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

Évaluation du degré de carbonatation des résidus miniers issus de roches ultramafiques et corrélation avec le gain de résistance mécanique: Cas du projet minier Dumont Nickel

AMANI MABROUK

Département des génies civil, géologique et des mines

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

génie minéral

Août 2026

© Amani Mabrouk, 2026.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Ce mémoire intitulé :

Évaluation du degré de carbonatation des résidus miniers issus de roches ultramafiques et corrélation avec le gain de résistance mécanique: Cas du projet minier Dumont Nickel

présenté par **Amani MABROUK**

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

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

Éric ROSA, président
Mamert MBONIMPA, membre et directeur de recherche
Tikou BELEM, membre et codirecteur de recherche
Benoît PLANTE, membre et codirecteur de recherche
Abdelkabir MAQSOUD, membre

DÉDICACE

À ma mère,

À mon père,

À mes frères,

À ma famille,

Pour votre présence, votre patience, vos encouragements et votre affection qui m'ont accompagnée tout au long de cette aventure académique.

À tous ceux qui ont cru en moi,

Pour leur soutien, leurs conseils et leur confiance.

Enfin, je dédie ce mémoire à moi-même.

À la personne que j'étais au début de ce parcours, pleine d'ambition mais ignorant encore l'ampleur des défis à relever.

À celle qui a continué malgré les obstacles, les doutes, les échecs, les retards, la fatigue et les moments de découragement.

À celle qui a appris que la persévérance vaut parfois davantage que le talent, et que les plus grandes réussites naissent souvent des périodes les plus difficiles.

Ce mémoire représente bien plus qu'un projet de recherche. Il symbolise des années d'efforts, de sacrifices, d'apprentissage, de remise en question et de croissance personnelle.

Aujourd'hui, il témoigne de ma détermination à ne jamais abandonner face aux difficultés et de ma conviction que chaque défi surmonté constitue une étape vers de nouveaux accomplissements.

Que ce travail demeure le souvenir de ce parcours et la preuve qu'avec de la volonté, de la discipline et de la persévérance, les objectifs les plus ambitieux peuvent devenir réalité.

Amani Mabrouk

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail de recherche, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire.

Je tiens tout d'abord à adresser mes plus sincères remerciements à mon directeur de recherche, professeur Mamert Mbonimpa, pour la confiance qu'il m'a accordée, son encadrement rigoureux, sa disponibilité ainsi que ses précieux conseils tout au long de cette maîtrise. Son expertise scientifique, sa vision de la recherche et ses commentaires constructifs ont grandement contribué à l'avancement de ce projet et à la qualité du présent mémoire.

J'exprime également ma profonde gratitude à mon codirecteur, professeur Tikou Belem, pour son soutien constant, ses orientations scientifiques judicieuses ainsi que les nombreuses discussions enrichissantes qui ont permis d'approfondir la compréhension des enjeux liés à cette recherche. Sa rigueur scientifique, son expérience dans le domaine de la gestion intégrée des résidus miniers et son engagement envers la recherche ont constitué une source d'inspiration tout au long de ce parcours.

Je souhaite également remercier chaleureusement mon deuxième codirecteur, professeur Benoît Plante, pour sa disponibilité, ses conseils pertinents et la qualité de ses commentaires. Son expertise scientifique, son esprit critique et ses recommandations ont contribué de manière significative à l'amélioration de ce travail et à l'enrichissement des réflexions développées dans ce mémoire.

J'adresse également mes remerciements au personnel de l'Institut de recherche en mines et environnement (IRME) ainsi qu'à celui de l'Unité de recherche et de service en technologie minérale (URSTM) pour leur soutien technique, leur aide lors des travaux expérimentaux et leur disponibilité tout au long de cette étude.

Je tiens à remercier chaleureusement le personnel du Centre Technologique des Résidus Industriels (CTRI) du Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue pour leur disponibilité, leur professionnalisme et leur précieuse collaboration lors de la réalisation des essais de carbonatation accélérée sous autoclave. Leur soutien technique ainsi que l'accès aux équipements spécialisés ont contribué de façon déterminante à la réussite de cette recherche.

Je remercie sincèrement mes collègues de recherche, Mamadou Thiam et Emmanuel Kazadi, pour les échanges scientifiques enrichissants, leur collaboration, leur soutien et les nombreux moments de partage qui ont contribué à rendre ce parcours plus agréable et stimulant.

Je tiens également à remercier les organismes de financement (CRSNG, Élément 08) ainsi que le partenaire industriel (Magneto Investments LP) ayant soutenu ce projet de recherche. Leur contribution a permis la réalisation des travaux expérimentaux et l'acquisition des connaissances présentées dans ce mémoire.

Je souhaite exprimer une reconnaissance toute particulière à ma famille pour son soutien indéfectible, sa patience, sa compréhension et ses encouragements constants tout au long de mes études. Leur présence, leur confiance et leurs sacrifices ont constitué une source de motivation essentielle dans les moments les plus exigeants de ce parcours académique.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de ce projet et à la réalisation de cette étape importante de mon parcours académique et professionnel.

À tous, j'adresse mes plus sincères remerciements.

RÉSUMÉ

La carbonatation minérale des résidus ultramafiques représente une voie prometteuse pour la séquestration permanente du dioxyde de carbone (CO_2) tout en favorisant la valorisation environnementale et géotechnique des rejets miniers. Cette étude porte sur l'évaluation comparative de la carbonatation passive et accélérée des résidus ultramafiques du projet Dumont Nickel (Québec) afin de mieux comprendre les mécanismes de fixation du carbone et leurs effets sur les propriétés des matériaux.

Le programme expérimental comprenait des essais de carbonatation passive sous exposition atmosphérique, des essais de carbonatation accélérée sous réacteur ainsi que des essais de carbonatation accélérée sous autoclave réalisés à différentes températures sous une pression de CO_2 de 200 psi. Les résidus naturels contenant environ 3 % de brucite ont été comparés à des formulations enrichies en brucite pure. Les matériaux ont été caractérisés à l'aide d'analyses Soufre-Carbone, de diffraction des rayons X (DRX), d'analyses thermogravimétriques (ATG-ATD), de fluorescence X (XRF) et de spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS). Le degré de carbonatation de la brucite, des silicates et du matériau global a également été déterminé afin d'identifier les principales phases responsables de la fixation du carbone.

Les résultats montrent que le carbone fixé, le CO_2 séquestré et le degré de carbonatation augmentent avec le temps de réaction, la température et la teneur en brucite. Les formulations enrichies en brucite présentent systématiquement les meilleures performances de séquestration. L'analyse du degré de carbonatation démontre que la brucite constitue la principale phase réactive responsable de la fixation du carbone, alors que la contribution des silicates magnésiens demeure limitée dans les conditions étudiées. Les essais réalisés sur des matrices sableuse et siliceuse dopées en brucite confirment également le rôle déterminant de cette phase dans les mécanismes de carbonatation.

Les essais sous réacteur ont permis d'accélérer significativement la carbonatation par rapport aux conditions passives et ont mis en évidence l'existence d'un degré de saturation optimal favorisant simultanément la diffusion du CO_2 et la disponibilité de l'eau nécessaire aux réactions. Dans les conditions expérimentales étudiées, le degré de saturation de 50 % s'est révélé le plus favorable à

la séquestration du CO_2 dans les moules UCS et les moules de cisaillement direct, tandis que les degrés de saturation plus élevés ont limité la diffusion du CO_2 dans le réseau poreux.

Les essais sous autoclave ont montré que la température constitue le principal facteur de contrôle de la carbonatation accélérée, conduisant à une augmentation importante du carbone fixé et à la formation de nouvelles phases carbonatées telles que l'hydromagnésite, la magnésite et la kutnohorite. Les traitements réalisés à 200 °C sous 200 psi de CO_2 ont montré les transformations minéralogiques les plus marquées, avec une diminution de la brucite résiduelle et l'apparition de carbonates secondaires plus stables.

Les analyses DRX, XRF, ICP-MS et ATG-ATD ont confirmé les résultats obtenus par les analyses Soufre-Carbone et démontré que le carbone est effectivement immobilisé sous forme de carbonates stables. Les corrélations établies entre les indicateurs de carbonatation et les propriétés mécaniques révèlent une amélioration de la résistance des matériaux avec l'augmentation du degré de carbonatation. Les gains observés sont principalement attribués à la formation de carbonates secondaires agissant comme agents de géocimentation aux contacts intergranulaires.

Enfin, une analyse cinétique basée sur le modèle d'Arrhenius a permis de quantifier l'influence de la température sur la vitesse apparente de carbonatation et a conduit au développement d'un modèle semi-empirique intégrant les effets combinés de la température, de la pression et du temps de réaction. Les énergies d'activation apparentes calculées à partir des représentations d'Arrhenius sont de 8,18 kJ/mol à 100 psi et de 5,40 kJ/mol à 200 psi, indiquant une diminution de la barrière énergétique apparente lorsque la pression de référence augmente.

Dans l'ensemble, cette étude démontre que les résidus ultramafiques du projet Dumont Nickel présentent un potentiel significatif pour la séquestration minérale du CO_2. Les résultats mettent en évidence le rôle central de la brucite dans les mécanismes de carbonatation et montrent que la carbonatation minérale peut contribuer simultanément à la réduction des émissions de gaz à effet de serre et à l'amélioration des propriétés géotechniques des résidus miniers.

Mots-clés : carbonatation minérale, résidus ultramafiques, Dumont Nickel, brucite, séquestration du CO_2, degré de carbonatation, carbonatation accélérée, autoclave, géocimentation, propriétés géomécaniques, modèle d'Arrhenius.

ABSTRACT

Mineral carbonation of ultramafic mine tailings represents a promising pathway for the permanent sequestration of carbon dioxide (CO_2) while promoting the environmental and geotechnical valorization of mining wastes. This study presents a comparative evaluation of passive and accelerated carbonation of ultramafic tailings from the Dumont Nickel Project (Quebec, Canada) to improve the understanding of carbon fixation mechanisms and their effects on material properties.

The experimental program included passive carbonation under atmospheric exposure, accelerated carbonation in a reactor at a CO_2 pressure of 700 psi, and accelerated carbonation in an autoclave under a CO_2 pressure of 200 psi at different temperatures. Natural tailings containing approximately 3% brucite were compared with formulations amended with pure brucite. The materials were characterized using Carbon-Sulfur analyses, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA-DTA), X-ray fluorescence (XRF), and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). In addition, the degree of carbonation of brucite, silicates, and the overall material was determined to identify the main mineral phases responsible for carbon sequestration.

The results show that fixed carbon content, sequestered CO_2, and the degree of carbonation increase with reaction time, temperature, and brucite content. Brucite-enriched formulations consistently exhibited the highest sequestration performance. The degree of carbonation analysis demonstrated that brucite is the primary reactive phase responsible for carbon fixation, whereas magnesium silicates contributed only marginally under the conditions investigated. Experiments conducted on sand and silica matrices amended with brucite further confirmed the dominant role of brucite in the carbonation process.

Reactor experiments significantly accelerated carbonation compared with passive conditions and highlighted the existence of an optimal degree of saturation that simultaneously promotes CO_2 diffusion and water availability for dissolution–precipitation reactions. Autoclave experiments demonstrated that temperature is the main controlling factor of accelerated carbonation, leading to

increased carbon fixation and the formation of secondary carbonate minerals such as hydromagnesite, magnesite, and kutnohorite.

The XRD, XRF, ICP-MS, and TGA-DTA analyses validated the Carbon-Sulfur results and confirmed that carbon was effectively immobilized in stable carbonate phases. Correlations established between carbonation indicators and mechanical properties revealed an improvement in material strength with increasing degree of carbonation. These improvements were mainly attributed to the precipitation of secondary carbonates acting as cementing agents at interparticle contacts.

Furthermore, a kinetic analysis based on the Arrhenius model quantified the influence of temperature on the apparent carbonation rate and led to the development of a semi-empirical model integrating the combined effects of temperature, pressure, and reaction time.

Overall, this study demonstrates that ultramafic tailings from the Dumont Nickel Project have significant potential for mineral CO_2 sequestration. The results highlight the central role of brucite in carbonation mechanisms and show that mineral carbonation can simultaneously contribute to greenhouse gas mitigation and the improvement of the geotechnical properties of mine tailings.

Keywords: mineral carbonation, ultramafic tailings, Dumont Nickel Project, brucite, CO_2 sequestration, degree of carbonation, accelerated carbonation, autoclave, geocementation, geomechanical properties, Arrhenius model.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE III

REMERCIEMENTS IV

RÉSUMÉ VI

ABSTRACT VIII

LISTE DES TABLEAUX XV

LISTE DES FIGURES XVII

LISTE DES SYMBOLES, SIGLES ET ABRÉVIATIONS XXIV

LISTE DES ANNEXES XXXIV

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

1.1 Contexte général 1

1.2 Problématique du projet 2

1.3 Objectifs et hypothèses de recherche 4

1.3.1 Objectifs du projet 4

1.3.2 Hypothèses de recherche 5

1.3.3 Structure du mémoire 5

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE 6

2.1 Généralités sur la carbonatation minérale 6

2.2 Étapes du processus de carbonatation minérale 7

2.3 Minéralisation et composition des résidus ultramafique du projet Dumont 10

2.4 Potentiel de carbonatation des résidus ultramafique du projet Dumont 10

2.5 Carbonatation accélérée 13

2.5.1 Carbonatation minérale accélérée en réacteur 13

2.5.2 Carbonatation accélérée à l'autoclave 16

2.6 Facteurs régissant la carbonatation minérale 17
2.6.1 Type de minéral le plus réactif 18
2.6.2 Température 18
2.6.3 Influence combinée de la température et de la pression sur la solubilité du CO_2 19
2.6.4 Potentiel hydrogène (pH) 20
2.6.5 Degré de saturation des résidus 22
2.7 Cinétique de la carbonatation minérale 22
2.7.1 Principes de la cinétique chimique et loi d'Arrhenius 23
2.7.2 Applications de la loi d'Arrhenius à la carbonatation minérale 23
2.7.3 Influence de la pression de gaz sur la cinétique réactionnelle 24
2.7.4 Théorie d'Eyring de l'état de transition 25
2.7.5 Modèles d'Arrhenius dépendants de la pression 26
2.8 Stabilité des produits de la carbonatation 26
2.9 Méthodes de quantification des carbonates 27
2.9.1 Méthodes qualitatives 28
2.9.2 Méthodes minéralogiques 29
2.9.3 Méthode chimique par analyse soufre/carbone (S/C) 32
2.10 Influence de la carbonatation minérale sur les propriétés géomécaniques des résidus miniers ultramafiques 33
2.11 Récapitulatif et besoins en recherche 34
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE 37
3.1 Site d'étude et contexte géologique 37
3.1.1 Localisation du projet Dumont Nickel 37
3.1.2 Contexte géologique général du gisement 38
3.2 Approche méthodologique générale et programme expérimental 38

3.2.1 Matériaux 38
3.2.2 Caractérisation initiale des matériaux 40
3.2.3 Essais de carbonatation passive 47
3.2.4 Essais de carbonatation accélérée (réacteur) par injection de CO_2 54
3.2.5 Carbonatation accélérée à l'autoclave PAAR 58
3.2.6 Méthodes analytiques et techniques de caractérisation 65
3.2.7 Quantification du CO_2 séquestré en kg CO_2/t de résidus 68
3.2.8 Évaluation du degré de carbonatation via l'analyse soufre/carbone 70
3.2.9 Établissement des courbes d'Arrhenius 73
3.2.10 Développement du modèle cinétique apparent de carbonatation 75
CHAPITRE 4 RÉSULTATS 77
4.1 Carbonatation passive 77
4.1.1 Évolution du carbone inorganique et du CO_2 fixés 77
4.1.2 Calcul du degré de carbonatation global: DC global 79
4.1.3 Validation minéralogique et géochimique (DRX, XRF et ICP-MS) 82
4.2 Carbonatation accélérée par injection de CO_2 à travers les éprouvettes UCS 88
4.2.1 Profils verticaux de carbone fixé des éprouvettes carbonatées UCS 88
4.2.2 Évolution du carbone total et CO_2 séquestré en fonction du temps de carbonatation 90
4.2.3 Calcul du degré de carbonatation global (DC_global) 92
4.2.4 Validation minéralogique et géochimique 93
4.3 Carbonatation accélérée au réacteur : moules destinés aux essais de cisaillement direct 94
4.3.1 Profils verticaux de carbone des échantillons pour le cisaillement direct 94

4.3.2 Évolution du carbone total et CO_2 séquestré en fonction du temps de carbonatation 95

4.3.3 Calcul du degré de carbonatation global (DC_global) 97

4.3.4 Validation DRX–XRF–ICP-MS 98

4.4 Analyse couplée de la séquestration du CO_2, de la carbonatation et des propriétés mécaniques 103

4.4.1 Résultats de résistance à la compression simple (UCS) 103

4.4.2 Résultats des essais de cisaillement direct 104

4.4.3 Notion de cimentation équivalente entre carbonatation passive et carbonatation accélérée 105

4.4.4 Séquestration du CO_2 et acquisition des propriétés mécaniques après carbonatation accélérée 107

4.4.5 Corrélations entre les indicateurs de la carbonatation (TIC et degré de carbonatation) et les propriétés mécaniques 114

4.5 Carbonatation accélérée à l'autoclave 119

4.5.1 Évolution du carbone total et de CO_2 séquestré 119

4.5.2 Degré de carbonatation global 121

4.5.3 Validation minéralogique par DRX, XRF, ICP-MS 123

4.5.4 Analyse cinétique de la carbonatation accélérée à l'autoclave selon le modèle d'Arrhenius 127

4.5.5 Domaine de calibration et niveau de confiance des prédictions 138

CHAPITRE 5 DISCUSSION 144

5.1 Rôle central de la brucite dans la fixation de CO_2 144

5.2 Effet du degré de saturation sur le gain du carbone et le CO_2 séquestré: La série de 18 jours de carbonatation accélérée (moule d'UCS) 145

5.3 Relations entre carbonatation et propriétés mécaniques 146

5.4 Carbonatation accélérée à l'autoclave 151
5.4.1 Évolution du carbone total: influence de la température, de la pression et du temps de résidence dans l'autoclave 151
5.4.2 Carbonatation de la brucite pure 153
5.5 Synthèse des trois modes de carbonatation 156
5.5.1 Carbonatation passive 158
5.5.2 Carbonatation accélérée sous réacteur 158
5.5.3 Carbonatation à l'autoclave 158
5.5.4 Comparaison de la cinétique de carbonatation 159
5.5.5 Comparaison des produits carbonatés formés 159
5.5.6 Implications pratiques et industrielles 159
CHAPITRE 6 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS 161
6.1 Conclusions 161
6.2 Recommandations 165
RÉFÉRENCES 168

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Propriétés des carbonates de magnésium (hydratés) (Entezari-Zarandi et al., 2017) . 9

Tableau 2.2 Analyse de roche entière des différentes lithologies du gisement Dumont (Entezari Zarandi et al., 2017a)..... 13

Tableau 3.1 Composition minéralogique des résidus miniers ultramafiques déterminée par QEMSCAN (% massique) 46

Tableau 3.2 Principales caractéristiques de la brucite commerciale utilisée comme amendement47

Tableau 3.3 Pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température et état attendu de la phase aqueuse sous les pressions expérimentales de 100 à 200 psi (IAPWS) 61

Tableau 3.4 Conditions expérimentales de la première campagne de carbonatation accélérée en autoclave..... 64

Tableau 3.5 Conditions expérimentales de la deuxième campagne de carbonatation accélérée en autoclave..... 64

Tableau 4.1 Composition minéralogique quantitative des échantillons soumis à la carbonatation passive déterminée par DRX-Rietveld..... 82

Tableau 4.2 Composition élémentaire EDS de la zone sélectionnée dans l'échantillon #2 après huit mois de carbonatation passive..... 87

Tableau 4.3 Composition minéralogique quantitative des échantillons UCS soumis à la carbonatation accélérée sous réacteur 93

Tableau 4.4 Évolution des principales phases minérales associées à la carbonatation des échantillons de cisaillement direct soumis à la carbonatation accélérée sous réacteur..... 99

Tableau 4.5 Composition élémentaire EDS de la zone 38 sélectionnée dans l'échantillon du site 102

Tableau 4.6 Résultats de résistance à la compression simple (UCS) des différentes séries d'échantillons carbonatés en fonction du degré de saturation et du temps de traitement ... 103

Tableau 4.7 Résultats des essais de cisaillement direct non corrigés des résidus ultramafiques en fonction du degré de saturation et du temps de carbonatation 104

Tableau 4.8 Évolution des principales phases minérales associées à la carbonatation accélérée à l'autoclave 123

Tableau 4.9 Composition élémentaire EDS de la zone 47 sélectionnée dans l'échantillon carbonaté à l'autoclave 127

Tableau 4.10 Synthèse des constantes cinétiques apparentes obtenues par le modèle de pseudo-premier ordre. 132

Tableau 4.11 Paramètres d'Arrhenius apparents retenus pour l'interprétation cinétique. 135

Tableau 4.12 Paramètres de la régression multiple par moindres carrés appliquée aux résidus Dumont uniquement. 137

Tableau 4.13 Indicateurs globaux du modèle d'Arrhenius modifié pour les résidus Dumont.... 137

Tableau 4.14 Illustration de l'inventaire cinétique de solides pour une cible de 80 % de DC global à 150 °C et 150 psi. 142

Tableau 4.15 Synthèse des exemples de prédiction et statut d'applicabilité. 142

Tableau 5.1 Synthétique des trois modes de carbonatation étudiés 156

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Phases de minéralisation passive du carbone en milieu naturel (adaptée de Gras, 2018) 9

Figure 2.2 Analyses minérales QEMSCAN de sections polies d'échantillons de dunite (a) et péridotite (b) (Entezari Zarandi et al., 2017a) 12

Figure 2.3 Schéma de l'installation expérimentale du réacteur : sondes spécifiques (1), thermocouples (2), ventilateurs internes (3), grille de support (4), porte-échantillon (5), sonde TDR (6), sonde de pH (7), sac à gaz souple (8), conduite d'arrivée de gaz (9), sortie de gaz (10), bain thermostaté (11), bouteilles de gaz (12), débitmètre massique (13) (Entezari Zarandi et al., 2016a) 14

Figure 2.4 Schéma de l'installation expérimentale du dispositif de carbonatation minérale avec recirculation de l'effluent liquide (adaptée de Correia, 2018) 15

Figure 2.5 Dispositif expérimental d'eudiométrie pour la mesure de la consommation de CO_2 (Tremblay, 2013) 16

Figure 2.6 Autoclave à bascule développé par l'entreprise Innovation Concepts B.V.: a) position verticale ; b) position inclinée lors des rotations répétées (Turri et al., 2017) 17

Figure 2.7 Diagramme de prédominance des espèces carbonatées à pression atmosphérique et à 25 et 5 °C dans l'eau pure (salinité (s) = 0) (Mouedhen, 2015) 21

Figure 2.8 Vitesse de dissolution de la brucite à 25 °C en fonction du pH dans des solutions de NaCl 0,01 mol/L (Pokrovsky et al., 2004) 21

Figure 2.9 Précipitations des carbonates secondaires en fonction du temps (Rausis et al., 2020) 27

Figure 2.10 Valeurs des degrés de carbonatation à l'aide de la phénolphtaléine (Chen et al., 2022) 28

Figure 2.11 Vitesses de réaction de déshydroxylation déterminées à partir des données de thermogravimétrie sous un flux constant d'azote (100 ml/min): a) du chrysotile, b) de la brucite (Trittschack et al., 2014). 29

Figure 2.12 Images MEB de carbonates secondaires cimentant les particules à la fin des essais en colonnes : a) carbonates secondaires feuilletés entre les particules primaires, b)

agrandissement de la zone mise en évidence en a), c) carbonates secondaires feuilletés (Kandji et al., 2017a). 31

Figure 2.13 Micrographies électroniques à balayage des détails de la structure de surface évoluant au cours de la carbonatation minérale (Entezari-Zarandi et al., 2016a)..... 31

Figure 2.14 Diffractogramme DRX d'échantillons de roches ultramafiques frais (rouge) et altérés (noir) (serpentine Serp, magnétite Mag, brucite Bru, chlorite Chl) (Kandji et al., 2017a) ... 32

Figure 3.1 Localisation du projet Dumont Nickel dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue, Québec, Canada (RNC, 2013)..... 37

Figure 3.2 Organisation géologique simplifiée du filon-couche ultramafique du gisement Dumont montrant les principales unités lithologiques (adaptée de Nasrallah et Muinonen, 2016 et de Royal Nickel Corporation - RNC, 2013). 38

Figure 3.3 Conditionnement, préparation et homogénéisation des résidus miniers ultramafiques avant les essais de carbonatation : (a) Chaudières et contenants de stockage des résidus miniers ultramafiques prélevés de l'usine pilote ; (b) échantillons conditionnés dans des contenants hermétiques pour le transport et la conservation ; (c) eau utilisée pour la préparation des mélanges expérimentaux ; (d) malaxage manuel des résidus ultramafiques avant homogénéisation ; (e) résidus miniers à l'état pâteux après ajout d'eau et mélange ; (f) vue rapprochée de la consistance finale de la pâte avant mise en moule et essais de carbonatation. 39

Figure 3.4 Équipements de caractérisation physique utilisés : De gauche à droite (a) granulomètre laser Mastersizer 3000; (b) pycnomètre à hélium; (c) analyseur de surface spécifique..... 40

Figure 3.5 Distribution granulométrique cumulée des résidus ultramafiques du projet Dumont déterminée par granulométrie laser Mastersizer 3000 41

Figure 3.6 Principaux équipements analytiques utilisés dans le cadre de la caractérisation des résidus ultramafiques et des matériaux carbonatés : (A) appareil ICP-MS; (B) spectromètre de fluorescence X (FRX); (C) analyseur soufre/carbone (S/C); (D) microscope électronique à balayage (MEB); (E) diffractomètre à rayons X (DRX); (F) ATD-ATG. 42

Figure 3.7 Distribution minéralogique et microstructure des résidus ultramafiques obtenues par analyse QEMSCAN 46

Figure 3.8 Schéma d'un moule d'essai de carbonatation passive avec un système de drainage inférieur 48

Figure 3.9 Moules en plastique utilisés pour les essais de carbonatation passive à l'air libre..... 49

Figure 3.10 Dispositif expérimental, protocole de suivi et méthodologie de mesure du pH de pâte appliqués dans le cadre des essais de carbonatation passive des résidus ultramafiques 50

Figure 3.11 Évolution visuelle des résidus ultramafiques durant les essais de carbonatation naturelle et le suivi du pH de pâte par indicateurs colorés. 53

Figure 3.12 Réacteur pressurisé utilisé pour les essais de carbonatation accélérée sous 100% CO_2 55

Figure 3.13 Schéma des positions de prélèvement réalisées dans les éprouvettes UCS et de cisaillement direct. 57

Figure 3.14 Dispositif expérimental des essais de carbonatation accélérée à l'autoclave PAAR 60

Figure 3.15 Système de dépressurisation et de barbotage du CO_2 utilisé après les essais de carbonatation 63

Figure 4.1 Évolution du carbone mesuré et dans les résidus Dumont naturels (3% de brucite) et dopés en brucite pure en fonction du temps de carbonatation 78

Figure 4.2 Évolution du CO_2 séquestré dans les résidus Dumont naturels (3% de brucite) et dopés en brucite pure en fonction du temps de carbonatation..... 79

Figure 4.3 Évolution du degré de carbonatation global dans les résidus Dumont 80

Figure 4.4 Micrographie MEB de l'échantillon #1 de résidus ultramafiques après huit mois de carbonatation passive 83

Figure 4.5 Cartographies élémentaires EDS de l'oxygène, du magnésium, du silicium et du carbone dans l'échantillon #1 après huit mois de carbonatation passive..... 84

Figure 4.6 Superposition des cartographies élémentaires EDS de l'échantillon #1 après huit mois de carbonatation passive..... 85

Figure 4.7 Micrographie MEB de l'échantillon #2 de résidus ultramafiques après huit mois de carbonatation passive, observée à un grossissement de ×600 86

Figure 4.8 Observation à fort grossissement de la microstructure de l'échantillon #2 après huit mois de carbonatation passive (×4000) 86

Figure 4.9 Spectre EDS représentatif d'une zone contenant simultanément C, O et Mg dans l'échantillon 2 après huit mois de carbonatation passive. 87

Figure 4.10 Profils verticaux du carbone fixé dans les éprouvettes UCS selon le degré de saturation par ordre décroissant de S_r=88% à S_r=50% 89

Figure 4.11 Évolution du carbone fixé moyen sous réacteur pour les éprouvettes UCS 90

Figure 4.12 Évolution du CO_2 séquestré moyen sous réacteur pour les éprouvettes UCS 91

Figure 4.13 Évolution du DC_global moyen sous-réacteur pour les éprouvettes UCS 92

Figure 4.14 Profils verticaux du carbone dans les éprouvettes de cisaillement direct selon le degré de saturation en ordre décroissant 95

Figure 4.15 Évolution du carbone fixé moyen en cisaillement direct. 96

Figure 4.16 Évolution du CO_2 séquestré moyen sous réacteur pour les moules de cisaillement direct 97

Figure 4.17 Évolution du DC global en cisaillement direct. 98

Figure 4.18 Micrographie MEB de l'échantillon de résidus ultramafiques prélevé sur le site, observé à un grossissement de ×400 100

Figure 4.19 Détail de la morphologie et de l'état de surface des particules de l'échantillon du site observé au MEB à ×1800 101

Figure 4.20 Spectre EDS de la zone 38 caractérisée par la présence simultanée de C, O et Mg dans l'échantillon du site 102

Figure 4.21 Estimation du temps de cimentation équivalente entre carbonatation passive et carbonatation accélérée des résidus ultramafiques 106

Figure 4.22 Influence du degré de saturation initial sur la masse moyenne de CO_2 séquestrée dans les moules UCS après carbonatation accélérée 108

Figure 4.23 Influence du degré de saturation initial sur la masse moyenne de CO_2 séquestrée dans les moules de cisaillement direct après carbonatation accélérée. 109

Figure 4.24 Comparaison de la masse totale de CO_2 séquestrée par les moules UCS, les moules de cisaillement direct et l'ensemble du réacteur après carbonatation accélérée. 110

Figure 4.25 Évolution de l'indicateur d'efficacité mécanique I_{UCS} (kPa/g CO_2) en fonction des séries de carbonatation accélérée 111

Figure 4.26 Effet du degré de saturation initial sur l'indicateur de cohésion Ic des moules de cisaillement direct carbonatés 112

Figure 4.27 Effet du degré de saturation initial sur l'indicateur de frottement Iφ des moules de cisaillement direct carbonatés 112

Figure 4.28 Corrélation entre a) TIC_corrigé et l'UCS, et b) DC_global et l'UCS 114

Figure 4.29 Corrélations entre le DC global et la cohésion. 116

Figure 4.30 Corrélations entre le DC global et l'angle de frottement interne. 117

Figure 4.31 Effet complémentaire du degré de saturation sur les paramètres mécaniques..... 118

Figure 4.32 Corrélation entre le DC_global et le rapport UCS_global/S_r pour les échantillons âgés de 3 à 9 jours 118

Figure 4.33 Évolution du carbone total mesuré en fonction de la température, dans les résidus Dumont traités sous autoclave à 200 psi pendant 30 min. 119

Figure 4.34 Évolution du CO_2 séquestré dans les résidus Dumont traités sous autoclave à 200 psi pendant 30 min. 120

Figure 4.35 Évolution du DC global dans les résidus Dumont traités sous autoclave. 122

Figure 4.36 Micrographie MEB de l'échantillon soumis à une carbonatation accélérée à l'autoclave à 150 °C, 200 psi de CO_2 pendant 1 h, observé à ×600..... 125

Figure 4.37 Structures fines observées à la surface des particules après carbonatation accélérée à l'autoclave à 150 °C, sous 200 psi de CO_2 pendant 1 h, pouvant correspondre à un début de cristallisation de produits carbonatés secondaires..... 126

Figure 4.38 Spectre EDS de la zone 47 sélectionnée dans l'échantillon soumis à la carbonatation accélérée à l'autoclave 127

Figure 4.39 Linéarisation du modèle de pseudo-premier ordre pour les résidus Dumont sous 100 psi de CO_2 à 100, 150, 200 et 250 °C 129

Figure 4.40 Linéarisation du modèle de pseudo-premier ordre pour les résidus Dumont sous 200 psi de CO_2 à 100, 150, 200 et 250 °C 130

Figure 4.41 Linéarisation du modèle de pseudo-premier ordre pour la brucite pure sous 100 et 200 psi de CO_2. 131

Figure 4.42 Linéarisation du modèle de pseudo-premier ordre pour la brucite pure sous 200 psi de CO_2. 132

Figure 4.43 Représentations d'Arrhenius ln(k_app) en fonction de 1/T pour les résidus Dumont et la brucite pure sous 100 et 200 psi. 134

Figure 4.44 Valeurs observées et prédites de ln(k_app) pour le modèle d'Arrhenius modifié estimé par moindres carrés – résidus Dumont uniquement. 137

Figure 4.45 Sensibilité prédite de k_app à la pression pour 100, 150 et 200 °C. La zone 100–200 psi correspond au domaine de calibration en pression. 139

Figure 5.1 Évolution de la teneur en carbone corrigée en fonction de la teneur en brucite (X_bru) pour différentes durées de cure 145

Figure 5.2 Variation du % CO_2_sequestré et du %TIC_corrigé en fonction du degré de saturation 146

Figure 5.3 Corrélation entre la teneur en carbone inorganique total corrigée (TIC_corrigé) et la résistance à la compression simple (UCS) des résidus ultramafiques après 3 à 9 jours de carbonatation, incluant les valeurs faibles après 18 jours 147

Figure 5.4 Corrélation entre le degré de carbonatation global (DC_global) et la résistance à la compression simple (UCS) des résidus ultramafiques après 3 à 9 jours de carbonatation, incluant les valeurs faibles après 18 jours 147

Figure 5.5 Corrélation entre le TIC_corrigé, le degré de carbonatation global (DC_global) et la résistance à la compression simple (UCS) des résidus ultramafiques après 18 jours de carbonatation. 148

Figure 5.6 Corrélation entre le TIC_corr, le degré de carbonatation global (DC_global) et la résistance à la compression simple (UCS) des résidus ultramafiques pour l'ensemble des durées de carbonatation (3 à 18 jours) 149

Figure 5.7 Corrélation entre le degré de carbonatation global (DC_global) et le rapport entre la résistance à la compression simple (UCS) et le degré de saturation (S_r) des résidus ultramafiques pour des durées de cure comprises entre 3 et 18 jours 150

Figure 5.8 Évolution du TIC_corrigé en fonction du temps de réaction à différentes températures de carbonatation, sous une pression de CO_2 de 13,79 bar 152

Figure 5.9 Évolution du TIC_corrigé en fonction du temps de réaction à différentes températures de carbonatation, sous une pression de CO_2 de 6,9 bar 153

Figure 5.10 Évolution du TIC_corrigé en fonction de la température pour la brucite pure, après 30 min de carbonatation sous une pression de CO_2 de 200 psi 154

Figure 5.11 Évolution du TIC_corrigé en fonction du temps de réaction pour la brucite pure, à différentes températures de carbonatation, sous une pression de CO_2 de 6,9 bar 155

Figure 5.12 Évolution du TIC_corr en fonction du temps de réaction à différentes températures de carbonatation, sous une pression de CO_2 de 13,79 bar 156

Figure 5.13 Comparaison des quantités moyennes de CO_2 séquestrées selon les différents modes de carbonatation des résidus ultramafiques 157

LISTE DES SYMBOLES, SIGLES ET ABRÉVIATIONS

1. SYMBOLES CHIMIQUES ET ESPÈCES GÉOCHIMIQUES

C : Carbone.

$CO_2(aq)$: Dioxyde de carbone dissous dans la phase aqueuse.

$CO_2(g)$: Dioxyde de carbone dans la phase gazeuse.

$CO_3^{2-}(aq)$: Ion carbonate en solution aqueuse.

$H^+(aq)$: Ion hydrogène en solution aqueuse.

$H_2CO_3(aq)$: Acide carbonique en solution aqueuse.

$H_2O(aq)$: Eau dans la phase aqueuse.

$HCO_3^-(aq)$: Ion bicarbonate en solution aqueuse.

$Mg^{2+}(aq)$: Ion magnésium en solution aqueuse.

$Mg(HCO_3)(OH)\cdot 2H_2O(s)$: Phase carbonatée magnésienne hydratée telle qu'écrite dans l'équation de précipitation du mémoire.

$Mg(OH)_2(s)$: Brucite solide.

MgO : Oxyde de magnésium utilisé comme base stœchiométrique pour le calcul du degré de carbonatation.

$OH^-(aq)$: Ion hydroxyde en solution aqueuse.

2. SYMBOLES DE CARBONATATION ET DE BILAN MASSIQUE

C_0 : Teneur initiale en carbone du matériau avant carbonatation.

C_a : Carbone corrigé obtenu par carbonatation accélérée.

C_p : Carbone corrigé obtenu par carbonatation passive.

CO_{2cible} : Quantité cible de CO_2 à séquestrer.

DC : Degré de carbonatation.

DC_{global} : Degré de carbonatation global.

M_C : Masse molaire du carbone.

M_{CO_2} : Masse molaire du dioxyde de carbone.

$M_{Mg(OH)_2}$: Masse molaire de la brucite.

M_{MgO} : Masse molaire de l'oxyde de magnésium.

m_C : Masse de carbone fixé.

m_{CO_2} : Masse de CO_2 séquestré.

$m_{CO_2,moy}$: Masse moyenne de CO_2 séquestré.

$m_{CO_2,t}$: Masse moyenne de CO_2 séquestré au temps t.

$m_{résidus}$: Masse sèche de résidus utilisée dans l'essai.

TIC : Teneur en carbone inorganique total (Total Inorganic Carbon).

$TIC_{corrigé}$: Teneur corrigée en carbone inorganique total, représentant le carbone attribué à la carbonatation.

$TIC_{mesuré}$: Teneur en carbone inorganique total mesurée après carbonatation.

$X_{bru,ajoutée}$: Fraction massique de brucite pure ajoutée au mélange.

$X_{bru,final}$: Fraction massique finale de brucite dans le mélange.

$X_{bru,ini}$: Fraction massique initiale de brucite naturellement présente dans les résidus.

Y_{C_0} : Teneur initiale en carbone des résidus de référence utilisée pour la correction du carbone initial.

$\%CO_{2seq}$: Pourcentage massique de CO_2 séquestré.

$\%MgO_{brucite}$: Pourcentage de MgO associé à la brucite dans le bilan présenté dans le mémoire.

$\%MgO_{brucite,naturelle}$: Pourcentage de MgO associé à la brucite naturellement présente dans les résidus.

$\%MgO_{carbonaté}$: Pourcentage de MgO carbonaté, calculé à partir du TIC corrigé.

$\%MgO_{silicates}$: Pourcentage de MgO associé aux phases silicatées dans le bilan présenté dans le mémoire.

$\%MgO_{silicates,résidus}$: Pourcentage de MgO associé aux silicates des résidus dans le bilan présenté dans le mémoire.

$\%MgO_{total}$: Pourcentage total de MgO utilisé comme potentiel de carbonatation dans l'échantillon.

$\%MgO_{total,résidus}$: Pourcentage total de MgO des résidus.

3. SYMBOLES CINÉTIQUES ET THERMODYNAMIQUES

A : Facteur préexponentiel ou facteur de fréquence de la loi d'Arrhenius.

A_0 : Facteur préexponentiel de référence dans le modèle dépendant de la pression.

C_i : Concentration de l'espèce réactive i.

E_a : Énergie d'activation.

$E_{a,app}$: Énergie d'activation apparente.

F_P : Facteur de correction associé à la pression dans l'application du modèle.

F_T : Facteur de correction associé à la température dans l'application du modèle.

$f(C_i)$: Fonction décrivant la dépendance de la vitesse aux concentrations des espèces réactives.

h : Constante de Planck.

K_H : Constante de Henry.

k : Constante cinétique apparente dans l'expression générale de la vitesse de réaction.

k_{app} : Constante ou vitesse cinétique apparente utilisée pour décrire la carbonatation.

k_B : Constante de Boltzmann.

k_{ref} : Constante cinétique apparente de référence.

k(T) : Constante cinétique fonction de la température.

k(T,P) : Constante cinétique fonction de la température et de la pression.

n : Coefficient empirique de sensibilité de la constante cinétique à la pression de CO_2.

$n(T_i)$: Coefficient empirique de sensibilité à la pression déterminé à la température T_i.

P : Pression du système.

$\mathbf{P_0}$: Pression de référence utilisée dans le modèle cinétique.

$\mathbf{P_1}$: Première pression utilisée pour l'estimation du coefficient de sensibilité à la pression.

$\mathbf{P_2}$: Deuxième pression utilisée pour l'estimation du coefficient de sensibilité à la pression.

$\mathbf{P_{abs}}$: Pression absolue.

$\mathbf{P_{atm}}$: Pression atmosphérique.

$\mathbf{P_{CO_2}}$: Pression partielle du dioxyde de carbone.

$\mathbf{P_{CO_2,atm}}$: Pression partielle du CO_2 dans l'atmosphère.

$\mathbf{P_{ref}}$: Pression de référence du modèle cinétique.

$\mathbf{P_{sat,H_2O}}$: Pression de vapeur saturante de l'eau.

$\mathbf{p_{CO_2}}$: Pression partielle du CO_2 dans la formulation de la loi de Henry.

R : Constante universelle des gaz parfaits.

r : Vitesse de réaction.

$\mathbf{r_{CO_2}}$: Taux massique apparent de séquestration du CO_2.

$\mathbf{r_{CO_2,an}}$: Taux annuel apparent de séquestration du CO_2.

T : Température absolue.

$\mathbf{T_i}$: Température correspondant à la condition expérimentale i.

$\mathbf{T_K}$: Température exprimée en kelvins.

$\mathbf{T_{ref}}$: Température de référence du modèle cinétique.

t : Temps de réaction ou temps de résidence, selon le contexte.

$\mathbf{t_a}$: Temps de carbonatation accélérée utilisé dans la comparaison de cimentation équivalente.

$\mathbf{t_{cible}}$: Temps théorique nécessaire pour atteindre une cible de conversion ou de séquestration.

$\mathbf{t_p}$: Temps de carbonatation passive nécessaire pour atteindre une condition équivalente.

$\mathbf{t_{50}}$: Temps estimé pour atteindre 50 % de conversion dans les exemples de prédiction.

$\mathbf{t_{80}}$: Temps estimé pour atteindre 80 % de conversion dans les exemples de prédiction.

t_{90} : Temps estimé pour atteindre 90 % de conversion dans les exemples de prédiction.

y_{CO_2} : Fraction molaire de CO_2 dans la phase gazeuse.

α : Fraction d'avancement de la carbonatation, notamment définie à partir du DC global.

α_{cible} : Fraction d'avancement cible.

$\Delta G‡$: Énergie libre d'activation de Gibbs.

$\Delta H‡$: Enthalpie d'activation.

$\Delta S‡$: Entropie d'activation.

$\Delta V‡$: Volume d'activation.

4. SYMBOLES GÉOTECHNIQUES ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

c : Cohésion du matériau déterminée à partir des essais de cisaillement direct.

c_t : Cohésion mesurée au temps t.

C_c : Coefficient de courbure granulométrique.

C_U : Coefficient d'uniformité granulométrique.

C_w : Pourcentage massique de solides.

D_{10} : Diamètre effectif correspondant à 10 % passant.

DR : Densité relative des grains solides.

G_s : Densité relative des grains solides.

I_c : Indicateur moyen d'efficacité associé à la cohésion.

$I_{c,t}$: Indicateur d'efficacité de la cohésion au temps t.

I_{UCS} : Indicateur d'efficacité mécanique associé à la résistance à la compression simple.

I_φ : Indicateur moyen d'efficacité frictionnelle associé à l'angle de frottement interne.

$I_{\varphi,t}$: Indicateur d'efficacité frictionnelle au temps t.

n : Porosité lorsqu'elle est notée n dans les tableaux de caractérisation géotechnique.

S_r : Degré de saturation.

S_{sm} : Surface spécifique massique.

T_{max} : Contrainte de cisaillement maximale, selon la notation utilisée dans les tableaux du mémoire.

UCS : Résistance à la compression simple non confinée (Unconfined Compressive Strength).

UCS_a : Résistance à la compression simple après carbonatation accélérée.

UCS_{moy} : Résistance moyenne à la compression simple.

UCS_p : Résistance à la compression simple après carbonatation passive.

w : Teneur en eau massique.

φ : Angle de frottement interne.

$φ_t$: Angle de frottement interne au temps t.

5. SYMBOLES STATISTIQUES, MATHÉMATIQUES ET DE RÉGRESSION

a : Constante/interception du modèle d'Arrhenius modifié ajusté par moindres carrés.

b : Ordonnée à l'origine dans la régression linéaire simple ou coefficient associé à 1/T dans le modèle modifié, selon l'équation considérée.

F : Statistique du test global de Fisher.

m : Pente de la droite de régression d'Arrhenius.

p : Valeur p associée à un test statistique.

R^2 : Coefficient de détermination.

R^2_{aj} : Coefficient de détermination ajusté.

X_1 : Première variable explicative du modèle de régression, définie par 1/T.

X_2 : Deuxième variable explicative du modèle de régression, définie par $\ln(P/P_0)$.

x : Variable indépendante dans la représentation linéarisée.

Y : Variable dépendante du modèle de régression, généralement ln(kapp).

y : Variable dépendante dans la représentation linéarisée.

6. SYMBOLES D'ANALYSE THERMIQUE ATG/DTG

$DC_{ATG,i}$: Degré de carbonatation apparent déterminé par ATG pour l'intervalle thermique i.

I_{450+} : Indice global de perte de masse au-delà de 450 °C utilisé dans le calculateur.

$I_{450-650}$: Indice thermique correspondant à la perte de masse entre 450 et 650 °C.

$I_{450-900}$: Indice thermique correspondant à la perte de masse totale entre 450 et 900 °C.

$I_{650-750}$: Indice thermique correspondant à la perte de masse entre 650 et 750 °C.

$I_{750-900}$: Indice thermique correspondant à la perte de masse entre 750 et 900 °C.

I_i : Indice thermique calculé pour l'intervalle i.

I_{ref} : Indice thermique de référence utilisé pour la normalisation.

m_{450} : Masse résiduelle mesurée à 450 °C sur la courbe TG.

m_{650} : Masse résiduelle mesurée à 650 °C sur la courbe TG.

m_{750} : Masse résiduelle mesurée à 750 °C sur la courbe TG.

m_{900} : Masse résiduelle mesurée à 900 °C sur la courbe TG.

7. SIGLES ET ABRÉVIATIONS - TECHNIQUES ANALYTIQUES ET INSTRUMENTATION

ATD : Analyse thermique différentielle.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

ATG-ATD : Analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle.

ATG-DTG : Analyse thermogravimétrique couplée à la thermogravimétrie dérivée.

BET : Brunauer-Emmett-Teller.

CCD : Charge-Coupled Device (dispositif à transfert de charge).

DRX : Diffraction des rayons X.

DTG : Derivative Thermogravimetry (thermogravimétrie dérivée).

EBSD : Electron Backscatter Diffraction.

EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (spectroscopie X à dispersion d'énergie).

FRX : Fluorescence des rayons X.

FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier).

ICP-MS : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif).

ICP-OES : Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif).

MEB : Microscopie électronique à balayage / microscope électronique à balayage.

MEB-EDS : Microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie EDS.

QEMSCAN: Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning Electron Microscopy.

S/C : Analyse soufre/carbone.

SEM : Scanning Electron Microscope (microscope électronique à balayage).

TDR : Time Domain Reflectometry (réflectométrie dans le domaine temporel).

TG: Thermogravimetry / courbe thermogravimétrique.

TGA-DTA: Thermogravimetric Analysis-Differential Thermal Analysis (équivalent anglais de ATG-ATD).

WDS: Wavelength Dispersive Spectroscopy.

XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy (spectroscopie photoélectronique X).

XRD : X-ray Diffraction (diffraction des rayons X).

XRF : X-ray Fluorescence (fluorescence des rayons X).

8. SIGLES ET ABRÉVIATIONS - ORGANISMES, ENVIRONNEMENT, MATÉRIAUX ET AUTRES

ASTM : ASTM International, organisme de normalisation cité pour la conduite en cuivre utilisée avec l'autoclave.

BBT : Bleu de bromothymol.

CRSNG : Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada.

CTRI : Centre technologique des résidus industriels.

DMA : Drainage minier acide.

DNC : Drainage neutre contaminé.

DU : Dunite.

DST : Sigle utilisé dans l'identification de certains échantillons de cisaillement direct en annexe; sa signification n'est pas explicitée dans le mémoire.

GB : Gabbro.

GES : Gaz à effet de serre.

GPV: Gravity Pressurized Vessel.

IEAGHG: International Energy Agency Greenhouse Gas R&D Programme.

PAAR : Désignation utilisée dans le mémoire pour l'autoclave de type « Micro Bench Top Reactors ».

PD : Péridotite.

PID : Proportionnel-intégral-dérivé.

PVC : Polychlorure de vinyle.

RNC : Royal Nickel Corporation.

RPC : Remblai minier en pâte cimenté.

SGS : SGS Canada.

UMC : Carbonates de magnésium amorphes, selon la notation utilisée dans la revue de littérature.

URSTM : Unité de recherche et de service en technologie minérale.

VO : Roches volcaniques.

9. UNITÉS ET SYMBOLES D'UNITÉS UTILISÉS

atm : Atmosphère, unité de pression.

bar : Bar, unité de pression.

g : Gramme, unité de masse.

h : Heure, unité de temps.

J : Joule, unité d'énergie.

j : Jour, unité de temps.

K : Kelvin, unité de température absolue.

kg : Kilogramme, unité de masse.

kJ : Kilojoule, unité d'énergie.

kPa : Kilopascal, unité de pression ou de contrainte.

L : Litre, unité de volume.

min : Minute, unité de temps.

mol : Mole, unité de quantité de matière.

MPa : Mégapascal, unité de pression ou de contrainte.

psi : Pound per square inch, unité de pression.

t : Tonne métrique, unité de masse, lorsqu'elle apparaît dans kg CO_2/t.

°C : Degré Celsius, unité de température.

µm : Micromètre, unité de longueur.

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A RÉCAPITULATIF DE COMPORTEMENT THERMIQUE DES CARBONATES DE MAGNÉSIUM 176

ANNEXE B ZONES DE VIREMENT DE COULEURS DES INDICATEURS DE PH 178

ANNEXE C DC brucite et DC silicates carbonatation passive 179

ANNEXE D INFLUENCE de la nature des matrices et du dopage en brucite pure sur la carbonatation 180

ANNEXE E RÉSULTATS DRX de la carbonatation passive 185

ANNEXE F ÉVALUATION DU DEGRÉ DE CARBONATATION PAR ANALYSE ATG/ATD 188

ANNEXE G CALCUL DU Degré de carbonatation avec la methode ATG-ATD 190

ANNEXE H DC brucite, DC silicates : carbonatation accélérée : ucs 191

ANNEXE I RÉSULTATS DRX DE LA CARBONATATION ACCÉLÉRÉE (UCS) 193

ANNEXE J DC brucite, DC silicates : cisaillement direct 198

ANNEXE K RÉSULTATS DRX DE LA CARBONATATION FORCÉE (CISAILLEMENT DIRECT) 200

ANNEXE L CALCUL DU DEGRÉ DE CARBONATATION AVEC LA METHODE ATG-ATD CISAILLEMENT DIRECT 205

ANNEXE M DEGRÉ DE CARBONATATION DE LA BRUCITE, DES SILICATES : AUTOCLAVE 207

ANNEXE N ÉVOLUTION DU DEGRÉ DE CARBONATATION DE LA BRUCITE (DC BRUCITE) : PREMIER BATCH D'ESSAIS 208

ANNEXE O RÉSULTATS DRX de la carbonatation accélérée sous autoclave 209

ANNEXE P ATD-ATG AUTOCLAVE 211

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte général

L'exploitation minière, qu'elle soit réalisée à ciel ouvert ou en souterrain, génère d'importantes quantités de rejets miniers solides à chacune des étapes du processus minier, depuis l'exploration géologique et l'extraction du minerai jusqu'aux opérations de traitement et de concentration. La gestion à long terme de ces rejets représente un enjeu environnemental majeur, tant du point de vue de leur stabilité (physique et chimique) que de leur stockage sécuritaire. En effet, l'instabilité physique des parcs à résidus et des haldes à stériles peut entraîner des ruptures de digues ou des mouvements de matériaux susceptibles de provoquer le relargage massif de matières solides et liquides dans l'environnement, avec des conséquences importantes sur les écosystèmes, les ressources hydriques et les populations avoisinantes (Azam et Li, 2010 ; Rico et al., 2008 ; Kossoff et al., 2014). Par ailleurs, l'instabilité chimique des rejets miniers, notamment ceux riches en sulfures, peut favoriser la génération du drainage minier acide (DMA) ou du drainage neutre contaminé (DNC), entraînant la mobilisation de métaux lourds et de métalloïdes vers les sols ainsi que vers les eaux de surface et souterraines (Blowes et al., 2014 ; Lottermoser, 2010). Dans ce contexte, le stockage sécuritaire et durable des rejets miniers constitue un enjeu environnemental critique nécessitant le développement de stratégies adaptées de conception, de gestion et de suivi à long terme (Aubertin et al., 2002 ; INAP, 2009).

Les caractéristiques géologiques et minéralogiques des résidus miniers varient en fonction du type de gisement exploité. Dans le cas des gisements associés à la ceinture des roches vertes de l'Abitibi, les résidus provenant de roches ultramafiques sont principalement constitués de minéraux magnésiens tels que l'olivine, les serpentines et, dans certains cas, la brucite, lesquels présentent un potentiel élevé pour la carbonatation minérale (Power et al., 2013 ; Wilson et al., 2009). Une fois exposées aux conditions atmosphériques, ces phases minérales peuvent réagir naturellement avec le dioxyde de carbone (CO_2) pour former des carbonates stables, contribuant ainsi au stockage permanent du carbone sous forme minérale (Kelemen & Matter, 2008 ; Power et al., 2013). Toutefois, la carbonatation naturelle demeure généralement lente en raison des faibles vitesses de dissolution des silicates magnésiens. Néanmoins, l'exposition prolongée de résidus finement broyés sur de vastes surfaces favorise les réactions d'altération et peut conduire à une séquestration

significative du CO_2 atmosphérique dans les résidus ultramafiques (Wilson et al., 2009 ; Kandji et al., 2017a).

Selon Environnement et Changement climatique Canada (2024), les secteurs de l'extraction minière, des carrières ainsi que de l'extraction du pétrole et du gaz représentaient une part importante des émissions industrielles déclarées au Canada. Cette approche de séquestration minérale du carbone représente une avenue particulièrement intéressante dans le contexte de la réduction des émissions de gaz à effet de serre (GES), le dioxyde de carbone représentant la principale contribution anthropique aux émissions globales de GES (Gras, 2018 ; Mansour, 2019). La carbonatation minérale suscite un intérêt croissant en raison de sa capacité à permettre un stockage pérenne et thermodynamiquement stable du CO_2 dans des phases carbonatées solides (Lackne et al., 1995 ; Hitch et al., 2010). Ainsi, la carbonatation minérale des résidus alcalins apparaît comme une stratégie potentielle de captage et de stockage durable du CO_2 pouvant être intégrée aux activités minières (Zeyen et al., 2022).Dans ce contexte, la carbonatation des résidus ultramafiques peut se produire naturellement à la surface des parcs à résidus, mais elle peut également être accélérée par différentes approches expérimentales visant à optimiser les mécanismes réactionnels impliqués. Ces approches incluent notamment l'augmentation de la surface spécifique des matériaux, le contrôle des conditions hydriques, l'optimisation des paramètres physicochimiques ou encore l'injection de CO_2 sous pression, favorisant ainsi la dissolution des phases magnésiennes réactives et la précipitation de carbonates stables (Wilson et al., 2009 ; Power et al., 2013).

La carbonatation accélérée des résidus ultramafiques présente ainsi un potentiel intéressant pour contribuer partiellement à la compensation des émissions de CO_2 associées aux activités minières, notamment dans le contexte de l'exploitation des gisements de nickel, des éléments du groupe du platine et des roches ultramafiques riches en minéraux magnésiens réactifs (Haque et al., 2010 ; Hamilton et al., 2020).

1.2 Problématique du projet

Dans le cadre du développement de la future mine du projet Dumont Nickel (Magneto Investments LP), il est prévu de valoriser les roches stériles et les résidus miniers ultramafiques dans la construction et le rehaussement des digues du parc à résidus. En raison de leur richesse en minéraux magnésiens réactifs, notamment la brucite, ces matériaux présentent un potentiel de carbonatation

minérale élevé, permettant de fixer de façon permanente le dioxyde de carbone (CO_2) sous forme de carbonates stables. Au-delà de son intérêt environnemental pour la réduction des émissions de gaz à effet de serre, ce processus est susceptible de modifier la microstructure des matériaux par la précipitation de carbonates secondaires, notamment l'hydromagnésite, pouvant agir comme agents de géocimentation et améliorer les propriétés géomécaniques des résidus utilisés dans les ouvrages miniers.

Au cours des dernières années, plusieurs études ont démontré le potentiel des résidus ultramafiques pour la séquestration minérale du CO_2 ainsi que les mécanismes géochimiques impliqués dans la dissolution des phases magnésiennes et la précipitation des carbonates (Wilson et al., 2009 ; Power et al., 2013 ; Kelemen et Matter, 2008). D'autres travaux ont également montré que la carbonatation peut entraîner des modifications de la microstructure des matériaux susceptibles d'influencer leur comportement mécanique (Mansour, 2019). Toutefois, la majorité de ces études se sont principalement concentrées sur les aspects géochimiques et environnementaux de la carbonatation, tandis que les interactions entre la séquestration du CO_2, les transformations minéralogiques et l'évolution des propriétés géomécaniques demeurent encore peu documentées.

En particulier, les effets de la carbonatation sur la résistance mécanique, la cohésion et les paramètres de cisaillement des résidus ultramafiques utilisés dans les ouvrages de retenue miniers restent insuffisamment quantifiés. De plus, peu d'études ont comparé de manière intégrée les mécanismes de carbonatation passive, de carbonatation accélérée sous réacteur et de carbonatation accélérée sous autoclave en utilisant une approche expérimentale commune permettant d'évaluer simultanément l'évolution du degré de carbonatation, les transformations minéralogiques et les performances géomécaniques des matériaux. Cette absence de connaissances limite actuellement l'intégration de la carbonatation minérale dans la conception des ouvrages de stockage des rejets miniers ainsi que dans les stratégies de valorisation des résidus ultramafiques.

Il serait donc opportun de pouvoir déterminer dans quelle mesure la carbonatation minérale des résidus ultramafiques peut simultanément contribuer à la séquestration permanente du CO_2 et à l'amélioration des propriétés géomécaniques des matériaux utilisés dans les aires d’entreposage. Plus précisément, le besoin de recherche serait d’établir les relations entre le degré de carbonatation, les transformations minéralogiques, la formation de carbonates secondaires et l'évolution des propriétés mécaniques des résidus ultramafiques, tout en évaluant l'influence des

principaux paramètres de carbonatation, notamment la teneur en brucite, le degré de saturation, la température, la pression partielle du CO_2 et le temps de réaction.

Afin de répondre à cette problématique, une approche expérimentale a été développée en combinant des essais de carbonatation passive, de carbonatation accélérée dans un mini-réacteur et de carbonatation accélérée en autoclave. Les résultats obtenus visent à améliorer la compréhension des mécanismes de carbonatation des résidus ultramafiques et à fournir des connaissances fondamentales susceptibles de favoriser leur valorisation dans une perspective de séquestration du carbone et de gestion durable des rejets miniers.

1.3 Objectifs et hypothèses de recherche

1.3.1 Objectifs du projet

Dans le cadre d'un projet Alliance du CRSNG visant le développement d'approches de quantification de l'amélioration de la stabilité géotechnique des digues du parc à résidus de la future mine Dumont Nickel par carbonatation des résidus ultramafiques, le présent projet de maîtrise porte sur l'évaluation du degré de carbonatation naturelle et accélérée de résidus miniers amendés en brucite, ainsi que sur l'analyse des transformations géochimiques, minéralogiques et microstructurales associées aux mécanismes de carbonatation minérale.

L'atteinte de cet objectif principal repose sur les étapes suivantes:

- **Étape 1 :** étudier l'influence de paramètres tels que la teneur en brucite, la température, la pression du CO_2, les conditions hydriques et le temps de résidence sur le degré de carbonatation des résidus ultramafiques;
- **Étape 2 :** évaluer l'évolution du degré de carbonatation des résidus miniers soumis à différentes conditions de carbonatation passive et accélérée
- **Étape 3 :** établir des corrélations entre les transformations microstructurales associées à la carbonatation et l'évolution des propriétés géomécaniques des matériaux carbonatés, en reliant les degrés de carbonatation obtenus aux propriétés mécaniques mesurées dans le cadre d'un projet réalisé en parallèle.

1.3.2 Hypothèses de recherche

En se basant sur la problématique exposée et les objectifs du projet, les hypothèses de recherche suivantes ont été formulées. Ces hypothèses constituent le cadre scientifique de l'étude et seront vérifiées à partir des résultats géochimiques, minéralogiques, thermiques, microstructuraux et géomécaniques obtenus.

- La carbonatation des résidus ultramafiques favorisera une séquestration mesurable du CO_2, dont l'intensité dépendra de la disponibilité des phases magnésiennes réactives, en particulier la brucite, ainsi que des conditions d'exposition au CO_2.
- Le degré de carbonatation des résidus miniers ultramafiques augmente en fonction de la teneur en brucite, du fait de la plus grande réactivité de la brucite par rapport aux phases silicatées magnésiennes plus faiblement réactives, telles que les serpentines.
- L'augmentation du degré de carbonatation sera associée à une amélioration de la résistance en compression simple, et de la résistance au cisaillement.

1.3.3 Structure du mémoire

Ce mémoire de maîtrise est constitué de six chapitres. Le *Chapitre 1* présente l'introduction générale, incluant la mise en contexte, l'énoncé de la problématique, les objectifs de l'étude et les hypothèses de recherche. Le *Chapitre 2* est consacré à la revue de la littérature et aborde les concepts clés liés à la carbonatation des résidus miniers ultramafiques et à ses implications géochimiques et géotechniques. Le *Chapitre 3* décrit les matériaux étudiés, les protocoles expérimentaux ainsi que les techniques d'analyse utilisées. Le *Chapitre 4* présente les résultats expérimentaux obtenus, incluant l'évolution du degré de carbonatation, les modifications microstructurales observées et les propriétés mécaniques associées. Le *Chapitre 5* est dédié à la discussion des résultats. Il interprète les observations expérimentales, met en relation les modifications microstructurales et le comportement mécanique des résidus, compare les résultats obtenus avec les travaux antérieurs et discute de leurs limites et de leurs implications. Enfin, le *Chapitre 6* conclut le mémoire en résumant les principaux résultats de l'étude et en proposant des pistes pour des travaux futurs.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre vise à présenter une revue de la littérature portant sur les mécanismes de la carbonatation minérale des résidus miniers ultramafiques et les principaux facteurs qui gouvernent ce processus. Les fondements géochimiques de la carbonatation, les différentes voies de mise en œuvre (passive, forcée et accélérée), les paramètres influençant la cinétique de réaction ainsi que les modèles cinétiques, notamment la loi d'Arrhenius et l'effet de la pression, sont d'abord examinés. Les principales techniques de caractérisation et de quantification des carbonates sont ensuite présentées, avant de dresser un état des connaissances sur le potentiel de séquestration du carbone des résidus ultramafiques du projet Dumont, qui constituent les matériaux étudiés dans ce mémoire.

2.1 Généralités sur la carbonatation minérale

La carbonatation minérale est un processus géochimique naturel par lequel des minéraux riches en cations alcalino-terreux, tels que le magnésium ou le calcium, réagissent avec le dioxyde de carbone (CO_2) pour former des phases carbonatées thermodynamiquement stables, comme la magnésite ou l'hydromagnésite. Ce processus se produit lorsque les minéraux sont mis en contact avec le CO_2 atmosphérique ou dissous dans l'eau, et conduit à un piégeage durable du carbone sous forme solide. Le concept de l'utilisation de ce mécanisme à des fins de séquestration du carbone a été formalisé pour la première fois par Seifritz (1990). En milieu aqueux et en présence de dioxyde de carbone (CO_2), les minéraux magnésiens tels que la brucite ($Mg(OH)_2$), la serpentine (chrysotile ou amiante blanche) ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$), la lizardite ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) et l'antigorite ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) subissent une transformation en carbonates de magnésium par le biais d'une réaction exothermique (Gras et al., 2018 ; 2020).

La carbonatation minérale peut se produire de manière passive, c'est-à-dire par réaction naturelle des minéraux avec le CO_2 atmosphérique à température et pression ambiantes, sans intervention externe visant à accélérer le processus. Dans ce contexte, la mise en œuvre industrielle de la carbonatation minérale passive des rejets miniers par le CO_2 atmosphérique peut être optimisée afin d'identifier les conditions favorables au captage du carbone. Toutefois, l'apport de CO_2 contrôlé par diffusion dans les rejets miniers demeure plus lent que la cinétique des réactions de carbonatation, ce qui limite le taux de captage du CO_2 atmosphérique (Lackne et al., 1995 ; Beaudoin et al., 2017). Il s'agit d'une réaction exothermique (Gerdemann et al., 2007 ; Lechat et

al., 2016 ; Olajire, 2013 ; Park & Fan, 2004 ; Pronost et al., 2011 ; Sipilä et al., 2008 ; Teir et al., 2009 ; Touzé et al., 2015). Comme cette carbonatation minérale naturelle ou passive est un processus relativement lent, elle peut être accélérée par un prétraitement chimique et mécanique ou thermique suivi de réactions à haute pression et à haute température (O'Connor et al., 2000). On parle alors de carbonatation accélérée.

La carbonatation passive est une réaction directe qui se produit en milieu aqueux (Huijgen, 2007 ; Sipilä et al., 2007 ; Pasquier et al., 2014 ; Mouedhen, 2015). Pour les applications industrielles, la carbonatation accélérée peut avoir lieu par voie directe en phase sèche ou aqueuse (Lackne et al., 1995 ; O'Connor et al., 2000) et par voie indirecte (Sipilä et al., 2007 ; Mouedhen, 2015 ; Bobicki et al., 2012b). Les détails sur ces voies peuvent être consultés dans la littérature. Dans ce projet, on se limitera à la carbonatation en phase aqueuse dont les étapes sont données dans la section suivante.

2.2 Étapes du processus de carbonatation minérale

La minéralisation passive du carbone est un processus complexe, influencé par trois mécanismes fondamentaux contrôlant la réaction pour une phase minérale donnée (et selon sa réactivité) (Wilson et al., 2009, 2011 ; Kandji et al., 2017c ; Gras, 2018). Ceux-ci incluent *i*) l'apport et le transport du CO_2 vers le milieu réactionnel, *ii*) la mise en solution des cations métalliques réactifs, et *iii*) la précipitation des phases carbonatées (voir Figure 2.1).

La première étape, essentielle à la carbonatation minérale passive, correspond à la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau interstitielle présente entre les grains des résidus. Ce processus, préalable à toute réaction de carbonatation, est contrôlé par les propriétés physiques de l'eau interstitielle, telles que la teneur en eau, la porosité et la température, ainsi que par ses propriétés chimiques, notamment le pH et l'alcalinité, qui gouvernent la spéciation du carbone dissous. Les réactions impliquées passent d'abord par la dissolution du dioxyde de carbone gazeux dans l'eau (éq. 2.1).

$$CO_2(g) \ <========> \ CO_2(aq) \qquad (2.1)$$

À l'équilibre, la solubilité du CO_2 (g) dans l'eau suit la loi de Henry, ce qui implique qu'à une température fixe, la quantité de CO_2 dissous est directement proportionnelle à la pression partielle

du CO_2 (g) dans la phase gazeuse dans l'atmosphère, cette pression partielle est relativement basse, se situant autour de 4×10^{-4} atm (Gras, 2018).

Par la suite, il y a hydratation du CO_2 pour former l'acide carbonique (H_2CO_3) en favorisant ainsi l'acidification de l'eau interstitielle par la libération des atomes H^+ :

$$CO_2(aq) + H_2O(aq) <==> H_2CO_3(aq) <=> H^+(aq) + HCO_3^-(aq) \quad (2.2)$$

Finalement, il y a ionisation de l'acide carbonique qui consiste en la formation de l'ion bicarbonate/carbonate, et des ions H+ capables de réagir avec certains silicates et la brucite :

$$HCO_3^-(aq) <======> CO_3^{2-}(aq) + H^+(aq) \quad (2.3)$$

La 2e phase implique d'abord la dissolution des minéraux alcalins (brucite et minéraux du groupe de la serpentine) en libérant l'ion OH^- et les composés chimiques réactifs contenant du métal, notamment le Mg^{2+}. Ce processus favorisé par le pH, la température, la teneur en eau, la surface spécifique des minéraux et l'activité du CO_2 dissous, et pouvant être influencé par l'activité microbienne. Les réactions impliquées sont les suivantes dans le cas de la brucite solide ($Mg(OH)_2$):

$$Mg(OH)_2(s) + H^+(aq) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2O(aq) + OH^-(aq) \quad (2.4)$$

La 3e phase correspond à la réaction proprement dite de carbonatation (éq. 2.5) suivie de la précipitation de carbonates de magnésium hydratés. Les cations magnésium (Mg^{2+}) dissous dans l'eau réagissent avec le CO_2 dissous (HCO_3). En solution aqueuse, les ions Mg^{2+} forment des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, ce qui entraîne la formation de carbonates de magnésium hydratés, contrôlée par le degré de sursaturation du milieu, l'évaporation, la température, le pH, la disponibilité des espèces carbonatées et, potentiellement, par l'action de micro-organismes favorisant la nucléation et la croissance des phases carbonatées.

$$Mg^{2+}(aq) + HCO_3^-(aq) + OH^-(aq) + 2H_2O(aq) \rightarrow Mg(HCO_3)(OH)\cdot 2H_2O(s) \quad (2.5)$$

Les réactions des phases 2.2 et 2.3 représentées schématiquement ci-dessous sont limitées, respectivement, par la dissolution du dioxyde de carbone (éq. 2.1), de l'acide carbonique (éq. 2.2) et de l'hydroxyde de magnésium (éq. 2.3a, b), tandis que les réactions des étapes 4 et 5 sont totales. Les divers paramètres qui influent sur ces trois phases clés sont analysés en détail ci-dessous.

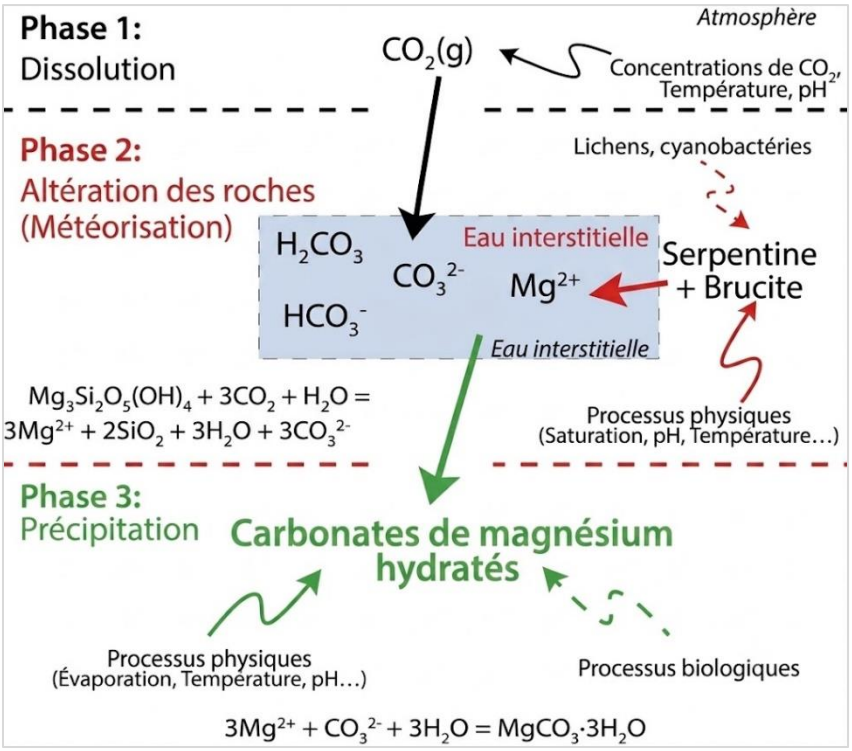


Figure 2.1 Phases de minéralisation passive du carbone en milieu naturel (adaptée de Gras, 2018)

Lors de ce processus, ces carbonates incluent la landsfordite qui cristallise dans le système monoclinique, la dypingite se présentant sous forme d'agrégats globulaires cristallisant également dans le système monoclinique, l'hydromagnésite avec une structure lamellaire cristallisant dans le système pseudo-orthorhombique, la magnésite qui se forme en masses trigonales et enfin la nesquehonite caractérisée par des formes allongées et un système cristallin orthorhombique et qui est caractérisée comme un véritable puits de carbone. Les formules chimiques de ces espèces carbonatées ainsi que les rapports molaires des CO_2/Mg et CO_2/H_2O sont compilés dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 Propriétés des carbonates de magnésium (hydratés) (Entezari-Zarandi et al., 2017)

Minéral	**Formule chimique**	**Ratio CO_3/Mg**	**Ratio CO_3/H_2O**
Landsfordite	$MgCO_3 \cdot 5H_2O$	1,0	0,20
Nesquehonite	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$	1,0	0,33
Magnésite	$MgCO_3$	1,0	-
Artinite	$Mg_2(CO_3)(OH)_2 \cdot 3H_2O$	0,5	0,33
Dypingite	$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$	0,8	0,80

Hydromagnésite	$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H2O$	0,8	1,00

Selon la classification proposée par Raussis et al. (2020), les carbonates secondaires de magnésium sont répartis en trois groupes en fonction du nombre de cations Mg^{2+} dans leur structure cristalline. Le groupe I comprend la lansfordite, la nesquehonite et la magnésite, caractérisées par la présence d'un seul cation magnésium par unité structurale. Le groupe II est représenté par l'artinite, qui contient deux cations Mg^{2+} intégrés dans son réseau cristallin. Le groupe III regroupe l'hydromagnésite et la dypingite, phases plus complexes renfermant jusqu'à cinq cations de magnésium par formule structurale. La présence de carbonates secondaires de magnésium, notamment la nesquehonite, l'hydromagnésite, la dypingite et, plus rarement, la magnésite, a été confirmée à plusieurs reprises dans des études portant sur la minéralisation naturelle et passive du carbone à partir de résidus miniers (Power et al., 2011 ; Wilson et al., 2014).

2.3 Minéralisation et composition des résidus ultramafique du projet Dumont

La minéralisation du gisement Dumont est principalement associée aux unités ultramafiques serpentinisées riches en phases magnésiennes. Les lithologies ultramafiques sont dominées par l'olivine et les pyroxènes, tandis que les assemblages secondaires issus de la serpentinisation comprennent principalement les serpentines, la brucite et la magnétite (RNC, 2013 ; Nasrallah et Muinonen, 2016). Les principaux minéraux nickélifères présents dans le gisement comprennent notamment la pentlandite, l'heazlewoodite et l'awaruite. L'intérêt principal des résidus ultramafiques repose surtout sur la présence de phases porteuses de magnésium susceptibles de participer aux réactions de carbonatation minérale. Les serpentines constituent un important réservoir de Mg, mais leur structure cristalline relativement stable limite généralement leur réactivité dans les conditions naturelles. À l'inverse, la brucite ($Mg(OH)_2$) représente une phase hydroxylée plus réactive vis-à-vis du CO_2 et peut contribuer plus rapidement à la formation de carbonates secondaires magnésiens (Harrison et al., 2013 ; Harrison et al., 2016). Les résidus ultramafiques du site Dumont Nickel contiennent initialement environ 3 % de brucite naturelle.

2.4 Potentiel de carbonatation des résidus ultramafique du projet Dumont

Le gisement du projet Dumont Nickel contient environ 0,27 % de nickel et générera près de 2,2 Gt de stériles et de résidus miniers, dont environ 1,7 Gt de roches ultramafiques au cours de l'exploitation (Gras et al., 2015). Dans ce contexte, Kandji et al. (2017a) ont étudié le

comportement géochimique de différents types de résidus miniers du site Dumont à l'aide d'essais en colonnes réalisés en laboratoire, conçus pour simuler les conditions d'altération naturelle et de carbonatation passive.

Ces essais en colonnes consistaient à faire percoler de l'eau à travers des colonnes remplies de matériaux représentatifs des résidus du site, tout en mesurant l'évolution de la composition chimique des lixiviats et l'enrichissement en carbone des matériaux solides. Le Tableau 2.2 présente les teneurs en carbone mesurées dans les 10 premiers centimètres des colonnes, zone correspondant à l'interface air-solide, où les échanges avec le CO_2 atmosphérique sont maximisés. Les colonnes se distinguent par la nature du matériau testé (résidus ultramafiques, péridotite, dunite, gabbro et roches volcaniques), ce qui permet de comparer l'influence de la composition minéralogique sur la carbonatation des résidus du Projet Dumont Nickel.

Les résultats montrent un enrichissement significatif en carbone à la surface des matériaux ultramafiques, contrairement aux colonnes contenant du gabbro ou des roches volcaniques, pour lesquelles l'augmentation du carbone total reste négligeable. Cet enrichissement est particulièrement marqué dans la fraction granulométrique inférieure à 2 mm, suggérant que la carbonatation se produit préférentiellement sur les particules fines, caractérisées par une surface spécifique plus élevée. L'analyse des lixiviats a mis en évidence la consommation de minéraux magnésiens, tels que la brucite et les serpentines, ainsi qu'une diminution du CO_2 interstitiel et une augmentation concomitante des concentrations en Mg^{2+} et HCO_3^- à des pH basiques compris entre 9 et 11. Ces observations indiquent que les résidus ultramafiques du site Dumont constituent un milieu favorable à la carbonatation minérale passive et à l'immobilisation simultanée de métaux potentiellement problématiques tels que le fer, le nickel, le cuivre et le zinc (Kandji et al., 2017a).

Sur la base de ces essais en colonnes, Kandji et al. (2017a) concluent que le site Dumont présente un fort potentiel de carbonatation minérale naturelle. Afin de valider ces résultats à l'échelle réelle, une expérimentation de terrain a été menée par les mêmes auteurs sur le site Dumont. Deux cellules expérimentales instrumentées ont été construites : la cellule EC-1, remplie de résidus ultramafiques classés comme stériles, et la cellule EC-2, contenant des rejets de concentrateur. Bien que ces matériaux présentent une minéralogie similaire, leurs propriétés hydrogéologiques et leur surface spécifique diffèrent, ce qui permet d'évaluer l'influence de ces paramètres sur la cinétique de carbonatation.

Les mesures effectuées dans les deux cellules montrent une diminution de la concentration de CO_2 interstitiel depuis la surface jusqu'à une profondeur d'environ 1 m, passant d'environ 390 ppmv en surface à près de 100 ppmv en profondeur, ce qui traduit une consommation active du CO_2 par les résidus. Des phases carbonatées secondaires, notamment la nesquehonite, la dypingite et l'hydromagnésite, ont été identifiées, confirmant la formation effective de carbonates de magnésium et de fer lors de la carbonatation minérale passive (Gras et al., 2015).

Par ailleurs, une étude visant à évaluer la capacité des résidus du site Dumont à carbonater dans des conditions ambiantes a été réalisée par Entezari Zarandi et al. (2017a). Des échantillons carbonatés ont été analysés par QEMSCAN (Figure 2.2), révélant que les échantillons de gabbro et de roches volcaniques sont moins riches en magnésium et contiennent des teneurs plus élevées en calcium que les péridotites et les dunites. L'analyse chimique globale des roches a permis d'identifier les principales lithologies du gisement, à savoir la dunite (DU), la péridotite (PD), le gabbro (GB) et les roches volcaniques (VO). Les échantillons DU et PD correspondent à des résidus ultramafiques, tandis que les échantillons GB et VO sont représentatifs des déchets rocheux. Ces résultats confirment que les péridotites et les dunites, plus riches en périclase (MgO) et plus pauvres en silice, constituent les matériaux les plus favorables à la carbonatation minérale.

