

Université du Québec  
Institut National de la Recherche Scientifique  
Centre Eau Terre Environnement

# **ÉVALUATION DU COMPORTEMENT DES RÉSIDUS DE FLOTTATION ISSUS DE L'EXTRACTION DE MINÉRAUX DE TERRES RARES DANS UN CONTEXTE NORDIQUE**

Par

Sophie Costis

Thèse présentée pour l'obtention du grade de

Philosophiae Doctor (Ph.D.)

en sciences de la Terre

## **Jury d'évaluation**

Président du jury et  
examineur interne

Claude Fortin  
INRS, Canada

Examinatrice externe

Sidney Omelon  
McGill University, Canada

Examineur externe

Rachid Hakkou  
Université Cadi Ayyad (UCA), Maroc

Directeur de recherche

Jean-François Blais  
INRS, Canada

Co-directrice de recherche

Lucie Coudert  
UQAT, Canada

Co-directrice de recherche

Carmen Mihaela Neculita  
UQAT, Canada



## REMERCIEMENTS

Je remercie mes directeurs, Jean-François Blais, Lucie Coudert et Carmen Mihaela Neculita, pour leur accompagnement et leur aide lors de mon travail de thèse. Ils ont su me soutenir et m'aider tout au long de cette thèse. Je tenais aussi à les remercier de m'avoir impliqué dans des travaux connexes comme la réalisation d'une base de données, un rapport et un article de synthèse, me poussant ainsi à élargir mes connaissances dans le monde de la recherche.

Je tiens aussi à remercier mes examinateurs, Claude Fortin, Sydney Omelon et Rachid Hakkou qui m'ont apportée des commentaires et des éléments de discussion intéressants lors de l'évaluation de ma thèse.

Les résultats présentés ont été obtenus grâce à mon travail mais je les dois surtout aux techniciens de l'INRS, Jean-François Dutil, Julie Perreault et Anissa Bensadoune qui m'ont aidé à maîtriser les différents outils d'analyse (ICP-AES, ICP-MS, etc.).

Lan, Emmanuelle et Kristin vous avez été bien plus que des encadrantes. Vous avez été des soutiens moraux tout au long de ces 4 années (et demi) et pour cela MERCI ! Comme on le sait tous, la thèse est un travail long et parfois on peut baisser les bras, et vous avez su m'aider à me relever dans ces moments.

Je voulais aussi remercier tous mes amis : Babouchka pour ta joie de vivre, ton amour, tu es une de mes plus belles découvertes ! Vincent pour m'avoir écouté chialer, crier et rire tous les midis, pour Nini et Marie-Jo parce que grâce à vous j'ai passé une des meilleures années de ma vie, Frankik parce que OH LA VACHE on s'est bien marré, Steph pour ton énergie et tes rires si généreux, Nono pour nos conversations culinaires incessantes, Imad pour tes potins toujours plus nombreux, et encore bien d'autres... Merci à Javier, Laura, Kuz, Guillaume, Delphine, Nico, Wanis, Geneviève, Justine, Garance, Eugène, Cédric, Tom, Vincent T., Louis, Illiès, Nacho, ....

Je voulais aussi remercier toute ma famille. Ma mère tout d'abord parce qu'elle a été là tout au long de ces 4 années, pour les bons et les mauvais jours et aussi parce qu'elle a laissé sa nénette partir aussi loin de Montpellier ! Merci à mon père qui a quasi compris ce que je faisais dans la vie et qui malgré tout m'a encouragé, merci mon Boulie ! Je voulais aussi remercier Gaïa pour tout, son encouragement et surtout pour toutes ces pâtes qu'il m'a fait durant toute mon enfance. Merci aussi à Sacha, Emmanuelle et Agathe qui sont, malgré la distance, des personnes extraordinaires et toujours là pour moi ! Merci à Pierrot pour tout avec ou sans ton bonnet. Je remercie aussi Aude, la seule personne de ma famille qui comprend mon travail et qui m'a fait découvrir la science. Merci également à Luc, Camille, Babeth, Agnès, François-Régis, François, Madeleine, Adèle, Emile, Charles et Léo.

Enfin une mention spéciale à mi amor, Ben ! Je sais que je ne suis pas toujours facile, je cris, je hurle, je t'enmerde, je te chatouille, alors merci de me supporter et de m'aimer. TE QUIEROCH MI AMOR !



## RÉSUMÉ

Les éléments de terres rares (ETR) sont composés de 17 éléments, les lanthanides (Ln : La-Lu), le Sc et l'Y. Ils se retrouvent dans de nombreuses technologies comme les haut-parleurs de téléphone portables, les voitures électriques, les éoliennes ou encore les panneaux solaires. Ainsi, leur demande au cours de ces dernières années ne cesse d'augmenter. Le premier producteur d'ETR est la Chine avec 57,1% des ETR produits dans le monde. Au vu de la demande grandissante et du désir d'accroître leur autonomie vis-à-vis de la Chine, de nombreux pays, dont le Canada, veulent commencer à exploiter leurs propres gisements. Le dépôt Ashram, situé sur la propriété Eldor au nord du Québec (Canada), fait partie de ces nouveaux projets miniers. Ce dépôt contient 1,9% d'oxydes de terres rares (OTR) et la roche mère est une roche de type carbonatite. Afin d'extraire les ETR de ce gisement, des essais pilotes ont été entrepris dans le but de préconcentrer les minéraux porteurs d'ETR par flottation et des résidus de flottation ont été générés. Une gestion responsable de ce type de rejet minier est primordiale afin de limiter leurs effets néfastes potentiels sur l'environnement. Le dépôt Ashram est situé dans un climat subarctique, dominé par des précipitations de neige (173 cm/an), de faibles températures (-25°C en février et +11°C en juillet) et des périodes importantes de gel (octobre à juin).

L'objectif de cette étude a donc été d'évaluer le comportement des résidus de flottation dans un contexte nordique afin de déterminer leurs impacts potentiels sur l'environnement. Une caractérisation physico-chimique et minéralogique des résidus initiaux a d'abord été entreprise. Ensuite, les résidus ont été soumis à des essais statiques à savoir, un test à l'eau régale, un test TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure) et un test statique (détermination du potentiel de génération d'acidité des résidus) afin de cibler les contaminants potentiels et d'évaluer leurs mobilités. De plus, des essais cinétiques en mini-cellules d'altération (MCA) ont été réalisés à 3 et 19°C pour déterminer l'impact de la température sur le comportement des résidus. Par la suite, des essais cinétiques en colonne de lixiviation ont été mis en place et réalisés sur une durée de 1 an. Le premier essai en colonne a eu pour but d'évaluer l'impact temporel du gel-dégel sur la mobilité des éléments présents dans les résidus. Dans le deuxième essai, trois colonnes ont été soumises à trois solutions de lixiviation différentes, à savoir : H<sub>2</sub>O, NaCl (25 g/L) et CaCl<sub>2</sub> (25 g/L). Lors de la période hivernale et afin que le site minier soit accessible, des sels de voiries peuvent être utilisés et donc se retrouver en contact avec les résidus situés aux alentours des zones de stockage. Dans ce dernier essai, le but a donc été d'évaluer l'impact de la salinité sur la mobilité des éléments présents dans les résidus.

Les résultats de caractérisation physico-chimique et minéralogique ont montré que : (i) les résidus étaient composés de particules fines ( $D_{90} = 32,6 \mu\text{m}$ ); (ii) les cations majeurs prédominants étaient le Ca, le Mg, le Fe et le Mn; (iii) les ETR légers (4 406 mg/kg; La au Gd) étaient plus présents que les ETR lourds (303 mg/kg; Tb au Lu et Y); (iv) les minéraux principaux constitutifs du matériel étaient des carbonates

(97,3%). Les résultats des essais statiques ont été comparés aux normes environnementales afin d'évaluer les risques liés à ce type de résidus. Ces résultats ont donc montré que : (i) les résidus ne sont pas générateurs d'acide; (ii) l'U et le Th ne présentaient pas de risques, soit les résidus ne sont pas considérés comme radioactifs; (iii) le Ba, le Cd, le Mn, le Pb et le Zn peuvent être considérés comme des éléments potentiellement lixiviables. Les essais cinétiques ont révélé que : (i) les éléments étaient plus mobiles à 19°C qu'à 3°C; (ii) le gel diminuait la mobilité des éléments présents dans les résidus; (iii) la salinité avait tendance à favoriser la libération de cations divalents (Ba, Cd, Mg, Mn, Sr et Zn) en présence de CaCl<sub>2</sub>; (iv) certains éléments (Sc et U) étaient seulement sensibles à la salinité et ce quel que soit le sel appliqué; (v) dans le cas du S, la salinité n'avait pas d'influence sur sa mobilité. Les concentrations des différents éléments contenus dans les lixiviats ont été comparées aux normes environnementales. Ainsi, les concentrations du Ba étaient supérieures aux critères de qualité des eaux de surface (CQES), quelles que soient les conditions de l'expérience. Le Mn dépassait les CQES lorsque la solution appliquée était du CaCl<sub>2</sub> (25 g/L). De plus, les concentrations de Cd et de Zn étaient supérieures aux CQES lorsque la solution en contact avec les résidus était soit NaCl (25 g/L), soit CaCl<sub>2</sub> (25 g/L). Enfin, les résultats de caractérisation minéralogique des résidus post-démantèlement (colonnes de lixiviation) et de modélisation géochimique (PHREEQC) ont montré : (i) une dissolution totale de la fluorite, de la galène, de la richterite et du silicate de Ba; (ii) une précipitation d'oxydes/hydroxydes de Fe et de minéraux silicatés. Basé sur ces résultats, cette étude a permis de comprendre l'impact environnemental potentiel des résidus de flottation d'un gisement d'ETR dans un contexte nordique. Le Ba, le Cd, le Mn et le Zn sont donc des éléments à surveiller dans le futur. A l'inverse, les ETR ne présentent pas de risques car peu lixiviables et les radionucléides ne sont pas considérés comme dangereux. Ces résultats permettront donc à la compagnie minière de développer un mode de gestion adapté à ces résidus et au contexte climatique du futur site minier. Enfin, une revue de littérature a été entreprise sur la récupération des ETR à partir de sources secondaires (déchets miniers et industriels) et sera aussi présentée.

Mots-clés : Éléments de terres rares; Résidus de flottation; Évaluation environnementale; Mini-cellules d'altération; Colonne de lixiviation; Contexte nordique; Gel-dégel; Salinité.

## ABSTRACT

Rare earth elements (REE) are composed of 17 elements, the lanthanides (Ln: La-Lu), Sc and Y. They are found in many technologies such as cell phone speakers, electric cars, wind turbines and solar panels. Thus, their demand in recent years has been increasing steadily. The largest producer of REE is China with 57.1% of the world's REE produced. In view of the increasing demand and the wish to become more independent from China, many countries, including Canada, want to start exploiting their own deposits. The Ashram deposit, located on the Eldor property in northern Quebec, Canada, is one of these new mining projects. This deposit contains 1.9% rare earth oxides (REO) and the source rock is a carbonatite type rock. In order to extract REE from this deposit, pilot tests were undertaken to preconcentrate the REE-bearing minerals by flotation and flotation tailings were generated. Responsible management of this type of mine waste is essential to limit its potential negative impact on the environment. The Ashram deposit is located in a subarctic climate, dominated by heavy snowfall (173 cm/year), low temperatures (-25°C in February and +11°C in July) and significant periods of frost (October to June).

The objective of this study was therefore to evaluate the behaviour of flotation tailings in a northern context to determine their potential impacts on the environment. A physico-chemical and mineralogical characterization of the initial tailings was first undertaken. Then, the tailings were subjected to static tests, namely, an aqua regia test, a TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure) test and a static test (determination of the acid generating potential of the tailings) to target potential contaminants and evaluate their mobilities. In addition, kinetic tests were performed in weathering cells at 3 and 19 °C to determine the impact of temperature on tailings behaviour. Subsequently, kinetic tests were set up in leaching columns and carried out over a period of 1 year. The first column test was designed to evaluate the temporal impact of freeze-thaw on the mobility of elements present in the tailings. In the second test, three columns were subjected to three leaching solutions, H<sub>2</sub>O, NaCl (25 g/L) and CaCl<sub>2</sub> (25 g/L). During the winter period and to have access to the mine site, road salts can be used and thus be in contact with the tailings located in the surrounding storage areas. In this last test, the aim was to evaluate the impact of salinity on the mobility of elements present in the tailings.

The results of physicochemical and mineralogical characterization showed that: (i) the tailings were composed of fine particles ( $D_{90} = 32.6 \mu\text{m}$ ); (ii) the predominant major cations were Ca, Mg, Fe, and Mn; (iii) light REE (4 406 mg/kg; La to Gd) were more present than heavy REE (303 mg/kg; Tb to Lu and Y); (iv) the main constituent minerals of the material were carbonates (97.3%). The results of the static tests were compared to the environmental standards to evaluate the risks related to these tailings. These results showed that: (i) the tailings are not acid generating; (ii) U and Th were not hazardous, i.e. the tailings are not considered radioactive; (iii) Ba, Cd, Mn, Pb and Zn can be considered as potentially leachable elements.

The kinetic tests revealed that: (i) the elements were more mobile at 19°C than at 3°C; (ii) freezing decreased the mobility of the elements present in the tailings; (iii) salinity tended to favor the release of divalent cations (Ba, Cd, Mg, Mn, Sr, and Zn) in the presence of CaCl<sub>2</sub>; (iv) some elements (Sc and U) were only sensitive to salinity regardless of the salt used; (v) in the case of S, salinity did not affect its mobility. The concentrations of the different elements in the leachates were compared to environmental standards. Thus, Ba concentrations were above the surface water quality criteria (SWQC) under all experimental conditions. Mn exceeded the SWQC when the solution used was CaCl<sub>2</sub> (25 g/L). In addition, Cd and Zn concentrations were above the SWQC when the solution in contact with the tailings was either NaCl (25 g/L) or CaCl<sub>2</sub> (25 g/L). Finally, the results of mineralogical characterization of post-dismantling tailings (leach columns) and geochemical modeling (PHREEQC) showed: (i) total dissolution of fluorite, galena, richterite and Ba silicate; (ii) precipitation of Fe oxides/hydroxides and silicate minerals. Based on these results, this study provided an understanding of the potential environmental impact of flotation tailings from a REE deposit in a northern context. Ba, Cd, Mn and Zn are therefore elements to be monitored in the future. On the other hand, the REE did not present any risks because they are not very leachable and the radionuclides are not considered dangerous. These results will allow the mining company to develop a management method adapted to these tailings and to the climatic context of the future mine site. Finally, a literature review was undertaken on the recovery of REE from secondary sources (mining and industrial waste) and will also be presented.

**Keywords:** Rare earth elements; Flotation tailings; Environmental assessment; Weathering cells; Leach column; Northern context; Freeze-thaw; Salinity.



## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS .....	III
RÉSUMÉ .....	V
ABSTRACT.....	VII
TABLE DES MATIÈRES .....	IX
LISTE DES FIGURES .....	XIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XV
AVANT-PROPOS.....	1
<b>PARTIE 1. SYNTHÈSE .....</b>	<b>3</b>
<b>1. REVUE DE LITTÉRATURE .....</b>	<b>5</b>
1. <b>MISE EN CONTEXTE.....</b>	<b>5</b>
2. <b>SOURCES ET UTILISATIONS DES ÉLÉMENTS DE TERRES RARES (ETR).....</b>	<b>6</b>
2.1. <b>Origines des ETR.....</b>	<b>6</b>
2.2. <b>Applications des ETR .....</b>	<b>7</b>
3. <b>SOURCES PRIMAIRES ET SECONDAIRES D’ETR.....</b>	<b>9</b>
3.1. <b>Sources primaires d’ETR.....</b>	<b>9</b>
3.1.1. <i>Les minéraux d’ETR.....</i>	<i>9</i>
3.1.2. <i>Exploitations minières d’ETR dans le monde.....</i>	<i>10</i>
3.2. <b>Sources secondaires d’ETR.....</b>	<b>12</b>
4. <b>PROBLÉMATIQUES ENVIRONNEMENTALES LIÉES AUX EXPLOITATIONS MINIÈRES D’ETR .....</b>	<b>12</b>
4.1. <b>Impacts environnementaux des exploitations minières d’ETR.....</b>	<b>12</b>
4.2. <b>Normes environnementales .....</b>	<b>15</b>
4.3. <b>Impact du contexte nordique sur les exploitations minières .....</b>	<b>16</b>
4.3.1. <i>Influence du gel-dégel et des basses températures.....</i>	<i>17</i>
4.3.2. <i>Influence de la salinité .....</i>	<i>17</i>
5. <b>ÉVALUATION DU COMPORTEMENT DES RÉSIDUS MINIERS.....</b>	<b>19</b>
5.1. <b>Évaluation des risques liés aux résidus miniers .....</b>	<b>19</b>
5.2. <b>Évaluation cinétique du comportement des résidus miniers .....</b>	<b>24</b>
5.2.1. <i>Cellule humide (CH) .....</i>	<i>31</i>
5.2.2. <i>Mini-cellule d’altération (MCA) .....</i>	<i>31</i>
5.2.3. <i>Colonne de lixiviation (CL).....</i>	<i>32</i>
5.2.4. <i>Cellule terrain (CT).....</i>	<i>32</i>
<b>2. HYPOTHÈSES, OBJECTIFS ET ORIGINALITÉ DE L’ÉTUDE .....</b>	<b>35</b>
<b>3. MÉTHODOLOGIE .....</b>	<b>37</b>
1. <b>PRÉSENTATION DU SITE À L’ÉTUDE .....</b>	<b>37</b>
2. <b>CARACTÉRISATION PHYSICO-CHEMIQUE ET MINÉRALOGIQUE .....</b>	<b>38</b>
2.1. <b>Fusion alcaline .....</b>	<b>38</b>

2.2.	Distribution granulométrique et composition minéralogique .....	38
3.	ÉVALUATION DES RISQUES ENVIRONNEMENTAUX DES RÉSIDUS.....	39
3.1.	Méthode de digestion à l'eau régale.....	39
3.2.	Test TCLP.....	39
3.3.	Test statique.....	40
4.	ÉVALUATION DU COMPORTEMENT DES RÉSIDUS AU COURS DU TEMPS DANS UN CONTEXTE NORDIQUE.....	40
4.1.	Tests cinétiques.....	40
4.1.1.	Mini-cellule d'altération (MCA) .....	41
4.1.2.	Colonne de lixiviation (CL).....	41
4.2.	Modélisation PHREEQC.....	44
<b>PARTIE 2. ARTICLES SCIENTIFIQUES.....</b>		<b>47</b>
<b>4. ASSESSMENT OF THE LEACHING POTENTIAL OF FLOTATION TAILINGS FROM RARE EARTH MINERAL EXTRACTION IN COLD CLIMATES.....</b>		<b>49</b>
	RÉSUMÉ.....	51
	ABSTRACT.....	52
	GRAPHICAL ABSTRACT.....	53
1.	INTRODUCTION.....	54
2.	MATERIALS AND METHODS.....	55
2.1.	Ashram deposit and sample collection .....	55
2.2.	Physicochemical and mineralogical characterization of flotation tailings .....	57
2.3.	Determination of the potential of acid generation of flotation tailings.....	57
2.4.	Assessment of the mobility of inorganic species: Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) .....	59
2.5.	Assessment of the behaviour of tailings over time: modified weathering cells .....	59
2.6.	Analytical methods quality control.....	60
3.	RESULTS AND DISCUSSION .....	61
3.1.	Physicochemical and mineralogical characterization of REEs-flotation tailings .....	61
3.2.	The potential generation of contaminated mine drainage .....	66
3.3.	Geochemical behaviour over time of flotation tailings using weathering cells .....	69
3.3.1.	Leaching kinetics at 19°C .....	72
3.3.2.	Effect of temperature on the leaching kinetics before the freezing event.....	75
3.3.3.	Effect of the freezing event on leaching kinetics.....	75
4.	CONCLUSION .....	76
5.	SUPPLEMENTARY MATERIAL .....	77
<b>5. IMPACT OF FREEZE-THAW ON THE BEHAVIOUR OF FLOTATION TAILINGS FROM RARE EARTH DEPOSIT .....</b>		<b>81</b>
	RÉSUMÉ.....	83

ABSTRACT .....	84
GRAPHICAL ABSTRACT.....	85
1. INTRODUCTION.....	86
2. MATERIALS AND METHODS.....	87
2.1. Sample description.....	87
2.2. Physicochemical analysis of flotation tailings.....	88
2.3. Leaching column tests.....	88
3. RESULTS AND DISCUSSION .....	91
3.1. Physicochemical analysis of flotation tailings before and after kinetic tests.....	91
3.2. Assessment of the behaviour of tailings over time: leaching columns .....	94
3.2.1. Behaviour of flotation tailings at 4 °C .....	94
3.2.2. Impact of freeze-thaw cycles .....	99
4. CONCLUSION .....	101
<b>6. BEHAVIOUR OF FLOTATION TAILINGS FROM A RARE EARTH DEPOSIT AT HIGH SALINITY .....</b>	<b>103</b>
RÉSUMÉ.....	105
ABSTRACT .....	106
GRAPHICAL ABSTRACT.....	107
1. INTRODUCTION.....	108
2. MATERIALS AND METHODS.....	109
2.1. Sample preparation and characterization .....	109
2.1.1. Total elemental analysis.....	109
2.1.2. Mineralogical characterization of tailings.....	110
2.2. Column experiments: design, set-up and operation.....	110
2.3. Characterization of residues from columns post-dismantling .....	111
2.4. Geochemical modeling.....	111
3. RESULTS AND DISCUSSION .....	112
3.1. Characterization of flotation tailings.....	112
3.1.1. Elemental distribution in initial tailings.....	112
3.1.2. Modal mineralogical composition of the initial tailings.....	113
3.2. Leach column tests.....	115
3.2.1. Column controls.....	115
3.2.2. Leachate quality evolution over time.....	116
3.3. Characterization of residues from columns post-dismantling .....	119
4. CONCLUSION .....	121
5. SUPPLEMENTARY MATERIAL .....	122
<b>7. RECOVERY POTENTIAL OF RARE EARTH ELEMENTS FROM MINING AND INDUSTRIAL RESIDUES: A REVIEW AND CASES STUDIES .....</b>	<b>123</b>

RÉSUMÉ.....	125
ABSTRACT .....	126
GRAPHICAL ABSTRACT .....	127
1. INTRODUCTION.....	128
2. RECOVERY OF REE FROM MINE DRAINAGE .....	129
2.1. Case study 1: active treatment of CMD in the Provinces of Guizhou and Shanxi (China) ..	135
2.2. Case study 2: active and passive treatment of CMD in the Appalachian Basin (USA).....	136
2.3. Case study 3: active and passive treatment of AMD from Iberian Pyrite Belt (Spain) .....	137
3. RECOVERY OF REE FROM PHOSPHOGYPSUM.....	139
3.1. Case study 1: phosphogypsum produced from sedimentary phosphate rock.....	144
3.2. Case study 2: phosphogypsum produced from igneous phosphate rock.....	145
4. RECOVERY REE FROM URANIUM MINING RESIDUES.....	147
4.1. In-situ leaching from uranium ore/tailings .....	148
4.2. Leaching and co-extraction from U ore .....	149
4.3. Bioleaching from U ores .....	150
4.4. Recovery of REE from U-rich acid mine drainage (U-AMD).....	151
5. OTHER SECONDARY SOURCES OF REE .....	152
6. CONCLUSION AND RESEARCH NEEDS.....	153
<b>PARTIE 3. DISCUSSION GÉNÉRALE, CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>157</b>
<b>8. DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSIONS .....</b>	<b>159</b>
1. CARACTÉRISTIQUES DES RÉSIDUS .....	159
2. ENJEUX ENVIRONNEMENTAUX LIÉS AUX RÉSIDUS .....	160
3. COMPORTEMENT DES RÉSIDUS EN CONTEXTE NORDIQUE AU COURS DU TEMPS.....	161
<b>9. PERSPECTIVES .....</b>	<b>165</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>167</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>197</b>
ANNEXE 1-RÉSULTAT DE DRX DES RÉSIDUS INITIAUX .....	197
ANNEXE 2-RELATION ENTRE L'ANALYSE ÉLÉMENTAIRE (ACTLAB ET INRS) ET LA CARACTÉRISATION MINÉRALOGIQUE MODALE DES RÉSIDUS .....	198
ANNEXE 3-LIBÉRATION MINÉRALE ET ASSOCIATIONS MINÉRALOGIQUES DES RÉSIDUS INITIAUX.....	199

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Répartition des principales utilisations des éléments de terres rares (NRCan, 2021).....	8
Figure 1.2 Principaux producteurs mondiaux d'ETR (USGS, 2021) .....	9
Figure 1.3 Distribution globale des dépôts d'ETR (Inspiré de Walters et al., 2011 et Sappin et al., 2015) .....	11
Figure 1.4. Schéma général du cycle de vie d'une exploitation minière d'ETR.....	13
Figure 1.5. Schéma des risques reliés aux résidus .....	20
Figure 1.6. Représentation graphique de l'interprétation des tests statiques en fonction de PNN et du NPR (PN/PA) : définition des zones de génération et de consommation d'acide, et d'incertitude (Inspirée de Bouzahzah et al., 2014a).....	24
Figure 3.1. Localisation du dépôt Ashram (Inspirée de NRCan, 2020a) .....	37
Figure 3.2. Assemblage schématique des mini-cellules d'altération .....	41
Figure 3.3. Assemblage schématique des colonnes de lixiviation .....	43
Figure 3.4 Étapes du déroulement des essais sur l'évaluation du comportement des résidus.....	46
Figure 4.1. Geographical location of the Ashram Deposit (Inspired by NRCan, 2020a) .....	56
Figure 4.2. Schematic assembly of weathering cells .....	60
Figure 4.3. Concentrations of the weathering cell leachates at 3 and 19 °C: Ba (a), Sr (b), Ca (c), Na (d), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (e), NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (f), Cl <sup>-</sup> (g), U (h), Fe (i), Mg (j), F <sup>-</sup> (k), Pb (l), Cd (m), zoom Cd (n), Zn (o) and REE (p) ....	70
Figure 4.4. Cumulative concentrations of the weathering cell leachates at 3 and 19 °C: Ba (a), Sr (b), Ca (c), Na (d), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (e), U (f), Fe(g), Mg(h), Cd (i), REE (j), Zn (k) and Pb (l).....	72
Figure 5.1. Schematic of the leaching column.....	90
Figure 5.2. Evolution of pH and electrical conductivity in leachate from kinetic column tests (C <sub>W</sub> and C <sub>FT</sub> ) .....	95
Figure 5.3. Evolution of Ba, Ca, Mn and Sr concentrations measured in leachate from kinetic column tests (C <sub>W</sub> , dashed line and C <sub>FT</sub> , solid line) .....	96
Figure 5.4. Evolution of Si, Mg and F concentrations measured in leachate from kinetic column tests (C <sub>W</sub> and C <sub>FT</sub> ) .....	97
Figure 5.5. Evolution of Cd, Fe, Zn, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> and U concentrations measured in leachate from kinetic column tests (C <sub>W</sub> and C <sub>FT</sub> ).....	98
Figure 5.6. Evolution of REE and Sc concentrations measured in leachate from kinetic column tests (C <sub>W</sub> and C <sub>FT</sub> ).99	
Figure 5.7. Evolution of temperatures and volumetric water contents (Θ <sub>w</sub> ) in C <sub>FT</sub> .....	100
Figure 6.1. Temporal evolution of pH and electrical conductivity of the leachates collected from the C <sub>W</sub> , C <sub>S1</sub> and C <sub>S2</sub> columns .....	115
Figure 6.2. Temporal evolution of the cumulative proportions of Ba, Cd, Mg, Mn, Sr and Zn present in the leachates collected from the C <sub>W</sub> , C <sub>S1</sub> and C <sub>S2</sub> columns.....	117
Figure 6.3. Temporal evolution of the cumulative proportions of Sc and U present in the leachates collected from the C <sub>W</sub> , C <sub>S1</sub> and C <sub>S2</sub> columns .....	118
Figure 6.4. Temporal evolution of the cumulative proportions of S present in the leachates collected from the C <sub>W</sub> , C <sub>S1</sub> and C <sub>S2</sub> columns .....	118
Figure 6.5. Profile of total elemental contents measured during dismantling as a function of column height (sections) .....	119
Figure 7.1. Correlation between pH and REE concentrations in mine drainage.....	134



## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1. Récapitulatif des sources secondaires d'ETR (Binnemans et al., 2013, 2015; Dev et al., 2020).....	12
Tableau 1.2. Critères et directives environnementaux pour les sols et les eaux .....	16
Tableau 1.3. État de l'art des différents essais cinétiques recensés dans la littérature.....	25
Tableau 3.1. Conditions expérimentales des essais en colonne de lixiviation .....	44
Tableau 3.2. Paramètres appliqués pour la modélisation sous PHREEQC.....	45
Table 4.1. Physicochemical characterization of the flotation tailings from Ashram deposit.....	63
Table 4.2. Mineralogical characterization of the flotation tailings from the Ashram deposit.....	64
Table 4.3. Determination of acidity potential (AP) and neutralization potential (NP) of flotation tailings using the modified Sobek static test <sup>1</sup> .....	66
Table 4.4. Concentrations of elements in leachates from TCLP testing for flotation residues .....	68
Table 4.5. Comparison between concentration ranges and the Site Specific Water Quality Objectives proposed for Nechalacho RRE project and ECCC Preliminary Predicted No-Effect Concentration.....	74
Table 5.1. Grain size and total content of initial and final tailings .....	93
Table 5.2. Total extractable contents (mg/kg) of initial and final flotation residues and comparison with soil quality criteria (Beaulieu, 2019) .....	94
Table 6.1. Grain size and total content of initial tailings .....	113
Table 6.2. Modal mineralogical composition of initial and final tailings (C <sub>w</sub> , C <sub>S1</sub> and C <sub>S2</sub> ).....	114
Table 7.1. Typical concentrations of REE found in mine drainage and associated treatment sludge around the world. ....	130
Table 7.2. Typical concentrations of REE found in PG from sedimentary and igneous phosphate rock sources and associated recovery around the world. ....	142





## LISTE DES ABRÉVIATIONS

ABA	Acid base accounting
Actlabs	Activation laboratories
AMD	Acid mine drainage
AP	Acid potential
APP	Appalachian basin
ASTM	American society for testing and materials
CAPP	Central Appalachian basin
CCME	Conseil canadien des ministres de l'environnement
CEA	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
CEAEQ	Centre d'expertise d'analyse environnementale du Québec
C <sub>FT</sub>	Column freeze-thaw
CH	Cellule d'humidité
CL	Colonne de lixiviation
CMD	Coal mine drainage
CQES	Critères de qualité des eaux de surface
C <sub>S1</sub>	Column S1 (25 g/L NaCl)
C <sub>S2</sub>	Column S2 (25 g/L CaCl <sub>2</sub> )
CT	Cellule terrain
C <sub>w</sub>	Column water
D019	Directive 019
D2EHPA	Diethylhexyl phosphoric acid
DAS	Dispersed Alkaline Substrate
DL	Detection limit
DMA	Drainage minier acide
DNC	Drainage neutre contaminé
DP	Precipitation as phosphates
DRX	Diffraction des rayons X
DTPA	Acide diéthylène triamine penta acétique
DVB	Divinylbenzene
EC	Electrical conductivity
EC and EH	Environment Canada and Health Canada
ECCC	Environment and climate change Canada
EDTA	Acide éthylène diamine tétra-acétique
EPA	Environmental protection agency
ETR	Éléments de terres rares
GSQC	Generic soil quality criteria
HDPE	High-density polyethylene
HREE	Heavy rare earth elements
IAEA	International atomic energy agency
IC	Ion chromatography
ICP-AES	Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry

ICP-MS	Inductively coupled plasma-mass spectrometry
ICP-OES	Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry
IPB	Iberian Pyrite Belt
IS	Indice de saturation
IX	Ion exchange
LCD	Liquid crystal display
LED	Light-emitting diode
Ln	Lanthanides
LOI	Loss on ignition
LREE	Light rare earth elements
MCA	Mini-cellule d'altération
MD	Mine drainage
MDDEFP	Ministère du développement durable, de l'environnement, de la faune et des parcs
MELCC	Ministère de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques
MREE	Medium rare earth elements
MTQ	Ministère des transports du Québec
n.i.	Not indicated/specified
n.m.	Not measured
N/A	Not applicable or not analyzed
NAPP	Northern Appalachian
NMD	Neutral mine drainage
NP	Neutralization potential
NNP	Net neutralization potential
NPR	Neutralization potential ratio
NRCan	Natural Resources of Canada
OTR	Oxydes de terres rares
Øw	Volumetric water content
PA	Potentiel d'acidité
PG	Phosphogypse/ Phosphogypsum
PN	Potentiel de neutralisation
PNEC	Predicted no-effect concentration
PNN	Potentiel net de neutralisation
REE	Rare earth elements
REMMMD	Règlement sur les effluents des mines de métaux et des mines de diamants
REO	Rare earth oxides
RPN	Ratio du potentiel de neutralisation
S/L	Solid/liquid
SEM	Scanning Electron Microscopy
SPLP	Synthetic precipitation leaching procedure
SRB	Sulfate reducing bacteria
SRC	Saskatchewan Research Council
SSWQO	Site specific water quality objectives
SWQC	Surface water quality criteria

T	Temperature
TBP	Tributyl phosphate
TC	Total carbon
TCLP	Toxicity characteristic leaching procedure
TSG	Tunisian chemical group
USA	United State of America
US EPA	U.S. Environmental protection agency
USGS	U.S. geological survey



## AVANT-PROPOS

---

Les éléments de terres (ETR) sont un groupe de 17 éléments (lanthanides, Sc et Y) et sont connus pour leurs propriétés physico-chimiques et optiques uniques. Ils se retrouvent dans de nombreuses technologies et leur demande ne cesse d'augmenter. La Chine détient le monopole de la production des ETR mais d'autres pays comme le Canada commencent à vouloir exploiter leurs propres gisements. Le dépôt Ashram est un dépôt situé au Nord du Québec (Canada). Avant l'exploitation de son gisement, la compagnie Commerce Resource Corp. a voulu évaluer les risques liés aux résidus de flottation générés lors de la préconcentration des minéraux porteurs d'ETR à la suite d'essais pilote. Les objectifs de ce travail sont donc d'évaluer les caractéristiques de ces résidus, le potentiel de lixiviation des contaminants à partir des résidus de flottation ainsi que le comportement de ces derniers en conditions nordiques (basse température, cycles de gel-dégel, présence de salinité) au cours du temps. Afin de répondre à ces objectifs, la thèse s'articule autour de trois chapitres, présentés sous forme d'articles scientifiques. Au préalable, une partie revue de littérature, hypothèses, objectifs et originalité de l'étude ainsi qu'une partie méthodologie sont présentées. Enfin, une partie discussion générale, conclusions et perspectives seront exposées.

