0,8	0,3	0,1		
	5	2,5	0,7				
	6	2,5	0,9				
	4	5	0,9	0,3	0,1		
	5	5	0,8				
	6	5	0,8				
	9 jours de carbonatation						
Sr=81±2%, n=43%	7	0	1,1	0,3	0,2	0,13	0,1
	8	0	0,7				
	9	0	0,4				
	7	2,5	0,6	0,3	0,1		
	8	2,5	0,6				
	9	2,5	0,8				
	7	5	0,8	0,3	0,1		
	8	5	0,6				
	9	5	0,6				

Tableau E.5 Variation du profil vertical de la teneur en carbone dans les éprouvettes de cisaillement de la série 2 pour différentes durées de carbonatation.

Série 2-Ciasaillement	3 jours de carbonatation						
	Éch	Position (cm)	$\%C_{total}$	$\%C_{total\text{-}moy}$	$\%C_{total\text{-}moy}$ corrigé	$\%C_{total}$ séquestré / triplicata	Ecartype (%)
Sr=65±1%, n=45%	1	0	0,6	0,6	0,4	0,23	0,17
	2	0	0,8				
	3	0	0,5				
	1	2,5	0,3	0,34	0,1		
	2	2,5	0,3				
	3	2,5	0,3				
	1	5	0,5	0,3	0,1		
	2	5	0,3				
	3	5	0,35				
	6 jours de carbonatation						
Sr=65±1%, n=45%	4	0	0,6	0,6	0,4	0,22	0,12
	5	0	0,5				
	6	0	0,3				
	4	2,5	0,3	0,3	0,1		
	5	2,5	0,3				
	6	2,5	0,3				
	4	5	0,3	0,4	0,2		
	5	5	0,3				
	6	5	0,4				
	9 jours de carbonatation						
Sr=65±1%, n=45%	7	0	0,6	0,5	0,5	0,41	0,04
	8	0	0,5				
	9	0	0,5				
	7	2,5	0,4	0,4	0,4		
	8	2,5	0,4				
	9	2,5	0,5				
	7	5	0,3	0,3	0,3		
	8	5	0,3				
	9	5	0,6				

Tableau E.6 Variation du profil vertical de la teneur en carbone dans les éprouvettes de cisaillement de la série 3 pour différentes durées de carbonatation.

Série 3-Ciasaillement	3 jours de carbonatation						
	Éch	Position (cm)	$\%C_{total}$	$\%C_{total\text{-}moy}$	$\%C_{total\text{-}moy}$ corrigé	$\%C_{total}$ séquestré / triplicata	Ecartype (%)
Sr=50±3%, n=42%	1	0	0,9	0,9	0,7	0,5	0,19
	2	0	0,8				
	3	0	1,1				
	1	2,5	0,6	0,6	0,4		
	2	2,5	0,5				
	3	2,5	0,7				
	1	5	0,7	0,7	0,5		
	2	5	0,7				
	3	5	0,6				
	6 jours de carbonatation						
Sr=50±3%, n=42%	4	0	0,9	0,9	0,7	0,5	0,2
	5	0	0,9				
	6	0	0,9				
	4	2,5	0,5	0,6	0,4		
	5	2,5	0,7				
	6	2,5	0,5				
	4	5	0,6	0,6	0,4		
	5	5	0,6				
	6	5	0,5				
	9 jours de carbonatation						
Sr=50±3%, n=42%	7	0	0,7	0,8	0,6	0,5	0,17
	8	0	0,9				
	9	0	0,7				
	7	2,5	0,5	0,5	0,3		
	8	2,5	0,5				
	9	2,5	0,4				
	7	5	0,6	0,8	0,6		
	8	5	0,9				
	9	5	0,7				