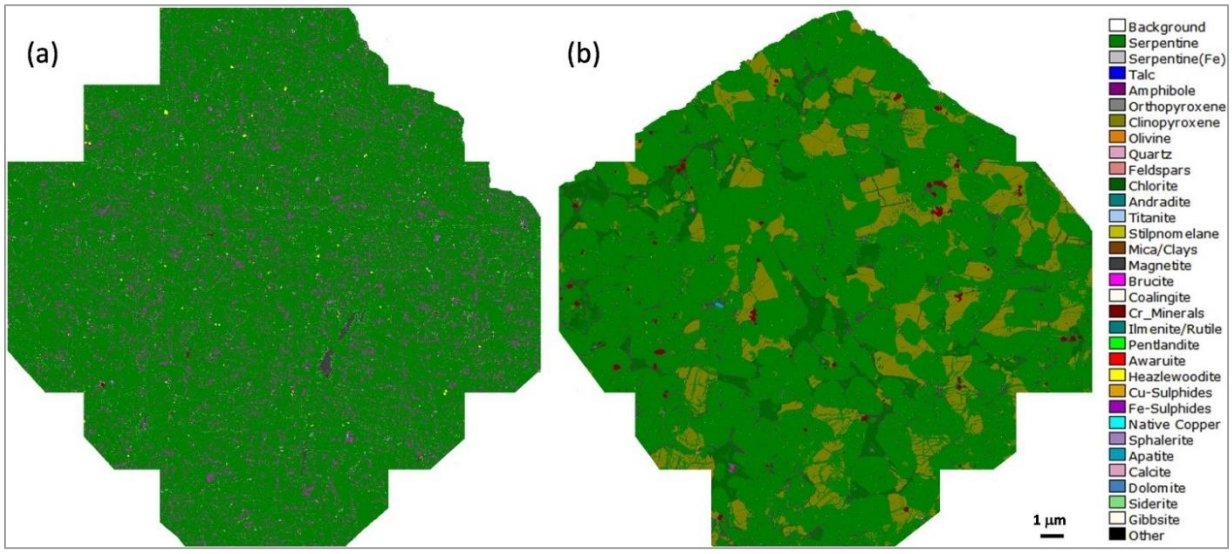


Figure 2.2 Analyses minérales QEMSCAN de sections polies d'échantillons de dunite (a) et péridotite (b) (Entezari Zarandi et al., 2017a)

Tableau 2.2 Analyse de roche entière des différentes lithologies du gisement Dumont (Entezari Zarandi et al., 2017a)

Analytes (% en poids)	Échantillon de lithologie			
	DU	PD	FR	VO
SiO_2	34,5	35.1	47,9	47.0
Al_2O_3	0,48	1.0	11.3	11.7
Fe_2O_3	8.91	9.1	10.3	16,5
CaO	0,05	0,50	13.3	10.3
MgO	41.3	41.0	14.0	5.6
Cr_2O_3	1.02	0,63	0,11	0,01

2.5 Carbonatation accélérée

Dans ce qui suit, la carbonatation accélérée en réacteur et en autoclave est présentée.

2.5.1 Carbonatation minérale accélérée en réacteur

Le principe général du réacteur de carbonatation est de permettre une accélération de la carbonatation en plaçant les résidus dans des moules spécialement conçus à des porosités et teneurs en eau représentatives des conditions initiales des matériaux sur le terrain et en soumettant les échantillons à un écoulement continu d'air atmosphérique humide ou d'air enrichi en CO_2. Idéalement, il faut maintenir la teneur en eau, la température et la pression constantes tout au long de l'essai. Le maintien de la teneur en eau constante durant ce processus peut être assuré par exemple par un automate programmable de type PID. On doit également fixer le débit de l'écoulement d'air humide à utiliser pour avoir des échantillons quasi homogènes. L'ensemble des méthodes permettant d'accélérer la carbonatation minérale en réacteur peut être consulté dans Power et al. (2014). Ces méthodes visent principalement à accroître la disponibilité des cations métalliques (Mg^{2+}, Ca^{2+}) ou à favoriser l'apport en CO_2, sans garantir directement la précipitation de carbonates. Deux exemples de réacteurs sont présentés de manière sommaire ci-dessous.

2.5.1.1 Cellule de diffusion différentielle

La Figure 2.3 montre une cellule de diffusion différentielle à lit fixe, conçue pour simuler les conditions de carbonatation passive ou faiblement accélérée des résidus miniers ultramafiques (Entezari Zarandi et al., 2016a). Ce type de réacteur permet de contrôler précisément les paramètres physico-chimiques (température, humidité, composition et débit du gaz) tout en suivant les échanges de CO_2 entre la phase gazeuse et le matériau solide. Le principe de fonctionnement repose

sur la diffusion contrôlée d'un gaz contenant du CO_2 à travers un lit fixe de résidus miniers, maintenus à température et humidité constantes. Le CO_2 diffuse dans le milieu poreux, se dissout dans la phase aqueuse interstitielle et réagit avec les phases minérales riches en magnésium pour former des carbonates solides. Ce dispositif permet ainsi de reproduire, à l'échelle du laboratoire, les mécanismes de carbonatation observés dans les résidus miniers en conditions naturelles. Le réacteur est constitué d'un tube cylindrique en aluminium (épaisseur de paroi de 3 mm), servant de corps principal, dans lequel est placé le matériau à étudier sous forme de lit fixe. Ce tube est entouré de deux couches isolantes successives, une gaine en PVC de 5 mm et une couche de mousse polymère de 12 mm, assurant une isolation thermique efficace. Un fluide caloporteur circule dans la chemise externe afin de maintenir la température du réacteur constante, que ce soit en mode chauffage ou refroidissement (Entezari Zarandi et al., 2016a).

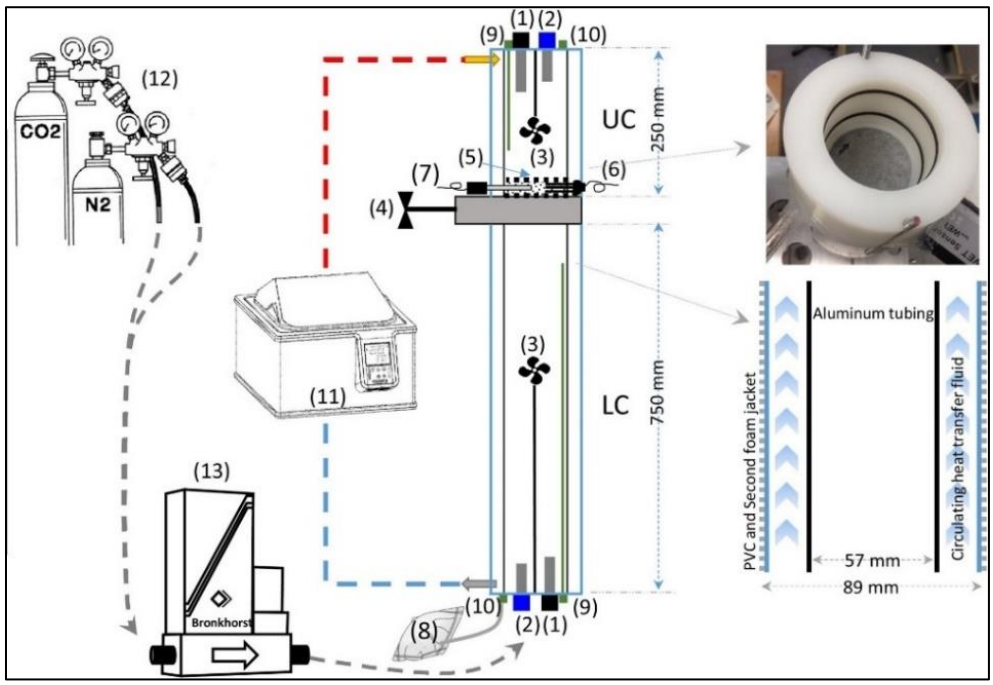


Figure 2.3 Schéma de l'installation expérimentale du réacteur : sondes spécifiques (1), thermocouples (2), ventilateurs internes (3), grille de support (4), porte-échantillon (5), sonde TDR (6), sonde de pH (7), sac à gaz souple (8), conduite d'arrivée de gaz (9), sortie de gaz (10), bain thermostaté (11), bouteilles de gaz (12), débitmètre massique (13) (Entezari Zarandi et al., 2016a)

2.5.1.2 Carbonatation minérale avec recirculation de l'effluent liquide

Correia et al. (2018) ont utilisé un dispositif expérimental de carbonatation minérale par voie aqueuse de résidus miniers ultramafiques, intégrant une recirculation de l'effluent liquide après la précipitation des carbonates, afin d'optimiser la consommation de réactifs et l'efficacité globale du procédé. La Figure 2.4 présente le schéma de principe de cette installation expérimentale, structurée en trois étapes successives : le traitement du résidu, la carbonatation et la précipitation des carbonates.

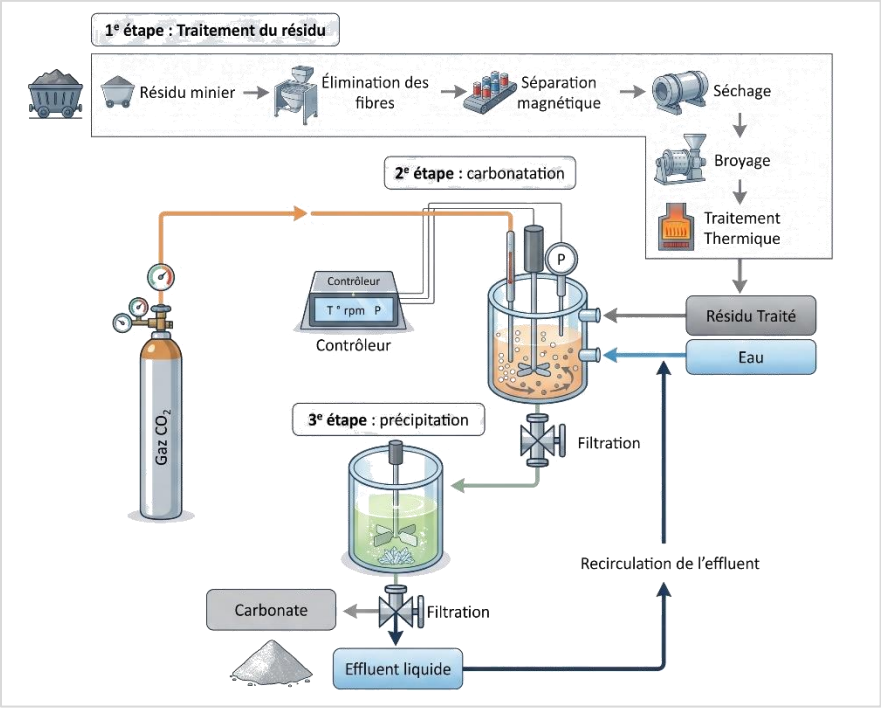


Figure 2.4 Schéma de l'installation expérimentale du dispositif de carbonatation minérale avec recirculation de l'effluent liquide (adaptée de Correia, 2018)

2.5.1.3 Eudiomètre

La carbonatation minérale a également été étudiée à l'aide d'un eudiomètre (Pronost et al., 2011 ; Tremblay, 2013), un dispositif permettant de suivre la consommation de dioxyde de carbone par mesure volumétrique (Figure 2.5). Il est composé d'une éprouvette de verre graduée d'un volume total de 500 mL, dont la partie inférieure non graduée représente un volume d'environ 60 mL. Cette configuration permet de mesurer avec précision les variations de volume de gaz tout en garantissant une réserve suffisante pour le déplacement du liquide de confinement.

Avant le début de l'essai, un volume initial connu de CO_2 est piégé dans l'éprouvette graduée. Au cours de l'expérience, le CO_2 réagit avec l'échantillon minéral ; cette consommation de gaz se traduit par une diminution du volume de CO_2 dans l'éprouvette et, par conséquent, par une élévation du niveau de glycérol dans la partie graduée. Le déplacement du liquide permet ainsi de quantifier directement la quantité de CO_2 consommée, et donc la progression de la réaction de carbonatation en fonction du temps.



Figure 2.5 Dispositif expérimental d'eudiométrie pour la mesure de la consommation de CO_2 (Tremblay, 2013)

2.5.2 Carbonatation accélérée à l'autoclave

La carbonatation minérale accélérée sous autoclave est une technique visant à reproduire et intensifier le processus naturel de séquestration du CO_2 par les résidus miniers. Elle repose sur l'exposition de matériaux riches en cations divalents, principalement le calcium et le magnésium, au CO_2 dans des conditions contrôlées de température élevée (généralement supérieure à 100 °C) et de haute pression, pouvant conduire à l'utilisation du CO_2 à l'état supercritique.

Les matériaux traités peuvent être des roches naturelles, telles que l'olivine ou la serpentine, ou des résidus miniers ultramafiques. Le procédé de carbonatation peut être direct, en une seule étape réactionnelle, ou indirect, avec une étape préalable de dissolution permettant de libérer les cations Mg^{2+} ou Ca^{2+} avant la précipitation des carbonates. L'objectif principal est d'optimiser les paramètres opératoires afin d'augmenter le rendement d'une réaction naturellement très lente et de

favoriser la formation de carbonates stables, tels que l'hydromagnésite, contribuant à la géocimentation des résidus et à l'amélioration de leur stabilité mécanique et chimique.

La Figure 2.6 présente un exemple d'autoclave de type GPV (Gravity Pressurized Vessel) utilisé par Turri et al. (2017) pour accélérer la carbonatation de l'olivine. Ce réacteur permet de traiter jusqu'à 100 $m^3 \cdot h^{-1}$ de suspension, à une température moyenne de 280 °C et sous une pression maximale de 100 bar. Certains autoclaves sont conçus pour fonctionner selon un mouvement de bascule avec des rotations répétées, afin d'assurer une homogénéisation efficace de la suspension solide-liquide et d'améliorer les transferts de masse entre le CO_2, la phase aqueuse et les particules solides.

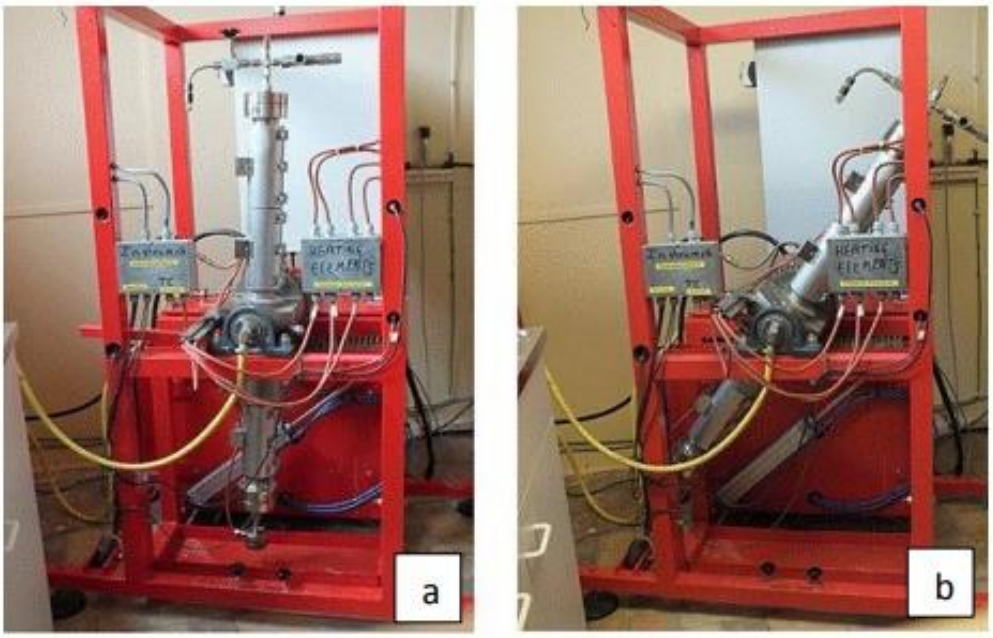


Figure 2.6 Autoclave à bascule développé par l'entreprise Innovation Concepts B.V.: a) position verticale ; b) position inclinée lors des rotations répétées (Turri et al., 2017)

2.6 Facteurs régissant la carbonatation minérale

Comme présenté dans la Figure 2.1, plusieurs facteurs influencent la carbonatation minérale. Dans ce qui suit, seulement quelques-uns sont présentés, dont le type de minéral, la température, la pression partielle de CO_2, le pH, le degré de saturation.

2.6.1 Type de minéral le plus réactif

La brucite ($Mg(OH)_2$) représente l'une des phases minérales les plus réactives présentes dans les résidus miniers ultramafiques et exerce, à ce titre, une influence déterminante sur les processus de carbonatation minérale. La quantité de la brucite disponible dans les résidus contrôle directement la quantité maximale de carbone pouvant être séquestrée, dans la mesure où la carbonatation repose sur la libération et la disponibilité des ions Mg^{2+} nécessaires à la précipitation des carbonates de magnésium (Kandji et al., 2017b).

En milieu légèrement acide, la structure cristalline relativement simple de la brucite favorise sa dissolution, entraînant une libération rapide des ions Mg^{2+} en solution (Pokrovsky et al., 2004). À l'inverse, la dissolution du magnésium issu des serpentines, telles que le chrysotile ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$), est cinétiquement plus lente en raison de la complexité de leur structure cristalline. De plus, la formation de couches de passivation constituées de silice amorphe, d'oxydes de fer ou de carbonates secondaires à la surface des minéraux réactifs peut limiter la diffusion des espèces dissoutes et inhiber la libération continue du Mg^{2+} (Entezari Zarandi et al., 2016b).La capacité globale de carbonatation repose ainsi sur la combinaison de matériaux présentant des propriétés minéralogiques (minéraux magnésiens), granulométriques et hydrogéologiques complémentaires, permettant d'améliorer la disponibilité du magnésium, les transferts de matière et les conditions géochimiques favorables à la précipitation des carbonates (Entezari Zarandi et al., 2017a).

2.6.2 Température

La température influence les réactions des phases 1 à 3 de la carbonatation (voir Figure 2.1) de manière relativement complexe. D'une part, la hausse de la température favorise la diffusion moléculaire et ionique des espèces réactives au sein du réseau de pores des résidus. Elle permet également une évaporation plus rapide d'une partie de l'eau présente dans les pores, créant des chemins d'accès gazeux qui facilitent l'approvisionnement en CO_2. Cependant, selon la loi de Henry, l'augmentation de la température diminue la solubilité du gaz carbonique dans l'eau. Par conséquent, à des températures trop élevées, le CO_2 peine à se dissoudre pour former des ions carbonates CO_3^{2-} et bicarbonates HCO_3^- (Ho et Iizuka, 2026).

D'autre part, les réactions de dissolution des minéraux porteurs de magnésium sont endothermiques. L'augmentation de la température de la solution accélère considérablement la

vitesse à laquelle les ions Mg^{2+} sont libérés dans le milieu. Cependant, la solubilité thermodynamique (la quantité maximale pouvant être dissoute) de certains minéraux, comme la brucite, diminue avec l'augmentation de la température (Correia et al., 2018).

Finalement, la nature des précipités de carbonates de magnésium formés dépend directement de la température (Rausis et al., 2020). À basse température (< 50 °C), la brucite a tendance à précipiter sous forme de carbonates hydratés, principalement la nesquehonite et des phases amorphes. À des températures modérées à élevées (50-100 °C), les carbonates hydratés se transforment pour laisser place à des phases plus stables et plus denses, telles que l'hydromagnésite et la dypingite. La formation directe de magnésite, le carbonate le plus stable thermodynamiquement, nécessite généralement des températures élevées et de fortes pressions. Une discussion détaillée de l'impact de la température sur la stabilité des produits de la carbonatation est présentée à la section 2.8.

2.6.3 Influence combinée de la température et de la pression sur la solubilité du CO_2

La disponibilité du CO_2 dans la phase aqueuse dépend simultanément de la température et de sa pression partielle. À température constante, l'augmentation de la pression partielle du CO_2 favorise sa dissolution dans l'eau en augmentant sa fugacité et, par conséquent, la quantité de carbone inorganique dissous disponible pour les réactions de carbonatation. À faible ou moyenne pression, cette dépendance peut être décrite de manière simplifiée par la loi de Henry présentée à l'équation (2.11). En revanche, à pression constante, l'augmentation de la température entraîne généralement une diminution de la solubilité du CO_2 dans l'eau. Les effets de la température et de la pression sont donc antagonistes du point de vue de la dissolution du CO_2 : l'augmentation de la pression favorise son transfert vers la phase aqueuse, alors que l'augmentation de la température tend à réduire sa solubilité. Les données expérimentales et modèles thermodynamiques disponibles pour le système CO_2–H_2O confirment cette dépendance conjointe à la température et à la pression (Duan et Sun, 2003; Liu et al., 2011).

Dans le contexte de la carbonatation minérale, cette diminution de la solubilité du CO_2 avec la température ne signifie toutefois pas nécessairement une diminution du taux de carbonatation. Une température plus élevée accélère simultanément les cinétiques de dissolution des phases magnésiennes, les transferts ioniques ainsi que les réactions de nucléation et de précipitation des

carbonates. La performance observée résulte donc d'un compromis entre la disponibilité du CO_2 dissous et l'accélération des réactions minérales. Cette distinction est particulièrement importante pour l'interprétation des essais à l'autoclave réalisés dans la présente étude entre 100 et 250 °C et sous des pressions de CO_2 de 100 et 200 psi.

2.6.4 Potentiel hydrogène (pH)

Comme illustré à la Figure 2.1, le pH influence les réactions des trois phases de carbonatation. Par rapport à la première phase, la Figure 2.7 présente un diagramme de prédominance des principales espèces carbonatées dissoutes en fonction du pH, à pression atmosphérique, dans de l'eau pure (salinité nulle, s = 0), pour deux températures distinctes: 25 °C (courbes continues) et 5 °C (courbes en pointillés). L'axe des abscisses correspond au pH de la solution, tandis que l'axe des ordonnées représente la fraction molaire de chaque espèce dissoute. Trois espèces carbonatées sont considérées sur ce diagramme: le dioxyde de carbone dissous ou l'acide carbonique noté globalement $CO_2(aq)$, l'ion bicarbonate (HCO_3^-) et l'ion carbonate (CO_3^{2-}).

En rapport avec la 2^e phase de carbonatation, la Figure 2.8 montre les résultats expérimentaux de la vitesse de dissolution de la brucite en fonction du pH de la solution. Deux domaines cinétiques distincts peuvent être observés. En milieu acide à neutre ($pH \leq 8$), la vitesse de dissolution varie faiblement avec le pH, ce qui suggère un mécanisme contrôlé principalement par des réactions de surface peu sensibles à l'activité des protons. En revanche, en milieu alcalin ($pH > 8$), une diminution marquée de la vitesse de dissolution est observée, indiquant un changement de mécanisme réactionnel.

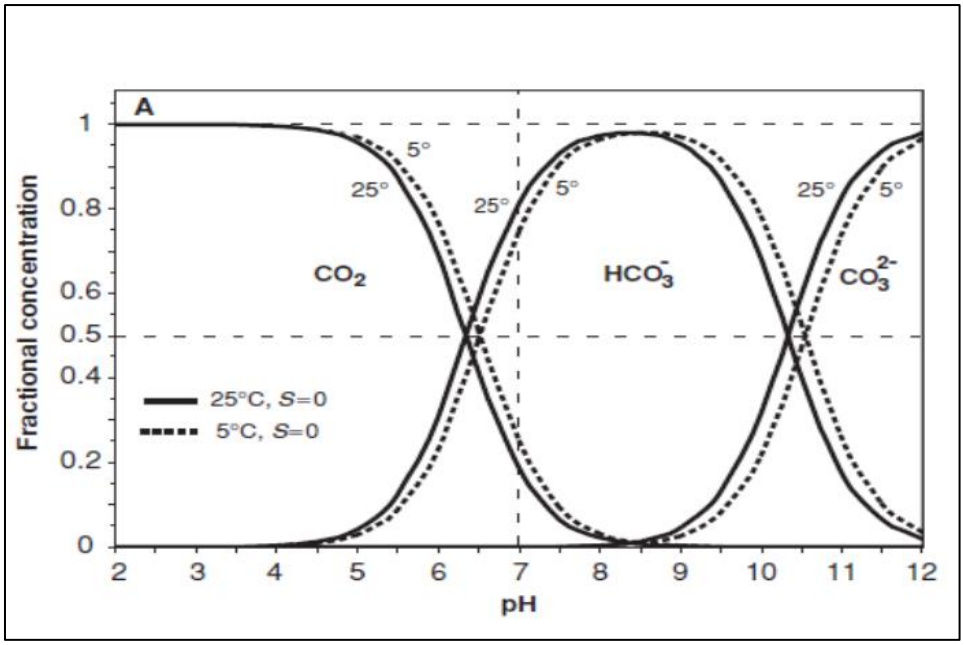


Figure 2.7 Diagramme de prédominance des espèces carbonatées à pression atmosphérique et à 25 et 5 °C dans l'eau pure (salinité (s) = 0) (Mouedhen, 2015)

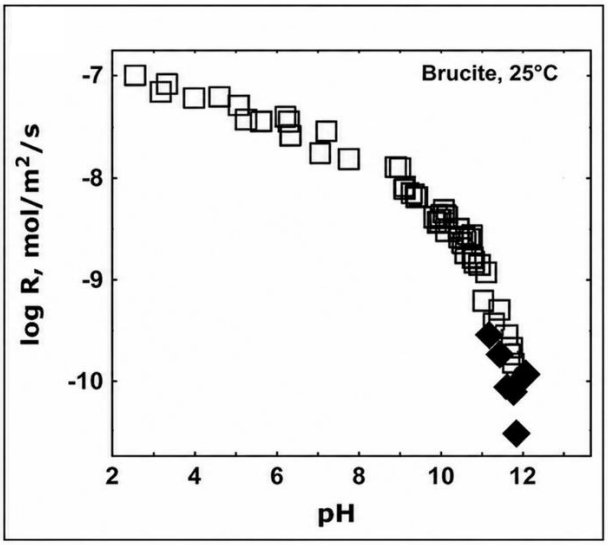


Figure 2.8 Vitesse de dissolution de la brucite à 25 °C en fonction du pH dans des solutions de NaCl 0,01 mol/L (Pokrovsky et al., 2004)

Finalement, en lien avec la deuxième phase de la carbonatation, la morphologie des carbonates de magnésium évolue en fonction des conditions physico-chimiques du milieu. À basse température et sous des conditions alcalines, les premiers carbonates précipitent généralement sous forme de

cristaux allongés. Lorsque la température et le pH augmentent, ces cristaux évoluent progressivement vers des structures lamellaires ou en couches, présentant des morphologies plus complexes (Zhang et al., 2006 ; Mansour, 2019).

La vitesse de dissolution de la brucite à 25 °C, en fonction du pH (2,5 à 12) et pour une force ionique de 0,01 mol/L, a été étudiée par Pokrovsky et Schott (2004). Leurs résultats montrent que la dissolution de la brucite est fortement favorisée en milieu acide et diminue progressivement lorsque le pH augmente. Cette dissolution constitue une étape essentielle de la carbonatation minérale, puisqu'elle libère les ions Mg^{2+} nécessaires à la précipitation ultérieure des carbonates de magnésium.

Il convient toutefois de souligner que ce diagramme a été établi pour une eau pure de salinité nulle. Sa transposition à des eaux minières doit donc être réalisée avec prudence, puisque l'augmentation de la force ionique modifie les activités des espèces dissoutes et réduit généralement la solubilité du CO_2.

2.6.5 Degré de saturation des résidus

L'influence du degré de saturation sur la carbonatation a été étudiée par différents auteurs (Entezari Zarandi, 2016 ; Li et al., 2020 ; Gao et al., 2024 ; Golmohammadi et al., 2025 ; Norouzpour et al., 2025) qui s'accordent sur les observations. Le degré de saturation en eau des résidus ultramafiques contrôle deux processus antagonistes : le transport du CO_2 (phase gazeuse) et les réactions géochimiques (dissolution + précipitation). Lorsque les pores sont remplis d'eau, la diffusion du CO_2 gazeux est fortement réduite du fait que le transport devient essentiellement diffusif dans l'eau (lent). Il en résulte un ralentissement global de la carbonatation. De même, la carbonatation diminue fortement à faible degré de saturation par manque d'eau, ce qui limite directement la réaction. La présence d'eau favorise néanmoins les réactions géochimiques (dissolution + précipitation). Les travaux réalisés sur la carbonatation de brucite dans des résidus indiquent de meilleures performances entre 40% et 80% de saturation.

2.7 Cinétique de la carbonatation minérale

La cinétique de la carbonatation minérale vise à décrire la vitesse avec laquelle le CO_2 est fixé sous forme de carbonates stables. Dans les résidus ultramafiques, cette vitesse dépend principalement de la dissolution des phases magnésiennes, du transfert du CO_2 dissous et de la précipitation des

carbonates. La littérature utilise généralement des constantes cinétiques apparentes afin de représenter ce processus global, car plusieurs étapes physicochimiques peuvent se produire simultanément (Lasaga, 1998 ; Lackner, 2003 ; Power et al., 2013).

$$r = \frac{dC}{dt} = k\, f(C_i) \tag{2.6}$$

où r est la vitesse de réaction, C la concentration suivie, k la constante cinétique apparente et $f(C_i)$ une fonction des concentrations des espèces réactives. Dans une revue de littérature, cette équation sert seulement à introduire le concept de vitesse ; le choix précis de $f(C_i)$ doit être justifié plus tard dans la méthodologie.

2.7.1 Principes de la cinétique chimique et loi d'Arrhenius

La loi d'Arrhenius constitue la formulation de base pour relier la température à la constante cinétique d'une réaction. Elle indique que l'augmentation de la température accroît la fraction d'espèces capables de franchir la barrière énergétique d'activation. Cette relation, initialement proposée par Arrhenius (1889), demeure centrale en cinétique chimique et géochimique (Laidler, 1987 ; Lasaga, 1998 ; Atkins & de Paula, 2018).

$$k(T) = A.\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{2.7}$$

Où, A = le facteur préexponentiel ou de fréquence; E_a = l'énergie d'activation; R = la constante des gaz parfaits et T = la température absolue.

La forme linéarisée permet d'estimer E_a à partir d'essais réalisés à plusieurs températures :

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \tag{2.8}$$

La pente de la droite $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ est égale à $(-\frac{E_a}{R})$. Cette approche est adaptée lorsque la température est le facteur dominant et lorsque les autres paramètres expérimentaux, notamment la pression, la surface spécifique, le rapport liquide/solide et la composition chimique, restent constants.

2.7.2 Applications de la loi d'Arrhenius à la carbonatation minérale

Dans la carbonatation minérale, la loi d'Arrhenius est utilisée pour comparer les vitesses de réaction à différentes températures et pour calculer une énergie d'activation apparente. Elle a été

appliquée à la carbonatation de minéraux calciques ou magnésiens, notamment la wollastonite, l'olivine, la serpentine et les matériaux alcalins réactifs (O'Connor et al., 2005 ; Huijgen et al., 2006 ; Matter & Kelemen, 2009 ; Power et al., 2013). Lorsque l'avancement de la carbonatation est exprimé par un degré de conversion α, une forme cinétique simplifiée de premier ordre peut être utilisée pour extraire une constante apparente (k_{app}). Pour un modèle de premier ordre, on aura :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-kt) \tag{2.9}$$

La vitesse est exprimée par $d\alpha/dt = k(1 - \alpha)$, dont l'intégration conduit à la fonction $g(\alpha) = -\ln(1-\alpha) = kt$ (e.g.. Vyazovkin et al., 2011 ; Šesták et Berggren, 1971). Il en résulte les expressions suivantes:

$$k_{app} = \frac{-\ln(1-\alpha)}{t} \tag{2.10}$$

Cette formulation est utile pour comparer les essais, mais elle ne signifie pas nécessairement que le mécanisme réel suit strictement une cinétique de premier ordre. Dans la présente étude, la constante obtenue est donc considérée comme une constante cinétique apparente, puisqu'elle représente le comportement global du système sans isoler une étape élémentaire unique. La cinétique observée résulte vraisemblablement du couplage entre la dissolution des phases magnésiennes réactives et la précipitation subséquente des carbonates.

2.7.3 Influence de la pression de gaz sur la cinétique réactionnelle

La pression de CO_2 influence la carbonatation principalement en modifiant la quantité de CO_2 dissous dans la phase aqueuse. À faible ou moyenne pression, cette relation peut être décrite de manière simplifiée par la loi de Henry, qui relie la concentration du $[CO_2](aq)$ dissous à sa pression partielle (Stumm & Morgan, 1996) :

$$[CO_2](aq) = K_H \, p_{CO_2} \tag{2.11}$$

Où K_H est la constante de Henry et p_{CO_2} est la pression partielle de CO_2.

Cette augmentation de CO_2 dissous peut favoriser la formation d'espèces carbonatées et modifier les vitesses de dissolution et de précipitation. Cependant, en conditions accélérées ou à pression élevée, cette relation devient plus complexe, car la solubilité du CO_2 dépend aussi de la température, de la salinité, du pH et de la spéciation carbonate/bicarbonate. C'est pourquoi la

pression doit être considérée comme un facteur cinétique important dans les procédés sous autoclave.

2.7.4 Théorie d'Eyring de l'état de transition

La théorie de l'état de transition fournit une base thermodynamique pour relier la constante cinétique à l'énergie libre d'activation. Contrairement à la forme empirique d'Arrhenius, l'équation d'Eyring introduit explicitement l'état activé que les réactifs doivent atteindre avant de former les produits. Ainsi, la constante cinétique de la réaction, dépendante de la température T et lorsque la pression (P) est prise en compte (k(T, P) est donnée par la relation suivante (Eyring, 1935 ; Glasstone et al., 1941 ; Laidler, 1987; Firaha et al., 2018 ; Miller et al., 2025) :

$$k(T,P) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right) \tag{2.12}$$

avec :

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger} \tag{2.13}$$

Où k_B = la constante de Boltzmann (=1,380 649×10−23 J/K^{-1}); T = température (kelvin); h = la constante de Planck (= 6,626 070 15×10−34 J/s); R = la constante universelle des gaz parfaits (= 8,314 J mol^{-1} K^{-1}); $\Delta G^{\ddagger}$ = l'énergie libre d'activation de Gibbs (J/mol), critère absolu de spontanéité d'une réaction à température et pression constantes; $\Delta H^{\ddagger}$ = l'enthalpie d'activation (J/mol); $\Delta S^{\ddagger}$ = l'entropie d'activation (J mol^{-1} K^{-1}).

L'effet de la pression (P) appliquée au système réactionnel (par exemple, la pression de CO_2 imposée dans une autoclave) est introduit par le volume d'activation ($\Delta V^{\ddagger}$), qui est donné comme suit:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^{\ddagger}}{\partial P}\right)_T = \Delta V^{\ddagger} \tag{2.14}$$

Où $\Delta V^{\ddagger}$ représente la variation de volume molaire entre l'état initial des réactifs et l'état activé.

Cette relation montre que la pression agit sur la barrière libre d'activation et non simplement comme un terme ajouté arbitrairement à la loi d'Arrhenius.

2.7.5 Modèles d'Arrhenius dépendants de la pression

Les modèles dépendants de la pression cherchent à étendre la loi d'Arrhenius lorsque la réaction est réalisée sous pression élevée. Une formulation thermodynamiquement cohérente consiste à considérer que la pression modifie l'énergie d'activation apparente ($E_{a,app}$) à travers le volume d'activation (Eyring, 1935 ; Glasstone et al., 1941 ; Laidler, 1987 ; Firaha et al., 2018 ; Miller et al., 2025), comme suit :

$$E_{a,app}(P) = E_a + \Delta V^{\ddagger}(P - P_0) \tag{2.15}$$

La constante cinétique peut alors s'écrire (Miller et al., 2025):

$$k(T,P) = A_0 . \exp\left[-\frac{E_a + \Delta V^{\ddagger}(P - P_0)}{RT}\right] \tag{2.16}$$

Où P = la pression appliquée lors de l'essai de carbonatation, généralement exprimée en Pa ou en bar; P_0 = la pression de référence, correspondant généralement à la pression atmosphérique ou à la pression de référence utilisée pour déterminer les paramètres cinétiques.

2.8 Stabilité des produits de la carbonatation

La stabilité thermodynamique des carbonates de magnésium formés (voir Tableau 2.1) à l'issue de la phase 3 de carbonatation (voir Figure 2.1) évolue progressivement depuis les phases hydratées et métastables (lansfordite, nesquehonite) vers les phases plus stables telles que la magnésite, en passant par la dypingite et l'hydromagnésite (Canterford et al., 1984). Par ailleurs, la formation de certaines phases cristallines, notamment la nesquehonite, est précédée par la précipitation de carbonates amorphes ou faiblement cristallisés, jouant un rôle de précurseurs métastables (Entezari Zarandi et al., 2016b). Bien que la magnésite soit la phase thermodynamiquement la plus stable à l'équilibre en conditions de surface, elle est rarement observée dans les environnements naturels, en raison de contraintes cinétiques importantes qui favorisent la précipitation de phases hydratées métastables à basse température (Saldi et al., 2009 ; Hänchen et al., 2008).

Les caractéristiques des précipités formés sont influencées par les conditions de réaction. À température ambiante (25 °C) et à basse pression (1 bar), la nesquehonite, une variété hydratée de carbonates de magnésium (Kazakov et al., 1959), domine le processus de précipitation. Cependant, à des températures élevées (120 °C) et sous haute pression (100 bars), la formation de la magnésite est favorisée. Sous des conditions de température élevée et de basse pression, on peut observer de

l'hydromagnésite, qui se transforme ensuite en magnésite sur une période de 5 à 15 heures (Hänchen et al., 2008b).

À chaque fois qu'on augmente la température, on aura le passage à une autre forme de carbonate plus stable. Rausis et al. (2020) illustrent l'évolution progressive des phases carbonatées au cours des réactions de carbonatation réalisées à 50 °C, à une pression de 10 bar (1000 kPa) pendant 7 min à 120 h (Figure 2.9). Les phases de type dypingite présentent une évolution structurale progressive, allant de phases précoces très désordonnées (Dyp') vers des phases tardives présentant un degré d'organisation plus élevé, dites semi-ordonnées (Dyp*).

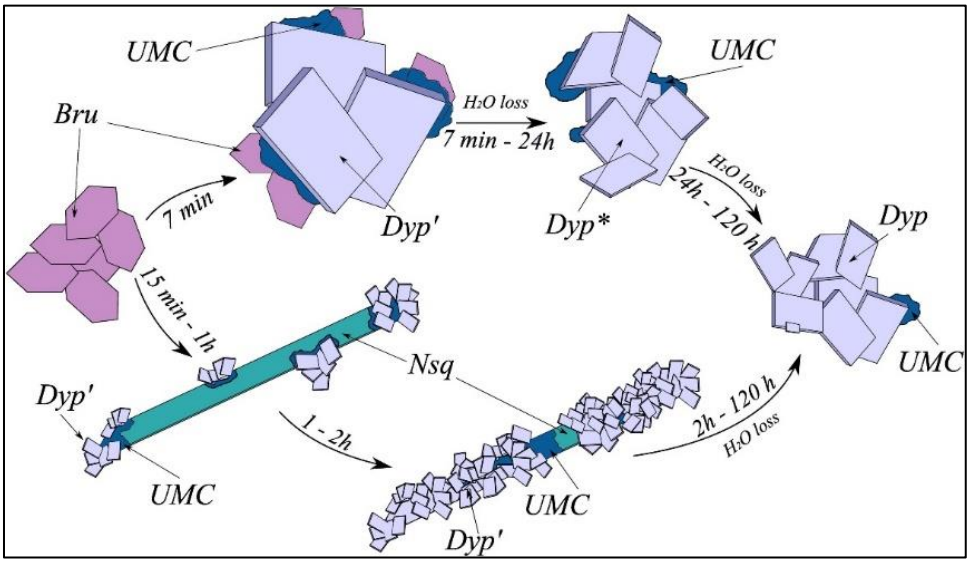


Figure 2.9 Précipitations des carbonates secondaires en fonction du temps (Rausis et al., 2020)

Tout au long de cette évolution (Figure 2.9), des carbonates de magnésium amorphes (UMC) sont systématiquement observés, indiquant qu'ils ne constituent pas uniquement un stade initial de nucléation, mais plutôt une phase transitoire persistante. L'UMC agit ainsi comme un réservoir réactif de Mg^{2+} et CO_3^{2-}, facilitant la réorganisation structurale progressive et la cristallisation partielle de la dypingite vers des formes plus ordonnées (Dyp).

2.9 Méthodes de quantification des carbonates

Différentes techniques, qu'elles soient minéralogiques, chimiques ou physico-chimiques, permettent de mesurer la quantité de carbonates formée, de déterminer leurs systèmes de cristallisation et de vérifier leur stabilité. Les travaux antérieurs sur la carbonatation minérale ont

utilisé les méthodes S/C, DRX, XPS, MEB-EDS, FTIR, ATG afin de faire une caractérisation succincte des carbonates. Ces méthodes sont complémentaires pour l'évaluation des échantillons tant sur le plan quantitatif que qualitatif.

2.9.1 Méthodes qualitatives

L'utilisation de produits chimiques, tels que les indicateurs colorés, peut fournir une idée de l'existence des carbonates en indiquant une valeur approximative du pH des résidus. La phénolphtaléine, par exemple, a été utilisée par Chen et al. (2022) pour détecter les carbonates dans les remblais miniers en pâte cimentés (RPC). Les zones carbonatées restent blanches (indiquant la présence de la calcite, $CaCO_3$) tandis que les zones non carbonatées sont colorées en rose (en raison de la présence de la portlandite, ($Ca(OH)_2$) (Figure 2.10).

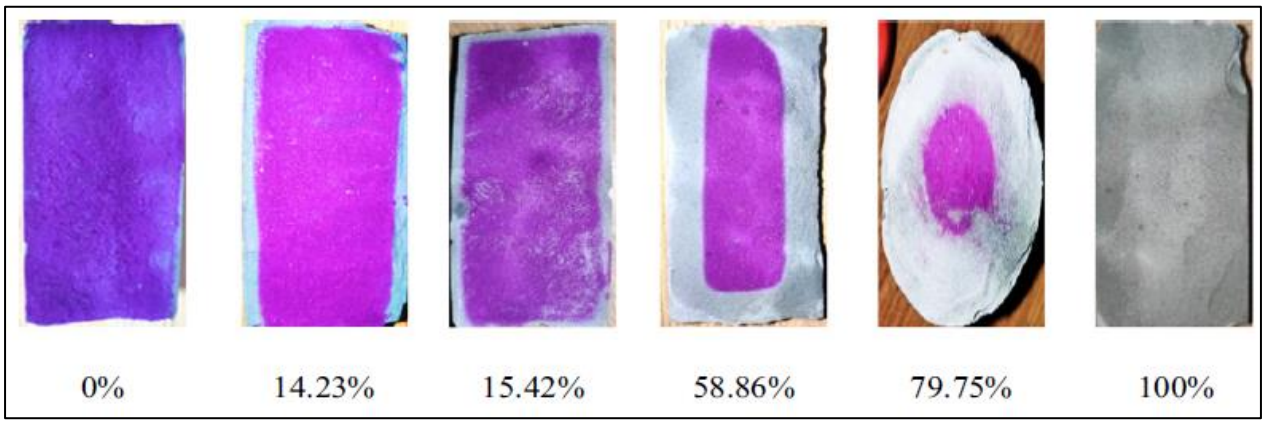


Figure 2.10 Valeurs des degrés de carbonatation à l'aide de la phénolphtaléine (Chen et al., 2022)

Dans le cas de la carbonatation des résidus miniers ultramafiques, on va avoir la situation inverse, puisque la formation des carbonates secondaires tels que la dypingite ou l'hydromagnésite va amener le pH des résidus entre 9 et 9,5, ce qui représente la zone de virage de la phénolphtaléine en rose. Une fois carbonatés, les résidus vont alors se colorer en rose.

Cette approche pourrait être utilisée également pour déterminer l'homogénéité de la carbonatation des résidus étudiés. On pourrait également utiliser les autres indicateurs comme le BBT (bleu de bromothymol), le rouge de crésol, le rouge de méthyl, etc.

2.9.2 Méthodes minéralogiques

2.9.2.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG est une méthode d'analyse thermique permettant d'évaluer la variation de la masse d'un échantillon au fil du temps, sous une température ou un profil thermique spécifique. Cette analyse nécessite une grande précision dans la mesure de trois paramètres: la masse, le temps et la température. Par conséquent, la thermogravimétrie peut être utilisée sur divers échantillons qui subissent des variations de masse avec le temps, dues à l'impact de la température dans un environnement donné (e.g., Entezari Zarandi et al., 2017). Le principe de l'analyse thermogravimétrique (ATG) repose sur le suivi continu de la variation de masse d'un échantillon soumis à un programme de chauffage contrôlé. L'analyse thermo-différentielle permet simultanément d'identifier les phénomènes thermiques associés aux transformations physico-chimiques se produisant durant le chauffage des matériaux.

Une étude de l'activation thermique de la brucite et des serpentines a été réalisée par Trittschack et al. (2014) sous atmosphère d'azote à l'aide d'analyses thermogravimétriques visant à étudier la cinétique de la réaction de déshydroxylation. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 2.11, laquelle illustre l'évolution des vitesses de réaction de déshydroxylation déterminées à partir des données thermogravimétriques sous un flux constant d'azote (100 mL/min). Les courbes montrent notamment l'influence de la température et du degré d'avancement de la réaction sur la cinétique de déshydroxylation des phases magnésiennes étudiées, soit le chrysotile et la brucite.

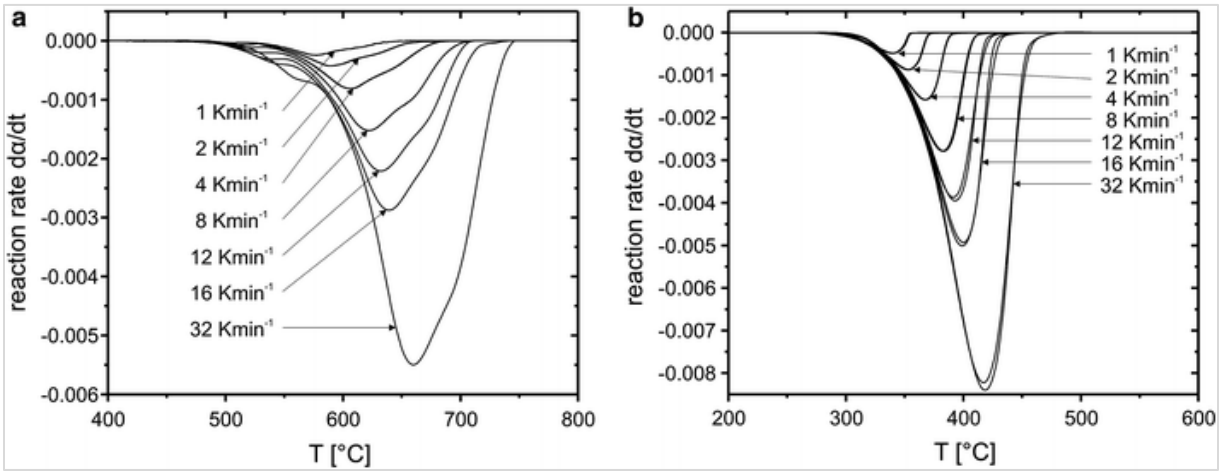


Figure 2.11 Vitesses de réaction de déshydroxylation déterminées à partir des données de thermogravimétrie sous un flux constant d'azote (100 ml/min): a) du chrysotile, b) de la brucite (Trittschack et al., 2014).

Selon Trittschack et al. (2014), ces transformations thermiques peuvent être associées à l'évolution de différentes phases magnésiennes et à la formation progressive de composés plus stables à haute température. Certaines études rapportent notamment que ces transformations peuvent conduire à la formation de carbonates de magnésium cristallins dérivés de phases précurseurs hydratées telles que l'hydromagnésite (Béarat et al., 2002 ; Hänchen et al., 2008a).

Les principaux domaines de décomposition thermique des carbonates de magnésium considérés dans l'interprétation des analyses ATG-ATD sont récapitulés à l'Annexe A.

2.9.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscope*) peut fournir des informations sur la morphologie et la composition chimique des minéraux. Il est formé d'une colonne optique électronique montée sur la chambre d'échantillon, d'un circuit de pompage pour l'obtention d'un vide secondaire, des détecteurs permettant de capter les différents signaux secondaires émis par l'échantillon, d'un écran vidéonumérique pour l'observation des images ainsi que d'une électronique pour gérer l'ensemble des fonctions. D'autres options peuvent être associées au MEB telles que : une caméra CCD (*charge-coupled device*) infrarouge pour la visualisation de la chambre du microscope, une microanalyse EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) ou WDS (*Wavelength Dispersive Spectroscopy*), une cathodo-luminescence, EBSD (*Electron Backscatter Diffraction*), etc. Le MEB utilise un faisceau d'électrons à la place des photons utilisés dans un microscope optique. La longueur d'onde du faisceau électronique est 100 000 fois plus faible que celle de la lumière, et d'autre part l'ouverture de ce faisceau est très faible. Il en résulte que les appareils modernes permettent des agrandissements jusqu'à 100 000 fois sur la plupart des matériaux solides tout en conservant une profondeur de champ compatible avec l'observation de surfaces en relief (e.g., Goldstein et al., 2018).

L'observation des échantillons au microscope électronique à balayage (MEB) peut permettre l'identification d'une éventuelle précipitation des carbonates de magnésium (Figure 2.12), même si l'analyse de diffraction de rayons X (DRX) ne le permet pas, puisque le MEB présente une limite de détection nettement supérieure à celle du DRX (Kandji et al., 2017a).

Le MEB-EDS peut permettre d'observer localement des précipités secondaires présents en faible proportion dans le matériau et susceptibles de ne pas être détectés par DRX en raison de leur faible

abondance globale ou de leur faible cristallinité. Il convient toutefois de distinguer cette détection locale de la quantification minéralogique globale fournie par la DRX.

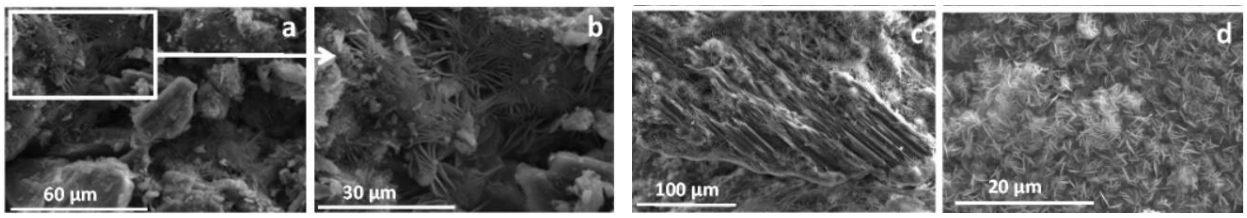


Figure 2.12 Images MEB de carbonates secondaires cimentant les particules à la fin des essais en colonnes : a) carbonates secondaires feuilletés entre les particules primaires, b) agrandissement de la zone mise en évidence en a), c) carbonates secondaires feuilletés (Kandji et al., 2017a).

Les travaux d'Enterazi Zarandi et al. (2016a) sur 4 échantillons (A, B, C et D) ont permis d'analyser avec précision la surface minérale à différents stades de la carbonatation. Les résultats sont présentés à la Figure 2.13. On y distingue : A) les résidus tels que reçus, riches en longues fibres minuscules, B) les minéraux feuilletés formés après 2500 minutes de carbonatation, c'est-à-dire le premier contact avec 10% de CO_2, C) les cristaux allongés de nesquehonite après 7500 min, c'est-à-dire le troisième contact du matériau avec du CO_2 et D) revêtement dense de nesquehonite des résidus en vrac.

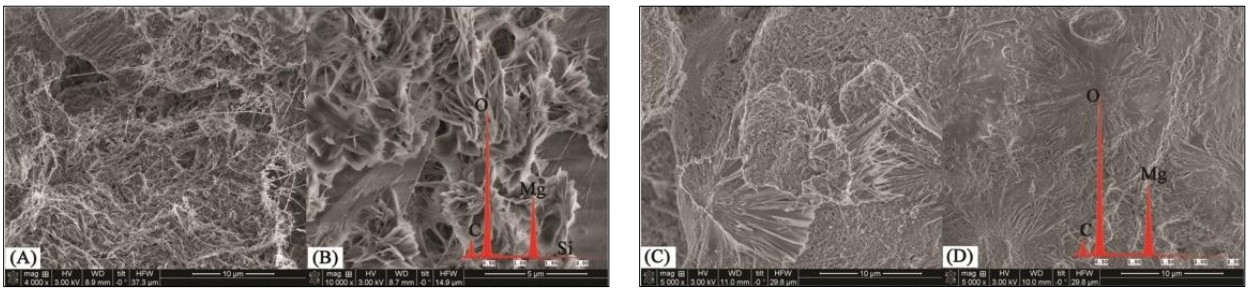


Figure 2.13 Micrographies électroniques à balayage des détails de la structure de surface évoluant au cours de la carbonatation minérale (Entezari-Zarandi et al., 2016a)

2.9.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une méthode minéralogique d'analyse des échantillons mono- et polycristallins basée sur la diffraction des rayons X monochromatiques par la matière afin d'en déterminer la composition minéralogique, la quantification des phases minérales (Gras et al., 2017) ainsi que la cristallinité d'un composé donné. Cette analyse est effectuée à l'aide d'un appareil communément appelé

diffractomètre pour poudre. L'ensemble des données est compilé sous forme d'un diffractogramme (e.g., Roy, 2023). En se basant sur les hauteurs relatives des pics des minéraux, il est possible de faire une évaluation semi-quantitative des carbonates détectés (Power et al., 2009). La quantification des phases cristallines est réalisée par affinement de Rietveld à l'aide du logiciel TOPAS (Bruker AXS).

La quantification minéralogique par DRX est considérée comme semi-quantitative : si un minéral n'est pas identifié, il ne sera pas comptabilisé, mais les résultats sont toujours normalisés à 100%. La Figure 2.14 présente les diffractogrammes DRX des échantillons ultramafiques frais et après les essais de carbonatation. Les principales phases minérales identifiées comprennent les serpentines (Serp), la brucite (Bru), la magnétite (Mag) et la chlorite (Chl), avec certaines variations d'intensité des pics après carbonatation suggérant des transformations minéralogiques associées aux réactions de carbonatation.

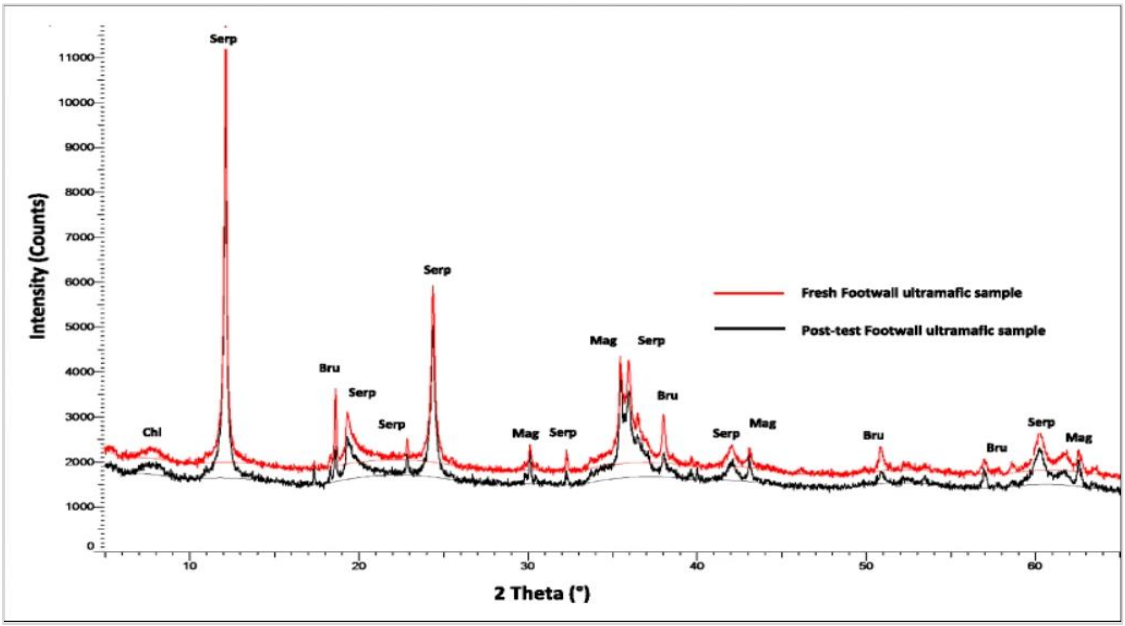


Figure 2.14 Diffractogramme DRX d'échantillons de roches ultramafiques frais (rouge) et altérés (noir) (serpentine Serp, magnétite Mag, brucite Bru, chlorite Chl) (Kandji et al., 2017a)

2.9.3 Méthode chimique par analyse soufre/carbone (S/C)

La teneur en carbone total d'un échantillon peut être mesurée à l'aide d'un analyseur de carbone et de soufre (Gras et al., 2017). Après avoir été placé dans un creuset en céramique, l'échantillon est fondu dans une atmosphère d'oxygène pur. Cette réaction entraîne la formation de SO_2 et d'un

mélange de CO et de CO_2 à partir du soufre et du carbone. Les gaz produits passent ensuite à travers un filtre à poussière et un dessiccateur pour leur purification, avant d'être acheminés vers une première cellule où le SO_2 est quantifié à l'aide d'un détecteur infrarouge. Après cette première mesure, les gaz subissent une oxydation pour convertir le CO en CO_2 et le SO_2 en SO_3. Ce dernier est ensuite éliminé grâce à un filtre en laine de cellulose. Enfin, le CO_2 purifié est dirigé vers une autre cellule de détection infrarouge pour mesurer le carbone inorganique (Gras et al., 2017).

2.10 Influence de la carbonatation minérale sur les propriétés géomécaniques des résidus miniers ultramafiques

Bien que la carbonatation minérale des résidus ultramafiques soit principalement étudiée comme une technologie de séquestration permanente du dioxyde de carbone, plusieurs travaux récents montrent que ce processus peut également améliorer les propriétés géomécaniques des matériaux. Cette amélioration est principalement attribuée à la précipitation de carbonates secondaires, notamment des carbonates de magnésium, qui se développent dans la porosité des résidus et aux contacts entre les particules. Ces nouveaux minéraux agissent comme des agents de géocimentation en créant des ponts cimentaires entre les grains, ce qui favorise une densification progressive de la matrice granulaire et une augmentation de la résistance mécanique des matériaux carbonatés.

À ce jour, les études ayant évalué expérimentalement l'effet de la carbonatation sur les propriétés mécaniques des résidus ultramafiques demeurent relativement peu nombreuses. Parmi celles-ci, les travaux de Power et al. (2021) constituent une référence majeure. Les auteurs ont démontré que la carbonatation accélérée de résidus ultramafiques riches en brucite pouvait entraîner une stabilisation mécanique significative du matériau. Les essais de compression simple réalisés sur les éprouvettes compactées et soumises à la carbonatation ont montré des résistances comprises entre 0,4 et 6,9 MPa, selon les conditions de carbonatation et les caractéristiques des résidus. Les auteurs attribuent cette amélioration à la précipitation de carbonates magnésiens secondaires reliant les particules entre elles et générant une véritable cimentation du matériau.

Des observations similaires ont été rapportées dans les travaux réalisés par Vanderzee et al. (2017) dans le cadre du programme Geoscience BC. Les auteurs ont étudié la carbonatation accélérée de résidus ultramafiques riches en brucite sous différentes conditions de saturation et de concentration en dioxyde de carbone. Les résultats montrent que la carbonatation favorise le développement progressif de la résistance mécanique des matériaux, tout en contribuant à la séquestration

permanente du CO_2. Cette amélioration est également attribuée à la formation de carbonates secondaires jouant un rôle de liant entre les particules solides.

Plus récemment, Le Roux et al. (2025) ont étudié les effets de la minéralisation du CO_2 sur les propriétés géotechniques de résidus ultramafiques porteurs de brucite. Cette étude constitue l'une des rares recherches consacrées spécifiquement à l'évaluation des propriétés géomécaniques de résidus ultramafiques carbonatés. Les auteurs montrent que la carbonatation influence directement le comportement mécanique des matériaux et soulignent l'intérêt de cette approche pour améliorer la stabilité des ouvrages de stockage tout en favorisant la séquestration du carbone.

Malgré ces résultats encourageants, les connaissances scientifiques demeurent encore limitées. La majorité des travaux publiés sur la carbonatation des résidus ultramafiques s'intéressent principalement aux mécanismes géochimiques de dissolution des phases magnésiennes, à la cinétique de carbonatation, aux quantités de CO_2 séquestrées ainsi qu'à l'identification des carbonates secondaires formés. En comparaison, les études évaluant directement les performances géomécaniques des résidus carbonatés restent peu nombreuses. De plus, les essais réalisés portent presque exclusivement sur la résistance à la compression simple, tandis que les effets de la carbonatation sur les paramètres de cisaillement, notamment la cohésion et l'angle de frottement interne, demeurent très peu documentés. Le rapport de l'IEAGHG (2022) souligne d'ailleurs que les effets géotechniques de la carbonatation constituent encore un domaine de recherche émergent et qu'ils représentent l'un des principaux verrous scientifiques limitant l'intégration de cette technologie dans les infrastructures minières.

Par ailleurs, aucune étude n'a, à ce jour, établi de manière exhaustive les relations quantitatives entre le degré de carbonatation, les transformations minéralogiques, la quantité de carbone fixée et l'évolution simultanée des propriétés géomécaniques des résidus ultramafiques. L'absence d'une approche intégrée limite encore la compréhension des mécanismes responsables de l'amélioration mécanique observée après carbonatation.

2.11 Récapitulatif et besoins en recherche

La revue de littérature présentée dans ce chapitre met en évidence le potentiel considérable de la carbonatation minérale comme solution de séquestration permanente du dioxyde de carbone dans les résidus miniers ultramafiques. Les études publiées au cours des deux dernières décennies ont

permis d'améliorer la compréhension des mécanismes géochimiques impliqués, des différentes voies de carbonatation ainsi que de l'influence de plusieurs paramètres, notamment la composition minéralogique, la teneur en brucite, la température, la pression partielle du CO_2, le pH, le degré de saturation et la chimie de la solution, sur la cinétique des réactions et la nature des carbonates formés. Les travaux réalisés sur les résidus du projet Dumont Nickel ont également confirmé leur fort potentiel de séquestration minérale grâce à la présence de phases magnésiennes réactives, en particulier la brucite.

Malgré ces avancées, plusieurs lacunes demeurent dans la littérature. La majorité des études se sont principalement concentrées sur les aspects géochimiques, minéralogiques et environnementaux de la carbonatation minérale, notamment sur la quantification du CO_2 séquestré, l'identification des carbonates secondaires et l'optimisation des conditions réactionnelles. En revanche, relativement peu de travaux ont étudié de manière intégrée les effets de la carbonatation sur les propriétés géomécaniques des résidus miniers destinés à être utilisés comme matériaux de construction d'ouvrages de stockage.

En particulier, les relations entre le degré de carbonatation, la formation des carbonates secondaires et l'évolution des propriétés mécaniques telles que la résistance à la compression simple, la cohésion, l'angle de frottement interne et la résistance au cisaillement demeurent encore insuffisamment documentées. Les mécanismes de géocimentation associés à la précipitation des carbonates sont généralement évoqués dans la littérature, mais leur contribution quantitative à l'amélioration des performances mécaniques des résidus ultramafiques reste peu étudiée, en particulier dans des conditions représentatives des ouvrages miniers.

Par ailleurs, peu d'études ont comparé simultanément différents modes de carbonatation, notamment la carbonatation passive, la carbonatation accélérée sous réacteur et la carbonatation accélérée sous autoclave, tout en évaluant conjointement leurs effets sur le degré de carbonatation, les transformations minéralogiques et les propriétés géomécaniques des matériaux. L'absence d'une approche intégrée limite actuellement le développement de méthodes fiables permettant de valoriser les résidus ultramafiques dans les infrastructures minières tout en maximisant leur capacité de séquestration du CO_2.

Dans ce contexte, la présente recherche vise à combler une partie de ces lacunes en étudiant l'influence de différents paramètres de carbonatation sur le degré de carbonatation des résidus

ultramafiques amendés en brucite, tout en établissant des corrélations entre les transformations géochimiques, minéralogiques, thermiques et les propriétés géomécaniques des matériaux. Les connaissances acquises contribueront à une meilleure compréhension des effets de la carbonatation sur la valorisation des résidus ultramafiques et fourniront des éléments scientifiques utiles à la conception de matériaux de construction plus durables pour les ouvrages de stockage miniers.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE

Ce chapitre présente la méthodologie expérimentale adoptée pour étudier la carbonatation minérale des résidus ultramafiques du projet Dumont Nickel. Il décrit d'abord le site d'étude, les matériaux utilisés ainsi que leur caractérisation physique, chimique et minéralogique. Les différents protocoles expérimentaux de carbonatation naturelle, de carbonatation accélérée en réacteur et en autoclave sont ensuite détaillés, de même que les techniques analytiques employées pour évaluer les transformations géochimiques, minéralogiques et thermiques des matériaux. Enfin, les méthodes de calcul du degré de carbonatation ainsi que l'approche retenue pour le développement du modèle cinétique apparent sont présentées.

3.1 Site d'étude et contexte géologique

3.1.1 Localisation du projet Dumont Nickel

Le projet Dumont Nickel est situé dans la région de l'Abitibi–Témiscamingue, dans l'ouest du Québec, à environ 25 km au nord-ouest de la ville d'Amos, au sein de la ceinture des roches vertes de l'Abitibi appartenant à la province géologique du Supérieur du Bouclier canadien (Figure 3.1). Cette région est reconnue pour son important potentiel métallifère et pour la présence de formations mafiques à ultramafiques archéennes riches en minéraux ferromagnésiens (Ludden et al., 1993 ; RNC, 2013). Le projet Dumont Nickel comprend une fosse à ciel ouvert, une usine de traitement du minerai, des haldes de stériles ainsi qu'un parc à résidus destiné au stockage des rejets miniers issus du traitement des lithologies ultramafiques (RNC, 2013). Dans le cadre du présent projet, ces résidus présentent un intérêt particulier en raison de leur richesse en phases magnésiennes susceptibles de participer aux mécanismes de carbonatation minérale.

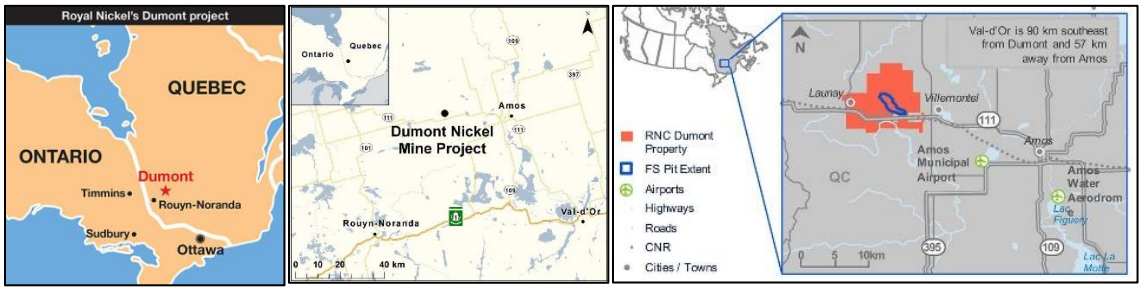


Figure 3.1 Localisation du projet Dumont Nickel dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue, Québec, Canada (RNC, 2013)

3.1.2 Contexte géologique général du gisement

Le gisement Dumont est associé à une importante intrusion ultramafique différenciée appartenant à la suite magmatique de Dumont. Cette intrusion se présente sous la forme d'un filon-couche orienté est-ouest principalement constitué de dunites et de péridotites serpentinisées, localement surmontées par des unités mafiques plus riches en pyroxènes et en plagioclases (Nasrallah et Muinonen, 2016 ; Gras, 2018). Selon les travaux géologiques réalisés sur le gisement, le filon-couche Dumont comprend une zone ultramafique inférieure d'environ 450 m d'épaisseur moyenne ainsi qu'une zone mafique supérieure d'environ 250 m d'épaisseur. Les unités ultramafiques représentent la principale source des résidus miniers étudiés dans le cadre du présent projet. La Figure 3.2 illustre l'organisation générale des principales unités lithologiques du gisement Dumont ainsi que l'origine des résidus ultramafiques étudiés dans le cadre du présent projet.

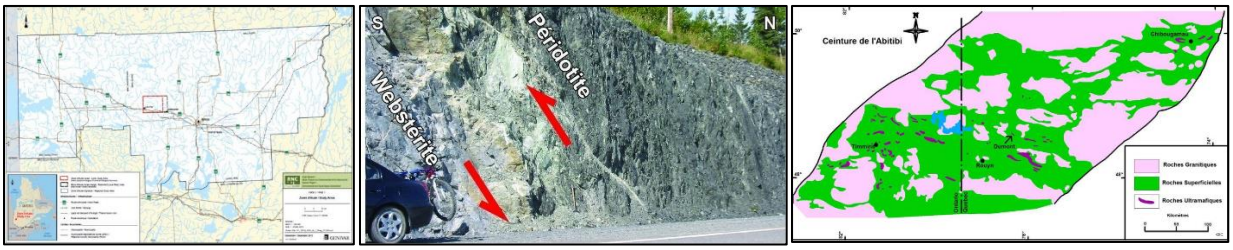


Figure 3.2 Organisation géologique simplifiée du filon-couche ultramafique du gisement Dumont montrant les principales unités lithologiques (adaptée de Nasrallah et Muinonen, 2016 et de Royal Nickel Corporation - RNC, 2013).

3.2 Approche méthodologique générale et programme expérimental

3.2.1 Matériaux

Les résidus miniers utilisés dans cette étude proviennent du projet Dumont Nickel, localisé dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue, au Québec (Canada). Après leur réception, les résidus ont été homogénéisés puis conservés dans des contenants hermétiques (49 chaudières au total) afin de limiter les variations de teneur en eau et les phénomènes d'altération atmosphérique avant les essais expérimentaux. Après chaque ouverture de la chaudière, de l'azote a été injecté pendant environ une minute afin de purger l'atmosphère interne et de minimiser la présence de CO_2. Avant les essais de carbonatation, les matériaux ont fait l'objet d'une préparation comprenant l'homogénéisation et la filtration (Figure 3.3).



Figure 3.3 Conditionnement, préparation et homogénéisation des résidus miniers ultramafiques avant les essais de carbonatation : (a) Chaudières et contenants de stockage des résidus miniers ultramafiques prélevés de l'usine pilote ; (b) échantillons conditionnés dans des contenants hermétiques pour le transport et la conservation ; (c) eau utilisée pour la préparation des mélanges expérimentaux ; (d) malaxage manuel des résidus ultramafiques avant homogénéisation ; (e) résidus miniers à l'état pâteux après ajout d'eau et mélange ; (f) vue rapprochée de la consistance finale de la pâte avant mise en moule et essais de carbonatation.

Afin d'évaluer l'influence de la disponibilité des phases magnésiennes réactives sur les mécanismes de carbonatation, différentes formulations de matériaux enrichis en brucite pure seront également étudiées. Pour cela, une brucite commerciale de haute pureté (95%) provenant de Sigma-Aldrich (USA) sera utilisée. La brucite a été incorporée dans trois matrices distinctes selon plusieurs proportions massiques ciblées. Les matrices considérées pour évaluer l'influence de la nature de la matrice sur les mécanismes de carbonatation sont les résidus miniers ultramafiques, le sable et le Sil-Co-Sil 106®. Les formulations expérimentales seront préparées de manière à obtenir différentes teneurs finales en brucite, soit 10%, 25%, 50% et 75% pour chaque matrice. Un système constitué uniquement de brucite pure (100%) sera également étudié et utilisé comme témoin représentant la réactivité maximale vis-à-vis du CO_2.

Les résidus ultramafiques représentent une matrice géochimiquement réactive contenant naturellement des phases magnésiennes susceptibles de participer aux réactions de carbonatation.

À l'inverse, le sable et le Sil-Co-Sil seront utilisés comme matrices relativement moins réactives afin d'isoler plus spécifiquement l'effet de la brucite sur les mécanismes de carbonatation. Pour chaque formulation étudiée, les mélanges seront préparés en *triplicata* afin d'assurer la reproductibilité des résultats expérimentaux.

3.2.2 Caractérisation initiale des matériaux

3.2.2.1 Caractérisation physique

Les essais de caractérisation physique réalisés comprenaient l'analyse granulométrique, la détermination de la teneur en eau initiale, de la masse volumique, de la densité relative des grains solides ainsi que la mesure de la surface spécifique des matériaux étudiés. Les équipements de caractérisation physique utilisés sont présentés à la Figure 3.4.

(a)  (b)  (c) 

Figure 3.4 Équipements de caractérisation physique utilisés : De gauche à droite (a) granulomètre laser Mastersizer 3000; (b) pycnomètre à hélium; (c) analyseur de surface spécifique

Les propriétés physiques déterminées ont ensuite été utilisées pour interpréter l'influence de la structure poreuse et de l'état hydrique des matériaux sur les mécanismes de carbonatation naturelle et accélérée. Les essais de caractérisation physique ont permis de mettre en évidence les principales propriétés des résidus ultramafiques utilisés dans cette étude.

➲ ***Teneur en eau massique (w) et pourcentage de solides massique ($C_{w\%}$) :*** les mesures ont montré que la teneur en eau massique (w) des résidus miniers variait entre 43,6 et 49,2%; ce qui correspond à des pourcentages de solides variant entre 69,6% et 67,0. Cette faible variabilité indique une bonne homogénéité des échantillons prélevés et confirme que les matériaux étaient représentatifs des conditions de stockage au moment de l'échantillonnage.

➲ ***Densité relative (D_R ou G_s) :*** les essais de densité relative réalisés au pycnomètre à hélium indiquent des valeurs comprises entre 2,49 et 2,81 avec une valeur moyenne de 2,63 pour les résidus miniers de Dumont Nickel. Ces valeurs sont caractéristiques de résidus ultramafiques riches en silicates de magnésium et sont cohérentes avec la composition minéralogique attendue des résidus du projet Dumont. Quant à la brucite pure, sa densité relative moyenne est 2,36.

➲ ***Distribution granulométrique :*** la Figure 3.5 présente les courbes de distribution granulométrique cumulées des différents échantillons de résidus ultramafiques du projet Dumont obtenues par diffraction laser à l'aide du Mastersizer 3000 de Malvern Panalytical. Les courbes très rapprochées traduisent une bonne homogénéité granulométrique entre les échantillons analysés. La distribution montre qu'une faible proportion des particules est inférieure à 10 µm, tandis que la majeure partie des particules se situe entre 20 et 200 µm. L'augmentation rapide des courbes dans cette plage de tailles indique que cette fraction constitue la population granulométrique dominante des résidus.

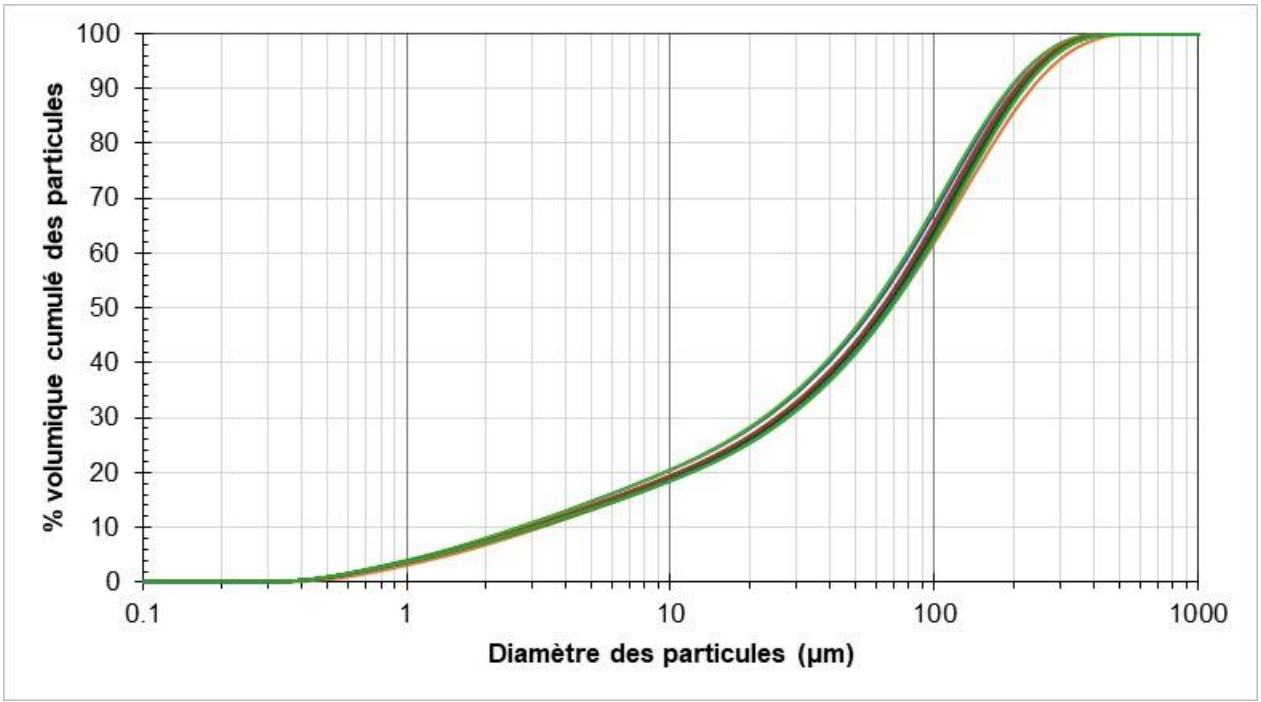


Figure 3.5 Distribution granulométrique cumulée des résidus ultramafiques du projet Dumont déterminée par granulométrie laser Mastersizer 3000

Les valeurs du coefficient d'uniformité (C_U = 29 à 32) et du coefficient de courbure (C_c = 1,2 à 2,5) indiquent une distribution granulométrique relativement étalée, caractéristique d'un matériau contenant une large gamme de tailles de particules. Les valeurs du diamètre effectif (D_{10}),

comprises entre 2,50 et 2,72 µm, mettent en évidence la présence d'une fraction fine, bien que les échantillons correspondent globalement à la fraction grossière des résidus fournis par le partenaire industriel (Figure 3.5).

➲ ***Surface spécifique massique (S_{sm}) :*** les mesures de surface spécifique par la méthode des isothermes Brunauer-Emmett-Teller (BET) révèlent des valeurs comprises entre 5,9 et 11,4 m^2/g, la majorité des échantillons présentant une surface spécifique voisine de 10–11 m^2/g. Cette surface spécifique relativement élevée traduit la présence de particules fines offrant une importante surface de contact avec les solutions et le CO_2, ce qui sera favorable au développement des réactions de carbonatation minérale.

3.2.2.2 Caractérisations chimiques et minéralogiques

Une caractérisation chimique et minéralogique détaillée des matériaux a également été réalisée avant les essais expérimentaux afin de quantifier les éléments chimiques majeurs et mineurs, d'identifier les principales phases minérales présentes et d'évaluer la disponibilité des phases magnésiennes réactives susceptibles de participer aux mécanismes de carbonatation (Figure 3.6).