**Article 1** - Costis, S., Coudert, L., Mueller, K. K., Cecchi, E., Neculita, C. M., & Blais, J. F. (2020). *Assessment of the leaching potential of flotation tailings from rare earth mineral extraction in cold climates*. Science of the Total Environment, 732, 139225 - Une caractérisation physico-chimique des résidus initiaux a été présentée. En se basant sur la Directive 019, les risques liés à ce type de résidus ont été identifiés. Afin d'évaluer le comportement des résidus sous l'effet des basses températures, des essais en mini-cellules d'altération ont été réalisés : trois étaient maintenues à 3 °C et trois autres à 19 °C. Les résidus ont été mis en contact avec de l'eau déionisée sous ces deux conditions de température. Une analyse élémentaire des lixiviats (ICP-AES, ICP-MS et CI) a été effectuée afin d'évaluer les sources de contamination potentielle et la mobilité des éléments contenus dans ces résidus sous ces deux conditions.

**Article 2** - Costis, S., Coudert, L., Mueller, K. K., Neculita, C. M., & Blais, J. F. (2021). *Impact of freeze-thaw on the behaviour of flotation tailings from rare earth deposit*. Applied Geochemistry - Des essais cinétiques en colonne ont été effectués afin d'évaluer le comportement en condition de gel-dégel, autre paramètre caractérisant le contexte nordique de l'étude. Une colonne a été située à 4 °C durant toute la durée du cycle (28 jours) et une colonne a subi des cycles de gel-dégel, soit 18 jours à -18 °C et 10 jours à 4 °C. L'essai a duré un an (12 cycles) et à chaque fin de cycles, les lixiviats ont été analysés (ICP-AES, ICP-MS et chromatographie ionique). Les essais en colonnes sont plus représentatifs des conditions environnementales réelles et moins agressifs que les essais en mini-cellules d'altération. Ainsi, l'analyse

des éléments présents dans les lixiviats a permis de mieux cibler la contamination potentielle et de mieux comprendre le comportement des résidus dans ces conditions nordiques.

**Article 3** - Costis, S., Mueller, K. K., Coudert, L., Neculita, C. M., & Blais, J. F. (2021). *Behaviour of flotation tailings from a rare earth deposit at high salinity*. Journal of Environmental Management - Ce volet a permis d'évaluer l'effet de la salinité sur la mobilité des éléments présents dans les résidus. La salinité est aussi un paramètre à prendre en compte. En contexte nordique l'utilisation de sels de voirie est à envisager et la mise en contact de ces sels avec les résidus peut affecter le comportement des résidus et amplifier le potentiel contaminant des résidus. De plus, la salinité est un paramètre clé qui peut se rencontrer dans d'autres contextes. Les précipitations, l'altération des minéraux présents dans les sols et les roches, les eaux de traitement dans le processus de flottation ou encore les rejets d'eaux minières peuvent notamment contenir des quantités importantes de sels. Trois essais cinétiques en colonnes ont donc été réalisés sur une période d'un an (12 cycles) à 4 °C : le premier essai a eu pour solution de lixiviation de l'eau déionisée, le deuxième une solution de 25 g/L de NaCl et le troisième une solution de 25 g/L de CaCl<sub>2</sub>.

Lors de mon travail de recherche, j'ai aussi eu la chance de participer à la rédaction d'un article de synthèse. L'Article 4 - Costis, S., Mueller, K. K., Coudert, L., Neculita, C. M., Reynier, N., & Blais, J. F. (2020). *Recovery potential of rare earth elements from mining and industrial residues: A review and cases studies*. Journal of Geochemical Exploration, 106699 - présente donc les résultats de ce travail bibliographique.

Les études réalisées lors de cette thèse ont permis non seulement la rédaction de 4 articles (présentés précédemment) mais aussi l'obtention de trois prix :

- 1er prix Doctorat au Défi Géoscience lors du Congrès Québec Mines Énergie 2019
- 2ème prix Doctorat du concours INRS de ma Thèse en 180s 2019
- Prix de la meilleure présentation dans la catégorie Sciences de l'Environnement lors de la Journée des Sciences de la Terre et de l'Environnement 2020.

J'ai aussi eu l'opportunité de travailler sur la rédaction d'un rapport en tant que premier auteur et d'un article scientifique en tant que co-auteur :

- Costis, S., Mueller, K. K., Blais, J. F., Royer-Lavallée, A., Coudert, L., & Neculita, C. M. (2019). *Review of recent work on the recovery of rare earth elements from secondary sources*. Rapport R-1859 (Natural Resources Canada), Centre Eau Terre Environnement, Institut national de la recherche scientifique, Québec, QC, Canada, juillet, 55 pages.
- Reynier, N., Gagné-Turcotte, R., Coudert, L., Costis, S., Cameron, R., & Blais, J. F. (2021). *Bioleaching of uranium tailings as secondary sources for rare earth elements production*. Minerals, 11(3), 302.

## **PARTIE 1. SYNTHÈSE**





# 1. REVUE DE LITTÉRATURE

---

## 1. Mise en contexte

Les éléments de terres rares (ETR) sont composés de 17 éléments, les lanthanides (Ln, La-Lu), le scandium (Sc) et l'yttrium (Y). Ces éléments se retrouvent dans de nombreuses applications et notamment dans les énergies vertes (e.g., éoliennes, panneaux solaires) ou encore dans les technologies émergentes (e.g., téléphones portables, écrans d'ordinateurs). Ainsi, la demande mondiale pour ces éléments ne cesse d'augmenter au cours des années. La Chine détient le quasi-monopole de la production, soit 57,1% des ETR produits dans le monde (USGS, 2021). Au vu de la demande grandissante, de nombreux pays, comme le Canada, ont commencé à s'intéresser à l'exploitation de leurs ressources potentielles (primaire – minerais ou secondaire – rejets miniers, métallurgiques, domestiques) en ETR.

Au Canada, différents dépôts d'ETR ont été découverts et commencent à être étudiés depuis le début des années 2010. Parmi ces dépôts, nous retrouvons notamment les dépôts de Rock Canyon Creek (Colombie-Britannique), Nechalacho-Thor Lake (Territoires du Nord-Ouest), Hoidas Lake (Saskatchewan), Elliot Lake (Ontario), Strange Lake (Québec), Kwyjibo (Québec) et enfin le dépôt Ashram (Québec) (Walters et al., 2011). Le dépôt Ashram se trouve sur la propriété Eldor, située au sud de Kuujjuaq dans le nord du Québec. Ce dépôt de carbonatite contient environ 1,9% d'OTR (Oxyde de terres rares; Gagnon et al., 2015). Des essais pilotes sont en cours afin de définir la filière de pré-concentration et d'extraction des ETR qui soit la plus adaptée à ce contexte géologique. Lors de ces essais pilotes, des résidus de flottation ont été générés. Ces rejets peuvent notamment générer de la contamination et une évaluation environnementale des risques liés à leur gestion à long terme dans un parc à résidus est donc nécessaire.

Le dépôt Ashram se trouve dans un climat subarctique, dominé par de faibles températures, des précipitations de neige et des périodes de gel-dégel durant l'année. L'utilisation de sels de voirie peut s'avérer nécessaire durant l'hiver pour faciliter les déplacements et éviter les problèmes liés au gel et à la neige. Les résidus issus du concentrateur seront stockés aux alentours du site minier. La prise en compte du climat dans l'évaluation du comportement géochimique des résidus est donc importante afin de développer une méthode de gestion adaptée et respectueuse de l'environnement.

Cette étude vise donc à évaluer l'impact de la température (3°C vs 19°C), du gel-dégel et de la salinité sur le comportement géochimique des résidus de flottation issus de la préconcentration des minéraux d'ETR provenant du dépôt Ashram au cours du temps. Pour cela, une caractérisation physico-chimique et minéralogique détaillée ainsi que des essais cinétiques (e.g., mini-cellules d'altération, colonnes) ont été réalisés afin de simuler au mieux les conditions réelles environnementales et de déterminer l'influence de

ces paramètres sur la mobilité des éléments potentiellement problématiques présents dans les résidus de concentrateur.

## 2. Sources et utilisations des éléments de terres rares (ETR)

### 2.1. Origines des ETR

Les ETR sont des métaux de transition (groupe IIIb), qui regroupent 17 éléments du tableau périodique. Les éléments retrouvés dans ce groupe sont le scandium (Sc), l'yttrium (Y) et les lanthanides (Ln : La-lanthane, Ce-cérium, Pr-praséodyme, Nd-néodyme, Pm-prométhium, Sm-samarium, Eu-europium, Gd-gadolinium, Tb-terbium, Dy-dysprosium, Ho-holmium, Er-erbium, Tm-thulium, Yb-ytterbium et Lu-lutétium). Parmi eux, le Pm est le seul ETR qui n'existe pas à l'état naturel (De Lima et Leal Filho, 2016). Dans le cas des lanthanides, la chimie de ces éléments reste très proche. Ils possèdent notamment les mêmes couches électroniques et ont une configuration électronique similaire ( $[Xe] 4f^{n+1} 6s^2$ ) avec de légères différences dans leur nombre atomique (Greenwood et Earnshaw, 1997; Wang et Schwarz, 1995). La valence la plus commune pour ces derniers est (+3) quand ils sont dissous. Il y a tout de même des exceptions, notamment le cérium qui peut se retrouver dans un état d'oxydation (+4) ainsi que l'euporium, l'ytterbium et le samarium qui peuvent se retrouver dans un état d'oxydation (+2) (Leybourne et al., 2000; Wang et Liang, 2016). Le rayon ionique des ETR diminue à mesure que le nombre atomique augmente, en raison de l'attraction des électrons 4d avec la charge positive du noyau qui augmente avec le nombre atomique. Ce phénomène est appelé contraction lanthanidique (Voncken, 2015). Pour ce qui est du scandium, son état d'oxydation le plus commun est (+3) mais il peut aussi se retrouver dans un état (+2) et (+1). Même si cet élément est un ETR, il ressemble davantage aux éléments de transition ferromagnésiens. De plus, son rayon atomique reste beaucoup plus petit que les lanthanides. Par conséquent, son comportement chimique reste sensiblement différent de ces derniers (Krishnamurthy et Gupta, 2015). Son appartenance au groupe des ETR est surtout dû au fait qu'il a été découvert en même temps que plusieurs lanthanides. L'yttrium, en revanche, ressemble d'avantage aux ETR. En effet, sa configuration électronique conduit à un état d'oxydation (+3) et son rayon ionique est comparable à ces derniers. En plus de son agencement électronique externe similaire, l'yttrium se comporte aussi chimiquement de la même façon que les lanthanides. Ces éléments peuvent être classés en deux sous-groupes, les ETR lourds et légers (en anglais, HREE : heavy rare earth elements et LREE : low rare earth elements, respectivement). Les éléments allant du La au Gd sont considérés comme des ETR légers, tandis que les éléments allant du Tb au Lu et l'Y, sont classés comme ETR lourds. Ces deux classes d'ETR peuvent se retrouver dans les mêmes gisements, contrairement au Sc. Ainsi, cet élément ne fait partie d'aucun de ces deux groupes (Dushyantha et al., 2020). La nomination de ces groupes n'est pas bien définie et peut varier d'une étude à l'autre. En

effet, dans certains cas, les ETR peuvent être subdivisés en trois groupes distincts, les ETR légers (La à Pm), les ETR intermédiaires (en anglais, MREE : middle rare earth elements; Sm à Gd) et les ETR lourds (Tb à Lu, Y).

La découverte des ETR a commencé à la fin du 18<sup>ème</sup> siècle avec l'yttrium, découvert par le chimiste et minéralogiste finlandais, Johan Gadolin ([Gadolin, 1794](#); [Gadolin, 1796](#); [Krishnamurthy et Gupta, 2015](#)). À la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, deux des ETR restaient à découvrir, à savoir le lutétium qui a été découvert en 1907 et le prométhium qui a été découvert en 1947, seulement après la découverte des réactions nucléaires ([Marinsky et al., 1947](#)). Au 19<sup>ème</sup> siècle, un seul dépôt d'ETR était connu, près de la ville d'Ytterby en Suède. Ainsi, leur découverte tardive et la présence d'un seul dépôt à cette époque a donné l'appellation « rare » à ces éléments. Mais contrairement à ce que nous pourrions penser, ces éléments ne sont pas aussi rares. Les dépôts de minerais d'ETR sont limités en nombre, mais l'abondance des éléments est assez importante. L'élément de terres rares le plus commun est le cérium (Ce), qui est, avec une abondance de 60 ppm, le 27<sup>ème</sup> élément de la croûte terrestre. De ce fait, le Ce a une plus grande abondance que, par exemple, le plomb (Pb), le 37<sup>ème</sup> élément, qui a une abondance dans la croûte de 10 ppm. Autre exemple flagrant, l'un des éléments les moins communs des ETR (lutétium, abondance dans la croûte de 0,5 ppm) a une abondance d'environ 200 fois supérieure à celle de l'or (0,0031 ppm) ([Haxel et al., 2002](#)). Ainsi, l'abondance de ces éléments dans la croûte terrestre et leur découverte « récente » ont favorisé leur compréhension et la détermination de leur utilité.

## **2.2. Applications des ETR**

Les ETR possèdent des propriétés physico-chimiques (stabilité thermique et conductivité thermique élevées, magnétisme fort) et optiques uniques. Toutes ces caractéristiques en font des matériaux de choix pour diverses applications ([Figure 1.1](#)). En 2019, les ETR étaient principalement utilisés dans la conception d'aimants permanents (38%), de catalyseurs (23%) et de poudres de polissage du verre et additifs (13%) ([NRCan, 2021](#)). Ainsi, les ETR sont devenus cruciaux dans divers secteurs industriels, comme le secteur de l'énergie verte (e.g., éolienne, panneau solaire, voiture électrique), de l'électronique (e.g., téléphones portables, mémoires d'ordinateur) et militaire ([Dodd, 2018](#); [Dushyantha et al., 2020](#); [Lucas et al., 2014](#); [München et Veit, 2017](#); [Zhang et al., 2019](#)). La demande pour ces nouvelles technologies ne cesse d'augmenter depuis ces dernières années et cette croissance a fait des ETR des métaux stratégiques, amenant de nombreux pays à s'y intéresser.

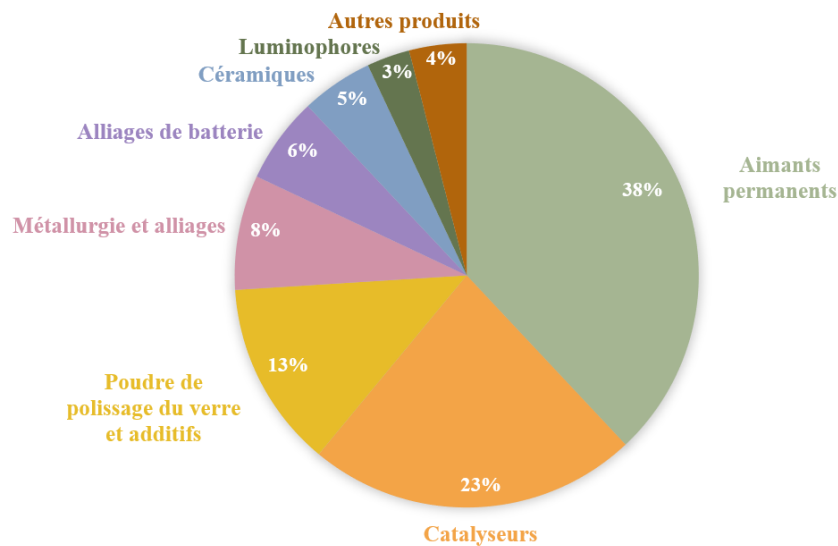


Figure 1.1 Répartition des principales utilisations des éléments de terres rares (NRCan, 2021)

Les États-Unis étaient les leaders mondiaux dans la production des ETR jusqu'à l'arrivée de la Chine sur le marché mondial dans les années 1980. En 2017, la Chine produisait 80,8% des ETR dans le monde (USGS, 2018). Aujourd'hui, bien que la Chine soit toujours le premier producteur d'ETR dans le monde, elle ne produit plus que 57,1% des ressources en ETR (Figure 1.2) (USGS, 2021). Il faut noter que ces chiffres ne prennent pas en compte la production illégale d'ETR qu'il peut y avoir en Chine ou la transformation primaire ou secondaire qui s'y fait à partir de concentrés extraits dans d'autres pays. Depuis 2007, le commerce illégal d'ETR en Chine a augmenté de manière significative en raison des restrictions imposées par le gouvernement chinois (Hankoon et al., 2018). La proportion de production illégale d'ETR ne peut être clairement déterminée, mais entre 2007 et 2015, environ 25% des ETR provenant de Chine ont été produits de façon illégale (Nguyen et Imholte, 2016).

En plus des principaux producteurs d'ETR présentés à la Figure 1.2, d'autres pays, comme le Canada, ont voulu investir et exploiter leurs propres gisements afin d'accroître leur autonomie envers la Chine. Ainsi, il est important de se représenter les différentes sources d'ETR qui se retrouvent à travers le monde.

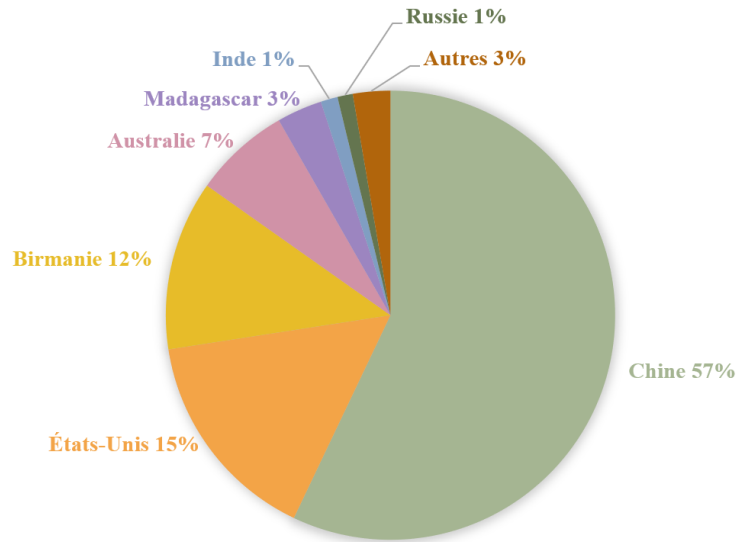


Figure 1.2 Principaux producteurs mondiaux d'ETR (USGS, 2021)

### 3. Sources primaires et secondaires d'ETR

#### 3.1. Sources primaires d'ETR

##### 3.1.1. Les minéraux d'ETR

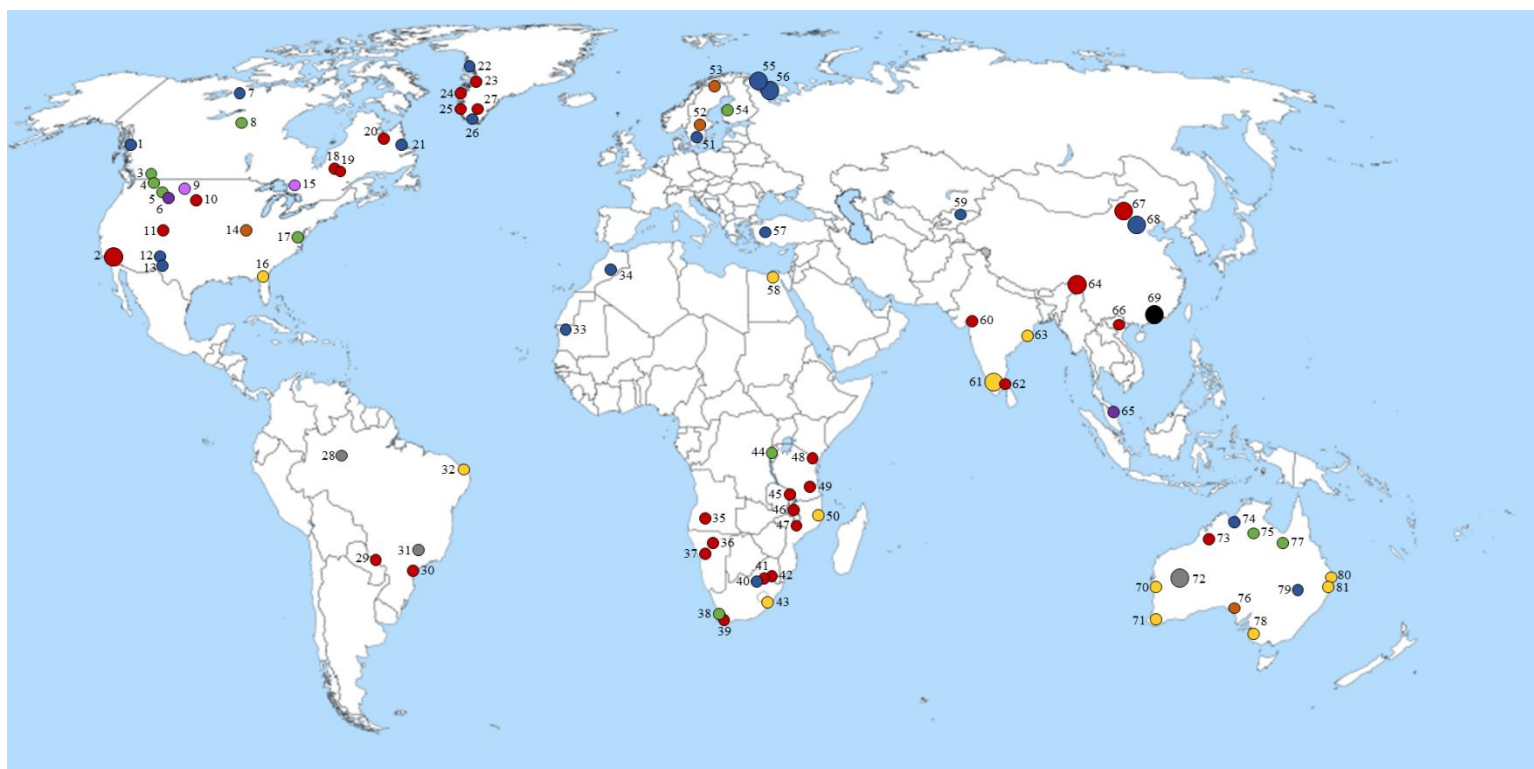
Les minéraux porteurs d'ETR majeurs sont la bastnaésite  $[(La,Ce)CO_3F]$ , la monazite  $[(Ce,La,Y,Th)PO_4]$  et la xénotime  $[(Yb,Y)PO_4]$ . De plus, près de 250 minéraux contenant des ETR provenant de différentes classes minérales sont recensés, tels que les carbonates, les phosphates, les silicates et les halogénures (Krishnamurthy et Gupta, 2015). La bastnaésite est considérée comme la première source d'ETR dans le monde. Elle se retrouve dans des roches carbonatées et a pour avantage de ne pas contenir de Th ou d'U (Krishnamurthy et Gupta, 2015). Les ETR contenus dans la bastnaésite sont notamment des ETR légers. La monazite, deuxième source d'ETR, peut contenir de l'U et du Th. Comme la bastnaésite, sa teneur en OTR est d'environ 70% et les ETR qu'elle contient sont principalement des ETR légers (La, Ce, Nd, Pr et Sm) (Krishnamurthy et Gupta, 2015). Le xénotime est moins répandu mais il contient des ETR lourdes. D'autres minéraux peuvent aussi contenir des ETR comme l'allanite  $[(Y,La,Ca)_2(Al,Fe^{3+})_3(SiO_4)_3(OH)]$ , l'apatite  $[(Ca,La)_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)]$ , la fergusonite  $[(La,Y)NbO_4]$ , la loparite  $[(La,Na,Ca)(Ti,Nb)O_3]$ , le pyrochlore  $[(Ca,Na,La)_2Nb_2O_6(OH,F)]$  ou encore le zircon  $[(Zr,La)SiO_4]$  (Dostal, 2017).

### 3.1.2. Exploitations minières d'ETR dans le monde

Même si la Chine détient les gisements les plus abondants d'ETR au monde, de nombreux autres gisements existent sur le globe terrestre. En effet, les ETR peuvent se trouver dans une grande variété d'environnements géologiques. La [Figure 1.3](#) présente les mines et gisements d'ETR identifiés à travers le monde, en fonction des différents types de dépôts géologiques. Il existe des dépôts primaires (e.g., carbonatites, roches ignées alcalines, dépôts de Fe-ETR et dépôts hydrothermaux) et des dépôts secondaires (e.g., placers marins, placers alluviaux, paléoplacers, argiles latériques et argiles à adsorption ioniques) ([Walters et al., 2011](#)).

Les intrusions ignées de carbonatites sont les dépôts d'ETR les plus communs ([Mercer et Eggert, 2017](#)). Elles sont par définition des roches ignées, intrusives et extrusives, qui contiennent plus de 50% en volume de minéraux carbonatés, tels que la calcite  $[\text{CaCO}_3]$ , la dolomite  $[\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2]$ , l'ankérite  $[\text{Ca}(\text{Fe}^{2+},\text{Mg,Mn})(\text{CO}_3)_2]$ , et, moins souvent, la sidérite  $[\text{Fe}^{2+}\text{CO}_3]$  et la magnésite  $[\text{MgCO}_3]$  ([Cullers et Graf, 1984](#)).

Cependant, les carbonatites, en tant que roches ignées, contiennent des minéraux particuliers, tels que la natrolite  $[\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ , la sodalite  $[\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2]$ , la magnétite  $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Fe}^{2+}\text{O}_4]$  ou la fluorite  $[\text{CaF}_2]$ , ce qui permet de les différencier des roches sédimentaires comme le calcaire ([Mercer et Eggert, 2017](#)). Bayan Obo (Chine), Maoniuping/Dalucao (Chine) et Mountain Pass (États-Unis) sont des dépôts de carbonatites qui sont actuellement exploités pour en extraire les ETR. D'autres dépôts d'ETR provenant de roches carbonatites existent à travers le monde, notamment au Canada et plus particulièrement au Québec (e.g., Eldor, Montviel, Lac Shortt).



<sup>1</sup>autres que les paramètres alcalins

Figure 1.3 Distribution globale des dépôts d'ETR (Inspiré de Walters et al., 2011 et Sappin et al., 2015)

### 3.2. Sources secondaires d'ETR

La consommation d'ETR ne cesse d'augmenter au cours du temps, à tel point que la demande commence à se rapprocher de l'offre (Zhou et al., 2017). Au vu de cette demande grandissante, des alternatives aux sources primaires commencent à être envisagées. La récupération des ETR à partir de déchets domestiques, industriels et miniers commencent à être de plus en plus étudiée. Le [Tableau 1.1](#) présente un résumé des différentes sources secondaires connues et étudiées.

**Tableau 1.1. Récapitulatif des sources secondaires d'ETR (Binnemans et al., 2013, 2015; Dev et al., 2020)**

<b>Déchets domestiques</b>	Aimants permanents (automobiles, téléphones portables ordinateurs, véhicules hybrides, éoliennes) Batteries (véhicules hybrides, batteries rechargeables) Phosphores (lampes fluorescentes, LED- light-emitting diode, LCD-liquid crystal display, écran plasmas)
<b>Déchets industriels</b>	Résidus de bauxite (boue rouge) Produits de combustion du charbon Scories métallurgiques
<b>Déchets miniers</b>	Résidus miniers Drainage minier acide (DMA) et boues de traitement Phosphogypse

Un article de synthèse de littérature scientifique sur la récupération des ETR à partir des résidus miniers et industriels sera présenté par la suite (Chapitre 7) et donnera ainsi une meilleure idée des techniques utilisées. De ce fait, les sections suivantes vont se concentrer sur les impacts environnementaux potentiels liés à l'exploitation des ETR à partir de sources primaires.

## 4. Problématiques environnementales liées aux exploitations minières d'ETR

### 4.1. Impacts environnementaux des exploitations minières d'ETR

La [Figure 1.4](#) présente le cycle classique de vie d'une mine. Une exploitation minière génère différents types de rejets tout au long de son cycle et les exploitations d'ETR ne font pas exception. Différents types de déchets peuvent être générés. Les stériles miniers (roches granulaires), stockés en tas aux alentours du site, représentent une source importante de métaux toxiques (US EPA, 2012). Les résidus miniers (matériaux broyés avec une grande surface spécifique) issus de la préconcentration ou de l'extraction des ETR sont contenus généralement dans des zones de retenues exposées aux conditions climatiques. Les résidus contenus dans ces zones peuvent ainsi contaminer l'air, le sol et les eaux environnantes (surface et



souterraine) si le stockage n'est pas correctement géré. De plus, de grandes quantités d'eaux usées contaminées peuvent être générées lors des processus de séparation et de raffinage des ETR (Hurst, 2010). Les stériles et les résidus miniers sont généralement stockés dans la zone autour de la mine et peuvent être en contact direct avec l'environnement. L'interaction entre ces résidus solides, l'eau et l'air ou le  $Fe^{3+}$  (oxydant) présent dans le sol peut avoir un impact sur la qualité du drainage minier. Enfin, les poussières associées au concassage ou au broyage, étapes nécessaires à la libération des minéraux porteurs des ETR, peuvent être une source de contamination potentielle (Liang et al., 2014).