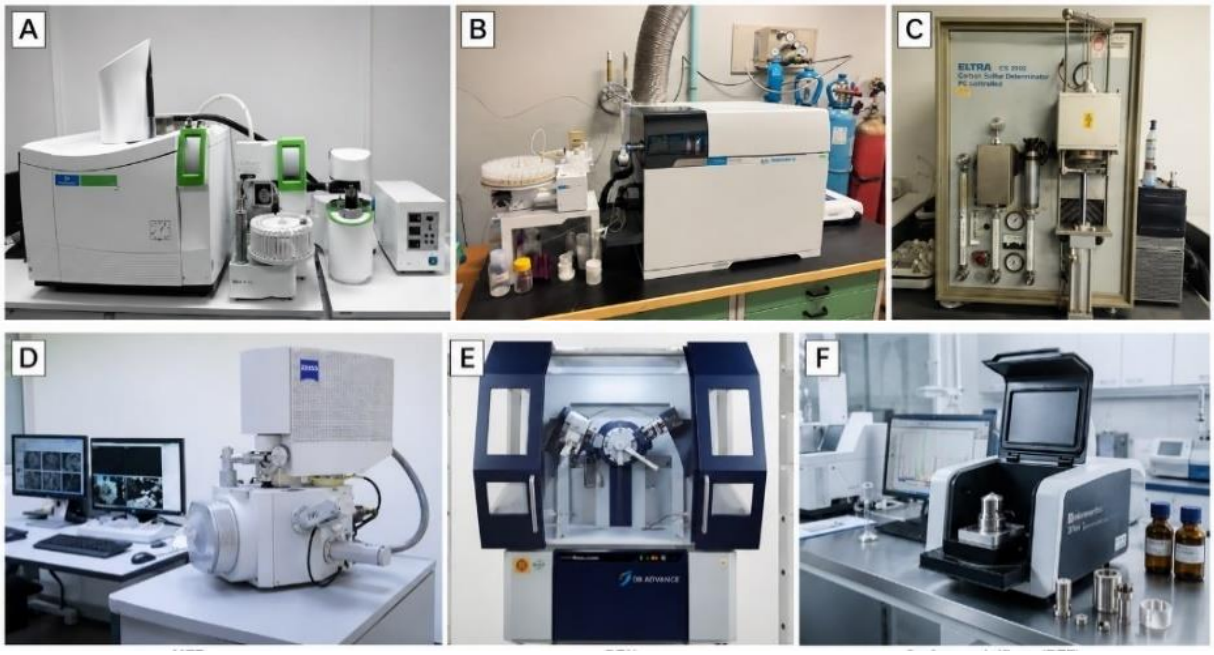


Figure 3.6 Principaux équipements analytiques utilisés dans le cadre de la caractérisation des résidus ultramafiques et des matériaux carbonatés : (A) appareil ICP-MS; (B) spectromètre de fluorescence X (FRX); (C) analyseur soufre/carbone (S/C); (D) microscope électronique à balayage (MEB); (E) diffractomètre à rayons X (DRX); (F) ATD-ATG.

Ces caractérisations chimiques et minéralogiques des résidus ultramafiques du projet Dumont ont été réalisées dans deux laboratoires spécialisés**,** Actlabs et SGS Canada, afin de valider la composition initiale des matériaux avant les essais de carbonatation.

➲ ***Analyses chimiques :*** les analyses chimiques ont été réalisées principalement par fluorescence X (FRX) et par spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS) afin de déterminer la composition élémentaire des matériaux étudiés, ainsi que les analyses soufre/carbone (S/C). Ces analyses ont permis de quantifier les concentrations en éléments majeurs et mineurs, notamment le magnésium (Mg), le silicium (Si), le fer (Fe), le calcium (Ca), l'aluminium (Al) et les autres éléments susceptibles d'influencer les mécanismes géochimiques de carbonatation.

- **FRX**: les résultats des analyses chimiques par fluorescence des rayons X (FRX) confirment le caractère ultramafique des résidus. Les analyses réalisées par Actlabs et SGS présentent une bonne concordance et montrent une composition dominée par des teneurs élevées en MgO **(**≈ 38,6 à 39,0%) et en SiO_2 (≈ 39,8 à 40,1%), en accord avec la prédominance des silicates magnésiens observée par DRX. Les teneurs en Fe_2O_3 **(**≈ 4%**)** et en Al_2O_3 **(**≈ 1,4%**)** demeurent relativement faibles, tandis que la faible teneur en CaO **(**< 1%**)** indique une contribution limitée des phases calciques aux réactions de carbonatation. Cette composition chimique confirme le fort potentiel des résidus ultramafiques comme matériau réactif pour la séquestration minérale du dioxyde de carbone.
- **ICP**: les analyses des éléments traces réalisées par ICP-OES (Actlabs) et ICP-MS (SGS) mettent également en évidence une bonne concordance entre les deux laboratoires. Elles révèlent la présence d'éléments caractéristiques des roches ultramafiques, notamment le magnésium (Mg), le fer (Fe), le nickel (Ni), le chrome (Cr) et le cobalt (Co), accompagnés de faibles concentrations d'autres éléments tels que le manganèse (Mn), le vanadium (V), le zinc (Zn) et le titane (Ti). Cette signature géochimique est représentative des résidus issus du gisement Dumont et confirme la richesse en éléments magnésiens favorables aux réactions de carbonatation.
- **Soufre/carbone (S/C)**: les analyses soufre/carbone (S/C) réalisées avant les essais de carbonatation montrent une faible teneur initiale en carbone total, reflétant la très faible quantité de carbonates naturellement présents dans les résidus. Les analyses réalisées par SGS donnent une teneur moyenne en carbone total comprise entre 0,308 et 0,313%**,** en très

bon accord avec les résultats obtenus par Actlabs (≈ 0,30 ± 0,02%). Une seconde campagne analytique réalisée sur une autre série d'échantillons a conduit à une valeur moyenne d'environ 0,20 ± 0,02%; cette légère différence demeurant compatible avec l'hétérogénéité naturelle du matériau ainsi qu'avec la faible teneur en calcite mise en évidence par DRX. Ces valeurs constituent le niveau de référence (carbone initial) utilisé pour la correction des teneurs en carbone lors du calcul du degré de carbonatation des échantillons traités.

➲ ***Analyses minéralogiques :*** les analyses minéralogiques ont été effectuées à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX). Cette technique a permis d'identifier les principales phases cristallines présentes dans les résidus ultramafiques, notamment les serpentines, la brucite, le talc, la chlorite et le quartz.

- **DRX :** les analyses quantitatives par DRX réalisées par SGS selon la méthode d'affinement de Rietveld confirment cette composition minéralogique tout en fournissant une quantification détaillée des phases cristallines. La DRX montre que les résidus ultramafiques du projet Dumont sont principalement constitués de phases serpentinisées. Les résultats obtenus par Actlabs indiquent que ces phases représentent environ 36 à 40% de la fraction cristalline, accompagnées de faibles proportions de quartz, de plagioclases, de chlorite, d'amphiboles et de magnétite. Une teneur moyenne d'environ 3% de brucite naturelle **e**st également mise en évidence, tandis que la calcite n'est présente qu'en très faible quantité (≈ 0,8%). Les analyses d'Actlabs révèlent par ailleurs qu'environ 50% du matériau est constitué d'une fraction amorphe ou faiblement cristallisée, susceptible de présenter une réactivité chimique plus élevée lors des processus de carbonatation.

Les trois échantillons analysés présentent une excellente reproductibilité et montrent que les serpentines sont dominées par le chrysotile (32,6 à 33,7%**),** l'antigorite **(**26,2 à 27,4%**)** et la lizardite **(**17,7 à 19,3%**),** auxquelles s'ajoutent de faibles proportions de chlorite (3,4 à 3,8%**),** de quartz (2,4 à 3,2%**),** de phlogopite (≈ 3%**),** d'albite (3,3 à 5,0%), de magnétite (1,8 à 1,9%), de diopside, d'actinolite ainsi que des carbonates accessoires tels que la calcite, la dolomite, l'ankérite et la sjögrenite, tous présents en faibles proportions. Les analyses SGS mettent également en évidence une teneur en brucite comprise entre 4,3 et 4,5%**.** Les différences observées entre les résultats des deux laboratoires s'expliquent principalement par les approches analytiques employées. Alors qu'Actlabs estime la fraction amorphe du

matériau, les résultats de SGS sont normalisés uniquement sur les phases cristallines identifiées. Malgré cette différence méthodologique, les deux laboratoires aboutissent à une interprétation cohérente de la composition minéralogique des résidus, caractérisée par une forte prédominance des silicates magnésiens, une faible proportion de carbonates initiaux et la présence d'une quantité mesurable de brucite naturelle.

- **QEMSCAN** (*Quantitative Evaluation of Minerals by SCANning electron microscope*)**:** les observations microstructurales obtenues par QEMSCAN (Figure 3.7) corroborent les résultats des analyses minéralogiques. Elles mettent en évidence une matrice largement dominée par les phases serpentinisées, au sein de laquelle la brucite et les oxydes de fer sont distribués de manière hétérogène. Les images révèlent également la présence d'agrégats riches en serpentines ainsi qu'une dispersion localisée des phases magnésiennes les plus réactives. Cette organisation minéralogique et microstructurale suggère que la réactivité vis-à-vis du CO_2 dépend non seulement de la composition minérale globale, mais également de la répartition spatiale des phases réactives et de leur accessibilité aux fluides, deux facteurs susceptibles d'influencer la cinétique de la carbonatation minérale.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus par Actlabs et SGS présentent une excellente concordance et permettent d'établir avec confiance la composition minéralogique et chimique initiale des résidus ultramafiques du projet Dumont. Cette caractérisation constitue la base de référence utilisée dans ce mémoire pour l'interprétation de l'évolution minéralogique et chimique des matériaux, le calcul du degré de carbonatation (DC), l'évaluation des quantités de CO_2 séquestrées ainsi que l'analyse des performances géotechniques des résidus après carbonatation. Le Tableau 3.1 montre que la serpentine constitue la phase dominante, avec des teneurs comprises entre 65,75 et 67,88%, tandis que la brucite varie de 0,98 à 1,47%. En comparaison, les résultats de DRX indiquent des teneurs en serpentine comprises entre 36,6 et 39,5%, ainsi qu'une teneur en brucite comprise entre 2,8 et 3,2%. La DRX met également en évidence une fraction importante de matière amorphe ou faiblement cristallisée, comprise entre 47,2 et 50,2%. Les écarts observés entre les deux méthodes reflètent leurs principes analytiques et leurs limites propres; les résultats doivent donc être considérés comme complémentaires plutôt que comme une validation directe de leur exactitude.

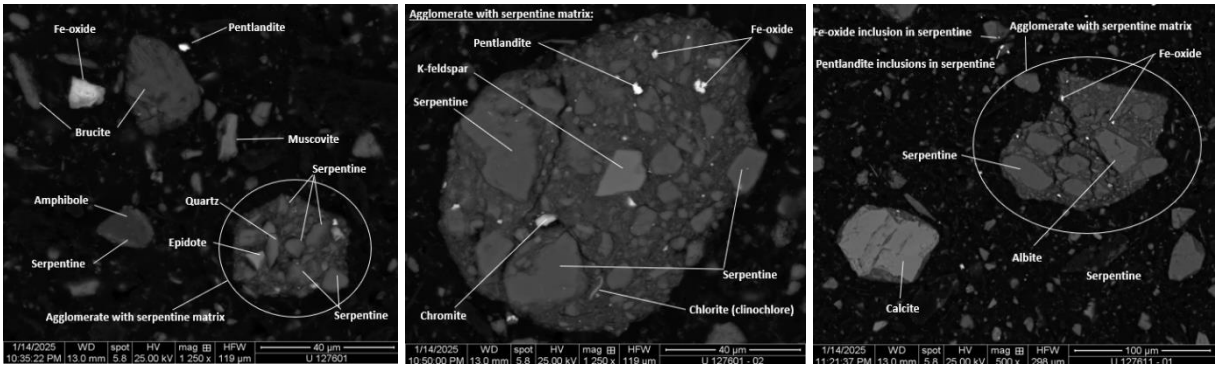


Figure 3.7 Distribution minéralogique et microstructure des résidus ultramafiques obtenues par analyse QEMSCAN

Tableau 3.1 Composition minéralogique des résidus miniers ultramafiques déterminée par QEMSCAN (% massique)

Minérale	Moyenne (%)
Pentlandite	0,24
Arsenopyrite	0,02
Pyrite	0,04
Other Sulphides	0,02
Fe-oxides	1,82
Chromite	0,48
Ti-minerals	0,56
Quartz	5,54
Plagioclase	2,73
K Feldspar	0,28
Biotite	0,63
Muscovite	5,56
Chlorite	2,34
Serpentine	66,88
Talc	0,31
Clays	2,99
Pyroxene	0,74
Amphibole	4,20
Epidote	0,25
Zircon	0,02
Phosphates	0,01
Carbonate	2,94

➲ ***Analyse microstructurale :*** des observations microstructurales ont également été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'évaluer la morphologie des particules, la texture des matériaux, la distribution des phases minérales ainsi que les modifications microstructurales induites par les réactions de carbonatation pour certains échantillons sélectionnés.

➲ ***Analyse thermo-physico-chimique :*** des analyses thermogravimétriques (ATG) ont également été réalisées sur certains échantillons afin d'évaluer les pertes de masse associées à la déshydroxylation des phases hydroxylées, à la décomposition des carbonates ainsi qu'aux différentes transformations thermiques des phases minérales présentes dans les matériaux étudiés.

3.2.2.3 Caractérisation de la brucite commerciale

La brucite utilisée comme matériau d'amendement est un hydroxyde de magnésium commercial, de formule chimique $Mg(OH)_2$, fourni par Sigma-Aldrich avec une pureté nominale de 95%. Elle se présente sous forme de poudre et possède une masse molaire de 58,32 $g \cdot mol^{-1}$. D'un point de vue stœchiométrique, la brucite pure contient 69,1% en masse de MgO, valeur utilisée dans la présente étude pour les calculs du potentiel théorique de fixation du CO_2 associé à l'ajout de brucite aux résidus miniers ultramafiques. La densité relative des grains solides (Gs) de la brucite est d'environ 2,36 (voir Tableau 3.2).

Tableau 3.2 Principales caractéristiques de la brucite commerciale utilisée comme amendement

Propriété	Valeur
Pureté nominale	95%
État physique	Poudre
Masse molaire	58,32 $g \cdot mol^{-1}$
Fraction massique théorique de MgO	69,1%
Densité relative des grains solides, (Gs)	2,36
Distribution granulométrique, D_{10}, D_{50} et D_{90}	Non disponible

3.2.3 Essais de carbonatation passive

Des essais préliminaires de carbonatation passive ont été réalisés afin d'évaluer le comportement initial des matériaux étudiés exposés à l'atmosphère afin d'orienter le développement du protocole expérimental qui sera utilisé lors des principaux essais de carbonatation passive. Ces essais avaient pour but d'évaluer la réactivité initiale des résidus ultramafiques exposés à l'air libre, d'étudier l'influence de l'enrichissement en brucite pure sur l'évolution de la carbonatation passive, d'examiner l'effet de la surface d'exposition sur la fixation atmosphérique du CO_2, ainsi que de

développer une approche expérimentale préliminaire permettant le suivi dans le temps de la teneur en carbone inorganique total des matériaux testés. Les essais ont été réalisés dans les conditions ambiantes du laboratoire à l'aide de petits moules cylindriques en plastique et de plateaux expérimentaux exposés directement à l'atmosphère du laboratoire.

3.2.3.1 Préparation des moules expérimentaux

Les moules cylindriques en plastique ont 10 cm de diamètre et 5 cm de hauteur. Ils ont été remplis jusqu'à une hauteur approximative de 2,5 cm avec les mélanges de résidus ultramafiques dopés à la brucite, selon les différentes formulations étudiées (Figure 3.8). Cette hauteur correspond à un volume de matériau d'environ 196,3 cm³ par moule. La masse de mélange introduite dans chaque moule a été déterminée en fonction de sa composition et de sa masse volumique sèche. Selon les proportions finales visées en brucite, la masse totale de matériaux dans chaque moule variait entre 219 g et 298 g. L'espace libre restant favorisait les échanges gazeux avec l'atmosphère du laboratoire et permettait l'humidification par arrosage régulier du matériau d'essai (Figure 3.8).

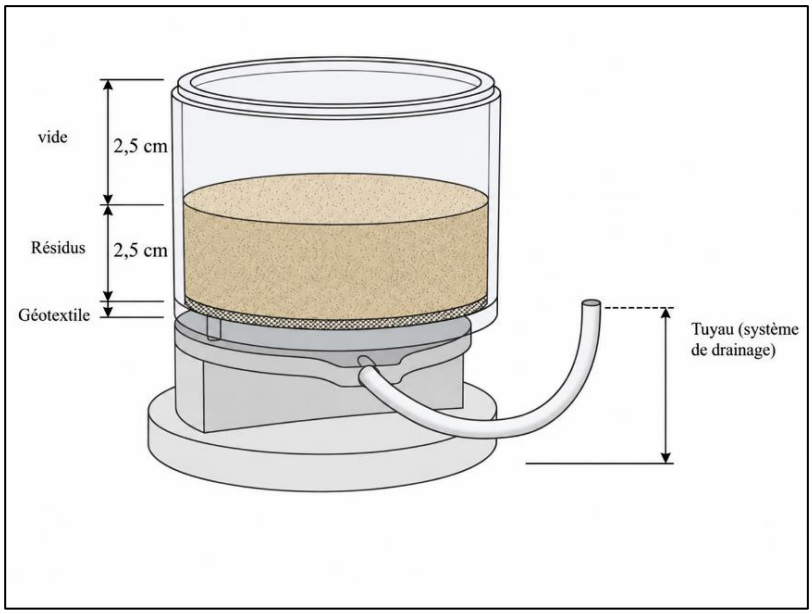


Figure 3.8 Schéma d'un moule d'essai de carbonatation passive avec un système de drainage inférieur

Les matrices testées sont les résidus miniers ultramafiques du projet Dumont Nickel tels que reçus, du sable normal et du Sil-Co-Sil 106®. La teneur initiale en brucite naturelle dans les résidus ultramafiques de Dumont Nickel est en moyenne de 4,5%. Pour chacune des autres matrices, des

formulations avec différentes teneurs finales en brucite ont été préparées, soit 10 %, 25 %, 50 % et 75 %, ainsi qu'un système constitué de brucite pure utilisé comme témoin de réactivité maximale vis-à-vis du CO_2. L'ensemble des matrices a été préparé en *triplicata* afin d'assurer la reproductibilité et la fiabilité des résultats expérimentaux.

Après leur remplissage, les moules expérimentaux ont été exposés aux conditions ambiantes du laboratoire afin de favoriser la carbonatation passive par interaction progressive entre les matériaux réactifs et le CO_2 atmosphérique (Figure 3.9).



Figure 3.9 Moules en plastique utilisés pour les essais de carbonatation passive à l'air libre.

3.2.3.2 Stratégie d'humidification par arrosage et contrôle hydrogéochimique

Une stratégie d'humidification par arrosage séquentiel et de contrôle hydrogéochimique progressif a été appliquée pendant toute la période de carbonatation passive afin de maintenir des conditions favorables aux mécanismes de dissolution des silicates de magnésium, au transport ionique et à la précipitation des carbonates. Cette approche visait à maintenir une humidité suffisante dans les matériaux, à favoriser la dissolution du CO_2 atmosphérique, à permettre le transport des espèces ioniques au sein du milieu poreux, à stimuler la dissolution initiale des phases magnésiennes réactives, puis à rétablir des conditions alcalines favorables à la précipitation des carbonates secondaires. Il ne s'agissait pas de saturer complètement les matériaux, mais plutôt de maintenir les moules d'échantillon dans un état humide non saturé favorable aux réactions géochimiques ainsi qu'à la diffusion du CO_2 atmosphérique à travers les pores des matériaux testés. La quantité

d'eau ajoutée n'a pas été maintenue uniforme pour l'ensemble des formulations, mais a plutôt été ajustée en fonction de la masse des échantillons dans les moules, de l'évolution de l'humidité des matériaux et donc des pertes d'eau observées par évaporation au cours des essais de carbonatation passive. Les moules remplis sont pesés régulièrement afin d'estimer les pertes de masse dues à l'évaporation et de déterminer la quantité d'eau nécessaire pour maintenir les matériaux dans un état humide favorable à la carbonatation (Figure 3.10).

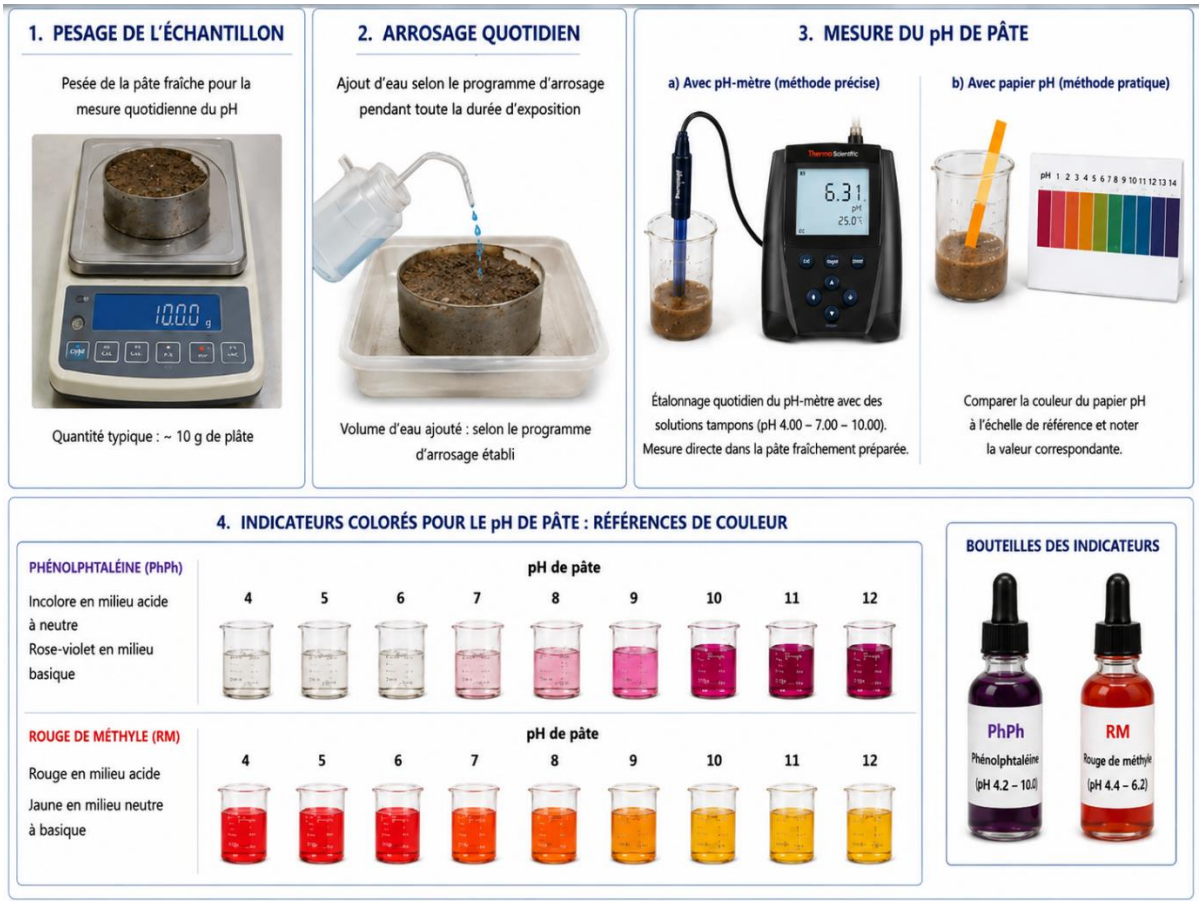


Figure 3.10 Dispositif expérimental, protocole de suivi et méthodologie de mesure du pH de pâte appliqués dans le cadre des essais de carbonatation passive des résidus ultramafiques

Dans une **première phase** expérimentale, les moules ont été arrosés quotidiennement avec une eau de pluie acidifiée présentant un pH d'environ 4,2 comparable à celui du domaine des pluies acides, généralement situé entre 4,2 et 4,4 (U.S. EPA, 2026). L'eau de pluie synthétique a été préparée à partir d'une solution mère acide obtenue en mélangeant 40 mL d'acide sulfurique (H_2SO_4) et 60 mL d'acide nitrique (HNO_3). Après homogénéisation du mélange, quelques gouttes de cette solution mère ont été ajoutées progressivement à de l'eau déionisée, sous agitation et contrôle du

pH, jusqu'à l'obtention d'un pH d'environ 4,2. Cette étape avait pour but de favoriser une activation géochimique modérée des phases magnésiennes réactives, notamment la brucite, afin d'augmenter la disponibilité des ions Mg^{2+} susceptibles de participer aux réactions de carbonatation. Ce pH visé ne cherchait pas à provoquer une dissolution complète des phases magnésiennes, mais plutôt à favoriser une dissolution partielle des phases les plus réactives avant le rétablissement de conditions alcalines favorables à la précipitation des carbonates (Pokrovsky et Schott, 2004 ; Park et Fan, 2004 ; Sanna et al., 2014).

Le pH a été estimé à l'aide d'un papier indicateur universel couvrant la gamme 0–14. Une petite quantité de matériau était prélevée, mélangée à de l'eau distillée dans un petit bécher, puis le papier pH était plongé dans la suspension. La couleur obtenue était ensuite comparée à l'échelle de référence pour estimer le pH. La transition vers la phase suivante a été effectuée lorsque le pH de pâte des matériaux atteignait approximativement une valeur proche de 5 et que l'absence de virage à la phénolphtaléine confirmait la disparition des conditions alcalines initiales. Ce seuil a été retenu afin de maintenir des conditions suffisamment acides pour favoriser la dissolution partielle des phases réactives, tout en évitant une acidification excessive susceptible d'entraîner une dissolution trop importante des minéraux ou de s'éloigner des conditions représentatives d'une exposition passive des résidus.

Après la phase d'activation acide, une **phase intermédiaire** d'arrosage à l'eau déionisée a été appliquée afin de stabiliser progressivement les conditions géochimiques du système et de limiter l'effet résiduel de l'acidité. Cette étape intermédiaire avait également pour but de maintenir l'humidité des matériaux sans introduire d'espèces ioniques additionnelles susceptibles de modifier significativement la chimie du milieu réactionnel.

Dans une **troisième phase** expérimentale, les moules ont été arrosés avec l'eau surnageante récupérée des résidus miniers provenant du projet Dumont Nickel. Cette eau de mine présentait un pH alcalin d'environ 9,2. L'objectif de cette phase était de rétablir progressivement des conditions alcalines favorables à la précipitation des carbonates secondaires après la phase initiale de dissolution des phases magnésiennes réactives. L'évolution du pH des matériaux a été suivie à l'aide de la phénolphtaléine. Le virage rose de cet indicateur coloré, correspondant à un pH supérieur à environ 8,2, a été utilisé comme indicateur qualitatif du retour à des conditions alcalines compatibles avec les mécanismes de précipitation des carbonates.

Une fois les conditions alcalines rétablies, les arrosages ont été poursuivis avec de l'eau déionisée jusqu'à la fin de la période d'exposition expérimentale. Cette phase finale visait à maintenir l'humidité des matériaux tout en limitant l'apport additionnel d'ions susceptibles d'interférer avec l'évolution géochimique naturelle des systèmes étudiés.

3.2.3.3 Suivi de la carbonatation passive

Les moules expérimentaux ont été exposés aux conditions ambiantes du laboratoire pendant une période totale d'environ huit mois (240 jours) afin de favoriser la carbonatation passive par interaction avec le CO_2 atmosphérique. Les conditions environnementales du laboratoire sont demeurées relativement stables durant la période expérimentale. Les moules ont été suivis périodiquement afin d'évaluer l'évolution de la carbonatation en fonction du temps d'exposition par la mesure du pH de la pâte.

Pour chaque mesure, une quantité représentative de matériau (environ 10 g) était prélevée dans le moule et mise en suspension dans de l'eau distillée selon un rapport solide/eau (S/L) de 1:2,5, inspiré de l'approche rapportée par Ramli et al. (2021). Après homogénéisation de la suspension, une bandelette de papier pH était mise en contact avec la phase liquide, puis la coloration obtenue était comparée à l'échelle colorimétrique du fabricant afin d'estimer le pH. Cette procédure a été répétée au cours des différentes étapes d'arrosage afin de suivre l'évolution du pH du matériau.

La phénolphtaléine a été utilisée pour identifier le retour à des conditions alcalines, son virage rose indiquant un pH supérieur à environ 8,2. Le rouge de méthyle a également été utilisé comme indicateur complémentaire afin de suivre l'évolution qualitative du pH dans des domaines plus acides à faiblement acides (Figure 3.11). Les zones de virage des indicateurs colorés utilisés pour le suivi qualitatif du pH sont présentées à l'Annexe B.

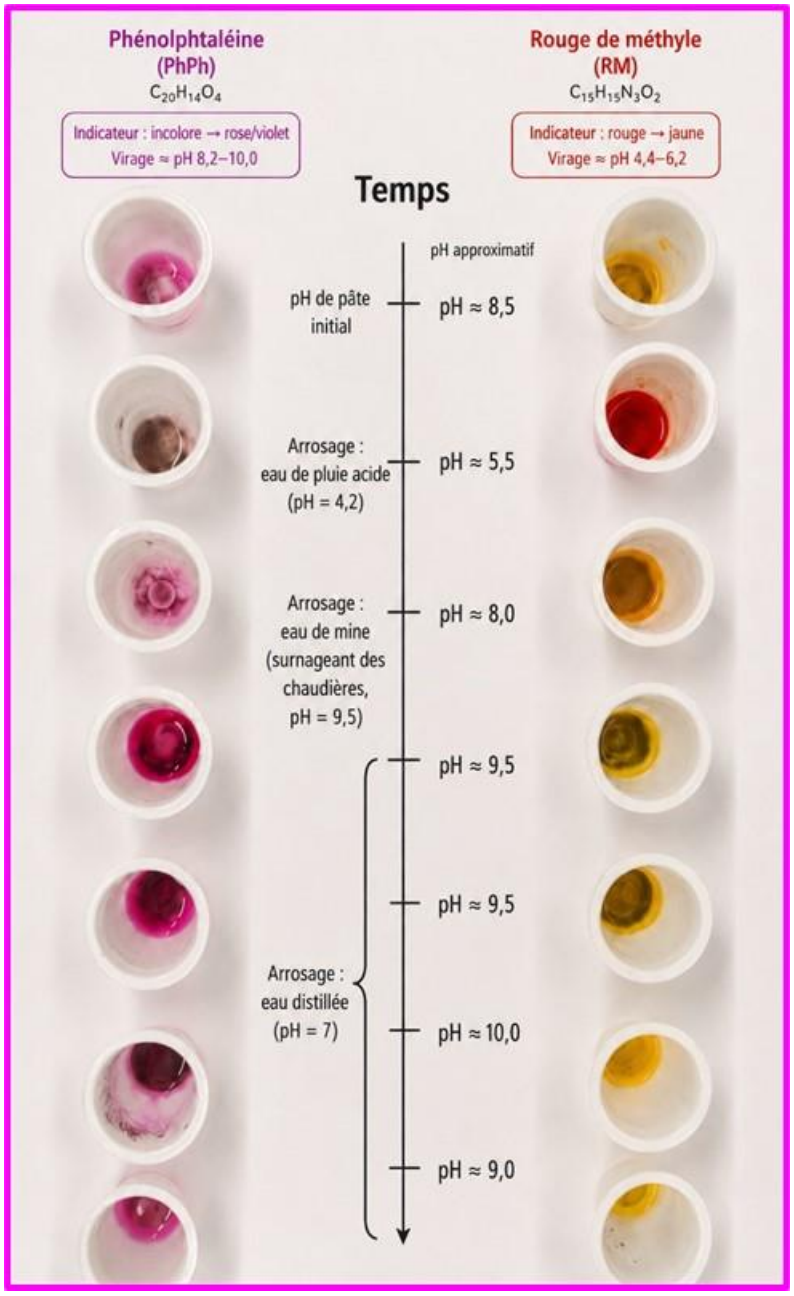


Figure 3.11 Évolution visuelle des résidus ultramafiques durant les essais de carbonatation naturelle et le suivi du pH de pâte par indicateurs colorés.

Des prélèvements d'une masse représentative d'environ 2 g de matériau dans chaque moule ont été réalisés mensuellement sur les échantillons exposés afin de suivre l'évolution de la teneur en carbone inorganique total au cours du temps. Les prélèvements ont été effectués de manière représentative afin de limiter les effets liés à l'hétérogénéité locale des matériaux. Des *triplicatas* ont été utilisés afin d'évaluer la reproductibilité des résultats et de préparer, à la fin de l'exposition, certains échantillons composites représentatifs. Les échantillons composites ont été préparés à

partir des *triplicatas* des formulations sélectionnées, notamment les résidus bruts, les mélanges sable + 3% de brucite et les mélanges Sil-Co-Sil + 3% de brucite. Ces formulations ont été retenues afin de comparer le comportement des résidus ultramafiques naturels, contenant environ 3% de brucite, à celui de matrices siliceuses enrichies avec une teneur équivalente en brucite.

Les échantillons prélevés au cours et à la fin des essais de carbonatation naturelle ont été soumis à différentes analyses afin d'évaluer les transformations chimiques (S/C, XRF, ICP-MS et ICP-OES), minéralogiques (DRX) et thermiques (ATG/ATD) associées à l'exposition atmosphérique. Les analyses soufre/carbone (S/C) ont constitué la méthode principale de suivi de la progression de la carbonatation. Des analyses thermogravimétriques (ATG) et thermo-différentielles (ATD) ont été réalisées sur des échantillons sélectionnés au Centre technologique des résidus industriels (CTRI). Des analyses DRX, XRF et ICP-MS ont également été réalisées dans des laboratoires externes spécialisés (Actlabs, SGS) afin de compléter l'interprétation des transformations minéralogiques et géochimiques.

3.2.4 Essais de carbonatation accélérée (réacteur) par injection de CO_2

3.2.4.1 Objectif des essais de carbonatation accélérée en réacteur

Les essais de carbonatation accélérée en réacteur ont été réalisés afin d'étudier le comportement des résidus miniers du gisement Dumont Nickel à atmosphère contrôlée de CO_2 pur injecté sous pression. L'objectif principal de cette campagne expérimentale était d'évaluer l'effet combiné du degré de saturation et du temps d'exposition au CO_2 pur sur la progression de la carbonatation accélérée dans différentes formulations à base de résidus ultramafiques. Une attention particulière a été portée à la quantification du carbone séquestré, à l'évaluation des variations verticales de la carbonatation ainsi qu'à la relation entre le degré de carbonatation et l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux exposés au CO_2 pur.

Les essais réalisés en réacteur ont également servi de base à une caractérisation géochimique, thermique et minéralogique approfondie des matériaux carbonatés après exposition au CO_2 pur sous pression.

3.2.4.2 Description générale du système expérimental

Les essais de carbonatation accélérée ont été réalisés en parallèle dans le cadre d'un projet de maîtrise (Thiam, 2026) à l'aide d'un dispositif expérimental conçu pour permettre l'injection

répétée de CO_2 pur sous pression dans des éprouvettes mises en place à différents indices de vides et degrés de saturation. Le dispositif expérimental comprend un réacteur pressurisé spécialement conçu pour la carbonatation accélérée, un système d'alimentation en CO_2 pur, un dispositif de régulation de pression ainsi qu'un ensemble de ports permettant l'installation simultanée de 9 éprouvettes destinées aux essais géomécaniques (Figure 3.12). Le CO_2 utilisé provenait d'une bonbonne contenant du CO_2 pur à 100 %. Les injections ont été réalisées sous des pressions pouvant atteindre environ 700 psi afin d'accélérer les mécanismes de dissolution du CO_2 et de précipitation des carbonates dans les éprouvettes testées.

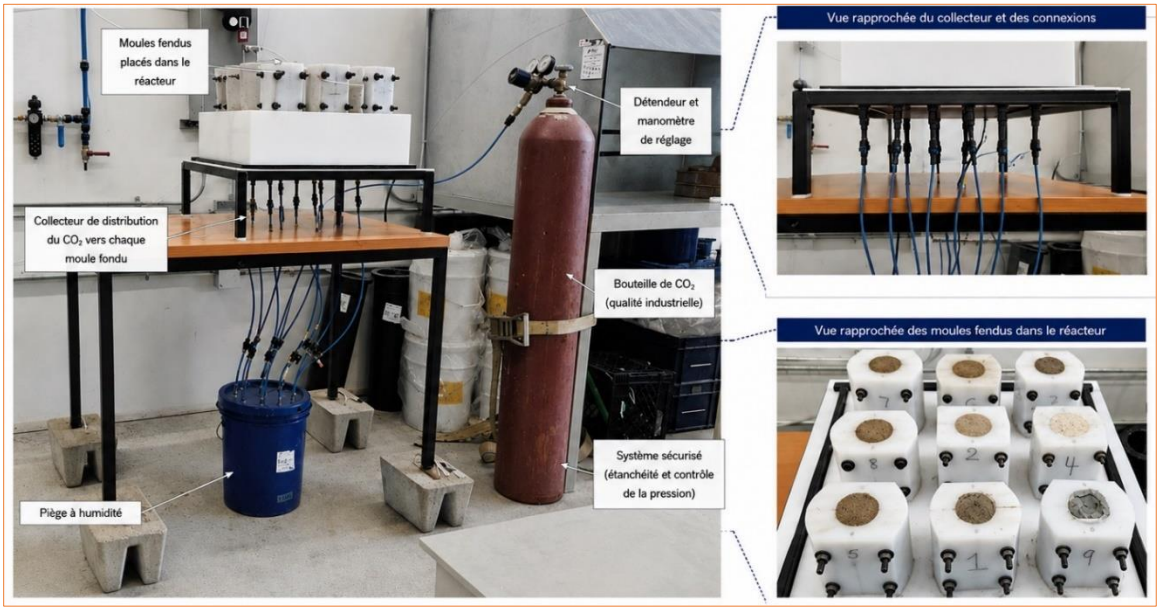


Figure 3.12 Réacteur pressurisé utilisé pour les essais de carbonatation accélérée sous 100% CO_2

Le réacteur expérimental était constitué d'un compartiment comportant neuf ports d'injection et permettant l'installation simultanée de 9 éprouvettes destinées aux essais de compression simple non confinée (UCS) (éprouvettes de 10 cm de hauteur et 5 cm de diamètre) ainsi qu'aux essais de cisaillement direct (éprouvettes de 5 cm de hauteur et 10 cm de diamètre). Les éprouvettes ont été soumises à des injections répétées de CO_2 durant les différentes périodes expérimentales (3, 6, 9 et 18 jours) afin de maintenir un apport en CO_2 réactif dans les matériaux.

Les essais mécaniques de compression simple non confinée et de cisaillement direct ont été réalisés dans le cadre d'un projet de maîtrise réalisé en parallèle (Thiam, 2026). Dans le cadre du présent mémoire, les éprouvettes carbonatées récupérées après les essais mécaniques ont été utilisées pour

la réalisation d'analyses géochimiques, thermiques et minéralogiques visant à caractériser la distribution du carbone séquestré, les profils verticaux de carbonatation ainsi que les transformations minérales associées à la carbonatation accélérée.

3.2.4.3 Campagne expérimentale de carbonatation accélérée par injection de CO_2

Des essais exploratoires initiaux de carbonatation accélérée ont été réalisés afin de valider la méthode de mise en place des résidus et le protocole expérimental, d'évaluer la faisabilité des injections répétées de CO_2 et d'examiner la distribution verticale initiale du carbone dans les éprouvettes carbonatées. À la suite de ces essais exploratoires, une campagne expérimentale de carbonatation accélérée a été réalisée sur des éprouvettes préparées à différents degrés de saturation (S_r), d'indices de vides (e) et de teneurs en eau massiques (w) afin d'évaluer l'influence des conditions hydriques sur les mécanismes de carbonatation accélérée et sur l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux.

Les essais ont été réalisés à l'aide d'injections répétées de CO_2 pur sous pression durant différentes périodes expérimentales de 3, 6, 9 et 18 jours. Trois injections de 3 minutes étaient réalisées chaque jour : le matin, à midi et le soir. Une fois l'injection terminée, le dispositif du réacteur est fermé de manière à y garder du CO_2. Après carbonatation, les éprouvettes destinées à la détermination de la résistance en compression uniaxiale (UCS) ont été démoulées puis soumises aux essais de compression. Les éprouvettes destinées à la détermination de la résistance au cisaillement (τ_p) ainsi que des paramètres intrinsèques (c et ϕ) sont gardées dans leurs moules qui étaient conçus pour être installés directement dans l'appareil de cisaillement direct.

3.2.4.4 Échantillonnage et profils verticaux de carbonatation

Après la carbonatation accélérée et la réalisation des essais mécaniques, des prélèvements ont été effectués à différentes positions dans les éprouvettes afin d'évaluer la distribution verticale du carbone. La Figure 3.13 présente les différentes positions de prélèvement d'échantillons. Pour les éprouvettes UCS, les prélèvements ont été réalisés au sommet (h = 0 cm), au milieu (h = 5 cm) et à la base (h = 10 cm) des éprouvettes. Pour les éprouvettes de cisaillement direct, les prélèvements ont été effectués au sommet (h' = 0 cm), au niveau du plan de cisaillement (h' = 2,5 cm) ainsi qu'à la base (h' = 5 cm) des éprouvettes. Cette approche visait à vérifier l'homogénéité spatiale des

réactions de carbonatation dans les éprouvettes soumises aux injections répétées de CO_2 sous pression.

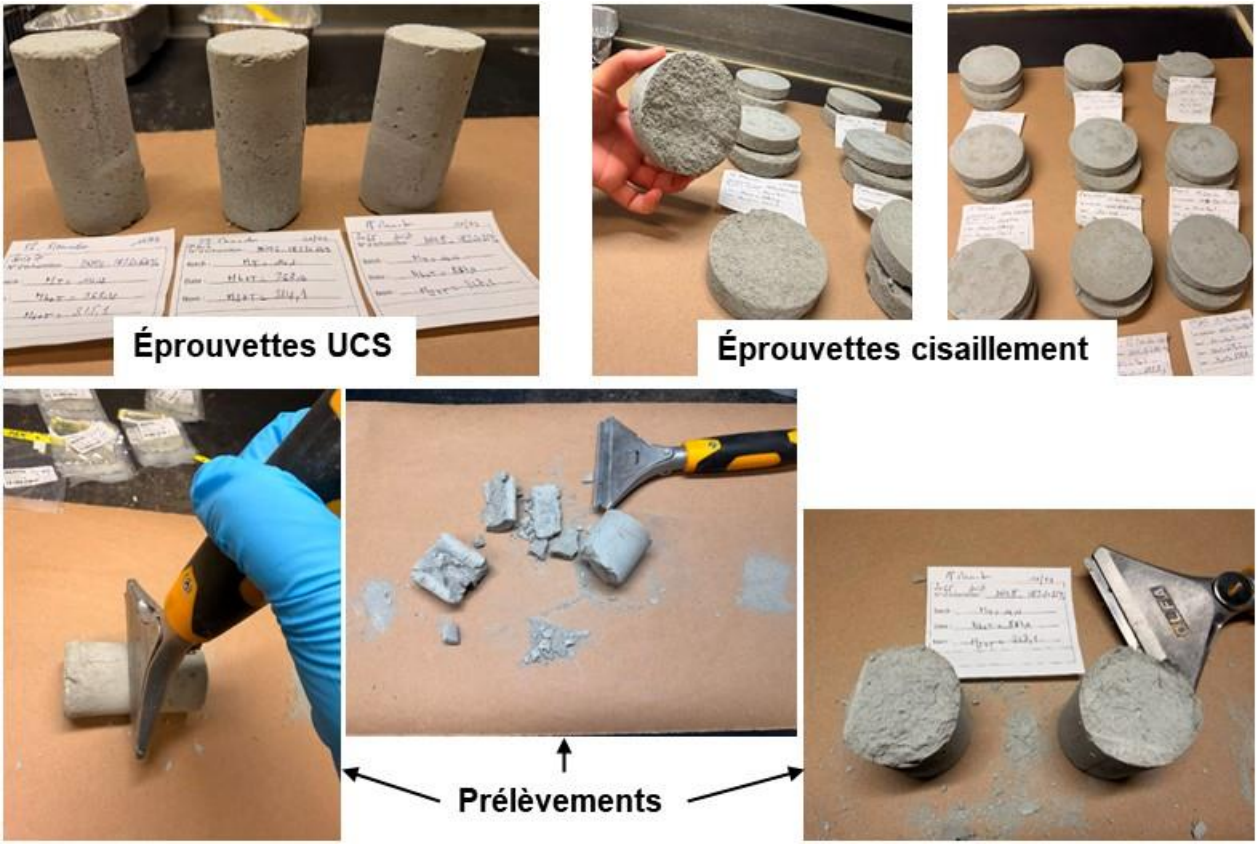


Figure 3.13 Schéma des positions de prélèvement réalisées dans les éprouvettes UCS et de cisaillement direct.

3.2.4.5 Analyses géochimiques, thermiques et minéralogiques

Les échantillons prélevés après chaque période de carbonatation (3, 6, 9 et 18 jours) des éprouvettes carbonatées ont ensuite été utilisés pour des analyses soufre/carbone (S/C) utilisées comme méthode de quantification du carbone et/ou du CO_2 séquestré dans les résidus miniers ultramafiques. Les analyses géochimiques, minéralogiques et thermogravimétriques complémentaires ont ensuite été réalisées uniquement sur certains échantillons représentatifs sélectionnés à la fin de la campagne expérimentale principale.

Pour les éprouvettes UCS, les échantillons sélectionnés correspondaient aux degrés de saturation extrêmes initiaux étudiés dans la campagne principale, soit S_r = 50% et S_r = 88%. Pour chacune de ces conditions hydriques, des échantillons composites représentatifs ont été préparés à partir des *triplicatas* d'éprouvettes carbonatées durant 3, 6 et 9 jours. Pour ce faire, les prélèvements

représentatifs effectués sur les trois éprouvettes correspondant à une même condition expérimentale ont été homogénéisés afin de constituer un échantillon composite représentatif de chaque condition étudiée.

Ainsi, 3 échantillons composites UCS ont été préparés pour les éprouvettes carbonatées à S_r = 50% et 3 autres pour les éprouvettes carbonatées à S_r = 88%. Des essais prolongés de carbonatation sur 18 jours ont également été réalisés sur certaines éprouvettes UCS. Pour cette série expérimentale, 2 échantillons composites supplémentaires ont été préparés à partir des éprouvettes carbonatées à S_r = 50% et S_r = 65%. Au total, 8 échantillons composites représentatifs provenant des essais UCS ont été sélectionnés pour les analyses géochimiques et minéralogiques approfondies.

Pour les éprouvettes de cisaillement direct, la même approche de sélection a été appliquée. Les échantillons retenus correspondaient aux degrés de saturation extrêmes étudiés dans cette série expérimentale, soit S_r = 50% et S_r = 80%. Des échantillons composites représentatifs ont été préparés pour chacune des périodes de carbonatation de 3, 6 et 9 jours. Ainsi, 6 échantillons composites représentatifs provenant des essais de cisaillement direct ont été préparés pour les analyses complémentaires.

Au total, 14 échantillons composites représentatifs issus des essais UCS et des essais de cisaillement direct ont été sélectionnés pour les analyses approfondies. Les analyses réalisées sur ces échantillons comprenaient la diffraction des rayons X (DRX), la FRX, les analyses ICP-MS solides ainsi que certaines analyses géochimiques complémentaires réalisées dans des laboratoires externes spécialisés de SGS. Les analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles (ATG/ATD) ont été réalisées au Centre technologique des résidus industriels (CTRI) sur 6 échantillons représentatifs provenant des essais de cisaillement direct. Les analyses au microscope électronique à balayage (MEB) ont quant à elles été réalisées sur 1 échantillon représentatif sélectionné parmi les éprouvettes de cisaillement direct afin d'observer les transformations microstructurales associées à la carbonatation accélérée.

3.2.5 Carbonatation accélérée à l'autoclave PAAR

3.2.5.1 Objectif des essais de carbonatation accélérée à l'autoclave

Les essais de carbonatation accélérée à l'autoclave ont été réalisés principalement afin de produire, dans un temps réduit, des échantillons fortement carbonatés sous des conditions contrôlées de

température, de pression de CO_2 et de temps de résidence. Cette approche permet d'accélérer considérablement les réactions de carbonatation par rapport à la carbonatation passive et de générer des échantillons représentatifs de différents états d'avancement de la réaction. Les essais ont également permis d'évaluer l'influence de la température, de la pression et du temps de résidence sur le degré de carbonatation, ainsi que de générer les données nécessaires à l'analyse cinétique et à l'estimation de l'énergie d'activation apparente. Deux campagnes expérimentales principales ont été réalisées.

La **première campagne** consistait en une étude préliminaire visant à évaluer l'effet de l'enrichissement en brucite pure sur les mécanismes de carbonatation. Cette série expérimentale comprenait 12 essais réalisés à une pression constante de 200 psi et un temps de résidence fixe de 30 minutes. Quatre formulations ont été étudiées, soit les résidus ultramafiques seuls, des résidus enrichis jusqu'à environ 11% et 25% de brucite, ainsi qu'une formulation contenant environ 97% de brucite. Pour chacune de ces formulations, les essais ont été réalisés à trois températures distinctes, soit 100 °C, 150 °C et 200 °C.

La **deuxième campagne** expérimentale visait principalement l'étude cinétique de la carbonatation minérale sous pression. Les essais ont été réalisés à deux pressions de CO_2, soit 100 psi et 200 psi. Les résidus ultramafiques seuls ont été étudiés à quatre températures distinctes, soit 100 °C, 150 °C, 200 °C et 250 °C, ainsi qu'à quatre temps de résidence, soit 30 minutes, 1 heure, 1 heure 30 et 2 heures, afin d'évaluer l'influence des paramètres thermiques et temporels sur l'évolution du degré de carbonatation et des mécanismes réactionnels.

Des essais complémentaires ont également été réalisés sur la brucite pure afin d'évaluer la réactivité maximale de cette phase magnésienne sous conditions de carbonatation accélérée et de comparer son comportement à celui des résidus ultramafiques seuls. Ces essais ont été réalisés aux mêmes températures que celles appliquées pour les résidus ultramafiques, soit 100 °C, 150 °C, 200 °C et 250 °C, mais avec trois temps de résidence de 30 minutes, 1 heure et 1 heure 30, afin d'analyser l'influence des conditions de haute pression et de haute température sur la cinétique de carbonatation de la brucite pure. L'ensemble des essais réalisés dans l'autoclave a été effectué sur des matériaux humides présentant une teneur en eau initiale d'environ 48 ± 2%, afin de maintenir des conditions favorables à la dissolution du CO_2 et aux mécanismes de carbonatation minérale en milieu humide.

3.2.5.2 Dispositif expérimental de l'autoclave

L'autoclave du Centre technologique des résidus industriels (CTRI) de type PAAR (Micro Bench Top Reactors) a été utilisée pour réaliser des essais sous une atmosphère de CO_2 pur à 100 %, sous des pressions et à des températures élevées (Figure 3.14). Le dispositif expérimental de l'autoclave PAAR permet de soumettre les matériaux à des conditions contrôlées de carbonatation sous atmosphère enrichie en CO_2, avec maintien simultané de la température et de la pression durant toute la durée des essais.

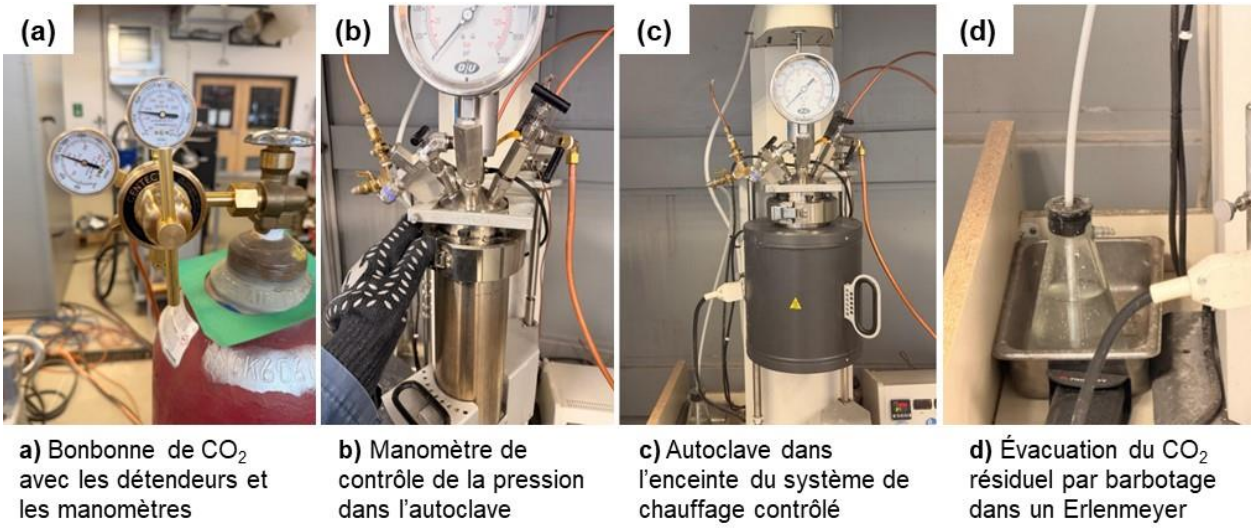


Figure 3.14 Dispositif expérimental des essais de carbonatation accélérée à l'autoclave PAAR

L'autoclave était constitué d'une cuve cylindrique en acier inoxydable résistante à la forte pression, équipée d'une enceinte externe de chauffage, d'un dispositif de contrôle de la température, d'un manomètre permettant le suivi de la pression interne, d'un système d'alimentation en CO_2 à 100%, ainsi que de valves d'entrée et de sortie assurant l'injection du gaz et la dépressurisation contrôlée du système (Figure 3.14). Le système chauffant externe permet d'atteindre les températures expérimentales ciblées comprises entre 100 °C et 250 °C. La température du système était suivie à l'aide d'un thermocouple intégré à l'autoclave. Le dispositif expérimental fonctionnait sous atmosphère contrôlée de CO_2 pur à 100%, avec maintien en continu de la pression durant les essais afin d'assurer une disponibilité constante du CO_2 réactif dans les matériaux testés. L'alimentation de l'autoclave en CO_2 est assurée par une bonbonne de CO_2 pur par un tube en cuivre de type K (alliage C12200) conforme à la norme ASTM B88. Ce type de conduite a été sélectionné en raison

de sa résistance mécanique élevée sous pression ainsi que de sa compatibilité avec les applications utilisant des gaz comprimés. Selon les spécifications du fabricant, le tube présente une pression nominale pouvant atteindre environ 530 psi à 400 °F, ce qui demeure largement supérieur à la pression expérimentale maximale utilisée dans cette étude, qui est de 200 psi.

Phase de l'eau aux températures et pressions de l'autoclave

La présence d'eau joue un rôle essentiel dans les essais de carbonatation accélérée à l'autoclave puisqu'elle assure la dissolution du CO_2, la libération des ions Mg^{2+} à partir des phases magnésiennes et leur transport avant la précipitation des carbonates. Toutefois, l'état physique de l'eau dépend conjointement de la température et de la pression totale du système. La pression de vapeur saturante de l'eau (**P_{sat,H_2O}**) augmente très fortement avec la température.

Selon l'équation d'état IAPWS-95 (International Association for the Properties of Water and Steam), utilisée comme formulation de référence pour décrire les propriétés thermodynamiques de l'eau, la pression de vapeur saturante augmente fortement avec la température. Elle est d'environ 0,101 MPa à 100 °C, 0,476 MPa à 150 °C, 1,555 MPa à 200 °C et 3,976 MPa à 250 °C (Wagner et Pruß, 2002).

Tableau 3.3 Pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température et état attendu de la phase aqueuse sous les pressions expérimentales de 100 à 200 psi (IAPWS)

Température (°C)	P_{sat,H_2O} (bar)	P_{sat,H_2O} (psi)	Interprétation si 100–200 psi correspond à la pression totale
100	1,014	14,7	Eau liquide thermodynamiquement possible
150	4,762	69,1	Eau liquide thermodynamiquement possible
200	15,55	225,5	Vaporisation de l'eau libre favorisée à 100–200 psi
250	39,76	576,7	Eau libre essentiellement sous forme vapeur à 100–200 psi

Cette comparaison montre qu'à 100 et 150 °C, une phase aqueuse liquide peut être maintenue lorsque la pression totale du système est de 100 ou 200 psi. À 200 et 250 °C, la pression de vapeur saturante de l'eau devient respectivement supérieure aux pressions de 100 et 200 psi; une vaporisation importante de l'eau libre est donc attendue si les pressions indiquées correspondent effectivement à la pression totale du réacteur. Une fraction d'eau peut néanmoins demeurer associée aux matériaux sous forme d'eau adsorbée, capillaire ou structurale. Par ailleurs, lorsque les pressions de 100 et 200 psi représentent spécifiquement la pression partielle imposée du CO_2

plutôt que la pression totale du système, la pression totale à l'équilibre doit également tenir compte de la contribution de la vapeur d'eau. La distinction entre pression totale et pression partielle du CO_2 est donc importante pour l'interprétation thermodynamique des essais.

Avant chaque essai, l'autoclave est purgé au CO_2 afin de limiter la présence d'air résiduel dans le réacteur. Après l'introduction des échantillons et la fermeture hermétique de la cuve, la pression expérimentale cible est ajustée à l'aide du régulateur de pression puis maintenue durant toute la durée de l'essai. À la fin de chaque essai, la valve d'alimentation en CO_2 est fermée puis l'autoclave est progressivement dépressurisé à l'aide du système de sortie des gaz. Le gaz évacué transitait à travers un tuyau raccordé à un Erlenmeyer contenant de l'eau afin de visualiser le dégagement du CO_2 par phénomène de barbotage. L'arrêt du barbotage et l'absence de bulles dans l'eau sont utilisés comme indicateurs de dépressurisation complète du système. Cette procédure permet de réduire progressivement la pression dans l'autoclave, de limiter les variations brusques de pression durant la phase de dépressurisation, ainsi que d'assurer la récupération sécuritaire des échantillons après les essais de carbonatation (cf. Figure 3.15).

3.2.5.3 Préparation des échantillons pour les essais de carbonatation à l'autoclave

Des essais préliminaires de carbonatation accélérée ont d'abord été réalisés avant les campagnes expérimentales principales afin de valider le fonctionnement du dispositif expérimental et d'évaluer la faisabilité de la carbonatation minérale sous des conditions contrôlées de température et de pression. Ces essais visaient notamment à vérifier l'intégrité du montage expérimental sous pression, à valider le fonctionnement du système d'alimentation et de purge du CO_2, à observer la réactivité initiale des matériaux sous atmosphère enrichie en dioxyde de carbone, à évaluer l'influence du temps de résidence sur l'évolution de la teneur en carbone, ainsi qu'à orienter le choix des paramètres expérimentaux utilisés lors des principales campagnes de carbonatation.

Les échantillons utilisés pour les essais de carbonatation accélérée à l'autoclave ont été préparés à partir des différentes formulations étudiées dans le cadre du projet (voir section 3.2.5.1). Les échantillons ont ensuite été placés dans de petits moules en aluminium d'environ 2 pouces de diamètre et 1 pouce de hauteur. Chaque moule contenait approximativement 50 g de matériau humide non compacté avant les essais de carbonatation. Ce choix expérimental visait à préserver

une porosité suffisante au sein des échantillons afin de favoriser la diffusion du CO_2 dans les matériaux, les échanges gaz-solide, ainsi que l'accessibilité des phases réactives aux mécanismes de dissolution et de carbonatation minérale. Après préparation, les moules et les échantillons sont suspendus à l'intérieur de l'autoclave à l'aide d'un fil métallique afin de limiter le contact direct des échantillons avec le fond de la cuve.



Figure 3.15 Système de dépressurisation et de barbotage du CO_2 utilisé après les essais de carbonatation

3.2.5.4 Conditions opératoires et programme expérimental

Le programme expérimental de carbonatation accélérée à l'autoclave a été structuré en deux campagnes expérimentales distinctes (voir section 3.2.5.1) afin d'étudier l'influence des principaux paramètres opératoires sur les processus de carbonatation minérale des matériaux riches en magnésium. Les paramètres étudiés comprennent principalement la température, la pression du CO_2, le temps de résidence ainsi que la teneur en brucite des matériaux étudiés, afin d'évaluer

l'influence de ces variables sur les processus de carbonatation et l'évolution du degré de séquestration du carbone.

La première campagne visait principalement à évaluer l'effet de la disponibilité des phases magnésiennes réactives ; à observer l'influence de la température sur la carbonatation ; et à identifier les formulations présentant les comportements réactionnels les plus favorables sous conditions pressurisées. Les détails sont présentés dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.4 Conditions expérimentales de la première campagne de carbonatation accélérée en autoclave.

Formulation	Température (°C)	Pression (psi)	Temps de résidence
Résidus seuls	100; 150; 200	200	30 min
Résidus + 11% brucite	100; 150; 200	200	30 min
Résidus + 25% brucite	100; 150; 200	200	30 min
Formulation ~97% brucite	100; 150; 200	200	30 min

La deuxième campagne expérimentale visait principalement l'étude cinétique de la carbonatation minérale sous pression en fonction de la température et du temps de résidence. En parallèle, des essais complémentaires ont été réalisés sur la brucite pure afin d'évaluer le comportement réactionnel de la phase magnésienne la plus réactive du système étudié (Tableau 3.4).

L'ensemble des essais réalisés dans cette campagne expérimentale visait à générer une base de données expérimentales permettant d'évaluer l'évolution du degré de carbonatation, d'analyser l'effet combiné de la température et de la pression sur les mécanismes réactionnels, d'estimer certains paramètres cinétiques associés à la carbonatation minérale, ainsi que de développer une approche cinétique de type Arrhenius adaptée aux systèmes de carbonatation sous pression.

Tableau 3.5 Conditions expérimentales de la deuxième campagne de carbonatation accélérée en autoclave.

Matériau	Température (°C)	Pression (psi)	Temps de résidence
Résidus ultramafiques bruts	100;150;200;250	100 et 200	30–120 min
Brucite pure	100;150;200;250	100 et 200	30–90 min

3.2.6 Méthodes analytiques et techniques de caractérisation

3.2.6.1 Analyses soufre/carbone (S/C)

Les analyses soufre/carbone (S/C) ont été réalisées afin de quantifier l'évolution de la teneur en carbone des matériaux avant et après les essais de carbonatation. Ces analyses constituaient l'une des principales méthodes de suivi du processus de carbonatation minérale pour servir de base à l'évaluation du degré de carbonatation des matériaux étudiés (voir sous-section 3.2.4.5). Les mesures ont été effectuées sur des échantillons représentatifs prélevés après les différentes campagnes expérimentales de carbonatation naturelle et accélérée. Avant les analyses, les échantillons ont été homogénéisés afin d'assurer la représentativité des mesures et de limiter les effets liés à l'hétérogénéité locale des matériaux carbonatés. Les analyses soufre/carbone (S/C) ont également servi de base au développement de l'approche cinétique présentée dans les sections ultérieures, notamment pour l'analyse de l'effet de la température sur la vitesse apparente de réaction, l'estimation des constantes cinétiques ainsi que l'évaluation de l'énergie d'activation apparente associée aux mécanismes de carbonatation sous pression.

Dans le cadre de cette étude, les données obtenues ont aussi été utilisées conjointement aux analyses thermogravimétriques (section 3.2.6.2) afin d'améliorer l'interprétation des mécanismes réactionnels et des transformations minérales associées à la carbonatation.

3.2.6.2 Analyses thermogravimétriques et thermo-différentielles (ATG/ATD)

Les analyses thermogravimétriques et thermo-différentielles (ATG/ATD) ont été réalisées afin d'évaluer les transformations thermiques associées aux processus de carbonatation des matériaux étudiés et de suivre l'évolution des pertes de masse en fonction de la température.

Ces analyses ATG/ATD sont utilisées comme outil complémentaire aux analyses soufre/carbone afin d'améliorer l'interprétation des mécanismes réactionnels impliqués dans la carbonatation minérale des matériaux riches en magnésium. Les analyses ont été réalisées sur des échantillons sélectionnés avant et après carbonatation afin de comparer l'évolution des comportements thermiques associés : aux phases magnésiennes initiales ; aux produits de carbonatation ; ainsi qu'aux transformations minérales induites par les essais de carbonatation accélérée. Les courbes ATG/ATD obtenues vont permettre d'identifier les principales transformations thermiques des matériaux, de localiser les intervalles de pertes de masse associés aux différentes réactions, de suivre les phénomènes de déshydroxylation et de décarbonatation, d'évaluer l'évolution thermique

des matériaux carbonatés, de soutenir l'interprétation des mécanismes de carbonatation observés expérimentalement et d'estimer le degré de carbonatation des matériaux étudiés.

Dans les matériaux riches en brucite et en phases magnésiennes hydratées, les pertes de masse enregistrées au cours du chauffage sont principalement attribuées à l'élimination de l'eau libre et adsorbée, à la déshydroxylation de la brucite, à la décomposition des carbonates de magnésium hydratés (notamment l'hydromagnésite) ainsi qu'à la décarbonatation des carbonates magnésiens formés au cours des essais de carbonatation. L'analyse conjointe des courbes ATG et ATD permet ainsi d'associer chaque événement thermique aux transformations minéralogiques correspondantes et de suivre l'évolution des produits de carbonatation en fonction des conditions expérimentales.

3.2.6.3 Analyses minéralogiques par diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées sur des échantillons représentatifs sélectionnés avant et après carbonatation afin d'identifier les phases minérales initiales, de suivre les transformations minéralogiques induites par la carbonatation, d'évaluer l'évolution des phases magnésiennes réactives ainsi que de détecter la formation éventuelle de nouvelles phases carbonatées. Les analyses initiales effectuées sur les résidus ultramafiques ont notamment permis d'identifier la présence de serpentines, de brucite, de chlorite, de quartz ainsi que d'autres phases minérales secondaires présentes dans les matériaux étudiés. Après carbonatation, les analyses DRX ont été utilisées afin d'évaluer l'évolution des phases initiales et d'observer l'apparition potentielle de produits de carbonatation associés à la fixation du CO_2 dans les matériaux.

Dans certains cas, la détection des produits de carbonatation par DRX peut toutefois être limitée par la faible cristallinité de certaines phases carbonatées, leur faible proportion dans les matériaux ou encore la superposition des pics de diffraction entre différentes phases minérales présentes dans les résidus ultramafiques. Ainsi, l'interprétation des résultats DRX a été réalisée en complémentarité avec les autres techniques analytiques utilisées dans cette étude afin de renforcer la fiabilité de l'identification des transformations minérales observées après carbonatation.

Selon les rapports analytiques de SGS utilisés dans le cadre de cette étude, la limite de détection de la méthode de DRX quantitative par affinement de Rietveld est comprise entre environ 0,05% massique, cette limite dépendant fortement du degré de cristallinité de la phase considérée. Par conséquent, l'absence d'identification d'une phase dans un diffractogramme ne permet pas de conclure à son absence complète dans l'échantillon. Une phase présente à une teneur inférieure à

la limite de détection, faiblement cristallisée ou présentant des pics superposés à ceux d'autres minéraux peut ne pas être quantifiée par DRX. Dans la présente étude, cette précaution s'applique notamment à l'interprétation de la brucite résiduelle et de l'hydromagnésite nouvellement formée.

3.2.6.4 Analyses chimiques par XRF et ICP

Des analyses chimiques, par fluorescence des rayons X (XRF) et par spectrométrie ICP, ont été réalisées afin de déterminer la composition élémentaire des matériaux étudiés avant et après carbonatation. Les analyses XRF ont permis de quantifier les principaux oxydes présents dans les résidus ultramafiques et les matériaux enrichis en brucite, notamment les teneurs en MgO, SiO_2, Fe_2O_3, CaO et Al_2O_3. Ces analyses ont servi à évaluer la disponibilité des phases magnésiennes réactives impliquées dans les mécanismes de carbonatation minérale. Des analyses ICP ont également été réalisées sur certains échantillons et solutions sélectionnés, notamment l'eau de mine utilisée lors des essais expérimentaux, afin de caractériser la composition élémentaire du milieu réactionnel. L'ensemble des analyses chimiques a été effectué dans un laboratoire externe spécialisé (SGS). Les résultats obtenus ont été interprétés conjointement avec les analyses DRX, ATG/ATD et soufre/carbone afin d'améliorer la compréhension des transformations géochimiques associées aux mécanismes de carbonatation des matériaux étudiés.

3.2.6.5 Analyses microstructurales par microscopie électronique à balayage (MEB-EDS)

Des analyses microstructurales par microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie (MEB-EDS) ont été réalisées sur certains échantillons sélectionnés avant et après carbonatation afin d'observer l'évolution morphologique et microstructurale des matériaux étudiés. Les analyses ont été réalisées sur des échantillons représentatifs sélectionnés à partir des différentes campagnes de carbonatation afin de compléter l'interprétation des transformations géochimiques et minéralogiques observées à l'aide des analyses DRX, ATG/ATD et soufre/carbone. Les observations MEB vont permettre d'examiner : la morphologie des particules ; l'évolution de la texture des matériaux ; la présence éventuelle de précipitations associées aux produits de carbonatation. Les analyses EDS sont utilisées pour obtenir des informations qualitatives sur la composition élémentaire locale des zones observées, notamment pour les éléments majeurs associés aux phases magnésiennes et aux produits carbonatés.

3.2.7 Quantification du CO_2 séquestré en kg CO_2/t de résidus

Cette section décrit la méthode utilisée pour convertir la teneur corrigée en carbone inorganique total (*total inorganic carbone* ou TIC_corr) en masse de CO_2 séquestrée. Cette méthode sera appliquée aux essais de carbonatation accélérée en réacteur afin de déterminer la quantité réelle de CO_2 fixée dans chaque moule, tant pour les éprouvettes destinées aux essais de compression simple (UCS) que pour celles destinées aux essais de cisaillement direct. Cette quantité sera ensuite convertie en capacité de séquestration exprimée en kg de CO_2 par tonne de résidus secs (kg CO_2/t). Cette unité permet de comparer directement la performance de carbonatation des échantillons, indépendamment de la masse réelle utilisée dans chaque essai.

3.2.7.1 Détermination de la masse de carbone fixé

La teneur (%) en carbone total mesurée (TIC) par l'analyse carbone/soufre (S/C) est d'abord corrigée (TIC_corrigé) afin de soustraire le carbone initial déjà présent dans les résidus avant carbonatation (principalement de la calcite – $CaCO_3$). Le TIC_corrigé représente donc uniquement le carbone attribuable à la carbonatation minérale expérimentale. La masse de carbone fixée (m_C) est calculée à partir du TIC_corrigé et de la masse sèche des résidus comme suit :

$$m_C = \frac{TIC_{\text{corrigé}}}{100} \times m_{\text{résidus}} \tag{3.1}$$

Où m_C = la masse de carbone fixée (g), $TIC_{\text{corrigé}}$ = la teneur en carbone inorganique total corrigée (%) et $m_{\text{résidus}}$ = la masse sèche de résidus utilisée dans l'essai (g).

3.2.7.2 Conversion stœchiométrique du carbone fixé en CO_2

Le carbone mesuré correspond uniquement à la masse de carbone contenue dans les carbonates formés. Pour exprimer cette masse sous forme de masse de CO_2 équivalent (m_{CO2}), une conversion stœchiométrique est appliquée à partir du rapport des masses molaires du CO_2 et du carbone (C) :

$$m_{CO_2} = m_C \times \frac{M_{CO_2}}{M_C} = m_C \times \frac{44}{12} \tag{3.2}$$

Le rapport $44/12$ provient des masses molaires suivantes : $M_{CO_2} = 44\ \text{g.mol}^{-1}$ et $M_C = 12\ \text{g.mol}^{-1}$. Ainsi, 1 g de carbone fixé correspond à :

$$1\ \text{g C} \times \frac{44}{12} = 3{,}67\ \text{g CO}_2 \tag{3.3}$$

Autrement dit, chaque gramme de carbone fixé dans les carbonates représente 3,67 g de CO_2 équivalent séquestré.

À partir des équations (3.1) et (3.2), il en découle la formule générale de conversion directe de la teneur massique en carbone corrigée (TIC_corrigé) en kg de CO_2 séquestré par tonne ($m_{résidus}$ = 1000 kg) de résidus secs comme suit :

$$m_{CO_2}\left(\frac{\text{kg}}{\text{t}}\right) = m_{\text{résidus}} \times \frac{TIC_{\text{corrigé}}}{100} \times \frac{44}{12} = \frac{1000kg}{100} \times \frac{44}{12} \times TIC_{\text{corrigé}} \qquad (3.4a)$$

$$m_{CO_2}\left(\frac{\text{kg}}{\text{t}}\right) = 10 \times 3{,}67 \times TIC_{\text{corrigé}} = 36{,}7 \times TIC_{\text{corrigé}}(\%) \qquad (3.4b)$$

Un $TIC_{\text{corrigé}}$ de 1% signifie que 1% de la masse de résidus secs correspond à du carbone fixé ; soit 10 kg de carbone pour 1000 kg de résidus secs. La masse de CO_2 équivalente séquestrée est donc de 10 kg × 3,67 = 36,7 kg CO_2/t de résidus secs.

3.2.7.3 Indicateur mécanique basé sur l'UCS

Afin de relier l'acquisition de résistance à la compression uniaxiale moyenne (UCS_{moy}) à la quantité moyenne de CO_2 séquestrée ($m_{CO2\text{-}moy}$), nous proposons un simple indice d'efficacité relative d'acquisition mécanique par unité de CO_2 séquestré, noté I_{UCS}, qui est calculé comme suit :

$$I_{UCS} = \frac{UCS_{moy}}{m_{CO2-moy}} \qquad (3.5)$$

où I_{UCS} est exprimé en kPa/g CO_2, UCS_{moy} (kPa) représente la résistance moyenne à la compression simple de la série d'essais et $m_{CO2\text{-}moy}$ (g) correspond à la masse moyenne de CO_2 séquestrée. Cet indice permet de comparer les différentes séries d'essais selon leur capacité à générer une résistance mécanique (UCS_{moy}) pour une même quantité de CO_2 minéralisé. Une valeur élevée de I_{UCS} traduit donc une acquisition de résistance plus importante par unité de CO_2 séquestré.

Dans cette étude, la résistance initiale des éprouvettes avant carbonatation ($UCS_{initiale}$) a été considérée comme nulle, de sorte que la résistance mesurée après traitement correspond directement à la résistance acquise par carbonatation.

3.2.7.4 Indicateur mécanique basé sur la cohésion (c)

Dans le même ordre d'idées que pour l'UCS, nous proposons l'indicateur d'efficacité de la cohésion générée par la carbonatation ($I_{c,t}$) comme le ratio entre la cohésion (non corrigée; cf.

Thiam, 2026) et la masse moyenne de CO_2 séquestrée durant le même temps *t* d'injection de CO_2 (soit de 3, 6, 9 ou 18 jours):

$$I_{c,t} = \frac{c_t}{\overline{m}_{CO_2,t}} \tag{3.6}$$

Où $I_{c,t}$ est exprimé en kPa/g CO_2 ; c_t (kPa) = cohésion pour un temps *t* donné ; $\overline{m}_{CO_2,t}$ (g) = masse moyenne de CO_2 séquestrée pendant le temps *t*.

Cet indicateur représente la cohésion mobilisée par gramme de CO_2 séquestré. La valeur moyenne de l'indicateur pour une série est ensuite calculée à partir des trois temps d'injection :

$$\overline{I}_c = \frac{I_{c,3j} + I_{c,6j} + I_{c,9j}}{3} \tag{3.7}$$

3.2.7.5 Indicateur mécanique basé sur l'angle de frottement interne

L'indicateur d'efficacité frictionnelle relatif est défini par le ratio entre l'angle de frottement interne (non corrigé ; cf. Thiam, 2026) et la masse moyenne de CO_2 séquestrée :

$$I_{\varphi,t} = \frac{\phi_t}{\overline{m}_{CO_2,t}} \tag{3.8}$$

avec $I_{\varphi,t}$ est exprimé en °/g CO_2 ; ϕ_t (°) = angle de frottement interne pour un temps *t* donné ; $\overline{m}_{CO_2,t}$ (g) = masse moyenne de CO_2 séquestrée pendant le temps *t*.

Cet indicateur permet de comparer l'évolution de l'angle de frottement interne par unité de CO_2 séquestré. La valeur moyenne associée à chaque série est calculée selon :

$$\overline{I}_\varphi = \frac{I_{\phi,3j} + I_{\phi,6j} + I_{\phi,9j}}{3} \tag{3.9}$$

3.2.8 Évaluation du degré de carbonatation via l'analyse soufre/carbone

Les résultats des analyses soufre/carbone constituent la base de l'ensemble des indicateurs quantitatifs utilisés dans cette étude pour évaluer le degré de carbonatation minérale. Les teneurs en carbone mesurées ont été exploitées pour calculer le carbone fixé, la quantité de CO_2 séquestrée ainsi que le degré de carbonatation global. Les équations présentées ci-après décrivent les différentes étapes de calcul appliquées à l'ensemble des échantillons.

3.2.8.1 Principe général de l'approche

L'évaluation du degré de carbonatation constitue l'un des éléments centraux de la présente étude, puisqu'elle permet de quantifier l'efficacité des réactions de séquestration minérale du CO_2 dans les différents matériaux étudiés sous conditions de carbonatation passive, de carbonatation accélérée en réacteur sous CO_2 pur et de carbonatation accélérée à l'autoclave sous CO_2 pur.

L'approche méthodologique retenue repose sur la quantification expérimentale du carbone fixé dans les matériaux carbonatés, la conversion des teneurs en carbone mesurées après carbonatation en indicateurs quantitatifs de performance : le degré de carbonatation global (DC_global). La démarche est basée sur un bilan stœchiométrique entre le carbone fixé, le CO_2 correspondant et l'équivalent MgO carbonaté.