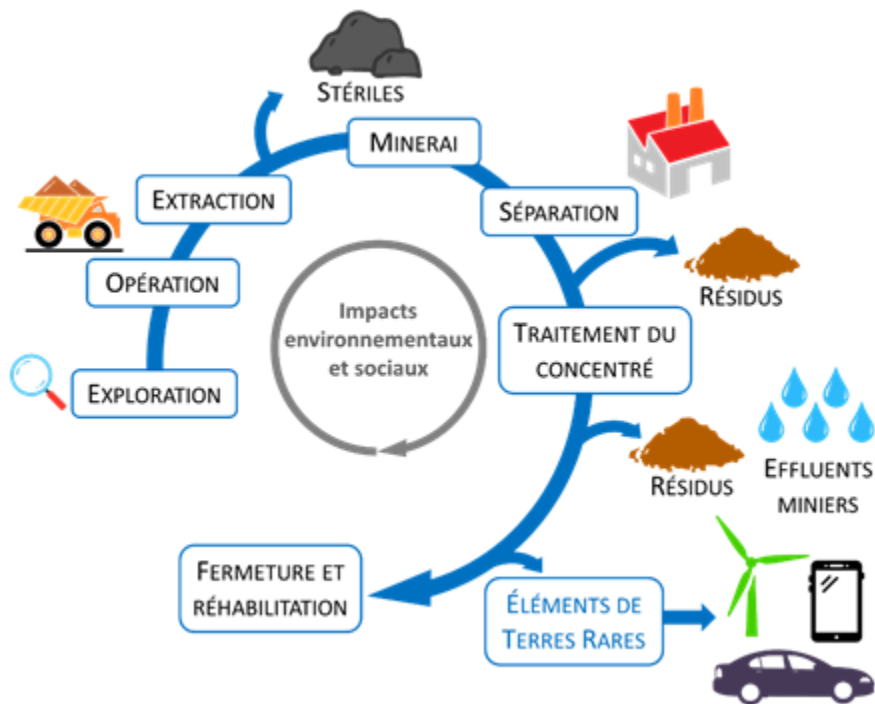


Figure 1.4. Schéma général du cycle de vie d'une exploitation minière d'ETR

Ainsi, les contaminations potentielles peuvent être présentes dans les sols, les eaux de surface et souterraines. Les polluants qui migrent dans les bassins versants sont des produits solides, des composants métalliques associés au minerai (principalement aluminium, arsenic, baryum, béryllium, cadmium, cuivre, plomb, manganèse et zinc) et des éléments radioactifs (principalement uranium et thorium). Il peut également y avoir du radon, des fluorures, des sulfates et des huiles organiques, qui sont les principaux éléments pouvant être ingérés indirectement par l'être humain (US EPA, 2012). En grandes concentrations, ils peuvent être nocifs pour les plantes, les animaux et l'Homme. De plus, les produits de désintégration du  $^{232}\text{Th}$  et de  $^{238}\text{U}$ , respectivement  $^{222}\text{Rn}$  et  $^{214}\text{Bi}$ , ont des temps de demi-vie très courts avec des activités élevées (mesurées en Bq/kg). Les poussières contenant ces éléments peuvent être facilement inhalées par

l'Homme et, notamment, se retrouver dans les poumons, ainsi l'exposition à leurs radiations présente un risque élevé pour la santé humaine (Ault et al., 2015; Krishnamurthy et Gupta, 2015). Au Brésil, les installations de traitement des ETR de l'usine USIN ont révélé une contamination superficielle et profonde des sols, avec des concentrations de  $^{228}\text{Ra}$  et  $^{226}\text{Ra}$  comprises entre 153-33 000 Bq/kg et 50-6 500 Bq/kg, respectivement (da Costa Lauria et Rochedo, 2005). De plus, dans la mine de Bayan Obo (Chine), le minerai concentré a une radioactivité élevée, principalement due au thorium, exposant les travailleurs aux isotopes radioactifs du radon et à d'autres produits de désintégration par inhalation (IAEA, 2011). Les exploitations libèrent une importante quantité de poussières. Ainsi, une inhalation prolongée peut causer une pneumoconiose (maladie du poumon noir) (Hirano et Suzuki, 1996; Jiabao et Jie, 2009). Par exemple, dans la ville de Baotou, située à 120 km de la mine de Bayan Obo, d'importants cas de pollution ont été signalés en raison des installations de traitement des ETR situées près de la ville (Schüler et al., 2011). Toujours dans la même région, une importante contamination de l'eau et des sols a été observée ces dernières années. Selon une évaluation réalisée dans la région de Baotou, toutes les entreprises d'ETR produisent chaque année environ dix millions de tonnes d'eaux usées, pour la plupart rejetées sans traitement efficace, provoquant ainsi une pollution des eaux environnantes et des terres agricoles irriguées (Hurst, 2010). La mine de Mountain Pass, aux États-Unis, a notamment été fermée en 2002, suite à une contamination des eaux souterraines due à la percolation de l'eau des bassins de rétention. La pollution principale se révélait par de fortes quantités de métaux dissous. Toutefois, l'assainissement de cette eau souterraine a maintenant été effectué (US EPA, 2012). Les ETR peuvent être aussi retrouvés en concentrations importantes. Même si la toxicité des ETR est encore peu connue, il est important de tenir compte de ces éléments. Il a été révélé chez des résidents se situant à proximité d'une mine d'ETR en Inde, qu'une exposition prolongée au Ce pouvait entraîner des problèmes pulmonaires et des maladies cardiaques (Chakhmouradian et Wall, 2012). Edahbi et al. (2018 a,b,c,d) ont présenté des études approfondies de la mobilité des ETR présents dans des stériles provenant d'un dépôt d'ETR (roche de type carbonatite). La caractérisation géochimique montre que : (i) la majorité des ETR sont associés à la fraction fine ( $< 106 \mu\text{m}$ ), (ii) les ETR sont principalement associés aux carbonates; (iii) les principaux minéraux porteurs d'ETR sont la burbankite, la kukharenkoite-Ce, la monazite et l'apatite; (iv) les échantillons sont dominés par des carbonates sans ETR (c'est-à-dire la calcite, l'ankérite et la sidérite); (v) les ETR légers sont plus abondants que les ETR lourds. L'analyse du comportement géochimique de ces rejets au cours du temps a prouvé que : (i) les lixiviats présentent un pH neutre à alcalin (7,0 à 9,5); (ii) les teneurs en ETR lixiviés à partir des stériles sont toutes inférieures à  $15 \mu\text{g/L}$ ; (iii) ces résultats pourraient s'expliquer par une faible réactivité des carbonates contenant les ETR, par de faibles quantités d'ETR dans les solides ou par la précipitation de minéraux secondaires d'ETR. Par ailleurs, ces études ont montré que la mobilité des ETR pouvait être contrôlée par la précipitation de minéraux secondaires d'ETR.

Il convient de noter que les études concernant le comportement géochimique des rejets miniers d'ETR restent limitées et des travaux supplémentaires doivent être réalisés afin de mieux comprendre la mobilité des éléments potentiellement problématiques à partir de ces rejets. Par ailleurs, une étude sur l'évaluation des risques liés aux stériles mais aussi à d'autres types de rejets comme les résidus issus de l'extraction (matériau moins grossier) pourrait être envisagée.

#### **4.2. Normes environnementales**

Afin de limiter l'impact lié aux exploitations minières d'ETR, différentes normes, directives et objectifs environnementaux sont en place. Le [Tableau 1.2](#) présente un récapitulatif de ces derniers. Toutefois, en raison d'informations incomplètes sur les ETR, aucune norme n'est encore établie pour ces éléments.

En outre, le contexte dans lequel se situe le site minier est à prendre en compte. Dans un contexte nordique, les écosystèmes sont généralement plus fragiles, d'où l'importance d'identifier le comportement des rejets miniers dans ces conditions particulières.

Tableau 1.2. Critères et directives environnementaux pour les sols et les eaux

Éléments	Critères génériques pour les sols (mg/kg) <sup>1</sup>			Critères et directives pour les eaux (mg/L)		
	A <sup>2</sup>	B	C	Directive 019 <sup>3</sup>	CQES <sup>4</sup>	Directive CCME <sup>5</sup>
Ag	0,8	20	40	-	0,00004	0,0001
Al	-	-	-	-	-	0,1
As	14	30	50	5	0,34	0,005
B	-	-	-	500	28	-
Ba	355	500	2 000	100	0,11	-
Be	-	-	-	-	0,00124	-
Cd	1,5	5	20	0,5	0,0002	0,000052
Co	35	50	300	-	0,37	-
Cr <sub>tot</sub>	100	250	800	5,0	-	0,0089
Cr(III)	-	-	-	-	0,27	-
Cr(VI)	-	-	-	-	0,016	-
Cu	65	100	500	-	0,0016	0,002 à 0,004
Fe	-	-	-	-	3,4	0,3
Hg	0,3	2	10	0,1	0,0016	0,000026
Li	-	-	-	-	0,91	-
Mn	1 000	1 000	2 200	-	0,6	-
Mo	7	10	40	-	29	0,073
Ni	50	100	500	-	0,07	0,025 à 0,15
Pb	30	500	1 000	5	0,004	0,001 à 0,007
Sb	-	-	-	-	1,1	-
Se	1	3	10	1	0,062	0,001
Sn	5	50	300	-	-	-
Sr	-	-	-	-	40	-
Tl	-	-	-	-	0,047	0,0008
U	-	-	-	2	0,32	0,015
V	-	-	-	-	0,11	0,006
Zn	200	500	1 500	-	0,017	0,03

<sup>1</sup> Beaulieu (2019).

<sup>2</sup> Teneurs de fond de la Fosse du Labrador, région dans laquelle se situe le dépôt Ashram (Beaulieu, 2019-Annexe I).

<sup>3</sup> MDDEFP (2012)-Annexe II.

<sup>4</sup> Critères de qualité de l'eau de surface (CQES), effet aigu (MELCC, 2019). Ces critères ont été calculés pour une dureté de 10 mg/L de CaCO<sub>3</sub>.

<sup>5</sup> Directives du Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement (CCME, 2007).

### 4.3. Impact du contexte nordique sur les exploitations minières

Les retenues des résidus sont exposées aux conditions climatiques du site minier. Le climat est donc à prendre en compte afin d'assurer une bonne gestion de ce type de rejet. Les dépôts identifiés au Québec se situent en majorité dans un contexte nordique où règne un climat subarctique (précipitations de neige, cycles de gel-dégel, basses températures, utilisation de sels de déglacage), seul ce climat sera donc pris en

considération dans le présent manuscrit. Ce climat peut être aussi rencontré ailleurs au Canada où les précipitations de neige et les températures peuvent être similaires.

#### ***4.3.1. Influence du gel-dégel et des basses températures***

Des études récentes ont montré que le gel et les basses températures peuvent limiter la réactivité des minéraux présents dans les résidus miniers. Dans ces conditions, les activités biologiques et chimiques responsables de la génération du drainage minier sont réduites, limitant ainsi la libération des contaminants potentiels. Pendant le gel, l'accessibilité à l'oxygène et le taux d'infiltration de l'eau à travers les résidus sont fortement limités, réduisant la migration des contaminants (Boulanger-Martel et al., 2016; Elberling, 2001, 2005; Ethier et al., 2012; Schudel et al., 2019). Des études montrent toutefois le contraire. Selon Jouini et al. (2020), les cycles de gel-dégel peuvent améliorer la mobilité des métaux présents dans les résidus issus du traitement des eaux minières. Les métaux dissous seraient concentrés dans le front de congélation et, lors du dégel, ces métaux seraient lessivés et se retrouveraient ainsi en grandes quantités dans l'environnement. En outre, les cycles répétés de gel/dégel peuvent fracturer les résidus et créer des voies d'écoulement préférentielles, ce qui favorise l'altération des minéraux présents.

#### ***4.3.2. Influence de la salinité***

Pendant la période hivernale, d'importantes quantités de sels de déglçage peuvent être utilisées afin de faciliter l'accès au site minier. Ainsi, les résidus peuvent entrer en contact avec ces sels et réagir. Au Canada, NaCl et CaCl<sub>2</sub> sont les deux sels de déglçage les plus couramment utilisés (EC and EH, 2001). Près de 5 millions de tonnes de sels de déglçage sont utilisées chaque année pour déglçer les routes canadiennes (EC et HC, 2001). Le NaCl, qui a une forte solubilité dans l'eau (35,7 g/100 g d'eau à 0°C), se dissocie facilement (CCME, 2011). Ainsi, une fois dissocié, le sodium va se fixer au sol et les ions chlorures sont lessivés et se retrouvent dans les eaux de surface et souterraines, ce qui vient contaminer ces dernières (MTQ, 2010). La présence de ces sels peut augmenter la mobilité de certains métaux. Par exemple, la présence de NaCl ou CaCl<sub>2</sub> viendrait augmenter la mobilité du Cd et Pb dans les sols (Acosta et al., 2011). D'autre part, la salinité a augmenté la mobilité du Cd, du Cu, du Mn et du Pb présents dans les sédiments de l'estuaire de Yangzi, allant jusqu'à augmenter le risque écologique potentiel du Cd et du Mn (Zhao et al., 2013). De plus, la présence de NaCl peut affecter la qualité des eaux. Dans le cas du Hg et du Pb, la présence de NaCl peut augmenter la concentration de ces deux éléments. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la complexation du Hg et du Pb avec les chlorures et par la désorption liée à la dispersion du sol dans des conditions sodiques. Mais aussi, les concentrations d'As, de Pb et de Hg peuvent augmenter en solution après l'injection de sels (sel mixte NaCl et CaCl<sub>2</sub>). Ce phénomène serait dû à la forte capacité de désorption et d'échange des cations de Ca<sup>2+</sup> (Sun et al., 2015). La mobilité des métaux en contact avec

des eaux salines est régie par deux phénomènes : (i) la capacité de complexation des métaux avec les anions dérivés des sels; et (ii) la concurrence des cations métalliques avec les cations dérivés des sels pour les sites de sorption de la phase solide (Paalman et al., 1994). Une salinité élevée pourrait aussi acidifier le milieu. Selon Haraguchi et al. (2003), de fortes concentrations de sels d'origine marine peuvent aussi diminuer le pH des sols côtiers. La libération de  $H^+$  par échange de cations dans les sols serait une des causes de cette acidité. La diminution du pH viendrait alors augmenter la lixiviation des éléments présents. La mobilité des métaux dépend, cependant, de la quantité de métaux présents, du type de métal mais aussi du type de sels (Acosta et al., 2011). De plus, lors de l'élaboration de méthodes de traitement du drainage minier comme les réacteurs passifs biochimiques, la salinité peut diminuer la performance. En effet, dans l'étude de Ben Ali et al. (2019), pour une salinité de 25 g/L, l'enlèvement du Fe, du Ni et du Cu a diminué de 9 à 5 %.

En plus de la salinité apportée par les sels de déglacage, il a été montré que les sels peuvent aussi s'accumuler en raison des précipitations, de l'altération des minéraux des sols et des roches, et de l'utilisation d'eau d'irrigation riche en sels, lorsqu'il n'y a pas de précipitations ou que le drainage est insuffisant pour éliminer les sels (Li et al., 2013). Par exemple, en Australie, la source de salinité contenue dans les sols provient principalement des précipitations (Hercezeg et al., 2001), tandis que pour le cas de la mine de German Creek (Australie), il a été mis en évidence que les événements pluvieux augmentaient le potentiel de libération des sels provenant des sols de la mine de charbon (Gozzard et al., 2009). La présence de sels dans les sols peut aussi être due à l'altération de minéraux carbonatés et sulfurés (Li et al., 2013). Ainsi, la présence des ions  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$  et  $SO_4^{2-}$  peut entraîner une salinisation des eaux de surface ou souterraines à proximité des sites miniers et locaux (Park et al., 2013).

Par ailleurs, l'eau de traitement utilisée dans les circuits de flottation est fortement salée, pouvant contenir de 25 à 45 g/L de sels dissous totaux dont le principal sel est NaCl (Bakalarz et al., 2017). Au vu de la pénurie d'eau douce dans les zones industrielles, l'utilisation d'eau salée dans les opérations minières est courante, notamment pour la flottation. Les sels solubles présents dans les effluents de flottation permettraient même d'améliorer le processus de flottation des minéraux d'intérêt dans certains cas (Bakalarz et al., 2017). Un niveau élevé de sels peut ainsi exercer une influence néfaste sur l'environnement, comme notamment limiter la croissance des plantes (Zhu, 2001). La présence de sels provenant de rejets d'eaux minières peut affecter les écosystèmes. Notamment, Belmer et al. (2014) ont montré que la présence de sels et de métaux lourds est néfaste pour la diversité et l'abondance des organismes présents dans des écosystèmes affectés par les rejets d'eaux minières. Ainsi, une salinité croissante peut entraîner la mort d'organismes vivants dans des écosystèmes contaminés (Kroll et al., 2002). Donc, il est important d'évaluer l'influence de la salinité dans un contexte minier.

Il convient de noter que les études sur le comportement des résidus miniers dans un contexte nordique restent limitées et aucune étude montrant l'impact des cycles de gel/dégel ou de la salinité sur la lixiviation potentielle des contaminants présents dans les résidus d'ETR n'existent pas actuellement.

Au vu des problématiques environnementales liées aux exploitations minières d'ETR, il est important de tenir compte des normes et/ou directives environnementales appliquées. Ces restrictions sont un guide et permettront aux exploitations minières de développer de bonnes méthodes de gestion des rejets générés lors de la pré-concentration et de l'extraction des ETR afin de limiter la contamination.

## 5. Évaluation du comportement des résidus miniers

Afin d'évaluer les risques et le comportement des résidus miniers, des tests peuvent être réalisés. Dans cette partie, une présentation détaillée de la classification des résidus miniers sera exposée selon la Directive 019. De plus, un aperçu des différents essais permettant d'évaluer le comportement des résidus sera présenté.

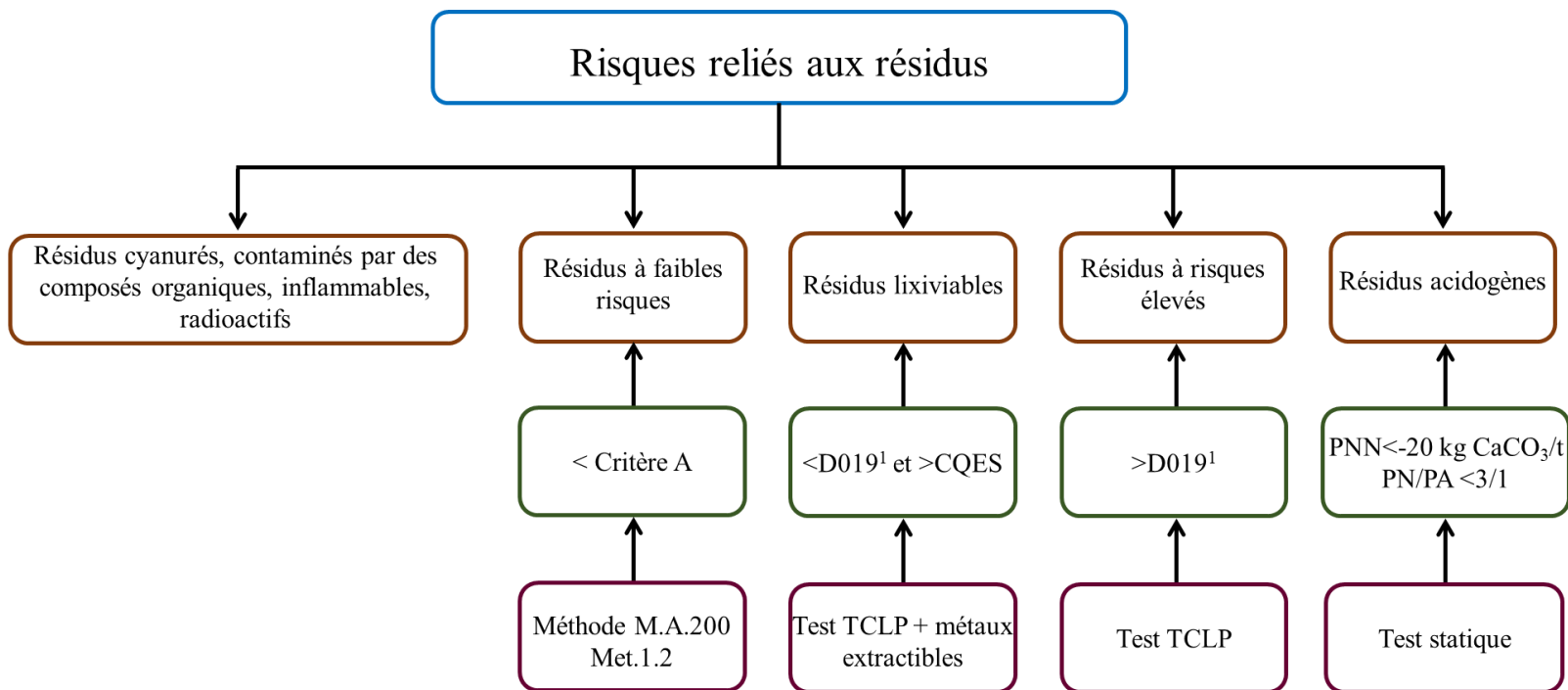
### 5.1. Évaluation des risques liés aux résidus miniers

Les résidus miniers peuvent présenter un risque pour l'environnement. La Directive 019 appliquée au Québec permet notamment de classer les rejets et d'évaluer les risques qu'ils peuvent engendrer. Les résidus miniers peuvent être considérés comme cyanurés, contaminés par des composés organiques, inflammables, radioactifs, acidogènes, à faibles risques, à risques élevés ou encore lixiviables (MDDEFP, 2012-Annexe II). La [Figure 1.5](#) présente un résumé des risques liés aux résidus miniers, tandis que les paragraphes suivants donnent une définition des différentes classifications de résidus et des caractérisations qui doivent être réalisées.

**Résidus cyanurés** - Les résidus sont définis comme cyanurés si le procédé utilisé met en jeu des cyanures.

**Résidus contaminés par des composés organiques** - Lors du procédé de traitement des composés organiques peuvent être utilisés. Si les concentrations en composés organiques dépassent les critères B ([Beaulieu, 2019](#)) alors les résidus sont considérés comme contaminés.

**Résidus inflammables** - Des résidus sont considérés comme inflammables lorsque : (i) leur point d'éclair est égal ou inférieur à 61°C; (ii) ces résidus sont susceptibles de s'enflammer rapidement ou de brûler violemment, de favoriser un incendie à la suite d'un frottement ou de chaleur, de subir une décomposition exothermique (température ambiante) ou encore, en cas d'inflammation, de brûler en présence ou en l'absence d'air; (iii) ces résidus s'enflament spontanément dans des conditions normales d'utilisation; (iv) au contact de l'eau, les résidus dégagent une quantité importante de gaz inflammable.



<sup>1</sup>Critères de la Directive 019 (MDDEFP, 2012-Annexe II)

Figure 1.5. Schéma des risques liés aux résidus



**Résidus radioactifs** - La présence d'éléments radioactifs lors de l'exploitation des ETR est un problème environnemental récurrent. Les résidus miniers peuvent aussi être radioactifs. Selon la directive 019 (Québec), cette définition dépend des rayonnements ionisants émis (S). Selon l'équation suivante, si S est supérieur à 1 alors les résidus sont définis comme radioactifs.

$$S = C_1/A_1 + C_2/A_2 + C_3/A_3 + \dots + C_n/A_n$$

Où  $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$  correspond à l'activité massique de chaque radioélément contenu dans les résidus (kBq/kg);  $A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$  correspond à l'activité massique maximale mentionnée dans le Règlement sur les matières dangereuses (MDDEFP, 2012-Annexe I) pour chaque radioélément contenu dans les résidus (kBq/kg).

**Résidus à risques faibles** - Des résidus à risques faibles sont des résidus dont les teneurs en métaux ne dépassent pas la teneur de fond du milieu (critère générique pour les sols A). La méthode utilisée pour définir les critères génériques pour les sols est la méthode MA.200-Met.1.2 (CEAEQ, 2014a), soit la méthode à l'eau régale. Afin de comparer les teneurs des résidus avec ces critères, la même méthode doit être alors appliquée.

**Résidus à risques faibles, élevés ou lixiviables** - Afin de déterminer si des résidus sont considérés à risques élevés ou lixiviables, l'application du test TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) est nécessaire. Le test TCLP est dérivé du protocole EPA 1311 : TCLP-Toxicity Characteristic Leaching Procedure. Ce dernier est un procédé de lixiviation en présence d'acide acétique utilisé pour la détermination de la disponibilité des espèces inorganiques présentes dans le résidu (CEAEQ, 2012). Si les lixiviats contiennent des concentrations supérieures aux critères de la Directive 019 alors les résidus sont à risques élevés (Tableau 1.2). Dans le cas où les concentrations sont supérieures aux CQES et inférieures aux critères de la Directive 019, alors les résidus sont lixiviables (Tableau 1.2; MDDEFP, 2012).

D'autres essais de lixiviation peuvent être réalisés afin d'évaluer quels contaminants pourraient être mobiles dans différentes conditions (MELCC, 2020). Le test SPLP est décrit par le protocole EPA 1312: SPLP-Synthetic Precipitation Leaching Procedure. Ce test est un procédé de lixiviation (pH = 4,20) utilisé pour simuler les pluies acides et pour déterminer les concentrations d'espèces inorganiques qui peuvent être lessivées par les pluies acides (CEAEQ, 2012). Le test CTEU-9 est dérivé de la méthode B9 : Extraction à l'équilibre à partir des méthodes d'essai pour l'évaluation des déchets solidifiés - Un programme coopératif (Environnement Canada). Ce test consiste en une lixiviation à l'eau (pH = 7,00), permettant de déterminer la concentration des espèces inorganiques qui peuvent être lessivées au contact de l'eau (CEAEQ, 2012).

**Résidus acidogènes** - Les considérations environnementales sont devenues un facteur important dans la faisabilité économique de tout projet minier. La contamination des masses d'eau et des sols due aux activités minières a été très préoccupante au cours des dernières décennies (Azapagic, 2004). Un des principaux problèmes est l'oxydation des minéraux sulfurés présents dans les résidus miniers au contact de l'air et de l'eau, pouvant ainsi produire des sulfates et libérer des métaux qui peuvent être rejetés dans l'environnement par le drainage minier. Le drainage minier peut être classifié (en fonction du pH) en drainage minier acide (DMA), drainage neutre contaminé (DNC), drainage alcalin ou encore drainage salin (Nordstrom et al., 2015). La génération d'un DMA est issue de l'oxydation des sulfures et est caractérisée par un pH acide et des concentrations en sulfates et en métaux élevées (Skousen et al., 1998). En revanche, la présence d'un DNC peut être le résultat de plusieurs processus. Après la génération d'acide, les eaux de drainage peuvent entrer en contact avec des matériaux ayant un fort potentiel de neutralisation (minéraux carbonatés), entraînant une consommation de l'acide et permettant ainsi de passer d'un pH faible à des conditions proches de la neutralité. Même si lors du changement de pH du drainage des métaux sont précipités, il se peut toutefois que d'autres restent en solution avec des niveaux supérieurs aux valeurs établies pour le rejet dans l'environnement dans la Directive 019 ou le Règlement sur les effluents des mines de métaux et des mines de diamants (REMMMD). Autre phénomène rencontré, la lixiviation des métaux peut également se produire en l'absence de génération d'acide. Ainsi, lorsque les minéraux présents au sein des résidus sont capables de maintenir des conditions quasi neutres, mais que les niveaux des métaux dissous dépassent les valeurs acceptées, il s'agit alors d'un DNC (LTD Stantec Consulting, 2004).

Selon la Directive 019, des résidus sont considérés comme acidogènes si la quantité en soufre totale est supérieure à 0,3%. De plus, la réalisation de tests statiques est nécessaire pour confirmer cela. Le premier test a été développé par Sobek et al. (1978) et est communément appelé test ABA standard (acid-base accounting) (Skousen, 2017). Ce test a pour but de déterminer le potentiel d'acidité (PA) et le potentiel de neutralisation (PN) de l'échantillon, permettant ainsi d'aboutir au rapport PN/PA et au potentiel net de neutralisation (PNN=PN-PA). Pour cette méthode, le PA est calculé sur la base de la teneur totale en soufre, en supposant que tout le soufre est présent sous forme de sulfures. Bien qu'une faible proportion du soufre puisse être présente sous forme de minéraux sulfatés, ce calcul fournit une estimation prudente du PA, en simulant le pire des cas (Sobek et al., 1978).

$$PA = 31,25\% \times S_{total}$$

Afin de déterminer le potentiel de neutralisation (PN) des résidus, un test préliminaire de Fizz est requis. Ce test consiste à évaluer le volume et la concentration en HCl nécessaires pour digérer l'échantillon. Après mise en contact des résidus avec la solution de HCl, une titration avec une solution de NaOH et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

est nécessaire. L'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> accélère l'oxydation et l'hydrolyse, libérant ainsi l'acidité qui sera prise en compte lors du titrage, ce qui permet une estimation plus précise du PN (Sobek et al., 1978 ; test modifié par Jambor et al., 2003 ; Skousen et al., 1997 ; Stewart et al., 2003). L'équation suivante a ensuite été utilisée pour calculer le PN :

$$PN = \frac{50a[x - y(b/a)]}{c}$$

Où 50 est un facteur de conversion ; a et b sont les normalités (N) des solutions HCl et NaOH utilisées, respectivement ; x et y sont les volumes (mL) des solutions HCl et NaOH, respectivement ; c est la masse (g) de l'échantillon.

Les potentiels d'acidité et de neutralisation peuvent alors être comparés pour déterminer si les résidus sont générateurs d'acide ou non. Selon la classification de la Directive 019, si le PNN est supérieure à 20 kg CaCO<sub>3</sub>/t, les résidus sont considérés comme non générateurs d'acide, alors que si le PNN est inférieure à 20 ou -20 kg CaCO<sub>3</sub>/t, les résidus sont considérés comme générateurs d'acide. Dans la zone d'incertitude (de -20 à +20 kg CaCO<sub>3</sub>/t), le test ne peut pas prédire avec précision si les résidus sont générateurs d'acide (Bouzahzah et al., 2014a; Ferguson et Morin, 1991). D'autre part et toujours selon la classification de la Directive 019, un résidu minier est considéré comme générateur d'acide si le ratio PN/PA (RPN = PN/PA) est inférieur à 3. Selon MEND (2009), si le RPN est inférieur à 1, le résidu est générateur d'acide. La Figure 1.6 met en valeur l'interprétation des tests statiques.

Toutefois, des variantes de ce test ont vu le jour au cours des années (Bouzahzah, 2012; Frostad et al., 2003; Jambor et al., 2003; Lawrence et Scheske, 1997; Plante et al., 2012; Skousen et al., 1997; Sobek et al., 1978; Stewart et al., 2003). Notamment, Plante et al. (2012) et Bouzahzah et al. (2014a) ont montré une amélioration de ces tests en considérant la minéralogie du matériau étudié. Malgré cela, une certaine limitation des tests ainsi qu'une grande incertitude associée est nettement visible. Des tests cinétiques peuvent alors être envisagés afin de confirmer les résultats des tests statiques et de ceux obtenus lors des diverses méthodes d'évaluation de la disponibilité des contaminants.

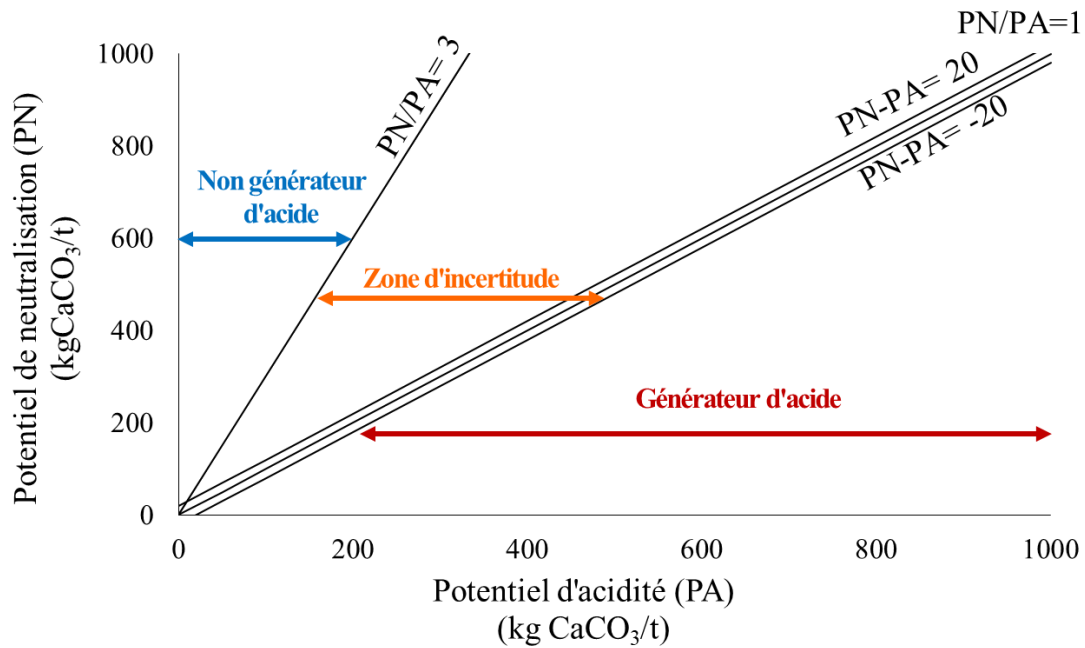


Figure 1.6. Représentation graphique de l'interprétation des tests statiques en fonction de PNN et du NPR (PN/PA) : définition des zones de génération et de consommation d'acide, et d'incertitude (Inspirée de Bouzahzah et al., 2014a)

## 5.2. Évaluation cinétique du comportement des résidus miniers

Les tests cinétiques sont une méthode de choix pour évaluer le comportement d'un matériau face aux conditions environnementales. Ils ont largement été étudiés et utilisés afin de simuler l'oxydation accélérée ou naturelle des matériaux miniers dans des conditions contrôlées (Barnes et al., 2015; Bassolé, 2016; Pérez-López et al., 2007). Les essais présentés ici sont les essais en cellule d'humidité (CH), les mini-cellules d'altération (MCA), les colonnes de lixiviation (CL), ainsi que les cellules de terrain (CT). Le Tableau 1.3 présente un état de l'art des différentes méthodes cinétiques.