3.2.8.2 Correction du carbone inorganique initial

La teneur en carbone mesurée après carbonatation ne représente pas nécessairement le carbone fixé pendant l'essai. Une partie du carbone peut déjà être présente dans le matériau initial. Le carbone effectivement fixé durant l'essai TIC_corrigé ou C_corrigé est donc défini par :

$$\mathrm{TIC}_{corrigé} = \mathrm{TIC}_{mesuré} - \mathrm{C0} \qquad (3.10a)$$

Où $TIC_{\text{mesuré}}$ est la teneur en carbone mesurée après carbonatation, et C0 est la teneur initiale en carbone du mélange avant la carbonatation.

a) Matrices Sil-Co-Sil 106 et sable

Pour les matrices Sil-Co-Sil et sable, le carbone initial (C0) est considéré nul, de même que la brucite initiale. Ainsi, la brucite finale correspond directement à la brucite ajoutée dans la matrice.

$$\mathrm{C0} = 0 \qquad (3.10b)$$

$$\mathrm{TIC}_{corrigé} = \mathrm{TIC}_{mesuré} \qquad (3.10c)$$

$$\mathrm{X_bru, ajoutée} = \mathrm{X_bru, final} \qquad (3.10d)$$

b) Résidus ultramafiques Dumont Nickel

Pour les résidus ultramafiques de Dumont Nickel, le carbone initial des résidus seuls (C0) est pris égal à 0,30% à la suite de l'analyse soufre/carbone (S/C). Comme les mélanges sont dopés avec de

la brucite pure, cette valeur doit être corrigée pour tenir compte de la dilution des résidus par la brucite ajoutée. La correction appliquée est :

$$\mathrm{C0} = \mathrm{Y_C0} \times \frac{(1 - \mathrm{X_bru,final})}{(1 - \mathrm{X_bru,ini})} \quad (3.11a)$$

$$\mathrm{Y_C0} = 0{,}30\,\% ; \quad \mathrm{X_bru,ini} = 0{,}03 \quad (3.11b)$$

Où X_bru,final = la fraction massique finale de brucite dans le mélange ; X_bru,ini = la fraction massique de brucite naturellement présente dans les résidus de Dumont Nickel. Par exemple, un mélange final contenant 10% de brucite correspond à 7% de brucite pure ajoutée aux résidus, car 3% de brucite sont déjà présents initialement :

$$\mathrm{X_bru,ajoutée} = \mathrm{X_bru,final} - \mathrm{X_bru,ini} \quad (3.11c)$$

3.2.8.3 Conversion du carbone net en MgO carbonaté

Le carbone net fixé (TIC_corrigé) est converti en équivalent MgO carbonaté qui sera utilisé pour calculer le degré de carbonatation, puisque la capacité de carbonatation des phases magnésiennes est exprimée sur une base de %MgO, comme suit :

$$\%\mathrm{MgO_carbonaté} = \mathrm{TIC}_{corrigé} \times \frac{\mathrm{M_MgO}}{\mathrm{M_C}} = \mathrm{TIC}_{corrigé} \times \frac{40{,}30}{12{,}01} \quad (3.12a)$$

$$\%\mathrm{MgO_carbonaté} = \mathrm{TIC}_{corrigé} \times 3{,}3556 \quad (3.12b)$$

3.2.8.4 Calcul du DC_global

Le degré de carbonatation global des résidus miniers et des mélanges dopés à la brucite pure est défini comme le ratio entre le %MgO carbonaté et le %MgO total disponible dans les échantillons :

$$\mathrm{DC_global}(\%) = 100 \times \frac{\%\mathrm{MgO_carbonaté}}{\%\mathrm{MgO_total}} \quad (3.13)$$

Le %MgO total du mélange disponible est la somme du %MgO de la brucite totale et du %MgO des silicates du mélange :

$$\%\mathrm{MgO}_{\mathrm{total}} = \%\mathrm{MgO}_{\mathrm{brucite}} + \%\mathrm{MgO_silicates} \quad (3.14)$$

Dans les résidus de Dumont Nickel, le %MgO total mesuré par FRX ne provient pas uniquement de la brucite, mais inclut également le MgO des silicates magnésiens, notamment les serpentines

et d'autres phases magnésiennes. Pour éviter le double comptage de la brucite naturelle, le MgO des silicates est isolé en retranchant la contribution de la brucite initiale du MgO total des résidus.

$$\%\mathrm{MgO}_{\mathrm{silicates,résidus}} = \%\mathrm{MgO}_{\mathrm{total,résidus}} - \%\mathrm{MgO}_{\mathrm{brucite,naturelle}} \quad (3.15)$$

Pour un mélange dopé, la fraction de résidus diminue en fonction de la quantité de brucite pure ajoutée. Le MgO des silicates disponible dans le mélange est donc calculé par :

$$\mathrm{MgO}_{\mathrm{silicates}} = (1 - \mathrm{X}_{\mathrm{bru,ajoutée}}) \times \mathrm{MgO}_{\mathrm{silicates,résidus}} \quad (3.16a)$$

$$\mathrm{X}_{\mathrm{bru,ajoutée}} = \mathrm{X}_{\mathrm{bru,finale}} - 0{,}03 \quad (3.16b)$$

$$\mathrm{MgO}_{\mathrm{brucite,naturelle}} = \mathrm{X_bru,ini} \times \frac{M_{MgO}}{M_{Mg(OH)_2}} = \mathrm{X_bru,ini} \times \frac{40{,}304}{58{,}320} \quad (3.17a)$$

$$\%\mathrm{MgO}_{\mathrm{brucite,naturelle}} = \%\mathrm{X_bru,ini} \times 0{,}691 \quad (3.17b)$$

Le degré de carbonatation ainsi calculé constitue une grandeur relative, puisqu'il exprime la proportion de MgO carbonaté par rapport à la quantité totale de MgO disponible dans l'échantillon considéré. Ainsi, une même quantité de MgO carbonaté peut conduire à des valeurs de DC_global différentes selon la teneur initiale en MgO de l'échantillon, notamment en fonction de la proportion de brucite ajoutée. Le DC_global doit donc être interprété comme le taux d'utilisation du potentiel de carbonatation propre à chaque formulation, et non comme une mesure absolue de la quantité de CO_2 séquestrée.

3.2.9 Établissement des courbes d'Arrhenius

3.2.9.1 Données expérimentales de l'autoclave utilisées

Les données de départ correspondent au carbone total mesuré dans le solide sec après carbonatation accélérée à l'autoclave ; les essais sont réalisés à différentes températures et pour plusieurs temps de réaction : 0,5 h, 1 h, 1,5 h et 2 h. La température en kelvin (T_{K}) est calculée à partir de la température en degrés Celsius ($T_{°\mathrm{C}}$) selon l'équation suivante :

$$T_K = T_{°C} + 273{,}15\ K \quad (3.18)$$

Le carbone initial du matériau non carbonaté (C0) est soustrait au carbone total mesuré afin d'isoler uniquement le carbone ajouté (TIC_corrigé) par la carbonatation (voir équation 3.10a). La conversion du TIC_corrigé en %CO_2 séquestré se fait à l'aide de l'équation suivante :

$$\%\mathrm{CO}_{2,seq} = \%TIC_{corrigé} \times \frac{M_{CO_2}}{M_C} = \%TIC_{corrigé} \times \frac{44{,}01}{12{,}01} = 3{,}664 \times \%TIC_{corrigé} \qquad (3.19)$$

3.2.9.2 Construction des courbes carbone et CO_2 séquestré en fonction du temps

Pour chaque température expérimentale, les valeurs de $\%TIC$ et de $\%CO_{2,seq}$ sont représentées en fonction du temps de réaction. Les courbes obtenues permettent de visualiser l'évolution expérimentale du signal de carbonatation et de vérifier si la réaction augmente, se stabilise ou présente un changement de régime avec le temps. Ces courbes sont la première étape avant l'analyse de l'équation d'Arrhenius, car elles permettent de choisir un intervalle cinétique cohérent.

a) Détermination de la constante cinétique apparente

La constante utilisée pour le tracé du diagramme d'Arrhenius est une constante cinétique apparente initiale, notée k_{app}. Elle est calculée comme une vitesse moyenne initiale de séquestration du CO_2 entre le début de l'essai et le premier point expérimental. Dans notre programme expérimental, le temps entre le début et le premier point expérimental est de 30 minutes (0,5 h). Ce qui donne :

$$k_{app} = \frac{\%CO_{2,seq}}{t} = \frac{\%CO_{2,seq}}{0{,}5} \qquad (3.20)$$

Cette équation est équivalente à l'équation (2.10) et l'unité de k_{app} est donc le pourcentage massique de CO_2 séquestré par heure (% CO_2/h). Cette grandeur doit être interprétée comme une vitesse apparente globale. Elle ne correspond pas à une constante élémentaire de réaction, car elle intègre simultanément la dissolution des phases magnésiennes, le transport du CO_2 dissous, la précipitation des carbonates et les effets microstructuraux.

Pour chaque température (T °C), on calcule ensuite le logarithme naturel de la constante apparente ln(k_{app}). Cette transformation est nécessaire pour appliquer la forme linéarisée de la loi d'Arrhenius.

b) Tracé de la courbe d'Arrhenius

En remplaçant k par k_{app} dans l'équation d'Arrhenius (équation 2.7) et dans sa forme linéarisée (équation 2.8), il devient facile de tracer le diagramme d'Arrhenius en considérant :

$$y = \ln(k_{app}) \text{ et } x = \frac{1}{T} \tag{3.21a}$$

On obtient la relation linéaire suivante :

$$y = mx + b \tag{3.21b}$$

avec :

$$m = -\frac{E_a}{R} \quad \text{et} \quad b = \ln(A) \tag{3.21c}$$

c) Estimation de l'énergie d'activation apparente et du facteur pré-exponentiel

À partir de la pente m de la droite d'Arrhenius, l'énergie d'activation apparente est calculée par :

$$E_a = -mR \tag{3.22a}$$

L'énergie obtenue en J/mol est ensuite convertie en kJ/mol :

$$E_a(\text{kJ/mol}) = \frac{E_a(\text{J/mol})}{1000} \tag{3.22b}$$

Le facteur pré-exponentiel ou de fréquence est obtenu à partir de l'ordonnée à l'origine : $A = \exp(b)$.

3.2.10 Développement du modèle cinétique apparent de carbonatation

La forme logarithmique du modèle basé sur la théorie d'Eyring (équation 2.16) est donnée par :

$$\ln(k_{app}) = \ln(A_0) - \frac{E_a}{RT} - \frac{\Delta V^{\ddagger}(P - P_0)}{RT} \tag{3.23}$$

Cette équation montre que la constante cinétique dépend simultanément de la température et de la pression. Lorsque $P = P_0$, le terme de pression s'annule et le modèle revient à la loi d'Arrhenius classique.

En s'appuyant sur les travaux antérieurs, il s'avère que la pression peut affecter soit le facteur pré-exponentiel (A_0), soit l'énergie d'activation (dans le cas de l'équation (2.16)), soit les deux à la fois. De plus, l'équation (2.15) montre que si $\Delta V^{\ddagger} < 0$, il y a accélération sous pression, tandis que si $\Delta V^{\ddagger} > 0$, il y a ralentissement sous pression. Ce modèle a principalement été développé pour des systèmes homogènes, des réactions catalytiques ou des procédés hydrothermaux généraux.

Vu que dans le contexte des essais de carbonatation accélérée à l'autoclave il n'est pas simple de déterminer le volume d'activation ($\Delta V^{\ddagger}$). Par conséquent, nous faisons l'hypothèse que ce volume d'activation et la pression n'affectent pas directement l'énergie d'activation (E_a). Par conséquent, nous faisons l'hypothèse que la pression n'affecte que le facteur pré-exponentiel ou le facteur de fréquence. Il est possible alors de proposer une relation semi-empirique de la forme :

$$k(T,P) = A_0 \left(\frac{P}{P_0}\right)^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{3.24}$$

Où A_0 = facteur pré-exponentiel apparent, n = exposant empirique décrivant la sensibilité apparente de la vitesse de réaction à la pression, P_0 = pression de référence de l'essai, P = pression quelconque. Cette formulation est simple à ajuster expérimentalement, mais elle est moins directement reliée à une grandeur thermodynamique comme le volume d'activation ($\Delta V^{\ddagger}$).

La forme logarithmique du modèle semi-empirique est donnée par les relations suivantes :

$$ln(k[T,P]) = -\frac{E_a}{RT} + nln\left(\frac{P}{P_0}\right) + ln(A_0) \tag{3.25a}$$

$$ln(k[T,P]) - nln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{E_a}{RT} + ln(A_0) \tag{3.25b}$$

Où, y $= ln(k[T,P]) - nln\left(\frac{P}{P_0}\right)$, $x = \frac{1}{T}$, la pente $a = -\frac{E_a}{RT}$ et l'intercept $= ln(A_0)$.

CHAPITRE 4 RÉSULTATS

Ce chapitre présente les principaux résultats obtenus au cours de cette étude sur la carbonatation minérale des résidus ultramafiques du projet Dumont. Les résultats sont successivement présentés pour les essais de carbonatation passive, de carbonatation accélérée par injection de CO_2 en réacteur, puis de carbonatation accélérée à l'autoclave.

Les analyses portent notamment sur l'évolution du carbone fixé, du CO_2 séquestré, du degré de carbonatation global, ainsi que sur les caractérisations minéralogiques, géochimiques et thermiques réalisées afin de valider les mécanismes de carbonatation. Enfin, les relations entre les indicateurs de carbonatation, les propriétés mécaniques et les paramètres cinétiques sont présentées afin de mettre en évidence l'influence des conditions expérimentales sur les performances de séquestration du CO_2.

Les barres d'erreur utilisées sur certaines figures correspondent à l'écart-type des mesures obtenues à partir des essais réalisés en *triplicata* (n = 3).

4.1 Carbonatation passive

4.1.1 Évolution du carbone inorganique et du CO_2 fixés

La section 3.2.3 décrit les essais réalisés afin d'évaluer l'évolution de la fixation du carbone au cours de la carbonatation passive des résidus ultramafiques du projet Dumont naturels (%X_bru, naturelle = 3% de brucite) et dopés en brucite pure. La Figure 4.1 met en évidence une augmentation progressive de la teneur en carbone corrigée (TIC_corrigé) avec le temps de carbonatation pour l'ensemble des formulations étudiées des moules exposés à l'air libre du laboratoire.

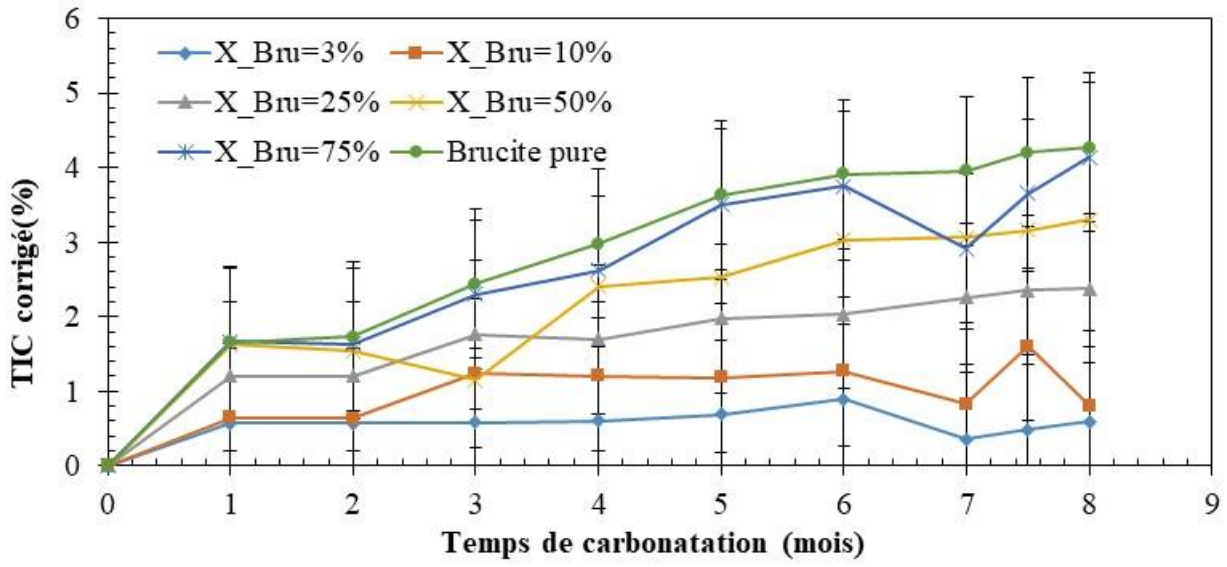


Figure 4.1 Évolution du carbone mesuré et dans les résidus Dumont naturels (3% de brucite) et dopés en brucite pure en fonction du temps de carbonatation

Cette augmentation devient plus prononcée lorsque la teneur en brucite augmente, les formulations contenant 75% de brucite et la brucite pure atteignant les valeurs les plus élevées après huit mois (240 jours) d'exposition à l'air libre. La séparation progressive des courbes met en évidence l'influence de la disponibilité du magnésium réactif sur la capacité de séquestration du carbone, confirmant ainsi le rôle déterminant de la brucite dans le processus de carbonatation passive. Toutefois, les fluctuations observées pour certaines formulations peuvent s'expliquer par le fait de prendre ponctuellement des échantillons pour les analyses soufre/carbone, ou par le fait que la réaction demeure également contrôlée par des phénomènes de transfert, notamment la diffusion du CO_2 atmosphérique et l'accessibilité des surfaces réactives. Les fluctuations ponctuelles observées sur certaines séries traduisent vraisemblablement l'hétérogénéité du matériau ainsi que le caractère progressif de la carbonatation dans les conditions ambiantes étudiées.

Bien que le carbone fixé constitue un indicateur direct de l'avancement de la carbonatation, l'évaluation de la performance environnementale du procédé nécessite également de quantifier la quantité réelle de CO_2 immobilisée dans le matériau. Les résultats correspondants sont présentés à la Figure 4.2.

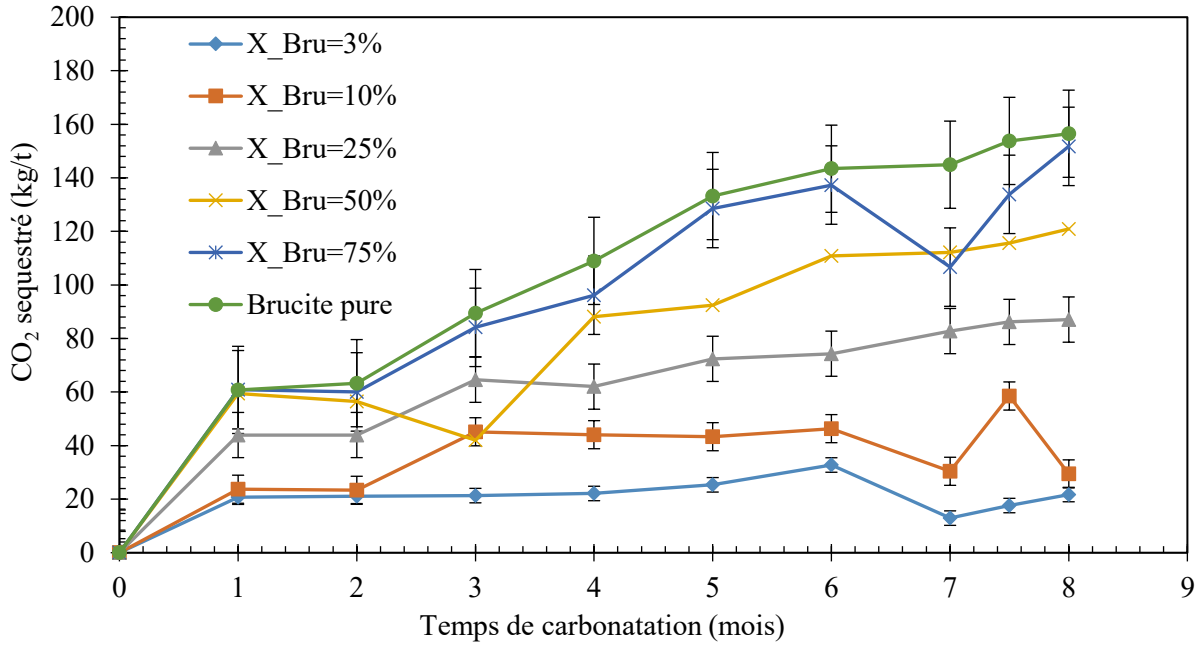


Figure 4.2 Évolution du CO_2 séquestré dans les résidus Dumont naturels (3% de brucite) et dopés en brucite pure en fonction du temps de carbonatation

Les résidus Dumont Nickel bruts étudiés (3% de brucite) séquestrent environ 22 kg de CO_2/t de résidus secs. Les formulations enrichies en brucite affichent les capacités de séquestration les plus élevées, atteignant de 150 à 160 kg CO_2/t après huit mois d'exposition, tandis que les formulations faiblement dopées demeurent nettement moins performantes. Cette différence souligne l'importance de la brucite comme principale source de magnésium rapidement disponible pour la précipitation des carbonates magnésiens. L'écart croissant entre les formulations au cours du temps indique que l'effet du dopage influence non seulement la quantité totale de CO_2 fixée, mais également la cinétique globale de la réaction. Par ailleurs, l'absence d'un plateau clairement défini à la fin de l'essai suggère que le potentiel de carbonatation du système n'est pas entièrement exploité après huit mois de cure.

4.1.2 Calcul du degré de carbonatation global: DC global

La Figure 4.3 met en évidence l'évolution temporelle du degré de carbonatation global (DC_global) des différentes formulations soumises à la carbonatation passive. Le suivi est réalisé sur une période de 8 mois (240 jours) afin d'évaluer la progression de la réaction à long terme dans des conditions ambiantes de laboratoire. Les courbes permettent de comparer l'effet de la teneur en brucite

(%X_bru) sur la capacité des matériaux à fixer le CO_2 et à former des produits carbonatés.

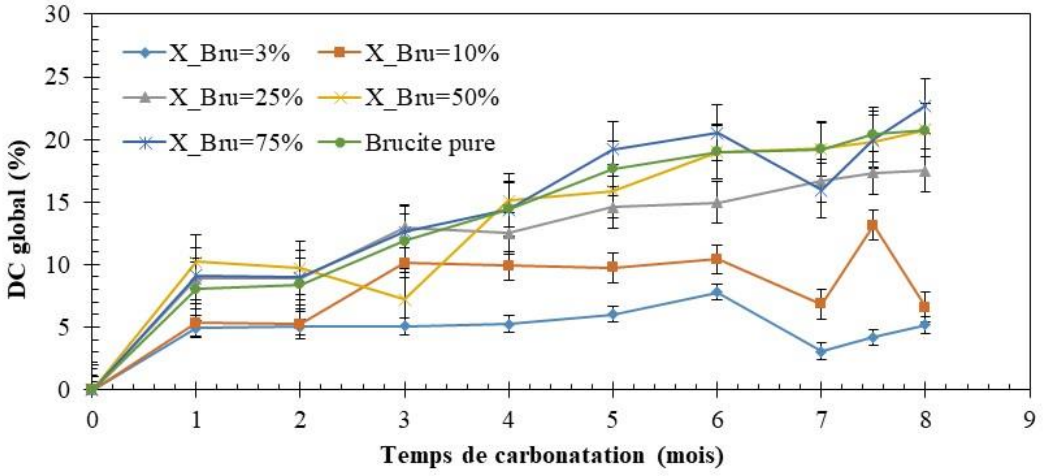


Figure 4.3 Évolution du degré de carbonatation global dans les résidus Dumont

Une augmentation rapide du DC_global est observée dès le premier mois pour toutes les formulations, suivie d'une évolution plus progressive entre 2 et 8 mois (60 et 240 jours). Cette première phase peut être associée à la carbonatation des surfaces les plus accessibles et des phases magnésiennes les plus réactives, principalement la brucite. Par la suite, la cinétique devient plus lente, probablement en raison de la diminution progressive de l'accessibilité des phases réactives, de la formation de produits carbonatés à la surface des grains et des limitations liées aux transferts de CO_2 et d'eau dans la matrice.

Les formulations enrichies en brucite présentent généralement des valeurs de DC_global plus élevées que celles des résidus contenant seulement la brucite native (%X_bru = 3%). La formulation à %X_bru = 75% atteint les valeurs les plus élevées à la fin du suivi, avec un DC_global d'environ 23%. La brucite pure et la formulation à %X_bru = 50% montrent également des degrés de carbonatation élevés, proches de 20 à 21% après 8 mois (240 jours). Ces résultats confirment que l'augmentation de la teneur en brucite améliore le potentiel de carbonatation passive, puisque la brucite constitue une phase magnésienne beaucoup plus réactive que les silicates magnésiens présents dans les résidus ultramafiques.

À l'inverse, la formulation contenant uniquement la brucite native (%X_bru = 3%) présente les valeurs les plus faibles de DC_global, généralement inférieures à 10%. Ce comportement montre que, sans ajout significatif de brucite, la carbonatation passive des résidus demeure limitée. Cette

limitation peut être attribuée à la faible proportion de brucite disponible et à la faible réactivité des phases silicatées dans les conditions ambiantes.

Les formulations intermédiaires (%X_bru = 10%, 25% et 50%) présentent des comportements distincts. La formulation à %X_bru = 25% montre une progression relativement régulière du DC_global, tandis que la formulation à X_bru = 10 % présente une évolution plus irrégulière. Cette variabilité peut être liée à l'hétérogénéité des échantillons, à la distribution non uniforme de l'humidité, à la compaction locale du matériau ou encore à la distribution spatiale des produits carbonatés.

Il est important de noter que l'augmentation de la teneur en brucite ne conduit pas nécessairement à une augmentation strictement proportionnelle du DC_global En effet, le degré de carbonatation global exprime une fraction du potentiel théorique de carbonatation du mélange. Ainsi, une formulation très riche en brucite possède une capacité théorique plus élevée, mais cette capacité n'est pas nécessairement entièrement atteinte dans les conditions passives. Cela explique pourquoi la brucite pure ne présente pas toujours un DC_global nettement supérieur à celui des formulations à 50 ou 75% de brucite.

Les barres d'erreur montrent également une variabilité expérimentale non négligeable, particulièrement pour certaines formulations enrichies en brucite. Cette dispersion traduit probablement l'hétérogénéité des processus de carbonatation passive, qui dépendent fortement de la disponibilité locale de l'eau, de la diffusion du CO_2 atmosphérique, de la porosité du matériau, de l'exposition des surfaces réactives, mais également de la prise ponctuelle d'échantillons.

Les résultats suggèrent donc que les formulations enrichies en brucite, en particulier X_bru = 50% et X_bru = 75%, offrent un compromis favorable entre disponibilité de la phase réactive et progression effective de la carbonatation passive.

Une analyse complémentaire distinguant la contribution de la brucite et celle des phases silicatées à la carbonatation passive est présentée à l'Annexe C.

Afin de mieux distinguer l'effet de la matrice minérale de celui de l'additif magnésien, des essais complémentaires ont été réalisés sur des matrices sableuses et siliceuses dopées avec différentes proportions de brucite pure. Les résultats sont présentés à l'Annexe D

4.1.3 Validation minéralogique et géochimique (DRX, XRF et ICP-MS)

Les diffractogrammes DRX détaillés des échantillons soumis à la carbonatation passive sont présentés à l'AnnexeE. Ces résultats complètent l'interprétation minéralogique en permettant d'identifier les phases carbonatées présentes après exposition atmosphérique. Dans les résidus Dumont, l'identification de l'hydromagnésite, de la calcite et de la kutnohorite confirme la présence de phases carbonatées au sein du matériau. La détection de l'hydromagnésite est particulièrement pertinente dans le cadre de cette étude, puisqu'elle met en évidence la formation d'un carbonate de magnésium secondaire. À l'inverse, les matrices sableuses et siliceuses demeurent largement dominées par des phases minérales peu réactives, tandis que les phases carbonatées y sont absentes ou présentes à de faibles teneurs. Ces observations sont cohérentes avec les résultats géochimiques et soulignent le rôle de la disponibilité du magnésium réactif dans le contrôle de la fixation du carbone sous les conditions de carbonatation passive étudiées.

Les principales phases minérales identifiées dans les trois formulations soumises à la carbonatation passive sont présentées dans le Tableau 4.1. Afin de faciliter la lecture et la comparaison entre les échantillons, chaque phase détectée est associée à sa teneur massique déterminée par affinement de Rietveld.

Tableau 4.1 Composition minéralogique quantitative des échantillons soumis à la carbonatation passive déterminée par DRX-Rietveld

Échantillons	Hydromagnésite (%)	Brucite (%)	Calcite (%)	Autres carbonates
Résidus Dumont Nickel, carbonatation passive	1,6	0,4	2,4	Kutnohorite : 0,6%
Sable + 3% de brucite, carbonatation passive	—	1,0	—	Ankérite : 0,9%
Sil-Co-Sil + 3% de brucite, carbonatation passive	—	—	—	—

Les résultats montrent que l'échantillon de résidus Dumont Nickel présente la plus grande diversité de phases carbonatées, avec notamment 1,6% d'hydromagnésite, 2,4% de calcite et 0,6% de kutnohorite. Dans le mélange sable–brucite, seule l'ankérite est détectée à hauteur de 0,9%, tandis qu'aucune phase carbonatée quantifiable n'est observée par DRX dans le mélange Sil-Co-Sil–brucite. En complément de la caractérisation minéralogique, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées afin d'évaluer la distribution du carbone fixé dans les différents intervalles de

décomposition thermique et de mieux distinguer les contributions potentielles des différentes phases carbonatées (Annexe F). Les résultats détaillés du calcul du degré de carbonatation à partir des différents intervalles de perte de masse ATG sont présentés à l'Annexe G.

4.1.4 Observation MEB-EDS : interprétation microstructurale

Afin d'examiner les modifications microstructurales associées à la carbonatation passive, deux échantillons représentatifs de résidus ultramafiques après huit mois d'exposition à l'air libre ont été analysés par microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie EDS (MEB-EDS). Cette analyse vise à observer la morphologie et l'état de surface des particules, ainsi qu'à identifier les principaux éléments chimiques présents dans les zones analysées.

4.1.4.1 Échantillon #1

Les observations réalisées au microscope électronique à balayage (MEB) après huit mois de carbonatation passive montrent une microstructure hétérogène constituée de particules de tailles variables, principalement anguleuses à sub-anguleuses, présentant des surfaces irrégulières et localement recouvertes de particules fines. Des vides intergranulaires demeurent visibles, sans mise en évidence d'une matrice cimentaire continue à l'échelle observée (Figure 4.4).

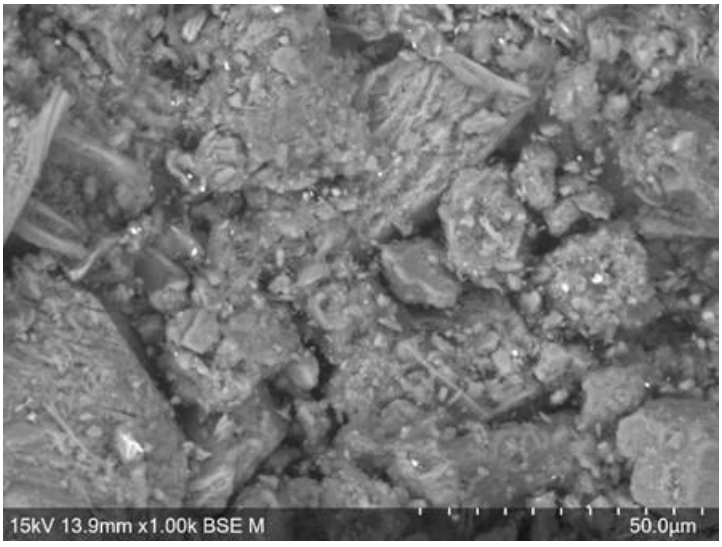


Figure 4.4 Micrographie MEB de l'échantillon #1 de résidus ultramafiques après huit mois de carbonatation passive

Les cartographies EDS montrent une distribution étendue de l'oxygène et du magnésium tandis que le silicium présente une répartition également importante mais hétérogène, compatible avec la

présence de phases silicatées magnésiennes. Le carbone apparaît de manière plus localisée et discontinue (Figure 4.5).

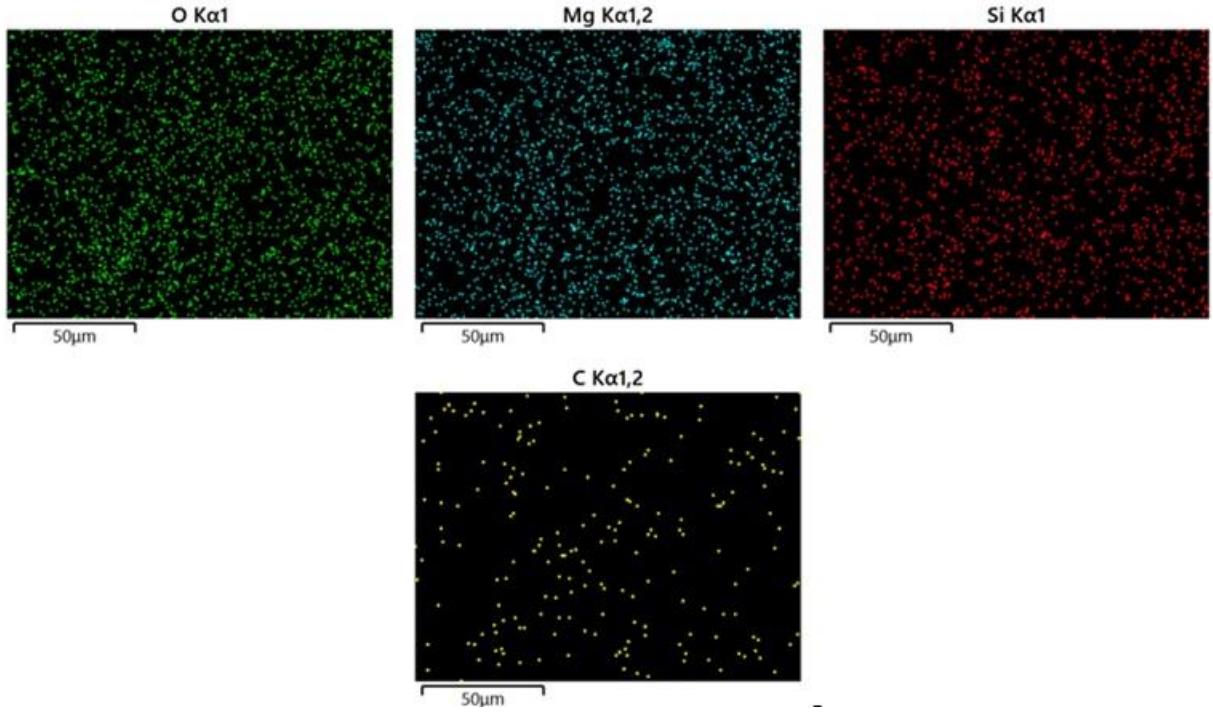


Figure 4.5 Cartographies élémentaires EDS de l'oxygène, du magnésium, du silicium et du carbone dans l'échantillon #1 après huit mois de carbonatation passive

La superposition des cartographies élémentaires met en évidence la coexistence spatiale de Mg, O, Si et, localement, de C. Cette association peut être compatible avec la présence locale de produits carbonatés magnésiens, dont l'identification précise doit toutefois être confirmée par les analyses minéralogiques complémentaires (Figure 4.6).

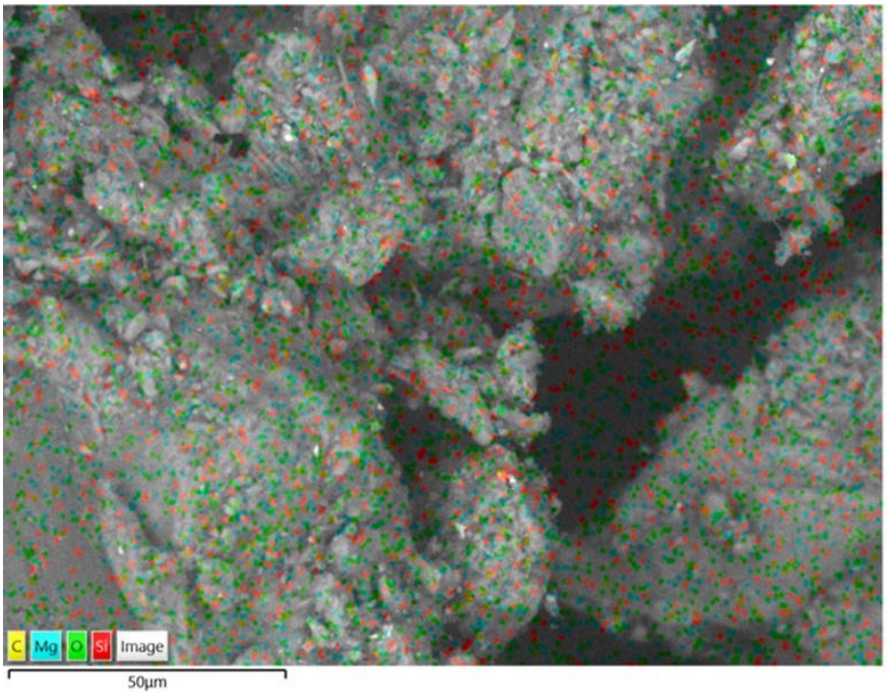


Figure 4.6 Superposition des cartographies élémentaires EDS de l'échantillon #1 après huit mois de carbonatation passive

4.1.4.2 Échantillon #2

Le deuxième échantillon soumis à huit mois de carbonatation passive a été observé au MEB à différents grossissements afin d'examiner la morphologie des particules et les modifications de leur état de surface. La micrographie à ×600 met en évidence une microstructure hétérogène composée de particules de tailles variables, aux surfaces irrégulières et localement recouvertes de particules fines. Des vides intergranulaires restent visibles, indiquant l'absence d'une matrice cimentaire continue à l'échelle observée (Figure 4.7).

Un grossissement plus élevé a ensuite été utilisé afin de mieux examiner la morphologie des particules fines et les modifications locales de leur surface.

À ×4000, la microstructure apparaît constituée d'agglomérats de particules fines présentant des surfaces fortement irrégulières, avec localement des morphologies fines et allongées. Ces observations traduisent une hétérogénéité importante de l'état de surface des grains, sans toutefois permettre d'attribuer directement ces morphologies à une phase minérale particulière (Figure 4.8).

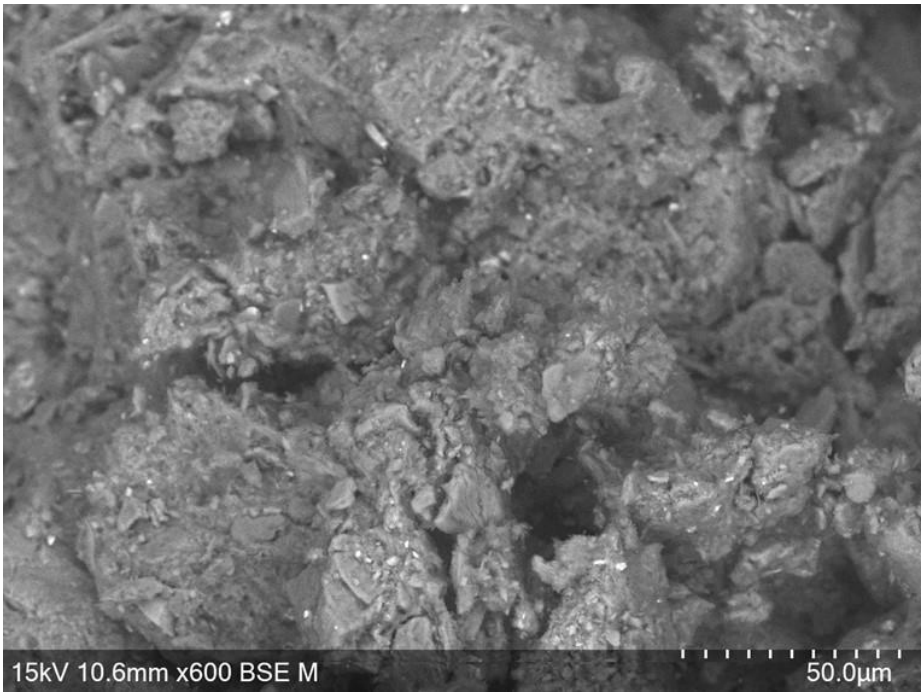


Figure 4.7 Micrographie MEB de l'échantillon #2 de résidus ultramafiques après huit mois de carbonatation passive, observée à un grossissement de ×600

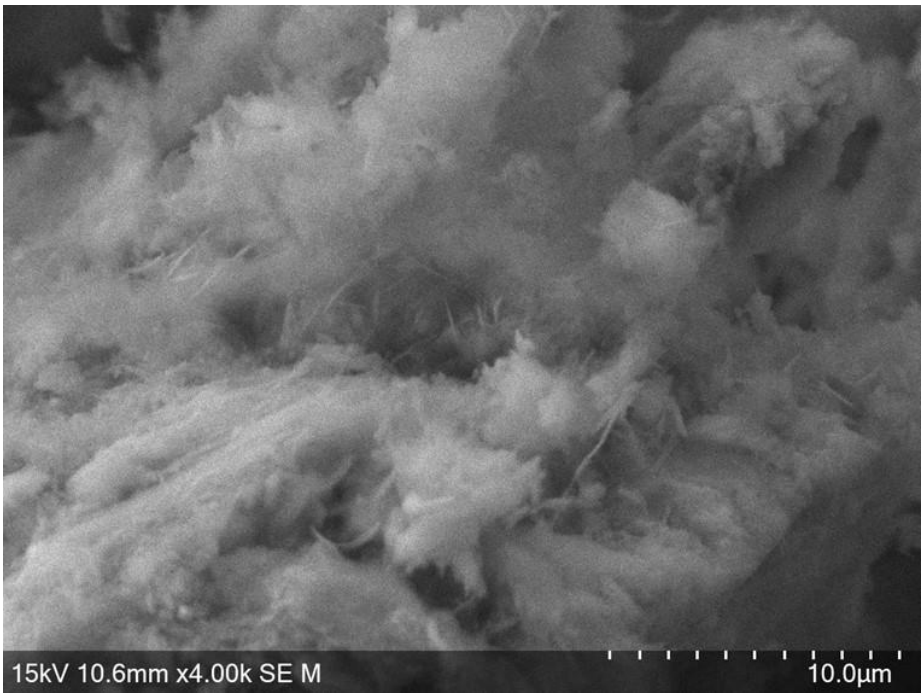


Figure 4.8 Observation à fort grossissement de la microstructure de l'échantillon #2 après huit mois de carbonatation passive (×4000)

Afin de compléter l'analyse morphologique, des analyses EDS ponctuelles ont été réalisées sur différentes zones de l'échantillon. La Figure 4.9 présente le spectre d'une zone caractérisée par la présence simultanée de C, O et Mg.

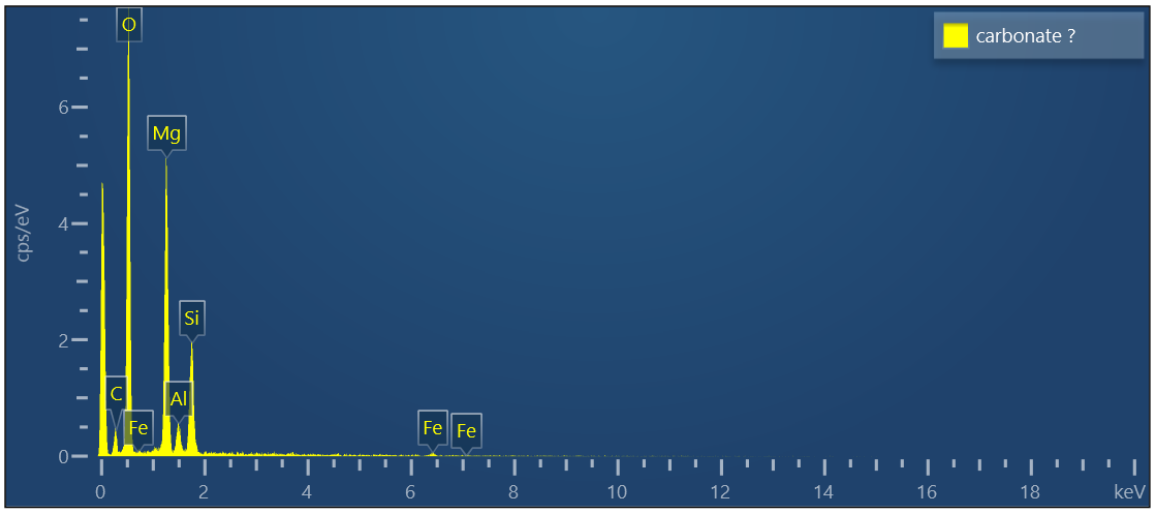


Figure 4.9 Spectre EDS représentatif d'une zone contenant simultanément C, O et Mg dans l'échantillon 2 après huit mois de carbonatation passive.

Tableau 4.2 Composition élémentaire EDS de la zone sélectionnée dans l'échantillon #2 après huit mois de carbonatation passive

Élément	Teneur massique (%)	Incertitude (%)
C	15,89	1,23
O	56,02	0,94
Mg	17,65	0,40
Al	1,92	0,16
Si	7,32	0,24
Fe	1,19	0,22

L'analyse EDS de la zone sélectionnée met en évidence une forte présence d'oxygène et de magnésium, associée à la détection de carbone et à une teneur plus faible en silicium. La coexistence de Mg, O et C suggère une zone localement affectée par la carbonatation et compatible avec la formation de produits carbonatés magnésiens. Les différences observées entre les différents points analysés montrent toutefois que cette transformation reste hétérogène à l'échelle de l'échantillon.

4.2 Carbonatation accélérée par injection de CO_2 à travers les éprouvettes UCS

Les essais de carbonatation passive ont permis d'évaluer le potentiel de séquestration du CO_2 dans des conditions proches de l'environnement naturel. Toutefois, les cinétiques observées demeurent relativement lentes et nécessitent plusieurs mois pour atteindre des niveaux significatifs de carbonatation. Afin d'accélérer la réaction et d'évaluer l'influence d'une pression partielle élevée de CO_2, des essais de carbonatation accélérée ont été réalisés sous réacteur (la pression d'injection de CO_2 était égale à 700 psi) sur des éprouvettes destinées aux essais de compression simple (UCS) (voir section 3.2.4).

4.2.1 Profils verticaux de carbone fixé des éprouvettes carbonatées UCS

La performance globale de la carbonatation accélérée dépend non seulement de la quantité totale de carbone fixé, mais également de sa répartition spatiale à l'intérieur des éprouvettes. Afin d'évaluer l'homogénéité du traitement sous pression de CO_2, des profils verticaux de carbone fixé ont été établis pour les différentes conditions de saturation telles que décrites à la section 3.2.4.3. La Figure 4.10 présente les profils verticaux du carbone fixé dans les éprouvettes UCS selon le degré de saturation (S_r) décroissant pour des durées de carbonatation de 3, 6 et 9 jours.

Ces profils verticaux (Figure 4.10) montrent que la carbonatation sous réacteur n'est pas uniformément répartie dans les éprouvettes UCS. Des variations de teneur en carbone sont observées entre le haut, le milieu et le bas des échantillons, indiquant potentiellement l'existence de gradients locaux de transport du CO_2 et de distribution de l'humidité. Ceci est dû au fait que les deux extrémités des éprouvettes sont en contact direct avec le CO_2, et particulièrement le haut des échantillons. Les éprouvettes présentant des degrés de saturation intermédiaires, notamment de S_r = 65% à S_r = 75%, montrent généralement une carbonatation plus homogène et plus intense, traduisant un équilibre favorable entre diffusion gazeuse et disponibilité de l'eau nécessaire aux réactions de dissolution-précipitation. À l'inverse, les saturations les plus élevées (S_r = 80% et 88%) semblent limiter la pénétration du CO_2 dans certaines zones de l'échantillon en raison d'une occupation plus importante de l'espace poreux par la phase liquide. Ces résultats confirment que l'efficacité de la carbonatation accélérée sous pression dépend autant des conditions hydriques que de la pression appliquée.

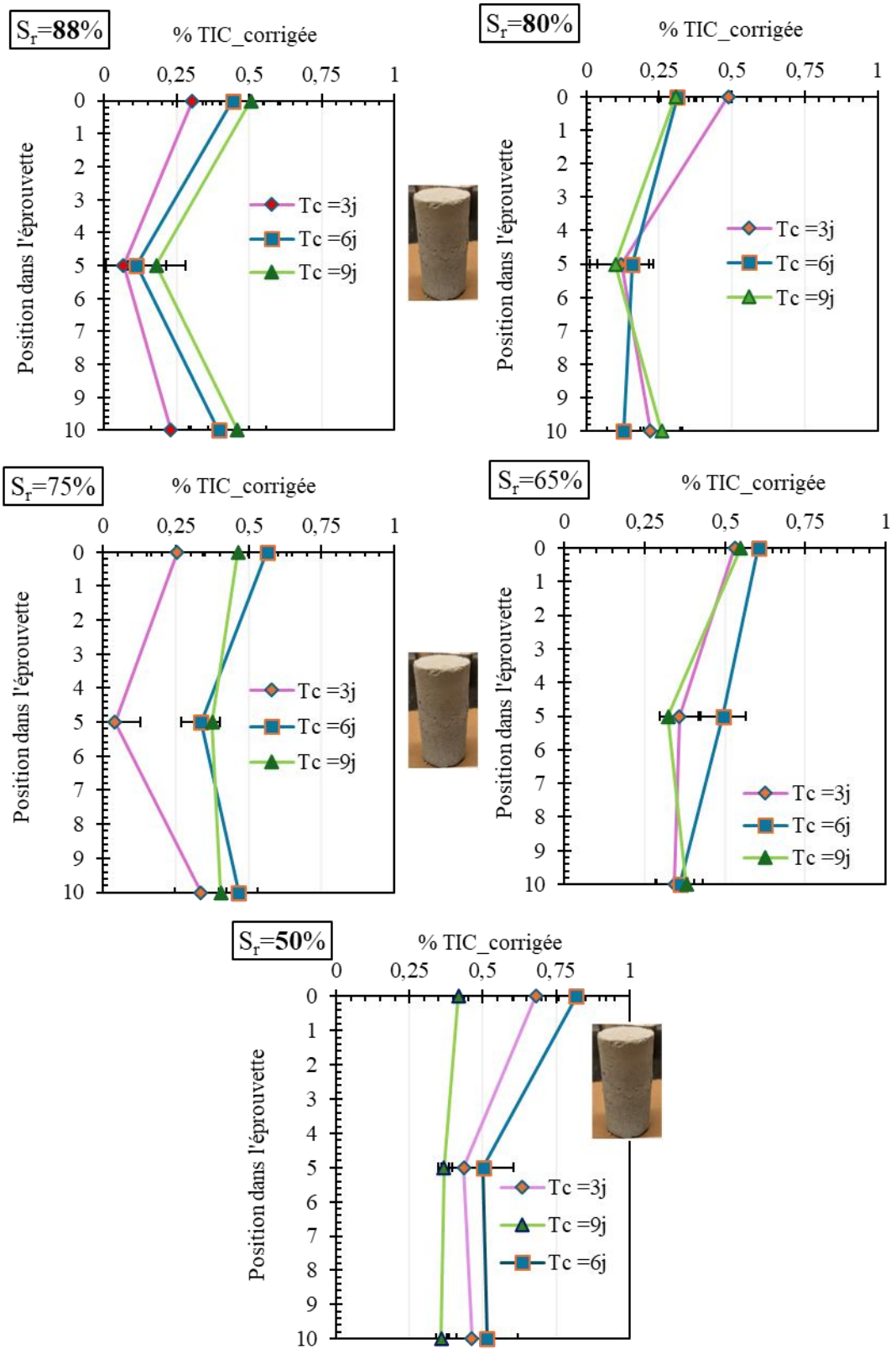


Figure 4.10 Profils verticaux du carbone fixé dans les éprouvettes UCS selon le degré de saturation par ordre décroissant de S_r=88% à S_r=50%

Bien que les profils verticaux permettent d'évaluer la répartition spatiale de la carbonatation, l'analyse des valeurs moyennes demeure nécessaire pour comparer quantitativement l'influence du temps de carbonatation et du degré de saturation sur l'avancement global de la réaction.

4.2.2 Évolution du carbone total et CO_2 séquestré en fonction du temps de carbonatation

La Figure 4.11 montre que le carbone fixé moyen augmente globalement avec le temps de carbonatation, mais que cette évolution dépend fortement du degré de saturation. Les essais présentant des saturations faibles à intermédiaires (S_r entre 50% et 75%) développent les teneurs en carbone les plus élevées, alors que les essais à S_r élevé (80% et 88%) demeurent moins performants. Cette tendance met en évidence l'existence d'un optimum hydrique où la présence simultanée d'eau et de chemins de diffusion gazeuse favorise la réaction de carbonatation. Les résultats suggèrent également que l'augmentation de la pression de CO_2 d'une atmosphère ou 14,7 psi (essais de carbonatation passive) à 700 psi pourrait avoir contribué à accélérer la fixation du carbone comparativement aux essais passifs, puisque des niveaux comparables sont atteints en quelques jours seulement. Le degré de saturation apparaît ainsi comme un paramètre de contrôle majeur de l'efficacité du procédé sous réacteur.

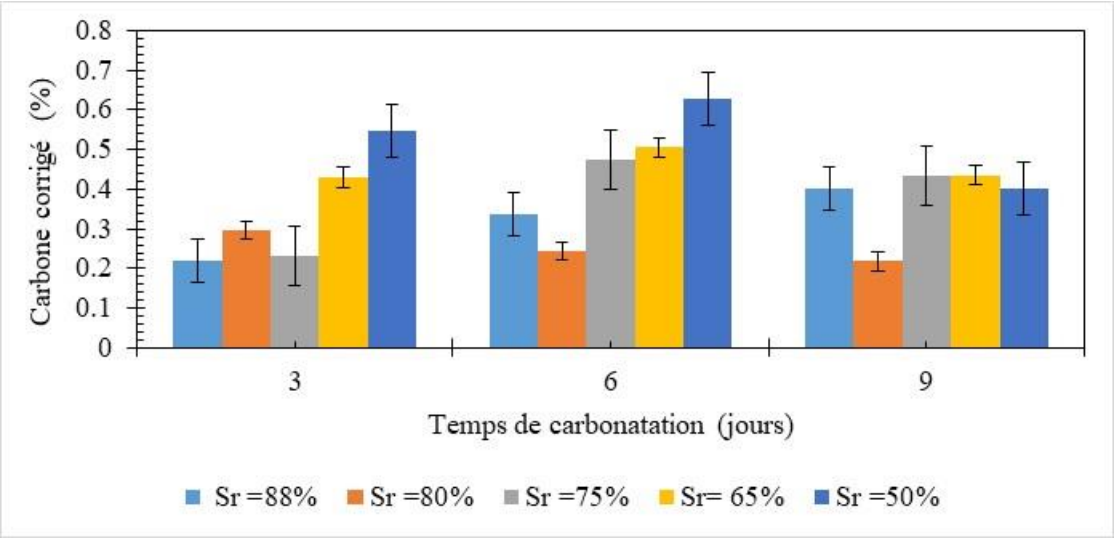


Figure 4.11 Évolution du carbone fixé moyen sous réacteur pour les éprouvettes UCS

La diminution apparente du carbone corrigé entre 6 et 9 jours, notamment pour S_r = 50%, ne traduit pas nécessairement une décarbonatation du matériau au cours du temps. En effet, les mesures réalisées à chaque échéance correspondent à des éprouvettes distinctes, de sorte que l'hétérogénéité

initiale du matériau, la distribution non uniforme de la brucite et la variabilité locale de la carbonatation peuvent contribuer aux écarts observés entre les moyennes. Dans le cas de $S_r = 50\%$, la valeur maximale enregistrée à 6 jours pourrait ainsi refléter une carbonatation localement plus avancée des éprouvettes analysées à cette échéance. Une redistribution ou une dissolution partielle de certains produits carbonatés sous exposition prolongée au CO_2 ne peut toutefois pas être totalement exclue, mais cette hypothèse nécessiterait une confirmation par les analyses minéralogiques et thermogravimétriques.

L'évolution du carbone fixé traduit directement l'avancement de la réaction de carbonatation. Toutefois, l'évaluation du potentiel de stockage du procédé nécessite également d'examiner la quantité de CO_2 effectivement immobilisée dans les éprouvettes.

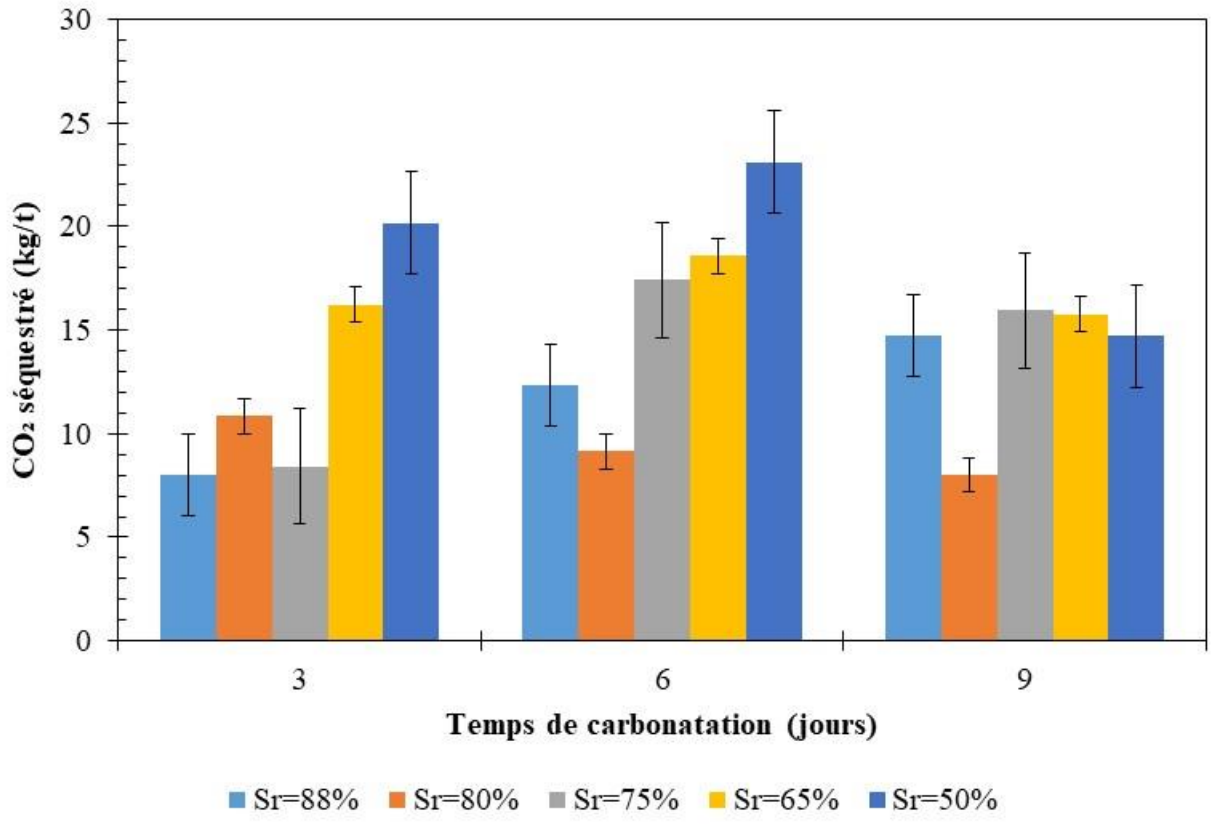


Figure 4.12 Évolution du CO_2 séquestré moyen sous réacteur pour les éprouvettes UCS

La Figure 4.12 présente une évolution du CO_2 séquestré (kg/t de résidus secs) cohérente avec celle observée pour le carbone fixé (Figure 4.11). Les séries d'essais les plus performantes correspondent aux degrés de saturation permettant la meilleure combinaison entre le transport du CO_2 et le

maintien d'une phase aqueuse réactive. Les quantités de CO_2 fixées en seulement quelques jours démontrent l'efficacité du traitement sous pression pour accélérer les mécanismes de carbonatation. L'augmentation de la pression partielle du CO_2 favorise sa dissolution dans l'eau interstitielle et augmente ainsi la disponibilité des espèces carbonatées nécessaires à la précipitation des carbonates magnésiens. Ces résultats confirment que le réacteur permet de réduire considérablement les temps requis pour atteindre des niveaux significatifs de séquestration du carbone.

4.2.3 Calcul du degré de carbonatation global (DC_global)

Les paramètres précédents renseignent sur la quantité totale de carbone fixée, mais ils ne permettent pas d'évaluer directement l'efficacité de conversion des phases réactives. Afin de préciser le rôle de la brucite dans le processus de carbonatation forcée, le degré de carbonatation de cette phase est analysé à la Figure 4.13. Toutefois, l'évaluation globale de la performance du procédé nécessite de considérer l'ensemble du magnésium potentiellement réactif contenu dans le matériau. En rappel, la teneur initiale des résidus de Dumont Nickel en MgO par analyse FRX variait entre 38,6% et 39,0% (voir sous-section 3.2.2.2). Il apparaît donc que le DC_global augmente avec le temps de carbonatation pour l'ensemble des séries d'essais, avec des performances supérieures pour les degrés de saturation favorisant la diffusion du CO_2.

L'évolution détaillée du degré de carbonatation de la brucite et des phases silicatées pour les éprouvettes UCS soumises à la carbonatation accélérée sous réacteur est présentée à l'Annexe H.

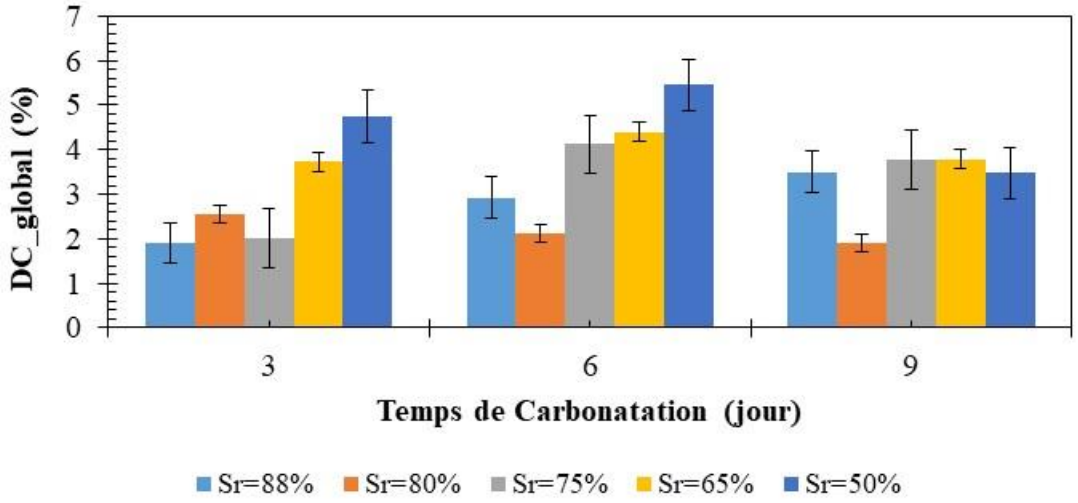


Figure 4.13 Évolution du DC_global moyen sous-réacteur pour les éprouvettes UCS

4.2.4 Validation minéralogique et géochimique

Les résultats géochimiques obtenus sous réacteur suggèrent que la fixation du carbone est principalement associée à la carbonatation de la brucite. Afin de confirmer les transformations minéralogiques responsables de cette évolution et de mieux comprendre les mécanismes susceptibles d'influencer les propriétés mécaniques, une caractérisation par diffraction des rayons X a été réalisée sur des échantillons représentatifs.

Les diffractogrammes DRX complémentaires des éprouvettes UCS carbonatées sous réacteur sont fournis à l'Annexe I. Ces analyses montrent que les résidus demeurent majoritairement composés de phases serpentiniques, principalement le chrysotile et la lizardite, indiquant que la structure minéralogique globale du matériau est peu modifiée après quelques jours de traitement sous réacteur. Toutefois, la présence d'hydromagnésite ainsi que la persistance de faibles quantités de brucite résiduelle confirment qu'une partie du magnésium réactif a été convertie en carbonates. Bien que les quantités détectées demeurent relativement faibles, ces produits de réaction peuvent se développer préférentiellement aux contacts intergranulaires et dans les pores du matériau. Cette observation soutient l'hypothèse selon laquelle les améliorations mécaniques observées sont davantage liées à un effet de cimentation localisée qu'à une transformation minéralogique massive des résidus. Le Tableau 4.3 présente les principales phases minérales détectées ainsi que leurs teneurs massiques. Une attention particulière est portée à l'évolution des phases carbonatées, notamment l'hydromagnésite, ainsi qu'à la teneur résiduelle en brucite, afin d'évaluer les transformations minéralogiques associées à la fixation du CO_2.

Tableau 4.3 Composition minéralogique quantitative des échantillons UCS soumis à la carbonatation accélérée sous réacteur

Échantillons	Hydromagnésite (%)	Brucite (%)	Calcite (%)
S_r=50%, 3 j	0,7	0,4	2,0
S_r=50%, 6 j	0,3	0,3	2,4
S_r=50%, 9 j	0,5	1,1	2,0
S_r=88%, 3 j	0,3	1,8	2,1
S_r=88%, 6 j	0,7	1,3	2,5
S_r=88%, 9 j	1,4	1,0	2,0
S_r=50%, 18 j	0,7	0,4	1,9
S_r=65%, bas de l'éprouvette, 18 j	2,3	0,5	2,0

Les résultats montrent que l'hydromagnésite est détectée dans l'ensemble des éprouvettes analysées, avec des teneurs comprises entre 0,3 et 2,3%. La teneur la plus élevée est observée dans l'échantillon prélevé à la base de l'éprouvette après 18 jours à S_r=65%, tandis que les essais à S_r=88% montrent une augmentation globale de l'hydromagnésite avec le temps, de 0,3% à 3 jours à 1,4% à 9 jours. La brucite demeure présente à faible teneur résiduelle, tandis que la calcite varie peu entre les différentes conditions.

Les résultats obtenus sur les éprouvettes UCS ont permis d'évaluer l'influence de la carbonatation accélérée sur la fixation du carbone et sur la réactivité des différentes phases minérales. Afin de vérifier si les mêmes tendances sont observées dans un contexte de comportement au cisaillement, une série d'essais a également été réalisée sur des éprouvettes destinées aux essais de cisaillement direct.

4.3 Carbonatation accélérée au réacteur : moules destinés aux essais de cisaillement direct

4.3.1 Profils verticaux de carbone des échantillons pour le cisaillement direct

Comme pour les éprouvettes UCS, l'analyse des profils verticaux de carbone permet d'évaluer l'homogénéité de la carbonatation à l'intérieur des éprouvettes de cisaillement direct et d'identifier l'influence du degré de saturation sur la distribution des produits de réaction. La Figure 4.14 montre les profils verticaux du carbone fixé par ces éprouvettes préparées à des degrés de saturation de 50, 65, 68, 75 et 80% comme décrit dans la section 3.2.4.4.

Les profils verticaux présentés à la Figure 4.14 révèlent une distribution non uniforme du carbone à l'intérieur des éprouvettes de cisaillement direct, traduisant l'existence de gradients locaux de carbonatation. Les teneurs les plus élevées sont généralement observées pour les faibles degrés de saturation, en particulier à 50 %, ce qui suggère que la diffusion du CO_2 joue un rôle prépondérant dans ces éprouvettes de faible épaisseur.

À mesure que le degré de saturation augmente, la pénétration du gaz devient plus limitée en raison de l'occupation croissante du réseau poreux par l'eau. Ces résultats confirment que la carbonatation forcée résulte d'un équilibre entre transport gazeux et disponibilité de la phase liquide, équilibre qui contrôle directement l'intensité de la réaction à l'échelle de l'échantillon.

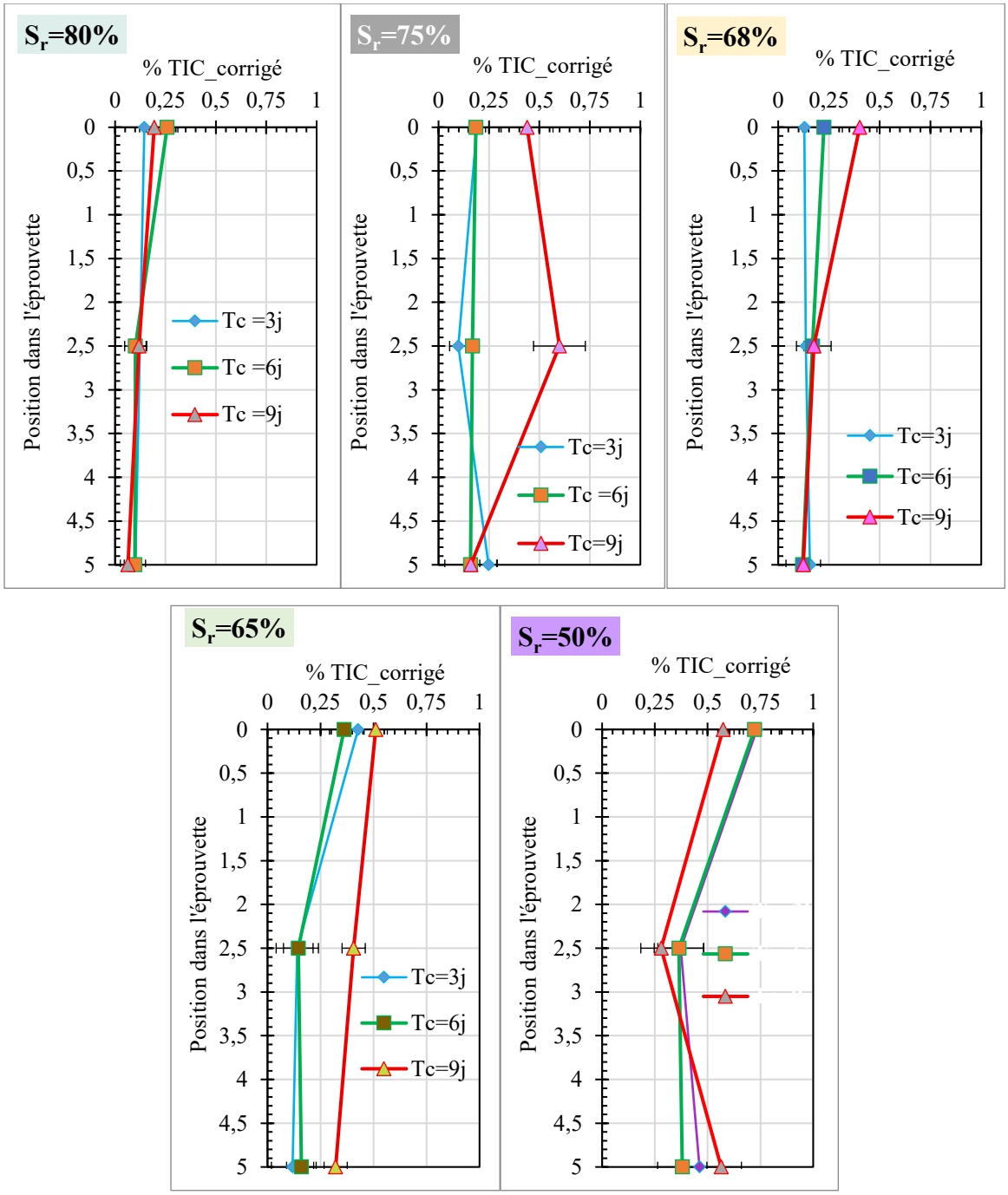


Figure 4.14 Profils verticaux du carbone dans les éprouvettes de cisaillement direct selon le degré de saturation en ordre décroissant

4.3.2 Évolution du carbone total et CO_2 séquestré en fonction du temps de carbonatation

Les profils verticaux mettent en évidence une certaine hétérogénéité spatiale de la carbonatation. Toutefois, l'analyse des valeurs moyennes permet de mieux comparer l'effet du temps de cure et

du degré de saturation sur l'évolution globale de la fixation du carbone. La Figure 4.15 montre l'évolution du % de TIC_corrigé en fonction du temps de carbonatation.

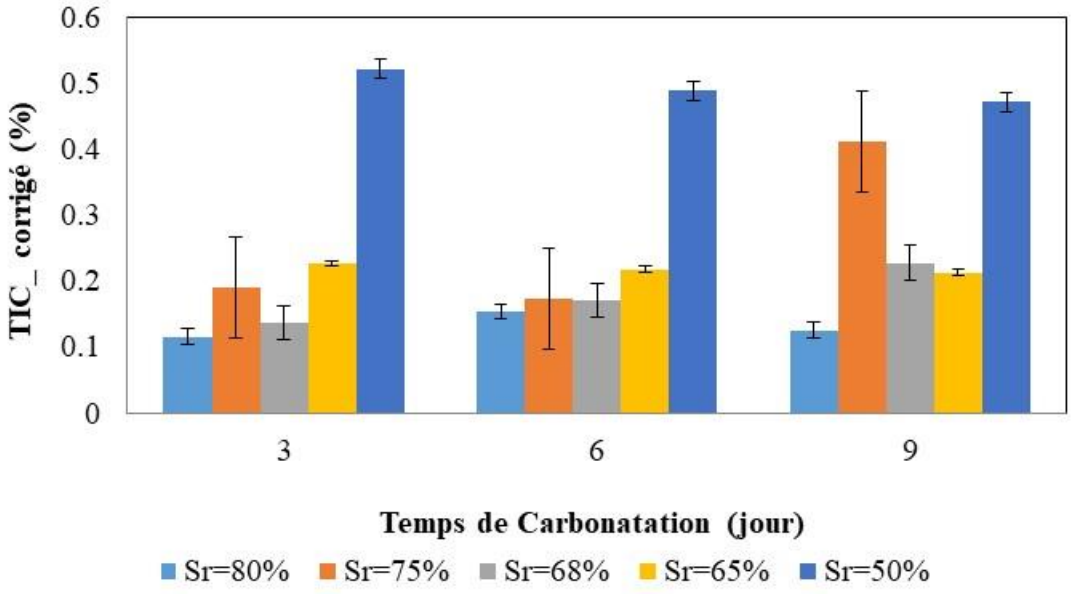


Figure 4.15 Évolution du carbone fixé moyen en cisaillement direct.

La Figure 4.15 montre que le carbone fixé augmente globalement avec le temps de carbonatation, bien que l'intensité de cette augmentation varie selon le degré de saturation. La série à S_r=50% présente les valeurs les plus élevées durant la majeure partie de l'essai, confirmant que des conditions moins saturées favorisent la diffusion du CO_2 vers les sites réactifs. Les séries intermédiaires, notamment à S_r=75%, montrent également une progression notable avec le temps, indiquant qu'un apport suffisant en eau demeure nécessaire au déroulement des réactions de carbonatation. Ces résultats suggèrent que les éprouvettes de cisaillement direct sont particulièrement sensibles aux conditions de transport gazeux en raison de leur géométrie et de leur faible épaisseur.

La diminution apparente du carbone observée à certaines échéances ne doit pas être interprétée directement comme une décarbonatation du matériau. En effet, chaque temps de carbonatation correspond à des éprouvettes distinctes, de sorte que l'hétérogénéité du matériau, la variabilité de la teneur initiale en phases réactives et le caractère spatialement non uniforme de la carbonatation peuvent contribuer aux fluctuations mesurées.

L'évolution du carbone fixé permet de suivre l'avancement de la réaction de carbonatation. Toutefois, la quantité de CO_2 effectivement immobilisée demeure l'indicateur le plus pertinent pour évaluer la performance environnementale du traitement (Figure 4.16).

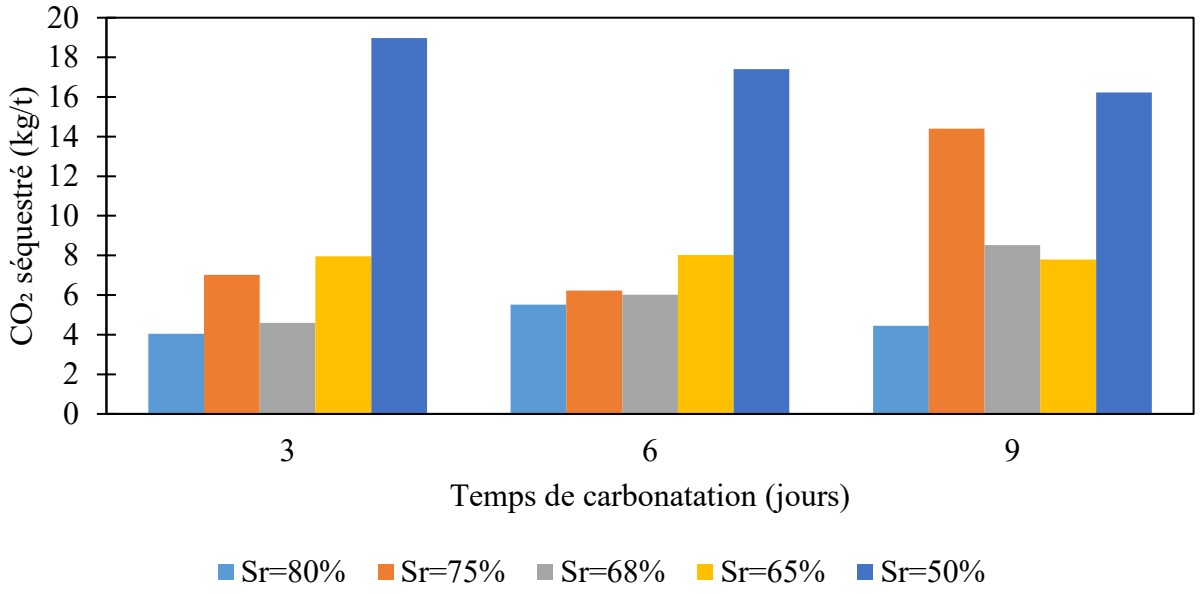


Figure 4.16 Évolution du CO_2 séquestré moyen sous réacteur pour les moules de cisaillement direct

L'évolution du CO_2 séquestré suit globalement celle du carbone fixé, confirmant la cohérence entre les différents indicateurs de carbonatation. Les éprouvettes à S_r=50% de saturation présentent les quantités de CO_2 fixées les plus élevées, ce qui souligne l'importance du transport gazeux dans le contrôle de la réaction. L'augmentation progressive des valeurs avec le temps indique que la formation des carbonates se poursuit durant toute la période de cure étudiée. Ces résultats démontrent que le degré de saturation influence simultanément l'efficacité de séquestration du CO_2 et le potentiel d'amélioration des propriétés géotechniques du matériau.

4.3.3 Calcul du degré de carbonatation global (DC_global)

Toutefois, une évaluation globale de la performance de carbonatation nécessite de considérer l'ensemble du magnésium potentiellement réactif contenu dans le matériau.

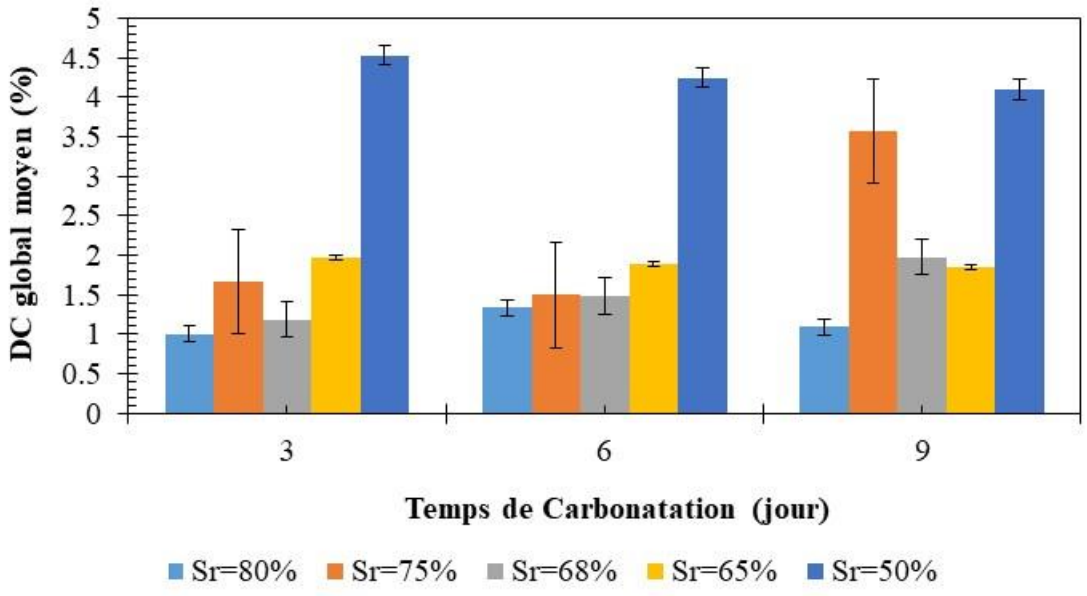


Figure 4.17 Évolution du DC global en cisaillement direct.

La Figure 4.17 montre que le DC global augmente avec le temps de carbonatation pour la majorité des séries, les meilleures performances étant observées pour les degrés de saturation compris entre S_r=50% et S_r=75%. Cette évolution traduit l'effet combiné de la carbonatation de la brucite et de la faible contribution des phases silicatées. Malgré l'augmentation observée, les valeurs de DC global demeurent relativement modestes en raison de l'importante proportion de magnésium contenue dans les serpentines, dont la réactivité reste limitée dans les conditions étudiées. Les différences observées entre les séries soulignent une fois de plus l'importance du contrôle hydrique dans l'efficacité du procédé. Le DC global constitue ainsi un indicateur synthétique particulièrement pertinent pour relier l'intensité de la carbonatation aux performances mécaniques mesurées par les essais de cisaillement direct.

L'évolution détaillée du degré de carbonatation de la brucite et des phases silicatées pour les éprouvettes destinées aux essais de cisaillement direct est présentée à l'Annexe J.

4.3.4 Validation DRX–XRF–ICP-MS

Les résultats obtenus à partir des analyses Soufre/Carbone et des calculs de DC indiquent que la carbonatation sous réacteur est principalement contrôlée par la réactivité de la brucite et les conditions hydriques du milieu. Afin de valider cette interprétation, une caractérisation

minéralogique, géochimique et thermogravimétrique a été réalisée sur des échantillons représentatifs des essais de cisaillement direct.

Les résultats DRX détaillés des échantillons destinés aux essais de cisaillement direct sont présentés à l'Annexe K.

Les résultats complémentaires obtenus par ATG-ATD, ainsi que les degrés de carbonatation estimés à partir des différents intervalles thermiques pour les éprouvettes de cisaillement direct, sont présentés à l'Annexe L.

Ces diffractogrammes montrent que les échantillons de cisaillement direct demeurent majoritairement constitués de phases serpentiniques, principalement le chrysotile et la lizardite, confirmant que la carbonatation sous réacteur ne modifie pas profondément la minéralogie globale des résidus.

Le Tableau 4.4 présente l'évolution de ces phases en fonction du degré de saturation et du temps de carbonatation.

Tableau 4.4 Évolution des principales phases minérales associées à la carbonatation des échantillons de cisaillement direct soumis à la carbonatation accélérée sous réacteur.

Échantillon	Hydromagnésite (%)	Brucite (%)	Calcite (%)
S_r=50%, 3 jours	0,4	0,7	2,1
S_r=50%, 6 jours	0,9	0,5	2,4
S_r=50%, 9 jours	0,8	0,6	2,4
S_r=80%, 9 jours	0,5	1,2	1,9
S_r=80%, 6 jours	0,5	1,6	2,1
S_r=80%, 3 jours	0,5	1,4	2,1

Les résultats montrent que l'hydromagnésite est détectée dans l'ensemble des échantillons analysés, avec des teneurs comprises entre 0,4 et 0,9%. Pour les échantillons à S_r = 50%, la teneur en hydromagnésite augmente de 0,4% à 3 jours à 0,9% à 6 jours, puis se maintient à 0,8% à 9 jours. Parallèlement, la brucite reste présente à faible teneur, tandis que la calcite demeure relativement stable autour de 2%. Ces résultats suggèrent une évolution minéralogique mesurable au cours de la carbonatation, sans toutefois mettre en évidence une tendance strictement monotone pour l'ensemble des phases et conditions étudiées. Les résultats XRF et ICP-MS corroborent cette interprétation en confirmant la prédominance du magnésium dans le système réactionnel et son implication dans la formation des carbonates observés.

L’ensemble de ces analyses confirme ainsi que la carbonatation est principalement associée à la transformation de la brucite, tandis que la contribution des phases silicatées demeure limitée dans les conditions étudiées.

4.3.4.1 Observation MEB-EDS : Interprétation microstructurale

L’échantillon analysé provient d’un moule de cisaillement direct soumis à une carbonatation accélérée sous réacteur pendant 9 jours, à un degré de saturation de S_r=50%. Les observations au MEB ont été réalisées afin d’examiner la morphologie des particules, leur état de surface et la présence éventuelle de produits secondaires associés à la carbonatation.

La micrographie obtenue à ×400 montre une microstructure hétérogène constituée de particules de tailles variables, principalement anguleuses à subanguleuses. Les grains présentent des surfaces irrégulières, localement recouvertes de particules plus fines, tandis que des vides intergranulaires restent clairement visibles (Figure 4.18)

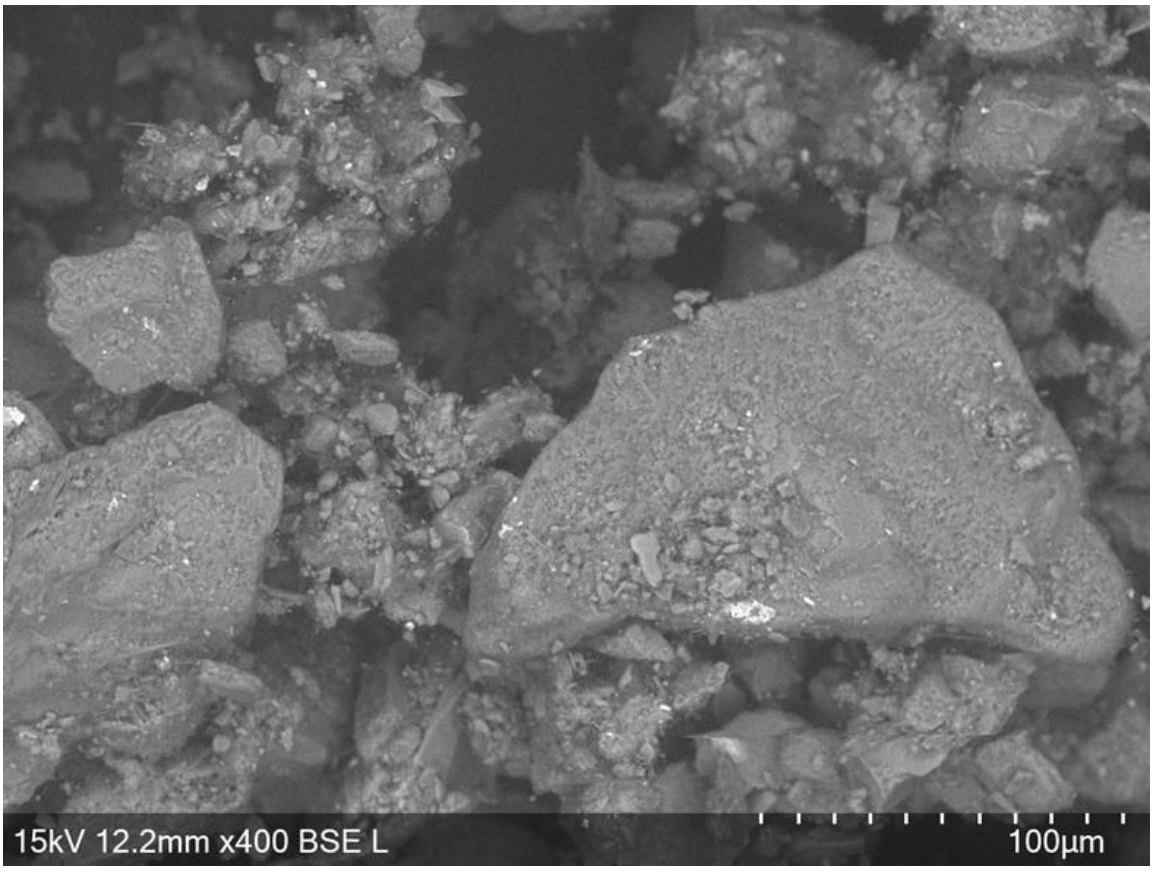


Figure 4.18 Micrographie MEB de l’échantillon de résidus ultramafiques prélevé sur le site, observé à un grossissement de ×400

Un grossissement plus élevé permet d'examiner plus précisément l'état de surface des particules et la présence de phases fines associées aux grains.

À plus fort grossissement, l'observation à ×1800 met en évidence une surface plus complexe, caractérisée par l'association de particules fines, de grains irréguliers et de morphologies localement allongées. Cette organisation traduit une forte hétérogénéité de l'état de surface et de la microstructure du matériau (Figure 4.19).

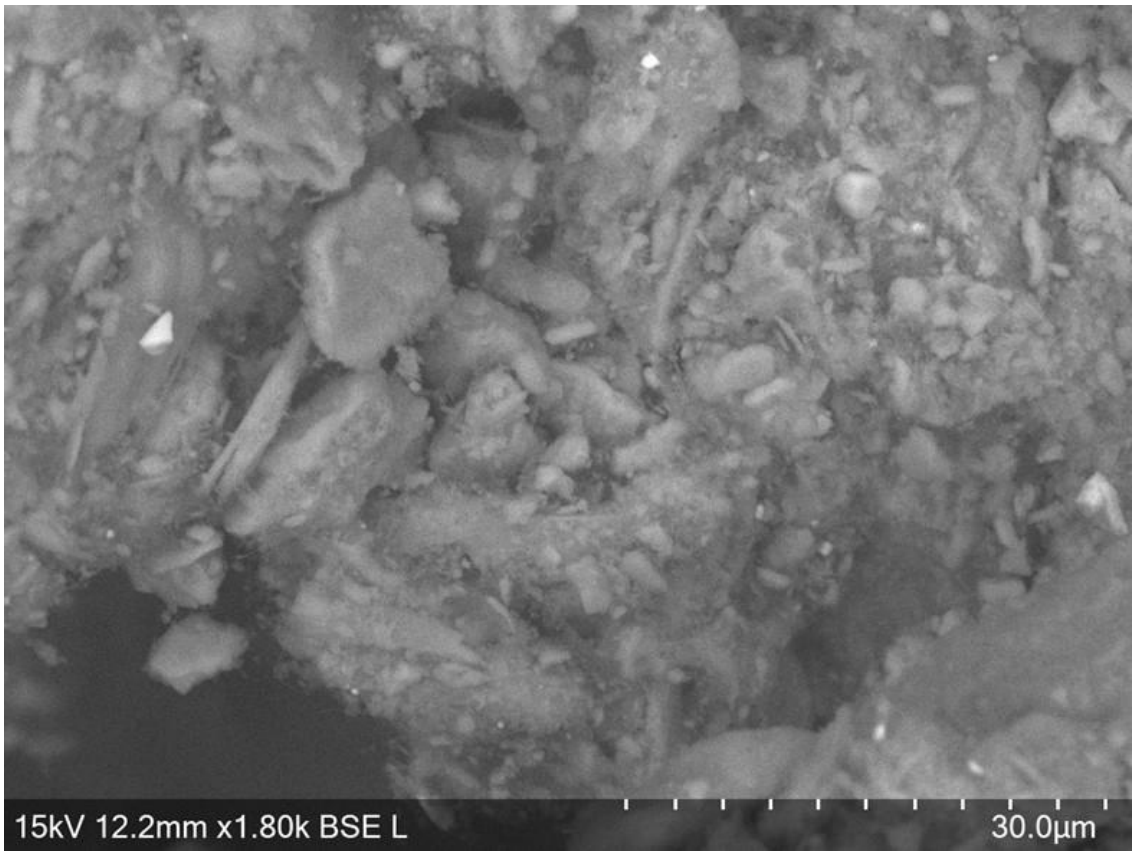


Figure 4.19 Détail de la morphologie et de l'état de surface des particules de l'échantillon du site observé au MEB à ×1800

À plus fort grossissement, l'observation à ×1800 met en évidence une surface hétérogène caractérisée par l'association de particules fines et de grains de morphologies irrégulières. Afin de compléter cette analyse morphologique, des analyses EDS ponctuelles ont été réalisées pour examiner la composition élémentaire des zones observées.

Parmi les différentes zones analysées, le spectre 38 a été retenu en raison de la présence simultanée de C, O et Mg, trois éléments directement pertinents pour l'évaluation de la carbonatation des phases magnésiennes.

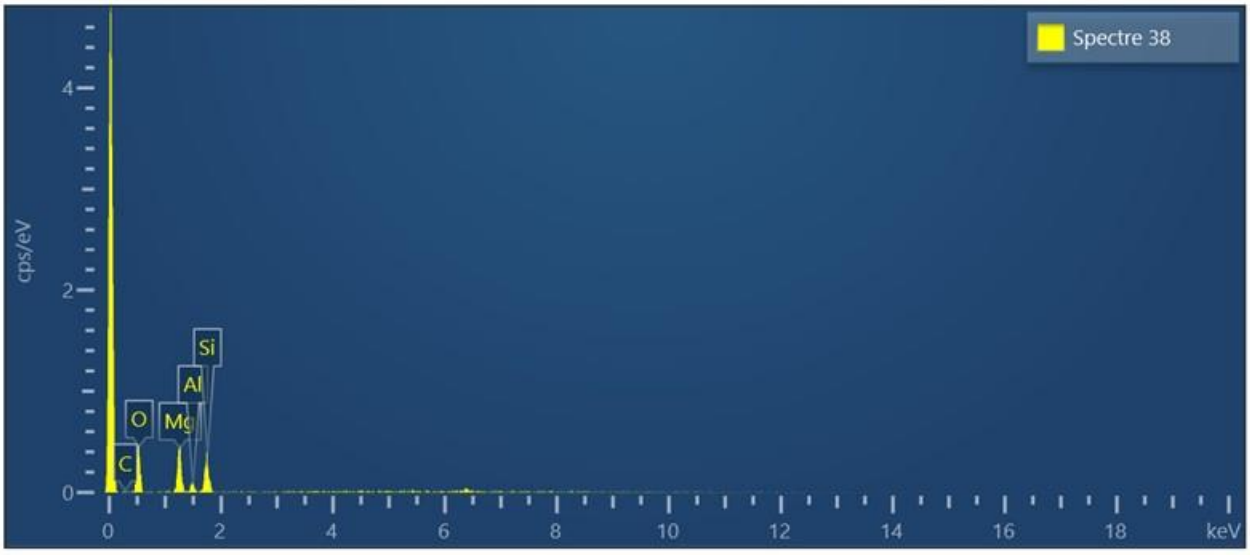


Figure 4.20 Spectre EDS de la zone 38 caractérisée par la présence simultanée de C, O et Mg dans l'échantillon du site

Tableau 4.5 Composition élémentaire EDS de la zone 38 sélectionnée dans l'échantillon du site

Élément	% masse	% masse sigma	% atomique
C	11,27	4,77	17,09
O	47,57	3,13	54,11
Mg	20,00	1,57	14,97
Al	4,37	0,77	2,95
Si	16,79	1,43	10,88

L'analyse EDS de la zone sélectionnée met en évidence la présence simultanée de C, O et Mg. Cette association suggère qu'une carbonatation locale des phases magnésiennes a pu se produire. La présence importante de Si montre toutefois que la zone analysée reste associée à la matrice silicatée magnésienne du résidu. Ces résultats sont donc compatibles avec la présence locale de produits carbonatés magnésiens, sans permettre leur identification minéralogique précise par MEB-EDS seul.

4.4 Analyse couplée de la séquestration du CO_2, de la carbonatation et des propriétés mécaniques

4.4.1 Résultats de résistance à la compression simple (UCS)

Le Tableau 4.6 présente les résultats de résistance à la compression simple (UCS) obtenus pour les différentes séries d'échantillons soumises à la carbonatation accélérée sous réacteur. Pour chaque condition expérimentale, trois éprouvettes ont été testées et les résultats sont présentés sous forme de valeurs individuelles, de moyennes et d'écarts-types. Les séries 1 à 5 correspondent à des temps de carbonatation de 3, 6 et 9 jours, avec des degrés de saturation visés compris entre S_r=50 et 88%, tandis que la série 6 regroupe les essais réalisés après 18 jours pour des degrés de saturation de S_r=50, 65 et 80%.

Tableau 4.6 Résultats de résistance à la compression simple (UCS) des différentes séries d'échantillons carbonatés en fonction du degré de saturation et du temps de traitement

#Série	S_r visée (%)	Temps (j)	UCS Éprouvette 1 (kPa)	UCS Éprouvette 2 (kPa)	UCS Éprouvette 3 (kPa)	UCS moyenne (kPa)	Écart-type (kPa)
1	88	3	202,9	357,4	226,7	262,33	83,19
		6	396,4	505	420,7	440,70	57,00
		9	515,5	499,2	598	537,57	52,97
2	80	3	349,7	328,2	356,2	344,70	14,65
		6	504,4	389,5	455,6	449,83	57,67
		9	539,7	654	589,6	594,43	57,30
3	75	3	429,9	492,7	532,5	485,03	51,73
		6	764,9	807	719,1	763,67	43,96
		9	505,9	692,3	815	671,07	155,64
4	65	3	746,6	519,9	495,7	587,40	138,40
		6	483,1	447	1024,4	651,50	323,44
		9	574,2	657,9	767,4	666,50	96,89
5	50	3	566,3	533,4	546,7	548,80	16,55
		6	522,7	636,4	561,1	573,40	57,84
		9	816,7	737,6	596,8	717,03	111,38
6	80	18	878,8	1040,7	1098,3	1005,93	113,81
	65	18	2019,7	2564,3	2074	2219,33	299,98
	50	18	1701,1	1969,7	2220	1963,60	259,50

Les résultats de résistance à la compression simple (UCS), obtenus par Thiam (2026), ont été exploités dans cette étude afin d'analyser les relations entre l'évolution des propriétés mécaniques et l'augmentation de la teneur en carbone associée au processus de carbonatation.

4.4.2 Résultats des essais de cisaillement direct

Le Tableau.4.7 présente les résultats des essais de cisaillement direct réalisés sur les résidus ultramafiques après carbonatation accélérée sous réacteur. Pour chaque condition, les contraintes de cisaillement maximales Tmax obtenues sous des contraintes normales de 50, 100 et 150 kPa sont présentées, ainsi que les paramètres de résistance au cisaillement issus du critère de Mohr-Coulomb, soit l'angle de frottement interne φ et la cohésion c (Thiam, 2026).

Tableau 4.7 Résultats des essais de cisaillement direct non corrigés des résidus ultramafiques en fonction du degré de saturation et du temps de carbonatation

		S_r=80%_n=43%			S_r=75%_n=45%			S_r=70%_n=43%		
#ID_ÉCH	**tps (j)**	**Tmax (kPa)**	**Phi (°)**	**C (kPa)**	**Tmax (kPa)**	**Phi (°)**	**C (kPa)**	**Tmax (kPa)**	**Phi (°)**	**C (kPa)**
DN1_50	3	139,8	14°	130,9	100,3	34°	64,9	172,4	22°	148
DN2_100		164,2			138,7			177,5		
DN3_150		165,4			163			212,1		
DN4_50	6	155,2	21°	133,6	103,9	52°	34,6	241,8	54°	159
DN5_100		165,8			155,1			271,7		
DN6_150		192,9			245,9			380,8		
DN7_50	9	198,9	25°	178	343,5	48°	296	275,3	56°	217
DN8_100		228,9			421,4			392,4		
DN9_150		245,2			453,6			421		

(Suite)

		S_r=65%_n=45%			S_r=50%_n=42%		
#ID_ÉCH	**tps (j)**	**Tmax (kPa)**	**Phi (°)**	**C (kPa)**	**Tmax (kPa)**	**Phi (°)**	**C (k**

							Pa)
DN1_50	3	200,6	28°	171	320	50 °	273
DN2_100		218			419		
DN3_150		253,6			440,2		
DN4_50	6	225	30°	207	383,4	47 °	342
DN5_100		285,7			475		
DN6_150		283			492		
DN7_50	9	260	32°	232	491	55 °	435
DN8_100		302			604,7		
DN9_150		322,4			631,3		

Ces résultats seront utilisés pour établir des corrélations entre les paramètres de cisaillement direct et le gain en carbone mesuré après carbonatation, afin d'évaluer l'influence de la carbonatation sur le comportement mécanique des résidus.

4.4.3 Notion de cimentation équivalente entre carbonatation passive et carbonatation accélérée

La Figure 4.21 présente une approche graphique d'estimation du temps de cimentation équivalent entre la carbonatation passive et la carbonatation accélérée. Elle met en relation le temps de carbonatation avec deux indicateurs complémentaires : le carbone fixé (TIC_corrigé), qui traduit l'avancement chimique de la carbonatation, et la résistance à la compression simple (UCS), qui traduit l'acquisition de résistance mécanique du matériau.

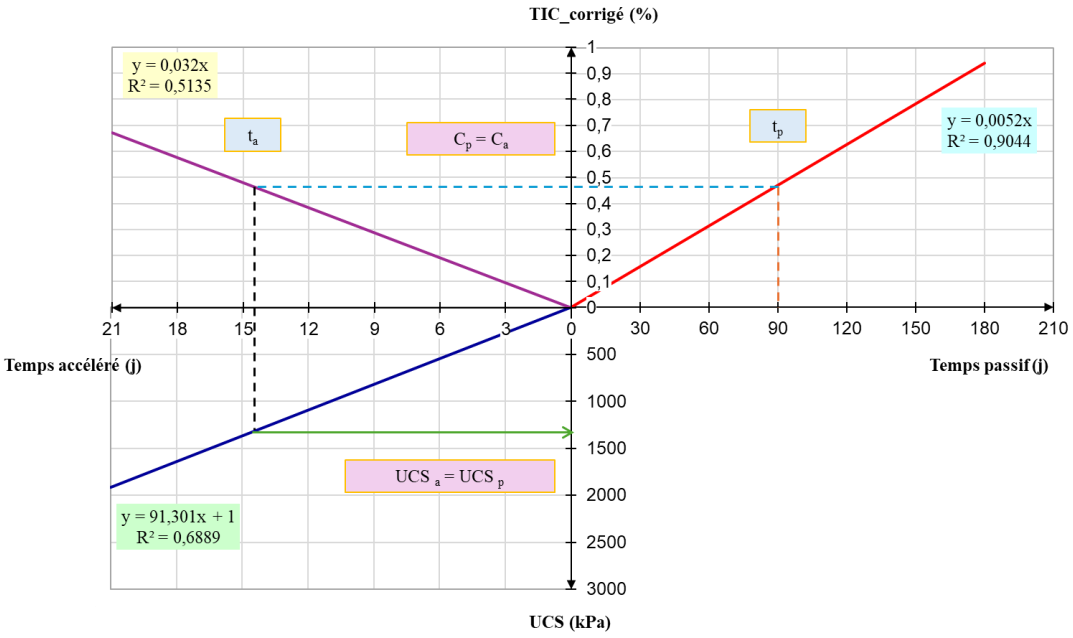


Figure 4.21 Estimation du temps de cimentation équivalente entre carbonatation passive et carbonatation accélérée des résidus ultramafiques

Pour chaque mode de carbonatation, l'évolution du TIC corrigé est examinée en fonction du temps de réaction. La lecture de la figure débute par le TIC corrigé, utilisé comme indicateur direct de la quantité de carbone inorganique nouvellement fixée au cours de la carbonatation. La comparaison de niveaux similaires de TIC corrigé permet ensuite d'estimer le temps nécessaire à chacun des deux procédés pour atteindre un état de carbonatation comparable.

La carbonatation accélérée montre une augmentation rapide du carbone corrigé, avec une relation linéaire bien définie (R^2 = 0,90). Cette tendance indique une fixation rapide du CO_2 dans les conditions imposées. En comparaison, la carbonatation passive présente une tendance plus dispersée (R^2 = 0,51), ce qui traduit une cinétique plus lente et davantage influencée par les conditions expérimentales, notamment l'humidité, la disponibilité du CO_2, le degré de saturation et l'hétérogénéité du matériau.

La condition d'équivalence chimique est exprimée par $C_p = C_a$, avec C_p le carbone corrigé obtenu par carbonatation passive et C_a celui obtenu par carbonatation accélérée. Cette égalité permet d'identifier le temps t_p nécessaire en carbonatation passive pour atteindre une teneur en carbone corrigée équivalente à celle obtenue après un temps court t_a en carbonatation accélérée.

Cependant, l'équivalence chimique seule ne permet pas de conclure à une cimentation équivalente. En effet, une même quantité de carbone fixé ne garantit pas nécessairement la même efficacité de cimentation, puisque la résistance développée dépend également de la localisation des carbonates formés, de leur rôle dans les contacts interparticulaires et de la densification progressive de la matrice.

C'est pourquoi la partie inférieure de la Figure 4.21 introduit un second critère, basé sur la résistance à la compression simple. Elle représente l'évolution de l'UCS en fonction du temps de carbonatation passive. La relation obtenue montre une tendance positive ($R^2 = 0,69$), indiquant que la progression de la carbonatation contribue à l'acquisition de résistance mécanique du matériau. La condition mécanique d'équivalence est exprimée par : $UCS_p = UCS_a$, avec UCS_p la résistance obtenue après carbonatation passive et UCS_a celle obtenue après carbonatation accélérée.

Ainsi, le temps de cimentation équivalent correspond au temps nécessaire pour que la carbonatation passive atteigne un état comparable à celui obtenu par carbonatation accélérée, à la fois du point de vue chimique $C_p = C_a$ et du point de vue mécanique $UCS_p = UCS_a$. Cette approche permet donc de relier la quantité de CO_2 minéralisé à la performance géotechnique du matériau. Elle montre que la carbonatation accélérée peut servir de référence pour estimer le temps requis par la carbonatation passive afin d'atteindre une cimentation similaire.

4.4.4 Séquestration du CO_2 et acquisition des propriétés mécaniques après carbonatation accélérée

La masse de carbone fixée dans chaque échantillon est calculée à partir de la teneur en carbone inorganique total corrigée (TIC_corrigé) et de la masse de résidus utilisée, selon l'Équation (3.1). La masse de CO_2 séquestrée est ensuite obtenue par conversion stœchiométrique de la masse de carbone en utilisant le rapport des masses molaires du CO_2 et du carbone (44/12), conformément à l'Équation (3.2).

La Figure 4.22 montre la variation de la masse moyenne de CO_2 séquestrée dans les moules UCS en fonction du degré de saturation initial après carbonatation accélérée. Les résultats montrent que la masse moyenne de CO_2 séquestrée augmente globalement lorsque le degré de saturation diminue. La valeur la plus élevée est obtenue pour un degré de saturation de S_r=50%, tandis que les plus faibles valeurs sont observées à S_r=80% et S_r=88%. Cette évolution confirme que des degrés de saturation modérés favorisent la carbonatation en assurant un meilleur équilibre entre la

disponibilité de l'eau et la diffusion du CO_2 dans le réseau poreux. À l'inverse, des saturations élevées limitent le transport du CO_2 vers les surfaces réactives, ce qui réduit l'efficacité de la séquestration (Power et al., 2013 ; Wilson et al., 2014).

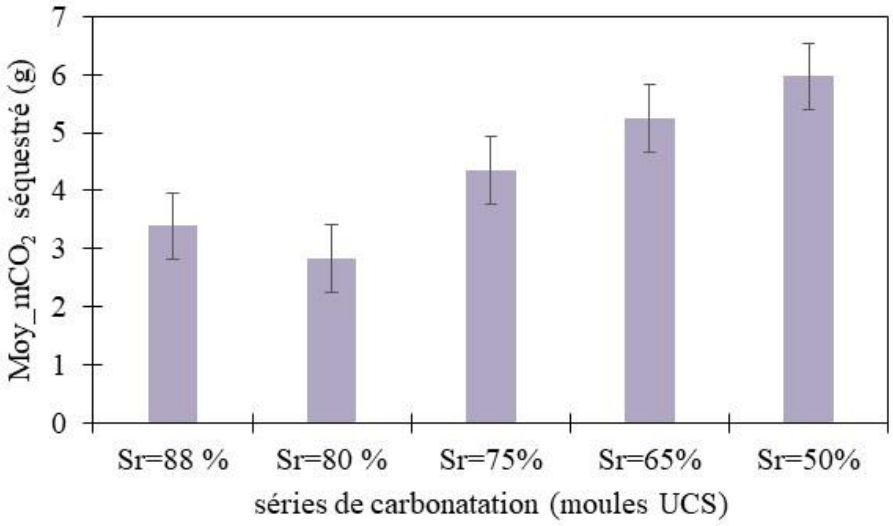


Figure 4.22 Influence du degré de saturation initial sur la masse moyenne de CO_2 séquestrée dans les moules UCS après carbonatation accélérée

La Figure 4.23 montre la variation de la masse moyenne de CO_2 séquestrée dans les moules de cisaillement direct en fonction du degré de saturation initial après carbonatation accélérée. Les résultats mettent en évidence une augmentation globale de la masse de CO_2 séquestrée lorsque le degré de saturation diminue. La masse maximale est obtenue pour un degré de saturation de S_r=50%, tandis que la plus faible est observée à 80 %. Les degrés de saturation intermédiaires (S_r = 65 à 75%) présentent des valeurs intermédiaires, traduisant une carbonatation plus efficace qu'à forte saturation, mais moins importante qu'à S_r=50%. Cette tendance confirme que des degrés de saturation modérés favorisent les transferts simultanés du CO_2 et de l'eau dans le réseau poreux, maximisant ainsi la séquestration du CO_2 (Power et al., 2013 ; Wilson et al., 2014).

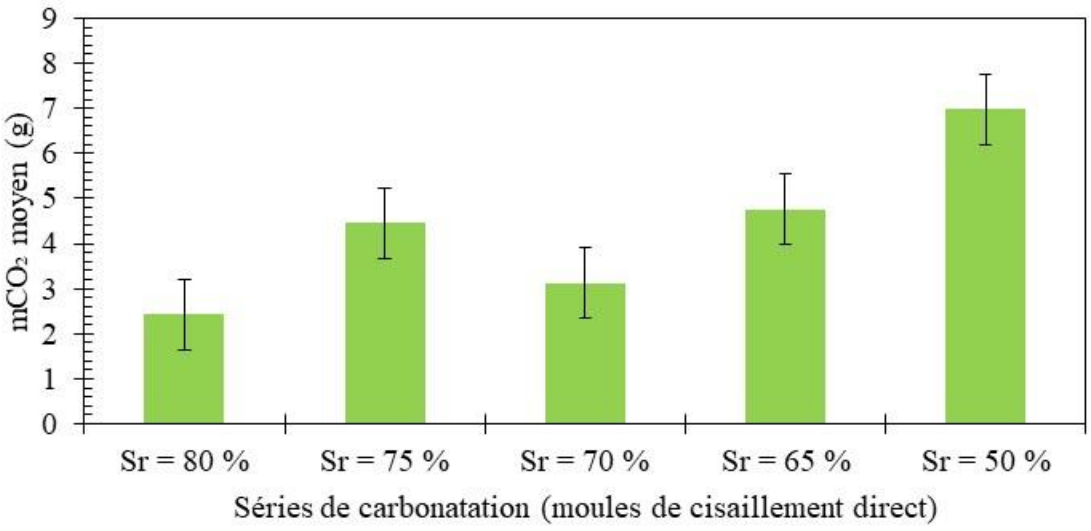


Figure 4.23 Influence du degré de saturation initial sur la masse moyenne de CO_2 séquestrée dans les moules de cisaillement direct après carbonatation accélérée.

La Figure 4.24 montre la comparaison de la masse totale de CO_2 séquestrée par les moules UCS, les moules de cisaillement direct et l'ensemble du réacteur après carbonatation accélérée. Les résultats indiquent que les moules UCS séquestrent une masse totale de CO_2 plus élevée que celle des moules de cisaillement direct. Au total, le réacteur a permis de séquestrer environ 345 g de CO_2, dont près de 195 g proviennent des moules UCS et 150 g des moules de cisaillement direct. Cette répartition met en évidence la contribution des deux types de moules à la capacité globale de séquestration du réacteur, les moules UCS représentant la part la plus importante du CO_2 fixé dans les conditions expérimentales de cette étude.

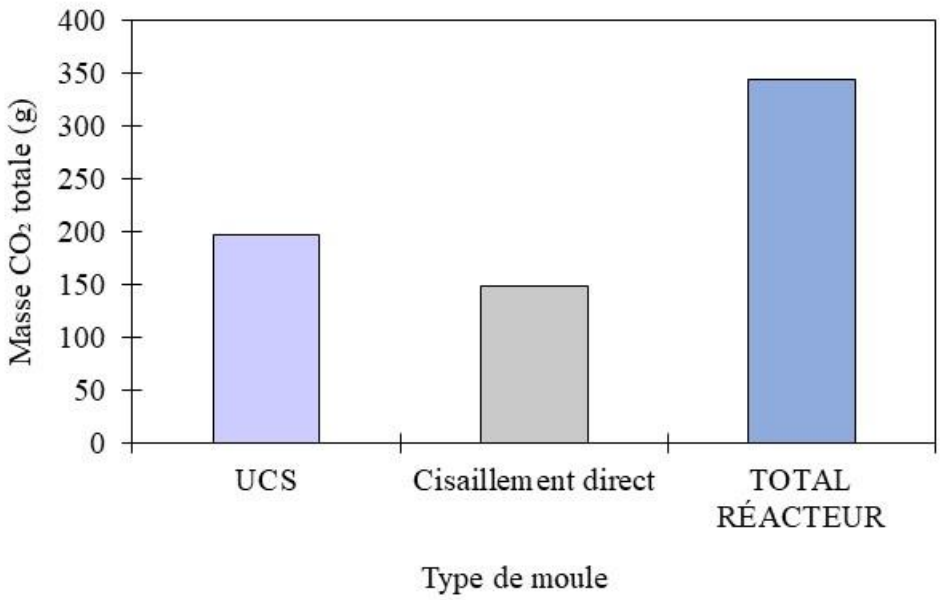


Figure 4.24 Comparaison de la masse totale de CO_2 séquestrée par les moules UCS, les moules de cisaillement direct et l'ensemble du réacteur après carbonatation accélérée.

La Figure 4.25 présente l'évolution de l'indicateur d'efficacité mécanique I_{UCS}, défini comme le rapport entre la résistance moyenne à la compression simple (UCS) et la masse moyenne de CO_2 séquestrée (Équation 3.3) en fonction du degré de saturation initial. Les résultats montrent que l'I_{UCS} atteint sa valeur maximale pour un degré de saturation de S_r=80%, indiquant que cette condition favorise l'acquisition la plus importante de la résistance mécanique par unité de CO_2 minéralisé. Une diminution progressive de cet indicateur est ensuite observée pour les autres degrés de saturation, particulièrement à S_r=50%. Cette tendance suggère qu'un degré de saturation voisin de S_r=80% offre le meilleur compromis entre la diffusion du CO_2, la disponibilité de l'eau nécessaire aux réactions de carbonatation et la formation de produits carbonatés cimentaires. L'indicateur I_{UCS} met ainsi en évidence que l'efficacité de la carbonatation doit être évaluée non seulement en fonction de la quantité de CO_2 séquestrée, mais également de l'acquisition de la résistance mécanique, ce qui en fait un outil pertinent pour comparer les performances des différentes conditions expérimentales.

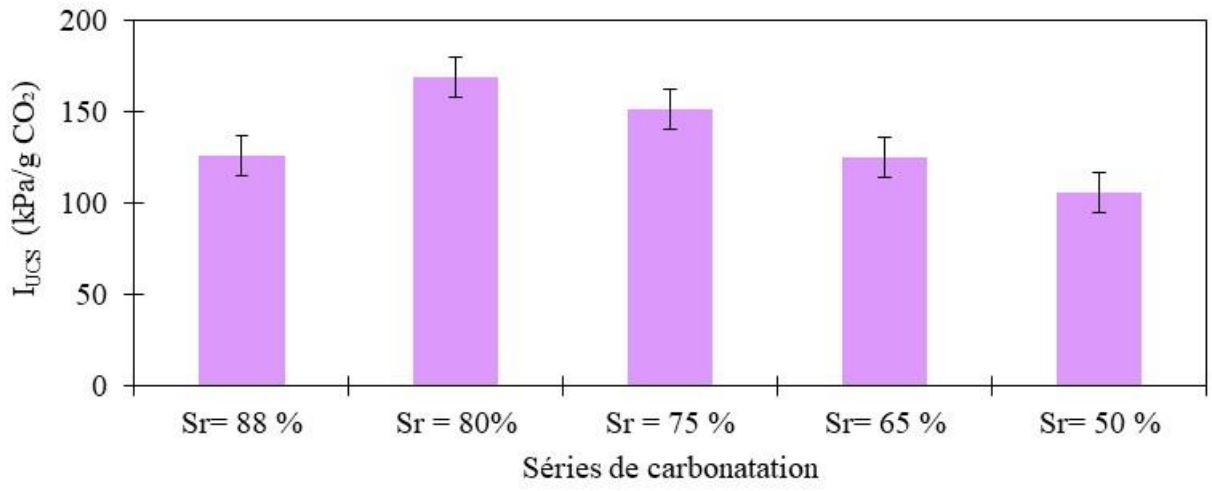


Figure 4.25 Évolution de l'indicateur d'efficacité mécanique I_{UCS} (kPa/g CO_2) en fonction des séries de carbonatation accélérée

Les Figures 4.26 et 4.27 présentent respectivement l'évolution des indicateurs d'efficacité mécanique I_c et I_φ en fonction des séries de carbonatation accélérée appliquées aux moules de cisaillement direct. Les résultats mettent en évidence que la quantité de CO_2 séquestrée ne contrôle pas seule les propriétés mécaniques finales du matériau. En effet, les séries présentant les masses de CO_2 les plus élevées ne correspondent pas systématiquement aux indicateurs mécaniques les plus élevés. Cela montre que l'efficacité mécanique de la carbonatation dépend non seulement de la quantité totale de CO_2 fixée, mais également de la manière dont les carbonates précipitent dans la matrice, de leur distribution spatiale, du degré de saturation initial et de la densification du matériau.

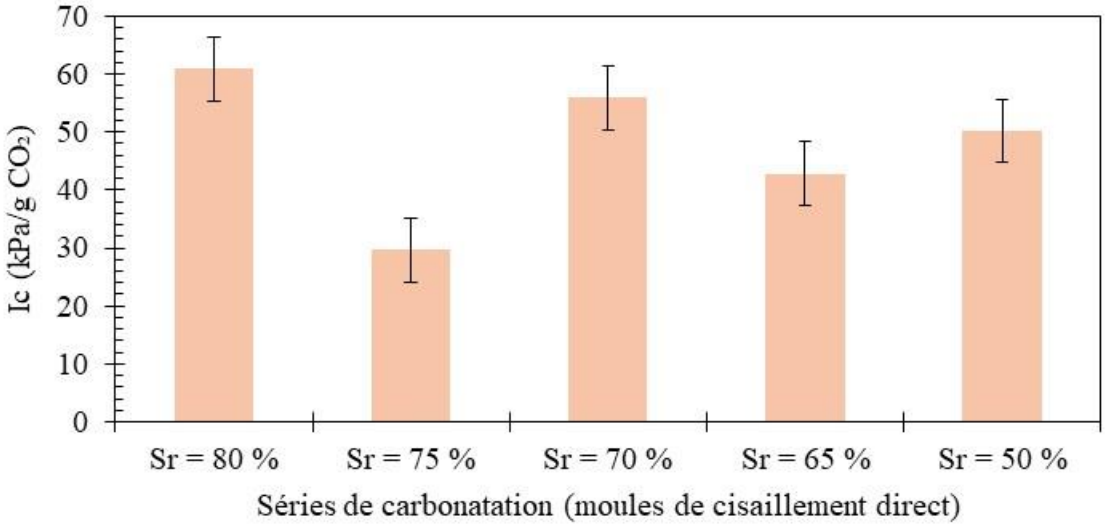


Figure 4.26 Effet du degré de saturation initial sur l'indicateur de cohésion Ic des moules de cisaillement direct carbonatés

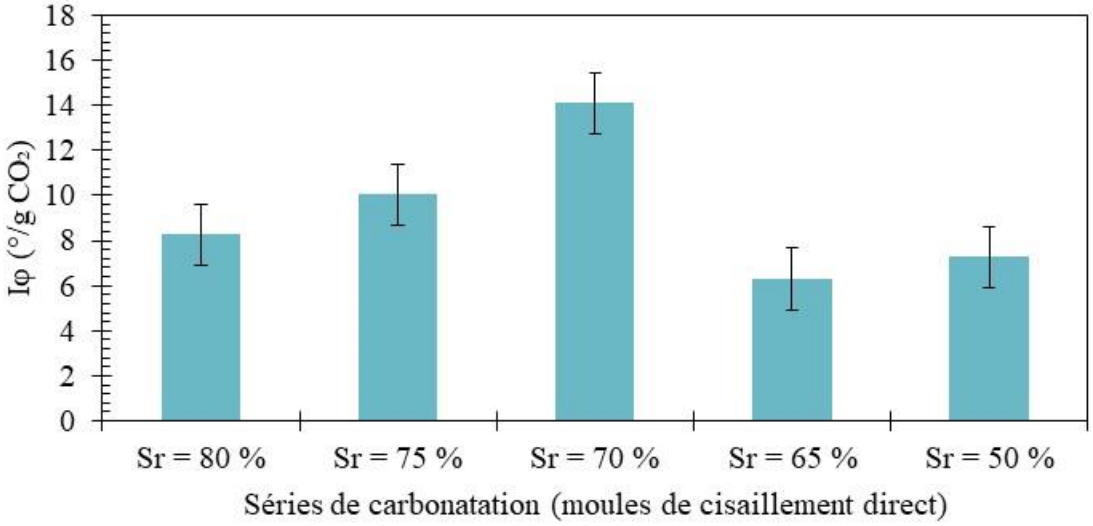


Figure 4.27 Effet du degré de saturation initial sur l'indicateur de frottement Iφ des moules de cisaillement direct carbonatés

Pour l'indicateur I_c, la série à S_r = 80% présente la valeur la plus élevée, avec environ 60,9 kPa/g CO_2. Ce résultat indique que, malgré une masse de CO_2 séquestrée relativement modérée, cette condition permet une acquisition efficace de cohésion par unité de CO_2 fixé. Cette efficacité peut être attribuée à une distribution plus favorable de l'eau et du CO_2 dans les pores, favorisant la

précipitation de carbonates dans les zones de contact entre les particules. Ces précipitations peuvent agir comme des ponts cimentaires, renforçant la structure du matériau et augmentant la cohésion apparente.

La série à S_r = 70% présente également une efficacité cohésive élevée, avec une valeur d'environ 55,9 kPa/g CO_2. Cette condition semble donc offrir un compromis favorable entre la quantité de CO_2 séquestrée et le gain de cohésion. Elle suggère que le degré de saturation initial influence fortement l'efficacité de la carbonatation, probablement en contrôlant simultanément la diffusion du CO_2, la dissolution des phases magnésiennes réactives et la précipitation des carbonates.

À l'inverse, la série à S_r = 75% présente une valeur plus faible de Ic, malgré une masse de CO_2 séquestrée relativement importante. Cela signifie que le CO_2 fixé dans cette condition n'a pas été converti avec la même efficacité en cohésion mécanique. Ce comportement peut indiquer une précipitation carbonatée moins favorable à la formation de liaisons interparticulaires, ou une distribution plus hétérogène des carbonates dans le moule. Ainsi, une masse élevée de CO_2 séquestrée ne garantit pas nécessairement une amélioration proportionnelle de la cohésion.

La série à S_r = 50% présente la masse moyenne de CO_2 séquestrée la plus élevée, mais son indicateur Ic reste intermédiaire. Ce résultat montre que cette condition favorise fortement la fixation du CO_2, mais que le rendement mécanique par gramme de CO_2 séquestré est moins élevé que pour les séries à S_r = 80% et S_r = 70%. Cette observation est importante, car elle montre qu'une condition optimale pour la séquestration du CO_2 n'est pas nécessairement optimale pour l'efficacité mécanique. Dans le cas du cisaillement direct, l'objectif n'est donc pas seulement de maximiser la masse de CO_2 fixée, mais aussi de favoriser une précipitation carbonatée efficace sur le plan géotechnique.

Concernant l'indicateur I_φ, la valeur maximale est obtenue pour la série à S_r = 70%, avec environ 14.1°/g CO_2. Cette condition semble donc particulièrement favorable à l'amélioration de la composante frictionnelle du matériau par unité de CO_2 séquestré. Ce résultat peut traduire une meilleure organisation granulaire, une amélioration des contacts interparticulaires ou une densification plus efficace de la structure. Les séries à S_r = 75% et S_r = 80% présentent également des valeurs relativement élevées, tandis que les séries à S_r = 65% et S_r = 50% montrent des efficacités frictionnelles plus faibles.

L'ensemble des résultats indique donc que les degrés de saturation intermédiaires à élevés, notamment S_r = 70% et S_r = 80%, semblent les plus efficaces pour convertir la carbonatation en amélioration mécanique. La série à S_r = 50%, bien qu'elle permette une séquestration importante du CO_2, ne présente pas la meilleure efficacité mécanique relative. Cette distinction est essentielle, car elle montre que la performance environnementale et la performance géotechnique ne suivent pas nécessairement la même tendance.

Ainsi, les indicateurs I_c et I_φ permettent de compléter l'analyse classique basée uniquement sur la masse de CO_2 séquestrée ou sur les paramètres mécaniques bruts. Ils fournissent une lecture intégrée de l'efficacité du procédé de carbonatation accélérée en reliant directement la séquestration minérale du CO_2 à l'acquisition des propriétés mécaniques du matériau. Ces indicateurs montrent que l'optimisation du procédé doit viser non seulement une fixation élevée du CO_2, mais aussi une distribution efficace des produits de carbonatation dans la matrice afin de maximiser la cohésion, la friction interne et la performance géotechnique globale des résidus carbonatés.

4.4.5 Corrélations entre les indicateurs de la carbonatation (TIC et degré de carbonatation) et les propriétés mécaniques

Les analyses géochimiques précédentes ont montré que la carbonatation entraîne une augmentation progressive du carbone fixé dans les résidus ultramafiques. Afin d'évaluer l'impact de cette évolution sur les propriétés mécaniques, des corrélations ont été établies entre les indicateurs de carbonatation et la résistance à la compression simple obtenue dans le cadre du projet parallèle. La Figure 4.28a présente l'évolution de l'UCS global de 3 à 9 jours en fonction du TIC_corrigé.

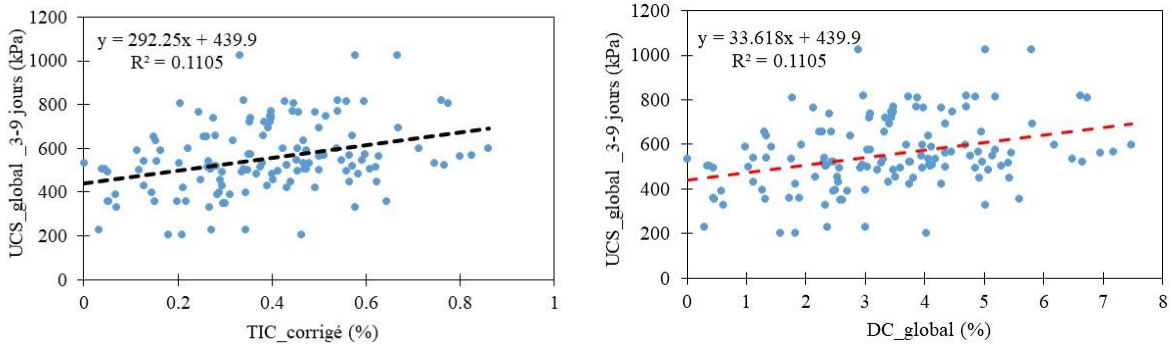


Figure 4.28 Corrélation entre a) TIC_corrigé et l'UCS, et b) DC_global et l'UCS

La Figure 4.28a met en évidence une corrélation positive entre le TIC et l'UCS, indiquant que l'augmentation du carbone fixé s'accompagne d'une amélioration de la résistance mécanique des éprouvettes. Le coefficient de détermination élevé ($R^2 \approx 0{,}11$) suggère qu'une faible part de la variabilité de l'UCS (seulement 11%) est directement liée à la progression de la carbonatation. Cette relation confirme que les carbonates formés agissent comme des agents de cimentation capables de renforcer les contacts intergranulaires et de limiter les mécanismes de déformation. Malgré la dispersion inhérente aux matériaux granulaires carbonatés, la tendance observée démontre que la fixation du carbone contribue simultanément à la séquestration du CO_2 et à l'amélioration des performances géotechniques.

Bien que les TIC renseignent sur la quantité totale de carbone immobilisée, le degré de carbonatation permet d'évaluer plus directement la transformation des phases réactives impliquées dans le processus.

La Figure 4.28b montre que l'augmentation du DC global s'accompagne d'une augmentation de l'UCS, confirmant l'existence d'un lien étroit entre la progression de la carbonatation et le développement de la résistance mécanique. Les corrélations obtenues pour les périodes de 3 à 9 jours présentent des coefficients de détermination élevés, indiquant que les produits de carbonatation jouent un rôle dominant dans les gains mécaniques observés à court terme. La diminution du niveau de corrélation à 18 jours suggère toutefois que d'autres facteurs, tels que l'évolution de l'état hydrique, la redistribution des produits de réaction ou l'hétérogénéité interne des éprouvettes, peuvent progressivement influencer le comportement mécanique. Ces résultats montrent que le DC global constitue un indicateur pertinent de la performance mécanique, particulièrement durant les premières étapes de la carbonatation.

La présence de plusieurs valeurs de résistance mécanique pour un même degré de carbonatation montre que la carbonatation n'est pas le seul facteur contrôlant le comportement du matériau. Cette dispersion reflète vraisemblablement l'influence d'autres paramètres tels que l'hétérogénéité de la compaction, la distribution des produits carbonatés et la variabilité minéralogique des résidus, notamment la présence de différentes phases serpentiniques et silicatées pouvant contribuer différemment à la résistance mécanique.

La résistance à la compression simple représente une réponse mécanique globale du matériau. Afin de mieux comprendre les mécanismes responsables de cette amélioration, il est nécessaire d'examiner séparément les paramètres fondamentaux de résistance au cisaillement.

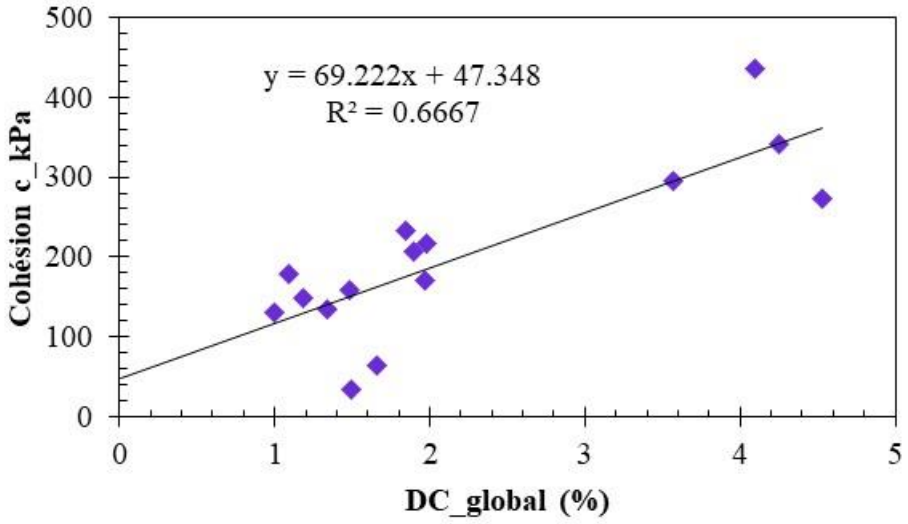


Figure 4.29 Corrélations entre le DC global et la cohésion.

La Figure 4.29 met en évidence une relation positive marquée entre le degré de carbonatation et la cohésion du matériau. Les coefficients de détermination obtenus pour le DC brucite et le DC global montrent qu'une proportion importante de la variation de la cohésion peut être expliquée par la progression de la carbonatation. Ce comportement est cohérent avec le mécanisme de cimentation induit par la précipitation des carbonates magnésiens aux contacts entre particules. En créant des ponts minéraux et en renforçant les liaisons intergranulaires, les produits de carbonatation augmentent directement la résistance cohésive du matériau. La corrélation plus faible observée pour le DC silicates confirme que la contribution mécanique est principalement associée à la carbonatation de la brucite à court terme.

Outre la cohésion, la résistance au cisaillement dépend également de l'angle de frottement interne, lequel reflète davantage l'organisation et les interactions mécaniques entre les particules.

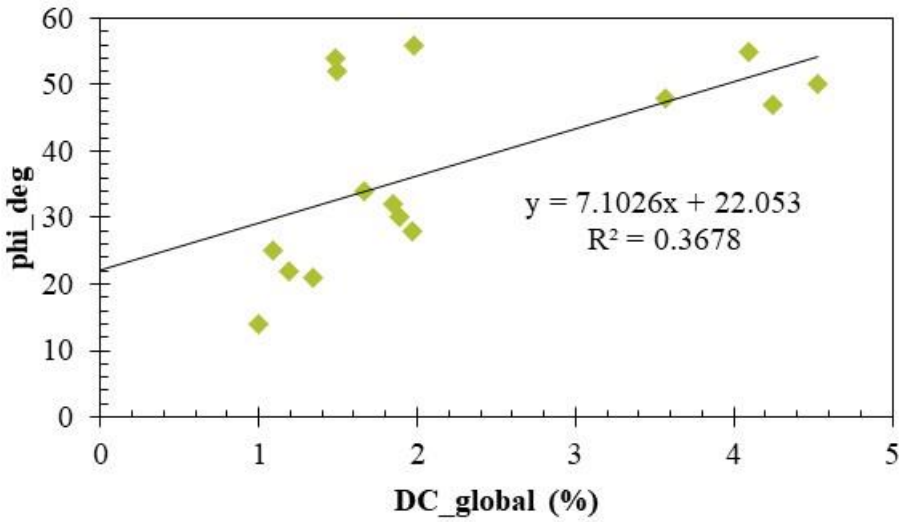


Figure 4.30 Corrélations entre le DC global et l'angle de frottement interne.

La Figure 4.30 montre que les corrélations entre le degré de carbonatation et l'angle de frottement interne demeurent positives, mais significativement plus faibles que celles observées pour la cohésion. Cette différence indique que la carbonatation influence principalement les mécanismes de liaison entre particules plutôt que les caractéristiques géométriques contrôlant le frottement. En effet, l'angle de frottement dépend essentiellement de la forme des grains, de leur rugosité, de leur arrangement et de leur densité relative, paramètres qui sont peu modifiés par les faibles quantités de carbonates formées. Les résultats confirment ainsi que l'amélioration de la résistance au cisaillement observée dans les résidus carbonatés est dominée par une augmentation de la composante cohésive plutôt que par une modification du frottement interne.

Le degré de saturation influence à la fois la carbonatation et les propriétés mécaniques des résidus. Afin de dissocier l'effet hydrique de l'effet géochimique, les paramètres mécaniques ont été divisé par le degré de saturation pour éliminer son effet.

- **Effet du degré de saturation sur la relation entre les paramètres mécaniques et le DC_global**

Les Figures 4.31 et 4.32 montrent que les corrélations entre les paramètres mécaniqueset le DC_global demeurent significatives après prise en compte de l'effet du degré de saturation. La relation observée pour la cohésion divisée par le degré de saturation présente notamment les

coefficients de détermination les plus élevés, confirmant que les gains mécaniques ne peuvent être attribués uniquement aux variations de teneur en eau.

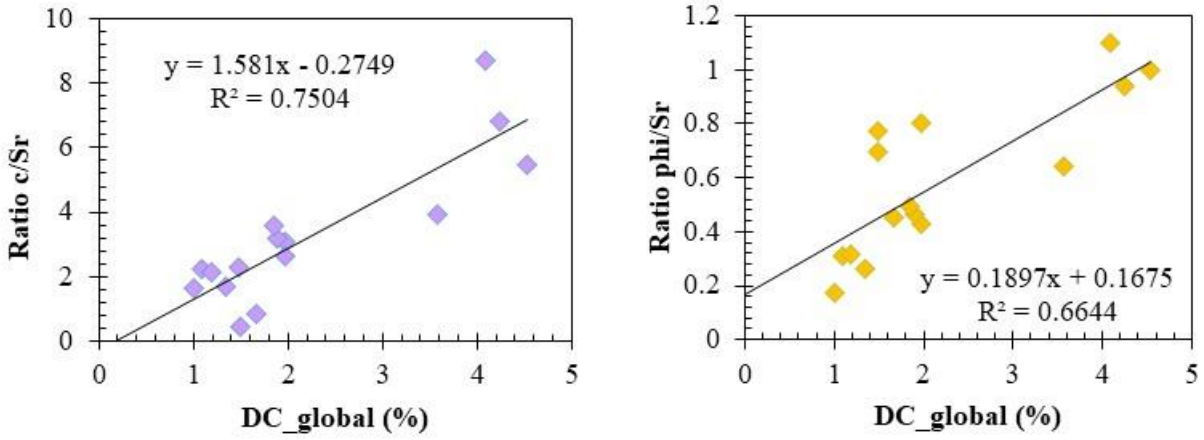


Figure 4.31 Effet complémentaire du degré de saturation sur les paramètres mécaniques

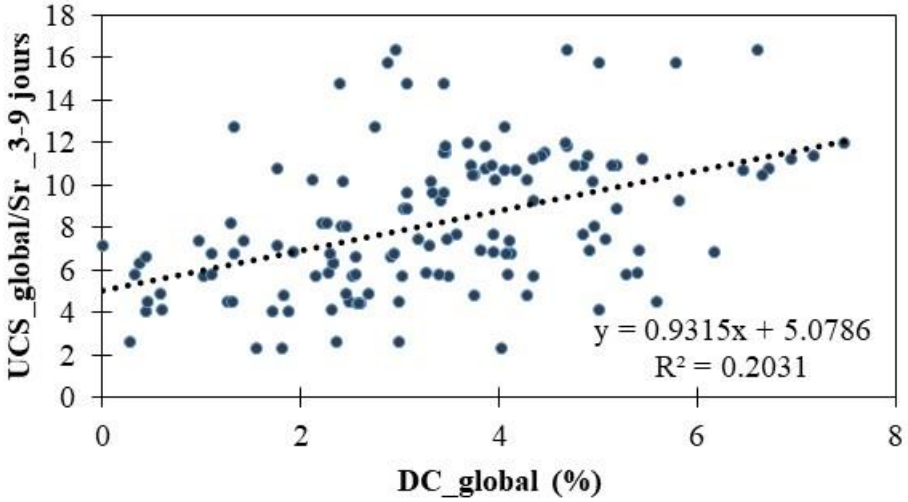


Figure 4.32 Corrélation entre le DC_global et le rapport UCS_global/S_r pour les échantillons âgés de 3 à 9 jours

Ces résultats démontrent que la carbonatation agit comme un mécanisme intrinsèque de stabilisation en favorisant la formation de liaisons cimentaires durables entre les particules. La normalisation permet ainsi de mettre en évidence la contribution propre des produits de carbonatation à l'amélioration du comportement mécanique des résidus ultramafiques.

4.5 Carbonatation accélérée à l'autoclave

Les essais de carbonatation forcée sous réacteur ont permis d'accélérer significativement la fixation du carbone par rapport aux conditions passives. Afin d'évaluer l'effet combiné de la température et de la pression sur la réactivité des résidus ultramafiques, une série d'essais de carbonatation accélérée a été réalisée sous autoclave à 200 psi pendant 30 minutes (voir section 3.2.5).

4.5.1 Évolution du carbone total et de CO_2 séquestré

La Figure 4.33 montre une augmentation progressive du carbone total avec la température de traitement, traduisant une accélération marquée de la réaction de carbonatation. Les résidus traités à 200 °C présentent les teneurs en carbone les plus élevées, ce qui indique que l'augmentation de la température favorise simultanément la dissolution des phases magnésiennes réactives et la précipitation des carbonates. Les résultats des analyses de carbone confirment cette tendance, avec une augmentation importante de la teneur en carbone entre 150 °C et 200 °C. La teneur plus élevée observée pour la brucite pure met en évidence le potentiel de cette phase à réagir rapidement lorsque la température augmente.

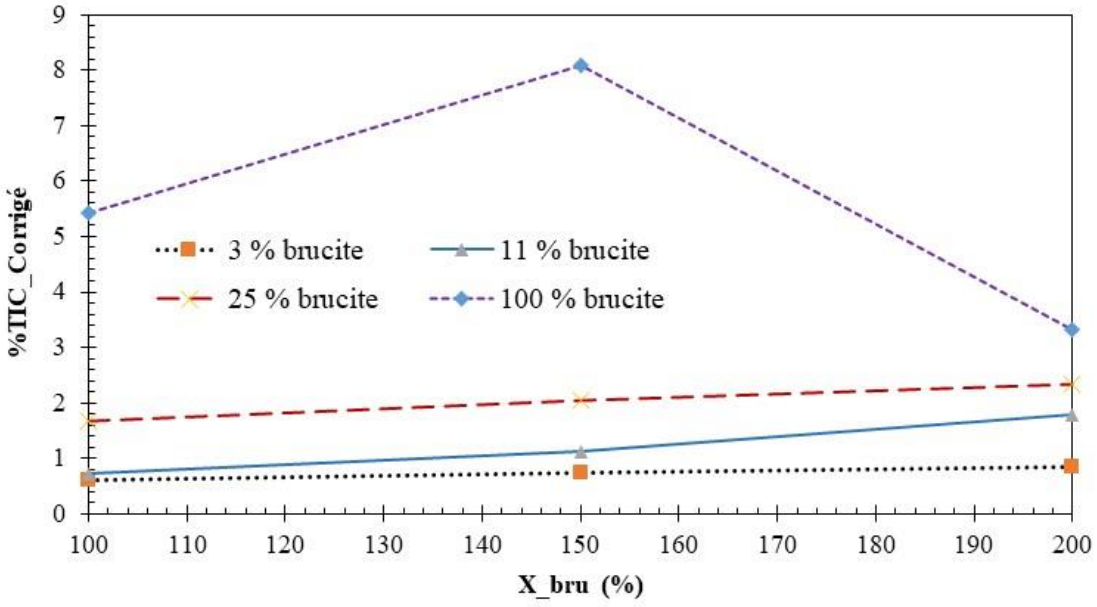


Figure 4.33 Évolution du carbone total mesuré en fonction de la température, dans les résidus Dumont traités sous autoclave à 200 psi pendant 30 min.

L'augmentation du carbone total observée avec la température reflète une fixation croissante du CO_2 dans le matériau. La quantification du CO_2 effectivement séquestré permet d'évaluer plus directement la performance environnementale du procédé.

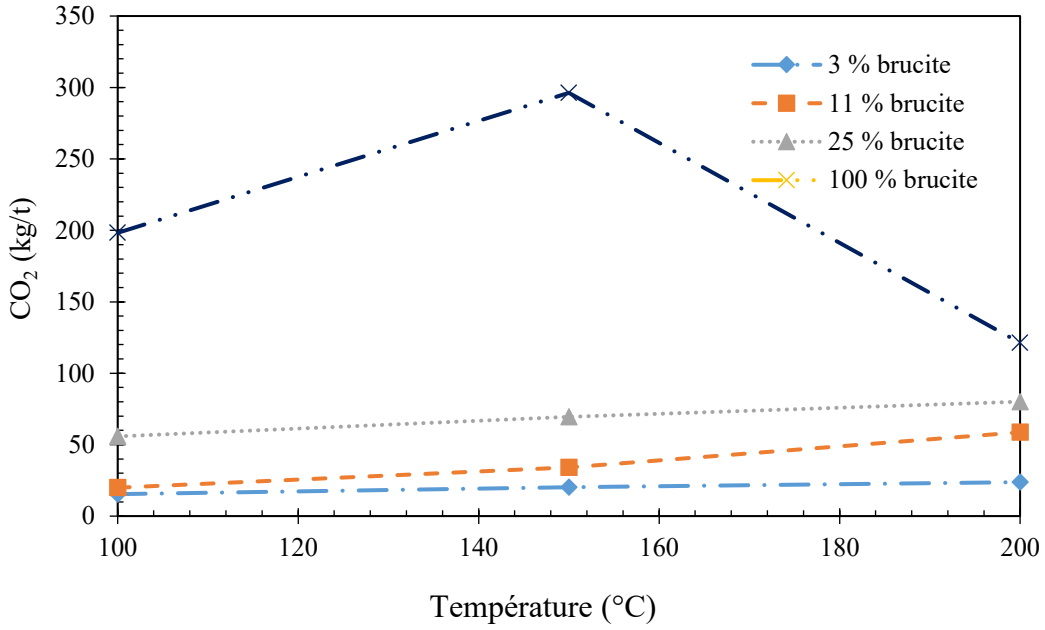


Figure 4.34 Évolution du CO_2 séquestré dans les résidus Dumont traités sous autoclave à 200 psi pendant 30 min.

La Figure 4.34 montre que la quantité de CO_2 séquestrée augmente de manière continue avec la température de traitement. Cette évolution confirme que les conditions d'autoclave favorisent la conversion du magnésium réactif en carbonates stables sur des temps de réaction très courts. Comparativement aux essais passifs ou sous réacteur, l'autoclave permet d'atteindre en seulement 30 minutes des niveaux de carbonatation significatifs grâce à l'effet combiné de la température et de la pression. L'amélioration observée pour les résidus de Dumont (sans amendement) entre 150 °C et 200 °C (de 15,4 kg/t à 100 °C à 20,2 kg/t à 150 °C, puis à 23,8 kg/t à 200 °C) suggère également l'existence d'un seuil thermique à partir duquel les mécanismes réactionnels deviennent plus efficaces. Ces résultats soulignent l'intérêt du procédé de carbonatation accélérée pour les applications nécessitant une séquestration rapide du CO_2.

Bien que le carbone fixé et le CO_2 séquestré permettent d'évaluer la performance globale du procédé, l'identification des phases réellement impliquées dans la réaction nécessite l'analyse des degrés de carbonatation des différentes sources de magnésium présentes dans les résidus.

4.5.2 Degré de carbonatation global

La Figure 4.35 montre que le DC global augmente avec la température de traitement, confirmant l'amélioration de l'efficacité globale de la carbonatation sous autoclave. Bien que les valeurs demeurent nettement inférieures au DC brucite, elles reflètent davantage le comportement réel du matériau puisqu'elles tiennent compte de l'ensemble du magnésium contenu dans les résidus. L'augmentation observée entre 100 °C et 200 °C démontre que l'activation thermique améliore progressivement la conversion du réservoir magnésien disponible. Toutefois, les valeurs obtenues indiquent également qu'une proportion importante du magnésium demeure non carbonatée après 30 minutes de traitement. Ces résultats suggèrent qu'un potentiel supplémentaire de séquestration demeure accessible par l'optimisation des conditions opératoires.

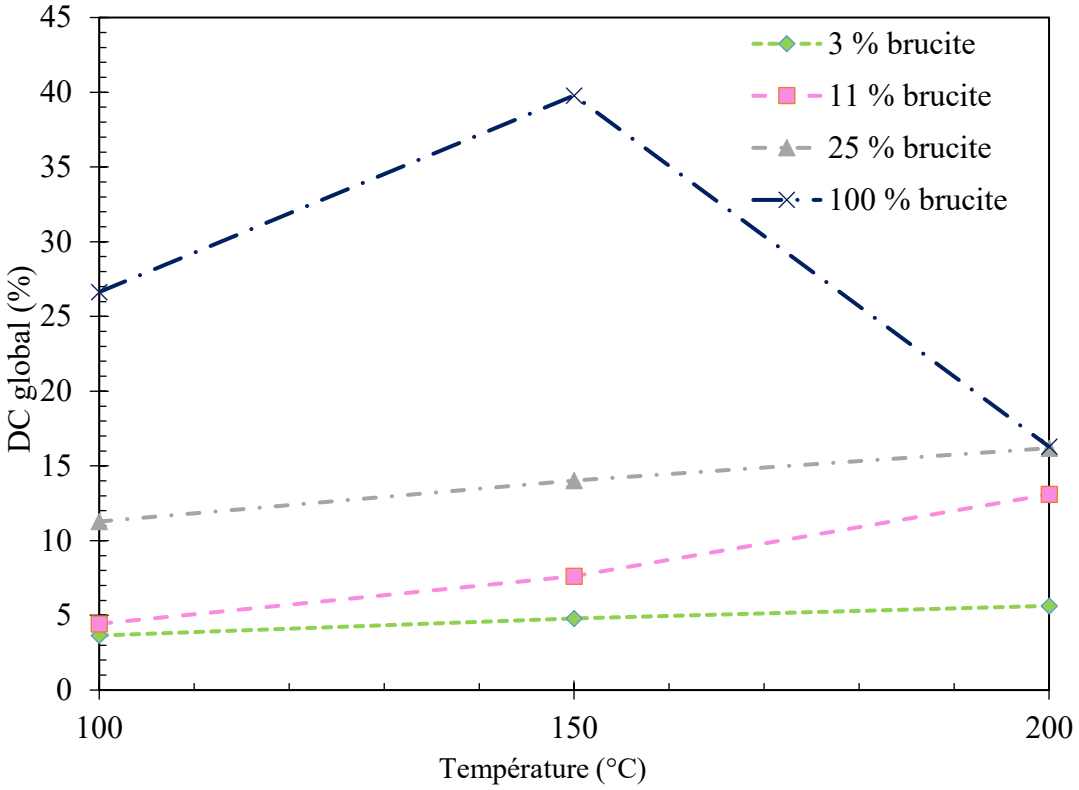


Figure 4.35 Évolution du DC global dans les résidus Dumont traités sous autoclave.

Les résultats géochimiques précédents montrent que l'augmentation de la température améliore significativement la fixation du carbone et les degrés de carbonatation. Afin de vérifier que cette évolution est associée à des transformations minéralogiques réelles, les échantillons autoclavés ont été caractérisés par diffraction des rayons X.

Afin de préciser la contribution respective des différentes phases magnésiennes à la carbonatation sous autoclave, l'évolution du degré de carbonatation de la brucite et des phases silicatées est présentée à l'Annexe M.

Les résultats détaillés du premier batch d'essais, montrant l'évolution du degré de carbonatation de la brucite en fonction de la teneur initiale en brucite et de la température de traitement, sont présentés à l'Annexe N.

4.5.3 Validation minéralogique par DRX, XRF, ICP-MS

Les diffractogrammes DRX des échantillons traités sous autoclave sont présentés à l'Annexe O

En complément des analyses DRX, les résultats des analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles (ATG-ATD) réalisées sur les échantillons soumis à la carbonatation accélérée sous autoclave sont présentés à l'Annexe P.

Ils permettent de confirmer l'effet combiné de la température et de la pression de CO_2 sur la formation de carbonates secondaires, notamment dans les essais réalisés sur brucite pure et sur résidus ultramafiques Dumont Nickel. Afin d'examiner plus spécifiquement l'évolution des phases directement impliquées dans la carbonatation magnésienne, les teneurs en hydromagnésite, magnésite, brucite et calcite ont été extraites des résultats DRX-Rietveld obtenus sur les échantillons soumis à la carbonatation accélérée à l'autoclave. Le Tableau 4.8 présente ces principales phases en fonction de la nature du matériau et des conditions expérimentales.

Tableau 4.8 Évolution des principales phases minérales associées à la carbonatation accélérée à l'autoclave

Échantillon	Hydromagnésite (%)	Magnésite (%)	Brucite (%)	Calcite (%)
Brucite pure, 150 °C, 200 psi, 30 min	78,8	—	19,8	—
Résidus Dumont Nickel, 200 °C, 200 psi, 30 min	2,6	3,8	1,3	2,5
Résidus Dumont Nickel, 150 °C, 200 psi, 30 min	—	—	4,2	1,8

L'interprétation de ces résultats doit tenir compte de la limite de détection de la DRX quantitative utilisée par SGS est de 0,05% massique et est fortement dépendante de la cristallinité. Ainsi, lorsqu'aucune hydromagnésite n'est quantifiée dans un échantillon, il est préférable de parler de phase non détectée par DRX plutôt que de conclure à son absence. Une faible quantité d'hydromagnésite, notamment si elle est peu cristallisée, peut demeurer sous le seuil de détection de la méthode. De même, la teneur résiduelle de 1,3 % de brucite mesurée dans l'échantillon traité à 200 °C se situe dans l'ordre de grandeur de la limite de détection annoncée par SGS et doit donc être interprétée avec prudence. À l'inverse, la teneur de 2,6 % d'hydromagnésite mesurée dans ce même échantillon est supérieure à la borne haute de la plage nominale de détection et constitue une indication plus robuste de sa présence.

Les résultats montrent une transformation particulièrement importante de la brucite pure traitée à 150 °C, avec la formation de 78,8% d'hydromagnésite. Pour les résidus Dumont Nickel, l'essai réalisé à 200 °C conduit à la détection simultanée de 2,6% d'hydromagnésite et de 3,8% de magnésite, accompagnée d'une teneur résiduelle en brucite de 1,3%. À 150 °C, aucune hydromagnésite ni magnésite n'est quantifiée, tandis que 4,2% de brucite demeure présente. Ces résultats mettent en évidence l'influence marquée de la température et de la nature du matériau sur les transformations minéralogiques induites par la carbonatation accélérée à l'autoclave.

Les analyses XRF et ICP-MS montrent que les résidus autoclavés conservent des teneurs élevées en magnésium malgré l'augmentation de la carbonatation avec la température. Les concentrations importantes en MgO ainsi que les teneurs élevées en magnésium mesurées par ICP-MS indiquent qu'une fraction importante du réservoir magnésien demeure encore disponible après 30 minutes de traitement. Cette observation est cohérente avec les faibles valeurs de DC global obtenues malgré la conversion quasi complète de la brucite à 200 °C. Les résultats suggèrent ainsi que le potentiel théorique de séquestration des résidus n'est pas entièrement exploité dans les conditions expérimentales étudiées et qu'une optimisation du procédé pourrait permettre d'accroître davantage la conversion du magnésium disponible.

Les résultats expérimentaux montrent que la température exerce une influence importante sur l'intensité de la carbonatation sous autoclave. Afin de quantifier cet effet et d'évaluer la sensibilité de la réaction à la température, une analyse cinétique a été réalisée à l'aide du modèle d'Arrhenius.

Observation MEB-EDS : interprétation microstructurale

Afin d'examiner les modifications microstructurales induites par la carbonatation accélérée à l'autoclave, un échantillon traité à 150 °C, sous une pression de CO_2 de 200 psi, pendant 1 h, a été analysé par MEB-EDS. La micrographie à ×600 met en évidence une microstructure hétérogène caractérisée par la présence d'agglomérats de particules fines et de surfaces fortement irrégulières, localement recouvertes de produits fins. Cette organisation suggère une modification importante de l'état de surface des particules sous l'effet du traitement en autoclave (Figure 4.36).

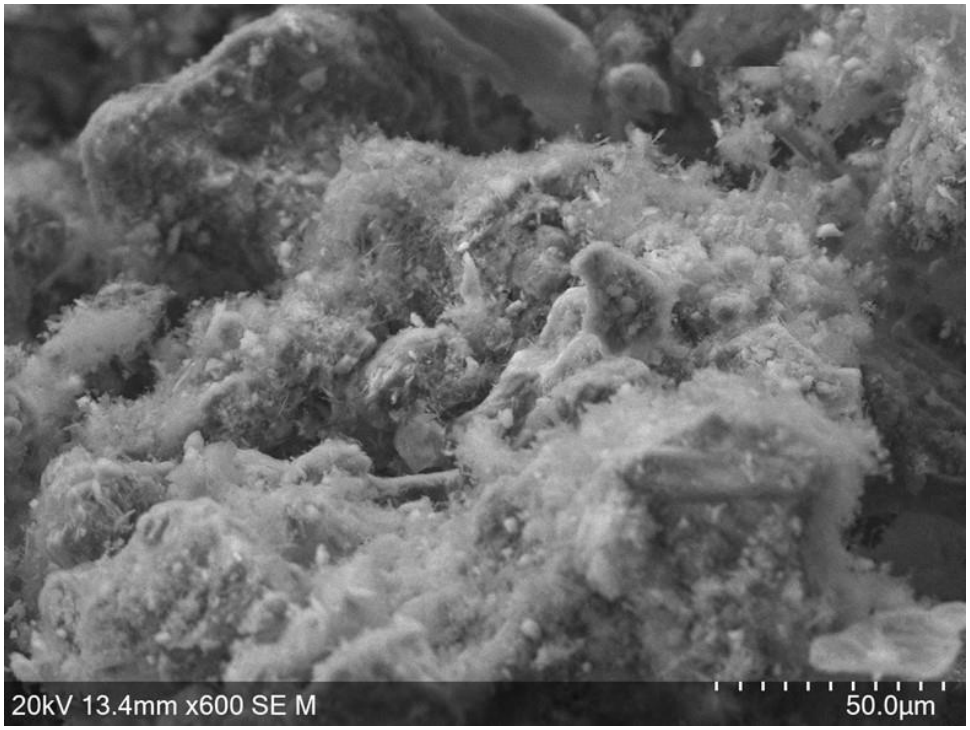


Figure 4.36 Micrographie MEB de l'échantillon soumis à une carbonatation accélérée à l'autoclave à 150 °C, 200 psi de CO_2 pendant 1 h, observé à ×600

Afin d'examiner plus précisément ces modifications de surface, une observation à plus fort grossissement a été réalisée.

À ×1200, certaines zones présentent des structures fines, localement aciculaires à fibreuses (des morphologies aciculaires comparables ont notamment été rapportées par Dong et al. (2019) pour la nesquéhonite), développées à la surface des particules. Leur morphologie pourrait correspondre à un début de cristallisation de produits carbonatés secondaires au cours du traitement en autoclave. Cette hypothèse est examinée conjointement avec les résultats des analyses EDS (Figure 4.37).

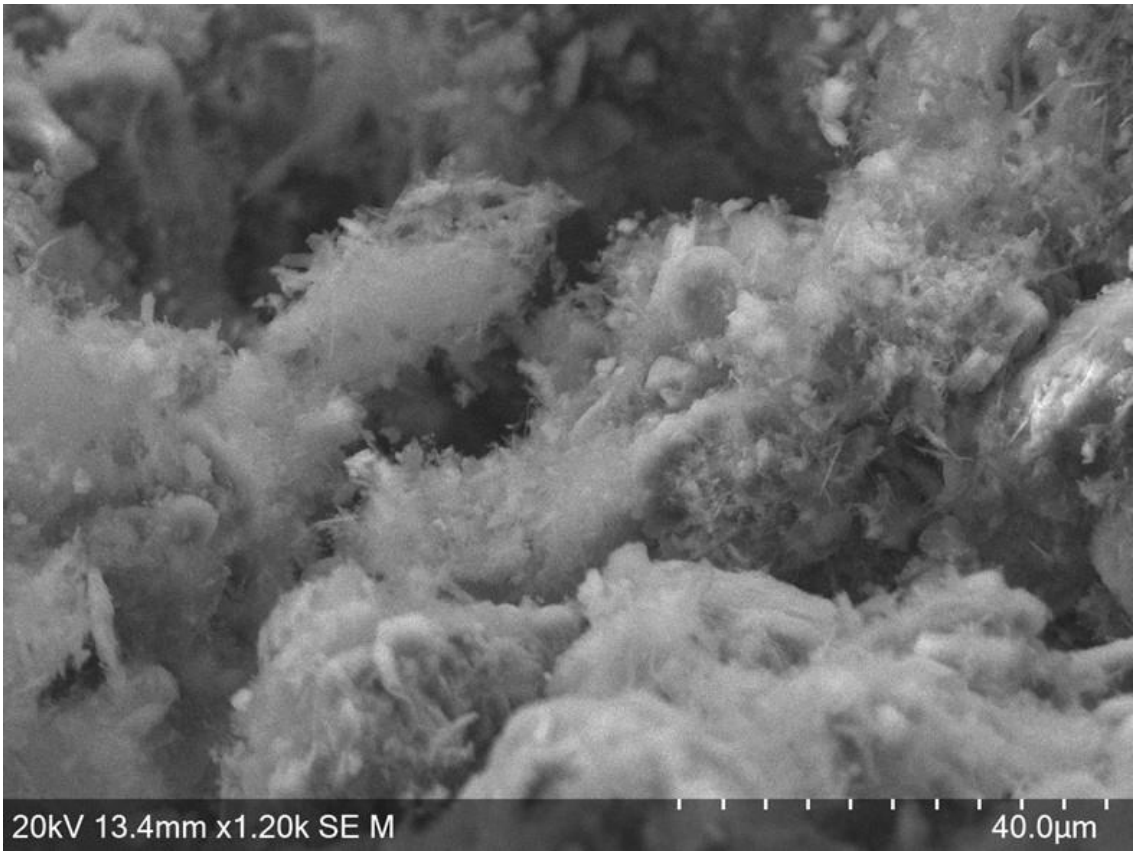


Figure 4.37 Structures fines observées à la surface des particules après carbonatation accélérée à l'autoclave à 150 °C, sous 200 psi de CO_2 pendant 1 h, pouvant correspondre à un début de cristallisation de produits carbonatés secondaires

Afin d'examiner la composition élémentaire des produits observés à la surface des particules, des analyses EDS ponctuelles ont été réalisées sur différentes zones de l'échantillon.

Parmi les différentes zones analysées, le spectre 47 a été retenu en raison de la présence simultanée de C, O et Mg et de sa teneur relativement faible en Si.