Tableau 1.3. État de l'art des différents essais cinétiques recensés dans la littérature

Étude	Échantillon	Objectif de l'étude	Taille des particules ( $\mu\text{m}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Cycles de lixiviation	Durée du test	Solution de lixiviation
<i>Cellule d'humidité</i>							
Benzaazoua et al. (2004)	Résidus d'une mine d'au (mine Joutel, Canada)	Déterminer le potentiel de génération d'acide des résidus et comparer des essais cinétiques afin de comprendre le comportement des résidus sous différentes conditions	40-120	n.i.	3 j air sec, 3 j air humide, 1 j récupération	30-52 cycles	Eau déionisée; pH = 6
Bouzahzah et al. (2012)	Résidus d'une mine abandonnée de Zn-Cu (mine Manitou, Canada)	Discuter de l'impact de la modification des essais en CH (résidus maintenus à un degré de saturation compris entre 40-60%) vs CH normé	$D_{90} = 104,9$	25-30	3 j air sec (10 L/min), 3 j air humide, 1 j récupération Air sec et humide quand nécessaire	20 cycles	Eau déionisée
Bouzahzah et al. (2015)	Résidus d'une mine Cu-Zn (Canada)	Discuter de l'impact de la modification des essais en CH (résidus maintenus à un degré de saturation compris entre 40-60%) vs CH normé	$D_{90} = 105$	25-30	3 j air (1-1,5 L/min) sec, 3 j air humide, 1 j récupération Degrés de saturation entre 40 et 60% pendant 7 j	22 cycles	Eau déionisée
	Résidus d'une mine Cu-Zn-Au-Ag (Canada)		$D_{90} = 237$		3 j air (1-1,5 L/min) sec, 3 j air humide, 1 j récupération Degrés de saturation entre 40 et 60% pendant 7 j		
Maest et Nordstrom (2017)	Diorite du pré-tertiaire d'un gisement Cu-Au (Projet Pebble, Alaska)	Discuter de l'interprétation des essais en CH modifiés et normé pour différents échantillons sur des temps d'essais long.	9500	n.i.	3 j air sec, 3 j air humide, 1 j récupération	203 j	Eau déionisée
	Granodiorite du pré-tertiaire d'un gisement Cu-Au (Projet Pebble, Alaska)					2072 j	
	Argile métasédimentaire du pré-tertiaire d'un gisement Cu-Au (Projet Pebble, Alaska)		6300			994 j	
	Granodiorite/diorite/monzonite du pré-tertiaire d'un gisement Cu-Au (Projet Pebble, Alaska)					980 j	

Étude	Échantillon	Objectif de l'étude	Taille des particules ( $\mu\text{m}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Cycles de lixiviation	Durée du test	Solution de lixiviation
	Skarn à magnétite d'un gisement Au (Mine Buckhorn, États-Unis)					1176 j	
	Skarn à grenat d'un gisement Au (Mine Buckhorn, États-Unis)					1176 j	
	Virginia Fm d'un gisement Cu-Ni-PGE (Projet PolyMet, États-Unis)		n.i.			1386 j	
	Troctolitique d'un gisement Cu-Ni-PGE (Projet PolyMet, États-Unis)					1386 j	
	Troctolite anorthositique d'un gisement Cu-Ni-PGE (Projet PolyMet, États-Unis)					2359 j	
Plante et al. (2011a)	Roches stériles fraîches et altérées d'une mine Fe-Ti (mine Tio, Canada)	Prédire le DNC de roches stériles à l'aide des CH utilisées pour la prédiction du DMA	< 6300	n.i.	Cycle hebdomadaire de séchage et rinçage	539 j	Eau déionisée
Plante et al. (2014)	Stériles d'une mine de Fe-Ti (Rio Tinto, Canada)	Comparer des essais cinétiques en laboratoire et sur le terrain pour des stériles générateurs de DNC et identifier les facteurs d'échelle impliqués	< 6300	22	3 j air sec, 3 j air humide, 1 j récupération	550 j	Eau déionisée
Rezaee et Honaker (2020)	Déchets de traitement du charbon	Étudier la mobilité des éléments traces et potentiellement dangereux de déchets de traitement du charbon	6350	n.i.	3 j air sec (10 L/min), 3 j air humide, 1 j récupération	20 cycles	Eau déionisée
Sapsford et al. (2009)	Déchets d'une ancienne mine de Cu-Pb-Zn (gisement Avoca, Ireland)	Déterminer l'applicabilité de diverses interprétations des données de CH pour la prédiction du drainage des roches acides	< 5000	n.i.	3 j air sec, 3 j air humide, 1 j récupération	47-73 cycles	Eau distillée
Shoja et Salari (2015)	Résidus mine Cu (mine Sarcheshmeh, Iran)	Évaluer le potentiel de DMA des résidus	2380	n.i.	3 j air sec, 3 j air humide, 1 j récupération	n.i.	Eau déionisée
<b>Mini-cellule d'altération</b>							
Plante et al. (2011b)	Stériles d'une mine de Fe-Ti (Rio Tinto, Canada)	Prédire le DNC de roches stériles à l'aide de MCA et comparaison avec les résultats de CH	D <sub>90</sub> = 542-626,7	n.i.	1 j rinçage, 2 j air ambiant, 1 j rinçage et 3 j air ambiant	475 j	Eau déionisée ou DNC
	Ilménite		D <sub>90</sub> = 265				
	Plagioclase		D <sub>90</sub> = 275				
Bouzahzah et al. (2014a)	Résidus synthétiques	Comparer des essais statiques et évaluer l'importance de la minéralogie	D <sub>90</sub> = 147-149	n.i.	1 j rinçage, 2 j air ambiant, 1 j	140 j	Eau déionisée

Étude	Échantillon	Objectif de l'étude	Taille des particules ( $\mu\text{m}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Cycles de lixiviation	Durée du test	Solution de lixiviation
		des résidus. Valider ces résultats avec un essai en MCA			rinçage et 3 j air ambiant		
Chopard et al. (2015)	Minéraux sulfurés	Comparer les taux d'oxydation de divers sulfures et sulfosels souvent rencontrés dans les déchets miniers afin de les prendre en compte dans la prédiction du DMA	$D_{90} = 49,2-163,7$	n.i.	1 j rinçage, 2 j air ambiant, 1 j rinçage et 3 j air ambiant	140 j	Eau déionisée
Kandji et al. (2017)	Résidus d'une mine de Ni (Projet Dumont Nickel, Canada)	Évaluer le potentiel de carbonatation des résidus miniers au cours de leur altération, et pour déterminer l'impact de la carbonatation sur la qualité à long terme des eaux de drainage	$D_{90} = 191$	18-22	1 j rinçage, 2 j air ambiant, 1 j rinçage et 3 j air ambiant	28-178 j	Eau déionisée
	Concentrés de sulfure de nickel d'une mine de Ni (Projet Dumont Nickel, Canada)		$D_{90} = 185$				
	Concentrés d'awaruite d'une mine de Ni (Projet Dumont Nickel, Canada)		$D_{90} = 206$				
Othmani et al. (2013)	Résidus d'une mine Pb-Zn (mine Touiref, Tunisie)	Évaluer le comportement géochimique des résidus à l'aide de MCA	$D_{90} = 327-333$	n.i.	1 j rinçage, 2 j air ambiant, 1 j rinçage et 3 j air ambiant	77 j	Eau déionisée
Plante et al. (2015)	Roches stériles fraîches et altérées d'une mine Fe-Ti (mine Tio, Canada)	Prédire la qualité du drainage minier en utilisant un agent chélateur (EDTA) lors d'essais cinétiques	$D_{90} = 236-238$	n.i.	1 j rinçage, 2 j air ambiant, 1 j rinçage et 3 j air ambiant	n.i.	Eau déionisée, pH naturel Ni 10 à 25 mg/L, eau déionisée et EDTA 0,03 M, pH naturel et 6,5 0,03 M EDTA, pH naturel et pH=6,5
Hakkou et al. (2008)	Résidus d'une mine abandonnée de pyrrhotite (site Kettara, Maroc)	Prédire le potentiel de DMA et estimer les taux de réaction minérale de résidus fins et grossiers	$D_{90} = 16,8$ et 20,7 $D_{90} = 14000$	n.i.	1 j rinçage, 2 j air ambiant, 1 j rinçage et 3 j air ambiant	41 cycles	Eau déionisée
Plante et al. (2014)	Stériles d'une mine de Fe-Ti (Rio Tinto, Canada)	Comparer des essais cinétiques en laboratoire et sur le terrain pour des stériles générateurs de DNC et identifier les facteurs d'échelle impliqués	< 500	22	1 j rinçage, 2 j air ambiant, 1 j rinçage et 3 j air ambiant	525 j	Eau déionisée
El Adnani et al. (2016)	Résidus d'une mine abandonnée d'Ag (mine Zgounder, Maroc)	Étudier le comportement géochimique des déchets miniers et identifier les	$D_{90} = 63,2-187$	n.i.	1 j rinçage, 2 j air ambiant, 1 j	85-130 j	Eau déionisée

Étude	Échantillon	Objectif de l'étude	Taille des particules ( $\mu\text{m}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Cycles de lixiviation	Durée du test	Solution de lixiviation
		principaux facteurs contrôlant la chimie des eaux de drainage			rinçage et 3 j air ambiant		
Ethier et al. (2012)	Stériles d'une mine de Ni-Cu (mine Raglan, Canada)	Évaluer l'effet de la température et des cycles de gel-dégel sur le comportement géochimique des stériles	$D_{50} = 440-1750$	-6 10 22 22 et -18	1 j rinçage, 2 j air ambiant, 1 j rinçage et 3 j air ambiant	30 cycles 10-15 cycles	Eau déionisée
Chopard et al. (2017)	Résidus synthétiques à base de sulfures	Améliorer la détermination du test statique en ajoutant des facteurs cinétiques dans la détermination du PA	$D_{90} = 74,3-154,6$	n.i.	1 j rinçage, 2 j air ambiant, 1 j rinçage et 3 j air ambiant	200 j	Eau déionisée
Park et al. (2020)	Échantillons d'arsénopyrite (mine Toroku, Japon)	Évaluer la stabilité d'une couche protectrice recouvrant des déchets riches en sulfure	100-150	n.i.	1 j rinçage, 2 j air ambiant, 1 j rinçage et 3 j air ambiant	43 j	Eau déionisée
Edahbi et al. (2018a)	Ferro carbonatites (mine Montviel, Canada) Calcico carbonatites (mine Montviel, Canada) Concentré d'ETR (mine Montviel, Canada)	Étudier le potentiel de lixiviation des ETR	5200-5500 5000 209	n.i.	1 j rinçage, 2 j air ambiant, 1 j rinçage et 3 j air ambiant	~50 j	Eau déionisée
Benzaazoua et al. (2017)	Résidus d'une mine de Ni-Cu (mine Raglan, Canada)	Prédire le potentiel de génération d'acide et le taux de libération des contaminants	$D_{50} = 19-21,6$	n.i.	1 j rinçage, 2 j air ambiant, 1 j rinçage et 3 j air ambiant	~100 j	Eau déionisée
Edahbi et al. (2018b)	Stériles d'un dépôt d'ETR (projet Kipawa, Canada)	Prédire le comportement géochimique des stériles et évaluer les facteurs contrôlant la mobilité des ETR	$D_{90} = 18-30$	n.i.	1 j rinçage, 2 j air ambiant, 1 j rinçage et 3 j air ambiant	19 cycles	Eau déionisée
<b>Colonne de lixiviation</b>							
Benzaazoua et al. (2004)	Résidus d'une mine d'Au (mine Joutel, Canada)	Déterminer le potentiel de génération d'acide des résidus et comparer des essais cinétiques afin de comprendre le comportement des résidus sous différentes conditions	40-120	n.i.	Rinçage une fois par mois	12 cycles	Eau déionisée; pH = 6
Boulanger-Martel et al. (2015)	Roches concassées (mine Raglan, Canada) + couche de rétention	Évaluer la diffusion de l'oxygène à travers des couvertures à effet de	$D_{90} = 37500$	20 et -20	Cycles de gel-dégel	/	Eau du robinet



Étude	Échantillon	Objectif de l'étude	Taille des particules ( $\mu\text{m}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Cycles de lixiviation	Durée du test	Solution de lixiviation
	d'humidité (roche concassée bentonite 8%)	barrière capillaire soumises à des cycles de gel-dégel					
Boulanger-Martel et al. (2016)	Roches concassées (mine Raglan, Canada) + couche de rétention d'humidité (roche concassée bentonite 5%)	Évaluer l'influence des cycles de gel-dégel sur la performance des couvertures à effet de barrière capillaire constituées de mélanges de roches concassées et de bentonite pour contrôler la migration de l'oxygène	< 20 et < 1 (bentonite)	20 et -20	Cycles de gel-dégel	/	Eau du robinet
	Roches concassées (mine Raglan, Canada) + couche de rétention d'humidité (roche concassée bentonite 6,5%)						
	Roches concassées (mine Raglan, Canada) + couche de rétention d'humidité (roche concassée bentonite 8%)						
Embile Jr et al. (2018)	Résidus d'une mine fermée de sulfure de Ni (Norvège)	Déterminer le taux de dissolution de la forstérite et de la pyrrhotite contenues dans les résidus	50-400	n.i.	Rinçage une fois par semaine	70 cycles	Eau distillée
Khoern et al. (2019)	Résidus d'une mine Au-Ag-Co-Zn-sulfure de Fe (mine Shimokawa, Japon)	Évaluer les mécanismes d'altération à long terme des résidus	n.i.	Ambiante	Rinçage une fois par semaine	84 cycles	Eau distillée, pH = 6
Plante et al. (2014)	Échantillon d'anorthosite altéré	Comparer des essais cinétiques en laboratoire et sur le terrain pour des stériles générateurs de DNC et identifier les facteurs d'échelle impliqués	< 50000	22	Rinçage 1 fois par mois	281 j	Eau déionisée
Roy et al. (2020)	Stériles miniers d'une mine Fe-Ti (mine Tio, Canada)	Réduire le potentiel de génération du DNC de Ni et déterminer par des essais en colonne la réduction de l'oxydation des sulfures et la lixiviation du Ni	$D_{90} = 37500$	n.i.	Rinçage toutes les deux semaines	204 j	Eau déionisée
Villafane et al. (2012)	Roches d'une mine fermée Au-Ag-Pb-Zn (mine Komaki, Japon)	Comparer le comportement de lixiviation de Cu, Pb et Zn provenant de roches altérées	n.i.	15	Rinçage effectué 1 fois par semaine	75 cycles	Eau déionisée
Wang et al. (2019)	Résidus d'une mine Pb-Zn (mine Yamoposhan, Chine)	Examiner la lixiviation des métaux lourds et évaluer l'impact environnemental associé	2000	n.i.	n.i.	n.i.	Eau de pluie
	Sols de rizières		19000				Lixiviat produit par les résidus
<b>Cellule terrain</b>							

Étude	Échantillon	Objectif de l'étude	Taille des particules ( $\mu\text{m}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Cycles de lixiviation	Durée du test	Solution de lixiviation
<a href="#">Plante et al. (2014)</a>	Stériles d'une mine Fe-Ti (mine Tio, Canada)	Comparer des essais cinétiques en laboratoire et sur le terrain pour des stériles générateurs de DNC et identifier les facteurs d'échelle impliqués	< 500000	10,6	Selon les conditions du site exposé	2 ans	Eau de pluie et neige
<a href="#">Demers et al. (2017)</a>	Stériles et résidus d'une mine d'Au (site minier Doyon-Westwood, Canada) recouverts d'un mélange boue-sol	Évaluer l'efficacité du mélange sol-boue comme barrière efficace contre l'oxygène et donc contre la génération de DMA	$D_{50} = 25\text{-}1600$	n.i.	Selon les conditions du site exposé	n.i.	Eau de pluie et neige
<a href="#">Boulanger-Martel et al. (2021)</a>	Résidus d'une mine d'Au (mine Meadowbank, Canada) recouverts de stériles	Évaluer la performance de couvertures isolantes pour contrôler l'oxydation des sulfures	n.i.	n.i.	Précipitation annuelle (260 mm)	4,5 ans	Eau de pluie et neige
<a href="#">Smith et al. (2013)</a>	Stériles d'une mine de diamant (mine Diavik, Canada)	Mesurer et comparer les caractéristiques des stériles à faible teneur en sulfure et du drainage à diverses échelles. Caractériser des processus physico-chimiques se produisant à diverses échelles dans les essais	n.i.	n.i.	Selon les conditions du site exposé	n.i.	Eau de pluie et neige
<a href="#">Nichol et al. (2005)</a>	Stériles d'une ancienne mine d'U (mine Cluff Lake, Canada)	Examiner les mécanismes physiques par lesquels l'eau se déplace à travers un matériau granulaire grossier et hétérogène	n.i.	35 et -40	Précipitation annuelle (455 mm)	2 ans	Eau de pluie et neige

### **5.2.1. Cellule humide (CH)**

La CH (ASTM, 2013) est une méthode normée qui a été largement utilisée, notamment dans l'industrie minière (Benzaazoua et al., 2004; Bouzahzah et al., 2012, 2015; Maest et Nordstrom, 2017; Plante et al., 2011a, 2014; Sapsford et al., 2009; Shoja et al., 2009; SGS, 2021). Cette technique permet d'évaluer le comportement de déchets miniers et leur potentiel de génération d'acide sur le long terme. Selon la méthode normée, 1 kg d'échantillon est placé dans une CH (généralement en plexiglas) et en suit un cycle de 7 jours : 3 jours sous air sec, 3 jours sous air humide et lixiviation à l'eau déionisée (500 mL) le dernier jour. Il est à noter que les dimensions de la CH varient en fonction de la taille des particules de l'échantillon. Pour une taille de particules inférieure à 6,3 mm, le diamètre sera de 10,2 cm et la hauteur de 20,3 cm. Pour une taille de particules inférieure à 150 µm, le diamètre sera de 20,3 cm et la hauteur de 10,2 cm. Toutefois des modifications peuvent être apportées à cet essai. La quantité d'échantillon, le volume de solution de lixiviation et le nombre de cycles de lixiviation peuvent être modifiés (Tableau 1.3). Même si cette méthode présente certains avantages (facile à mettre en œuvre, nécessite peu d'échantillon, applicable sur une grande gamme d'échantillons, etc.), elle a tout de même ses limites. En effet, elle n'est pas adaptée pour des matériaux trop fins car une diffusion de l'oxygène peut devenir une limitation de la vitesse pour le processus d'oxydation, car seule une partie de la surface réactive est en contact avec l'humidité et peut être oxydée (Mills et al., 2011). Les données qu'elle produit peuvent s'éloigner des résultats qui seraient attendus dans des conditions environnementales réelles (Plante et al., 2014). Toutefois, certaines améliorations peuvent être réalisées. Dans Bouzahzah et al. (2012, 2015), les échantillons ont été maintenus à un degré de saturation compris entre 30 et 40%, intervalle dans lequel les résidus sont plus réactifs. Les résidus étaient laissés dans des conditions plus favorables pour l'oxydation des sulfures. En revanche, cette méthode nécessite l'intervention quotidienne d'un opérateur, augmentant ainsi le coût de l'opération.

### **5.2.2. Mini-cellule d'altération (MCA)**

La MCA, quant à elle, n'est pas une méthode normée. Sa facilité de mise en œuvre, son faible coût ainsi que les résultats qu'elle fournit, qui restent proche de ceux de la CH (Bouzahzah, 2013; Villeneuve, 2004; Villeneuve et al., 2009), font qu'elle devient aujourd'hui une technique de choix comme méthode de prédiction. La méthode la plus répandue est celle développée par Cruz et al. (2011). Elle consiste à effectuer une lixiviation bi-hebdomadaire sur une faible quantité d'échantillon (67 g). Un cycle correspond donc à 7 jours : 3 jours à l'air libre, lixiviation à l'eau (50 mL) puis 4 jours à l'air libre et de nouveau lixiviation à l'eau (50 mL). Cette technique peut être appliquée à une large gamme de déchets miniers et constitués de granulométries différentes (Tableau 1.3). Certains auteurs ont adapté la méthode à leurs besoins en utilisant des solutions de lixiviation contenant un agent chélateur (Plante et al., 2015). Cette technique, tout comme

la CH, s'éloigne tout de même des résultats attendus dans l'environnement (Plante et al., 2014). En effet, ces tests restent agressifs et le ratio solide/liquide est relativement élevé, ce qui peut avoir comme effet d'exagérer la dissolution des minéraux neutralisants par rapport au taux d'oxydation des sulfures (Plante et al., 2014). Dans une autre étude, Ethier et al. (2012) simulaient des conditions environnementales du site minier en évaluant l'impact des basses températures et du gel-dégel sur le comportement de stériles miniers.

### 5.2.3. Colonne de lixiviation (CL)

Les CL sont souvent utilisées dans la littérature (Benzaazoua et al., 2004; Boulanger-Martel et al., 2015, 2016; Embile et al., 2018; Khoeurn et al., 2018; Plante et al., 2014; Roy et al., 2020; Villafane et al., 2012; Wang et al., 2019) et représentent mieux les conditions réelles environnementales que les deux essais développés précédemment (Plante et al., 2014). Comme pour la MCA ou la CH, les échantillons sont soumis à des cycles de lixiviation successifs. Toutefois, aucune norme n'est définie. Ce fait peut être tout de même un avantage et peut permettre de travailler sur une plus grande gamme d'échantillons, ainsi que de simuler une large variété de conditions expérimentales (ex. quantité d'eau additionnée en fonction de la pluviométrie du lieu de l'étude) ou des conditions de restauration (ex. ennoiment, recouvrement du matériel) (Tableau 1.3). Par exemple, Boulanger-Martel et al. (2016) ont évalué l'influence des cycles de gel-dégel sur la performance de couvertures à barrières capillaires pour contrôler la migration de l'oxygène. Les colonnes peuvent être instrumentées de sondes de teneurs en eau ou de température et des mesures de consommation d'oxygène peuvent être réalisées. Il faut tout de même noter que le temps de l'essai est relativement long et peut varier de quelques semaines jusqu'à un an, voire deux ans, dépendamment de l'étude (Tableau 1.3). De plus, le coût et la complexité de cette manipulation ont fait que de nouvelles méthodes, comme la MCA, ont commencé à voir le jour.

### 5.2.4. Cellule terrain (CT)

Le dernier test cinétique présenté ici est le test sur le terrain. Les CT sont construites sur le site étudié et les rejets miniers sont donc soumis aux conditions climatiques du site. Les cellules terrains sont positionnées au-dessus d'un socle étanche muni d'un drain permettant de récupérer les eaux de drainage. Les CT peuvent aussi être instrumentées. Comme pour les colonnes de lixiviation, ces essais peuvent permettre de simuler des conditions de restauration comme l'utilisation de barrières isolantes afin de contrôler l'oxydation des sulfures et donc réduire les risques de génération de DMA (Demers et al., 2017; Boulanger-Martel et al., 2021). Cet essai est souvent utilisé afin de confirmer ou non les résultats obtenus lors de tests cinétiques en laboratoire (Bouzahzah et al., 2012; Plante et al., 2014; Smith et al., 2013). Plante (2010) a notamment mis en avant que les taux de libération normalisés en volume varient jusqu'à quatre ordres de grandeur entre le laboratoire et les échelles de terrain. Cette technique nécessite tout de même une grande quantité de matériel

et la taille des cellules est grande comparé aux études en laboratoire. De plus, certains sites peuvent être aussi difficiles d'accès, ne permettant donc pas d'appliquer ce type de test.

Au vu des essais présentés ci-dessus, les CH et les MCA permettent de prédire la génération du DMA de façon efficace sur le long terme. Ces essais permettent aussi de travailler sur de faibles quantités de matériaux, ce qui peut être un atout lorsque la quantité d'échantillons est limitée. En revanche, les CL et plus particulièrement les CT sont des méthodes efficaces pour prédire de façon précise la qualité des eaux de drainage car plus proches des conditions environnementales réelles. La qualité du drainage est capitale dans la prédiction d'un DNC et ces deux méthodes sont donc à privilégier. Enfin, la simulation de scénarios de restauration est possible avec ces deux méthodes.

Même si les essais cinétiques représentent davantage les conditions environnementales que les essais statiques, des limites persistent tout de même pour ces tests. Toutefois, les différents types d'essais ainsi qu'une caractérisation complète du matériau donnent tout de même de bons outils pour prédire le comportement de rejets miniers et donc de développer des méthodes afin de stabiliser les contaminants et de traiter le drainage minier.



## **2. HYPOTHÈSES, OBJECTIFS ET ORIGINALITÉ DE L'ÉTUDE**

---

L'impact environnemental des rejets provenant de l'exploitation des ETR peut être d'une importance majeure. Une bonne compréhension du comportement de ce type de rejet dans son contexte environnemental est alors nécessaire. Dans le cas d'un climat subarctique, la température, les cycles de gel-dégel et la salinité (sels de déglacage) sont des paramètres clés pouvant influencer la mobilité des éléments potentiellement contaminants présents dans les résidus miniers. En revanche, l'effet de ces derniers sur les résidus miniers d'ETR n'est pas connu à ce jour. Afin de répondre à cette problématique et au vu des données bibliographiques précédemment présentées, différentes hypothèses peuvent être formulées :

- Les résidus proviennent d'une roche de type carbonatite et sont donc majoritairement constitués de minéraux carbonatés. Le fort pouvoir neutralisant de ces minéraux pourrait donc limiter le potentiel de génération de DMA. Cependant, la génération d'un DNC est à envisager;
- L'effet des basses températures pourrait augmenter la réactivité des carbonates mais inversement diminuer la réactivité des autres minéraux présents dans les rejets, et par conséquent influencer différemment la mobilité des éléments potentiellement problématiques présents dans les résidus;
- Le gel pourrait limiter voire arrêter temporairement les réactions physico-chimiques au sein des résidus, limitant ainsi la mobilité des éléments présents dans les résidus;
- La salinité et la nature des sels dissous présents dans les eaux pourraient, en contact avec ce type de résidus, augmenter la lixiviation des éléments présents dans ces derniers.

L'objectif général de cette étude est d'évaluer le comportement géochimique des résidus de flottation issus de la préconcentration des minéraux de terres rares en contexte nordique. Les objectifs spécifiques du projet sont les suivants :

- Évaluer le potentiel de lixiviation des contaminants à partir des résidus de flottation issus de la préconcentration des minéraux de terres rares;
- Déterminer l'influence des basses températures, des cycles de gel-dégel et de la salinité sur le comportement des résidus et donc sur le relargage de contaminants potentiels.

Dans un premier temps, une caractérisation physico-chimique et minéralogique des résidus a été réalisée. Un essai statique a été conduit afin d'évaluer le potentiel de génération d'acide des résidus. Un test TCLP et à l'eau régale ont été aussi effectués. Les résultats de ces essais ont été comparés avec les normes environnementales et permettront ainsi d'estimer le risque associé à ces résidus (selon la classification de la Directive 019) et quels éléments seront considérés comme contaminants. Par la suite, afin d'évaluer

l'impact de la température, du gel-dégel et de la salinité sur le comportement des résidus, les essais cinétiques suivants ont été opérés :

- Essais en mini-cellule d'altération à 3 et 19°C;
- Essais en colonne sous deux conditions, une colonne à 4°C et une colonne soumise à des cycles de gel/gel (4 et -18°C);
- Essais en colonne sous trois conditions, chaque colonne étant exposée à une solution de lixiviation différente : eau déionisée, une solution de 25 g/L de NaCl et une solution de 25 g/L de CaCl<sub>2</sub>.

Les concentrations des lixiviats générés lors des essais cinétiques ont été comparées aux CQES. À la suite des essais cinétiques, la caractérisation des résidus post-démantèlement a été étudiée. Enfin, une modélisation PHREEQC a permis de simuler la lixiviation des minéraux présents dans les résidus en contact avec de l'eau déionisée, une solution de 25 g/L de NaCl et une solution de 25 g/L de CaCl<sub>2</sub>. Les résultats de cette modélisation ont permis ainsi de mieux comprendre le comportement des résidus et de faire le lien avec les résultats des essais en colonnes.

Comme il a été montré dans cette synthèse, les écosystèmes d'un milieu nordique sont fragils et comprendre le comportement de rejets miniers situés dans ce contexte est primordial. Le gel et les basses températures sont des paramètres pouvant influencer la réactivité des résidus miniers. Les études de la littérature portant sur l'influence de ces paramètres se concentrent toutefois sur des rejets miniers générateurs d'acide, contenant des minéraux sulfurés. Ainsi, il semble pertinent d'évaluer l'impact de ces deux variables sur des résidus d'ETR constitués en majorité de carbonates, susceptibles d'être non générateurs d'acide. Par ailleurs, la salinité tend à augmenter le risque écologique de certains contaminants présents dans des sols ou sédiments. Aucune étude ne traite à ce jour de l'impact de cette variable sur le comportement des résidus d'ETR. Ainsi, au vu de ces lacunes et des problématiques environnementales pouvant être engendrées par la présence de sels, la prise en compte de ce paramètre semble être justifiée. Enfin, les données générées aideront la compagnie minière dans l'établissement d'un plan de gestion de ces rejets.

En plus de ce travail, une revue de littérature sur le potentiel de récupération des ETR à partir de résidus miniers et industriels a été rédigée et publiée, et sera présentée dans le présent document (Chapitre 7).



### 3. MÉTHODOLOGIE

#### 1. Présentation du site à l'étude

Le dépôt Ashram, qui contient des réserves intéressantes d'ETR et de fluorspar [CaF<sub>2</sub>], a été découvert en 2009 par Commerce Resources Corp. Il contient environ 1,9% d'OTR. Ce dépôt est localisé sur la propriété Eldor, située à environ 130 km au sud de Kuujuaq dans la province de Québec au Canada (Figure 3.1).



Figure 3.1. Localisation du dépôt Ashram (Inspirée de NRCan, 2020a)

Plusieurs types différents de minéralisation, liés au complexe intrusif de carbonatite, sont présents sur la propriété Eldor. Les principaux produits d'intérêt sont les ETR et le fluor (sous forme de fluorite, aussi appelé fluorspar), tels que découverts dans la zone Ashram. La minéralisation d'ETR du dépôt Ashram est principalement hébergée par de la monazite et des fluorocarbonates de terres rares (e.g., bastnaésite, parisite et dans une moindre mesure, xénotime). Le dépôt Ashram, situé au nord du Québec, est gouverné par un climat subarctique. Ce type de climat se traduit par des précipitations de pluie (42 cm/an) et de neige

(173 cm/an), des périodes de gel-dégel (période de gel, octobre à juin) et des basses températures (-25°C, février; +11°C, juillet) durant l'année (Gagnon et al., 2015). À la suite d'essais pilotes visant à préconcentrer les minéraux porteurs d'ETR, des résidus de flottation ont été générés.