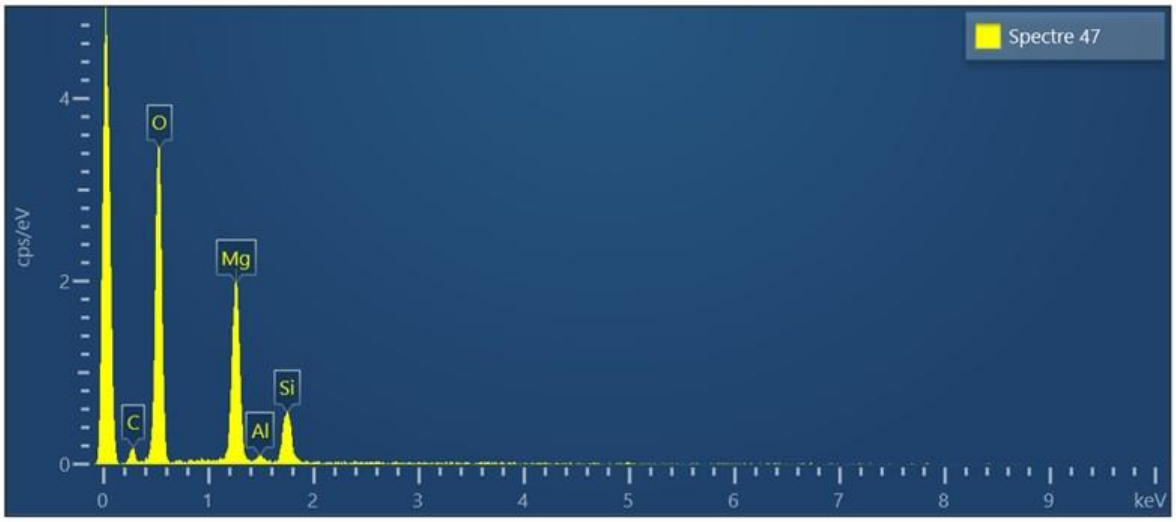


Figure 4.38 Spectre EDS de la zone 47 sélectionnée dans l'échantillon soumis à la carbonatation accélérée à l'autoclave

Tableau 4.9 Composition élémentaire EDS de la zone 47 sélectionnée dans l'échantillon carbonaté à l'autoclave

Élément	Teneur massique (%)	Incertitude (%)
C	11,94	1,50
O	56,18	1,19
Mg	22,74	0,70
Al	0,82	0,24
Si	8,32	0,45

L'analyse EDS de la zone sélectionnée met en évidence la présence simultanée de C, O et Mg, avec une proportion relativement plus faible de Si. Cette signature est compatible avec la présence locale de produits carbonatés magnésiens et appuie l'hypothèse d'une cristallisation secondaire observée au MEB. L'identification précise de la phase formée nécessite toutefois une confirmation par les analyses minéralogiques complémentaires.

4.5.4 Analyse cinétique de la carbonatation accélérée à l'autoclave selon le modèle d'Arrhenius

Afin de compléter l'interprétation du degré de carbonatation global (DC global), une analyse cinétique a été réalisée pour les essais de carbonatation accélérée à l'autoclave conduits à 100 et

200 psi de CO_2, pour des températures comprises entre 100 et 250 °C. Deux matrices ont été considérées : les résidus miniers issus de roches ultramafiques du projet Dumont et la brucite pure. L'objectif de cette analyse est de quantifier la vitesse apparente de progression de la carbonatation, d'évaluer sa dépendance à la température et d'examiner l'effet de la pression de CO_2 sur le comportement cinétique. Les paramètres obtenus doivent être considérés comme des paramètres apparents décrivant la réponse globale du système, puisqu'ils intègrent simultanément les phénomènes de transfert du CO_2, de dissolution, de précipitation et les éventuelles limitations de transport.

4.5.4.1 Modèle cinétique de pseudo-premier ordre et détermination de k_app

La progression de la réaction a été décrite par un modèle de pseudo-premier ordre, en utilisant la fraction d'avancement α définie à partir du DC global. Pour chaque température, la représentation de $-\ln(1-\alpha)$ en fonction du temps, exprimé en jours, a été ajustée par une droite passant par l'origine ; sa pente correspond à la constante cinétique apparente k_app, exprimée en j^{-1}. Cette formulation suppose que la vitesse instantanée est proportionnelle à la fraction de capacité de carbonatation encore disponible. Les points pour lesquels le DC global atteint ou dépasse 100 % ne sont pas utilisés dans la régression, car le terme logarithmique n'est alors plus défini dans le cadre du modèle. La qualité de l'ajustement est appréciée à partir du coefficient de détermination R^2, du RMSE et de la cohérence monotone des données expérimentales.

$$\alpha = DC_global \,/\, 100$$

$$-ln(1 - \alpha) = k_app \cdot t$$

4.5.4.2 Cinétique des résidus Dumont sous 100 psi de CO_2

Sous une pression de 100 psi, les résidus Dumont présentent des constantes k_app très proches entre 100 et 200 °C, soit 13,471, 13,436 et 13,755 j^{-1}, avec des coefficients de détermination élevés respectivement égaux à 0,9975, 0,9737 et 0,9765. Ce comportement traduit une cinétique relativement stable dans cette plage de température et un bon accord avec le modèle de pseudo-premier ordre. À 250 °C, k_app chute toutefois à 3,384 j^{-1}, malgré un R^2 de 0,9186 ; cette diminution s'accompagne d'une évolution non monotone du carbone mesuré et d'un DC global nettement plus faible. Ainsi, l'augmentation de la température au-delà de 200 °C n'améliore pas la vitesse de carbonatation dans les conditions étudiées. Cette rupture de comportement suggère l'apparition d'un régime cinétique différent, potentiellement associé à une moindre disponibilité

du CO_2 dans la phase réactive, à des limitations de transfert ou à des transformations de surface qui réduisent la réactivité apparente (Figure 4.39).

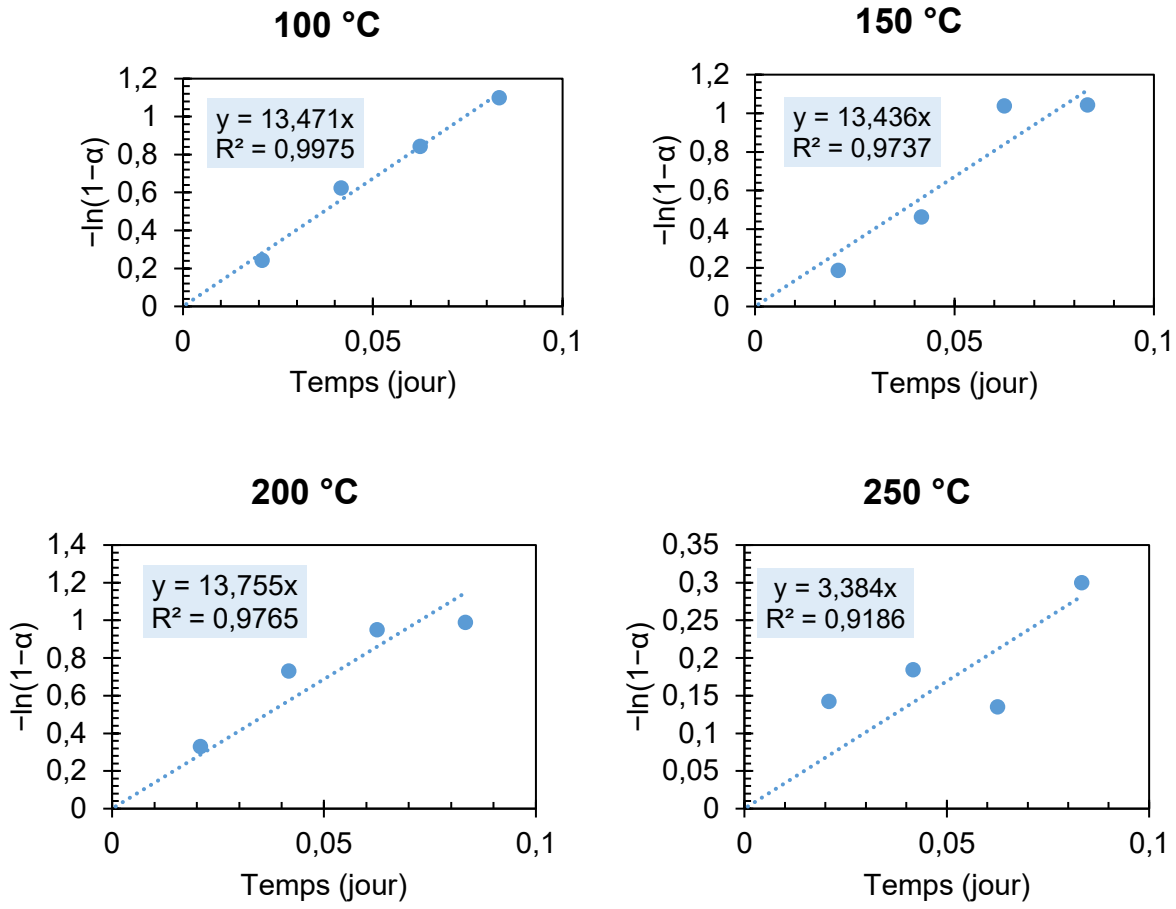


Figure 4.39 Linéarisation du modèle de pseudo-premier ordre pour les résidus Dumont sous 100 psi de CO_2 à 100, 150, 200 et 250 °C

4.5.4.3 Cinétique des résidus Dumont sous 200 psi de CO_2

À 200 psi, les constantes cinétiques apparentes obtenues pour les résidus Dumont sont globalement supérieures à celles mesurées à 100 psi : 15,101 j^{-1} à 100 °C, 18,948 j^{-1} à 150 °C, 17,190 j^{-1} à 200 °C et 22,298 j^{-1} à 250 °C. L'augmentation de la pression de CO_2 accroît donc la vitesse apparente de carbonatation sur l'ensemble de la plage de température. En revanche, les ajustements sont plus dispersés, avec des R^2 de 0,7878, 0,5024, environ 0,81 et 0,8226. À 200 °C, le point à 30 min conduit à un DC global égal ou supérieur à 100 % et doit être exclu de la linéarisation, ce qui réduit le nombre de points disponibles. De plus, plusieurs séries présentent une évolution non monotone du carbone avec le temps. Les valeurs de k_app à 200 psi indiquent donc une accélération globale

de la réaction sous l'effet de la pression, mais elles doivent être interprétées avec davantage de prudence que celles obtenues à 100 psi (Figure 4.40).

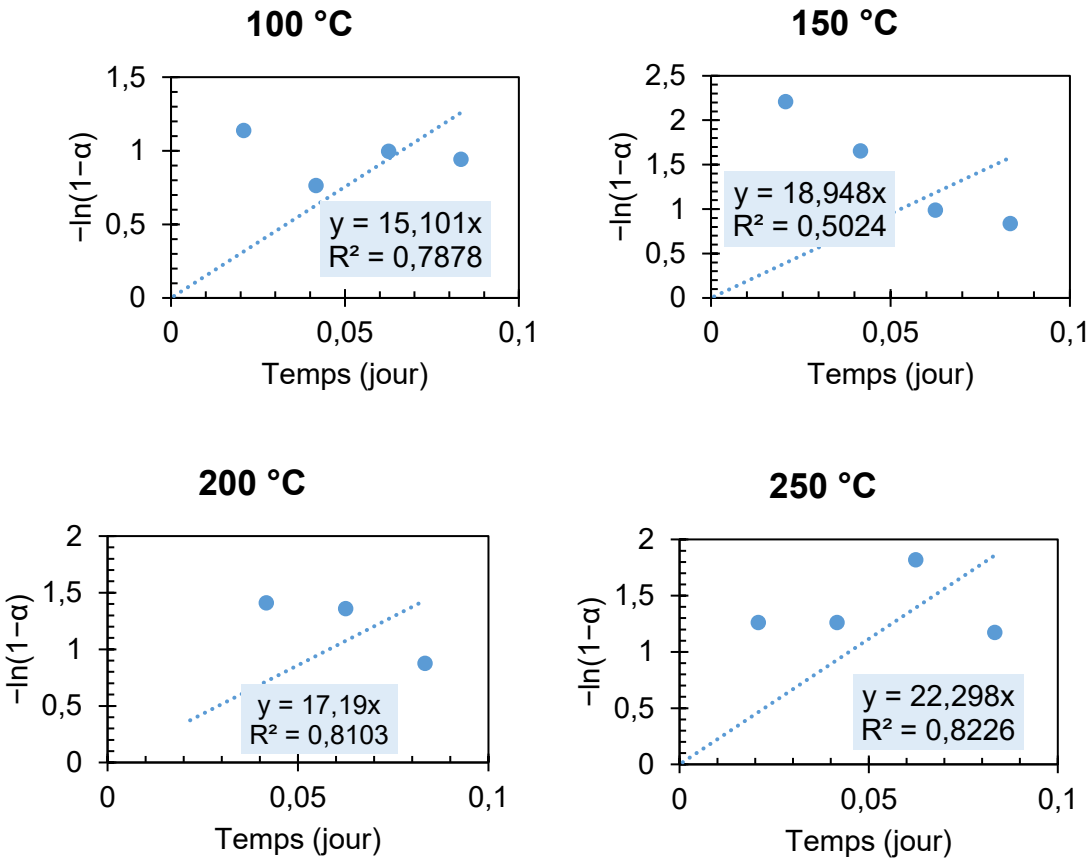


Figure 4.40 Linéarisation du modèle de pseudo-premier ordre pour les résidus Dumont sous 200 psi de CO_2 à 100, 150, 200 et 250 °C

4.5.4.4 Cinétique de la brucite pure sous 100 psi de CO_2

Pour la brucite pure à 100 psi, la réponse à la température est inverse à celle attendue pour une réaction strictement contrôlée par une loi d'Arrhenius classique. La constante k_app diminue progressivement de 7,231 j^{-1} à 100 °C à 5,526 j^{-1} à 150 °C, puis à 4,015 j^{-1} à 200 °C. Les ajustements demeurent néanmoins très satisfaisants sur cette plage, avec des R^2 compris entre 0,9852 et 0,9957. À 250 °C, k_app chute à 1,426 j^{-1} et le R^2 diminue fortement à 0,3435, tandis que le carbone mesuré décroît avec le temps. Ces résultats montrent qu'à 100 psi la hausse de température ne favorise pas la carbonatation de la brucite pure et qu'un changement marqué de

régime survient à 250 °C. Une interprétation exclusivement fondée sur une barrière d'activation thermique serait donc insuffisante pour décrire ce système (Figure 4.41).

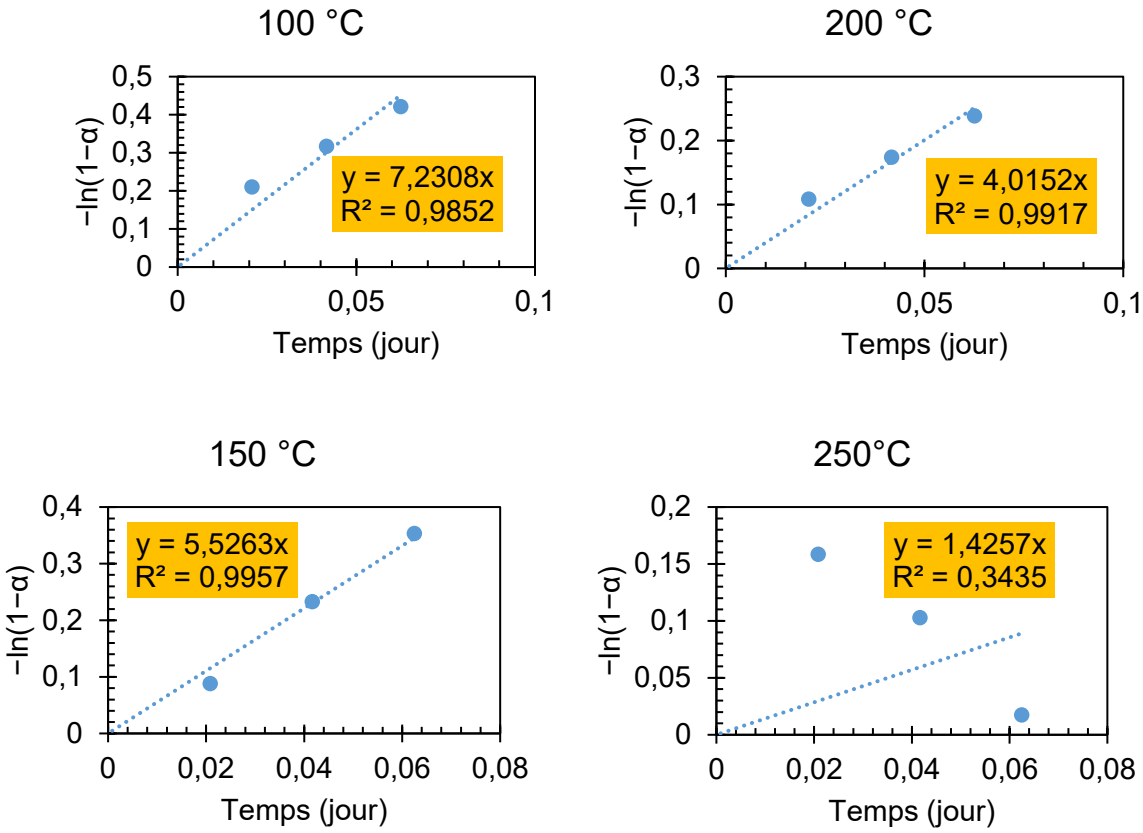


Figure 4.41 Linéarisation du modèle de pseudo-premier ordre pour la brucite pure sous 100 et 200 psi de CO_2.

4.5.4.5 Cinétique de la brucite pure sous 200 psi de CO_2

Sous 200 psi, la brucite pure présente un comportement différent de celui observé à 100 psi. La constante k_app passe de 6,420 j^{-1} à 100 °C à 9,569 j^{-1} à 150 °C et demeure élevée à 200 °C, avec 9,338 j^{-1}, avant de diminuer à 7,264 j^{-1} à 250 °C. Les coefficients de détermination, compris entre 0,8438 et 0,9558, indiquent une représentation globalement acceptable par le modèle de pseudo-premier ordre, bien que certaines séries restent non monotones. L'augmentation de la pression de CO_2 semble ainsi atténuer l'inhibition observée à haute température sous 100 psi et fait apparaître une plage cinétique favorable située autour de 150–200 °C. La diminution enregistrée à 250 °C confirme toutefois qu'une hausse continue de la température n'entraîne pas nécessairement une accélération de la carbonatation (Figure 4.42).

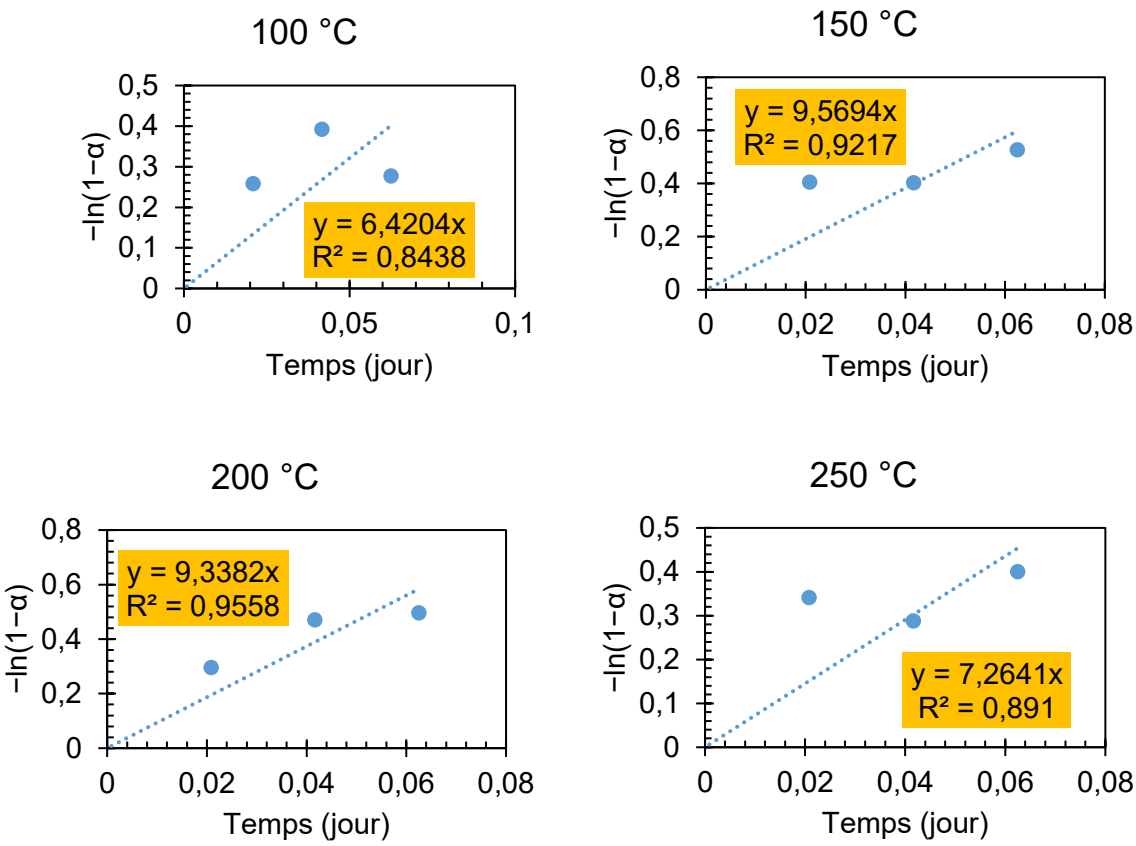


Figure 4.42 Linéarisation du modèle de pseudo-premier ordre pour la brucite pure sous 200 psi de CO_2.

Tableau 4.10 Synthèse des constantes cinétiques apparentes obtenues par le modèle de pseudo-premier ordre.

Matrice	P (psi)	T (°C)	k_app (j^{-1})	R^2	Observation
Résidus Dumont	100	100	13,471	0,9975	Satisfaisant
Résidus Dumont	100	150	13,436	0,9737	Satisfaisant
Résidus Dumont	100	200	13,755	0,9765	Satisfaisant
Résidus Dumont	100	250	3,384	0,9186	Non monotone
Résidus Dumont	200	100	15,101	0,7878	Non monotone
Résidus Dumont	200	150	18,948	0,5024	Non monotone
Résidus Dumont	200	200	17,190	≈ 0,81	3 points valides
Résidus Dumont	200	250	22,298	0,8226	Non monotone
Brucite pure	100	100	7,231	0,9852	Satisfaisant
Brucite pure	100	150	5,526	0,9957	Satisfaisant
Brucite pure	100	200	4,015	0,9917	Satisfaisant
Brucite pure	100	250	1,426	0,3435	Non monotone

Brucite pure	200	100	6,420	0,8438	Non monotone
Brucite pure	200	150	9,569	0,9217	Non monotone
Brucite pure	200	200	9,338	0,9558	Satisfaisant
Brucite pure	200	250	7,264	0,8910	Non monotone

5.4.4.6 Analyse d'Arrhenius et énergie d'activation apparente

La dépendance de k_app à la température a été examinée à partir de la forme linéarisée de l'équation d'Arrhenius, ln(k_app) = ln(A) − E_a/(RT). Afin de ne pas mélanger des régimes cinétiques manifestement différents, les points à 250 °C ont été écartés de l'ajustement pour les résidus à 100 psi et pour les deux séries de brucite, où une rupture nette de la tendance de k_app est observée ; pour les résidus à 200 psi, l'ajustement sur 100–250 °C est conservé. Les résidus à 100 psi donnent ainsi une énergie d'activation apparente très faible de 0,289 kJ·mol^{-1} (R^2 = 0,5902), ce qui confirme une faible sensibilité à la température entre 100 et 200 °C. À 200 psi, l'énergie apparente augmente à 3,446 kJ·mol^{-1} (R^2 = 0,6993). Pour la brucite à 100 psi, la pente positive de ln(k_app) en fonction de 1/T conduit à une valeur apparente négative de E_a, soit −8,567 kJ·mol^{-1} (R^2 = 0,9862) ; cette valeur ne doit pas être interprétée comme une énergie d'activation élémentaire, mais comme la signature d'une dépendance inverse de la vitesse apparente à la température. Enfin, la brucite à 200 psi présente E_a = 5,718 kJ·mol^{-1} (R^2 = 0,7615), indiquant une sensibilité positive et modérée à la température dans le domaine 100–200 °C (Figure 4.43).

$$k_app = A \cdot exp(-E_a / (R \cdot T))$$

$$ln(k_app) = ln(A) - E_a / (R \cdot T)$$

$$E_a = -m \cdot R$$

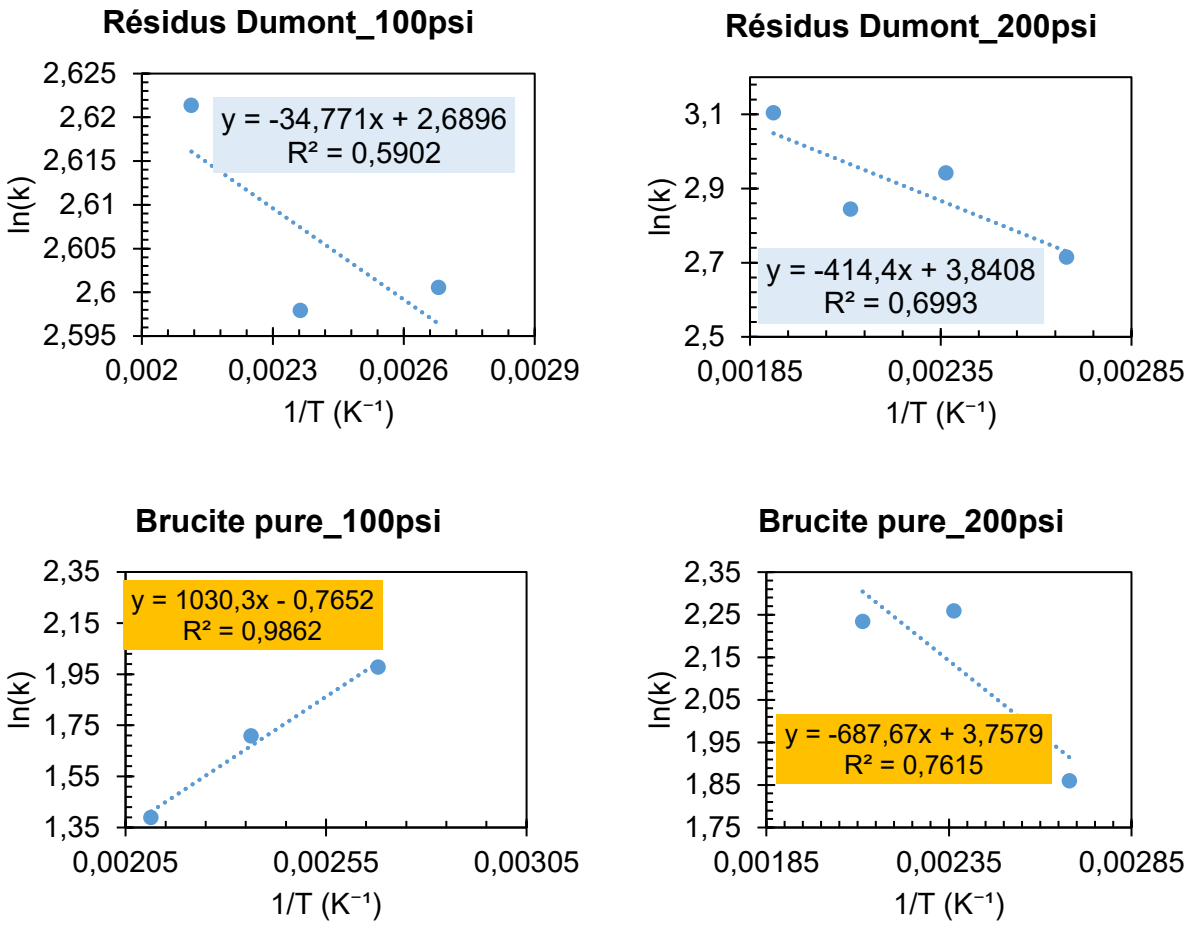


Figure 4.43 Représentations d'Arrhenius ln(k_app) en fonction de 1/T pour les résidus Dumont et la brucite pure sous 100 et 200 psi.

Tableau 4.11 Paramètres d'Arrhenius apparents retenus pour l'interprétation cinétique.

Série	Domaine (°C)	Pente m (K)	A (j^{-1})	E_a ($kJ \cdot mol^{-1}$)	R^2	Interprétation
Résidus Dumont – 100 psi	100–200	−34,771	14,73	0,289	0,5902	Faible sensibilité à T
Résidus Dumont – 200 psi	100–250	−414,399	46,56	3,446	0,6993	Sensibilité positive modérée
Brucite pure – 100 psi	100–200	+1030,314	0,465	−8,567	0,9862	Dépendance inverse à T
Brucite pure – 200 psi	100–200	−687,675	42,86	5,718	0,7615	Sensibilité positive modérée

4.5.4.7 Synthèse comparative et implications cinétiques

L'ensemble des résultats met en évidence un effet combiné de la matrice, de la pression de CO_2 et de la température sur la cinétique globale de carbonatation. Les résidus Dumont présentent des k_app supérieurs à ceux de la brucite pure dans la plupart des conditions étudiées, mais cette comparaison doit rester qualitative : les constantes sont déterminées à partir du DC global et reposent sur des capacités de référence différentes pour les deux matrices ; elles ne constituent donc pas des constantes intrinsèques de réaction d'une phase minérale isolée. L'augmentation de la pression de 100 à 200 psi favorise globalement la vitesse apparente et réduit l'inhibition thermique observée pour la brucite à haute température. En revanche, 250 °C ne constitue pas une condition systématiquement favorable, puisqu'une chute de k_app est observée pour les résidus à 100 psi ainsi que pour les deux séries de brucite. Sur la base de la seule réponse cinétique, la plage 150–200 °C sous 200 psi apparaît comme la zone la plus prometteuse parmi les conditions testées ; cette conclusion doit toutefois être confrontée aux valeurs finales de DC global, aux résultats minéralogiques et au coût énergétique avant d'être retenue comme condition optimale.

4.5.4.8 Modèle d'Arrhenius modifié estimé par moindres carrés – résidus Dumont uniquement

Pour les résidus Dumont, l'effet simultané de la température et de la pression a été évalué au moyen d'un modèle d'Arrhenius modifié ajusté par la méthode des moindres carrés ordinaires. La régression utilise uniquement les six constantes k_app obtenues à 100, 150 et 200 °C sous 100 et 200 psi. La variable dépendante est $Y = \ln(k_app)$, tandis que les deux variables explicatives sont $X_1 = 1/T$ et $X_2 = \ln(P/P_0)$. Les paramètres du modèle sont déterminés de manière à minimiser la

somme des carrés des écarts entre les valeurs observées et prédites de ln(k_app). Aucune donnée relative à la brucite pure n'est incluse dans cet ajustement.

$$ln(k_app) = a + b/T + n \cdot ln(P/P_0)$$

L'ajustement par moindres carrés fournit a = 2,20279, b = −142,5116 K et n = 0,36204. En utilisant R = 8,314 J·mol^{-1}·K^{-1}, la pente associée à 1/T correspond à une énergie d'activation apparente E_a,app = 1,185 kJ·mol^{-1}, tandis que le facteur préexponentiel est A = exp(a) = 9,050 j^{-1}. Le modèle obtenu à partir des variables telles qu'elles sont définies dans le fichier Excel s'écrit donc :

$$ln(k_app) = 2{,}20279 - 142{,}5116/T + 0{,}36204 \cdot ln(P/P_0)$$

$$k_app = 9{,}050 \cdot exp[-1184{,}84/(RT)] \cdot (P/P_0)\text{^}0{,}36204$$

Le coefficient de détermination du modèle est R^2 = 0,8096 et le R^2 ajusté est égal à 0,6827. Ainsi, environ 81 % de la variabilité de ln(k_app) est expliquée par les deux variables introduites dans le modèle pour les six observations disponibles. Le test global de Fisher donne F = 6,379 avec p = 0,0831; le modèle n'atteint donc pas le seuil conventionnel de significativité globale de 5 %, ce qui doit être interprété en tenant compte du très faible nombre d'observations et des trois degrés de liberté résiduels.

Pris individuellement, le coefficient associé à la pression est positif (n = 0,3620) et présente p = 0,0415, tandis que le terme associé à 1/T présente p = 0,3917. Dans le domaine 100–200 °C étudié, ces résultats suggèrent que la variation de la pression est davantage associée aux changements de k_app que la variation de la température. Cette conclusion reste toutefois descriptive et doit être formulée avec prudence compte tenu de la taille limitée de l'échantillon et du caractère apparent des constantes cinétiques (Figure 4.44.

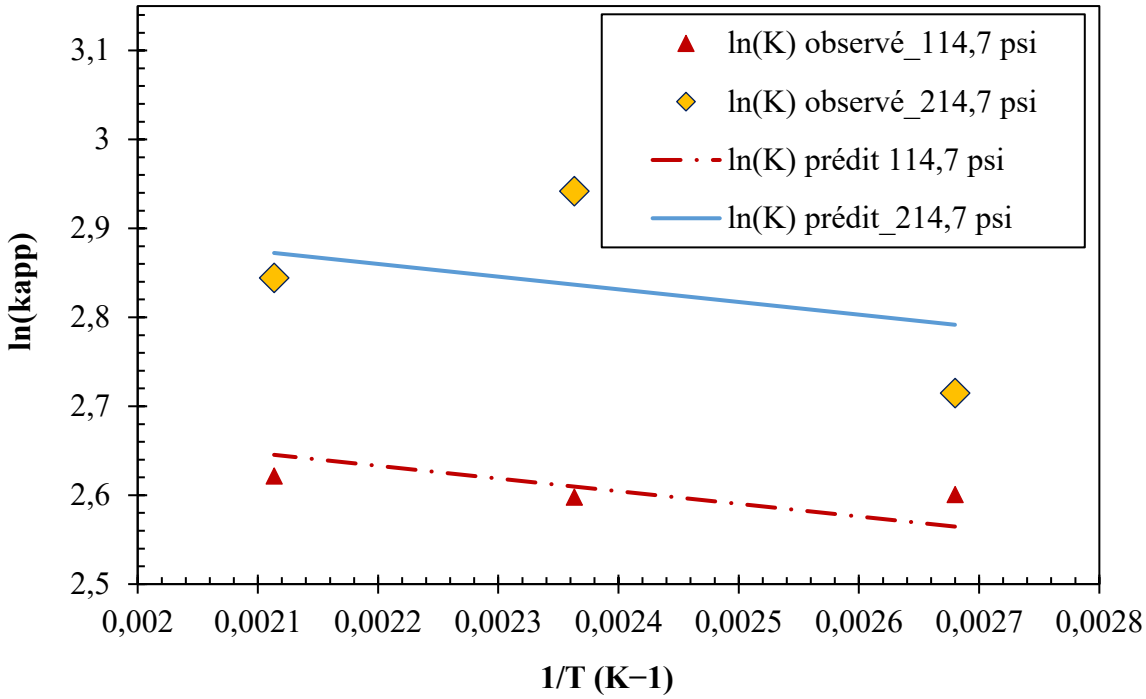


Figure 4.44 Valeurs observées et prédites de ln(k_app) pour le modèle d'Arrhenius modifié estimé par moindres carrés – résidus Dumont uniquement.

Tableau 4.12 Paramètres de la régression multiple par moindres carrés appliquée aux résidus Dumont uniquement.

Terme	Coefficient	Erreur-type	t	p
Constante a	2,202	0,423	5,198	0,0138
b associé à 1/T	−142,511	142,768	−0,998	0,3917
n associé à ln(P/P₀)	0,362	0,105	3,429	0,0415

Tableau 4.13 Indicateurs globaux du modèle d'Arrhenius modifié pour les résidus Dumont.

Indicateur	Valeur
Nombre d'observations	6
R^2	0,809
R^2 ajusté	0,682
Erreur-type de la régression	0,081
F	6,379
p du test global	0,083
$E_{a,app}$ (kJ·mol⁻¹)	1,185
A (j^{-1})	9,050
n	0,3620

4.5.4.9 Synthèse cinétique

Les résultats montrent que l'effet de la température et de la pression dépend de la matrice considérée. Pour les résidus Dumont, l'augmentation de la pression de CO_2 accroît globalement k_app, tandis que la sensibilité à la température demeure relativement faible entre 100 et 200 °C sous 100 psi. La régression multiple par moindres carrés confirme cette tendance en attribuant un coefficient positif au terme de pression et une faible énergie d'activation apparente. Ce modèle global doit cependant être considéré comme un modèle empirique spécifique aux résidus Dumont et au domaine expérimental étudié. Il ne doit pas être extrapolé à la brucite pure, ni à des conditions de température ou de pression situées hors du domaine de calibration sans validation expérimentale supplémentaire.

4.5.5 Domaine de calibration et niveau de confiance des prédictions

Le domaine de calibration couvre uniquement 100–200 °C et 100–200 psi manométriques de CO_2. Les prédictions situées à l'intérieur de cette fenêtre sont des interpolations et constituent l'usage le plus défendable du modèle. Les calculs réalisés à une température inférieure à 100 °C, supérieure à 200 °C, ou à une pression en dehors de 100–200 psi deviennent des extrapolations. Plus l'écart au domaine expérimental augmente, plus l'incertitude devient importante. À température ambiante et sous air atmosphérique, l'extrapolation est extrême et doit être utilisée uniquement comme test de limite du modèle, non comme une prévision réaliste de la carbonatation passive (Figure 4.45).

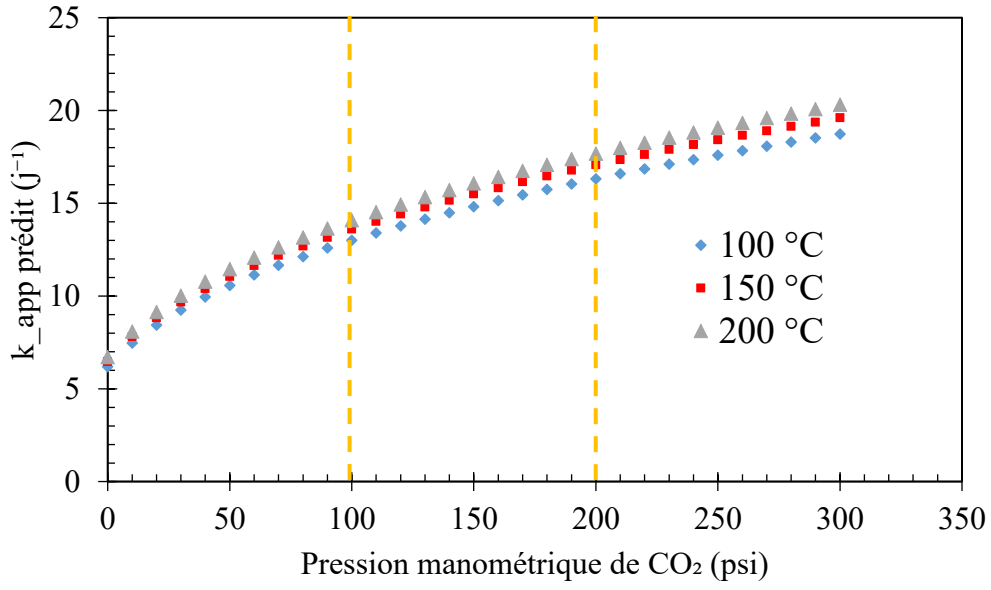


Figure 4.45 Sensibilité prédite de k_app à la pression pour 100, 150 et 200 °C. La zone 100–200 psi correspond au domaine de calibration en pression.

4.5.5.1 Utilisation du modèle pour estimer un DC global cible

Le modèle température–pression fournit k_app. Cette valeur peut ensuite être combinée au modèle pseudo-premier ordre utilisé pour décrire l'évolution du DC global. Pour une cible α_cible = DC_global/100, le temps cinétique théorique est obtenu par inversion de l'équation intégrée. Ce temps représente un temps de réaction idéal associé au modèle ajusté ; il ne doit pas être assimilé directement au temps de séjour réel d'un réacteur industriel sans validation pilote.

$$-ln(1 - \alpha) = k_app\, t$$

$$t_cible = -ln(1 - \alpha_cible) / k_app$$

4.5.5.2 Exemples d'application

Interpolation centrale : 150 °C et 150 psi de CO_2

Cette condition se situe à l'intérieur du domaine expérimental pour la température et entre les deux niveaux de pression testés. Il s'agit donc d'un exemple pertinent pour le prédimensionnement préliminaire d'un procédé pressurisé.

$$Pabs/P_0 = (150 + 14{,}7)/14{,}7 = 11.204$$

$$k_app = 15.499\, j^{-1}$$

$$t_{50} = 1.07\, h\,; \quad t_{80} = 2.49\, h\,; \quad t_{90} = 3.57\, h$$

Interpolation : 180 °C et 150 psi de CO_2

Cette condition n'a pas été testée directement mais demeure à l'intérieur de la fenêtre 100–200 °C et 100–200 psi. Elle constitue une interpolation semi-empirique raisonnable pour comparer des scénarios opératoires.

$$Pabs/P_0 = (150 + 14{,}7)/14{,}7 = 11.204$$

$$k_app = 15.849\, j^{-1}$$

$$t_{50} = 1.05\, h\,; \quad t_{80} = 2.44\, h\,; \quad t_{90} = 3.49\, h$$

Pression réduite : 150 °C et 50 psi de CO_2

La température demeure dans le domaine de calibration, mais la pression est inférieure à 100 psi. Le résultat constitue une extrapolation en pression et doit surtout être utilisé pour analyser une tendance de sensibilité.

$$Pabs/P_0 = (50 + 14{,}7)/14{,}7 = 4.401$$

$$k_app = 11.051\, j^{-1}$$

$$t_{50} = 1.51\, h\,; \quad t_{80} = 3.50\, h\,; \quad t_{90} = 5.00\, h$$

Pression élevée : 150 °C et 300 psi de CO_2

Cette condition représente une extrapolation au-delà de 200 psi. Elle peut servir à quantifier le gain cinétique théorique prédit par le modèle, mais elle ne permet pas de conclure qu'une telle pression serait techniquement ou économiquement optimale.

$$Pabs/P_0 = (300 + 14{,}7)/14{,}7 = 21.408$$

$$k_app = 19.594\, j^{-1}$$

$$t_{50} = 0.85\, h\,; \quad t_{80} = 1.97\, h\,; \quad t_{90} = 2.82\, h$$

Température ambiante et CO_2 pur à pression atmosphérique

Ce scénario considère 25 °C sous une atmosphère de CO_2 pur à 1 atm. Il ne correspond pas à l'air ambiant : la phase gazeuse est supposée être constituée de CO_2. La pression normalisée vaut alors $P_CO_2/P_0 = 1$. La température et la pression se trouvent très loin du domaine de calibration ; le calcul est donc un test de limite du modèle.

$$P_CO_2/P_0 = 14{,}7/14{,}7 = 1$$

$$k_app, extrapolé = 5.611\, j^{-1}$$

$$t_{80}, théorique = 6.88\, h\,; \quad t_{90}, théorique = 9.85\, h$$

ces temps courts ne doivent pas être utilisés pour concevoir un procédé à 25 °C et 1 atm. Ils montrent au contraire que le modèle, caractérisé par une faible énergie d'activation apparente, ne reproduit pas nécessairement les limitations de transfert et de dissolution qui deviennent dominantes hors du domaine autoclave.

Température ambiante et air atmosphérique (~420 ppm de CO_2)

Pour représenter l'air ambiant, il ne faut pas introduire la pression atmosphérique totale de 14,7 psi dans le terme de CO_2. Une approximation cohérente consiste à utiliser la pression partielle de CO_2. En prenant une fraction molaire illustrative de 420 ppm, la pression partielle vaut environ 0,0062 psi, soit P_CO_2/P_0 = 4,2 × 10^{-4}. Cette substitution reste néanmoins une extrapolation extrême, car le modèle a été calibré sous CO_2 fortement pressurisé et ne décrit pas la diffusion du CO_2 dans les pores, les cycles humidification–séchage ou les limitations hydriques d'un parc à résidus.

$$P_CO_2 \approx 14{,}7 \times 4{,}2 \times 10^{-4} = 0.0062\ psi$$

$$k_app, extrapolé = 0.336\ j^{-1}$$

$$t_{50}, théorique = 49.5\ h\ ;\quad t_{80}, théorique = 114.9\ h\ ;\quad t_{90}, théorique = 164.4\ h$$

Le modèle prédit ici encore une carbonatation beaucoup trop rapide pour être assimilée directement à la carbonatation passive réelle. Ce résultat est particulièrement instructif : il fixe une limite claire d'applicabilité. Le modèle développé à partir des essais en autoclave peut être utilisé pour comparer des conditions pressurisées voisines du domaine expérimental, mais il ne doit pas être transposé quantitativement à un parc à résidus exposé à l'air sans recalibration spécifique sur des données de carbonatation passive.

4.5.5.3 Effet pratique du passage de 100 à 200 psi à 150 °C

À température constante, le modèle peut être utilisé pour quantifier l'effet relatif d'une augmentation de pression. À 150 °C, le passage de 100 à 200 psi manométriques accroît k_app prédit d'environ 25 %. Pour une cible de 80 % de DC global, le temps cinétique théorique diminue d'environ 2,84 h à 2,26 h. Ce type de comparaison est plus robuste que l'extrapolation atmosphérique, car les deux conditions considérées appartiennent au domaine de calibration.

$$k_{200}/k_{100} = 17.061/13.596 = 1.255 \rightarrow +25.5\ \%$$

$$t_{80}(100\ psi) = 2.84\ h\ ;\quad t_{80}(200\ psi) = 2.26\ h$$

4.5.5.4 Exemple de prédimensionnement cinétique d'un débit de traitement

À titre illustratif, on peut convertir le temps cinétique prédit en inventaire massique de solides dans un procédé continu. Pour 150 °C, 150 psi et une cible de 80 % de DC global, le modèle donne un temps cinétique d'environ 2,49 h. En supposant un débit massique constant, l'inventaire théorique

de solides associé à ce temps s'écrit M = Q × τ. Cette valeur ne représente pas directement le volume d'un autoclave : le rapport solide/liquide, la densité de pulpe, le volume gazeux, le mélange et un facteur de sécurité de procédé doivent encore être intégrés.

Tableau 4.14 Illustration de l'inventaire cinétique de solides pour une cible de 80 % de DC global à 150 °C et 150 psi.

Débit de résidus	Temps cinétique t_{80}	Inventaire théorique M = $Q \times t_{80}$
500 t/j	2.49 h	51.9 t de solides
1 000 t/j	2.49 h	103.8 t de solides
2 000 t/j	2.49 h	207.7 t de solides
5 000 t/j	2.49 h	519.2 t de solides

Tableau 4.15 Synthèse des exemples de prédiction et statut d'applicabilité.

Condition	k_app (j^{-1})	t_{50} (h)	t_{80} (h)	t_{90} (h)	Statut	Usage recommandé
150 °C; 150 psi	15.499	1.07	2.49	3.57	Interpolation	Comparaison / prédimensionnement préliminaire
180 °C; 150 psi	15.849	1.05	2.44	3.49	Interpolation	Comparaison / prédimensionnement préliminaire
150 °C; 50 psi	11.051	1.51	3.50	5.00	Extrapolation	Analyse de sensibilité seulement
150 °C; 300 psi	19.594	0.85	1.97	2.82	Extrapolation	Analyse de sensibilité seulement
25 °C; CO_2 pur 1 atm	5.611	2.96	6.88	9.85	Extrapolation extrême	Test de limite
25 °C; air ~420 ppm CO_2	0.336	49.5	114.9	164.4	Test de limite	Ne pas utiliser comme prédiction passive réelle

4.5.5.5 Interprétation pour une éventuelle transposition industrielle

Dans le domaine 100–200 °C et 100–200 psi, le modèle peut être utilisé comme outil d'aide à la décision pour classer des scénarios, estimer un ordre de grandeur du temps cinétique et identifier les conditions qui méritent une validation pilote. La faible valeur de E_a,app indique que, dans le jeu de données considéré, la dépendance thermique ajustée est faible, alors que le coefficient de pression n = 0,362 traduit une réponse positive de la vitesse à la pression. Cette lecture est cohérente avec les statistiques de la régression : le terme de pression est significatif individuellement au seuil

de 5 %, contrairement au terme 1/T. Toutefois, le faible nombre d'observations et la significativité globale limitée imposent une interprétation prudente.

Pour un changement d'échelle, la première étape devrait être une validation à l'échelle pilote à plusieurs pressions et températures intermédiaires, avec mesure du DC global à plusieurs temps de séjour. Une seconde étape consisterait à introduire explicitement les paramètres de procédé absents du modèle actuel : rapport solide/liquide, vitesse d'agitation, surface spécifique, teneur en eau, composition de la phase gazeuse et efficacité du transfert de CO_2. Le modèle actuel pourrait alors servir de noyau cinétique à un modèle de réacteur plus complet.

CHAPITRE 5 DISCUSSION

Ce chapitre présente une discussion des principaux résultats obtenus au cours de cette étude en les confrontant aux connaissances actuelles sur la carbonatation minérale des résidus ultramafiques. Les mécanismes responsables de l'évolution du degré de carbonatation, de la séquestration du CO_2 et des transformations minéralogiques observées sont d'abord analysés. L'influence des principaux paramètres expérimentaux, notamment la teneur en brucite, le degré de saturation, la température, la pression et le temps de réaction, est ensuite discutée. Enfin, les performances respectives de la carbonatation passive, de la carbonatation accélérée sous réacteur et de la carbonatation accélérée en autoclave sont comparées, avant d'examiner la pertinence du modèle cinétique développé et ses perspectives d'application pour la séquestration minérale du CO_2.

5.1 Rôle central de la brucite dans la fixation de CO_2

La Figure 5.1 montre la variation de la teneur en carbone corrigée (%TIC_corrigé) en fonction de la teneur en brucite (X_bru) pour différentes durées de cure lors de la carbonatation passive. Globalement, la teneur en carbone corrigée augmente avec la teneur en brucite et avec le temps de cure, traduisant une progression de la fixation du CO_2 au cours de la carbonatation. Cette évolution met en évidence l'effet déterminant de la brucite sur le processus de carbonatation. Les formulations enrichies en brucite présentent des teneurs en carbone fixé plus élevées que celles des résidus bruts, ce qui confirme que la brucite constitue la principale phase magnésienne réactive au cours des premières étapes de la réaction. Sa structure hydroxylée, sa solubilité plus élevée que celle des silicates magnésiens et sa capacité à libérer rapidement des ions Mg^{2+} expliquent sa forte réactivité vis-à-vis du CO_2 dissous. Toutefois, l'augmentation de la teneur en brucite n'entraîne pas nécessairement une conversion proportionnelle de toute la brucite disponible. Les formulations les plus riches en brucite présentent les quantités absolues de carbone fixé les plus élevées, mais l'efficacité de conversion de la brucite peut être inférieure à celle des formulations moins enrichies. Ces résultats montrent que la capacité totale de séquestration du CO_2 et l'efficacité relative de conversion de la brucite constituent deux indicateurs complémentaires de la performance de la carbonatation (Figure 5.1).

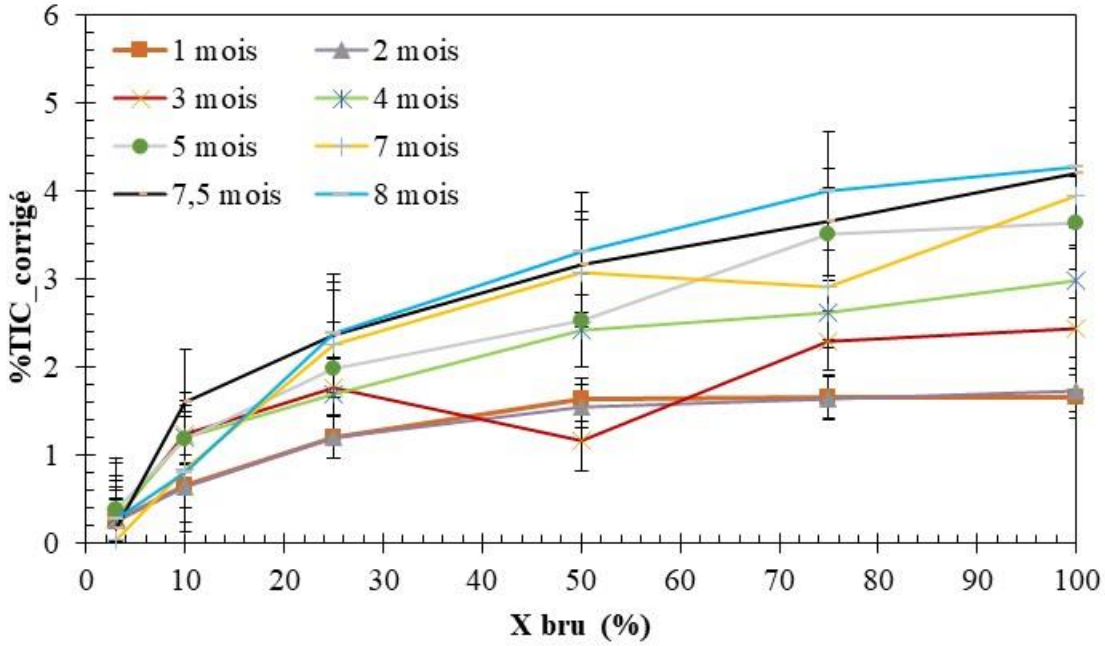


Figure 5.1 Évolution de la teneur en carbone corrigée en fonction de la teneur en brucite (X_bru) pour différentes durées de cure

5.2 Effet du degré de saturation sur le gain du carbone et le CO_2 séquestré: La série de 18 jours de carbonatation accélérée (moule d'UCS)

La Figure 5.2 montre la variation du pourcentage de CO_2 séquestré et de la teneur en carbone inorganique total corrigée (TIC_corrigé) en fonction du degré de saturation initial des éprouvettes UCS après 18 jours de cure. Les résultats montrent que ces deux paramètres diminuent nettement lorsque le degré de saturation augmente de S_r=50 à 80%. Les valeurs maximales sont obtenues à 50 % de saturation, puis diminuent à S_r=65% pour devenir presque nulles à S_r=80%, ce qui traduit un ralentissement important de la carbonatation.

Cette évolution met en évidence le rôle déterminant du degré de saturation sur la cinétique de carbonatation. À S_r=50% de saturation, les pores contiennent à la fois suffisamment d'eau pour dissoudre le CO_2 et une phase gazeuse continue favorisant sa diffusion jusqu'aux surfaces réactives, ce qui maximise la fixation du carbone. En revanche, lorsque le degré de saturation augmente, l'eau occupe progressivement les pores, limitant la diffusion du CO_2. À S_r=80% de saturation, le transport du CO_2 devient principalement contrôlé par sa diffusion dans la phase liquide, beaucoup

plus lente que dans l'air, ce qui explique les faibles quantités de carbone fixé et de CO_2 séquestré (Power et al., 2013 ; Wilson et al., 2014 ; Harrison et al., 2015). Ces résultats confirment que, dans les conditions expérimentales de cette étude, un degré de saturation de S_r=50% constitue la condition optimale pour maximiser la séquestration du CO_2 par carbonatation accélérée des résidus miniers ultramafiques.

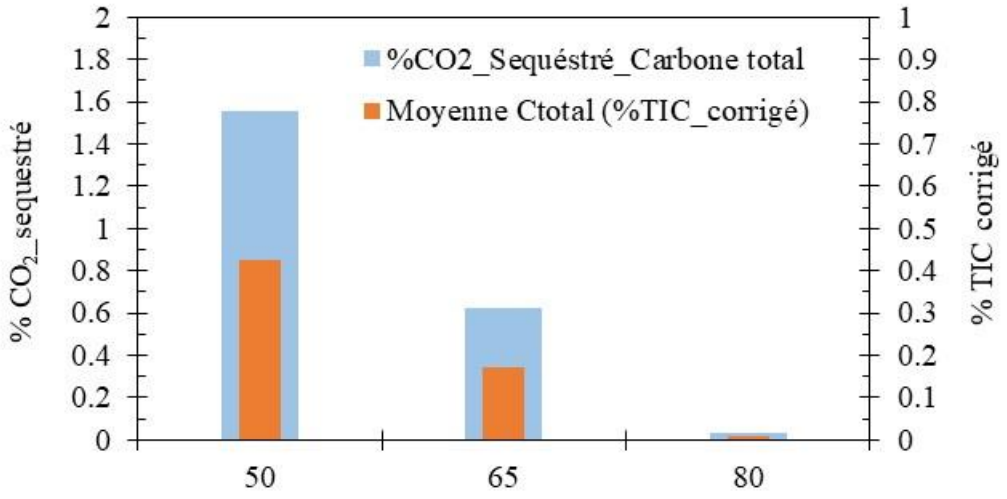


Figure 5.2 Variation du % CO_2_sequestré et du %TIC_corrigé en fonction du degré de saturation

5.3 Relations entre carbonatation et propriétés mécaniques

Les essais mécaniques montrent que la carbonatation peut contribuer à l'amélioration de la résistance des résidus ultramafiques. Cette amélioration est principalement attribuée à la précipitation de carbonates magnésiens aux contacts intergranulaires, produisant un effet de cimentation locale. Les corrélations établies entre les indicateurs de carbonatation et les propriétés mécaniques confirment que la fixation du carbone ne constitue pas seulement un mécanisme de séquestration, mais aussi un processus susceptible d'améliorer la stabilité géotechnique des matériaux.

Les Figures 5.3 et 5.4 mettent respectivement en évidence une corrélation positive entre la teneur en carbone inorganique total corrigée (TIC_corrigé) et la résistance à la compression simple (UCS), ainsi qu'entre le degré de carbonatation global (DC_global) et l'UCS des résidus ultramafiques

après 3 à 9 jours de cure. Dans les deux cas, le coefficient de détermination ($R^2 = 0$) indique qu'il n'existe aucune corrélation entre le TIC_corrigé, le DC_global et l'UCS.

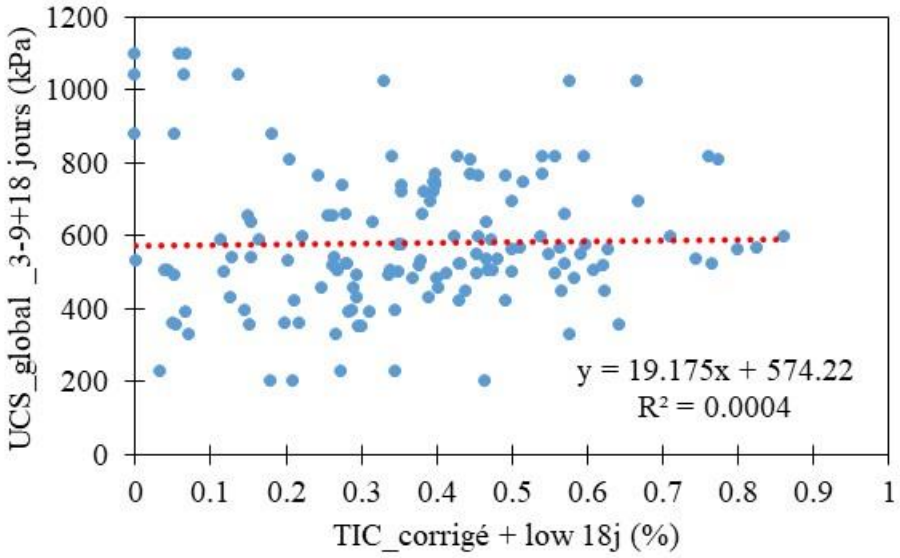


Figure 5.3 Corrélation entre la teneur en carbone inorganique total corrigée (TIC_corrigé) et la résistance à la compression simple (UCS) des résidus ultramafiques après 3 à 9 jours de carbonatation, incluant les valeurs faibles après 18 jours

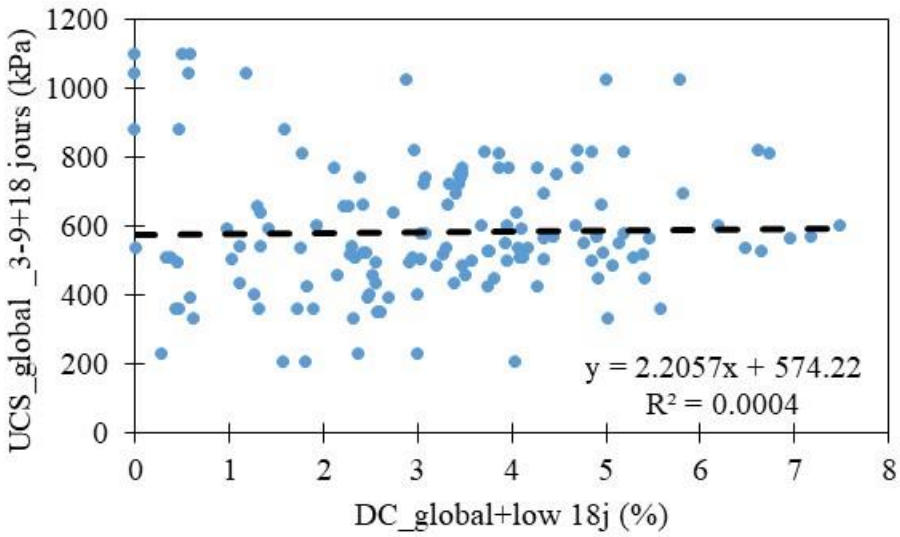


Figure 5.4 Corrélation entre le degré de carbonatation global (DC_global) et la résistance à la compression simple (UCS) des résidus ultramafiques après 3 à 9 jours de carbonatation, incluant les valeurs faibles après 18 jours

Néanmoins, il est raisonnable de penser que la précipitation des carbonates de magnésium formés au cours de la carbonatation pourrait avoir contribué d'une manière ou d'une autre au développement de ponts cimentaires entre les particules, entraînant une densification de la matrice et une augmentation potentielle de la résistance (Power et al., 2013 ; Harrison et al., 2015). La dispersion des résultats suggère toutefois la prépondérance de l'influence d'autres facteurs tels que le degré de saturation (S_r), la teneur en brucite (%X_bru), les conditions de mise en place (indice des vides et teneur en eau initiale) et l'hétérogénéité des produits de carbonatation.

La Figure 5.5 montre la corrélation entre le TIC corrigé, le degré de carbonatation global (DC global) et la résistance à la compression simple (UCS) des résidus ultramafiques après 18 jours de cure. Les deux graphiques mettent en évidence une corrélation linéaire positive entre les indicateurs de carbonatation et la résistance mécanique. À mesure que le TIC corrigé ou le DC global augmente, la résistance à la compression tend également à augmenter. Le coefficient de détermination (R^2 = 0,27) indique qu'environ 27% de la variation de la résistance mécanique est expliquée par le degré de carbonatation. Ces résultats suggèrent que la précipitation des carbonates contribue modestement à la cimentation des particules et à l'amélioration de la résistance mécanique des résidus ultramafiques après 18 jours de période d'injection du CO_2 pur (Figure 5.5).

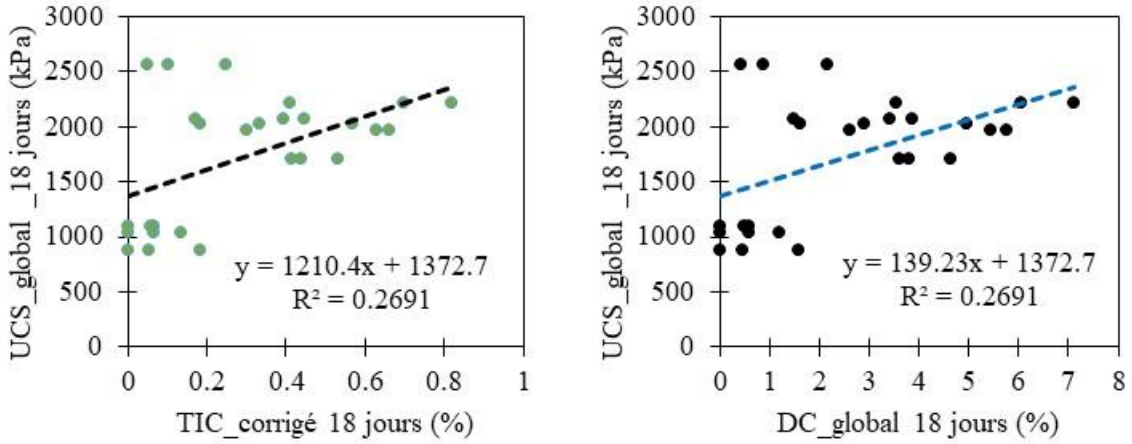


Figure 5.5 Corrélation entre le TIC_corrigé, le degré de carbonatation global (DC_global) et la résistance à la compression simple (UCS) des résidus ultramafiques après 18 jours de carbonatation.

La Figure 5.6 présente la corrélation entre le degré de carbonatation global (DC_global), le carbone inorganique total corrigé (TIC_corr) et la résistance à la compression simple (UCS) des résidus ultramafiques pour l'ensemble des durées de cure (3 à 18 jours). Les deux graphiques mettent en

évidence une corrélation linéaire positive entre les indicateurs de carbonatation et la résistance mécanique. L'augmentation du degré de carbonatation global ou du TIC corrigé s'accompagne d'une augmentation de la résistance à la compression simple, bien qu'une certaine dispersion des données soit observée. Le coefficient de détermination (R^2 = 0,002) indique que seulement 0,2% de la variabilité de l'UCS est expliquée par le degré de carbonatation. Ce résultat suggère que de manière générale, la carbonatation ne constitue pas l'un des principaux mécanismes responsables du développement de la résistance mécanique des résidus ultramafiques. La dispersion résiduelle observée indique toutefois que d'autres facteurs, notamment le temps d'injection du CO_2 et de carbonatation, le degré de saturation (S_r), les conditions de mise en place dans les moules (indice des vides) ainsi que les évolutions microstructurales induites par la précipitation des carbonates, contribuent également au comportement mécanique des matériaux.

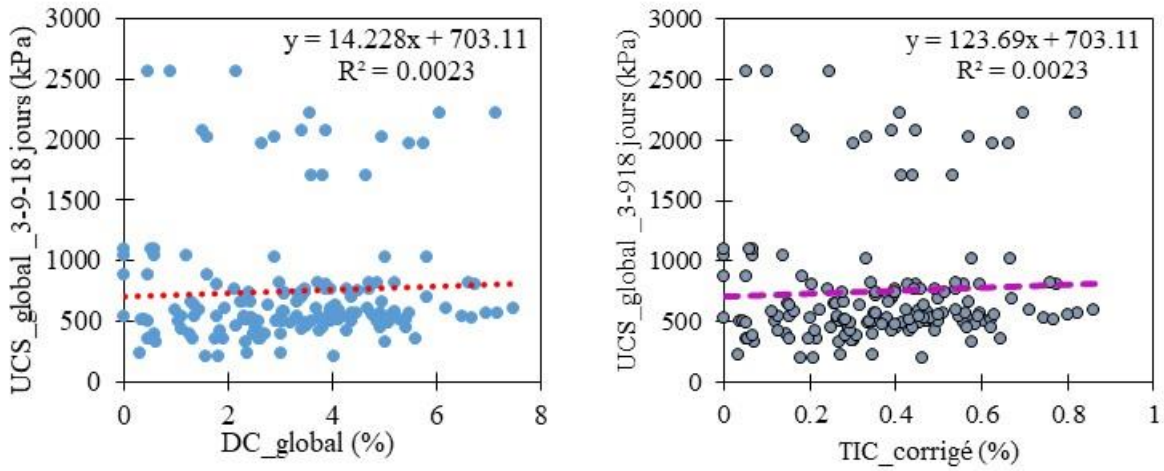


Figure 5.6 Corrélation entre le TIC_corr, le degré de carbonatation global (DC_global) et la résistance à la compression simple (UCS) des résidus ultramafiques pour l'ensemble des durées de carbonatation (3 à 18 jours)

La Figure 5.7 montre la corrélation entre le degré de carbonatation global (DC_global) et le rapport entre la résistance à la compression simple (UCS) et le degré de saturation (S_r) des résidus ultramafiques pour des durées de cure comprises entre 3 et 18 jours. Les résultats mettent en évidence une corrélation linéaire positive entre ces deux paramètres. L'augmentation du degré de carbonatation s'accompagne d'une augmentation du rapport UCS/S_r, indiquant que le développement de la résistance mécanique devient plus important à mesure que la carbonatation progresse, même en tenant compte du degré de saturation. Le coefficient de détermination (R^2 = 0,028) montre qu'environ 2,8% de la variabilité du rapport UCS/S_r est expliquée par le degré de

carbonatation, ce qui confirme l'influence peu significative de la carbonatation sur les performances mécaniques des résidus ultramafiques.

Le rapport UCS/S_r pourrait toutefois être utilisé comme un paramètre d'estimation grossière de l'évolution de la résistance mécanique des résidus ultramafiques carbonatés, en permettant de mieux isoler l'influence du degré de carbonatation des variations liées au degré de saturation.

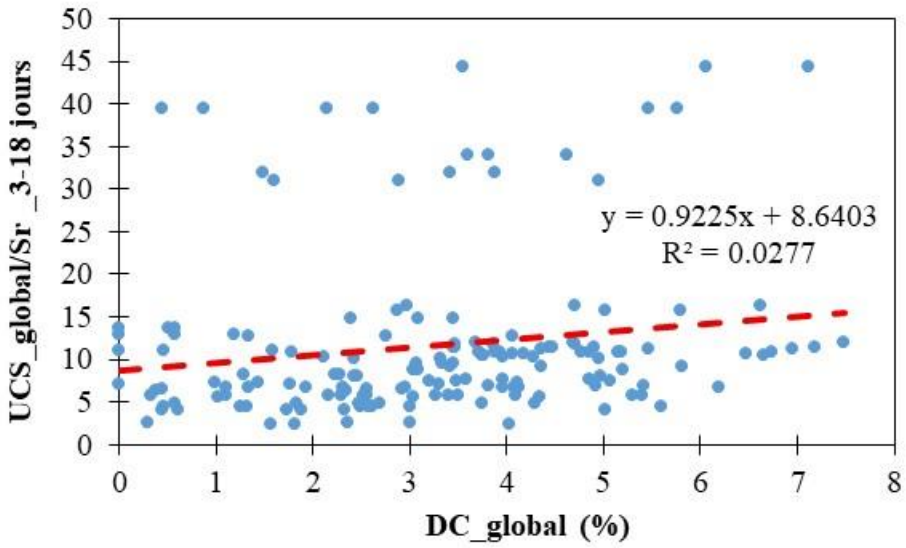


Figure 5.7 Corrélation entre le degré de carbonatation global (DC_global) et le rapport entre la résistance à la compression simple (UCS) et le degré de saturation (S_r) des résidus ultramafiques pour des durées de cure comprises entre 3 et 18 jours

Les faibles coefficients de détermination obtenus montrent que le DC_global, considéré isolément, n'explique qu'une faible proportion de la variabilité des propriétés mécaniques. Cette faible corrélation ne signifie toutefois pas que la carbonatation n'exerce aucun effet sur le comportement mécanique. Le DC_global constitue un indicateur chimique global et relatif de l'avancement de la carbonatation, alors que la résistance mécanique dépend de la manière dont les produits carbonatés sont distribués dans la microstructure du matériau.

En particulier, une augmentation du carbone fixé ne conduit à une amélioration importante de la résistance que si les carbonates précipitent dans des positions microstructuralement favorables, notamment aux contacts intergranulaires, où ils peuvent former des ponts cimentaires. À l'inverse, une quantité relativement importante de carbonates précipités dans les pores ou à la surface de particules sans établir de connexions intergranulaires peut augmenter le DC_global sans produire un gain mécanique proportionnel.

La réponse mécanique demeure également contrôlée par plusieurs variables indépendantes ou partiellement couplées à la carbonatation, notamment le degré de saturation, le temps de traitement, l'indice des vides, la densité, l'hétérogénéité minéralogique et la distribution spatiale du CO_2 dans les éprouvettes. Le regroupement de conditions expérimentales présentant différents degrés de saturation et différentes durées de carbonatation peut ainsi atténuer la relation linéaire entre le DC_global et la résistance mécanique.

Le DC_global doit donc être considéré comme un indicateur pertinent de l'avancement chimique de la carbonatation, mais non comme un prédicteur unique des performances mécaniques. Les faibles valeurs de R^2 suggèrent plutôt un comportement multivariable dans lequel la quantité de carbonates formés, leur localisation et l'état hydrique du matériau interviennent simultanément.

5.4 Carbonatation accélérée à l'autoclave

5.4.1 Évolution du carbone total: influence de la température, de la pression et du temps de résidence dans l'autoclave

La Figure 5.8 présente l'évolution du TIC_corr en fonction du temps de réaction à différentes températures de carbonatation, sous une pression de CO_2 de 200 psi. Les résultats montrent que la teneur totale en carbone varie relativement peu entre 30 et 120 min, quelle que soit la température étudiée. À 100 °C, les valeurs demeurent faibles et relativement stables, traduisant une carbonatation limitée. À 150 °C et 200 °C, les teneurs en carbone sont généralement plus élevées, avec un maximum observé à 90 min pour 250 °C, avant une légère diminution à 120 min. Cette évolution suggère que l'augmentation de la température favorise la cinétique de carbonatation jusqu'à une certaine limite, au-delà de laquelle le gain en carbone devient faible. Ces résultats indiquent qu'à une pression de 13,79 bar, la température exerce une influence plus importante que le temps de réaction sur la quantité de carbone fixée, ce qui est en accord avec les travaux de Huijgen et al. (2005) et Power et al. (2013), qui montrent que l'accélération des réactions de carbonatation est principalement contrôlée par les conditions thermiques.

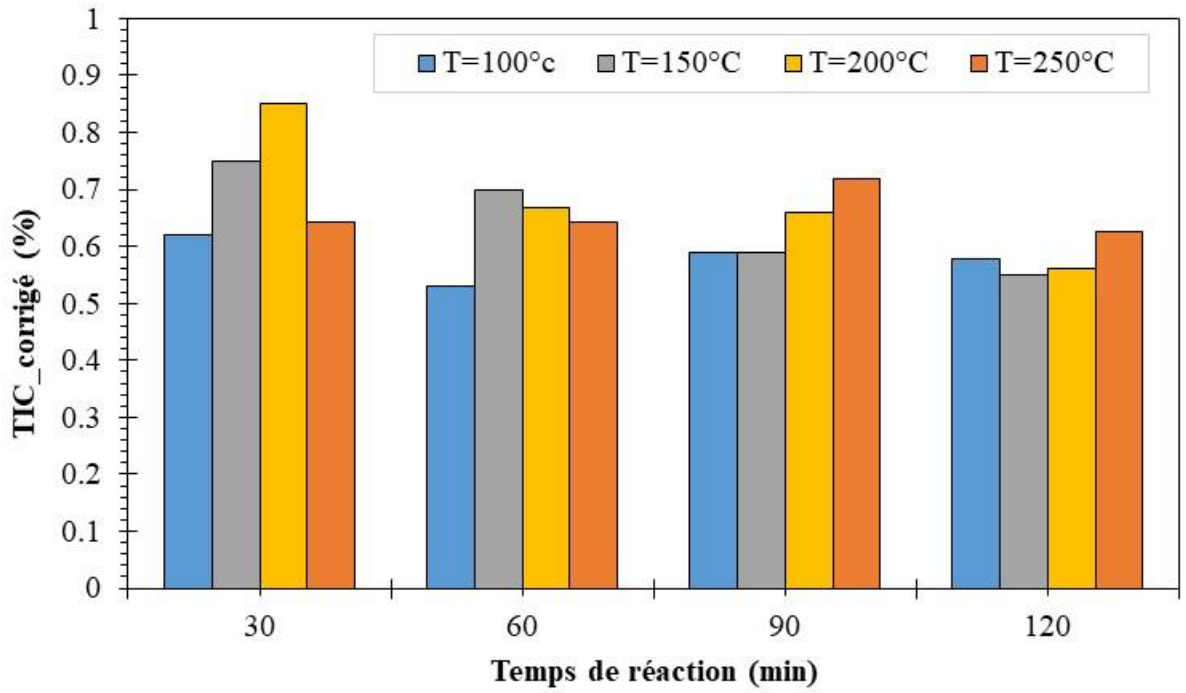


Figure 5.8 Évolution du TIC_corrigé en fonction du temps de réaction à différentes températures de carbonatation, sous une pression de CO_2 de 13,79 bar

La comparaison des Figures 5.8 et 5.9 montre que l'influence du temps de réaction dépend de la pression appliquée. Sous une pression de 6,9 bar, l'augmentation du temps favorise davantage la fixation du carbone, tandis que sous 13,79 bar, les variations de la teneur en carbone avec le temps sont plus limitées. Cette observation suggère que les effets de la température, du temps de réaction et de la pression sont fortement couplés dans le procédé de carbonatation accélérée.

La Figure 5.9 présente l'évolution du TIC _corrigé en fonction du temps de réaction à différentes températures de carbonatation, sous une pression de CO_2 de 6,9 bar. Les résultats montrent que la teneur en carbone augmente globalement avec le temps de réaction pour les températures de 100, 150 et 200 °C, traduisant une progression de la carbonatation au cours du traitement. Les teneurs les plus élevées sont obtenues entre 90 et 120 min, suggérant qu'une durée de réaction plus longue favorise la fixation du CO_2 dans ces conditions. En revanche, à 250 °C, la teneur en carbone demeure nettement plus faible et varie peu avec le temps, ce qui indique qu'une température trop élevée devient défavorable à la carbonatation sous une pression de 6,9 bar. Cette diminution peut être attribuée à la réduction de la solubilité du CO_2 dans la phase aqueuse ainsi qu'à une limitation de la disponibilité du CO_2 dissous à haute température (Huijgen et al., 2005 ; Power et al., 2013).

Ces résultats montrent qu'à une pression de 6,9 bar, une température comprise entre 150 et 200 °C, associée à un temps de réaction d'environ 90 à 120 min, constitue un domaine favorable pour maximiser la teneur en carbone fixée.

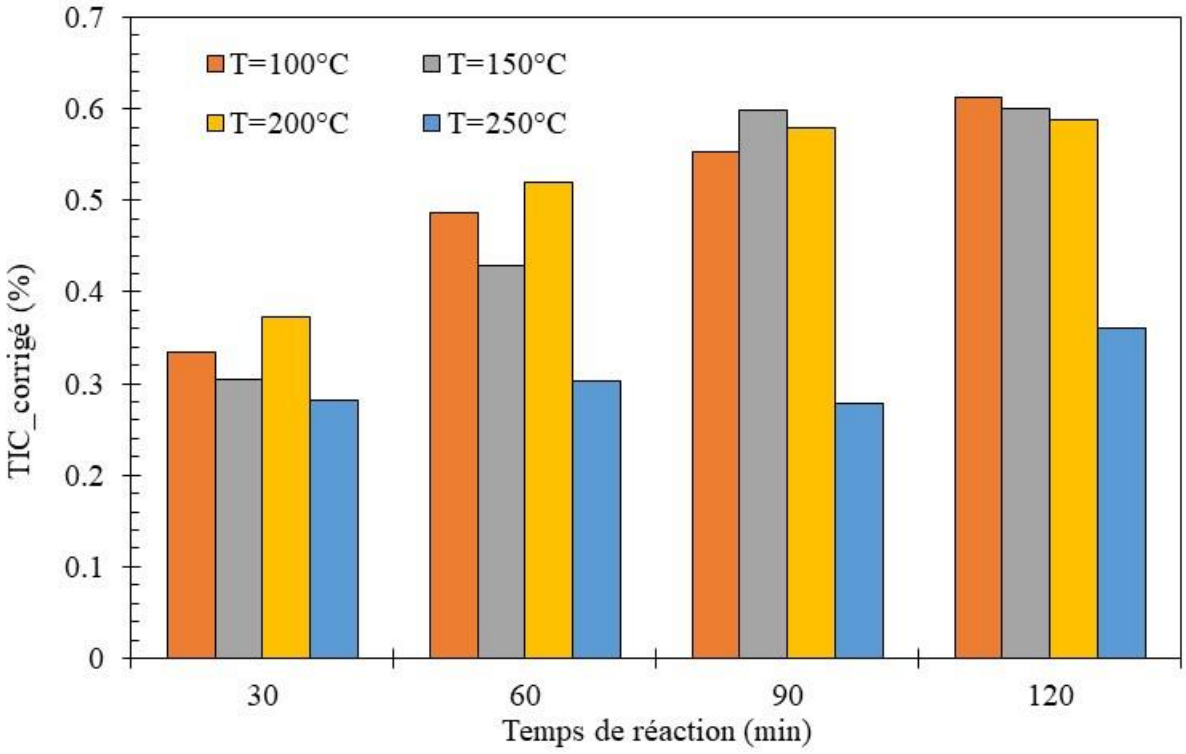


Figure 5.9 Évolution du TIC_corrigé en fonction du temps de réaction à différentes températures de carbonatation, sous une pression de CO_2 de 6,9 bar

5.4.2 Carbonatation de la brucite pure

La Figure 5.10 montre l'évolution du TIC_corrigé en fonction de la température pour la carbonatation de la brucite pure après 30 min de réaction sous une pression de CO_2 de 200 psi. La teneur en carbone augmente jusqu'à 180 °C, où elle atteint sa valeur maximale, puis diminue à 200 °C avant de légèrement augmenter à 250 °C. Ces résultats indiquent qu'une température d'environ 180 °C est optimale pour favoriser la carbonatation de la brucite dans les conditions expérimentales étudiées. Cette évolution peut s'expliquer par un compromis entre l'accélération de la cinétique de réaction et la diminution de la solubilité du CO_2 à haute température (Huijgen et al., 2005 ; Power et al., 2013).

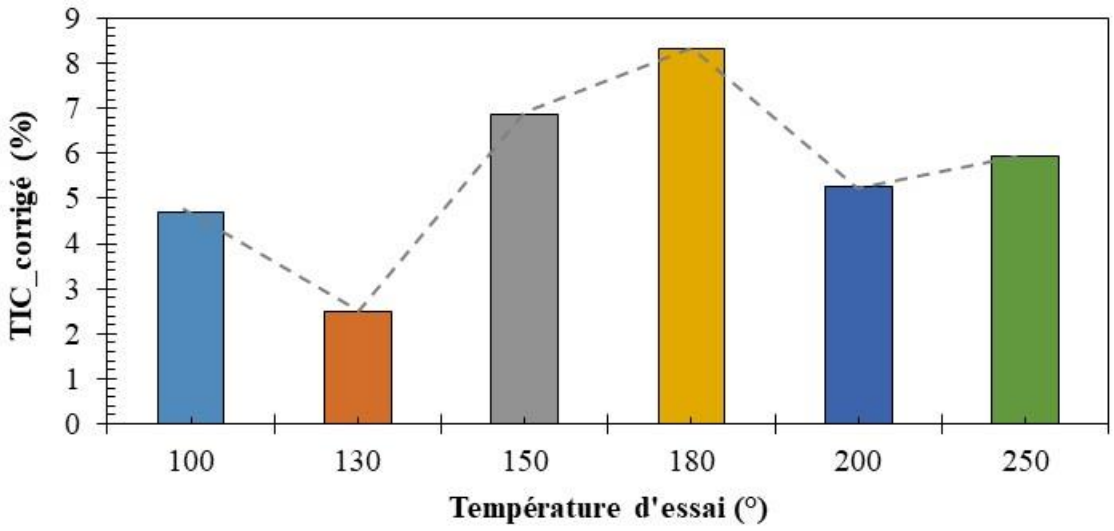


Figure 5.10 Évolution du TIC_corrigé en fonction de la température pour la brucite pure, après 30 min de carbonatation sous une pression de CO_2 de 200 psi

La Figure 5.11 présente l'évolution du TIC_corr en fonction du temps de réaction pour la brucite pure à différentes températures, sous une pression de CO_2 de 6,9 bar. Les résultats montrent que la teneur en carbone augmente avec le temps de réaction, traduisant une progression de la carbonatation. La température de 100 °C conduit aux teneurs en carbone les plus élevées, tandis que celles-ci diminuent progressivement lorsque la température augmente jusqu'à 250 °C. Ces résultats suggèrent que, sous une pression de 6,9 bar, une température modérée favorise davantage la fixation du CO_2, alors qu'une température trop élevée limite la carbonatation, probablement en raison de la diminution de la solubilité du CO_2 (Huijgen et al., 2005 ; Power et al., 2013).

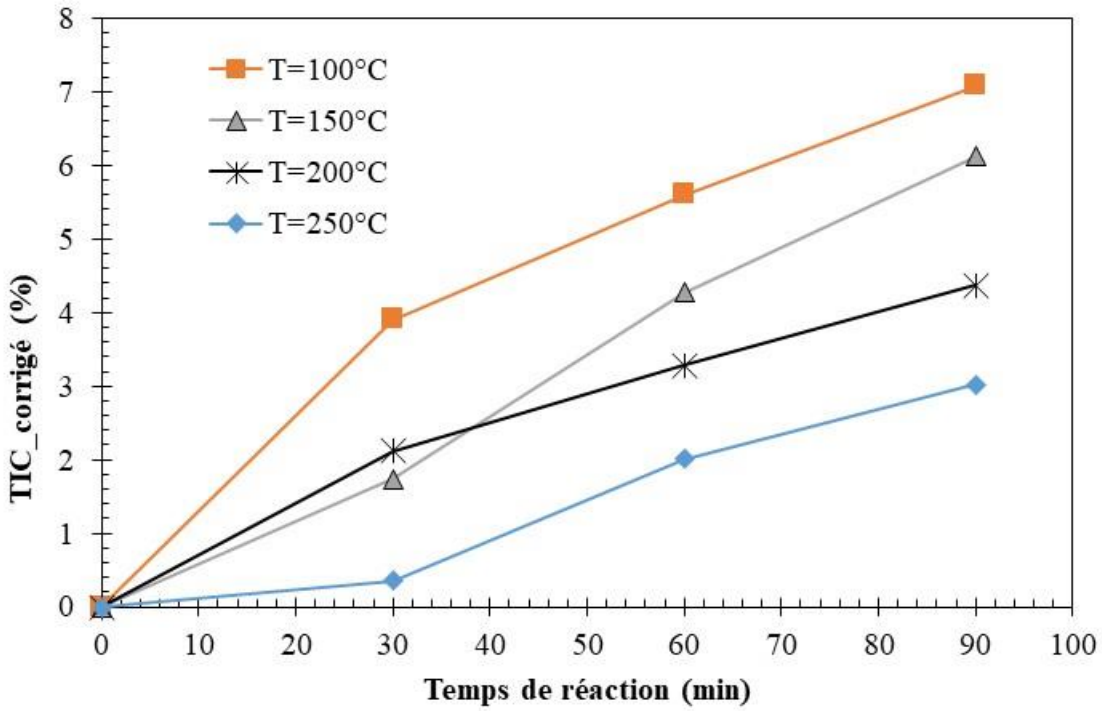


Figure 5.11 Évolution du TIC_corrigé en fonction du temps de réaction pour la brucite pure, à différentes températures de carbonatation, sous une pression de CO_2 de 6,9 bar

La Figure 5.12 présente l'évolution du TIC_corr en fonction du temps de réaction pour la brucite pure à différentes températures, sous une pression de CO_2 de 13,79 bar. Les résultats montrent que la teneur en carbone augmente globalement avec le temps de réaction jusqu'à 90 min. Les températures de 150 °C et 200 °C conduisent aux teneurs en carbone les plus élevées, tandis que des valeurs plus faibles sont obtenues à 100 °C et 250 °C. Ces résultats indiquent que, sous une pression de 13,79 bar, une température intermédiaire favorise la carbonatation de la brucite, en assurant un meilleur compromis entre la cinétique de réaction et la disponibilité du CO_2 dissous (Huijgen et al., 2005 ; Power et al., 2013).

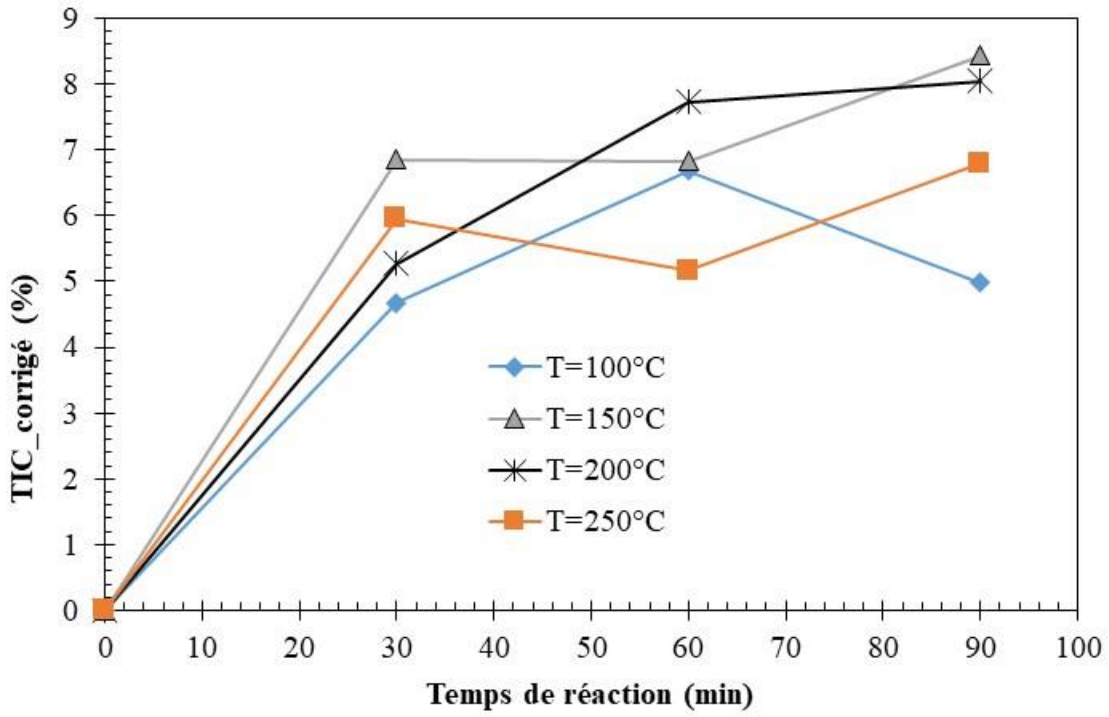


Figure 5.12 Évolution du TIC_corr en fonction du temps de réaction à différentes températures de carbonatation, sous une pression de CO_2 de 13,79 bar

5.5 Synthèse des trois modes de carbonatation

L'objectif principal de ce projet de recherche était d'évaluer le potentiel de séquestration minérale du CO_2 des résidus ultramafiques du projet Dumont Nickel selon trois approches de carbonatation présentant des niveaux croissants d'intensification : la carbonatation passive naturelle, la carbonatation forcée sous réacteur et la carbonatation accélérée sous autoclave.

L'ensemble des résultats obtenus démontre clairement que l'augmentation progressive des températures et des pressions d'essais améliore simultanément la vitesse de réaction, le degré de carbonatation et la quantité de CO_2 fixée sous forme minérale stable.

Tableau 5.1 Synthétique des trois modes de carbonatation étudiés

Paramètre	**Carbonatation passive**	**Réacteur**	**Autoclave**
Température	Ambiante	Ambiante	100–200 °C
Pression CO_2	Atmosphérique	700 psi (pression d'injection)	200 psi

Temps de réaction	Mois	Jours	Minutes
Produit principal	Hydromagnésite	Hydromagnésite	Hydromagnésite + magnésite
Vitesse de réaction	Faible	Moyenne à élevée	Très élevée
Gain mécanique	Non évalué	Élevé	Non évalué

La comparaison des trois modes de carbonatation, exprimée en kg CO_2 par tonne de matériau traité, montre que les résidus Dumont Nickel sans amendement séquestrent environ 21,0 kg CO_2/t après 8 mois de carbonatation passive. En réacteur, la valeur moyenne obtenue pour les essais sur les résidus est plus faible (9,3 kg/t), mais le maximum atteint 32,6 kg/t, indiquant une forte variabilité des conditions de carbonatation et du prélèvement.

Pour l'autoclave, seul le second batch a été retenu : les résidus traités à 200 psi présentent une séquestration moyenne supérieure à celle des résidus traités à 100 psi (16,2 contre 9,2 kg/t), ce qui confirme l'effet favorable de la pression de CO_2. Ces résultats indiquent que la carbonatation passive offre une fixation progressive mais significative à long terme, tandis que l'autoclave améliore la fixation à court terme lorsque la pression est augmentée.

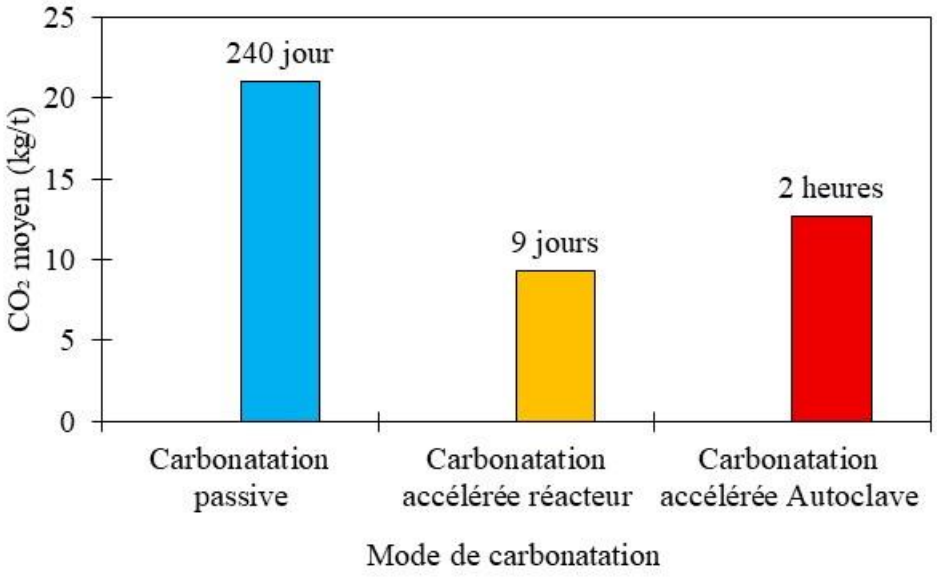


Figure 5.13 Comparaison des quantités moyennes de CO_2 séquestrées selon les différents modes de carbonatation des résidus ultramafiques

5.5.1 Carbonatation passive

La carbonatation passive constitue l'approche la plus simple du point de vue opérationnel, car elle repose sur l'exposition des résidus au CO_2 atmosphérique en présence d'humidité. Les résultats montrent que cette approche permet effectivement de fixer du CO_2, surtout lorsque les matériaux sont enrichis en brucite. Toutefois, la cinétique demeure lente et les niveaux de carbonatation atteints après plusieurs mois restent limités par l'apport diffusif du CO_2 atmosphérique et par l'accessibilité des surfaces réactives. Cette approche présente un intérêt pour une stratégie de séquestration à long terme sur le site minier, notamment dans des haldes ou des dépôts de résidus exposés à l'atmosphère. Cependant, elle nécessite une gestion optimisée de l'humidité, de l'aération et de la surface d'exposition pour maximiser la fixation du CO_2.

5.5.2 Carbonatation accélérée sous réacteur

La carbonatation sous réacteur permet d'accélérer fortement la fixation du carbone en imposant une pression partielle élevée de CO_2. Les résultats obtenus sur les éprouvettes UCS et de cisaillement direct montrent que la carbonatation progresse en quelques jours et qu'elle est fortement influencée par le degré de saturation. Ce mode de traitement permet également d'établir des liens directs entre la formation de carbonates et l'amélioration des propriétés mécaniques.

Le principal avantage du réacteur est donc de combiner la séquestration du CO_2 et l'amélioration géotechnique. Toutefois, les résultats indiquent que la carbonatation reste principalement limitée à la brucite et que les serpentines ne sont que faiblement mobilisées. De plus, l'hétérogénéité verticale observée dans certaines éprouvettes montre que le contrôle du transport gazeux et de la distribution hydrique demeure un défi important pour l'application à plus grande échelle.

5.5.3 Carbonatation à l'autoclave

La carbonatation sous autoclave représente le mode d'intensification le plus efficace sur le plan cinétique. Les résultats montrent qu'une augmentation significative du carbone fixé et des transformations minéralogiques importantes peuvent être obtenues en 30 minutes seulement. L'apparition de magnésite à 200 °C constitue un résultat majeur, car elle indique une stabilisation minérale plus durable du CO_2 séquestré. L'autoclave permet donc de dépasser certaines limites des essais passifs et sous réacteur, en favorisant simultanément la dissolution des phases magnésiennes réactives et la précipitation de carbonates plus stables. Cependant, cette approche est aussi la plus exigeante en énergie et en équipement. Son intérêt industriel doit donc être évalué en tenant compte

du compromis entre intensification de la réaction, coût énergétique, disponibilité du CO_2 et objectif de valorisation des résidus.

5.5.4 Comparaison de la cinétique de carbonatation

La carbonatation passive constitue l'approche la plus simple du point de vue opérationnel puisqu'elle s'effectue à température et pression ambiantes. Toutefois, les résultats obtenus montrent que la cinétique de réaction demeure relativement lente. Plusieurs mois sont nécessaires pour observer une augmentation significative du carbone fixé et du degré de carbonatation.

À l'inverse, l'application d'une pression de CO_2 de 700 psi dans le réacteur accélère considérablement les réactions de carbonatation. Les résultats obtenus après quelques jours seulement montrent déjà des augmentations importantes du carbone corrigé et du degré de carbonatation. Les essais sous autoclave représentent le niveau d'intensification le plus élevé. Dans ce cas, des transformations minéralogiques importantes sont observées après seulement 30 min de traitement. Cette accélération met en évidence l'effet combiné de la température et de la pression sur les mécanismes de dissolution et de précipitation des carbonates.

5.5.5 Comparaison des produits carbonatés formés

Les résultats DRX montrent une évolution progressive des produits carbonatés selon le niveau d'intensification du procédé. La carbonatation passive conduit principalement à la formation de faibles quantités d'hydromagnésite. Sous réacteur, l'hydromagnésite demeure le principal carbonate observé, mais sa formation est plus rapide et s'accompagne d'une consommation plus importante de la brucite. À l'autoclave, la température élevée permet la formation de carbonates plus stables thermodynamiquement. L'apparition simultanée d'hydromagnésite, de magnésite et de kutnohorite dans l'échantillon de résidus carbonatés à 200 °C et 200 psi (voir Annexe F3) constitue un indicateur clair de l'intensification des réactions de carbonatation. La magnésite étant l'un des produits les plus stables du système $Mg–CO_2–H_2O$, sa formation représente un avantage pour la séquestration à long terme du carbone.

5.5.6 Implications pratiques et industrielles

Les résultats obtenus présentent des implications importantes pour la gestion et la valorisation des résidus ultramafiques. La carbonatation passive pourrait être utilisée comme stratégie de séquestration à long terme dans les parcs à résidus, à condition d'optimiser l'humidité, l'aération

et la surface d'exposition. La carbonatation sous réacteur présente un intérêt particulier lorsque l'objectif est d'obtenir à la fois une fixation accélérée du CO_2 et une amélioration des propriétés mécaniques, notamment dans des applications de remblai minier ou de matériaux géotechniques carbonatés.

La carbonatation accélérée sous autoclave offre les meilleures performances cinétiques et favorise la formation de carbonates plus stables. Elle pourrait être pertinente pour des procédés industriels ciblés, notamment lorsque du CO_2 concentré est disponible à proximité, par exemple en lien avec des émissions industrielles. Toutefois, son application à grande échelle nécessiterait une analyse énergétique, économique et environnementale afin d'évaluer le bilan global du procédé. Ainsi, les trois modes de carbonatation étudiés ne doivent pas être considérés comme des approches concurrentes, mais plutôt comme des stratégies complémentaires. La carbonatation passive apparaît adaptée à une séquestration lente et extensive en parc à résidus, la carbonatation sous réacteur présente un intérêt pour les applications géotechniques nécessitant une amélioration mécanique contrôlée, tandis que la carbonatation sous autoclave constitue une voie accélérée permettant d'atteindre rapidement des transformations minéralogiques plus avancées.

CHAPITRE 6 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

6.1 Conclusions

La présente recherche avait pour objectif de comparer les mécanismes et les performances de la carbonatation passive et accélérée des résidus ultramafiques issus du projet Dumont Nickel, dans une perspective de séquestration minérale du dioxyde de carbone (CO_2) et de valorisation géotechnique des matériaux carbonatés. Plus spécifiquement, elle visait à évaluer l'influence de la teneur en brucite, du degré de saturation, de la pression du CO_2, de la température et du temps de réaction sur le degré de carbonatation des résidus ultramafiques, ainsi que sur leurs propriétés géochimiques, minéralogiques et mécaniques. À cette fin, une approche expérimentale intégrée combinant des essais de carbonatation passive, de carbonatation accélérée sous réacteur et de carbonatation accélérée à l'autoclave a été mise en œuvre afin de mieux comprendre les mécanismes de fixation du carbone et leurs implications pour la valorisation durable des résidus miniers.

- Les résultats obtenus permettent de répondre à l'ensemble des objectifs fixés au début de cette recherche. Les degrés de carbonatation passive et accélérée ont été comparés avec succès, l'influence des principaux paramètres opératoires a été quantifiée et les relations entre la carbonatation, les transformations minéralogiques et les propriétés géomécaniques des résidus ultramafiques ont été clairement établies.
- Les résidus ultramafiques du projet Dumont Nickel possèdent un potentiel significatif de séquestration minérale du CO_2. Toutefois, ce potentiel est fortement contrôlé par la disponibilité des phases magnésiennes réactives présentes dans les matériaux, particulièrement la brucite. L'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de cette étude confirme que la brucite constitue la principale phase responsable de la fixation du carbone dans les conditions expérimentales étudiées. Malgré la présence d'importantes quantités de magnésium dans les phases serpentiniques, leur contribution à la carbonatation demeure limitée en raison de leur faible réactivité et de la lenteur de leur dissolution. Cette observation permet d'expliquer l'écart important observé entre le potentiel théorique de séquestration des résidus ultramafiques et la quantité de carbone effectivement immobilisée durant les essais.

- Les essais de carbonatation passive ont montré une augmentation progressive du carbone fixé et du CO_2 séquestré avec le temps d'exposition pour l'ensemble des formulations étudiées. Les formulations enrichies en brucite ont systématiquement présenté les meilleures performances de séquestration, démontrant clairement l'importance de la disponibilité du magnésium réactif dans les mécanismes de carbonatation. Les résultats ont également montré que la carbonatation passive demeure un processus relativement lent dont la progression est contrôlée non seulement par la réactivité minéralogique des matériaux, mais également par la diffusion du CO_2 atmosphérique, les conditions hydriques et les phénomènes de transport à l'intérieur du milieu poreux. Malgré ces limitations, les essais ont démontré la capacité des résidus ultramafiques à agir comme puits de carbone naturels à long terme.
- L'analyse distincte du degré de carbonatation de la brucite, du degré de carbonatation des silicates et du degré de carbonatation global a permis de mieux comprendre les mécanismes responsables de la fixation du carbone. Cette approche a montré que les valeurs de DC_brucite demeurent systématiquement supérieures à celles du DC_globalss, tandis que le DC_silicates reste très faible dans la majorité des conditions étudiées. Ces résultats confirment que la carbonatation observée est principalement attribuable à la transformation de la brucite et que la contribution des silicates magnésiens demeure marginale sur les échelles de temps considérées. Cette distinction constitue l'un des principaux apports de cette recherche puisqu'elle permet de mieux identifier les mécanismes limitant la carbonatation des résidus ultramafiques.
- Les essais réalisés sur les matrices sableuses et siliceuses amendées avec différentes proportions de brucite ont permis d'isoler l'effet de cette phase sur la carbonatation. Les résultats obtenus montrent que la quantité de carbone fixée dépend principalement de la quantité de brucite disponible et beaucoup moins de la nature de la matrice lorsque celle-ci ne contient pas de magnésium réactif. Ces observations démontrent que la brucite constitue le principal moteur de la carbonatation dans les systèmes étudiés et confirment son rôle déterminant dans les mécanismes de séquestration du carbone.
- Les analyses minéralogiques et thermiques réalisées dans le cadre de cette étude ont permis de valider les résultats obtenus par les analyses Soufre/Carbone. Les analyses DRX ont

confirmé la formation effective de nouvelles phases carbonatées, notamment l'hydromagnésite, la calcite, la kutnohorite et, dans certaines conditions, la magnésite. Les résultats obtenus par ATG-ATD ont montré une bonne cohérence avec les analyses géochimiques et ont permis de confirmer la présence de produits de carbonatation dans les matériaux étudiés. La convergence des résultats obtenus par les différentes techniques analytiques renforce la fiabilité des interprétations proposées et confirme que l'augmentation du carbone mesuré est directement associée à la formation de nouvelles phases carbonatées stables.

- Les essais de carbonatation accélérée réalisés sous réacteur ont démontré que l'augmentation de la pression partielle du CO_2 permet d'accélérer considérablement les mécanismes de carbonatation. Des niveaux importants de fixation du carbone ont été atteints en quelques jours seulement, comparativement aux durées de plusieurs mois nécessaires dans les essais passifs. Les résultats ont également mis en évidence l'influence déterminante du degré de saturation sur l'efficacité de la carbonatation. Les meilleures performances ont généralement été obtenues pour des degrés de saturation intermédiaires permettant simultanément une diffusion efficace du CO_2 et le maintien d'une quantité suffisante d'eau pour assurer les réactions de dissolution et de précipitation. Ces observations démontrent que la disponibilité de l'eau et le transport du CO_2 constituent des facteurs aussi importants que la disponibilité du magnésium réactif dans les procédés de carbonatation accélérée.

- Les profils verticaux de carbone réalisés sur les éprouvettes UCS et de cisaillement direct ont montré que la carbonatation n'est pas uniformément répartie à l'intérieur des matériaux. Des gradients de carbone ont été observés entre les différentes zones des éprouvettes, traduisant l'existence de phénomènes de transport et de diffusion qui contrôlent localement l'intensité de la réaction. Cette observation est particulièrement importante dans une perspective d'application industrielle puisqu'elle souligne la nécessité de tenir compte de l'homogénéité de la distribution du CO_2 lors de la mise en œuvre de procédés de carbonatation à grande échelle.

- Les essais de carbonatation accélérée réalisés sous autoclave ont démontré que la température constitue le principal facteur contrôlant l'intensité de la réaction dans les

conditions étudiées. L'augmentation de la température a entraîné une augmentation significative du carbone fixé, du CO_2 séquestré et du degré de carbonatation global. Les résultats ont montré qu'à 200 °C la brucite est pratiquement entièrement consommée, alors que la contribution des silicates demeure relativement faible malgré l'amélioration importante des conditions réactionnelles. Les analyses minéralogiques ont confirmé l'apparition de nouvelles phases carbonatées, notamment l'hydromagnésite, la magnésite et la kutnohorite, témoignant d'une carbonatation plus avancée que celle observée dans les autres modes de traitement. Ces résultats démontrent que l'augmentation de la température permet de lever une partie des limitations cinétiques responsables de la faible réactivité des résidus ultramafiques.

- Les analyses XRF et ICP-MS ont toutefois montré qu'une proportion importante du magnésium demeure encore présente dans les matériaux après les traitements réalisés. Cette observation indique que le potentiel théorique de séquestration du carbone des résidus ultramafiques n'est pas entièrement exploité dans les conditions étudiées. Les résultats suggèrent ainsi que l'activation de la fraction magnésienne contenue dans les serpentines représente probablement le principal défi scientifique à relever pour augmenter davantage les performances de séquestration du carbone des résidus ultramafiques.
- L'analyse cinétique réalisée à partir du modèle d'Arrhenius a permis de quantifier l'influence de la température sur la vitesse apparente de carbonatation. Les résultats ont montré que le modèle fournit une représentation satisfaisante du comportement expérimental observé sous autoclave et confirment que la réaction est fortement contrôlée par la température. Ces travaux ont conduit à la proposition d'un modèle semi-empirique intégrant simultanément les effets de la température, de la pression et du temps de réaction sur l'évolution du degré de carbonatation. Cette approche constitue une contribution originale de cette recherche et représente une étape importante vers le développement d'outils prédictifs capables de simuler l'évolution de la carbonatation dans différentes conditions opératoires.
- L'un des résultats les plus importants de cette étude concerne les relations observées entre la carbonatation et les propriétés mécaniques des matériaux. Les corrélations établies entre le carbone fixé, le TIC, le degré de carbonatation, la résistance à la compression simple, la

cohésion et l'angle de frottement interne démontrent que la carbonatation influence directement le comportement géomécanique des résidus ultramafiques. Les résultats montrent que l'augmentation du degré de carbonatation s'accompagne généralement d'une amélioration de la résistance mécanique des matériaux. Cette amélioration est principalement associée à l'augmentation de la cohésion résultant de la précipitation de carbonates secondaires aux contacts intergranulaires. Les produits de carbonatation agissent ainsi comme des agents de cimentation capables de renforcer les liaisons entre les particules et de contribuer à la stabilisation du matériau.

- Les résultats obtenus démontrent donc que la carbonatation minérale ne constitue pas uniquement un mécanisme de séquestration du carbone, mais également un véritable processus de transformation des matériaux capable d'améliorer leurs propriétés géotechniques. Cette double fonction environnementale et géomécanique représente un avantage particulièrement intéressant dans le contexte de la gestion des résidus miniers. Les observations réalisées suggèrent qu'il est possible d'envisager simultanément la séquestration du CO_2 et l'amélioration de la stabilité des ouvrages construits à partir de résidus ultramafiques.

6.2 Recommandations

À la lumière des résultats obtenus, plusieurs recommandations peuvent être formulées afin de poursuivre le développement scientifique et technologique de la carbonatation minérale des résidus ultramafiques.

- Il serait pertinent de prolonger la durée des essais de carbonatation passive afin d'évaluer l'évolution à long terme du carbone fixé, du degré de carbonatation et de la stabilité des carbonates secondaires formés. Un suivi sur plusieurs années permettrait de mieux représenter les conditions réelles d'exposition des résidus dans les parcs miniers.
- Les essais de carbonatation accélérée sous réacteur devraient être étendus à une gamme plus large de degrés de saturation, notamment entre 40 % et 70 %, afin de préciser plus finement la condition hydrique optimale. Cette optimisation permettrait de mieux contrôler l'équilibre entre la diffusion du CO_2 gazeux et la disponibilité de l'eau nécessaire aux réactions géochimiques.

- Il serait également recommandé de caractériser systématiquement la salinité et la force ionique des eaux utilisées lors des essais de carbonatation, notamment lorsque des eaux minières ou des eaux de procédé sont employées. La présence d'électrolytes peut modifier la solubilité du CO_2, les coefficients d'activité des espèces dissoutes ainsi que les équilibres de spéciation et de saturation contrôlant la dissolution des minéraux magnésiens et la précipitation des carbonates. Une augmentation de la concentration en sels dissous entraîne généralement une diminution de la solubilité du CO_2 dans la phase aqueuse par effet de *salting-out*.
- Dans les travaux futurs, la conductivité électrique, les solides dissous totaux ainsi que les principales concentrations ioniques, notamment Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^- et SO_4^{2-}, devraient donc être caractérisés et intégrés à l'interprétation des résultats. Cette approche permettrait de mieux représenter les conditions géochimiques réelles des eaux minières et d'évaluer leur influence sur l'efficacité de la carbonatation.
- Il serait recommandé de réaliser des essais sous autoclave en faisant varier simultanément la pression, la température et le temps de résidence. Ces essais permettraient de valider le modèle cinétique apparent proposé et de mieux distinguer l'effet propre de chaque paramètre sur la vitesse de carbonatation et sur la nature des phases carbonatées formées.
- Des analyses microstructurales complémentaires, notamment par MEB-EDS, microtomographie X ou cartographie élémentaire, devraient être réalisées afin de mieux localiser les carbonates secondaires dans la matrice. Ces observations permettraient de confirmer leur rôle dans les mécanismes de géocimentation et dans l'amélioration des propriétés mécaniques.
- Les relations entre carbonatation et comportement mécanique devraient être approfondies par des essais supplémentaires de compression simple, de cisaillement direct et, idéalement, par des essais triaxiaux. Ces essais permettraient de mieux quantifier l'effet de la carbonatation sur la cohésion, l'angle de frottement interne, la rigidité et la stabilité globale des matériaux carbonatés.
- Une étude de mise à l'échelle devrait être envisagée afin d'évaluer la faisabilité de la carbonatation des résidus ultramafiques à l'échelle pilote. Cette étape devrait intégrer les contraintes liées au transport du CO_2, à l'homogénéité de l'humidité, au contrôle de la température, à la consommation énergétique et à la gestion opérationnelle des résidus.

- Enfin, il serait nécessaire de réaliser une analyse technico-économique et environnementale du procédé, incluant le bilan carbone global, les coûts énergétiques, les émissions associées à la mise en œuvre du procédé et les bénéfices potentiels liés à l'amélioration des propriétés géotechniques des résidus. Cette analyse permettrait de déterminer dans quelles conditions la carbonatation minérale peut devenir une solution réaliste de séquestration du CO_2 et de valorisation des résidus miniers.

RÉFÉRENCES

Arrhenius, S. (1889). Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Zeitschrift für Physikalische Chemie, 4*, 226–248.

Aubertin, M., Bussière, B., & Bernier, L. (2002). *Environnement et gestion des rejets miniers*. Presses internationales Polytechnique.

Azam, S., & Li, Q. (2010). Tailings dam failures: A review of the last one hundred years. *Geotechnical News, 28*(4), 50–54.

Béarat, H., McKelvy, M. J., Chizmeshya, A. V. G., Sharma, R., & Carpenter, R. W. (2002). Magnesium hydroxide dehydroxylation/carbonation reaction processes: Implications for carbon dioxide mineral sequestration. *Journal of the American Ceramic Society, 85*(4), 742–748. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00166.x

Beaudoin, G., Nowamooz, A., Assima, G. P., Lechat, K., Gras, A., Entezari, A., Kandji, E. H. B., Awoh, A.-S., Horswill, M., Turcotte, S., Larachi, F., Dupuis, C., Molson, J., Lemieux, J.-M., Maldague, X., Plante, B., Bussière, B., Constantin, M., Duchesne, J., … Fortier, R. (2017). Passive mineral carbonation of Mg-rich mine wastes by atmospheric CO_2. *Energy Procedia, 114*, 6083–6086. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1745

Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L., Weisener, C. G., Paktunc, D., Gould, W. D., & Johnson, D. B. (2014). The geochemistry of acid mine drainage. In H. D. Holland & K. K. Turekian (Eds.), *Treatise on Geochemistry* (2nd ed., Vol. 11, pp. 131–190). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00905-0

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. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.11.002

Canterford, J. H., Tsambourakis, G., & Lambert, B. (1984). Some observations on the properties of dypingite, $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$, and related minerals. *Mineralogical Magazine, 48*(348), 437–442. https://doi.org/10.1180/minmag.1984.048.348.15

Chen, Q., Zhu, L., Wang, Y., Chen, J., & Qi, C. (2022). The carbon uptake and mechanical property of cemented paste backfill carbonation curing for low concentration of CO_2. *Science of the Total Environment, 852*, 158516. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158516

Dong, H., Unluer, C., Yang, E.-H., Jin, F., & Al-Tabbaa, A. (2019). Microstructure and carbon storage capacity of hydrated magnesium carbonates synthesized from different sources and conditions. *Journal of CO_2 Utilization, 34*, 353–361. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.07.016

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. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.06.022

Entezari Zarandi, A., Larachi, F., Beaudoin, G., Plante, B., & Sciortino, M. (2017a). 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. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.06.016

Entezari Zarandi, A., Larachi, F., Beaudoin, G., Plante, B., & Sciortino, M. (2017b). Nesquehonite as a carbon sink in ambient mineral carbonation of ultramafic mining wastes. *Chemical Engineering Journal, 314*, 160–168. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.003

Environnement et Changement climatique Canada. (2024). *Indicateurs canadiens de durabilité de l'environnement : Émissions de gaz à effet de serre des installations d'envergure*. Gouvernement du Canada.

Eyring, H. (1935). The activated complex in chemical reactions. *The Journal of Chemical Physics, 3*(2), 107–115.

Firaha, D. S., Döntgen, M., Berkels, B., & Leonhard, K. (2018). Pressure-dependent rate constant predictions utilizing the inverse Laplace transform: A victim of deficient input data. *ACS Omega, 3*(7), 8212–8219. https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00311

Gao, Y., Tao, Y., Li, G., Shen, P., Pellenq, R. J.-M., & Poon, C. S. (2025). Moisture-driven carbonation kinetics for ultrafast CO_2 mineralization. *Proceedings of the National Academy of Sciences, 122*(1), e2418239121. https://doi.org/10.1073/pnas.2418239121

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. https://doi.org/10.1021/es0619253

Glasstone, S., Laidler, K. J., & Eyring, H. (1941). *The Theory of Rate Processes: The Kinetics of Chemical Reactions, Viscosity, Diffusion and Electrochemical Phenomena*. McGraw-Hill.

Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2018). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (4th ed.). Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9

Gras, A. (2018). *Séquestration du CO_2 associée aux phénomènes de minéralisation passive du carbone dans les résidus miniers du Projet Dumont Nickel (Abitibi-Témiscamingue, Québec, Canada)* [Thèse de doctorat, Université Laval]. http://hdl.handle.net/20.500.11794/30265

Gras, A., Beaudoin, G., Molson, J. W., Plante, B., Bussière, B., Lemieux, J.-M., & Kandji, E. H. B. (2015). Carbon isotope evidence for passive mineral carbonation of mine wastes from the Dumont Nickel Project (Abitibi, Quebec). In *5th International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering (ACEME 2015)*, New York City, June 21–24, 2015.

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. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119661

Gras, A., Beaudoin, G., Molson, J., Plante, B., Bussière, B., Lemieux, J.-M., & Dupont, P.-P. (2017). Isotopic evidence of passive mineral carbonation in mine wastes from the Dumont Nickel Project (Abitibi, Quebec). *International Journal of Greenhouse Gas Control, 60*, 10–23. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.03.002

Guermech, S., Tebbiche, I., Tran, L.-H., Mocellin, J., Mercier, G., & Pasquier, L.-C. (2025). Nesquehonite precipitation kinetics in an MSMPR crystallizer of the $MgO–CO_2–H_2O$ system issued from activated serpentine carbonation. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 64*(23), 11243–11254. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c00707

Hamilton, J. L., Wilson, S. A., Morgan, B., Harrison, A. L., Turvey, C. C., Paterson, D. J., Dipple, G. M., & 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. https://doi.org/10.5382/econgeo.4710

Hänchen, M., Prigiobbe, V., Baciocchi, R., & Mazzotti, M. (2008). Precipitation in the Mg-carbonate system—effects of temperature and CO_2 pressure. *Chemical Engineering Science, 63*(4), 1012–1028. https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.09.052

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. https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.10.020

Harrison, A. L., Dipple, G. M., Power, I. M., & Mayer, K. U. (2016). The impact of evolving mineral–water–gas interfacial areas on mineral–fluid reaction rates in unsaturated porous media. *Chemical Geology, 421*, 65–80. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.12.005

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. https://doi.org/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. https://doi.org/10.1080/17480930902843102

Ho, H.-J., & Iizuka, A. (2026). Sustainable nuclear decommissioning via CO_2 utilization: Carbonation of concrete fines and interactions with cesium and iodine. *Journal of CO_2 Utilization, 109*, 103466. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2026.103466

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]. https://doi.org/10.18174/121870

IEAGHG. (2022). *Mineral Carbonation using Mine Tailings – A Strategic Overview of Potential and Opportunities* (Technical Report 2022-10). International Energy Agency Greenhouse Gas R&D Programme. https://doi.org/10.62849/2022-10

International Network for Acid Prevention. (2009). *Global Acid Rock Drainage Guide (GARD Guide)*. https://www.gardguide.com/

Kandji, E. H. B., Plante, B., Bussière, B., Beaudoin, G., & Dupont, P.-P. (2017a). Geochemical behavior of ultramafic waste rocks with carbon sequestration potential: A case study of the Dumont Nickel Project, Amos, Québec. *Environmental Science and Pollution Research, 24*(12), 11734–11751. https://doi.org/10.1007/s11356-017-8735-9

Kandji, E. H. B., Plante, B., Bussière, B., Beaudoin, G., & Dupont, P.-P. (2017b). 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. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.07.005

Kazakov, A. V., Tikhomirova, M. M., & Plotnikova, V. I. (1959). The system of carbonate equilibria. *International Geology Review, 1*(10), 1–39. https://doi.org/10.1080/00206815909473450

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. https://doi.org/10.1073/pnas.0805794105

Kelemen, P. B., Matter, J., Streit, E. E., Rudge, J. F., Curry, W. B., & Blusztajn, J. (2011). Rates and mechanisms of mineral carbonation in peridotite: Natural processes and recipes for enhanced, in situ CO_2 capture and storage. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 39*, 545–576. https://doi.org/10.1146/annurev-earth-092010-152509

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. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.09.010

Lackner, K. S. (2003). A guide to CO_2 sequestration. *Science, 300*(5626), 1677–1678. https://doi.org/10.1126/science.1079033

Lackner, K. S., Wendt, C. H., Butt, D. P., Joyce, E. L., & 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

Laidler, K. J. (1987). *Chemical Kinetics* (3rd ed.). Harper & Row.

Lasaga, A. C., & Berner, R. A. (1998). Fundamental aspects of quantitative models for geochemical cycles. *Chemical Geology, 145*(3–4), 161–175. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00142-3

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. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.01.036

Lottermoser, B. G. (2010). *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts* (3rd ed.). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-12419-8

Matter, J. M., & Kelemen, P. B. (2009). Permanent storage of carbon dioxide in geological reservoirs by mineral carbonation. *Nature Geoscience, 2*, 837–841. https://doi.org/10.1038/ngeo683

Mouedhen, I. (2015). *Piégeage industriel du dioxyde de carbone via le processus de carbonatation minérale indirecte en phase aqueuse des résidus miniers ultrabasiques : cas de la serpentinite* [Mémoire de maîtrise, Institut national de la recherche scientifique].

Nasrallah, K., & Muinonen, J. (2016). Geometallurgical modeling of the Dumont deposit. In *Proceedings of the 48th Annual Canadian Mineral Processors Operators Conference*, Ottawa, Canada.

Norouzpour, M., Santos, R. M., & Chiang, Y. W. (2025). Activation methods for enhancing CO_2 mineralization via mine tailings—A critical review. *Carbon Capture Science & Technology, 15*, 100430. https://doi.org/10.1016/j.ccst.2025.100430

O'Connor, W. K., Dahlin, D. C., Nilsen, D. N., Rush, G. E., Walters, R. P., & Turner, P. C. (2000). CO_2 storage in solid form: A study of direct mineral carbonation. In *Proceedings of the 5th International Conference on Greenhouse Gas Technologies (GHGT-5)*, Cairns, Australia. U.S. Department of Energy, Albany Research Center (DOE/ARC-2000-011). https://www.osti.gov/biblio/896225

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* (DOE/ARC-TR-04-002). U.S. Department of Energy, Albany Research Center.

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

Park, A.-H. A., & Fan, L.-S. (2004). CO_2 mineral sequestration: Physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. *Chemical Engineering Science, 59*(22–23), 5241–5247. https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.09.008

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. https://doi.org/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. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00238-2

Power, I. M., McCutcheon, J., Harrison, A. L., Wilson, S. A., Dipple, G. M., Kelly, S., Southam, C., & Southam, G. (2014). Strategizing carbon-neutral mines: A case for pilot projects. *Minerals, 4*(2), 399–436. https://doi.org/10.3390/min4020399

Power, I. 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. https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01570

Power, I. M., Wilson, S. A., & Dipple, G. M. (2013). Serpentinite carbonation for CO_2 sequestration. *Elements, 9*(2), 115–121. https://doi.org/10.2113/gselements.9.2.115

Power, I. M., Wilson, S. A., Small, D. P., Dipple, G. M., Wan, W., & Southam, G. (2011). Microbially mediated mineral carbonation: Roles of phototrophy and heterotrophy. *Environmental Science & Technology, 45*(20), 9061–9068. https://doi.org/10.1021/es201648g

Power, I. M., Wilson, S. A., 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. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.01.012

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. https://doi.org/10.1021/es203063a

Qafoku, O., Dixon, D. A., Rosso, K. M., Schaef, H. T., Bowden, M. E., Arey, B. W., & Felmy, A. R. (2015). Dynamics of magnesite formation at low temperature and high pCO_2 in aqueous solution. *Environmental Science & Technology, 49*(17), 10736–10744. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02588

Ramli, N. A. A., Kusin, F. M., & Molahid, V. L. M. (2021). Influencing factors of the mineral carbonation process of iron ore mining waste in sequestering atmospheric carbon dioxide. *Sustainability, 13*(4), 1866. https://doi.org/10.3390/su13041866

Rausis, K., Ćwik, A., & Casanova, I. (2020). Phase evolution during accelerated CO_2 mineralization of brucite under concentrated CO_2 and simulated flue gas conditions. *Journal of CO_2 Utilization, 37*, 122–133. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.12.007

Rico, M., Benito, G., Salgueiro, A. R., Díez-Herrero, A., & Pereira, H. G. (2008). Reported tailings dam failures: A review of the European incidents in the worldwide context. *Journal of Hazardous Materials, 152*(2), 846–852. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.050

Saldi, G. D., Jordan, G., Schott, J., & Oelkers, E. H. (2009). Magnesite growth rates as a function of temperature and saturation state. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 73*(19), 5646–5657. https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.06.035

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. https://doi.org/10.1039/C4CS00035H

Seifritz, W. (1990). CO_2 disposal by means of silicates. *Nature, 345*, 486. https://doi.org/10.1038/345486b0

Šesták, J., & Berggren, G. (1971). Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. *Thermochimica Acta, 3*, 1–12. https://doi.org/10.1016/0040-6031(71)85051-7

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

Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters* (3rd ed.). Wiley.

Teir, S., Eloneva, S., Fogelholm, C.-J., & Zevenhoven, R. (2009). Fixation of carbon dioxide by producing hydromagnesite from serpentinite. *Applied Energy, 86*(2), 214–218. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.03.013

Touzé, S., Augé, T., Bodénan, F., Benhamed, I., Julcour-Lebigue, C., Bourgeois, F., & Guyot, F. (2015). *Carboscories : carbonatation minérale en Nouvelle-Calédonie. Rapport de synthèse*. CNRT Nickel et son environnement. https://ird.hal.science/ird-02160828

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

Trittschack, R., Grobéty, B., & Brodard, P. (2014). Kinetics of the chrysotile and brucite dehydroxylation reaction: A combined non-isothermal/isothermal thermogravimetric analysis and high-temperature X-ray powder diffraction study. *Physics and Chemistry of Minerals, 41*(3), 197–214. https://doi.org/10.1007/s00269-013-0638-9

Vanderzee, S. S. S., Power, I. M., Dipple, G. M., & Bradshaw, P. M. D. (2018). Carbon mineralization in ultramafic tailings, central British Columbia: A prospect for stabilizing mine waste and reducing greenhouse gas emissions. In *Geoscience BC Summary of Activities 2017: Minerals and Mining* (Report 2018-1, pp. 109–112). Geoscience BC.

Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criado, J. M., Pérez-Maqueda, L. A., Popescu, C., & Sbirrazzuoli, N. (2011). ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta, 520*(1–2), 1–19. https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034

Wagner, W., & Pruß, A. (2002). The IAPWS Formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *Journal of Physical and Chemical Reference Data, 31*, 387–535. https://doi.org/10.1063/1.1461829

Wilson, S. A., 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. https://doi.org/10.1021/es202112y

Wilson, S. A., Harrison, A. L., Dipple, G. M., Power, I. M., Barker, S. L. L., Mayer, K. U., Fallon, S. J., Raudsepp, M., & 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. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.04.002

Wilson, S. A., Raudsepp, M., & Dipple, G. M. (2009). Quantifying carbon fixation in trace minerals from processed kimberlite: A comparative study of quantitative methods using X-ray powder diffraction data with applications to the Diavik Diamond Mine, Northwest Territories, Canada. *Applied Geochemistry, 24*(12), 2312–2331. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.09.018

Zeyen, N., Wang, B., Wilson, S. A., Paulo, C., Stubbs, A. R., Power, I. M., Steele-MacInnis, M., Lanzirotti, A., Newville, M., Paterson, D. J., Hamilton, J. L., Jones, T. R., Turvey, C. C., Dipple, G. M., & Southam, G. (2022). Cation exchange in smectites as a new approach to mineral carbonation. *Frontiers in Climate, 4*, 913632. https://doi.org/10.3389/fclim.2022.913632

Zhang, Z., Zheng, Y., Ni, Y., Liu, Z., Chen, J., & Liang, X. (2006). Temperature- and pH-dependent morphology and FT-IR analysis of magnesium carbonate hydrates. *The Journal of Physical Chemistry B, 110*(26), 12969–12973. https://doi.org/10.1021/jp061261j

ANNEXE A RÉCAPITULATIF DE COMPORTEMENT THERMIQUE DES CARBONATES DE MAGNÉSIUM

Composé	**Phénomène thermique**	**Température (°C)**	**ATD : type de pic**	**Interprétation**	**Références**
Lansfordite $MgCO_3 \cdot 5\ H_2O$	Déshydratation (5 H_2O)	25 – 100	Endo à 60–80 °C	Perte des 5 molécules d'eau	Morrison et al., 1969
	Transformation → Nesquehonite	~100	—	Devient un carbonate moins hydraté	Jauffret, G. et al. (2015)
Nesqueho- - nite $MgCO_3 \cdot 3\ H_2O$	Déshydratation (3 H_2O)	125 – 218	Endo à 170–180 °C	Perte des 3 molécules d'eau	Ballirano, P., & Maras, A. (2006)
	Transformation intermédiaire amorphe	115 – 200	—	Formation amorphe	Hovelmann, J. et al. (2009)
	Décomposition CO_2	440 – 550	Exo à 510 °C	Libération de CO_2, formation de MgO	
Dypingite $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5\ H_2O$	Déshydratation (5 H_2O)	100 – 250	Endo à 120–200 °C	Perte des 5 H_2O	Xu, L. et al. (2017)
	Déshydroxylation (2 OH^-)	300	Endo à 300 °C	Perte des hydroxyles	Power, I. M. et al. (2007)
	Décomposition CO_2	400 – 500	Endo à 450–470 °C	Libération de CO_2	

Magnésite $MgCO_3$	Décomposition CO_2 (pas d'eau)	350 – 600	Endo à 380–450 °C	Libération de CO_2, formation de MgO	Xu, L. et al. (2017) Ballirano, P., & Maras, A. (2006).
Hydromagnésite $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$	Déshydratation (4 H_2O)	135 – 184	Endo à 150 – 180 °C	Perte des 4 H_2O	Ballirano, P., & Maras, A. (2006) Xu, L. et al. (2017)
	Déshydroxylation (2 OH^-)	412	Endo à 412 °C	Perte des hydroxyles	
	Décomposition CO_2	474 – 519	Endo à 490–500 °C	Libération de CO_2	

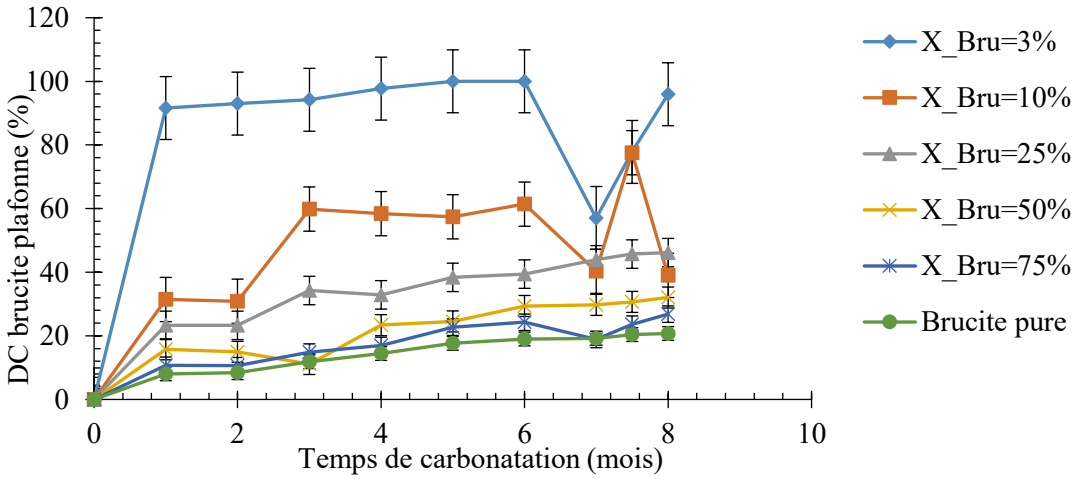
ANNEXE B ZONES DE VIREMENT DE COULEURS DES INDICATEURS DE PH

Indicateur	Couleur (acide)	Zone de virage (pH approximatif)	Couleur (base)
Bleu de bromothymol, BBT (1° virage)	rose-rouge	≈0,0	jaune
Rouge de crésol (acide – 1° virage)	rouge	0,0-1,0	jaune
Méthyl violet	jaune	0,0-1,6	bleu-violet
Vert malachite (acide – 1° virage)	jaune	0,2-1,8	bleu-vert
Bleu de thymol (acide - 1° virage)	rouge	1,2-2,8	jaune
Jaune de méthyle	rouge	2,9-4,0	jaune
Bleu de bromophénol (BBP)	jaune	3,0-4,6	violet
Rouge congo	bleu	3,0-5,2	rouge
Méthyl orange (Hélianthine)	rouge	3,1-4,4	jaune
Vert de bromocrésol	jaune	3,8-5,4	bleu
Rouge de méthyle	rouge	4,2-6,3	jaune
Papier de tournesol (Azolitmine)	rouge	4,5-8,3	bleu
Pourpre de bromocrésol	jaune	5,2-6,8	violet
Bleu de bromothymol, BBT (2° virage)	jaune	6,0-7,6	bleu
Rouge de phénol (Phénolsulfonephtaléine)	jaune	6,6-8,0	rouge
Rouge neutre	rouge	6,8-8,0	jaune orangé
Rouge de crésol (base - 2° virage)	jaune	7,2-8,8	rouge
Bleu de thymol (base - 2° virage)	jaune	8,0-9,6	bleu
Phénolphtaléine	incolore	8,2-10,0	rose
Thymolphtaléine	incolore	9,4-10,6	bleu
Jaune d'alizarine R	jaune	10,1-12,0	orange-rouge
Alizarine	rouge	11,0-12,4	violet
Carmin d'indigo	bleu	11,4-13,0	jaune
Vert malachite (base - 2° virage)	bleu-vert	11,5-13,2	incolore

ANNEXE C DC BRUCITE ET DC SILICATES CARBONATATION PASSIVE

Afin d'évaluer directement l'efficacité de conversion de la brucite et de quantifier la fraction effectivement transformée en carbonates, le degré de carbonatation de la brucite est présenté à l'Annexe C.1.

Annexe C.1 Évolution du degré de carbonatation de la brucite dans les résidus Dumont naturels (3% de brucite) et dopés en brucite pure

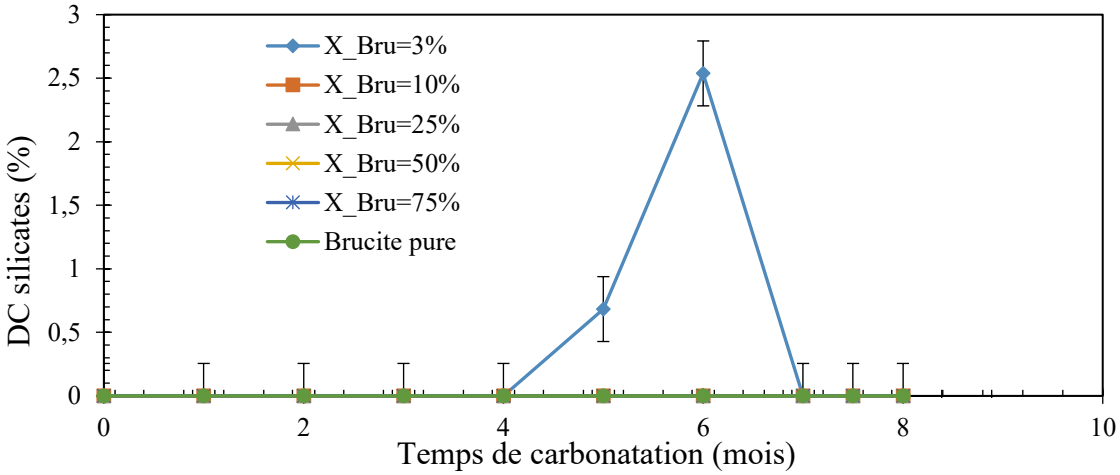


L'Annexe C.1 montre que le DC brucite varie fortement selon la teneur initiale en brucite des formulations. Les mélanges faiblement dopés atteignent rapidement des degrés de carbonatation élevés, alors que les formulations riches en brucite présentent des valeurs plus modérées malgré des quantités absolues de CO_2 séquestré plus importantes. Ce comportement indique que l'efficacité de conversion et la capacité totale de séquestration ne suivent pas nécessairement la même tendance. Dans les mélanges pauvres en brucite, une faible quantité de carbone fixé suffit à convertir une fraction importante du magnésium disponible, tandis que les formulations fortement dopées disposent d'un réservoir réactif plus important dont seule une partie est transformée durant la période étudiée. Les fluctuations observées dans certaines courbes montrent que la carbonatation passive reste sensible aux conditions locales. Ces variations peuvent être associées à l'hétérogénéité du matériau, la diffusion du CO_2 ou à la distribution spatiale de la brucite dans les moules.

Bien que la brucite représente la phase la plus réactive du système, les résidus ultramafiques contiennent également une quantité importante de magnésium incorporée dans les silicates. Afin

d'évaluer la contribution de ces phases à la séquestration du carbone, le degré de carbonatation des silicates est présenté à la **l'annexe C.2**.

Annexe C.2 Évolution du degré de carbonatation des silicates dans les résidus Dumont naturels (3% de brucite) et dopés en brucite pure.



l'Annexe C.2 montre que le DC silicates demeure très faible pendant toute la durée des essais, quelle que soit la teneur en brucite. Cette faible contribution indique que la majeure partie du carbone fixé provient de la carbonatation de la brucite plutôt que de la dissolution des phases serpentiniques. Bien qu'une légère augmentation soit observée pour certaines formulations, notamment entre le cinquième et le sixième mois, les valeurs restent marginales comparativement au DC brucite. Ces résultats confirment que la dissolution des silicates constitue l'étape cinétiquement limitante dans les conditions de carbonatation passive étudiées. Ainsi, malgré leur important potentiel théorique de séquestration, les serpentines demeurent peu mobilisées à température ambiante sur l'échelle de temps considérée.

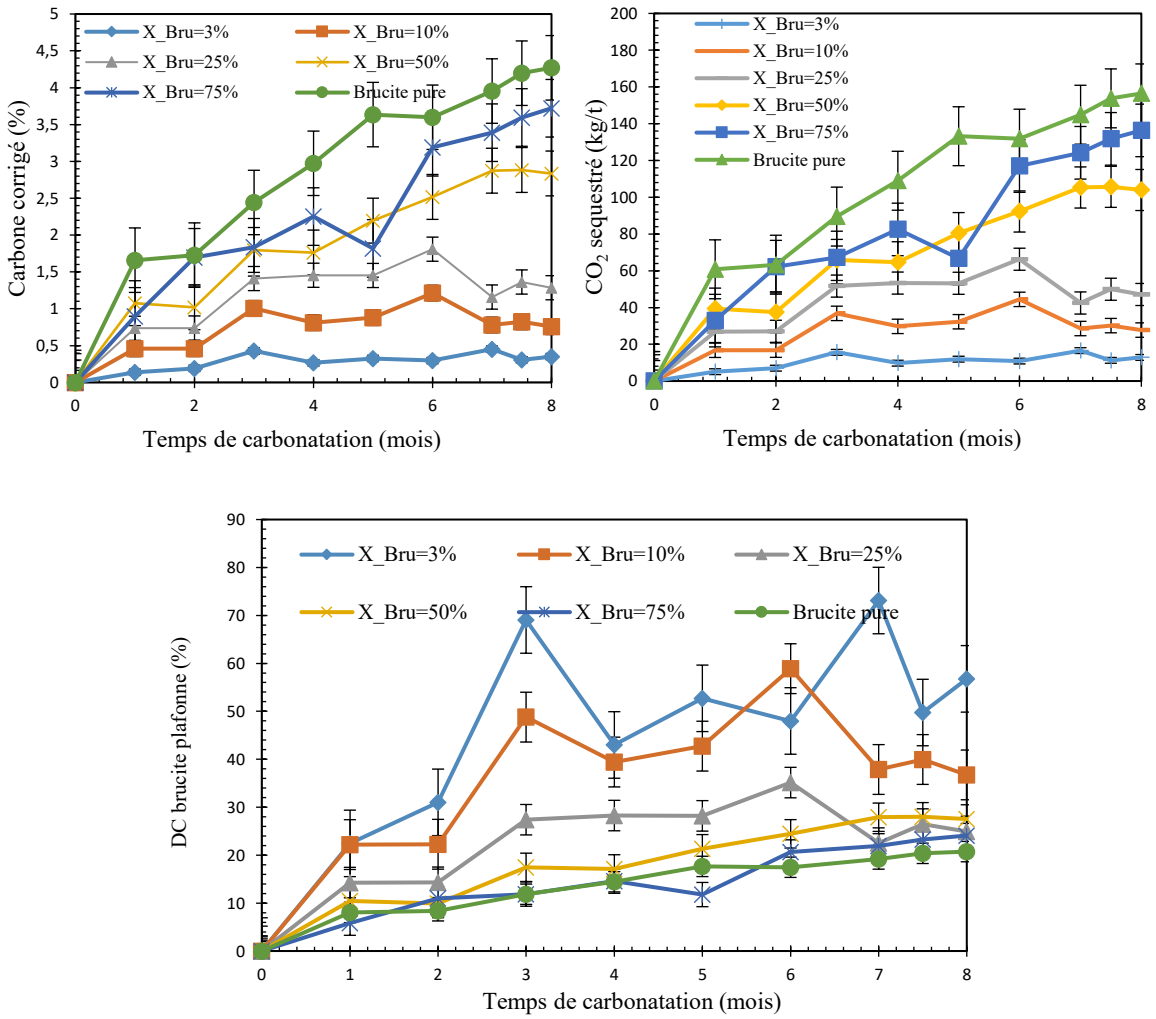
L'analyse séparée de la brucite et des silicates permet d'identifier les phases principalement responsables de la fixation du carbone.

ANNEXE D INFLUENCE DE LA NATURE DES MATRICES ET DU DOPAGE EN BRUCITE PURE SUR LA CARBONATATION

Afin d'isoler l'effet de la brucite sur la carbonatation, des essais complémentaires ont été réalisés sur une matrice sableuse considérée comme pratiquement inerte du point de vue de la disponibilité

de magnésium réactif. L'évolution du carbone fixé, du CO_2 séquestré et du DC brucite est présentée à l'Annexe D.1.

Annexe D.1.Évolution du carbone total, du CO_2 séquestré et du DC brucite dans la matrice sableuse

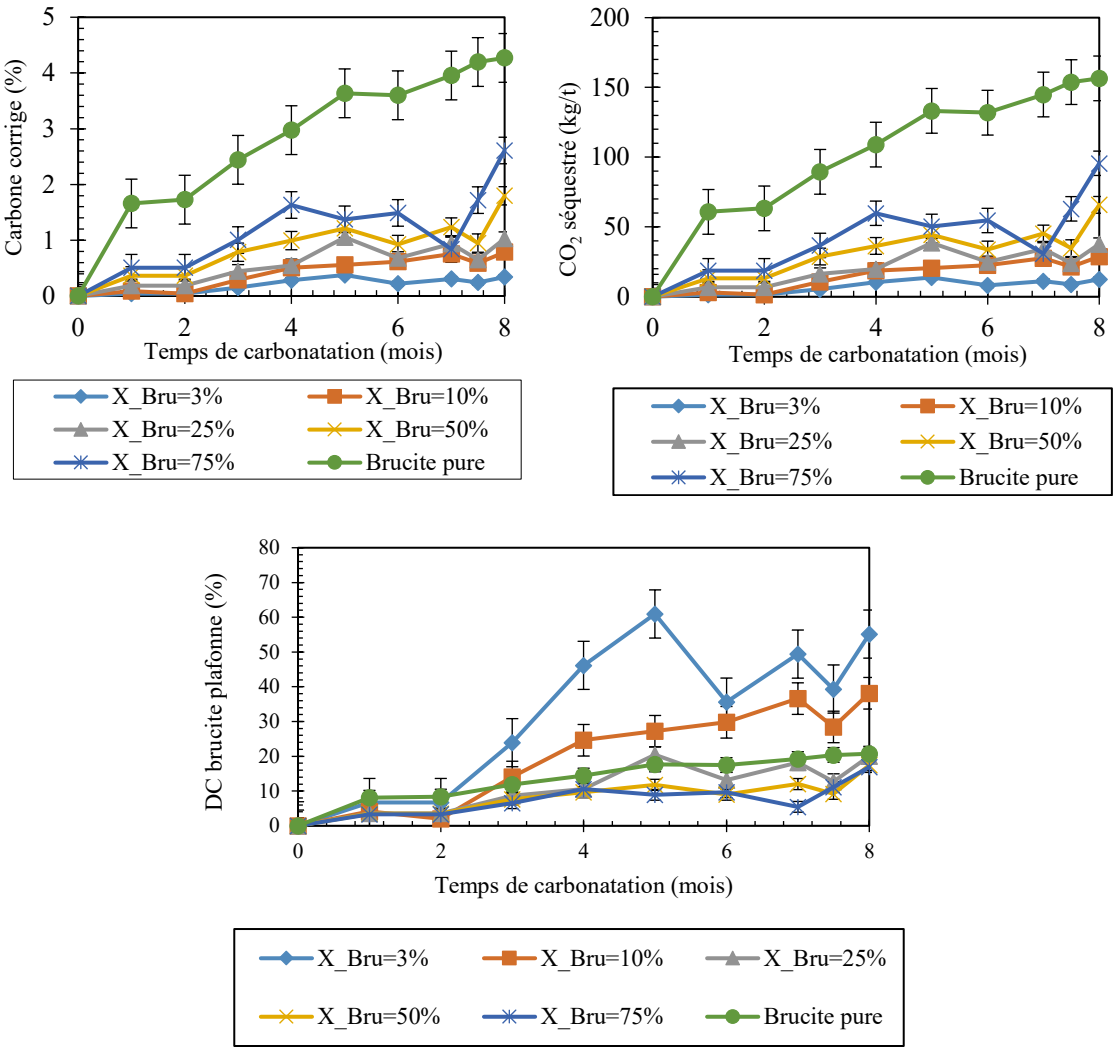


Cette figure montre une augmentation progressive du carbone fixé et du CO_2 séquestré avec le temps de carbonatation pour l'ensemble des formulations de la matrice sableuse. Les mélanges les plus riches en brucite atteignent les valeurs les plus élevées, confirmant que la quantité de carbone fixée dépend principalement de la disponibilité du magnésium réactif apporté par l'additif. Comme le sable ne contribue pratiquement pas à la libération de Mg^{2+}, les résultats obtenus peuvent être attribués presque exclusivement à la carbonatation de la brucite. Par ailleurs, les formulations faiblement dopées présentent des DC brucite relativement élevés malgré des quantités de CO_2 fixées plus faibles, ce qui traduit une conversion plus efficace d'un réservoir réactif limité. Ces

résultats démontrent que la capacité totale de séquestration est davantage contrôlée par la quantité initiale de brucite que par son efficacité de conversion.

Afin de vérifier si les tendances observées dans la matrice sableuse demeurent valables dans un matériau également pauvre en magnésium réactif mais de nature minéralogique différente, des essais similaires ont été réalisés sur une matrice siliceuse (Sil-Co- Sil). Les résultats sont présentés à l'Annexe D.2.

Annexe D.2 Évolution du carbone total, du CO_2 séquestré et du DC brucite dans la matrice siliceuse



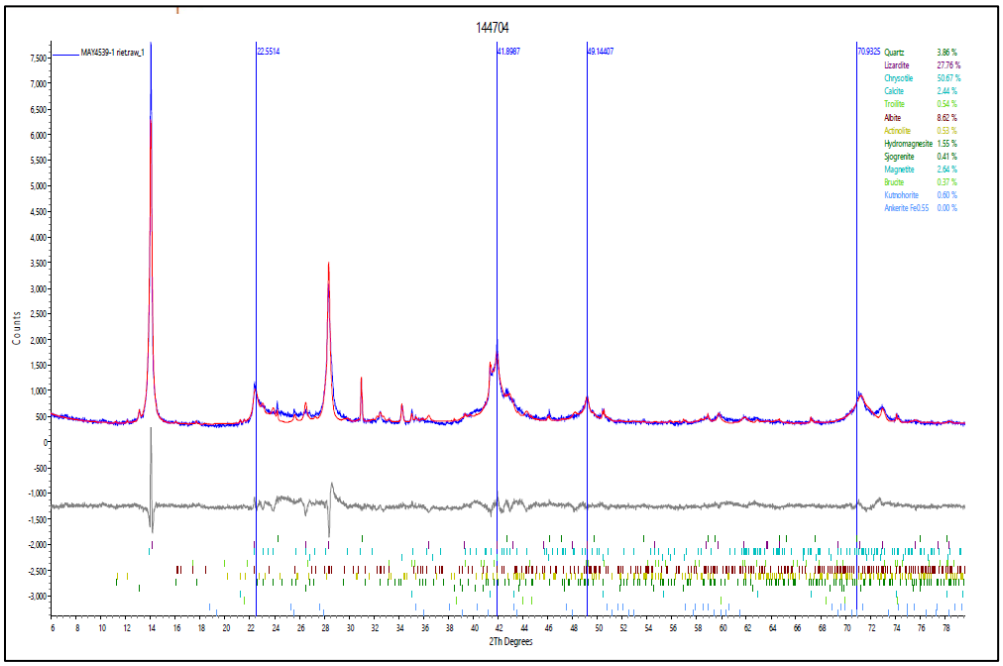
l'Annexe D.2 présente des tendances similaires à celles observées pour la matrice sableuse, avec une augmentation du carbone fixé, du CO_2 séquestré et du DC brucite lorsque la teneur en brucite augmente. Les formulations fortement dopées atteignent les niveaux de carbonatation les plus élevés, tandis que les faibles dosages demeurent limités par la quantité de magnésium disponible. La similarité des résultats obtenus pour les matrices sableuse et siliceuse suggère que la nature de la matrice exerce une influence secondaire sur la capacité globale de séquestration lorsque celle-ci ne fournit pas de magnésium réactif. Ces observations confirment que la brucite constitue le principal moteur de la carbonatation dans les systèmes étudiés. Elles montrent également que le dopage en brucite est plus déterminant que la nature de la matrice pour accroître la fixation du CO_2 dans les conditions passives.

Afin de vérifier que cette augmentation correspond effectivement à la formation de nouvelles phases carbonatées, une caractérisation minéralogique a été réalisée par diffraction des rayons X sur des échantillons représentatifs.

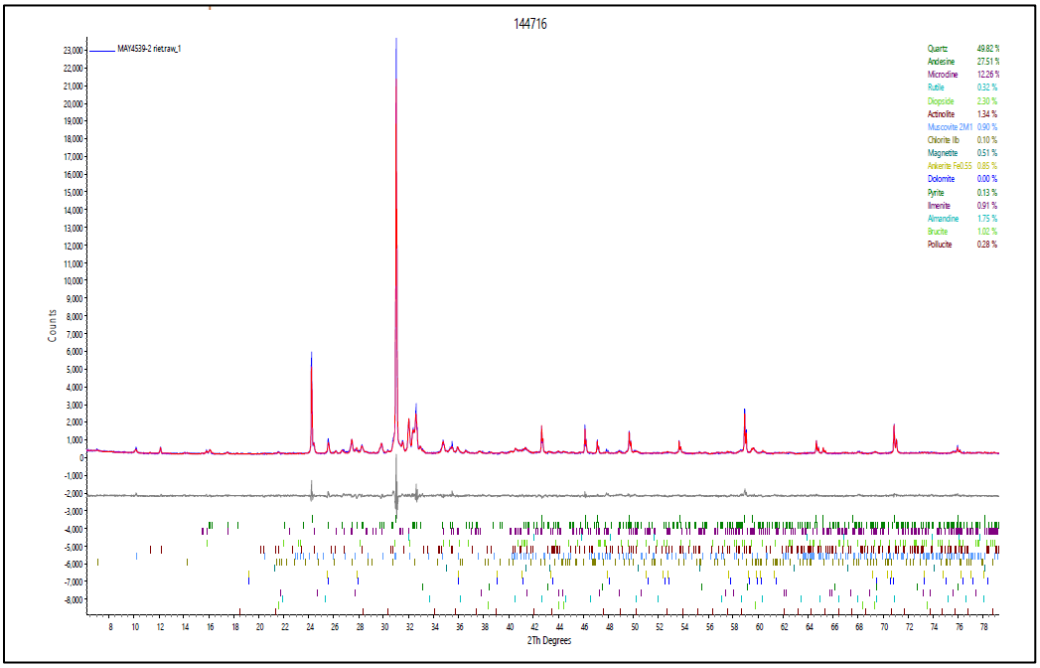
ANNEXE E RÉSULTATS DRX DE LA CARBONATATION PASSIVE

Code	Désignation
DRX-P-01	Résidus Dumont Nickel sans ajout de brucite (144704)
DRX-P-02	Sable + 3 % brucite pure (144716)
DRX-P-03	Sil-Co-Sil + 3 % brucite pure (144721)

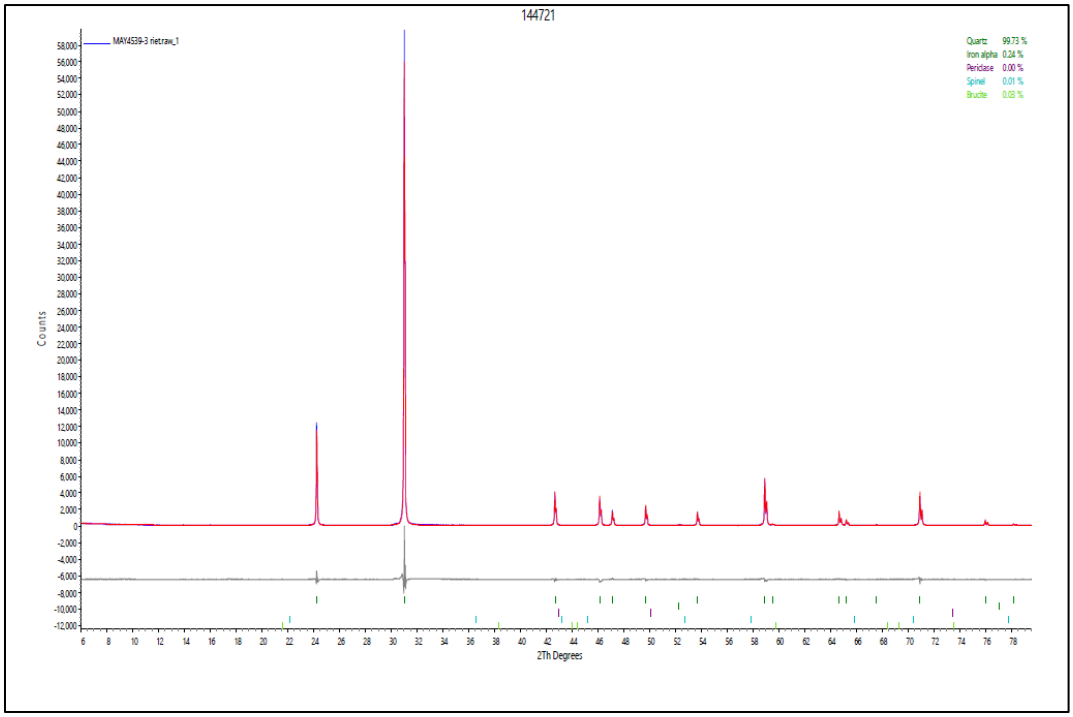
Annexe E.1 : Diffractogramme DRX de l'échantillon DRX-P-01 (144704) – Résidus ultramafiques du projet Dumont Nickel sans ajout de brucite.



Annexe E.2 : Diffractogramme DRX de l'échantillon DRX-P-02 (144716) – Sable amendé avec 3 % de brucite pure après carbonatation passive.



Annexe E.3 : Diffractogramme DRX de l'échantillon DRX-P-03 (144721) – Sil-Co-Sil amendé avec 3 % de brucite pure après carbonatation passive.


144721
MAY4539-3 rietraw_1
Quartz 99.73 %
Iron alpha 0.24 %
Periclase 0.00 %
Spinel 0.01 %
Brucite 0.03 %
Counts
2Th Degrees

ANNEXE F ÉVALUATION DU DEGRÉ DE CARBONATATION PAR ANALYSE ATG/ATD

Le degré de carbonatation apparent estimé par ATG-DTG a été déterminé à partir des pertes de masse enregistrées lors du chauffage des échantillons. La courbe TG fournit la masse résiduelle en fonction de la température, tandis que la courbe DTG permet de repérer les domaines thermiques où les pertes de masse sont les plus importantes. Cette approche ne remplace pas le degré de carbonatation calculé à partir des analyses de carbone; elle constitue plutôt un indicateur thermique complémentaire permettant de comparer les échantillons carbonatés entre eux.

Pour chaque échantillon, les masses résiduelles ont été extraites sur la courbe TG à quatre températures caractéristiques : 450, 650, 750 et 900 °C. La température de 450 °C a été choisie comme seuil de référence afin de limiter l'influence de l'eau libre ou faiblement liée éliminée à basse température. Les pertes de masse observées au-delà de 450 °C sont ensuite associées aux transformations thermiques des phases magnésiennes, notamment la déshydroxylation résiduelle des phases hydroxylées et la décomposition des carbonates formés pendant la carbonatation. Le choix des intervalles thermiques utilisés pour l'interprétation des pertes de masse ATG s'appuie sur le comportement thermique des principaux carbonates de magnésium, présenté à l'Annexe B.

Les masses extraites sont notées comme suit :

$$m_{450}, \quad m_{650}, \quad m_{750}, \quad m_{900}$$

Les indices thermiques ont ensuite été calculés par différence entre les masses résiduelles :

$$I_{450-900} = m_{450} - m_{900} \tag{3.34}$$

$$I_{450-650} = m_{450} - m_{650} \tag{3.35}$$

$$I_{650-750} = m_{650} - m_{750} \tag{3.36}$$

$$I_{750-900} = m_{750} - m_{900} \tag{3.37}$$

L'indice global $I_{450-900}$ correspond à la perte de masse totale après 450 °C. Il est équivalent à l'indice I450+ utilisé dans le calculateur. Les indices partiels $I_{450-650}$, $I_{650-750}$ et $I_{750-900}$ permettent de distinguer les contributions des différents domaines thermiques. Le domaine 450-650 °C peut inclure la déshydroxylation résiduelle de la brucite et la décomposition de carbonates hydratés. Le domaine 650-750 °C correspond principalement à la décomposition de carbonates

intermédiaires, alors que le domaine 750-900 °C est généralement associé à des carbonates plus stables, notamment la magnésite.

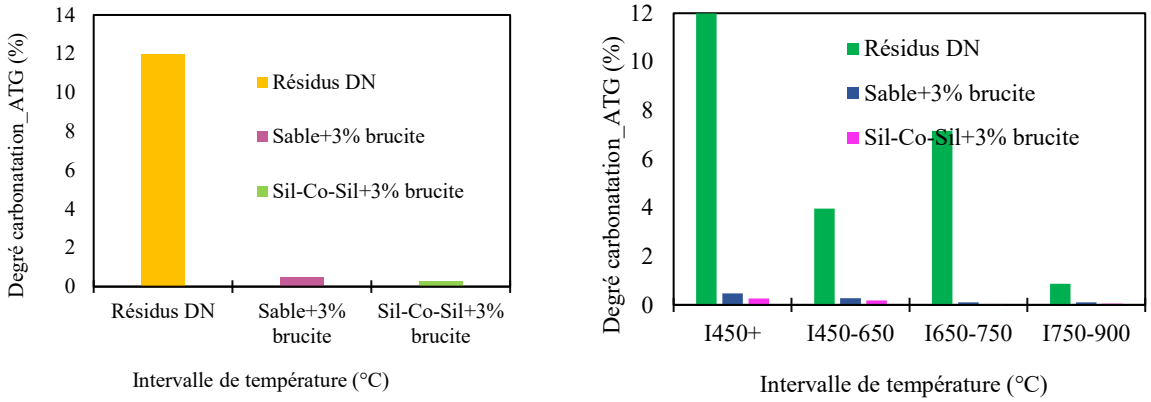
Le degré de carbonatation apparent par ATG a ensuite été obtenu par normalisation de l'indice thermique de l'échantillon par rapport à une valeur de référence retenue pour la série étudiée :

$$DC_{ATG,i} = \frac{I_i}{I_{ref}} \times 100 \tag{3.38}$$

où $DC_{ATG,i}$ est le degré de carbonatation apparent de l'intervalle thermique i, I_i est l'indice thermique calculé pour cet intervalle et I_{ref} est l'indice de référence utilisé pour la normalisation. Cette formulation permet d'exprimer les pertes de masse sous forme de pourcentage relatif et de comparer les échantillons sur une base commune.