## **2. Caractérisation physico-chimique et minéralogique**

### **2.1. Fusion alcaline**

La méthode de fusion alcaline, développée par le CEAEQ, consiste à mettre 0,10 g d'échantillon en contact avec 1,00 g de métaborate de lithium (CEAEQ, 2014a). Le métaborate de lithium servant ainsi de fondant. Ce mélange est ensuite versé dans des creusets en platine et chauffé jusqu'à ce qu'il soit complètement fondu. La masse fondue obtenue est ensuite transférée dans une solution de HNO<sub>3</sub> à 10% et de HCl à 0,5%. Une étape de perte au feu est parfois nécessaire avant d'effectuer la fusion alcaline. La perte au feu permet de retirer le soufre des résidus afin de limiter l'endommagement des creusets en platine utilisés lors de la fusion alcaline. Une fois la perte au feu réalisée, l'échantillon est laissé à refroidir. Étant donné que le matériau est toujours fin et friable, aucun broyage n'a pas été nécessaire avant l'étape de fusion alcaline. Par ailleurs, trois échantillons certifiés (SY-4, WPR1-A, QL0-1a, SGR-1b) ainsi que trois blancs de fusion (seulement métaborate de lithium) ont aussi subi une fusion alcaline afin de vérifier la justesse des résultats. Par la suite, une analyse des échantillons par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES; Agilent Radial 725) fournit les teneurs en éléments totaux présents dans les résidus.

### **2.2. Distribution granulométrique et composition minéralogique**

La taille des particules d'un matériel est un facteur clé qui influence sa surface spécifique et sa réactivité. La distribution granulométrique des résidus de flottation a été déterminée à l'aide d'un granulomètre laser (Partica LA-950, Horiba).

La diffraction des rayons X (DRX) a pour but de mesurer la distance interréticulaire de substances cristallines. Cette distance est propre pour chaque substance cristalline, ainsi la DRX permet de mettre en avant quelles espèces cristallines et minérales prédominent dans un échantillon donné. Afin de compléter ces résultats, une analyse de la composition minéralogique modale (proportion massique) a aussi été réalisée. Cette analyse a été effectuée par Activation Laboratory Ltd. (Actlabs) à l'aide d'un appareil FEI MLA 650F. Une partie représentative de chaque échantillon a été divisée à l'aide d'un micro-séparateur (micro Riffle Splitter). Deux grammes de l'échantillon ont été incorporés dans une résine époxy pour préparer des sections rondes et polies. Les échantillons ont été reçus préparés et aucune autre préparation n'a été effectuée chez Actlabs. L'analyse minéralogique a été effectuée par FEI MLA 650F pour la minéralogie modale et les données sur les particules. Un canon à émission de champ a été utilisé à une

tension d'accélération de 25 kV et une taille de sonde de 6, avec une distance de travail de 13 mm. La bibliothèque de référence des minéraux a été personnalisée pour ce projet.

### **3. Évaluation des risques environnementaux des résidus**

#### **3.1. Méthode de digestion à l'eau régale**

Dans un scénario potentiel d'exploitation minière future, les résidus de flottation seront entreposés sur le site de la mine, une évaluation des risques éventuels liés à leur gestion à long-terme est donc nécessaire. Les critères environnementaux pour les métaux/métalloïdes dans les déchets et les sols dans la province de Québec correspondent aux contenus disponibles dans l'environnement et sont décrits dans [Beaulieu \(2019\)](#). Les critères génériques pour les sols sont exprimés en teneurs extractibles totales (mg/kg de matière sèche) ([Beaulieu, 2019](#)). La méthode de digestion utilisée pour obtenir ces critères est la méthode MA.200-Met.1.2 ([CEAEQ, 2014a](#)), soit la méthode de digestion à l'eau régale. Afin de comparer les teneurs des résidus aux critères génériques pour les sols, il est nécessaire d'appliquer la même méthode. Pour ce faire, 0,50 g d'échantillon, préalablement chauffé à 105°C, sont mis en contact avec 2 mL de HNO<sub>3</sub> 50% (v/v) et 5 mL de HCl 20% (v/v) dans un bécher. Le mélange est ensuite couvert et chauffé pendant 30 min. Le mélange refroidi est filtré dans une fiole jaugée de 50 mL. Après avoir rincé le bécher et le filtre, la solution est complétée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déionisée. Les teneurs en métaux/métalloïdes sont ensuite déterminées par ICP-AES (marque Varian, modèle Vista Pro Axial) et ICP-MS (marque Thermo Scientific, modèle XSERIES 2).

#### **3.2. Test TCLP**

Le test TCLP dérivé du protocole EPA 1311 : TCLP-Toxicity Characteristic Leaching Procedure se déroule en plusieurs étapes ([CEAEQ, 2012](#)). La première étape consiste en un pré-test afin de déterminer la solution à appliquer pour l'extraction. Soit, 5 g de résidus non séchés ont été pesés et mis en contact avec 96,5 mL d'eau. Le mélange a ensuite été agité pendant 5 min. Par la suite, 3,5 mL de solution d'acide nitrique 1 N ont été ajoutés. Le bécher a ensuite été recouvert d'un verre de montre et chauffé pendant 10 min sous agitation à 50 °C. Une fois le mélange refroidi, le pH a été mesuré. Si le pH est inférieur à 5,0 alors la solution de lixiviation utilisée sera une solution d'acide acétique glacial (pH = 4,93) tandis que si le pH est supérieur ou égale à 5, alors la solution de lixiviation était une solution d'acide acétique (pH = 2,88). La deuxième étape consiste à mettre dans une bouteille en plastique de 150 mL, 5 g d'échantillon et d'ajouter 100 mL de solution de lixiviation. La bouteille est ensuite placée sur une roue d'agitation et agitée pendant  $18 \pm 2$  h à une vitesse de  $30 \pm 2$  tr/min. L'expérience a été réalisée en triplicata et un blanc, contenant seulement la solution de lixiviation, a aussi été soumis au même cycle d'agitation. Les solutions étaient

alors filtrées avec un papier filtre de 0,45 µm de porosité. Les concentrations totales des éléments dans les lixiviats ont été déterminées par ICP-AES (marque Varian, modèle Vista Pro Axial) et ICP-MS (marque Thermo Scientific, modèle XSERIES 2).

### 3.3. Test statique

La méthode utilisée ici est celle développée par [Sobek et al. \(1978\)](#). Le PA a été déterminé selon l'équation suivante :

$$PA = 31,25\% \times S_{total}$$

La teneur en soufre total a été déterminée à l'aide d'un analyseur élémentaire CHNS (Truspec Micro).

Afin de déterminer le potentiel de neutralisation (PN) des résidus, un test préliminaire de Fizz a été réalisé. Dans la présente étude, 80 mL d'une solution de HCl à 0,5 N ont été ajoutés à 0,2 g d'échantillon. Ensuite, les minéraux neutralisants présents dans l'échantillon ont été titrés avec du NaOH et du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'équation suivante a ensuite été utilisée pour calculer le PN ([Sobek et al., 1978](#) test modifié par [Jambor et al., 2003](#); [Skousen et al., 1997](#); [Stewart et al., 2003](#)) :

$$PN = \frac{50a[x - y(b/a)]}{c}$$

*Où 50 est un facteur de conversion ; a et b sont les normalités (N) des solutions HCl et NaOH utilisées, respectivement ; x et y sont les volumes (mL) des solutions HCl et NaOH, respectivement ; c est la masse (g) de l'échantillon.*

## 4. Évaluation du comportement des résidus au cours du temps dans un contexte nordique

### 4.1. Tests cinétiques

Au vu de l'étude bibliographique présentée précédemment, les essais en mini-cellule d'altération et en colonne de lixiviation ont été choisis. En effet, l'essai en MCA est un essai non normé, permettant d'ajuster les conditions (température, solution de lixiviation) au besoin de l'étude. De plus, ces essais permettent de donner de bonnes indications sur la production d'un DMA. Toutefois, les essais en MCA restent agressifs

et moins représentatifs des conditions réelles. Les essais en colonnes permettent de pallier ce problème et donc de donner une bonne estimation de la qualité du drainage produit sur le site.

#### 4.1.1. Mini-cellule d'altération (MCA)

Dans notre étude, la méthode développée par Cruz et al. (2011) a été utilisée. Soit 67 g de résidus ont été placés dans un entonnoir Büchner, placé lui-même sur un erlenmeyer à vide. L'entonnoir étant équipé d'un filtre (0,45  $\mu\text{m}$ ). La Figure 3.2 présente un schéma des MCA. Un cycle de 7 jours est alors effectué : 3 jours à l'air libre, lixiviation à l'eau, puis 4 jours à l'air libre et de nouveau lixiviation à l'eau. L'essai a été réalisé sur une durée de 13 semaines. Trois MCA ont été placés à 3°C et 3 MCA ont été laissés à 19°C (température ambiante de la pièce). Une MCA sans résidus, un blanc, a été maintenu à 19°C.

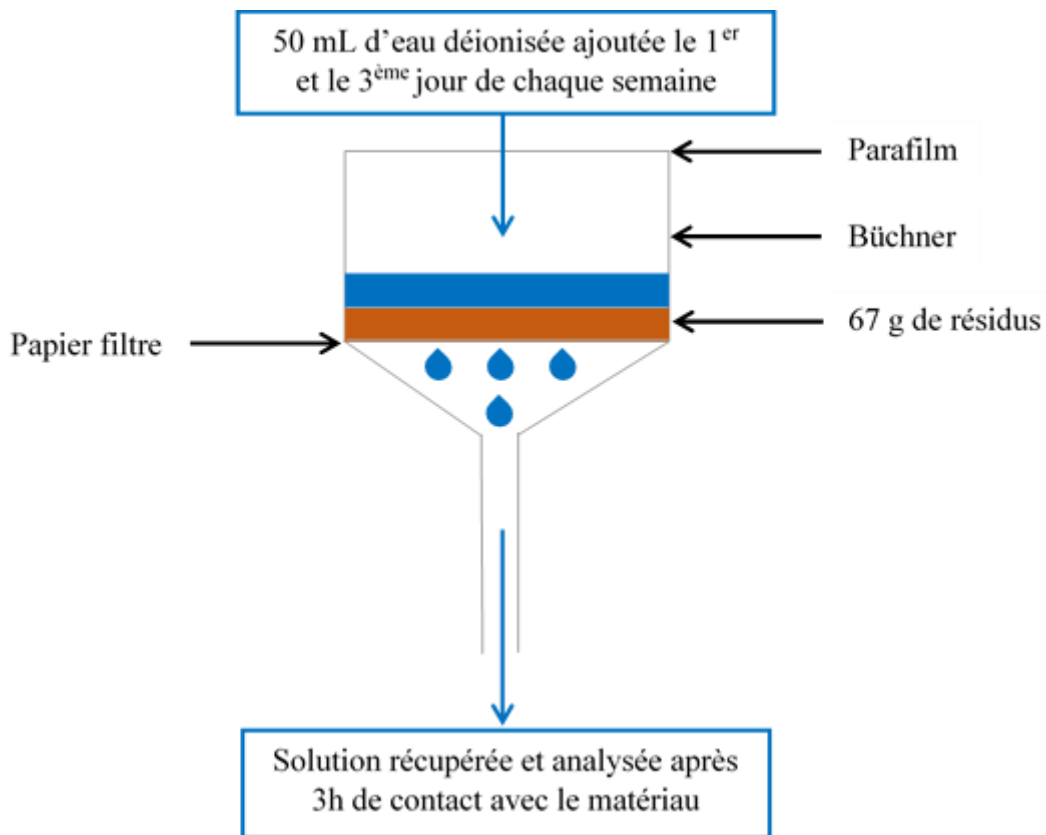


Figure 3.2. Assemblage schématique des mini-cellules d'altération

#### 4.1.2. Colonne de lixiviation (CL)

Deux essais de colonnes de lixiviation ont été réalisés afin de voir l'impact du gel/dégel et de la salinité sur le comportement des résidus. Les colonnes utilisées mesurent 40 cm de hauteur et 10,2 cm de diamètre interne. À la base de chaque colonne, une céramique frittée, servant de filtre était positionnée sur un socle

perforé. La [Figure 3.3](#) présente un schéma des colonnes. Le détail des deux essais en CL est décrit au [Tableau 3.1](#). Chaque cycle correspond à 28 jours. Un rinçage avec 1,4 L de solution de lixiviation a été effectué le premier jour et le lixiviat a été récupéré le 28<sup>ème</sup> jour. La quantité de solution de lixiviation correspond à la quantité de précipitation annuelle sur le site minier. En considérant qu'un cycle correspond à une année, la durée du gel (8 mois) et du dégel (4 mois) observée sur le site minier a été rapportée à 28 jours, soit 18 jours de gel et 10 jours de dégel. Par ailleurs, selon la classification faite par [Kharaka et Hanor \(2003\)](#), une eau est considérée comme fraîche pour une concentration de sels inférieure à 1 g/L; saumâtre pour une concentration en sels comprise entre 1 et 10 g/L et comme saline pour une concentration en sel comprise entre 10 et 35 g/L. Comme il a été mentionné précédemment, les eaux de traitement dans les circuits de flottation sont fortement salées (25 à 45 g/L de composants solubles dont 75% est du NaCl) ([Bakalarz et al., 2017](#)). Considérant cela, il a été décidé de choisir deux solutions salines à des concentrations de 25 g/L en NaCl et CaCl<sub>2</sub>.

L'essai en CL a duré 1 an dans tous les cas, soit 12 cycles. Une fois les essais en colonnes terminés, les colonnes ont été démantelées et une analyse de la taille des grains, de la teneur totale des éléments ainsi qu'une caractérisation minéralogique ont été effectuées sur les résidus. Les méthodes utilisées sont les mêmes que celles présentées précédemment.

En considérant que dans la littérature ce type d'essais n'est pas répliqué ([Boulangier-Martel et al., 2015, 2016](#); [Embile Jr et al., 2018](#); [Wang et al., 2019](#)), ainsi que l'article de [Demers et al. \(2011\)](#) qui statue sur la reproductibilité des essais en colonnes pour prédire le comportement des résidus miniers considérant les volumes importants de rejets utilisés et les faibles variations observées entre les duplicatas, la décision de faire une seule colonne pour chaque expérience et de réaliser l'essai sur un an nous semble consistante.

Pour chacun de ces essais cinétiques, une analyse élémentaire par chromatographie ionique (IC), ICP-AES et ICP-MS a été effectuée sur les lixiviats en sortie des essais. De plus, le volume, le pH et la conductivité électrique des lixiviats ont été évalués. La chromatographie ionique (IC ; Thermo Scientific Integron) a été utilisée pour déterminer la concentration en anions dans les lixiviats. La concentration des éléments mineurs et en traces, tels que les ETR, a été déterminée par ICP-MS (Thermo Scientific XSERIES 2 ICP-MS) après avoir acidifiée les échantillons à 2% d'acide nitrique de qualité Optima™, tandis que l'ICP-AES (Varian ICP-AES Vista Pro Axial) a été utilisée pour déterminer la concentration des éléments majeurs après acidification avec 5% d'acide nitrique de qualité TraceMetal™. Au cours des analyses ICP-AES et ICP-MS effectuées sur les lixiviats dans nos laboratoires, des mesures de contrôle de la qualité (par exemple, des blancs, des triplicatas, des contrôles certifiés, des échantillons enrichis (ajouts dosés) et des standards internes) ont été utilisées pour assurer l'exactitude et la précision analytique des résultats ICP-AES et ICP-MS. En effet, tous les 10 échantillons, un blanc et des contrôles certifiés (900-Q30-101, 900-Q30-101, C00-

061-414, C00-061-401) ont été analysés pour vérifier la qualité de la courbe d'étalonnage et identifier toute dérive instrumentale. Les échantillons enrichis (ajouts dosés) ont été analysés pour quantifier les effets de matrice et calculer le pourcentage de récupération de l'élément d'intérêt. Le taux de récupération des éléments enrichis était >90%. Des standards internes ont également été utilisés pour quantifier les effets de matrice et le taux d'introduction des échantillons. De plus, à la fin de chaque série d'analyses, 10 échantillons de blanc ont été analysés afin de déterminer les limites de détection et de quantification de l'analyse. Les valeurs à blanc ont été soustraites des valeurs des échantillons et la moyenne des valeurs triples a été calculée lorsqu'elle était supérieure aux limites de détection et de quantification instrumentales.

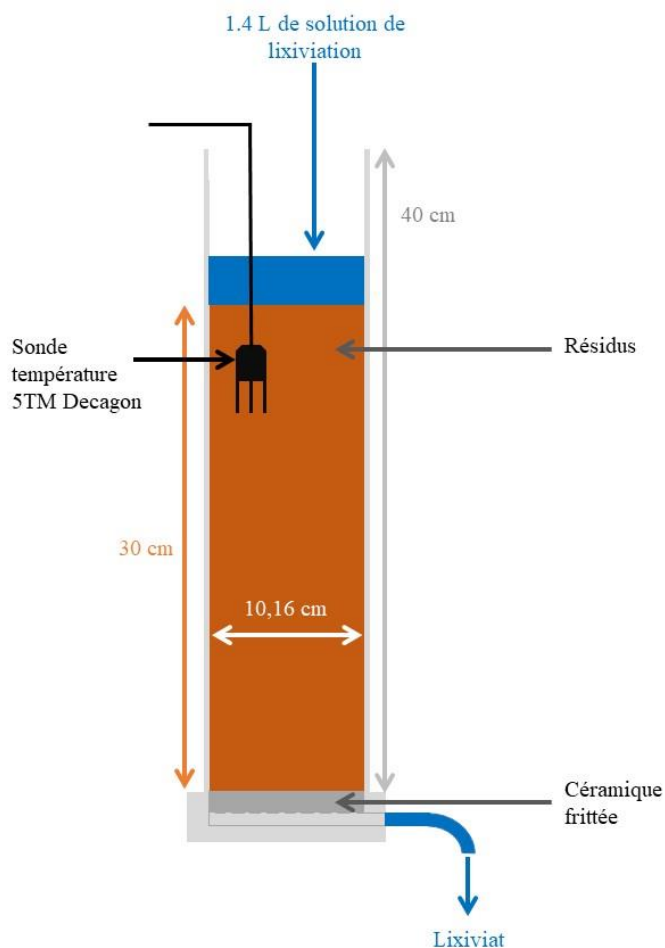


Figure 3.3. Assemblage schématique des colonnes de lixiviation

**Tableau 3.1. Conditions expérimentales des essais en colonne de lixiviation**

	<b>Masse échantillon (kg)</b>	<b>Conditions</b>	<b>Solution de lixiviation</b>	<b>Sonde de température</b>
<b><i>Essai 1</i></b>				
C <sub>W</sub>	3,66	Colonne à 4°C pendant tout le cycle	Eau déionisée	Oui
C <sub>FT</sub>	3,68	10 jours à -18°C et 18 jours à 4°C	Eau déionisée	Oui
<b><i>Essai 2</i></b>				
C <sub>W</sub>	3,66	Colonne à 4°C pendant tout le cycle	Eau déionisée	Oui
C <sub>S1</sub>	3,54	Colonne à 4°C pendant tout le cycle	25 g/L de NaCl	Non
C <sub>S2</sub>	3,56	Colonne à 4°C pendant tout le cycle	25 g/L de CaCl <sub>2</sub>	Non

Les résultats ICP-AES, ICP-MS ou de CI lors des essais cinétiques ont été présentés comme suit : concentrations (ng/L ou µg/L ou mg/L) en fonction du temps (jour) ou concentrations cumulées (%) en fonction du temps (jour). La concentration cumulée correspond à la concentration en mg/kg cumulée le jour j, multipliée par 100 et divisée par la teneur totale initiale des résidus pour cet élément.

#### **4.2. Modélisation PHREEQC**

Des essais de modélisation à l'aide du logiciel PHREEQC ont été réalisés (Parkhurst et Appelo, 1999). La base de données lnl a été utilisée (Johnson et al., 1992). Cette base de données a été complétée en ajoutant les données thermodynamiques de l'ankérite [Ca(Fe<sup>2+</sup>,Mg,Mn)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Van Pham et al., 2012). De plus, les données thermodynamiques de la dolomite-Fe [Ca(Fe<sup>2+</sup>,Mg)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] n'étant pas répertoriées, nous avons pris la décision de la remplacer par l'ankérite. Le logiciel a permis de calculer la spéciation chimique des éléments et d'évaluer l'indice de saturation (IS) des phases minérales présentes. L'utilisation de PHREEQC permet de mieux comprendre les phases minérales formées ou solubilisées lors des essais en colonne dans les différentes conditions testées (salinité de la solution de rinçage). Ces résultats ont ensuite été comparés aux résultats de la minéralogie après démantèlement. Le [Tableau 3.2](#) présente les conditions des essais de modélisation.



**Tableau 3.2. Paramètres appliqués pour la modélisation sous PHREEQC**

	<b>C<sub>w</sub></b>	<b>C<sub>s1</sub></b>	<b>C<sub>s2</sub></b>
<b>Solution</b>			
Température (°C)	4	4	4
pH	5,93	6,28	9,28
pe	4	4	4
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1	1	1
Eau (kg)	1	1	1
Na (mol/L)	0	0,43	0
Ca (mol/L)	0	0	0,23
Cl <sup>-</sup> (mol/L)	0	0,43	0,45
<b>Quantité (moles)</b>			
Ankerite	8,08	8,08	8,08
Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	0,0067	0,0067	0,0067
Barite	0,001	0,001	0,001
Calcite	0,0219	0,0219	0,0219
Dolomite	0,339	0,339	0,339
Fluorite	0,0692	0,0692	0,0692
Galène	0,001	0,001	0,001
K-Feldspar	0,001	0,001	0,001
Magnésite	1,15	1,15	1,15
Phlogopite	0,0393	0,0393	0,0393
Pyrite	0,0131	0,0131	0,0131
Quartz	0,0079	0,0079	0,0079
Siderite	0,0499	0,0499	0,0499
Sphalerite	0,0101	0,0101	0,0101

La [Figure 3.4](#) détaille la démarche méthodologique des essais sur l'évaluation du comportement des résidus.

## Caractérisation des résidus initiaux

### Physicochimie et minéralogie

- Fusion alcaline → teneurs totales
- Granulométrie laser → taille des particules
- DRX → minéraux prédominants
- Composition minéralogique modale → proportion massique des minéraux

### Évaluation des risques

- Test TCLP → comparaison avec la Directive 019 et CQES
- Test eau régale → comparaison avec critères génériques pour les sols
- Test statique → détermination du PA et du PN

## Évaluation du comportement des résidus au cours du temps dans un contexte nordique

### Article 1-Impact des basses températures

- Essais en mini-cellule d'altération à 3 et 19 °C

### Article 2-Impact du gel-dégel

- Essais en colonne de lixiviation à 4°C et sous l'effet du gel/dégel (4 et -18 °C)

### Article 3-Impact de la salinité (sels de déglacement)

- Essais en colonne avec trois solutions de lixiviation (H<sub>2</sub>O, 25 g/L NaCl et 25 g/L CaCl<sub>2</sub>)
- Modélisation PHREEQC

## Caractérisation des résidus post-démantèlement

### Physicochimie et minéralogie

- Granulométrie laser → taille des particules
- Fusion alcaline → teneurs totales
- Composition minéralogique modale → proportion massique des minéraux

Figure 3.4 Étapes du déroulement des essais sur l'évaluation du comportement des résidus

## **PARTIE 2. ARTICLES SCIENTIFIQUES**



## **4. ASSESSMENT OF THE LEACHING POTENTIAL OF FLOTATION TAILINGS FROM RARE EARTH MINERAL EXTRACTION IN COLD CLIMATES**

---

**Sophie Costis<sup>a</sup>, Lucie Coudert<sup>b</sup>, Kristin K. Mueller<sup>a</sup>, Emmanuelle Cecchi<sup>b</sup>, Carmen Mihaela Neculita<sup>b</sup>, Jean-François Blais<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Centre Eau, Terre et Environnement (ETE), Institut national de la recherche scientifique (INRS), 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada

<sup>b</sup>Research Institute on Mines and Environment (RIME), Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), 445 boulevard de l'Université, Rouyn-Noranda, QC, Canada

Article publié par la revue Science of The Total Environment (Août 2020), <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139225>

### **Contribution des auteurs:**

Lors de ce travail Sophie Costis a effectué le travail de bibliographie, mis en place les protocoles expérimentaux utilisés, réalisé les expériences, traité et interprété les résultats ainsi que rédigé l'article. Lucie Coudert, Kristin K. Mueller, Emmanuelle Cecchi, Carmen Mihaela Neculita et Jean-François Blais ont assisté l'étudiante pour la décision du protocole expérimental, l'interprétation des résultats, l'écriture et lors des corrections avant et après révisions par les pairs.



## Résumé

L'utilisation croissante des éléments des terres rares (ETR) dans les technologies modernes et les écarts existants ou attendus entre l'offre et la demande ont conduit de nombreux pays, dont le Canada, à envisager l'exploitation de leurs propres sources primaires d'ETR. L'objectif de cette étude est une caractérisation approfondie des résidus de flottation générés lors de la préconcentration des ETR à partir d'un dépôt de type carbonatite dans le but de prédire leur comportement géochimique dans le temps. Ces résidus ont été caractérisés sur la base de leurs propriétés physico-chimiques et minéralogiques. Des mini-cellules d'altération ont également été utilisées pour évaluer l'impact de la température (3 et 19°C) sur le comportement géochimique des résidus exposés à un climat subarctique. Comme les résidus étaient principalement constitués de carbonates (97,40%) et avaient un potentiel de neutralisation très élevé (859 kg CaCO<sub>3</sub>/t) par rapport à leur potentiel d'acidité (3,94 kg CaCO<sub>3</sub>/t), aucun drainage minier acide (DMA) n'est à prévoir. Par rapport aux normes et directives environnementales régionales, les concentrations de Cd (0,20 µg/L), de Zn (17,00 µg/L), et de Pb (près de 4,00 µg/L) mesurées dans les lixiviats obtenus lors des essais cinétiques peuvent être considérées comme potentiellement problématiques. Enfin, les résultats des mini-cellules d'altération à 3°C indiquent que l'exposition à de basses températures peut augmenter les concentrations d'éléments lixiviés des résidus. Cette étude confirme que les basses températures et les phénomènes de gel-dégel, qui se produisent facilement dans un climat subarctique, peuvent avoir un impact sur le comportement géochimique des résidus issus de l'extraction des ETR provenant de dépôts de type carbonatite.

**Mots clés :** Éléments de terres rares; mini-cellules d'altération; résidus de flottation; drainage minier; potentiel de lixiviation.

## Abstract

Increasing use of rare earth elements (REEs) in modern technologies and existing or expected imbalances between demand and supply have led many countries, including Canada, to consider the exploitation of their own REEs primary sources. The objective of this study is a thorough characterization of the flotation tailings generated during the pre-concentration of REEs from a carbonatite type deposit with the aim of predicting their geochemical behaviour over time. These tailings were characterized based on physicochemical and mineralogical properties. Weathering cells were also used to assess the impact of temperature (3 and 19 °C) on the geochemical behaviour of the tailings exposed to a sub-arctic climate. Because the tailings consisted mainly of carbonates (97.40 %) and had very high neutralization potential (859 kg CaCO<sub>3</sub>/t) relative to their acidity potential (3.94 kg CaCO<sub>3</sub>/t), no acid mine drainage (AMD) is anticipated. Compared to regional environmental standards and guidelines, the concentrations of Cd (0.20 µg/l), Zn (17.00 µg/l), and Pb (close to 4.00 µg/l) in leachates obtained during kinetic testing may be considered as potentially problematic. Finally, the results of the weathering cells at 3 °C indicate that the exposure to low temperatures may increase the concentrations of elements leached from the tailings. This study confirms that low temperatures and freeze-thaw events, which occur readily in a sub-arctic climate, may impact the geochemical behaviour of tailings produced from the extraction of REEs from carbonatite type deposit.

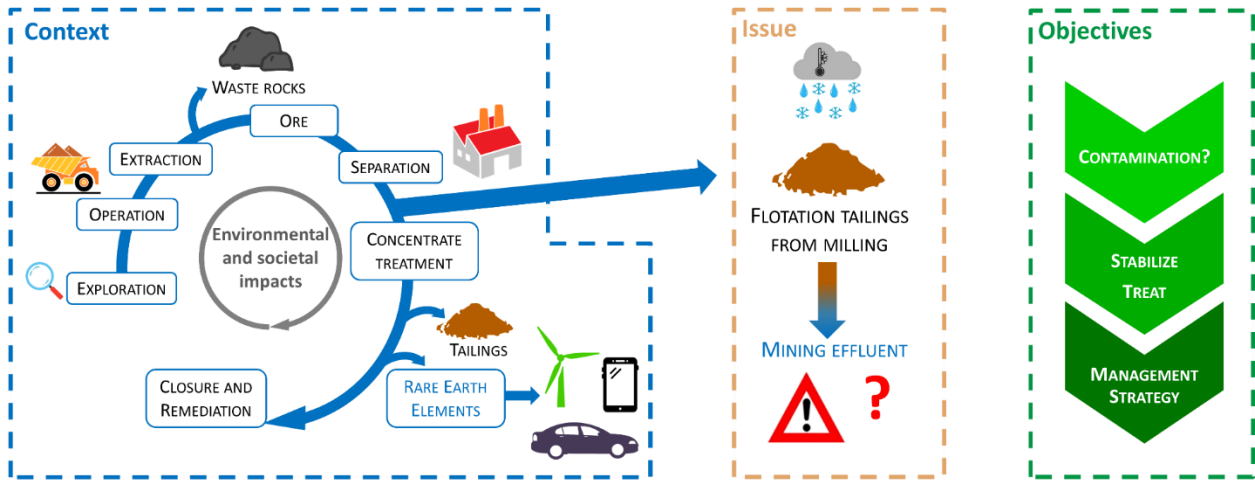
**Keywords:** Rare earth elements; weathering cells; flotation tailings; mine drainage; leaching potential

## Highlights:

- Geochemical behaviour of REE flotation tailings was evaluated in northern climate.
- Cd, Pb and Zn were identified as potentially leachable.
- Temperature impacts the leaching kinetics of Ba, Sr, Ca, F<sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup> from tailings.
- Freezing event increases leaching concentrations (Ba, Ca, Sr, Na, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).



# Graphical abstract



## 1. Introduction

Lanthanides are a group of chemically similar metals (La-Lu), which, together with yttrium (Y) and scandium (Sc), form the group of rare earth elements (REEs). Their unique properties make them a material of choice for various applications and their demands have increased in the recent years (Lefebvre, 2019). Indeed, REEs are essential in the design of emerging technologies such as wind turbines, hybrid cars and mobile phone speakers (EuRare, 2017). Since the mid-1990s, China has held a virtual monopoly on all aspects of the REEs supply chain, providing 71% of the world's supply in 2018 (Shen et al., 2020). In 2010, China reduced its export quota for various REEs products. This action has resulted in a significant increase in the price of REEs (Shen et al., 2020). Growing demand, rising REEs prices and a desire to emancipate gradually from China has encouraged many countries, including Canada, to strategically consider the exploitation of their own REE primary sources. Although no REE mines are currently operating in Canada, many projects are at an advanced stage of development, particularly in northern regions (e.g., Hodidas Lake, Saskatchewan, Thor Lake, Northwest Territories, Strange Lake, Labrador and Newfoundland) (Sappin et al., 2015). Environmental concerns related to the development of mineral resources in northern and sensitive environments have simultaneously been raised. Northern Quebec is characterized by a subarctic climate (extreme temperatures, heavy rain and snowfall, freeze-thaw period). It is therefore necessary to develop the appropriate and sustainable management of mine residues throughout the mine cycle. The contaminants subject to discharge limits that can be found in mine drainage and in the tailings generated from REEs exploitation are radioactive elements (e.g. Th, U, Ra), metals (e.g. Ba, Cu, Mn, Ni, Sr, Zn), trace organic (e.g. during pyrometallurgy processes), and significant turbidity of liquid discharges from treatment (Weber and Reisman, 2012). To date, the toxicity of REEs is increasingly documented (Cardon et al., 2019; Herrmann et al., 2016; Pagano et al., 2015), but no standards have yet been established to ensure the protection of the environment. It is therefore important to monitor these elements (Edahbi et al., 2019).

To evaluate the potential environmental impacts and to better define the risks associated with mining activities, initiators of mining projects in northern Quebec must refer to applicable laws and regulations and must obey to the requirements of Directive 019 on mining industry (MDDEFP, 2012). This directive outlines requirements for mine final effluent to be discharged in the environment and for the characterization and management of mine residues. Directive 019 provides the list of tests to be carried out in order to evaluate the risks associated with mining residues. Tailings can be classified low risk, leachable, acidic, containing cyanide, or contaminated with organic, radioactive, flammable or high risk. Directive 019 defines the management requirements according to the classification. It is therefore necessary to define the characteristics of the referred tailings to better identify potential contaminants and develop an adequate

management strategy for their disposal. The tests outlined by the Directive 019 can also be complimented by kinetic tests designed to evaluate the leaching potential of elements from the tailings over time and to determine the time required to deplete the acid-generating and acid-neutralizing minerals (Bouzahzah et al., 2014b). Among the most common kinetic tests are those carried out in humidity cells, weathering cells, columns or field cells (Bouzahzah et al., 2014b). Various parameters must be taken into account in all of these tests (e.g. pH, salinity, temperature, Eh). For example, the solubility of carbonates is higher at low temperatures, thus increasing the mobility of the elements present in the mineral (De Visscher and Vanderdeelen, 2012). On the other hand, sulfur-based minerals are more soluble at high temperatures. These parameters can influence the reaction of carbonate and sulfur-based minerals and, thus, impact the mobility of contaminants (Elberling et al., 2000; Elberling, 2005). Therefore, the prediction of water quality from REEs mine tailings in a northern context is of crucial importance.

The environmental impacts that result from the production of REEs is relatively well known in a temperate climate only. However, shortcomings persist in the understanding of the reactivity of REEs tailings in cold climates. In this context, the objective of this study is to assess the leaching potential of elements present in flotation tailings generated from REEs extraction and to predict potential environmental impact over time.

## **2. Materials and methods**

This study focuses on the leaching aspect of the tailings reactivity using static and kinetic tests, while physico-chemical and mineralogical characterizations were performed to better understand the geochemical behaviour of tailings observed. The static tests (e.g. determination of acidity and neutralization potentials, TCLP) were conducted to determine if the tailings are AMD-generating and/or considered as leachable for some elements. Kinetic tests were carried out at different temperatures (3 °C and 19 °C) to evaluate the influence of the temperature on the leaching potential of contaminants from the tailings.

### **2.1. Ashram deposit and sample collection**

The Eldor Property is located in northern Quebec, approximately 130 km south of the community of Kuujuaq and 85 km north of Adriana Resources Lac Otelnuq Iron Deposit. In 2009, an exploration program undertaken by Commerce Resources Corp., a junior mineral exploration company, led to the discovery of a significant REEs deposit known as the Ashram Deposit, which is central to the Eldor Property (Figure 4.1). Several different types of mineralization, related to the carbonatite intrusive complex, occur at the Eldor Property. The main commodities of interest include REEs and fluorine (in the form of fluorite)

as discovered at the Ashram Zone. The REEs mineralization at Ashram is hosted primarily by monazite, rare earth fluorocarbonates (bastnäsite, parisite, and to a lesser extent, xenotime).

A bulk sample of surface outcrop from the Ashram Deposit was processed through the flotation stage in 2015 at a pilot plant scale. The flotation stage of the Ashram flowsheet is planned to be completed at site and therefore these tailings management facility would also be at site. A total of 80 kg of tailings, collected from this pilot plant, was sampled and stored in four (20 kg each) high-density polyethylene (HDPE) containers. The composite sample was homogenized by introducing the contents of the four 20 kg containers into a 200 L drum which was mixed for 15 min in an end-over-end barrel tumbler. Several sub-samples of 100 g each were then collected in plastic bottles for physicochemical and mineralogical characterization. The remaining tailings were stored in the 20 kg HDPE containers.



Figure 4.1. Geographical location of the Ashram Deposit (Inspired by [NRCan, 2020a](#))

## **2.2. Physicochemical and mineralogical characterization of flotation tailings**

The particle size distribution of the flotation tailings was determined using a laser particle size analyser (Partica LA-950, Horiba). Chemical analysis was carried out at two laboratories to ensure the control quality of the results: i) at INRS-ETE, and ii) at Activation Laboratory Ltd. (Actlabs) in the Geometallurgy - MLA Department. At INRS-ETE, the total elemental content of the tailings was determined using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS; Thermo Scientific XSERIES 2) and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES; Agilent Radial 725). The tailings were pre-treated by loss on ignition (LOI) and alkaline fusion. LOI was performed to eliminate sulfur compounds from the tailings sample that could damage the platinum crucibles used during the alkaline fusion method, used to completely dissolve the tailings for ICP analyses. The alkaline fusion method consisted of mixing 0.10 g of the tailings sample with 1.00 g of lithium metaborate, which was then heated until the mixture was completely melted (CEAEQ, 2014a). The molten mixture was then transferred and dissolved into a solution of 10% nitric acid and 0.5% hydrochloric acid. Elemental chemical analyses for Ag, Cd, Cu, Ni, Pb, S and Zn determination were performed by Actlabs, after multi-acid digestion (HCl, HNO<sub>3</sub>, and HF), using Varian Vista 735 ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry).

Contents of major oxides and other elements were determined following an alkaline fusion. To do so, 0.2 g of sample were mixed with lithium metaborate and lithium tetraborate and introduced into an induction furnace. The molten melt was immediately poured into a solution of 5% HNO<sub>3</sub> and mixed continuously until complete dissolution. The samples were then analyzed for major oxides and selected trace elements (Ba, Be, Sc, Sr, V and Zr) on a combination simultaneous/sequential Thermo Jarrell-Ash ENVIRO II ICP or a Varian Vista 735 ICP-OES. For the other trace elements, the analysis was done with Perkin Elmer Sciex ELAN 9000 ICP-MS.

It should be noted that all content measurements carried out referred to total contents. However, metals contents used for environmental classification of waste and soil are environmental available content and are obtained by partial digestion with *aqua regia*.

Total carbon content (TC) was determined using CHNS elemental analyser (Truspec Micro). Modal composition was determined by Actlabs using a FEI MLA 650F. A representative portion of each sample was split using a micro Riffle Splitter and two grams of the sample were embedded in the epoxy resin to prepare round polished sections.

## **2.3. Determination of the potential of acid generation of flotation tailings**

As per Directive 019 classification, tailings are considered acidogenic if the total sulfur exceeds 0.3% and if the acid generation potential has been confirmed by static tests. In the present study, the static Sobek test

was used to determine whether the flotation tailings could generate acidity or not (Sobek et al., 1978). The acidity potential (AP) has been calculated based on the total sulfur content, assuming all the sulfur is present as sulfide species (Eq. (1)). Although a low proportion of sulfur might be present as sulfate minerals, this calculation provides a conservative, worst-case scenario estimate of the AP.

$$AP = 31.25\% * S_{total} \quad (1)$$

In the present study, it is expected that the content of sulfur present as sulfate minerals is lower than 0.01% (based on the mineralogical characterization) and the overestimation related to the use of the total sulfur content to calculate AP is deemed negligible.

To determine the neutralization potential (NP) of the tailings, a preliminary Fizz test was required. This test consists of evaluating the volume and concentration of HCl needed to digest the sample. In the present study, 80 mL of a 0.5 N HCl solution was added to 0.2 g of sample. Subsequently, the neutralizing minerals present in the sample were titrated using NaOH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> accelerates the oxidation and hydrolysis, thus releasing the acidity that will be considered during titration, resulting in a more accurate NP estimate (Sobek et al., 1978 test modified by Jambor et al., 2003; Skousen et al., 1997; Stewart et al., 2003). The following equation was then used to calculate the NP:

$$NP = \frac{50a [x-y (b/a)]}{c} \quad (2)$$

where 50 is a conversion factor; a and b are normalities (N) of the HCl and NaOH solutions used, respectively; x and y are the volumes (mL) of HCl and NaOH solutions, respectively; c is the mass (g) of the sample.

The acidity and neutralization potentials were compared to determine whether the tailings are acid-generating or not. As per Directive 019 classification, if the net neutralization capacity (NNP = NP-AP) is >20 kg CaCO<sub>3</sub>/t, the tailings are considered non-acid generating, whereas if the NNP is less than -20 kg CaCO<sub>3</sub>/t, the tailings are considered acid generating. In the uncertainty zone (from -20 to +20 kg CaCO<sub>3</sub>/t), the test cannot accurately predict whether the tailings are acid generating (Bouzahzah et al., 2014b; Ferguson and Morin, 1991).

As per Directive 019 classification, a mining residue is deemed acid generating if the NP to AP ratio (NPR = NP/AP) is lower than 3. According to MEND (2009), if NPR is lower than 1, the residue is acid-generating; if the ratio is higher than 2, the residue is non-acid-generating. On the other hand, if the ratio is between 1 and 2, it cannot predict whether the tailings are acid generating.

#### **2.4. Assessment of the mobility of inorganic species: Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)**

The TCLP, which is a static test derived from the EPA 1311 protocol, was used to identify the elements that could be released during the storage of the flotation tailings. This buffered leaching procedure (pH = 2.88) is commonly used to determine the availability of inorganic species in residue and to identify whether a material is considered to be leachable/dangerous or not (CEAEQ, 2012). The TCLP test mimics leaching conditions encountered in landfill sites. Acetic acid is used to simulate the presence of organic material present in the landfill leachate (Halim et al., 2004). The solid:liquid ratio used is 1:20. The contact between the leaching solution and the solid sample is  $18 \pm 2$  h. The total concentration of elements in the leachates from these tests were analyzed using an ICP-AES (Varian Vista Pro Axial) and an ICP-MS (Thermo Scientific XSERIES 2).

The TCLP test was conducted to determine if the tailings are classified as leachable or high risk. In the case of high-risk tailings, the results of the leachate analysis of the TCLP test must exceed the criteria presented in Appendix 2 of the Directive 019. As per Directive 019, a mining residue is deemed «leachable» if the concentrations of elements in the leachates exceed the Surface Water Quality Criteria (SWQC) for resurgence in surface water (Beaulieu, 2019). These quality criteria are defined on the basis of the results of laboratory tests to determine acute toxicity levels. For various metals (Cu, Ni, Pb, Zn, etc.) criteria vary according to the hardness of the receiving environment. In Ashram site area, the hardness of the receiving stream is 10 mg CaCO<sub>3</sub>/L.

However, if the element content (obtained by partial digestion) is lower than soil quality Criteria A of the Soil Protection and Contaminated Sites Rehabilitation Policy, the mining residue is deemed «non leachable» regardless of the concentrations in the leachate.

#### **2.5. Assessment of the behaviour of tailings over time: modified weathering cells**

Weathering tests are kinetic tests based on the method developed by Cruz et al. (2001) and modified by Villeneuve (2004). They involve wet-dry cycles and the results obtained are similar to those of humidity cells (ASTM, 2007; Bouzahzah et al., 2014a), which use a smaller amount of solid. In modified weathering tests, 67.0 g of sample were placed on a 1.8 µm porosity filter in a 10 cm inner diameter Büchner funnel made of ceramic. The filter paper was fixed in place with silicone grease to prevent particles from passing over the sides of the filter and creating preferential paths. The Büchner funnel was then placed on a 1 L vacuum Erlenmeyer, to recover the leachate (Figure 4.2), and covered with Parafilm perforated to limit contamination. The weathering cell tests were conducted at  $19.0 \pm 0.7$  °C and  $3.0 \pm 0.7$  °C to evaluate the influence of temperature on the leaching potential of the elements present in the flotation tailings. Seven

individual weathering cells were prepared, including triplicates and a blank kept at room temperature (about 19 °C), and triplicates stored in a cold room (about 3 °C). A volume of 50 mL of deionized water was added to the cells and left in contact with the tailings (67 g) for 3 h. A vacuum was then applied using a pump to recover the resulting leachate. This test was conducted on the 1st and 4th day of the week, for a total duration of 13 weeks, before reaching a steady-state. The leachate collected was analyzed for the following parameters: volume collected, temperature, pH, electrical conductivity (EC), and elemental composition. Approximately 50 mL of leachate was recovered and prepared for chemical analysis (see details in section 2.6). The mass of each weathering cell was also monitored to ensure that there was no loss of materials or contamination during storage. The concentrations of the elements leached were compared with the criteria for resurgence in surface water (Beaulieu, 2019), the Site Specific Water Quality Objectives (SSWQO) proposed by Avalon Rare Earth Metals Inc. (2012) for Nechalacho project and at results from the work by Edahbi et al., 2018a, 2018c, 2018d.

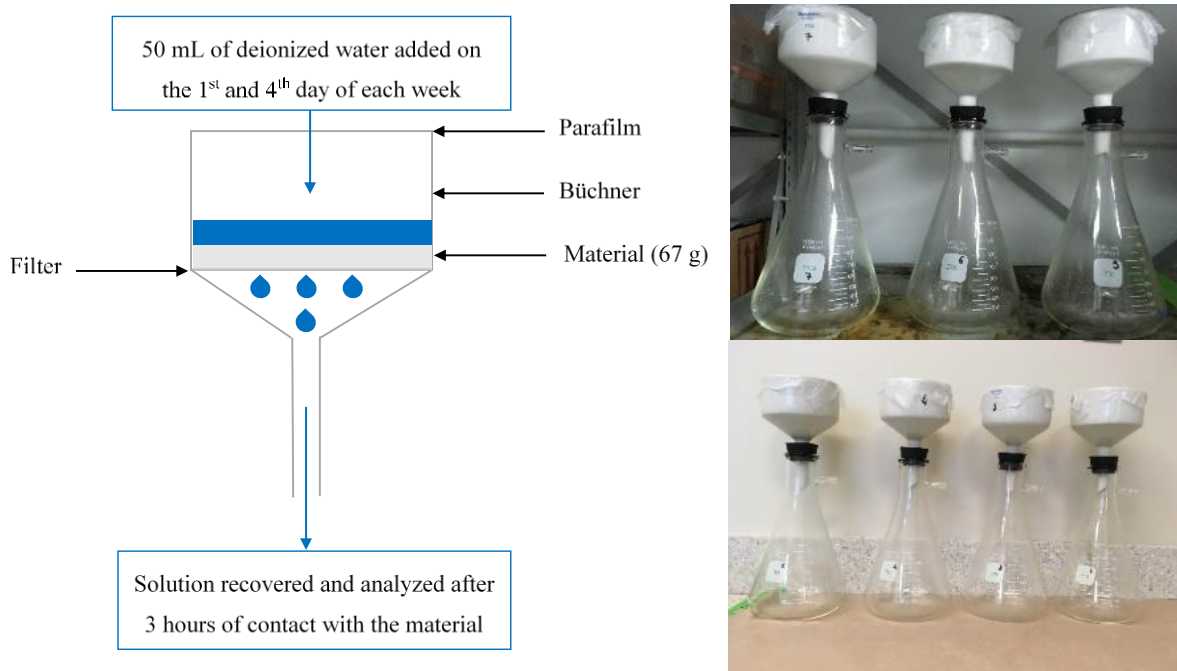


Figure 4.2. Schematic assembly of weathering cells

## 2.6. Analytical methods quality control

Ion chromatography (IC; Thermo Scientific Integriion) was used to determine the concentration of anions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) in the leachate. The concentration of minor and trace elements, such as REEs, was determined by ICP-MS (Thermo Scientific XSERIES 2 ICP-MS) after being acidified to 5% Optima™



grade nitric acid, whereas ICP-AES (Varian ICP-AES Vista Pro Axial) was used to determine the concentration of major elements following acidification with 5% TraceMetal™ grade nitric acid. During the ICP-AES and ICP-MS analyses carried out on the leachates in our laboratories, quality control measures (e.g. blank, triplicate, control, spiked samples and internal standards) were used to ensure the analytical accuracy and precision of the ICP-AES and ICP-MS results. Indeed, every 10 samples, a blank and certified controls (900-Q30-101, 900-Q30-101, C00-061-414, C00-061-401) were analyzed to verify the quality of the calibration curve and identify any instrumental drift. Spiked samples were analyzed to quantify matrix effects and calculate the percent recovery of the element of interest. The recovery of spiked elements were all >90%. Internal standards were also used to quantify matrix effects and sample introduction rate. Furthermore, at the end of each series of analysis, 10 blank samples were analyzed to determine the detection and quantification limits of the analysis. Blank values were subtracted from the sample values and the mean of triplicate values were calculated when superior to the instrumental detection and quantification limits.

With respect to the analysis of the chemical composition of flotation residues carried out by Actlabs laboratory, certified samples were used in order to ensure the analytical quality of the results, where the recovery rate was higher than 90%.

### **3. Results and discussion**

#### **3.1. Physicochemical and mineralogical characterization of REEs-flotation tailings**

The main results of the physicochemical and mineralogical characterization of the flotation tailings are presented in [Table 4.1](#), and [Table 4.2](#), respectively. Unfortunately the type of mineralogical analyses performed did not allow for a reconciliation with the chemistry analyses. Grain size analysis indicated a fine particle distribution, with a  $D_{90}$  (the particle size passing 90% on the cumulative grain size distribution curve) of 32.6  $\mu\text{m}$ . The particle size of a material is a key factor influencing its specific surface area and reactivity ([Beckingham et al., 2016](#)). Moreover, the cumulative curves of the triplicate samples overlap, indicating that the particle size distribution, and thus the flotation tailings, are homogeneous. Compared to the lithologies of materials tested by [Edahbi et al., 2018a, 2018c, 2018d](#) (from the carbonatite deposit of Montviel, Quebec, Canada), the grain size of the present tailings was finer ( $D_{90} = 32.6 \mu\text{m}$ ). In addition, the chemical composition (expressed as oxides) indicated the presence of large contents of iron (13.0%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  equivalent), magnesium (14.8%  $\text{MgO}$  equivalent) and calcium (26.3%  $\text{CaO}$  equivalent). The high concentrations of Fe, Mg and Ca revealed by the chemical characterization is corroborated by the presence of Ca-, Mg- and Fe-bearing minerals revealed by the mineralogical characterization of the tailings, presented in [Table 4.2](#) Indeed, the presence of dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), dolomite-Fe ( $\text{Ca}(\text{Mg,Fe}^{2+})(\text{CO}_3)_2$ ),

ankerite ( $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ ), and magnesite ( $\text{MgCO}_3$ ) was reported. Strontium, which has an ionic radius close to calcium (1.12 Å and 0.99 Å, respectively) (Ruben, 1985), is a common substituent for calcium in apatite and calcite in carbonatite rocks (Pecora, 1956). Indeed, high concentrations of strontium (2,950 mg/kg) found in the tailings, may be explained by the substitution of Ca by this element in apatite and calcite minerals identified in the present study, even if the stoichiometry of the minerals is not available. As observed in previous studies (Myrvang et al., 2016), the concentration of Ba (209 mg/kg) measured in the flotation residue may be from barium silicate (0.07%) and biotite (0.39%), where it can replace K. Pecora (1956) observed a 10% substitution of the K sites in biotite by Ba in a carbonatite rock. In fact, K (1.38 Å) and Ba (1.35 Å) have similar ionic radii, resulting in similar geochemical behaviours (Myrvang et al., 2016; Ruben, 1985).

Table 4.1. Physicochemical characterization of the flotation tailings from Ashram deposit

<b>Grain size (<math>\mu\text{m}</math>)</b>		Ni	2.00	Pb	105	$\Sigma\text{LREE}$	4016
D <sub>10</sub>	2.70	Cu	2.00	Bi	0.50	$\Sigma\text{HREE}$	370
D <sub>50</sub>	13.80	Zn	738	Th	154	LREE/HREE	10.9
D <sub>90</sub>	32.60	Cd	3.80	U	0.03	$\Sigma\text{REE}$	4385
<b>Major Oxides (%)</b>		Ga	15.0	<b>REE concentrations (ppm)</b>			
SiO <sub>2</sub>	0.05	Ge	1.80	Sc	51.0		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	As	6.00	Y	171		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.00	Rb	<1.00	La	1010		
MnO	1.68	Sr	2950	Ce	1960		
MgO	14.80	Zr	35.0	Pr	210		
CaO	26.30	Nb	211	Nd	704		
Na <sub>2</sub> O	0.06	Mo	<2.00	Pm*	/		
K <sub>2</sub> O	0.01	Ag	<0.30	Sm	103		
TiO <sub>2</sub>	0.10	In	0.50	Eu	28.5		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.32	Sn	9.00	Gd	65.7		
LOI	41.40	Sb	<0.20	Tb	8.45		
<b>Total</b>	<b>97.8</b>	Cs	0.60	Dy	40.8		
<b>Elemental concentrations (ppm)</b>		Ba	209	Ho	6.09		
Be	5.00	Hf	0.80	Er	14.3		
V	67.0	Ta	<0.01	Tm	1.62		
Cr	<20.0	W	2.50	Yb	9.55		
Co	6.00	Tl	0.15	Lu	1.26		

\*This element doesn't have stable nuclides

**Table 4.2. Mineralogical characterization of the flotation tailings from the Ashram deposit**

<b>Mineral</b>	<b>General Formula<sup>1</sup></b>	<b>Content (w.t.%)</b>
Fluorite	CaF <sub>2</sub>	0.69
Pyrochlore	(Na,Ca) <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OH,F)	0.03
Columbite low Fe	(Mg,Fe <sup>2+</sup> ,Mn)(Nb,Ta) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	0.03
Rutile Nb	(Tu,Nb,Fe <sup>2+</sup> )O <sub>2</sub>	0.09
Xenotime	(Yb,Y)PO <sub>4</sub>	<0.01
Monazite	(La,Ce,Nd,Sm,Th)(P,Si)O <sub>4</sub>	0.52
Apatite	(Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (O,H,F,Cl)	0.22
Bastnaesite	(La,Ce)CO <sub>3</sub> F	0.85
Calcite	CaCO <sub>3</sub>	0.22
Dolomite	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.39
Dolomite Fe	Ca(Mg,Fe <sup>2+</sup> )(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	58.65
Ankerite	Ca(Fe <sup>2+</sup> ,Mg,Mn)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	22.18
Magnesite	MgCO <sub>3</sub>	11.47
Siderite	Fe <sup>2+</sup> CO <sub>3</sub>	0.50
Sphalerite	ZnS	0.10
Galena	PbS	0.01
Pyrite	FeS <sub>2</sub>	0.13
Barite	BaSO <sub>4</sub>	<0.01
Quartz	SiO <sub>2</sub>	0.08
Plagioclase	(Na,Ca)(Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	0.01
K-Feldspar	-	<0.01
Phlogopite/Biotite	K <sub>2</sub> (Mg,Fe <sup>2+</sup> ) <sub>6-4</sub> (Fe <sup>3+</sup> ,Al,Ti) <sub>0-2</sub> [Si <sub>6-5</sub> Al <sub>2-3</sub> O <sub>20</sub> ](OH,F) <sub>2</sub>	0.39
Richterite	Na(CaNa(Mg,Fe <sup>2+</sup> ) <sub>5</sub> [Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> ](OH)	0.07
Ba Silicate	BaSiO <sub>3</sub>	0.07
Others	-	0.29
Total	-	100

<sup>1</sup>The formulas are indicative and are taken from Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 1992. An introduction to the rock-forming minerals, 2<sup>nd</sup> edition. Essex, England, Longman Scientific and Technology, 678p.

Total element contents in the samples have been compared to generic soil Criteria A (background levels) for metals and metalloids for the Labrador Trough geological Province (Beaulieu, 2019). As per Directive 019 classification, if the contents do not exceed the natural soil background level, then the tailings will be considered low risk.

Cadmium (3.80 mg/kg), lead (105 mg/kg) and zinc (738 mg/kg) were the only elements with totals contents above the natural soil background contents for the region (1.50 mg/kg, 30 mg/kg and 200 mg/kg respectively) (Beaulieu, 2019). As said previously, natural background criteria refer to partial contents. Cadmium, lead and zinc total contents were 253%, 350% and 369% higher than corresponding natural background criteria (partial contents). It is likely that measurements of partial contents for those elements would have also shown values higher than the natural background criteria. This hypothesis will be used in this paper for interpretation of the results.

The higher content of LREE (4016 mg/kg) than HREE (370 mg/kg) found in the tailings is in accordance with the ore contents (Gagnon et al., 2015) and with the predominance of bastnäsite, (La,Ce)(CO<sub>3</sub>)F, and monazite, (Ce,Sm,Gd,Nd)PO<sub>4</sub>, as REE-bearing minerals (Edahbi et al., 2019). These findings are consistent with the study of Edahbi et al. (2018a), which found a higher concentration of LREE in waste rock from the Montviel Deposit. But it should be noted that while Montviel is also a carbonatite REEs deposit, and therefore typically enriched in the light REEs, it has markedly differently REEs mineralogy compared to Ashram deposit.

Monazite may also contain the radioactive elements, U and Th, in addition to REEs (Jordens et al., 2013). The concentration of U measured in the tailings was relatively low (0.05 mg/kg), while the concentration of Th was much higher (154 mg/kg). Thorium content is usually higher than uranium content in REE deposit (US EPA, 2012). According to the Hazardous Materials Regulations and the Environmental Quality Act, a material is considered hazardous and radioactive if it spontaneously emits ionizing radiation and the result of the Eq. (3), calculated for 1 kg of material, is >1 (MDDEFP, 2012).

$$S = C_1/A_1 + C_2/A_2 + C_3/A_3 + \dots C_n/A_n \quad (3)$$

where «C1, C2, C3, ...Cn» represents the mass activity (expressed in kBq/kg) of this material for each radioelement present and «A1, A2, A3, ...An» (expressed in kBq/kg) represents the maximum activity specified in Annex 1 of the Hazardous Materials Regulations for 1 kg of material for each of the corresponding radioelements. For U and Th, the maximum activities for each of these two elements are equal to 4 kBq/kg.

The mass activities of U and Th are  $1.24 \times 10^4$  Bq/g and  $4.06 \times 10^3$  Bq/g, respectively and the abundances of these isotopes are 99.3% and 100% (Enner et al., 2002; Garnier-Laplace et al., 2001). It can thus be considered that 1 Bq<sup>238</sup>U/kg is equivalent to 81 µg U/kg and 1 Bq<sup>232</sup>Th/kg is equivalent to 246 µg Th/kg. For the concentrations measured in the tailings, the values of the mass activities were estimated to be  $6.17 \times 10^{-4}$  kBq/kg and 0.626 kBq/kg, for U and Th respectively. The S value was estimated to be 0.157, which is lower than the targeted value of 1 defined by the regulations for the handling of hazardous materials. Based on this S value, the tailings was not considered hazardous or radioactive and can thus be safely disposed of on-site (MDDEFP, 2012). However, as these elements are still radioactive, their behaviour will be monitored throughout all experiments.

### 3.2. The potential generation of contaminated mine drainage

The results of the static tests, used to determine AP and NP, are presented in Table 4.3. Based on their high carbon content (11.9%) and low sulfur content (0.126%), the flotation tailings had low AMD generating potential. Together, these results showed that the AP (3.94 kg CaCO<sub>3</sub>/t) remains well below the NP (859 kg CaCO<sub>3</sub>/t) and that AMD production is unlikely. However, some of the carbonates found in the tailings were in the form of siderite (11.5% siderite-magnesite and 0.50% siderite), whose neutralizing capacity is equivalent to the acidity generated by the concurrent release of Fe<sup>2+</sup> ions, which will reduce the neutralizing potential of tailings.

**Table 4.3. Determination of acidity potential (AP) and neutralization potential (NP) of flotation tailings using the modified Sobek static test<sup>1</sup>**

Parameters	Unit	Flotation tailings
Total carbon	wt.%	11.900
Total sulfur	wt.%	0.126
AP	kg CaCO <sub>3</sub> /t	3.94
NP	kg CaCO <sub>3</sub> /t	859
NNP (NP-AP)	kg CaCO <sub>3</sub> /t	855
NP/AP	-	218

<sup>1</sup> Sobek et al. (1978) modified by Jambor et al. (2003), Skousen et al. (1997) and Stewart et al. (2003)

Contaminated mine drainage, however, may still potentially occur as some elements (As, Cd, Cr, Co, Mn, Hg, Mo, Ni, Se, Sb and Zn), present in tailings, can solubilize at a pH close to neutrality (Bussière, 2007; MEND, 2004; Pettit et al., 1999). Temperature and freeze-thaw cycles also play an important role in the solubility of minerals, especially carbonates (Jouini et al., 2020). For example, the oxidation of sulfides and

the solubilization of metallic elements can significantly increase as the temperature increases, whereas the solubility of carbonates decreases with temperature (De Visscher and Vanderdeelen, 2012).

A comparison of the TCLP results with the high risk criteria outlined in the Directive 019 and criteria for resurgence in surface water is presented in Table 4.4. Concentrations of elements in leachate were below the high risk criteria for all parameters and the tailings are, therefore, not considered high-risk. However, the tailings are classified as leachable as per Directive 019 classification for Pb, Cd and Zn. Indeed, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Se and Zn exceeded the resurgence criteria. However, only Cd, Pb and Zn contents were higher than the natural soil background levels in the Labrador Trough (Beaulieu, 2019). Thus, as per Directive 019 classification, only these three elements could present a potential impact on the environment. A continued monitoring of the tailings over time is needed to better understand the long-term behaviour of these three elements during the storage of the tailings.

**Table 4.4. Concentrations of elements in leachates from TCLP testing for flotation residues**

<b>Elements</b>	Al	As	B	Ba	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Fe	La
<b>Concentrations (µg/L)</b>	35.5	21.1	38.5	1,490	15.2	621	16.7	0.697	2.65	89,600	509
<b>Criteria<sup>1</sup> (µg/L)</b>	-	5,000	500,000	100,000	500	-	-	5,000	-	-	-
<b>SWQC<sup>2</sup> (µg/L)</b>	750	340	28,000	110	0.2	-	370	-	1.60	3,400	-
<b>Elements</b>	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Th	U	V	Zn
<b>Concentrations (µg/L)</b>	31,800	2.77	4.86	51.7	1.39	67.5	7,170	1.11	0.180	1.74	1,977
<b>Criteria<sup>1</sup> (µg/L)</b>	-	-	-	5 000	-	1,000	-	-	2,000	-	-
<b>SWQC<sup>2</sup> (µg/L)</b>	600	29,000	70.0	4.0	1,100	62.0	40,000	-	320	110	17.0

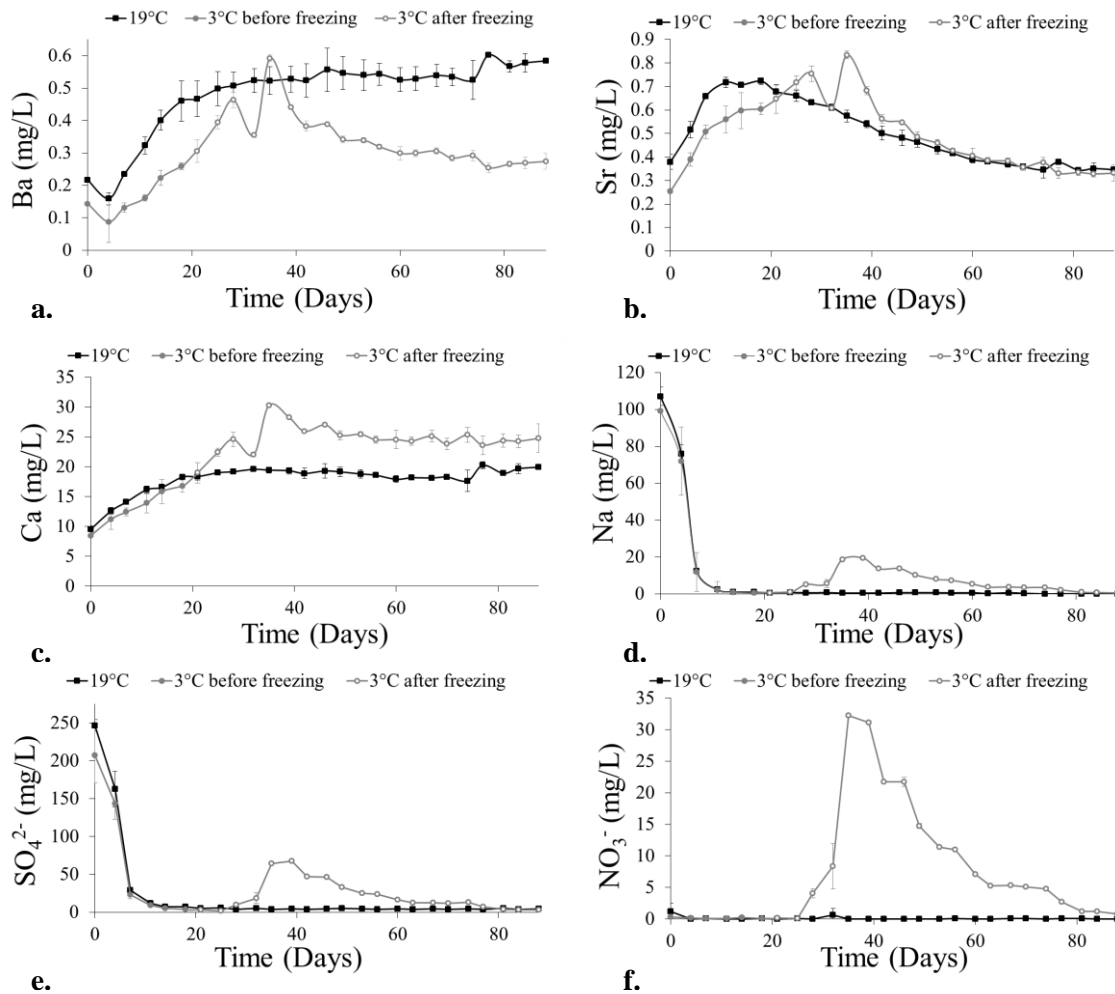
<sup>1</sup>High Risk Criteria from Directive 019, Appendix II, Table 1 ([MDDEFP, 2012](#))

<sup>2</sup>Surface Water Quality Criteria ([Beaulieu, 2019](#))



### 3.3. Geochemical behaviour over time of flotation tailings using weathering cells

Modified weathering cell tests were conducted at two different temperatures, room temperature (19 °C) and close to freezing temperature (3 °C), to understand the effect of temperature on the potential mobility of elements from the flotation tailings. On the 18th day of leaching, the weathering cells stored at 3 °C were involuntarily frozen. The results obtained for the different scenarios evaluated are presented in [Figure 4.3](#), [Figure 4.4](#) where the evolution of the concentration of selected elements/species leached over time (expressed in mg/L) and the evolution of the cumulative amount of selected elements/species over time (expressed in mg/kg) are respectively presented. The following discussion of the geochemical behaviour of the tailings is divided into three parts: (i) at 19 °C only, (ii) at 3 °C, before the freezing event, and (iii) at 3 °C, after the freezing event.