Il est important de préciser que le DC_ATG ainsi obtenu est un degré de carbonatation apparent, car l'ATG mesure une perte de masse globale sans distinguer directement le CO2 libéré par les carbonates de l'eau structurale provenant des hydroxydes ou des silicates hydratés. Les résultats ATG-DTG doivent donc être interprétés conjointement avec les analyses de carbone, la DRX et les observations minéralogiques.

ANNEXE G CALCUL DU DEGRÉ DE CARBONATATION AVEC LA METHODE ATG-ATD



Degré de carbonatation (DC) des résidus Dumont, du sable et du Sil-Co-Sil amendés avec 3 % de brucite pure, calculé à partir des différents intervalles de perte de masse ATG (gauche) et selon l'indice global I450+ (droite).

Les résultats ATG montrent que les degrés de carbonatation calculés varient selon l'intervalle de température considéré, ce qui reflète la complexité des transformations thermiques associées aux carbonates magnésiens. Les résidus Dumont présentent généralement les valeurs les plus élevées, suggérant une contribution combinée de la brucite carbonatée et d'une faible participation des phases silicatées activées lors du protocole expérimental (par l'eau de pluie acide utilisé dans l'arrosage). Les matrices sableuse et siliceuse affichent des comportements plus homogènes, cohérents avec une carbonatation essentiellement contrôlée par la brucite ajoutée. Dans l'ensemble, les résultats ATG confirment les tendances observées par les analyses Soufre-Carbone et DRX, tout en apportant une validation indépendante de la fixation du CO_2 dans les matériaux étudiés.

ANNEXE H DC BRUCITE, DC SILICATES : CARBONATATION ACCÉLÉRÉE : UCS

Les résultats précédents ont montré que la carbonatation sous réacteur favorise une fixation rapide du carbone et du CO_2. Afin de déterminer dans quelle mesure cette fixation est associée à la consommation de la phase la plus réactive du système, l'évolution du degré de carbonatation de la brucite est présentée à la figure ci-dessous.

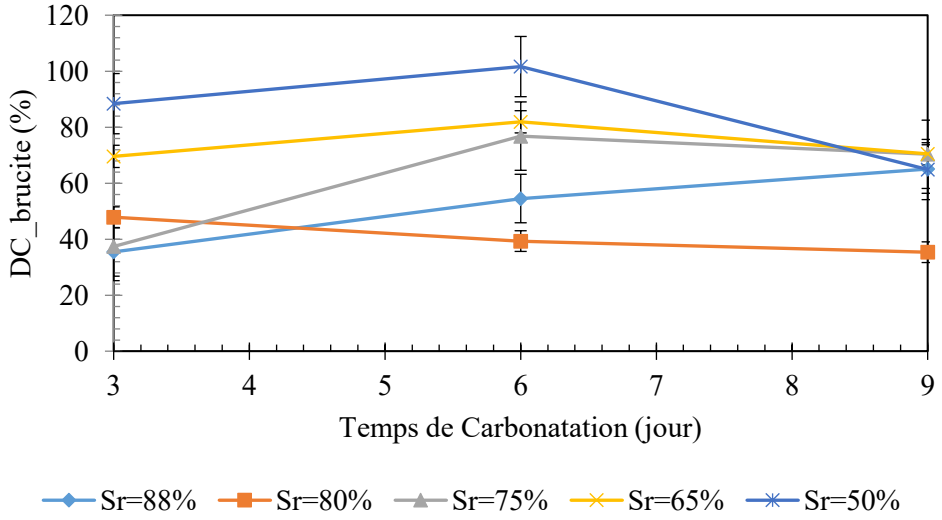
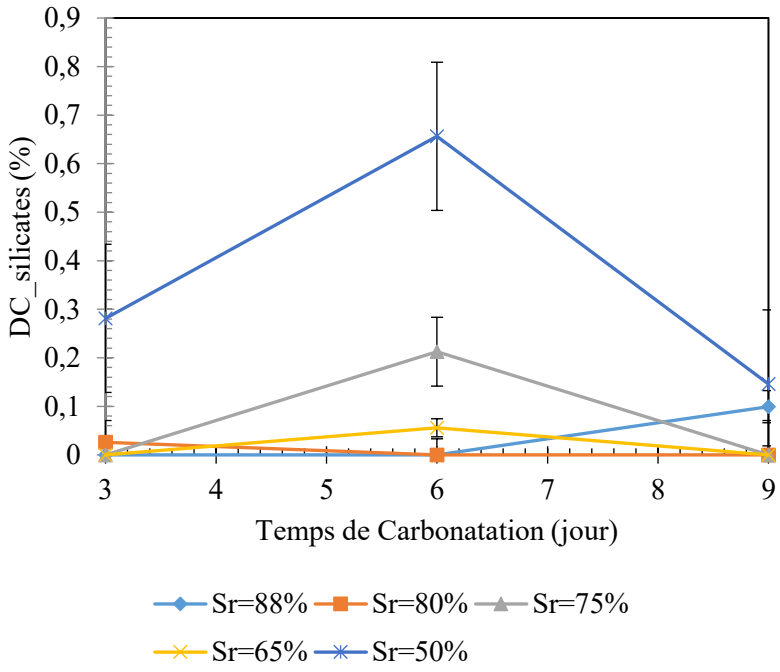


Figure H.1 Évolution du DC brucite moyen sous réacteur pour les éprouvettes UCS

Les resultats montrent que le DC brucite augmente rapidement dès les premiers jours de traitement, confirmant que la brucite constitue la principale phase réactive mobilisée sous pression de CO_2. Les valeurs les plus élevées sont généralement observées pour les degrés de saturation intermédiaires, ce qui confirme l'existence d'un optimum hydrique favorisant simultanément la dissolution du CO_2 et son transport dans le milieu poreux. La forte réactivité de la brucite explique les niveaux de carbonatation obtenus en quelques jours seulement, comparativement aux essais passifs qui nécessitent plusieurs mois pour atteindre des résultats similaires. Ces observations indiquent que la disponibilité du magnésium réactif n'est pas le facteur limitant dans les essais sous réacteur; ce sont plutôt les conditions de transfert du CO_2 qui contrôlent l'efficacité globale de la réaction.

Bien que la brucite soit reconnue comme la phase la plus réactive des résidus ultramafiques, une partie importante du magnésium est également contenue dans les minéraux serpentiniques.

L'évolution du degré de carbonatation des silicates permet donc d'évaluer leur contribution à la séquestration du carbone sous pression.



Évolution du DC silicates moyen sous réacteur pour les éprouvettes UCS.

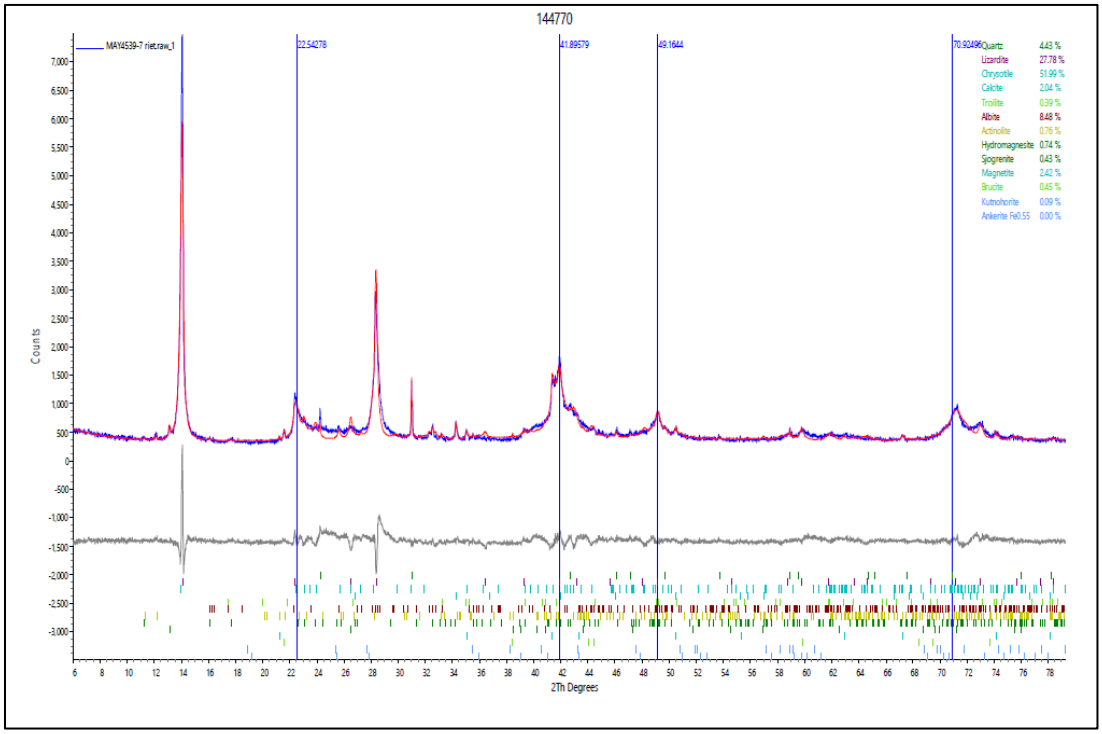
Le graphique montre que le DC silicates demeure très faible pour l'ensemble des conditions étudiées, malgré l'application d'une pression de CO_2 de 700 psi. Les légères augmentations observées dans certaines séries indiquent qu'une mobilisation limitée du magnésium structural peut se produire, mais cette contribution reste négligeable comparativement à celle de la brucite. Ces résultats suggèrent que la pression seule ne suffit pas à activer efficacement la dissolution des serpentines à température ambiante. La cinétique de libération du magnésium contenu dans ces minéraux demeure donc le principal verrou limitant leur participation à la carbonatation. Cette faible réactivité explique pourquoi la majeure partie du carbone fixé sous réacteur est attribuable à la carbonatation de la brucite.

L'analyse séparée de la brucite et des silicates permet d'identifier les mécanismes dominants de la réaction.

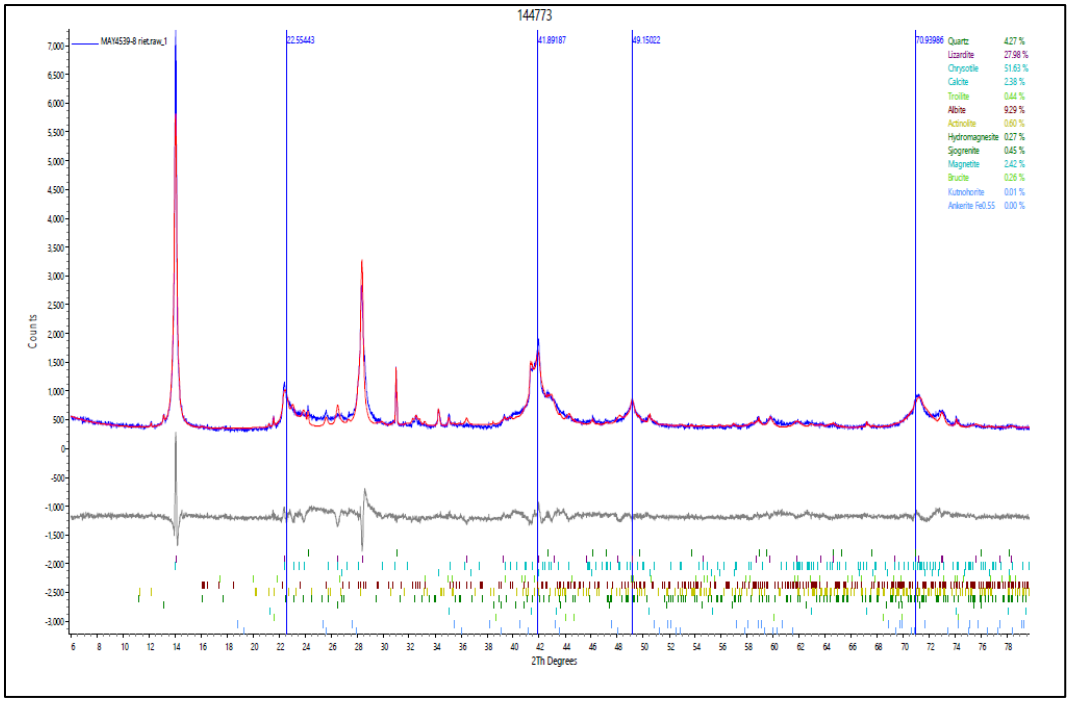
ANNEXE I RÉSULTATS DRX DE LA CARBONATATION ACCÉLÉRÉE (UCS)

Code	Désignation
DRX-F-U01	UCS – S_r 50 % – 3 jours (144770)
DRX-F-U02	UCS – S_r 50 % – 6 jours (144773)
DRX-F-U03	UCS – S_r 50 % – 9 jours (144776)
DRX-F-U04	UCS – S_r 50 % – 18 jours (144792)
DRX-F-U05	UCS – S_r 88 % – 3 jours (144782)
DRX-F-U06	UCS – S_r 88 % – 6 jours (144786)
DRX-F-U07	UCS – S_r 88 % – 9 jours (144779)
DRX-F-U08	UCS – S_r 65 % – Base éprouvette – 18 jours (144800)

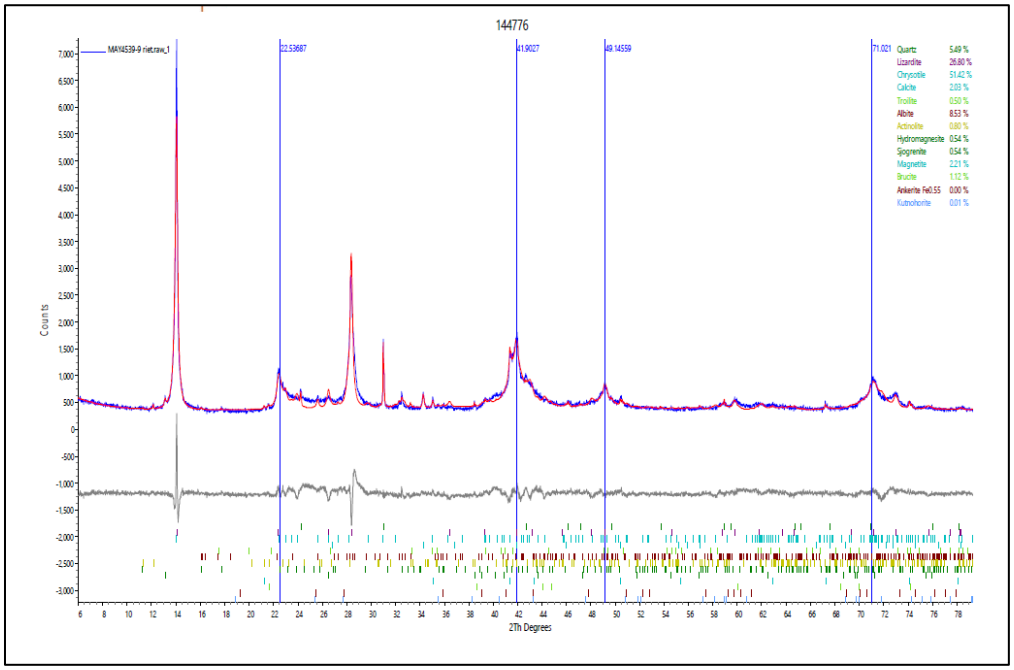
Annexe I.1 : Diffractogramme DRX de l'échantillon DRX-F-U01 (144770) – Éprouvette UCS carbonatée à S_r = 50 % après 3 jours de cure.



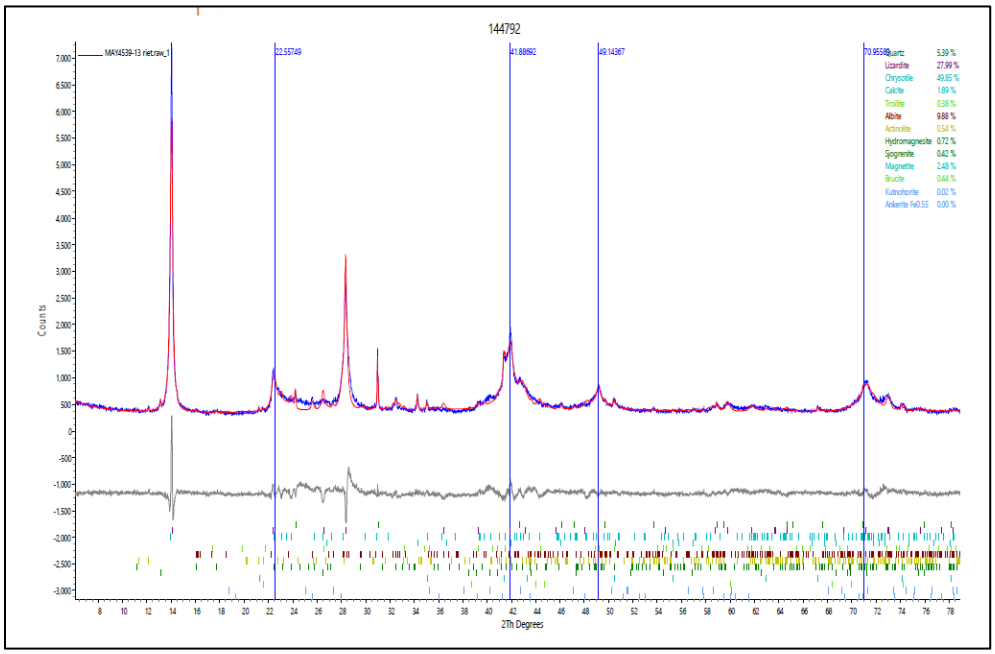
Annexe I.2: Diffractogramme DRX de l'échantillon DRX-F-U02 (144773) – Éprouvette UCS carbonatée à Sr = 50 % après 6 jours de cure.



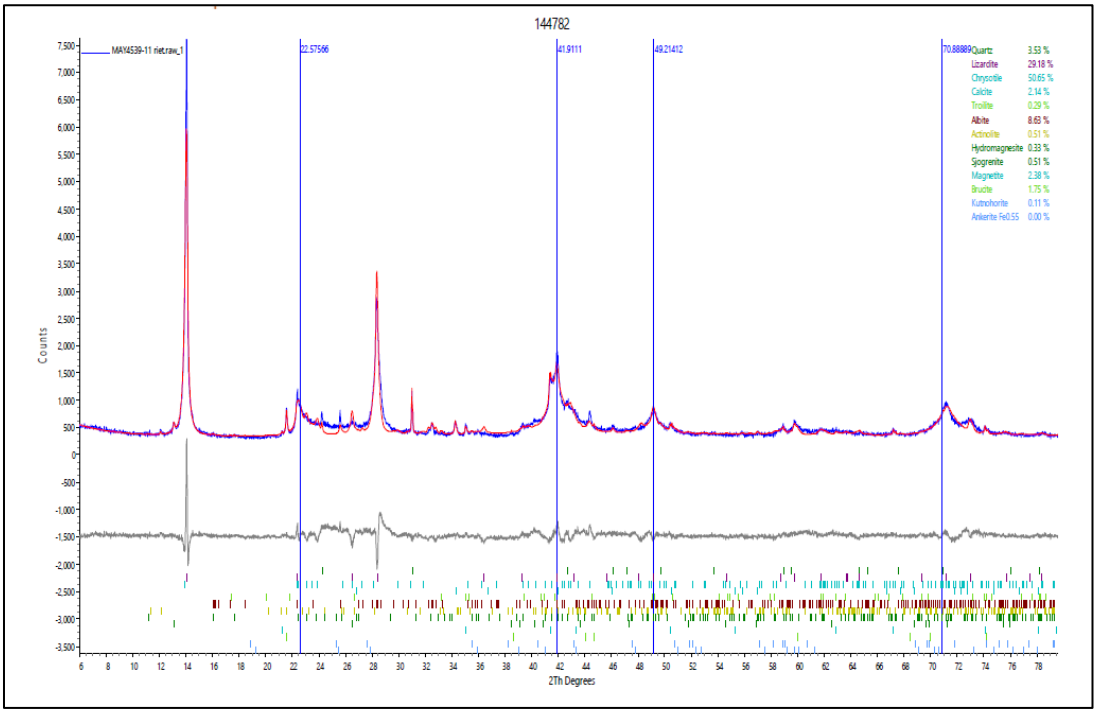
Annexe I.3: Diffractogramme DRX de l'échantillon DRX-F-U03 (144776) – Éprouvette UCS carbonatée à Sr = 50 % après 9 jours de cure.



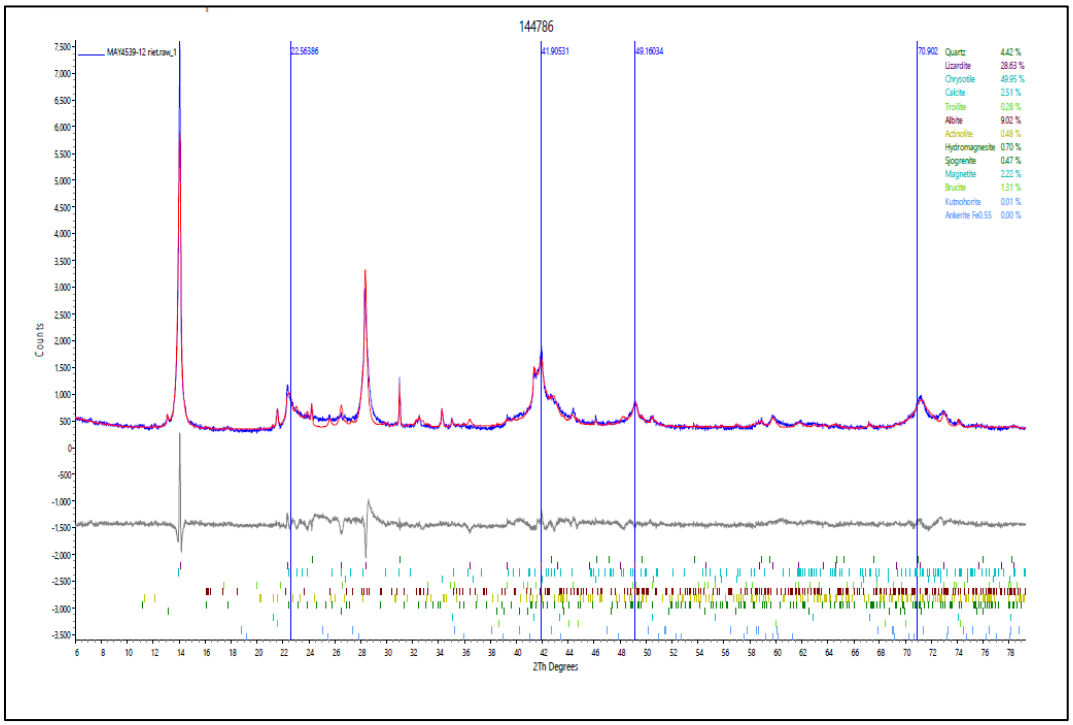
Annexe I.4: Diffractogramme DRX de l'échantillon DRX-F-U04 (144792) – Éprouvette UCS carbonatée à Sr = 50 % après 18 jours de cure.



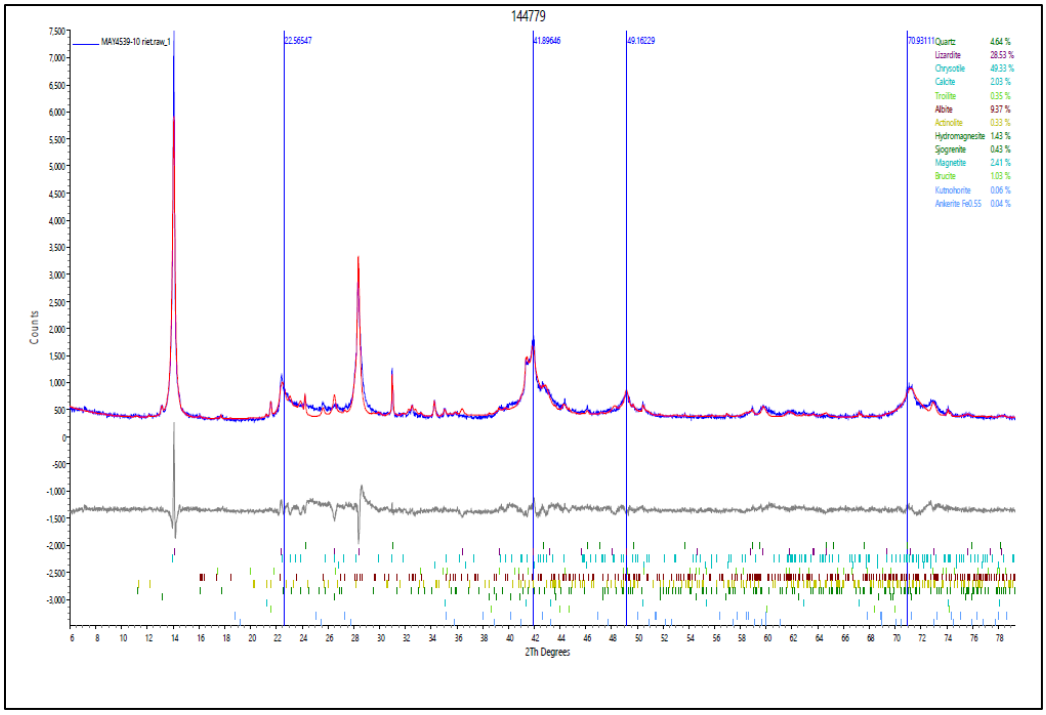
Annexe I.5: Diffractogramme DRX de l'échantillon DRX-F-U05 (144782) – Éprouvette UCS carbonatée à Sr = 88 % après 3 jours de cure.



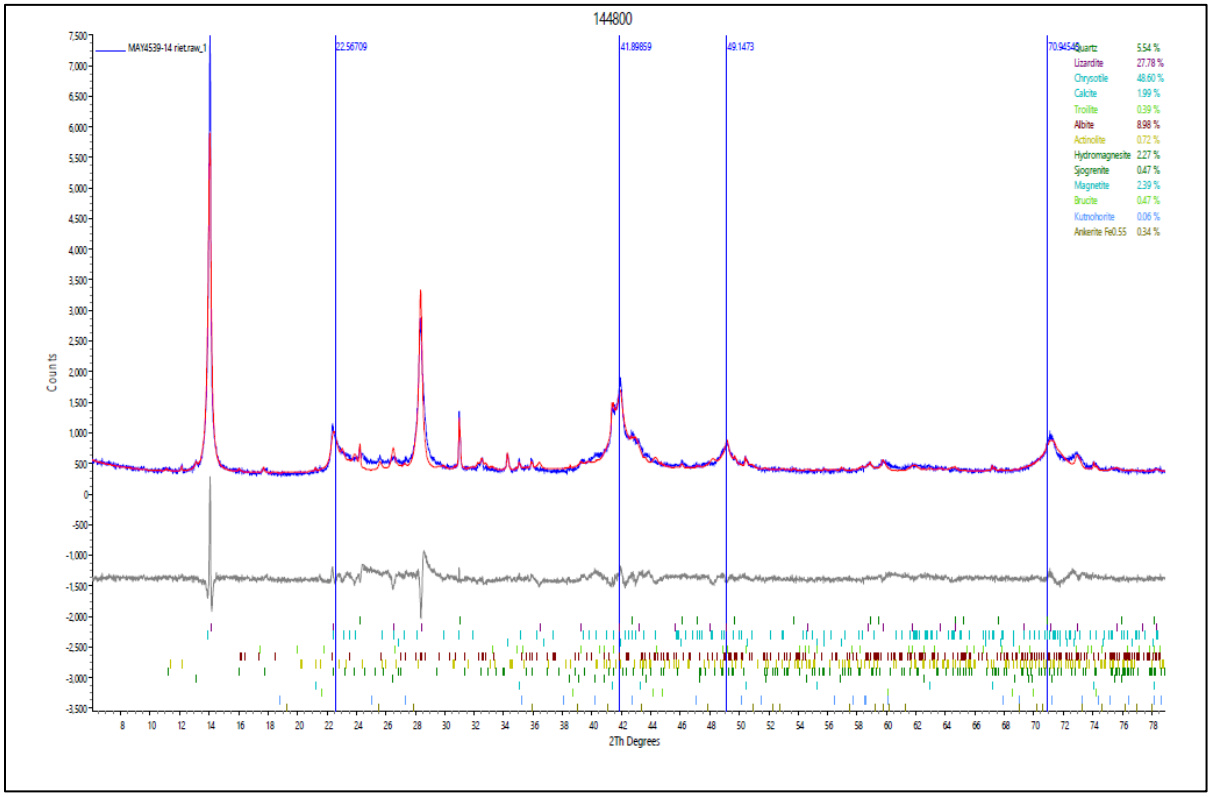
Annexe I.6: Diffractogramme DRX de l'échantillon DRX-F-U06 (144786) – Éprouvette UCS carbonatée à Sr = 88 % après 6 jours de cure.



Annexe I.7: Diffractogramme DRX de l'échantillon DRX-F-U07 (144779) – Éprouvette UCS carbonatée à Sr = 88 % après 9 jours de cure.

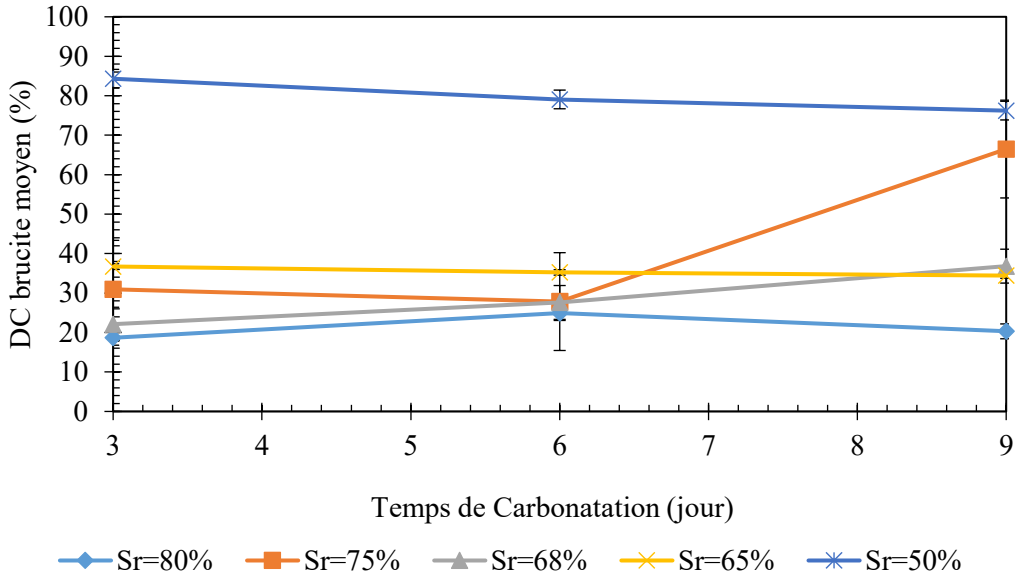


Annexe I.8: Diffractogramme DRX de l'échantillon DRX-F-U08 (144800) – Éprouvette UCS carbonatée à Sr = 65 % (base de l'éprouvette) après 18 jours de cure.



ANNEXE J DC BRUCITE, DC SILICATES : CISAILLEMENT DIRECT

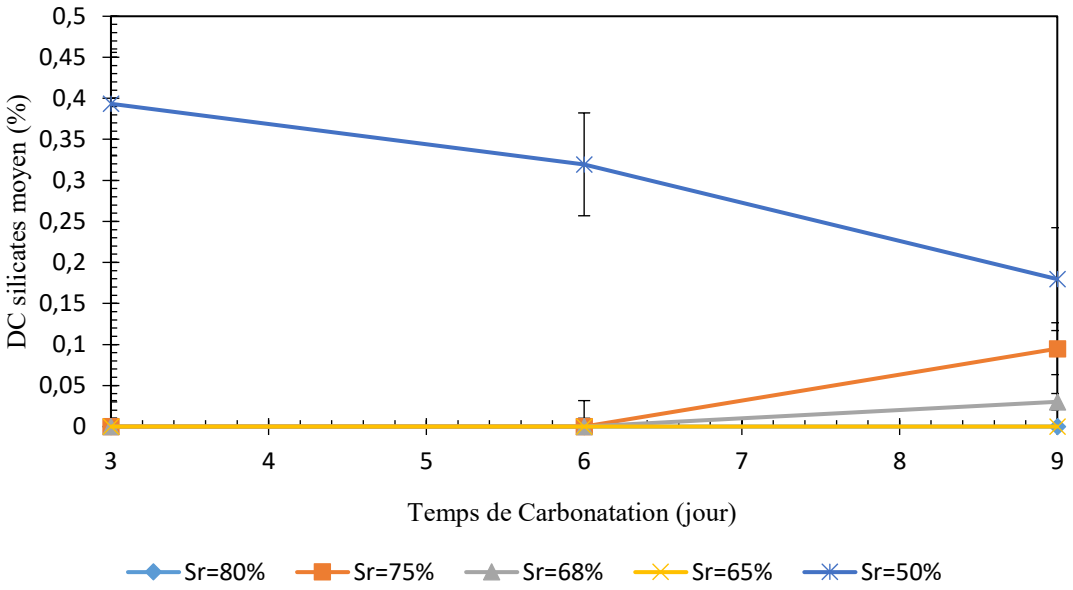
L'évolution du carbone fixé et du CO_2 séquestré met en évidence l'influence du degré de saturation sur l'intensité de la carbonatation. Afin d'évaluer plus précisément l'efficacité de conversion de la phase la plus réactive du système, le degré de carbonatation de la brucite est analysé à la Figure suivante



Évolution du DC brucite en cisaillement direct.

Le graphique montre que le DC brucite augmente globalement avec le temps de carbonatation, avec des valeurs plus élevées pour les degrés de saturation faibles à intermédiaires. Cette tendance confirme que la brucite demeure la principale phase responsable de la fixation du carbone dans les essais de cisaillement direct. Les meilleures performances observées à 50 %, 68 % et 75 % de saturation indiquent que la conversion de la brucite est fortement influencée par l'équilibre entre diffusion du CO_2 et disponibilité de l'eau dans le milieu poreux. Les écarts observés entre les séries montrent également que l'efficacité de la réaction ne dépend pas uniquement du temps de cure, mais également des conditions de transfert contrôlant l'accès du CO_2 aux surfaces réactives. Ces résultats confirment que la carbonatation de la brucite constitue le principal mécanisme susceptible d'influencer les propriétés mécaniques du matériau.

Bien que la brucite soit responsable de la majeure partie de la carbonatation observée, une partie du magnésium demeure incorporée dans les phases silicatées des résidus. L'évaluation du degré de carbonatation des silicates permet ainsi de déterminer leur contribution réelle au processus.



Évolution du DC silicates en cisaillement direct.

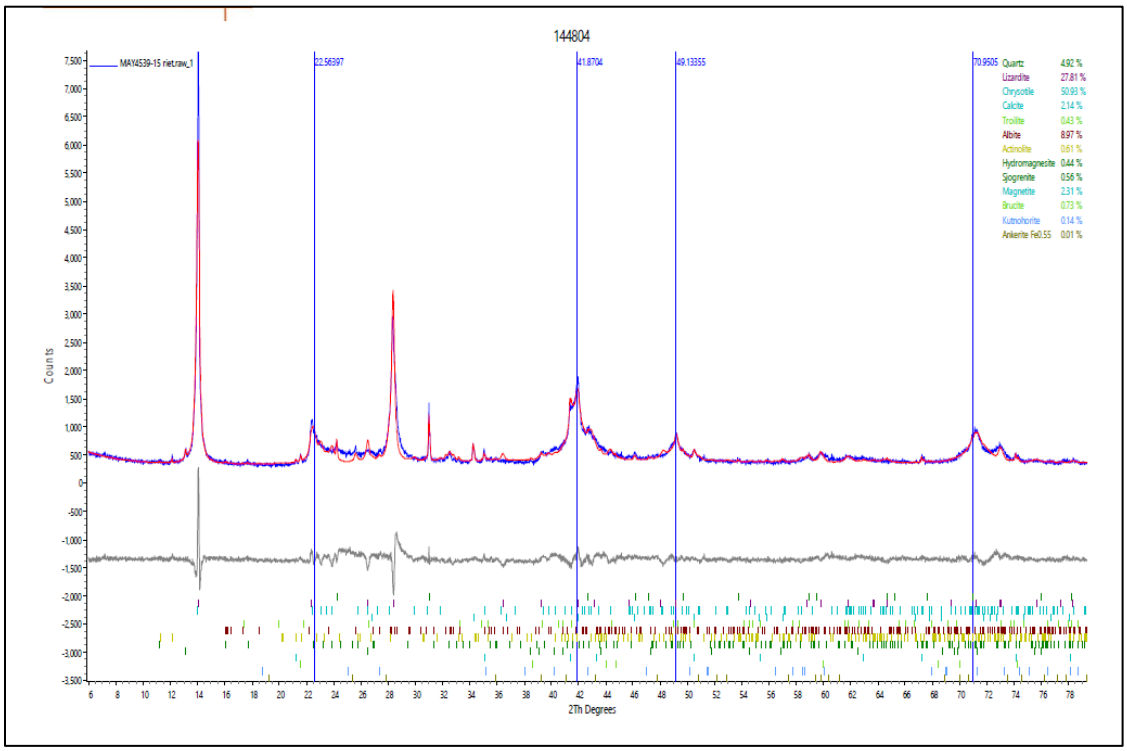
Le graphique montre que le DC silicates demeure très faible pour l'ensemble des conditions étudiées, même après neuf jours de traitement sous pression. Les légères augmentations observées dans certaines séries témoignent d'une participation limitée des phases serpentiniques, mais leur contribution reste marginale comparativement à celle de la brucite. Cette faible réactivité reflète la stabilité structurale des silicates magnésiens et la lenteur de leur dissolution à température ambiante. Les résultats indiquent ainsi que les gains de carbonatation observés dans les éprouvettes de cisaillement direct sont essentiellement associés à la transformation de la brucite plutôt qu'à la mobilisation du magnésium structural des serpentines. Ils confirment également que l'activation significative des silicates nécessiterait des conditions réactionnelles plus sévères.

L'analyse distincte de la brucite et des silicates permet d'identifier les mécanismes dominants de la réaction.

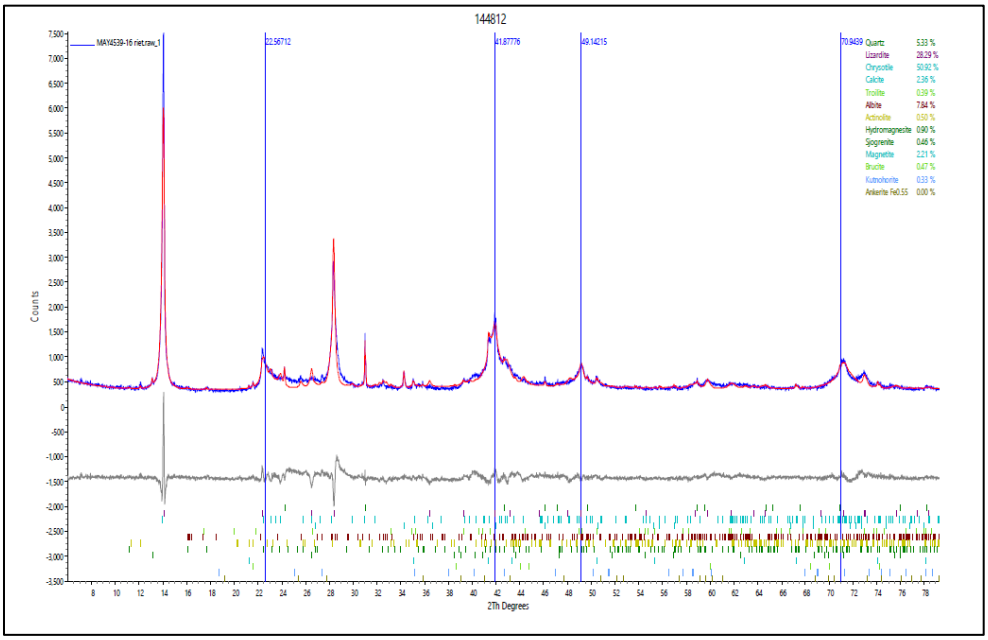
ANNEXE K RÉSULTATS DRX DE LA CARBONATATION FORCÉE (CISAILLEMENT DIRECT)

Code	Désignation
DRX-F-D01	DST – S_r 50 % – 3 jours (144804)
DRX-F-D02	DST – S_r 50 % – 6 jours (144812)
DRX-F-D03	DST – S_r 50 % – 9 jours (144820)
DRX-F-D04	DST – S_r 80 % – 3 jours (144842)
DRX-F-D05	DST – S_r 80 % – 6 jours (144834)
DRX-F-D06	DST – S_r 80 % – 9 jours (144826)

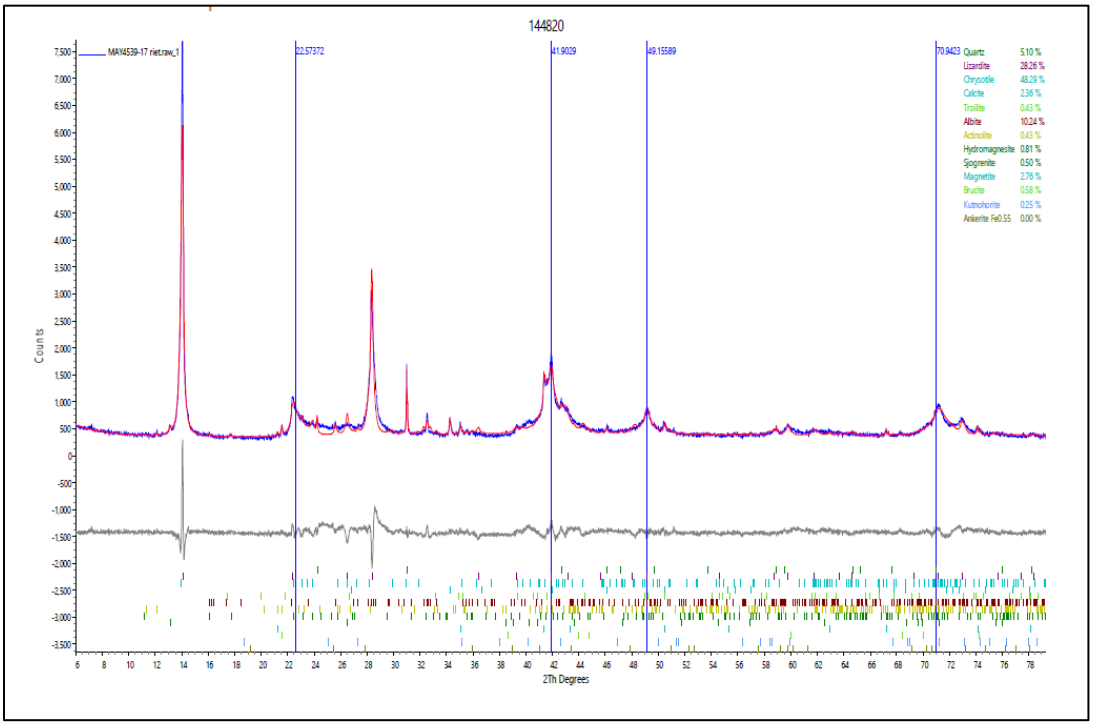
ANNEXE K.1 : Diffractogramme DRX de l'échantillon DRX-F-D01 (144804) – Éprouvette de cisaillement direct carbonatée à Sr = 50 % après 3 jours de cure.



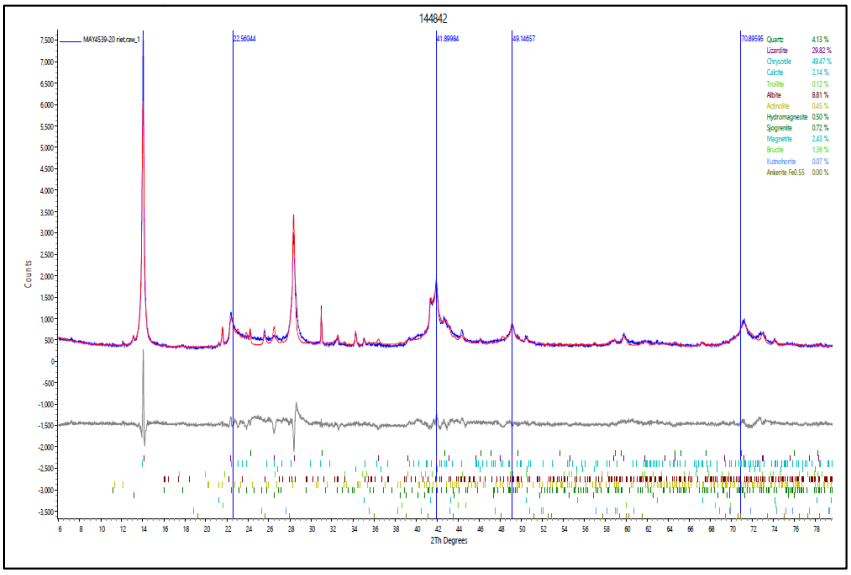
ANNEXE K.2 : Diffractogramme DRX de l'échantillon DRX-F-D02 (144812) – Éprouvette de cisaillement direct carbonatée à Sr = 50 % après 6 jours de cure.



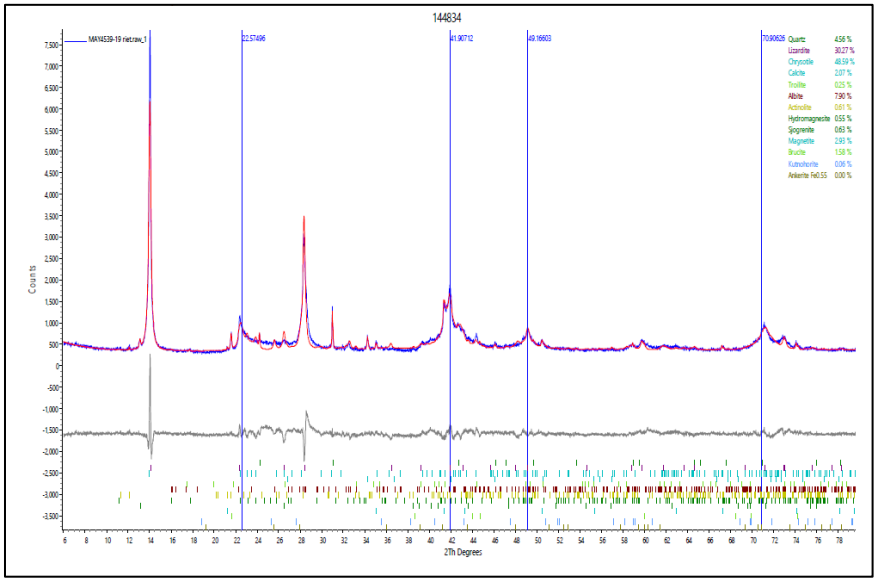
ANNEXE K.3 : Diffractogramme DRX de l'échantillon DRX-F-D03 (144820) – Éprouvette de cisaillement direct carbonatée à Sr = 50 % après 9 jours de cure.



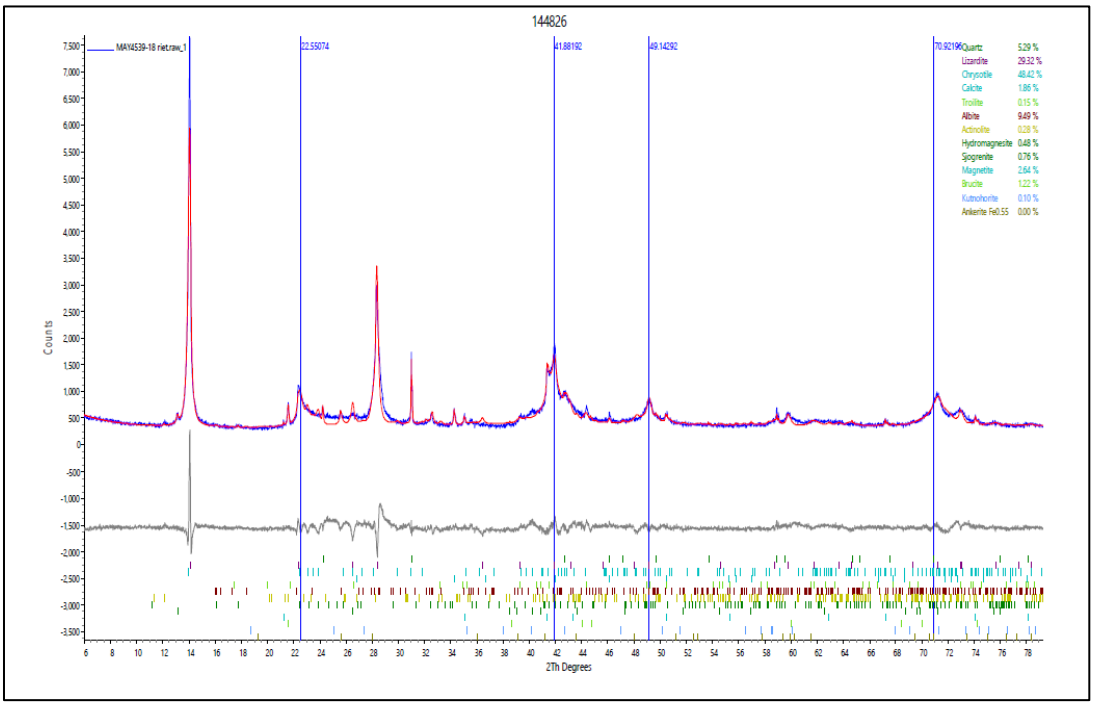
ANNEXE K.4 : Diffractogramme DRX de l'échantillon DRX-F-D04 (144842) – Éprouvette de cisaillement direct carbonatée à Sr = 80 % après 3 jours de cure.



ANNEXE K.5 : Diffractogramme DRX de l'échantillon DRX-F-D05 (144834) – Éprouvette de cisaillement direct carbonatée à Sr = 80 % après 6 jours de cure.

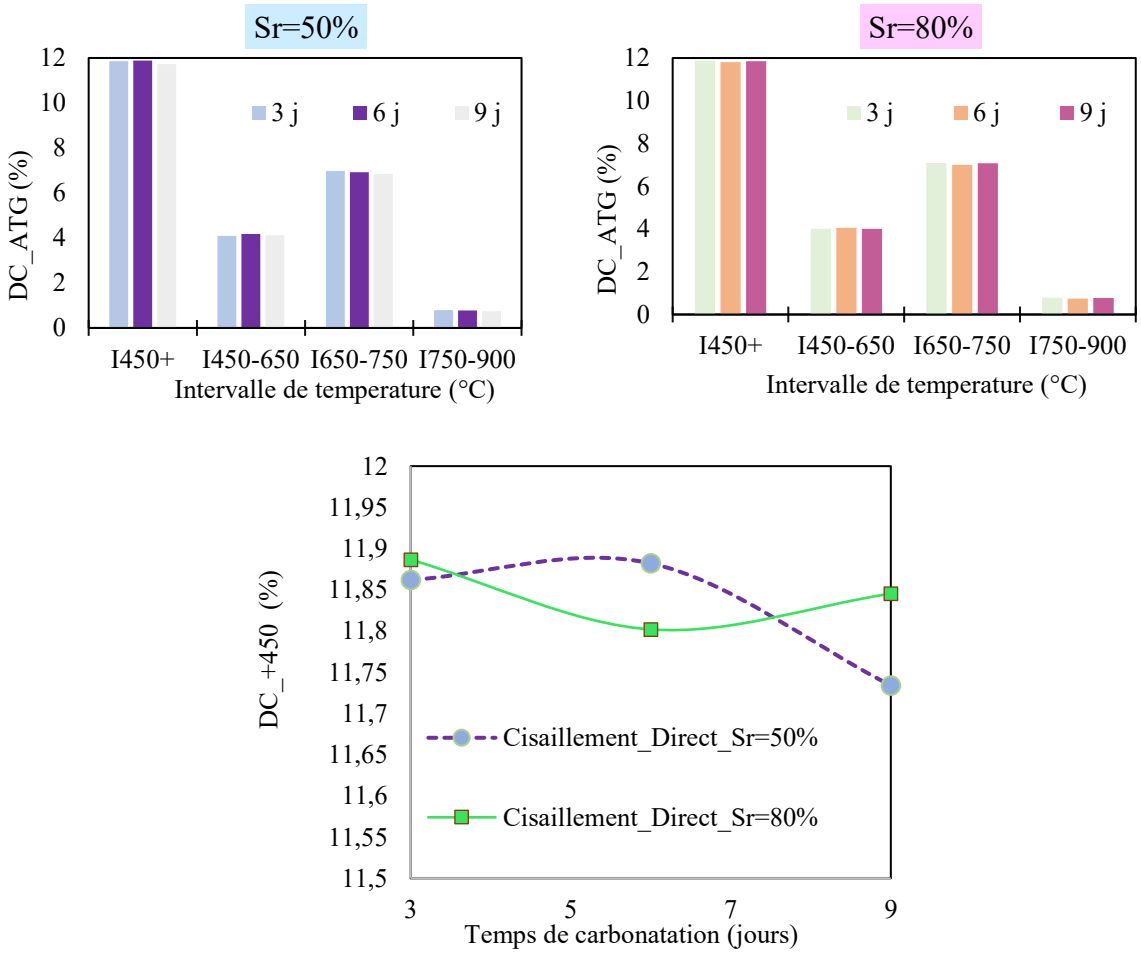


ANNEXE K.6 : Diffractogramme DRX de l'échantillon DRX-F-D06 (144826) – Éprouvette de cisaillement direct carbonatée à Sr = 80 % après 9 jours de cure.



ANNEXE L CALCUL DU DEGRÉ DE CARBONATATION AVEC LA METHODE ATG-ATD CISAILLEMENT DIRECT

Afin de compléter la validation des résultats obtenus par les analyses Soufre-Carbone, une analyse thermogravimétrique a été réalisée sur les éprouvettes de cisaillement direct présentant des degrés de saturation de 50 % et 80 %. Les degrés de carbonatation calculés à partir des différents intervalles thermiques ainsi que l'évolution du $DC_{450}+$ sont présentés à la Figure suivante.

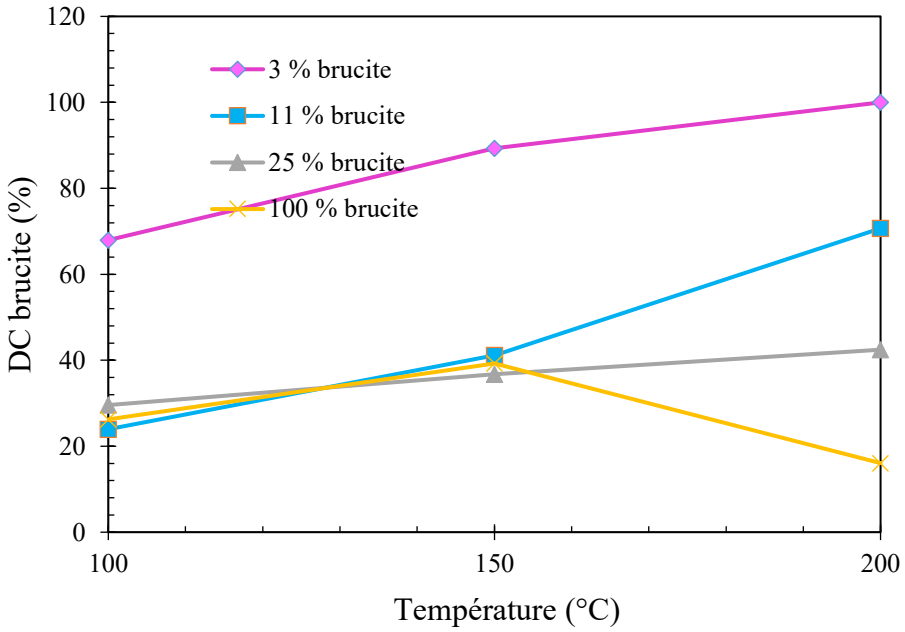


Degré de carbonatation obtenu par ATG pour les éprouvettes de cisaillement direct aux degrés de saturation de 50 % et 80 %, selon les différents intervalles thermiques, et évolution du $DC_{450}+$ avec le temps de carbonatation.

Les resultats montrent que les degrés de carbonatation calculés à partir des différents intervalles thermiques demeurent relativement stables entre 3 et 9 jours de cure pour les deux séries étudiées. Les valeurs les plus importantes sont systématiquement observées pour l'indice $DC_{450}+$, alors que

les contributions associées aux intervalles 450–650 °C, 650–750 °C et 750–900 °C demeurent plus limitées. Cette distribution suggère que la majeure partie du carbone fixé est associée aux phases carbonatées se décomposant dans les premiers intervalles thermiques considérés. La comparaison entre les séries à 50 % et 80 % de saturation montre des niveaux de carbonatation très proches, bien que la série à 50 % présente généralement des valeurs légèrement supérieures. Cette tendance demeure cohérente avec les résultats des analyses Soufre-Carbone et des calculs de DC, qui indiquaient également une carbonatation plus efficace lorsque la diffusion du CO_2 est favorisée par un degré de saturation plus faible.

ANNEXE M DEGRÉ DE CARBONATATION DE LA BRUCITE, DES SILICATES : AUTOCLAVE



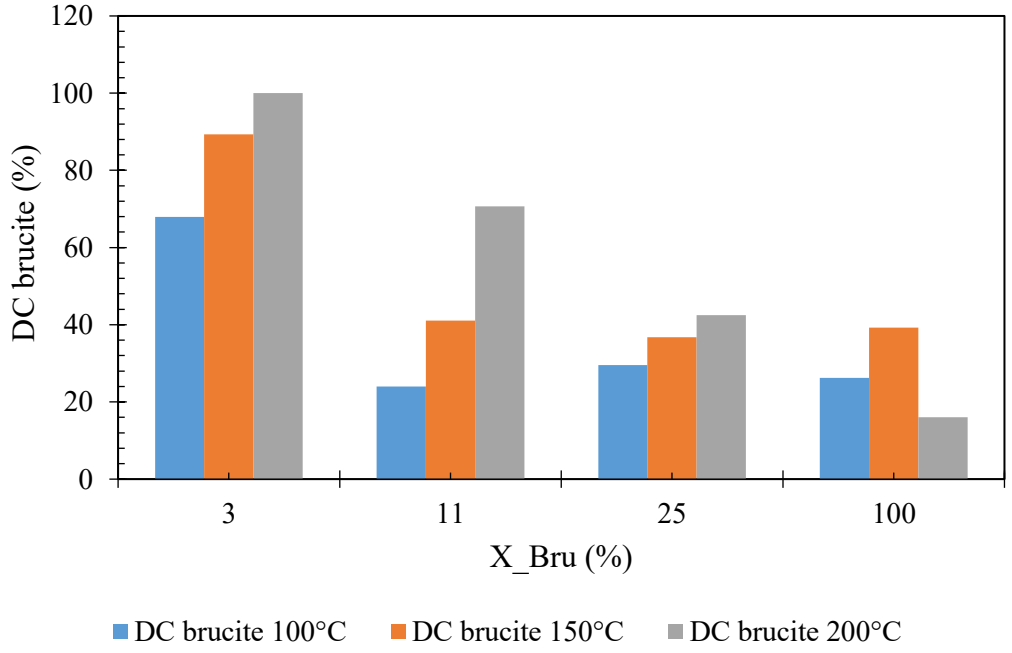
Évolution du DC brucite plafonné dans les résidus Dumont traités sous autoclave.

La Figure montre que le DC brucite augmente fortement avec la température et atteint pratiquement 100 % à 200 °C, indiquant une conversion quasi complète de la brucite disponible. Cette évolution est cohérente avec les observations minéralogiques montrant une diminution progressive de la brucite résiduelle lorsque la température augmente. À l'inverse, le DC silicates demeure très faible même à 200 °C, ce qui confirme que la carbonatation reste principalement contrôlée par la brucite. Toutefois, l'apparition d'une faible contribution silicatée à la température la plus élevée suggère que les conditions de hautes pression et temperatures commencent à favoriser la mobilisation du magnésium structural contenu dans les serpentines. Ces résultats mettent en évidence la différence de réactivité entre les deux principales sources de magnésium présentes dans les résidus ultramafiques.

L'analyse distincte des différentes phases réactives permet d'identifier les mécanismes dominants de la réaction. Une évaluation globale du potentiel de carbonatation nécessite toutefois de considérer l'ensemble du magnésium disponible dans le matériau.

ANNEXE N ÉVOLUTION DU DEGRÉ DE CARBONATATION DE LA BRUCITE (DC BRUCITE) : PREMIER BATCH D'ESSAIS

La Figure ci-apres compare le degré de carbonatation de la brucite (DC brucite) obtenu pour différentes teneurs initiales en brucite (XBru) et à différentes températures de carbonatation. Les résultats confirment que le degré de carbonatation diminue globalement lorsque la teneur initiale en brucite augmente. Pour les faibles teneurs en brucite (3 % et 11 %), le traitement à 200 °C conduit aux degrés de carbonatation les plus élevés, traduisant une carbonatation plus efficace. En revanche, pour une teneur en brucite de 100 %, le degré de carbonatation est plus élevé à 150 °C qu'à 200 **°C**, indiquant qu'une augmentation excessive de la température ne favorise pas nécessairement la conversion de la brucite. Cette évolution peut être attribuée à la diminution de la solubilité du CO_2 dans l'eau à haute température ainsi qu'à des limitations du transfert de masse lorsque la quantité de brucite réactive devient importante (Huijgen et al., 2005 ; Power et al., 2013). Ces résultats confirment que la température optimale de carbonatation dépend de la teneur initiale en brucite et qu'un compromis entre la disponibilité du CO_2 et la réactivité du matériau est nécessaire pour maximiser le degré de carbonatation.

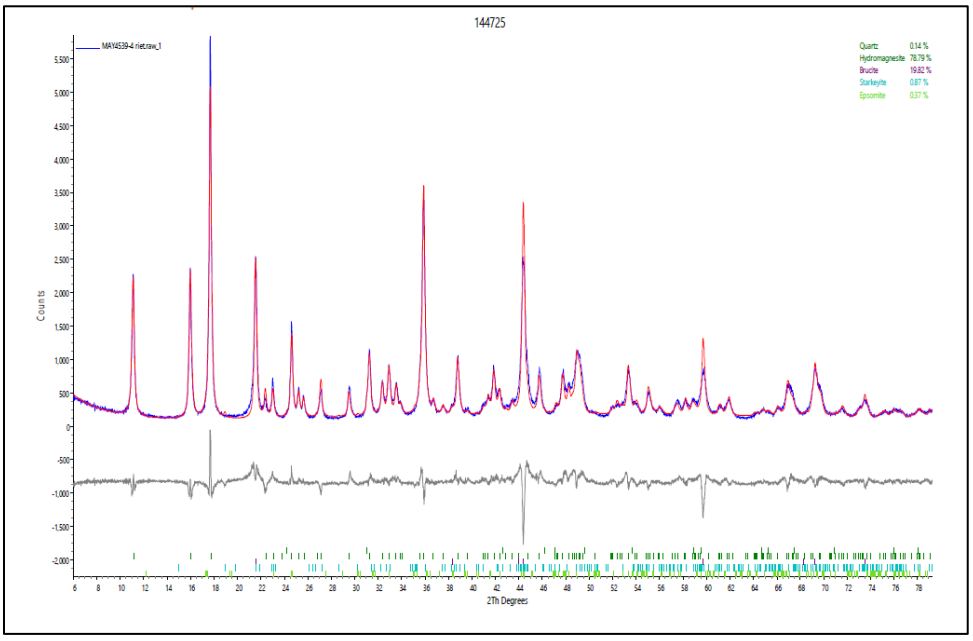


Comparaison du degré de carbonatation de la brucite (DC brucite) en fonction de la teneur initiale en brucite (X_Bru) à différentes températures de carbonatation

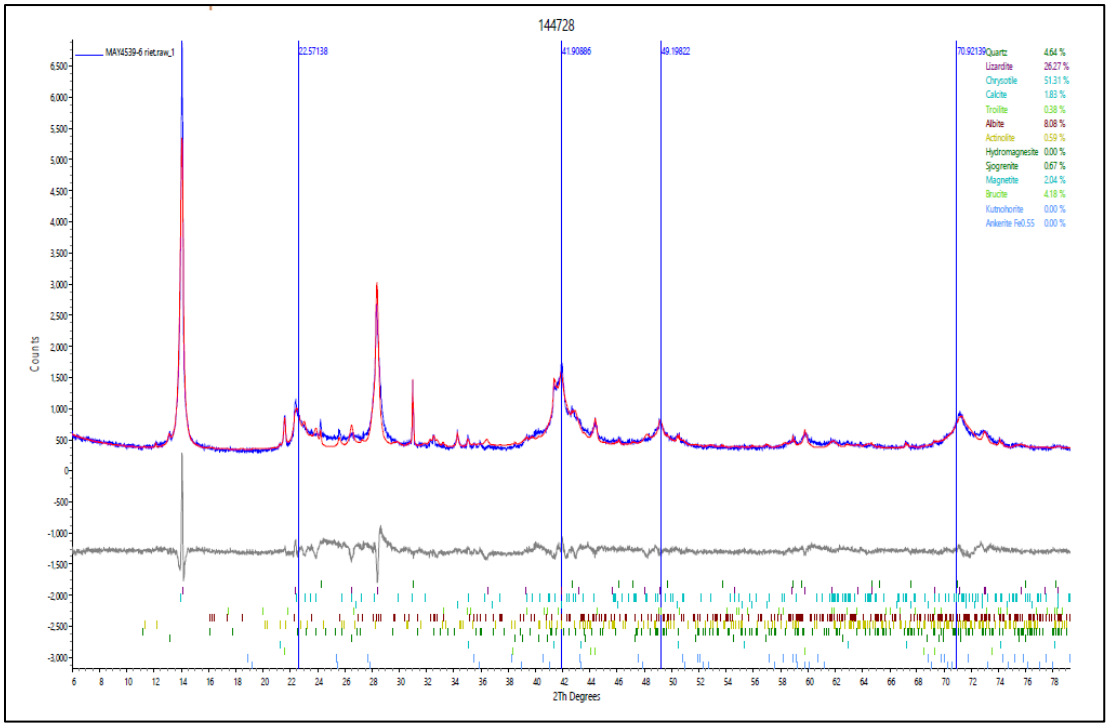
ANNEXE O RÉSULTATS DRX DE LA CARBONATATION ACCÉLÉRÉE SOUS AUTOCLAVE

Code	Désignation
DRX-A-01	Brucite pure – 150 °C – 200 psi – 30 min (144725)
DRX-A-02	Résidus Dumont Nickel – 150 °C – 200 psi – 30 min (144728)
DRX-A-03	Résidus Dumont Nickel – 200 °C – 200 psi – 30 min (144727)

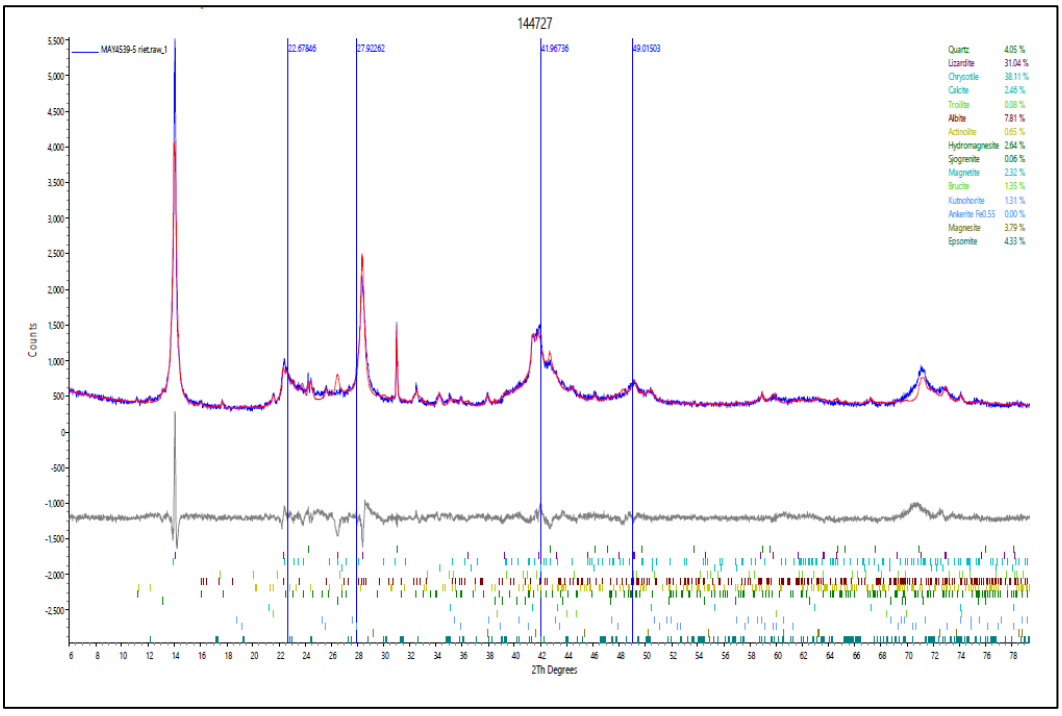
ANNEXE O.1 : Diffractogramme DRX de l'échantillon DRX-A-01 (144725) – Brucite pure carbonatée sous CO_2 à 150 °C et 200 psi pendant 30 minutes.



ANNEXE O.2 : Diffractogramme DRX de l'échantillon DRX-A-02 (144728) – Résidus ultramafiques du projet Dumont Nickel carbonatés sous CO_2 à 150 °C et 200 psi pendant 30 minutes.



ANNEXE O.3 : Diffractogramme DRX de l'échantillon DRX-A-03 (144727) – Résidus ultramafiques du projet Dumont Nickel carbonatés sous CO_2 à 200 °C et 200 psi pendant 30 minutes.

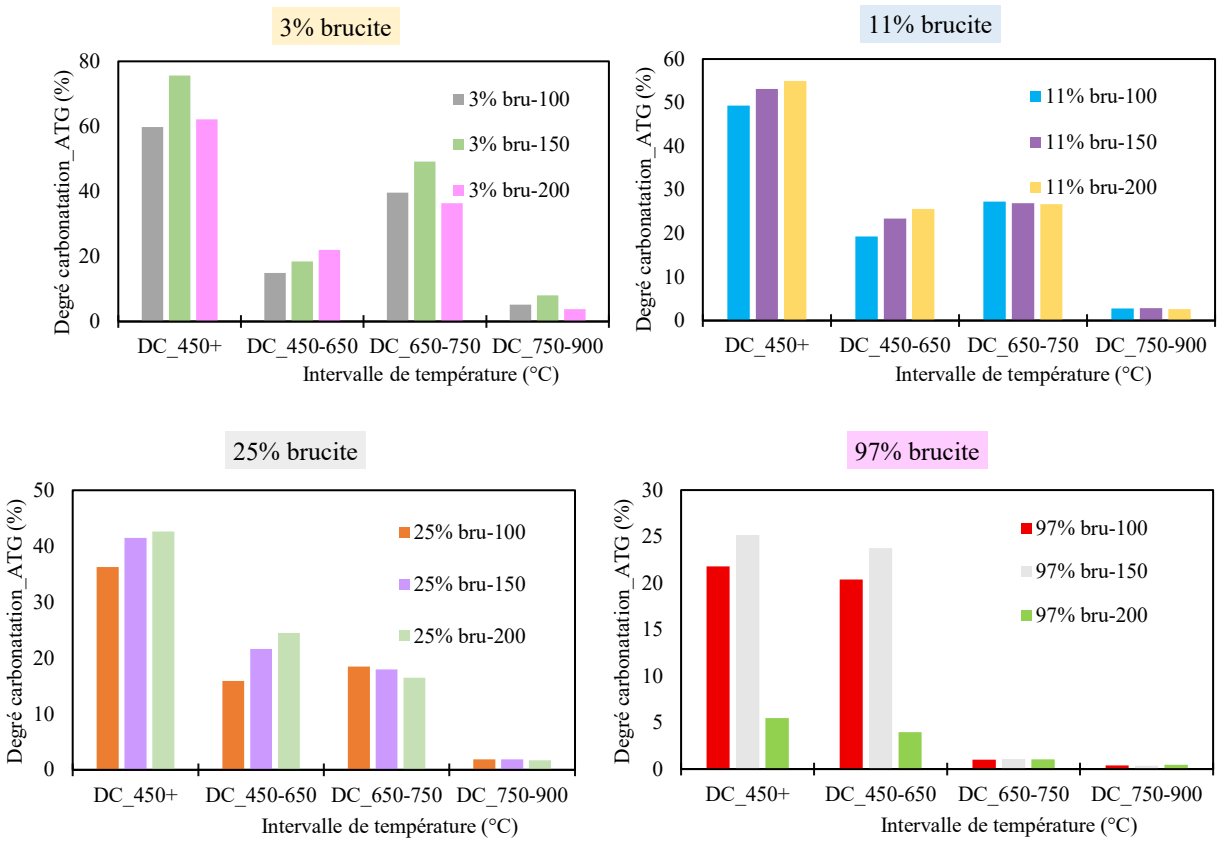


ANNEXE P ATD-ATG AUTOCLAVE

En complément des analyses minéralogiques et géochimiques, les analyses thermogravimétriques permettent d'évaluer la répartition du carbone fixé selon les différents intervalles de décomposition thermique et d'obtenir une validation indépendante des degrés de carbonatation calculés.

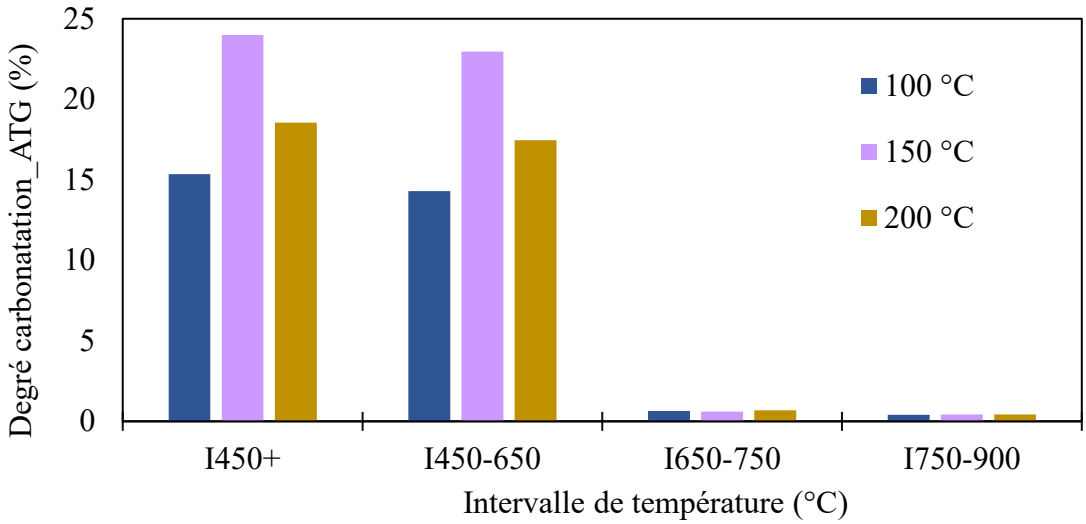
La Figure P.1 montre que les degrés de carbonatation varient à la fois avec la température de traitement et la teneur en brucite des résidus. Les formulations contenant 3 %, 11 % et 25 % de brucite présentent généralement une augmentation du $DC_{450}+$ lorsque la température augmente, traduisant une amélioration de la carbonatation sous conditions accélérées. Les contributions les plus importantes sont observées dans les intervalles I450+ et I450-650, ce qui suggère que la carbonatation est principalement associée à la formation de carbonates magnésiens hydratés. Ces résultats confirment que la température favorise la transformation progressive du magnésium réactif en produits carbonatés.

Annexe P.1 Influence de la température et de la teneur en brucite sur les degrés de carbonatation déterminés par ATG dans les différents intervalles thermiques de décomposition.



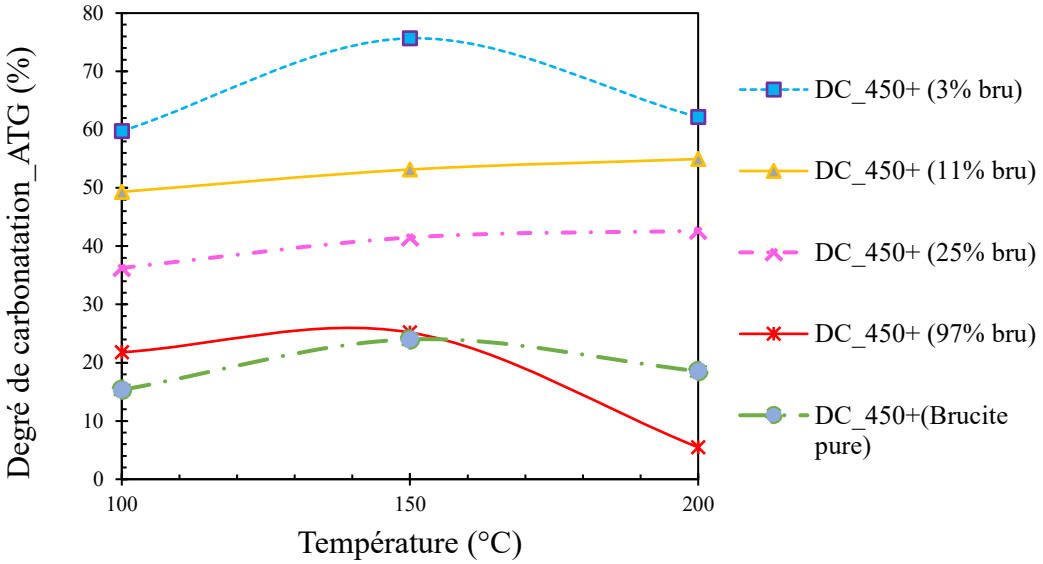
L'annexe P.1 montre que la brucite pure atteint ses degrés de carbonatation les plus élevés à 150 °C, avant de présenter une légère diminution à 200 °C. Ce comportement suggère qu'au-delà d'une certaine température, une partie des produits de réaction évolue vers des phases plus stables ou se répartit différemment entre les intervalles thermiques considérés. Malgré cette diminution, les valeurs obtenues demeurent supérieures à celles observées à 100 °C, confirmant la forte réactivité de la brucite à haute température.

ANNEXE P.2 Degrés de carbonatation ATG de la brucite pure traitée sous autoclave à différentes températures selon les intervalles thermiques de décomposition.



Ces resultats mettent en évidence l'influence combinée de la température et de la teneur en brucite sur le $DC_{450}+$. Les formulations contenant 3 %, 11 % et 25 % de brucite présentent une tendance générale à l'augmentation avec la température, tandis que la brucite pure et la formulation à 97 % de brucite atteignent un maximum à 150 °C. Ces résultats indiquent que la réponse du système à la température dépend fortement de la composition initiale du matériau et de la nature des produits carbonatés formés.

ANNEXE P.3 Évolution du degré de carbonatation $DC_{450}+$ en fonction de la température pour les résidus ultramafiques dopés avec différentes proportions de brucite et pour la brucite pure.


Degré de carbonatation_ATG (%)
80
70
60
50
40
30
20
10
0
100
150
200
Température (°C)
DC_450+ (3% bru)
DC_450+ (11% bru)
DC_450+ (25% bru)
DC_450+ (97% bru)
DC_450+(Brucite pure)