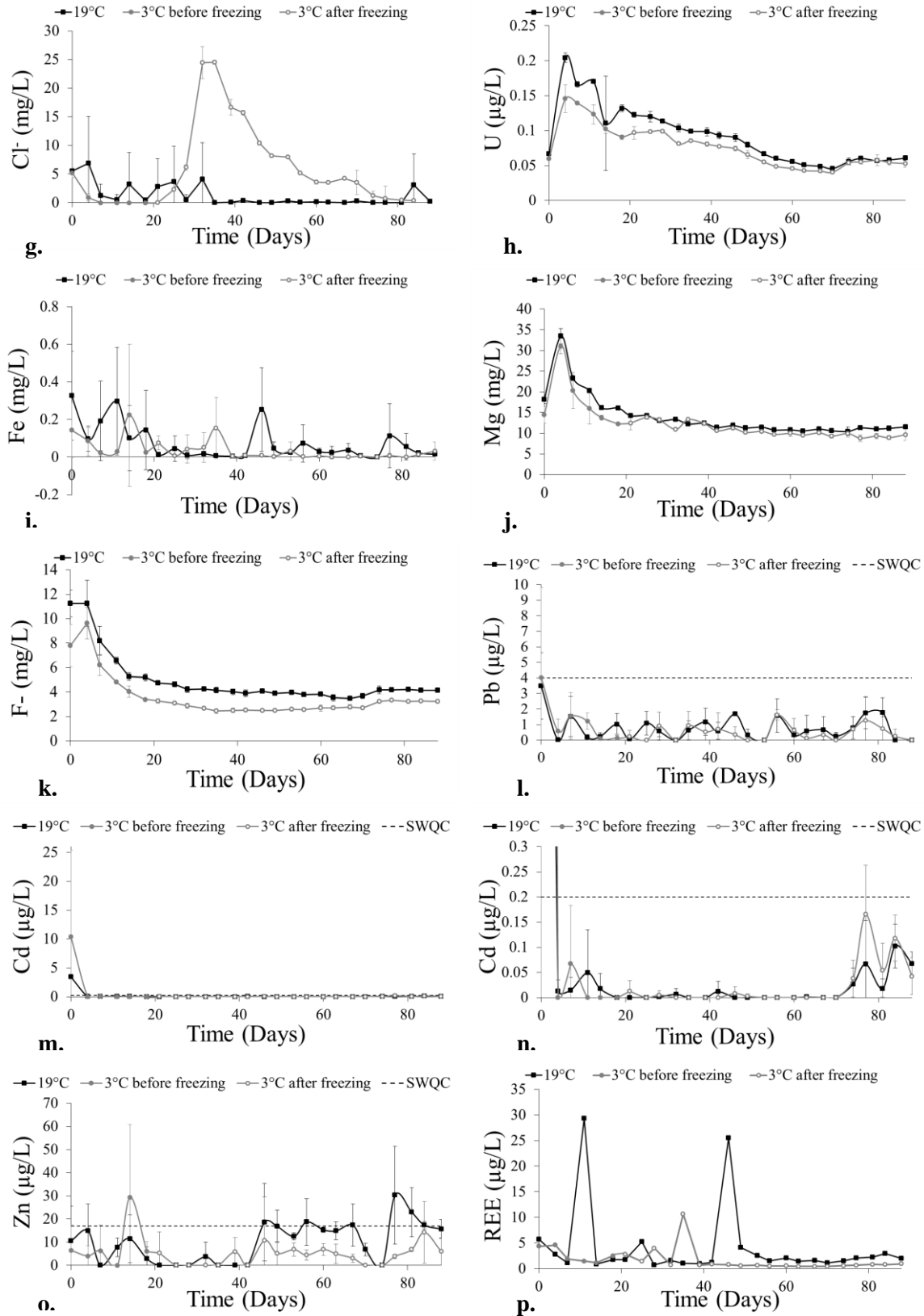
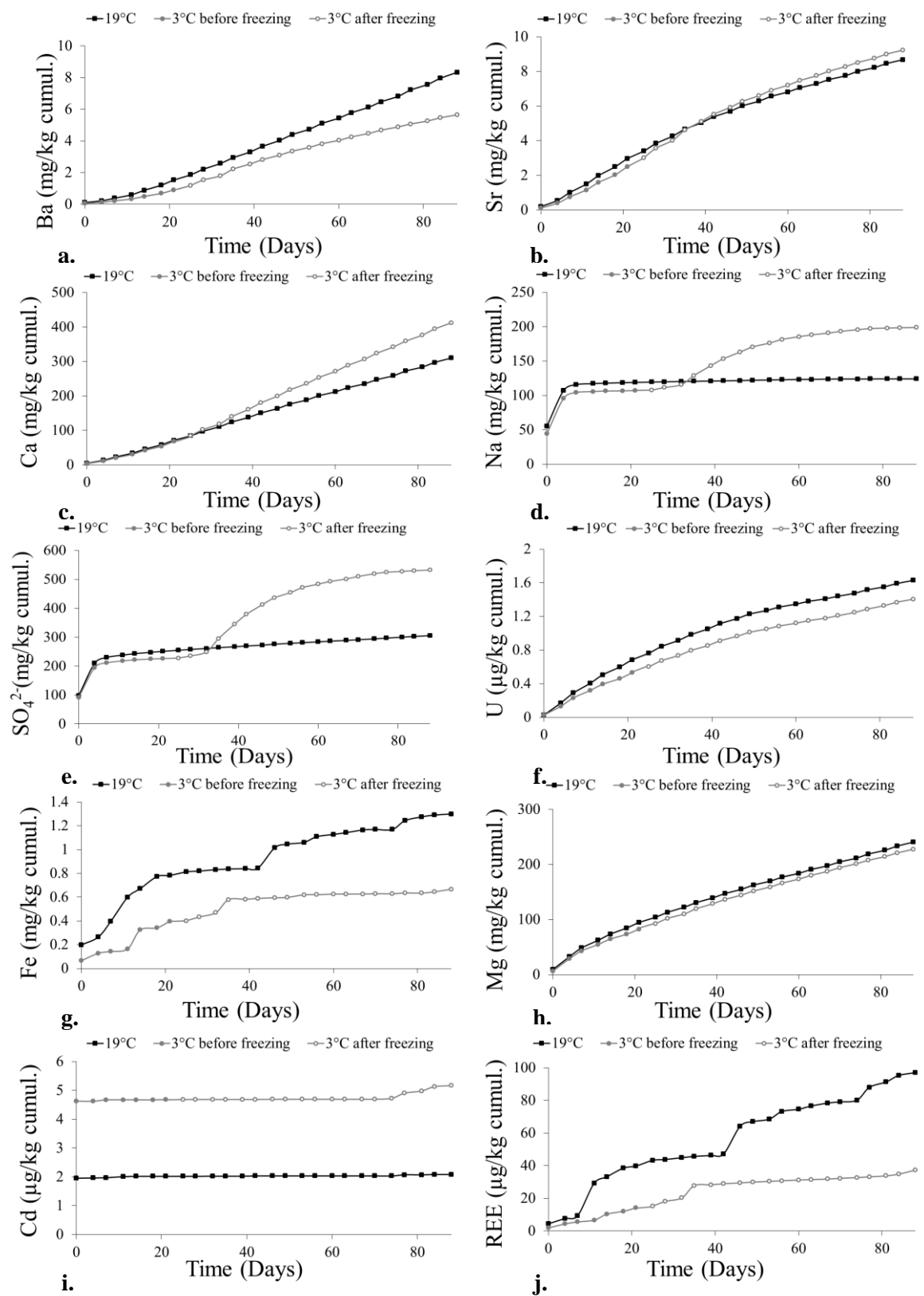
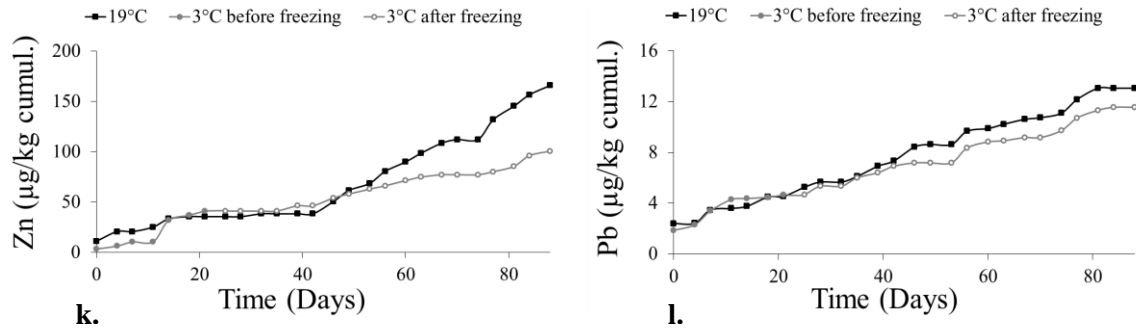


Figure 4.3. Concentrations of the weathering cell leachates at 3 and 19 °C: Ba (a), Sr (b), Ca (c), Na (d),  $\text{SO}_4^{2-}$  (e),  $\text{NO}_3^-$  (f),  $\text{Cl}^-$  (g), U (h), Fe (i), Mg (j),  $\text{F}^-$  (k), Pb (l), Cd (m), zoom Cd (n), Zn (o) and REE (p)





**Figure 4.4. Cumulative concentrations of the weathering cell leachates at 3 and 19 °C: Ba (a), Sr (b), Ca (c), Na (d),  $\text{SO}_4^{2-}$  (e), U (f), Fe(g), Mg(h), Cd (i), REE (j), Zn (k) and Pb (l)**

### 3.3.1. Leaching kinetics at 19°C

The concentrations of elements leached from the weathering cells at 19 °C are presented in [Figure 4.3](#), while the cumulative concentrations of each element is presented in [Figure 4.4](#). Results are compared with results obtained by [Edahbi et al., 2018a, 2018c, 2018d](#) for the physicochemical and mineralogical characterization of waste rock of different lithologies from the Montviel carbonatite deposit in Quebec, Canada. The variation in the water quality of leachate over time was evaluated using a kinetic test, i.e. humidity cells ([Edahbi et al., 2018c](#)). Although the specific parameters relative to the weathering cells (solid-liquid ratio, leaching cycle, number of cycles imposed, etc.) are different than those in the present study, the comparison is meaningful due to the similarities in the leaching results obtained from the Ashram Deposit and the Montviel Deposit. First, the pH values of the leachate measured in the present study remained close to neutral (pH 8–9) over time, consistent with previously reported findings by [Edahbi et al. \(2018c\)](#) (pH 7–10). For the weathering cells at 19 °C, the following trends in leaching were observed for some parameters of interest: (i) Na,  $\text{F}^-$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$  had high initial concentrations and then stabilized to a lower concentration, and (ii) Ba, Ca, and Sr concentrations increase over time until they reached a stable value. These observations are consistent with those found by [Edahbi et al. \(2018c\)](#), who proposed several potential explanations. The high concentrations of Ba, Ca, and Sr initially leached from the tailings may be related to the pronounced initial sulfide oxidation (as shown by sulfate concentrations) increasing the mobility of these elements. Once the sulfate concentration significantly decreased (after the 18th day of leaching), the concentrations of Ba, Ca, and Sr stabilized at a lower concentration, indicating a decrease of their dissolution kinetics. However, it should be noted that the solubilization of these three elements remains very low (4.00% for Ba, 0.165% for Ca and 0.294% for Sr) compared to the amounts initially present in the flotation tailings. According to [Edahbi et al. \(2018c\)](#), the sharp decrease in  $\text{F}^-$  and  $\text{Na}^+$  contents can be explained by three mechanisms: (i) the dissolution of readily soluble phases, (ii) the dissolution of fine particles, and (iii) the passivation of the surface due to the precipitation of secondary minerals. It was mentioned earlier that only Cd, Pb, and Zn could be potentially problematic. The results of weathering cells

showed that: (i) Pb concentrations did not exceed resurgence criteria (4 µg/L), Cd was only higher than resurgence criteria (0.2 µg/L) on the first day of leaching; and (iii) Zn reached concentrations higher than resurgence criteria (17.0 µg/L) in some occasions but the variability in the concentration values was high. However, even though the concentrations of these elements slightly exceeded the resurgence criteria, the total amounts of elements solubilized over the whole time period represent <0.1% of the total amount initially present in the tailings. Only Ba (up to 0.602 mg/L) always exceeded the resurgence criteria (0.1 mg/L), but this parameter do not represent a potential impact issue as per Directive 019 classification.

Although no trend in the leaching of REEs from the tailings was observed, the order of magnitude of concentrations observed is consistent to that found by [Edahbi et al. \(2018c\)](#) for tailings from a similar carbonatite deposit. The comparison between the REEs concentrations leached from the weathering cells at 19 °C and the Site Specific Water Quality Objectives (SSWQO) proposed by [Avalon Rare Earth Metals Inc. \(2012\)](#) for the Nechalacho project and the preliminary Predicted No-Effect Concentration (PNEC) issued by [Environment and Climate Change Canada \(2020\)](#) is presented in [Table 4.5](#). Although these values are not considered standards, they do serve as benchmarks. Concentrations of La (6.94 µg/L) and Ce (13.6 µg/L) exceeded the PNEC ([ECCC, 2020](#)) and Nechalacho project SSWQO (1.80 µg/L La and 3.20 µg/L Ce, respectively). Concentration of Tm (0.011 µg/L) also exceeded the Nechalacho project SSWQO (0.001 µg/L).

**Table 4.5. Comparison between concentration ranges and the Site Specific Water Quality Objectives proposed for Nechalacho RRE project and ECCC Preliminary Predicted No-Effect Concentration**

<b>Elements</b>	<b>Leachate concentration range at 19 °C (µg/L)</b>	<b>Detection limit (µg/L)</b>	<b>Proposed Nechalacho project SSWQO (µg/L)</b>	<b>Preliminary Predicted No-Effect Concentration (ECCC, 2020)</b>
La	0.204 - 6.94	7.25.10 <sup>-4</sup>	1.80	1.8
Ce	0.282 - 13.6	8.00.10 <sup>-4</sup>	3.20	3.2
Pr	0.036 - 1.42	9.26.10 <sup>-5</sup>	3.50	1.8
Nd	0.134 - 5.09	5.60.10 <sup>-4</sup>	14.3	5.5
Sm	0.022 - 0.774	3.04.10 <sup>-4</sup>	7.40	-
Eu	0.003 - 0.208	4.06.10 <sup>-5</sup>	11.2	-
Gd	0.024 - 0.727	1.66.10 <sup>-4</sup>	15.0	-
Tb	0.001 – 0.055	2.26.10 <sup>-5</sup>	8.40	-
Dy	0.011 - 0.274	8.65.10 <sup>-5</sup>	16.2	-
Ho	0.002 – 0.043	1.99.10 <sup>-5</sup>	14.3	-
Er	0.005 – 0.097	8.97.10 <sup>-5</sup>	19.1	-
Tm	0.001 – 0.011	8.49.10 <sup>-6</sup>	0.001	-
Yb	0.003 – 0.066	3.36.10 <sup>-5</sup>	6.90	-
Lu	0.000 – 0.0089	1.36.10 <sup>-5</sup>	2.90	-
Th	0.013 – 1.17	9.82.10 <sup>-5</sup>	/	-
U	0.046 – 0.209	6.48.10 <sup>-5</sup>	15.0	-

However, the concentrations of REEs released remained low (<0.1% of the REEs initially present in tailings were solubilized), which can be explained by the fact that the calcite and apatite present in the tailings may strongly bind the REEs and significantly reduce their mobility (Edahbi et al., 2018d). In addition, the carbonate bastnäsité, a major mineral component of the tailings studied, contains REEs and has a low solubility. Indeed, the solubility product of REEs carbonates ( $10^{-28.25}$  to  $10^{-35.77}$  at 25 °C) are relatively low (Firsching and Mohammadzadei, 1986). The solubility product of REEs phosphates are slightly higher than that of carbonates, but are still low ( $10^{-24.76}$  to  $10^{-26.17}$  at 25 °C) (Firsching and Brune, 1991).

Actinides can be associated with REEs deposits and therefore could be present in produced tailings. It is therefore important to monitor them throughout the experiments (Weber and Reisman, 2012). The concentrations of U leached from the tailings were low (maximum 0.209 µg/L), decreased over time and

did not exceed the Quebec resurgence criteria (320 µg/L). The maximum concentration of Th leached from the tailings was 1.17 µg/L and no trend in its leaching over time was observed. Furthermore, no standard or criteria is available for this element. The concentrations of U and Th leached from the flotation tailings did not exceed any water quality criteria and the total amounts of U and Th leached represent <5.4% and 1% of the total amounts initially present in the tailings. Therefore, both U and Th are not considered as potential sources of contamination.

### ***3.3.2. Effect of temperature on the leaching kinetics before the freezing event***

Between the 1st and 18th day of leaching (before the freezing event), an increase of the temperature from 3 to 9 °C had a significant and positive effect ( $3.41 < t\text{-values} < 15.26$ ) on the mobility of Ba and Sr (Figure 4.3). As mentioned above, the presence of Ba in the leachate may be due to its substitution by K in biotite or to the presence of barium silicates (Myrvang et al., 2016). These two minerals are silicates, for which solubility increase at higher temperatures, justifying the observed difference in the concentration of Ba in the weathering cells at 3 °C (concentrations up to 0.259 mg Ba/L before freezing and those at 19 °C (concentrations up to 0.460 mg Ba/L, before freezing). Strontium, which has an ionic radius close to that of calcium, is found in apatite and calcite from carbonatite-type rocks (Pecora, 1956). Similar to silicates, the solubility of apatite (phosphate) increases with temperature. It can then be assumed that, given the higher concentrations observed at 19 °C, Sr is most likely associated with apatite. The concentrations of Sr in the leachate, however, remained low and the difference in Sr concentrations between weathering cells at 3 °C and those at 19 °C was negligible. For Ca, a very slight difference in the leached concentrations was observed between the two temperatures before freezing. A clear difference between the concentrations of leached  $F^-$  and U at the two temperatures was observed, with higher leaching at 19 °C over time. For  $Na^+$  and  $SO_4^{2-}$ , a difference was noted only on the first day of the kinetic leaching experiments. For  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ , Cd, Pb, Zn, and REEs, no difference between the leaching profiles at different temperatures was observed.

### ***3.3.3. Effect of the freezing event on leaching kinetics***

After the freezing of the weathering cells stored at 3 °C on day 18, an important increase of the concentrations of several species including Ba, Sr, Ca, Na,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ , and  $SO_4^{2-}$  was observed, while no such increase was reported for the weathering cells stored at 19 °C. It can then be assumed that the freezing event had a significant impact on the mobility of these elements in the tailings stored at 3 °C ( $3.76 < t\text{-values} < 243.3$ ). To explain these results, several hypotheses can be made. First, the freeze-thaw process causes fragmentation of the coarse particles, thus increasing the reactive surface and exposing more reactive minerals (MEND, 2006; Williams et al., 1998). In addition, surface cracking may promote access to oxygen and create preferential paths for water flow (MEND, 2006). This phenomenon may in turn

promote the leaching of elements present in the material. Finally, upon freezing, soluble components of the weathering cell are transferred to the freezing front and fixed in the accumulation zone, thus increasing their concentrations in the leachate during the next thaw period (Ostroumov et al., 2001).

Calcium is present in the tailings in carbonate minerals and, before freezing, no major differences in the Ca leaching profiles in the weathering cells exposed to the two different temperatures was observed. However, following the freezing event, more Ca was leached at lower temperatures. Allison et al. (1991) showed a significant increase in the solubility of dolomite and calcite when the temperature decreased from 20 °C to 4 °C. Indeed, unlike sulfates, carbonates are more soluble at low temperatures (De Visscher and Vanderdeelen, 2012). The concentrations of Sr in weathering cells at 3 °C increased after freezing and decreased to values close to those observed in weathering cells at 19 °C. Indeed, the Ca present in the carbonate mineral could have been substituted by Sr. Although the effect is less important for Sr than for Ca, the low-temperature leaching of carbonate, potentially formed with strontium, is noteworthy at 3 and 19 °C.

In summary, the involuntary freezing of the low temperature weathering cell tests highlighted that this event could increase the mobility of elements from the tailings studied. The findings for the weathering cells exposed to a temperature of 3 °C raises new questions about the behaviour of this type of tailings in northern climates where freezing events occur regularly. Column leaching tests, with controlled freeze-thaw cycles, are in progress. This work will clarify the impact of this phenomenon on the geochemical behaviour of the tailings.

#### **4. Conclusion**

The main objective of this study was to assess the leaching potential of elements present in flotation tailings from REEs mining and to predict potential contamination of the receiving environment over time. Physicochemical characterization indicated that the material: i) had a relatively fine grain size; ii) had a higher LREE content than HREE; iii) had relatively high Ba, Ca, Mg and Sr contents; iv) has low contents of U and Th and therefore are not considered hazardous materials; v) showed total contents of Cd, Pb, and Zn significantly higher than the natural soil background contents levels for the geological region and could be considered potentially problematic; and vi) had a very small percentage of sulfide relative to carbon and thus had a non AMD generating potential.

The weathering cells tests highlighted that Cd and Zn concentrations exceeded the Quebec criteria for resurgence in surface water, while La, Ce and Tm concentrations, exceeded the surface water quality objectives proposed for the Nechalacho project and/or the Environment and Climate Change Canada preliminary predicted no-effect concentration.



In addition, REEs concentrations in the leachates remained low, which may be due to the low solubility of REEs carbonates and phosphates mainly present in the tailings studied. The kinetic studies conducted at 3 °C and 19 °C showed that although temperature may have a potential impact on the leaching of some parameters (Ba, Sr, Ca, Cl<sup>-</sup>, and F<sup>-</sup>). For some elements and species (Ba, Sr, Ca, Na, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), an important increase in their concentrations was observed after an “involuntary” freezing event. Further weathering tests under controlled freeze-thaw conditions and exhaustive mineralogical characterizations are needed to confirm this observation.

## 5. Supplementary material

Statistical comparisons using tests for equality of means (Student’s t-test) were carried out on independent samples to evaluate the influence of the temperature (3 versus 19°C) on the mobility of elements of interest according to the following formula:

$$\frac{\bar{Y}_a - \bar{Y}_b}{S_p \sqrt{\frac{1}{n_a} + \frac{1}{n_b}}} \sim t(n_a + n_b - 2)$$

With:

$$S_p^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_a} (Y_{a,z} - \bar{Y}_a)^2 + \sum_{i=1}^{n_b} (Y_{b,z} - \bar{Y}_b)^2}{n_a + n_b - 2}$$

Where:

t represents the calculated Student value

$\bar{Y}_i$  is the arithmetic mean of the solubilisation efficiencies of i-series tests

$Y_{i,z}$  is the solubilisation efficiency of test z of series i

$n_i$  represents the number of tests for the series i (n=3)

The calculated t-value was then compared to the theoretical t-value defined according to the t-Student table. If the calculated t-value is greater than the theoretical t-value, the difference between the concentrations of the element solubilized at 19 and 3°C is “significant”. In our case, the confidence level “p” is equal to 0.05 (i.e. 95%) and the degree of freedom is equal to 4 ( $n_a = n_b = 3$ ), the theoretical t-value is 2.776.

The following results correspond to the comparison of the concentrations of Ba and Sr measured in the collected samples at different time obtained before the freezing event:

	Number of tests at 19°C	3	n <sub>a</sub>	Ba 1	Ba 2	Ba 3	Ba 4	Sr 1	Sr 2	Sr 3	Sr 4
		T1		0.20	0.26	0.3	0.4	0.56	0.67	0.7	0.7
	T2	0.17	0.27	0.4	0.4	0.50	0.65	0.7	0.7		
	T3	0.17	0.25	0.3	0.4	0.49	0.65	0.7	0.7		
	Average	<b>0.18</b>	<b>0.26</b>	<b>0.35</b>	<b>0.41</b>	<b>0.52</b>	<b>0.66</b>	<b>0.72</b>	<b>0.71</b>		
	Number of tests at 3°C	3	n <sub>b</sub>	Ba 1	Ba 2	Ba 3	Ba 4	Sr 1	Sr 2	Sr 3	Sr 4
		T1		0.1	0.16	0.2	0.2	0.4	0.52	0.6	0.6
	T2	0.1	0.17	0.2	0.2	0.4	0.56	0.6	0.6		
	T3	0.1	0.15	0.2	0.2	0.4	0.45	0.5	0.6		
	Average	<b>0.11</b>	<b>0.16</b>	<b>0.19</b>	<b>0.24</b>	<b>0.39</b>	<b>0.51</b>	<b>0.56</b>	<b>0.60</b>		
Test 19°C	$(Y_a - \bar{Y}_a)^2$	T1	<b>0.0005</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0001</b>	<b>0.0004</b>	<b>0.0016</b>	<b>0.0002</b>	<b>0.0001</b>	<b>0.0000</b>	
		T2	<b>0.0001</b>	<b>0.0001</b>	<b>0.0009</b>	<b>0.0013</b>	<b>0.0002</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0006</b>	<b>0.0000</b>	
		T3	<b>0.0002</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0004</b>	<b>0.0003</b>	<b>0.0007</b>	<b>0.0001</b>	<b>0.0003</b>	<b>0.0000</b>	
Test 3°C	$(Y_b - \bar{Y}_b)^2$	T1	<b>0.0002</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0004</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0006</b>	<b>0.0002</b>	<b>0.0055</b>	<b>0.0001</b>	
		T2	<b>0.0000</b>	<b>0.0001</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0001</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0025</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0008</b>	
		T3	<b>0.0002</b>	<b>0.0001</b>	<b>0.0006</b>	<b>0.0001</b>	<b>0.0010</b>	<b>0.0039</b>	<b>0.0062</b>	<b>0.0004</b>	
	Sp <sup>2</sup>	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.003	0.000		
	Sp	0.017	0.008	0.025	0.023	0.032	0.041	0.056	0.018		
	$\sqrt{(1/n_a + 1/n_b)}$	0.816	0.816	0.816	0.816	0.816	0.816	0.816	0.816		
	calculated t-value	<b>5.22</b>	<b>15.26</b>	<b>7.87</b>	<b>9.42</b>	<b>4.84</b>	<b>4.48</b>	<b>3.41</b>	<b>7.28</b>		
	theoretical t-value	<b>2.776</b>	<b>2.776</b>	<b>2.776</b>	<b>2.776</b>	<b>2.776</b>	<b>2.776</b>	<b>2.776</b>	<b>2.776</b>		

The following results correspond to the maximum concentrations obtained after the freezing event:

	<b>Number of tests at 3°C</b>	<b>3</b>	<b>n<sub>a</sub></b>	<b>Ba</b>	<b>Sr</b>	<b>Ca</b>	<b>Na</b>
		<b>T1</b>		0.53	0.54	28.4	19.7
		<b>T2</b>		0.58	0.55	28.4	19.5
		<b>T3</b>		0.50	0.52	28.3	19.8
		<b>Average</b>		<b>0.54</b>	<b>0.54</b>	<b>28.4</b>	<b>19.7</b>
	<b>Number of tests at 19°C</b>	<b>3</b>	<b>n<sub>b</sub></b>	<b>Ba</b>	<b>Sr</b>	<b>Ca</b>	<b>Na</b>
		<b>T1</b>		0.45	0.70	19.8	0.8
		<b>T2</b>		0.45	0.68	19.7	0.9
		<b>T3</b>		0.45	0.67	18.8	0.7
		<b>Average</b>		<b>0.45</b>	<b>0.68</b>	<b>19.45</b>	<b>0.80</b>
<b>Test 3°C</b>	$(Y_a - \bar{Y}_a)^2$	<b>T1</b>	<b>0.00008854</b>	<b>0.0004</b>	<b>0.0007</b>	<b>0.0006</b>	
		<b>T2</b>	<b>0.00188648</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0021</b>	<b>0.0145</b>	
		<b>T3</b>	<b>0.00115766</b>	<b>0.0002</b>	<b>0.0051</b>	<b>0.0091</b>	
<b>Test 19°C</b>	$(Y_b - \bar{Y}_b)^2$	<b>T1</b>	<b>0.00000004</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.1204</b>	<b>0.0001</b>	
		<b>T2</b>	<b>0.00000300</b>	<b>0.0002</b>	<b>0.0686</b>	<b>0.0053</b>	
		<b>T3</b>	<b>0.00000236</b>	<b>0.0003</b>	<b>0.3708</b>	<b>0.0065</b>	
	<b>Sp<sup>2</sup></b>		0.001	0.000	0.142	0.009	
	<b>Sp</b>		0.028	0.016	0.377	0.095	
	$\sqrt{(1/n_a + 1/n_b)}$		0.816	0.816	0.816	0.816	
	<b>calculated t-value</b>		<b>3.76</b>	<b>10.76</b>	<b>28.93</b>	<b>243.3</b>	
	<b>theoretical t-value</b>		<b>2.776</b>	<b>2.776</b>	<b>2.776</b>	<b>2.776</b>	



## **5. IMPACT OF FREEZE-THAW ON THE BEHAVIOUR OF FLOTATION TAILINGS FROM RARE EARTH DEPOSIT**

---

**Sophie Costis<sup>a</sup>, Lucie Coudert<sup>b</sup>, Kristin K. Mueller<sup>a</sup>, Carmen Mihaela Neculita<sup>b</sup>, Jean-François Blais<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Centre Eau, Terre et Environnement (ETE), Institut national de la recherche scientifique (INRS), 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada

<sup>b</sup>Research Institute on Mines and Environment (RIME), Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), 445 boulevard de l'Université, Rouyn-Noranda, QC, Canada

Article en correction à la revue Applied Geochemistry (Mars 2021).

### **Contribution des auteurs:**

Lors de ce travail, Sophie Costis a effectué le travail de bibliographie, déterminé les protocoles expérimentaux à utiliser, réalisé les expériences, traité et interprété les résultats ainsi que rédigé l'article. Lucie Coudert, Kristin K. Mueller, Carmen Mihaela Neculita et Jean-François Blais ont assisté l'étudiante pour la décision du protocole expérimentale, l'interprétation des résultats, l'écriture et lors des corrections avant et après révisions par les pairs.



## Résumé

Le gisement de terres rares et de Fluorspar d'Ashram, situé dans le nord du Québec (Canada), contient une source potentielle d'éléments de terres rares (ETR) dans une roche de type carbonatite. Une pré-concentration à l'échelle pilote des minéraux de terres rares a produit des résidus de flottation. Une étude cinétique sur colonne de lixiviation a été réalisée pour évaluer le comportement de ces résidus dans un contexte nordique (i.e. cycles de gel-dégel). Les résidus ont été exposés à 12 cycles (sur 1 an) de lixiviation avec de l'eau désionisée dans deux conditions différentes. La première colonne,  $C_W$  (colonne d'eau), a été conservée à 5°C durant toute la durée de l'expérience, tandis que la seconde colonne,  $C_{FT}$  (colonne de gel-dégel), a été soumise à des cycles de gel-dégel. Une comparaison avec les directives environnementales du Québec a montré que les résidus n'étaient pas générateurs d'acide mais qu'ils étaient jugés lixiviables pour le Cd, le Pb, le Zn et le Mn. L'analyse des lixiviats pour  $C_W$  (colonne d'eau) a montré que le comportement de Ba, Ca, Sr et Mn semblait similaire. Ces éléments pourraient provenir de la dissolution de la calcite [ $CaCO_3$ ], de la dolomite [ $CaMg(CO_3)_2$ ], de la dolomite-Fe [ $Ca(Mg,Fe^{2+})(CO_3)_2$ ] ou de l'ankérite [ $Ca(Fe^{2+},Mg,Mn)(CO_3)_2$ ]. Mg, F et Si pourraient provenir de la dissolution de la biotite [ $K_2(Mg,Fe^{2+})_6-4(Fe^{3+},Al,Ti)_{0-2}(Si_{6-5}Al_{2-3}O_{20})(OH,F)_2$ ]. La libération de ces éléments semble toutefois provenir de minéraux distincts. La présence de fluor dans le lixiviat pourrait provenir de la dissolution de la fluorite [ $CaF_2$ ], de l'apatite [ $Ca_5(PO_4)_3(O,H,F,Cl)$ ] ou de la bastnaésite [(La,Ce)CO<sub>3</sub>F]. Le Mg pourrait provenir de la dissolution de minéraux carbonatés tels que la magnésite [ $MgCO_3$ ]. Malgré une teneur élevée en Fe (98 620 mg/kg) dans les résidus initiaux de flottation, le Fe n'était pas présent dans le lixiviat, probablement en raison d'une précipitation potentielle sous forme d'oxydes/hydroxydes de fer. Bien qu'ils ne soient que légèrement solubles (<0,001% mobilisés), certains ETR lourds (HREE), Er, Yb, Lu et Sc, ont un comportement de lixiviation distinct par rapport aux autres ETR. Dans l'ensemble, les cycles de gel-dégel ont seulement diminué la mobilité de certains éléments (par exemple Ca, Ba, Sr et Mn) et, par conséquent, le potentiel de contamination environnementale des résidus d'ETR testés.

**Mots-clés :** Éléments de terres rares; comportement géochimique; colonnes de lixiviation; résidus de flottation; potentiel de lixiviation; cycles de gel-dégel.

## Abstract

The Ashram Rare Earth and Fluorspar Deposit, located in northern Quebec (Canada), contains a potential carbonatite-type rock source of rare earth elements (REE). A pilot scale pre-concentration of REE minerals produced flotation tailings. A kinetic leach column study was performed to evaluate the behaviour of these tailings in a northern context (i.e. freeze-thaw cycles). The tailings were exposed to 12 cycles (over 1 year) of leaching with deionized water under two different conditions. The first column,  $C_W$  (water column), was stored at 5 °C for the duration of the experiment, while the second column,  $C_{FT}$  (freeze-thaw column), was subjected to freeze-thaw cycling. A comparison with Quebec environmental guidelines showed that the tailings were not acid generating but deemed leachable for Cd, Pb, Zn and Mn. Leachate analysis for the  $C_W$  (water column) showed that the behaviour of Ba, Ca, Sr and Mn appeared similar. These elements could originate from the dissolution of calcite [ $CaCO_3$ ], dolomite [ $CaMg(CO_3)_2$ ], dolomite-Fe [ $Ca(Mg,Fe^{2+})(CO_3)_2$ ] or ankerite [ $Ca(Fe^{2+},Mg,Mn)(CO_3)_2$ ]. Mg, F and Si could originate from the dissolution of biotite [ $K_2(Mg,Fe^{2+})_{6-4}(Fe^{3+},Al,Ti)_{0-2}(Si_{6-5}Al_{2-3}O_{20})(OH,F)_2$ ]. The release of these elements would, however, appear to come from separate minerals. The presence of fluorine in the leachate could come from the dissolution of fluorite [ $CaF_2$ ], apatite [ $Ca_5(PO_4)_3(O,H,F,Cl)$ ] or bastnaesite [(La,Ce)CO<sub>3</sub>F]. Mg could come from the dissolution of carbonate minerals such as magnesite [ $MgCO_3$ ]. Despite high Fe content (98,620 mg/kg) in the initial flotation tailings, Fe was not present in the leachate, probably because of potential precipitation in the form of iron oxides/hydroxides. Despite being only slightly soluble (<0.001% mobilized), some heavy REE (HREE), Er, Yb, Lu and Sc, have a distinct leaching behaviour compared to other REE. Overall, the freeze-thaw cycles only decreased the mobility of some elements (e.g. Ca, Ba, Sr and Mn) and, thus, the potential for environmental contamination from the tested REE tailings.

**Keywords:** Rare earth elements; geochemical behaviour; leaching columns; flotation tailings; leaching potential; freeze-thaw cycles.

### Highlights:

- Flotation tailings were produced from the pre-concentration of REE-bearing minerals.
- Geochemical behaviour of these flotation tailings was studied in cold conditions.
- Column kinetic tests have been performed to evaluate the impact of freeze-thaw.
- Freezing reduces the reactivity of the tailings and the mobility of some elements.
- Only Ba and Cd were solubilised above the surface water quality criteria.

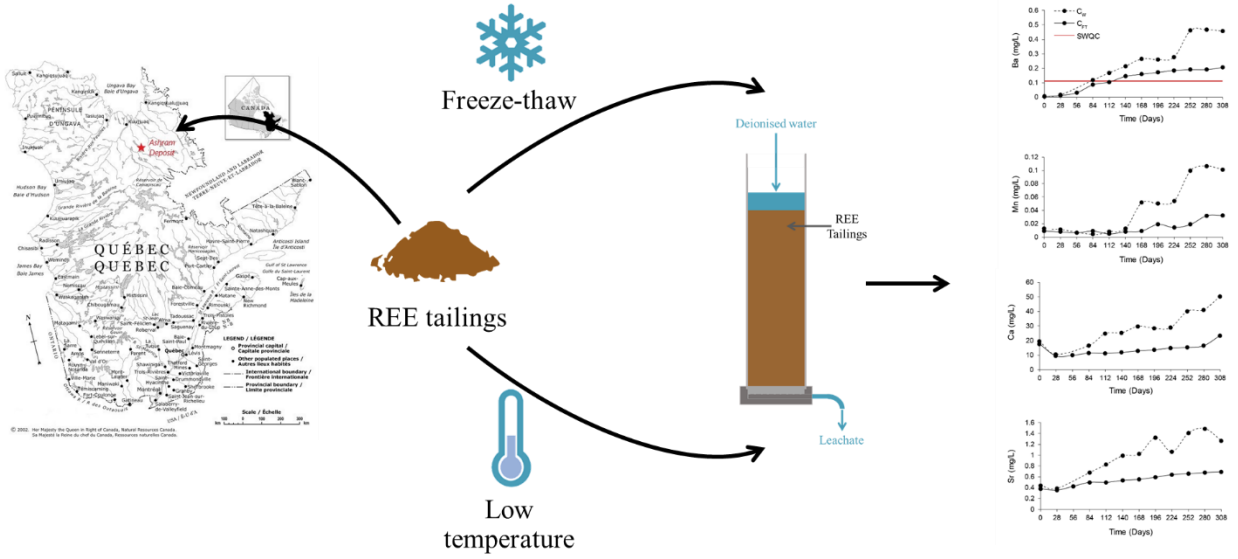


# Graphical abstract

Subarctic conditions

Column kinetic test : impact of freeze-thaw cycle

Behaviour of REE tailings



## 1. Introduction

Rare earth elements (REE), composed of the lanthanides (La-Lu) and Y, are used in many emerging technologies (e.g. hybrid cars, batteries, video displays and alloys). Although REE are strategic elements, with China as the leading REE producer (71% in 2018) (Shen et al., 2020), their production is not without environmental impacts. Although REE mines are typically small scale operations, they still generate meaningful quantities of solid and liquid residues (waste rock, tailings, and mine effluents) that can potentially be sources of contamination (metal(loid)s, actinides, REE, and organic compounds) (Weber and Reisman, 2012). Waste rock and tailings are usually stored in the area around the mine and may be in direct contact with the environment. The interaction between these solid residues and water, air, or  $\text{Fe}^{3+}$  (oxidant) present in the soil can impact the quality of mine drainage.

The mobility of potential contaminants contained in mine residues can be influenced by the chemical and mineralogical composition (Edahbi et al., 2018c; Plante et al., 2010), the pH (Ayora et al., 2016; Edahbi et al., 2018d; Liu et al., 2016; Rim et al., 2013), and the temperature of the residue and the surrounding environment, as well as its exposure to freeze-thaw-cycles (Boulanger-Martel et al., 2016; Elberling et al., 2001; Elberling, 2005; Ethier et al., 2012; Jouini et al., 2020; Schudel et al., 2019). For example, an acidic pH (presence of acid mine drainage, AMD) increases the leaching of REE present in REE-bearing mine waste rocks (Montviel Deposit, carbonatite type rock) (Edahbi et al., 2018d). The acidity, generated by the oxidation of the sulphides present in mining residues, would accelerate the dissolution of REE-bearing minerals, but also cause the leaching of other contaminants present in the residues, such as Th, U, or Nb (Ayora et al., 2016; Liu et al., 2016; Rim et al., 2013). Moreover, it has been observed that some minerals (e.g. calcite, apatite, or iron oxyhydroxides) present in these residues have a large REE sorption capacity and could limit the mobility of REE (Edahbi et al., 2018c). The generation of neutral mine drainage (NMD) can also not be excluded, where the saturation of sorption sites can cause the leaching of problematic metals (Plante et al., 2010). However, low temperatures and freezing in northern regions, such as northern Quebec, can limit the reactivity of the potentially problematic minerals contained in these residues. In cold climates, the rates of chemical and biological reactions responsible for AMD and NMD generation are reduced, limiting the release of potential contaminants. Especially during freezing, the accessibility to oxygen and the rate of water infiltration through the residues are strongly limited, reducing contaminant migration (Boulanger-Martel et al., 2016; Elberling et al., 2001; Elberling, 2005; Ethier et al., 2012; Schudel et al., 2019). The formation of AMD and NMD can occur at temperatures as low as  $-11^{\circ}\text{C}$  (Elberling, 2005). In contrast, Jouini et al (2020), show that freeze-thaw cycles can improve the mobility of metals from residues. During freezing, dissolved metals can concentrate in the ice front. Then, during thawing, these dissolved metals are readily leached from the residue and can be found in higher amounts in the environment. In

addition, repeated freeze/thaw cycles can fracture the residues and create preferential flow paths, leading to the promotion of weathering of the residues. However, studies on the behaviour of mine tailings in a northern context remain limited and to the authors' knowledge, there are no studies showing the impact of the freeze-thaw cycles on the potential leaching of contaminants from REE tailings.

This work is a continuation of a previous study evaluating the behaviour of flotation tailings from the extraction of REE minerals (carbonatite-type source rock) in a northern context (Ashram Deposit, Eldor Property, northern Quebec) (Costis et al., 2020). The previous results showed that : (i) the tailings were not acid-generating; (ii) Cd and Zn were the only potentially contaminating elements; (iii) the kinetic study (weathering cells test) carried out at 3 and 19°C revealed that at low temperatures the leaching was limited for certain elements (Ba, Sr, Ca, F<sup>-</sup> and U); (iv) freezing of the weathering cells at 3°C, increased the concentrations of some elements (Ba, Sr, Ca, Na, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup>) in the leachate relative to 19°C. The objective of the present work is to evaluate the geochemical behaviour of flotation tailings resulting from the pre-concentration of REE-bearing minerals from the Ashram Deposit, in a subarctic climate context. The impacts of freeze-thaw cycles on the mobility of potentially problematic elements and the prediction of the drainage water quality under these conditions was also assessed.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Sample description

The Ashram Rare Earth and Fluorspar Deposit, discovered in 2009 by Commerce Resource Corp., is located in the center of the Eldor Property, approximately 130 km south of Kuujuaq in the province of Quebec, Canada. This REE deposit is hosted by a carbonatite-type rock and the REE-bearing minerals are mainly monazite [(La,Ce,Nd,Sm,Th)(P,Si)O<sub>4</sub>], bastnaesite [(La,Ce)CO<sub>3</sub>F] and, to a lesser extent, xenotime [(Yb,Y)PO<sub>4</sub>].

A pilot-scale flotation treatment of surface samples from the Ashram Deposit was carried out in 2015. The flotation tailings (80 kg) were recovered, provided to the Author, and stored in four high-density polyethylene (HDPE) containers. The tailings were combined and homogenized in a 200 L drum, which was positioned in an end-over-end barrel tumbler for 15 min. The samples were then placed back into the HDPE containers. The modal mineralogical composition of the flotation tailings is described in Costis et al. (2020). The flotation tailings are mainly composed of carbonates with dolomite Fe [Ca(Mg,Fe<sup>2+</sup>)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (58.65%), ankerite [Ca(Fe<sup>2+</sup>,Mn,Mg)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (22.18%) and magnesite [MgCO<sub>3</sub>] (11.47%) as the main constituents. Fluorite [CaF<sub>2</sub>] is also present (0.69%) in tailings, as well as some sulphide minerals, mainly sphalerite [(Zn,Fe)S] (0.10%) and pyrite [FeS<sub>2</sub>] (0.13%). Silicate minerals are present in small quantities as biotite [K<sub>2</sub>(Mg,Fe<sup>2+</sup>)<sub>6-4</sub>(Fe<sup>3+</sup>,Al,Ti)<sub>0-2</sub>(Si<sub>6-5</sub>Al<sub>2-3</sub>O<sub>20</sub>)(OH,F)<sub>2</sub>] (0.30%), quartz [SiO<sub>2</sub>] (0.08%), Ba silicate

[BaSiO<sub>3</sub>] (0.07%), and richterite [Na(CaNa(Mg,Fe<sup>2+</sup>)<sub>5</sub>(Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>))(OH)] (0.07%). The main rare earth-bearing minerals are bastnaesite [(La,Ce)CO<sub>3</sub>F] (0.85%) and monazite [(La,Ce,Nd,Sm,Th)(P,Si)O<sub>4</sub>] (0.52%).

## 2.2. Physicochemical analysis of flotation tailings

The particle size distribution of the flotation tailings was determined using a laser particle size analyzer (Patrica La-950, Horiba). Total elemental contents of the tailings were determined using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES; Agilent Radial 725). The samples were previously subjected to loss on ignition (LOI) and then completely dissolved using alkaline fusion. The LOI step removed sulfur from the tailings to limit the damage of the platinum crucibles used during alkaline fusion. The alkaline fusion method, developed by the CEAEQ, consists of placing 0.10 g of sample in contact with 1.00 g of lithium metaborate (CEAEQ, 2014a). This mixture was then poured into platinum crucibles and heated until it was completely melted. The melt obtained was then transferred to a solution of 10% HNO<sub>3</sub> and 0.5% HCl.

In a potential future mining operation scenario, the flotation tailings will be stored on the site, so a risk assessment of the storage is necessary. The environmental criteria for metal(loid)s in waste and soils in the province of Quebec correspond to the contents available in the environment and are outlined in the Guidelines for the protection of soils and the rehabilitation of contaminated sites (Beaulieu, 2019). The Generic Soil Quality Criteria (GSQC) are expressed in total extractable contents in mg/kg of dry material (Beaulieu, 2019). The digestion method used to obtain these criteria is the MA.200-Met. 1.2 method (CEAEQ, 2014a). To compare contents of the tailings to the GSQC, it was necessary to apply the same *aqua regia* digestion method. To do so, 0.50 g of sample, previously heated to 105°C, was exposed to 2 mL of HNO<sub>3</sub> 50% (v/v) and 5 mL of HCl 20% (v/v) in a beaker. The mixture was then covered and heated for 30 min. The cooled mixture was filtered into a 50 mL volumetric flask. After rinsing the beaker and filter, the solution was made up to the mark with deionized water. The metal contents were then determined by ICP-AES (Agilent Radial 725) and ICP-MS (Thermo Scientific XSERIES 2).

## 2.3. Leaching column tests

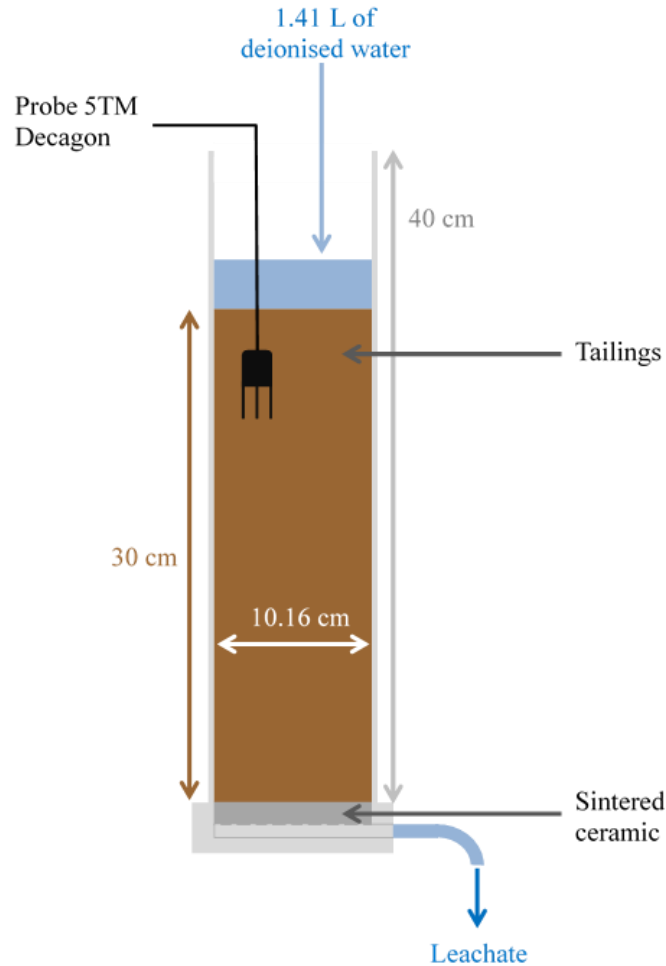
To assess the risks associated with the storage of the tailings over time, a kinetic study, using columns, was conducted. This method is widely used in the literature (Banerjee, 2014; Benzaazoua et al., 2004; Kawashiro and Miura, 2020; Khoern et al., 2019) and is more representative of real environmental conditions than other kinetic tests such as weathering cells or humidity cells (Bouzahzah et al., 2014b). In particular, the use of leaching columns makes it possible to simulate a greater range of experimental conditions (e.g., amount of water added as a function of rainfall at the study site) or remediation conditions

(e.g., flooding, capping). The Ashram site is located in a region dominated by a subarctic climate, where low temperature and freeze-thaw cycles can have an important impact on the geochemical behaviour of the tailings. The objectives of the present study are to evaluate the impact of freeze-thaw cycles on the behaviour of the tailings and compare the results with those observed using weathering cell tests (Costis et al., 2020). For this purpose, two columns were constructed. The reproducibility of the column tests has been demonstrated in the literature (Demers et al., 2011) and for this reason, the column tests have not been duplicated. Each cycle lasted 28 days for a total duration of 1 year, i.e. 12 cycles. The first column ( $C_W$ , water column) was stored at 4°C for the duration of the cycle. The second column ( $C_{FT}$ , freeze-thaw column) was stored for 18 days in a freezer at -18°C and for 10 days at 4°C, simulating one freeze-thaw cycle. Figure 5.1 shows a diagram of the columns used in the laboratory. The columns had an inner diameter of 10.2 cm and a height of 40 cm. A sintered ceramic composed of alumina (1/2 bar and effective pore size of 6 µm) was placed at the bottom of the column. It allows the leachate to be filtered while ensuring hydraulic contact. The tailings were transferred into the column to a height of 30 cm, corresponding to an average of 3.67 kg of tailings. Every 5 cm, the tailings were lightly compacted to limit preferential pathways. A total volume of 1.41 L deionised water, corresponding to the annual snowmelt received on the Eldor Property, was then added to top of the columns. According to Gagnon et al. (2015), the annual snowfall is 174 cm or 17.4 cm of rainfall equivalent.

Thus, the volume of leachate to be added to the column was:

$$V_{leachate} = \pi \times \left(\frac{D_{internal}}{2}\right)^2 \times H_{rain}$$

With  $V_{leachate}$  corresponding to the volume of leachate to be added to the column (cm<sup>3</sup>),  $D_{internal}$  corresponding to the inner diameter of the column (10.2 cm) and  $H_{rain}$  corresponding to the height of snow in rain equivalent (17.4 cm).



**Figure 5.1. Schematic of the leaching column**

The volume, pH and electrical conductivity of the leachate were monitored for each cycle. Temperature was measured using 5TM probes (DECAGON 40635), previously calibrated, and connected to a 5-channel EM50 recorder (METER DECAGON 40800). The leachates were collected at the bottom of the column after 28 days of drainage. The recovered volume was measured and an aliquot of samples was taken for chemical analysis. Subsamples were acidified for cations analyses, whereas no specific preparation was required for anion analyses. Ion chromatography (Thermo Scientific Dionex Integrion HPIC System) was performed to determine the concentration of anions in the samples. Minor elements were analyzed by ICP-MS (Thermo Scientific XSERIES 2 ICP-MS) in a 2% OPTIMA™ grade HNO<sub>3</sub> matrix and major elements were analyzed by ICP-AES (Varian ICP-AES Vista Pro Axial) in a 5% TraceMetal™ grade HNO<sub>3</sub> matrix. The concentrations of the elements leached were compared to the Surface Water Quality Criteria for the protection of aquatic life (acute toxicity) (SWQC; MELCC, 2019), and the results from previous

kinetic testing of the tailings performed using weathering cells (Costis et al., 2020). There are no water quality criteria for REE in Quebec and in Canada.

Following completion of the column tests, the tailings were split into five sections each corresponding to a slice of 5 cm of material along the column. The tailings sections were dried in an incubator at 60°C for 24 h. Tailings sections were then homogenized separately using a Humboldt, Riffle-type sample splitter. Granulometry analysis and alkaline fusion (total content) of the residual solids of each section at the end of the 12 cycles was carried out. No particular trend for the sections was observed, and so the results will present only the averages of the total and extractable contents in the whole columns.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Physicochemical analysis of flotation tailings before and after kinetic tests

Table 5.1 shows the particle size distribution and total contents of the tailings before and after the leaching column experiments. The particles of the initial and final tailings (named  $C_W$  and  $C_{FT}$ ) are similar, with 90% of the particles smaller than 32.6  $\mu\text{m}$ , 32.5  $\mu\text{m}$  and 32.0  $\mu\text{m}$  in diameter for initial,  $C_W$  and  $C_{FT}$ , respectively. Thus, water leaching and freeze-thaw cycling had a limited effect on the size of the tailings particle size. The predominant elements in the initial tailings are Mn (1.52%), Fe (14.10%), Mg (16.10%), and Ca (27.10%). The predominant REE-bearing minerals in the Ashram Deposit mainly contain light REE (LREE; La to Gd). The heavy REE (HREE; Tb to Lu, and Y) are present at low concentrations ( $\Sigma\text{HREE} < 250 \text{ mg/kg}$  in the initial tailings) and therefore are not presented in this table. Notably, carbonatites generally contain more LREE than HREE (Edahbi et al., 2018a; Nadeau et al., 2015). Among the REE, only La, Ce, Pr and Nd are presented. Contents of La (1,095 mg/kg) and Ce (2,142 mg/kg) are higher than Pr (191 mg/kg) and Nd (781 mg/kg) in the initial tailings. The initial tailings also have important contents of Sr (2,865 mg/kg), Zn (981 mg/kg) and Ba (192 mg/kg). Although the S content (1,551 mg/kg) is also relatively high and could generate acidity in the environment, the source rock is a carbonatite-type rock, which may neutralize this acidity. Presence of Th (237 mg/kg) and U (0.157 mg/kg) in lesser quantities is also notable. In a previous study, it was shown that these tailings were not considered hazardous or radioactive as per applicable regulations (Costis et al., 2020). These elements are still, however, accounted for during the column tests.

Method MA.200-Met. 1.2 outlines the determination of the total extractable (environmentally available) content of elements present in tailings. Total extractable content results can be compared to the GSQC (Beaulieu, 2019) (Table 5.2). The generic Criteria A correspond to the background levels in the northern Labrador Trough, the area where the Ashram Deposit is located (Appendix 1 in Beaulieu, 2019). Criterion

B is the maximum acceptable limit for residential or institutional sites. Criterion C is the maximum acceptable limit for industrial, commercial, non-sensitive institutional and recreational sites ([Beaulieu, 2019](#)). Total extractable content of Mn (12,721 mg/kg) in the initial tailings is higher than Criterion C (2,200 mg/kg). Total extractable contents of Cd (9.36 mg/kg) and Zn (991 mg/kg) are higher than Criterion B (5.00 mg/kg and 500 mg/kg, respectively). Finally, Pb (112 mg/kg) total extractable content exceeds Criterion A (30.0 mg/kg). Column tests objective is to determine leachability of these elements from the tailings and thus evaluate their impact on the receiving environment. Elements showing total extractable content lower than Criterion A (As, Co, Cr, Mo and Ni) are *de facto* deemed not leachable as per Directive 019 on mining industry ([MDDEFP, 2012](#)).



**Table 5.1. Grain size and total content of initial and final tailings**

	<b>Initial tailings</b>	<b>Final tailings</b>	
		<b>C<sub>W</sub></b>	<b>C<sub>FT</sub></b>
<b>Grain size (µm)</b>			
D <sub>10</sub>	2.7	2.5	2.3
D <sub>50</sub>	13.8	14.2	13.4
D <sub>90</sub>	32.6	32.5	32.0
<b>Major Oxides (%)</b>			
SiO <sub>2</sub>	<0.10	<0.10	<0.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.10	<0.10	<0.10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.10	13.90	13.70
MnO	1.52	1.49	1.53
MgO	16.10	15.60	15.50
CaO	27.10	26.80	26.60
Na <sub>2</sub> O	<0.100	<0.100	<0.100
K <sub>2</sub> O	<0.100	<0.100	<0.100
TiO <sub>2</sub>	0.12	0.11	0.11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.31	0.31	0.31
LOI	41.00	41.80	41.80
Total	100	100	99.6
<b>Elemental concentration (ppm)</b>			
F	8,600	n.m.*	n.m.
Ba	192	191	188
Co	15.70	16.60	18.40
Mo	12.10	3.40	4.98
S	1,551	1,474	1,466
Sr	2,865	2,849	2,845
V	72.10	66.50	68.9
Zn	981	975	957
Y	168	167	165
Sc	53.10	52.50	52.5
La	1,095	1,079	1,077
Ce	2,142	2,122	2,075
Pr	191	194	178
Nd	781	785	771
Σ LREE	4,406	n.m.	n.m.
Σ HREE	250	n.m.	n.m.
Σ REE	4,709	n.m.	n.m.
Th	237	236	224
U	0.16	n.m.	n.m.

**Table 5.2. Total extractable contents (mg/kg) of initial and final flotation residues and comparison with soil quality criteria (Beaulieu, 2019)**

Elements	Initial tailings	Final tailings		Soil quality criteria (mg/kg)		
		C <sub>w</sub>	C <sub>FT</sub>	A*	B	C
As	<DL	<DL	<DL	14	30	50
Ba	308	183	178	355	500	2,000
Cd	9.36	9.88	9.64	1.5	5	20
Co	9.07	8.66	9.16	35	50	300
Cr <sub>tot</sub>	7.83	6.49	7.11	100	250	800
Cu	<DL	<DL	<DL	65	100	500
Mn	12,721	12,901	12,763	1,000	1,000	2,200
Mo	<DL	<DL	<DL	7	10	40
Ni	6.0	6.96	6.30	50	100	500
Pb	112	106	108	30	500	1,000
Zn	991	924	918	200	500	1,500

\*Background levels in the Labrador Trough (Appendix 1 in Beaulieu (2019)) – DL: Detection limit

### 3.2. Assessment of the behaviour of tailings over time: leaching columns

#### 3.2.1. Behaviour of flotation tailings at 4 °C

Figures 6.2 through 6.6 present the evolution over time of pH, electrical conductivity, and the element concentrations measured at the outlet of the column under two conditions: at 4°C (C<sub>w</sub>) and under freeze-thaw cycling (C<sub>FT</sub>). Previous static tests had shown that the tailings were not acid generating (Costis et al., 2020). Indeed, the acidity potential (3.94 kg CaCO<sub>3</sub>/t) is lower than the neutralization potential (859 kg CaCO<sub>3</sub>/t). Column tests confirmed absence of AMD as the average pH of the leachates for C<sub>w</sub> and C<sub>FT</sub> were 8.09 and 7.87, respectively (Figure 5.2). However, at pH values close to neutral, some soluble metals, such as Cd, Mn, Pb and Zn, could reach non-negligible concentrations in drainage water (Stantec Consulting Ltd., 2004). In the present study, electrical conductivity of leachates increased over time for both columns. Despite the neutral pH of the leachates, a release of the elements into solution was expected. Based on these results, it can be stated that Ba exceeded the SWQC (0.11 mg/L) from day 84 (4<sup>th</sup> leaching cycle) (Figure 5.3). Cd concentration, in the first leaching cycle, was above the SWQC (0.2 µg/L) (Figure 5.5).

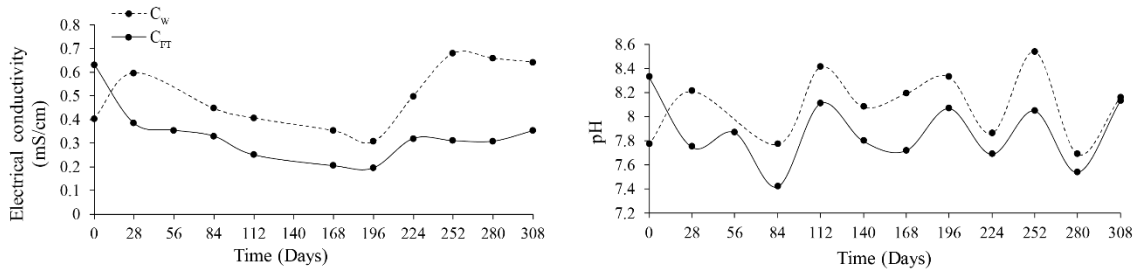
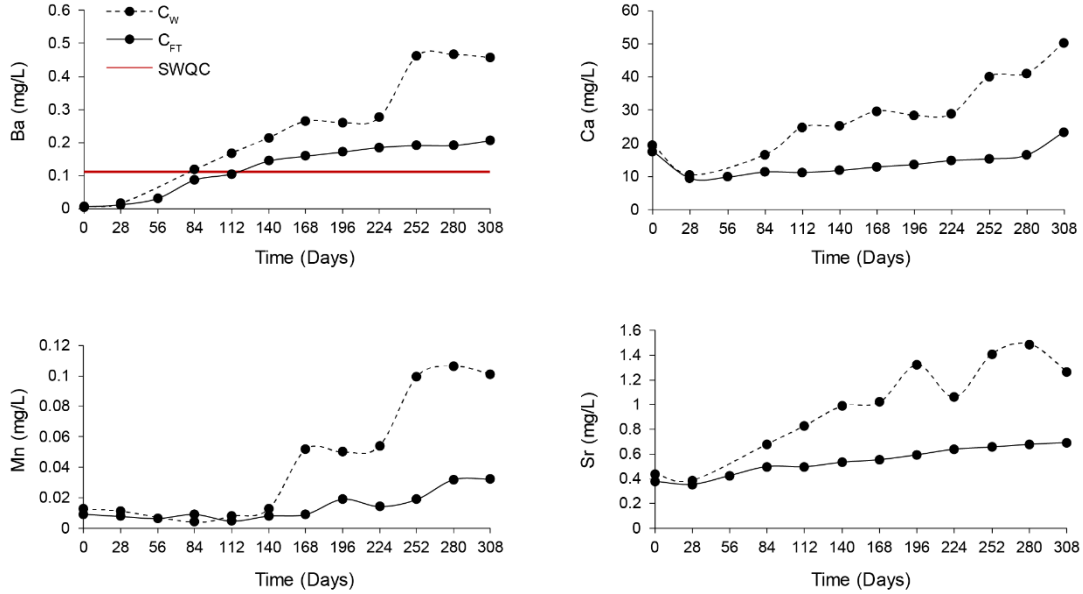


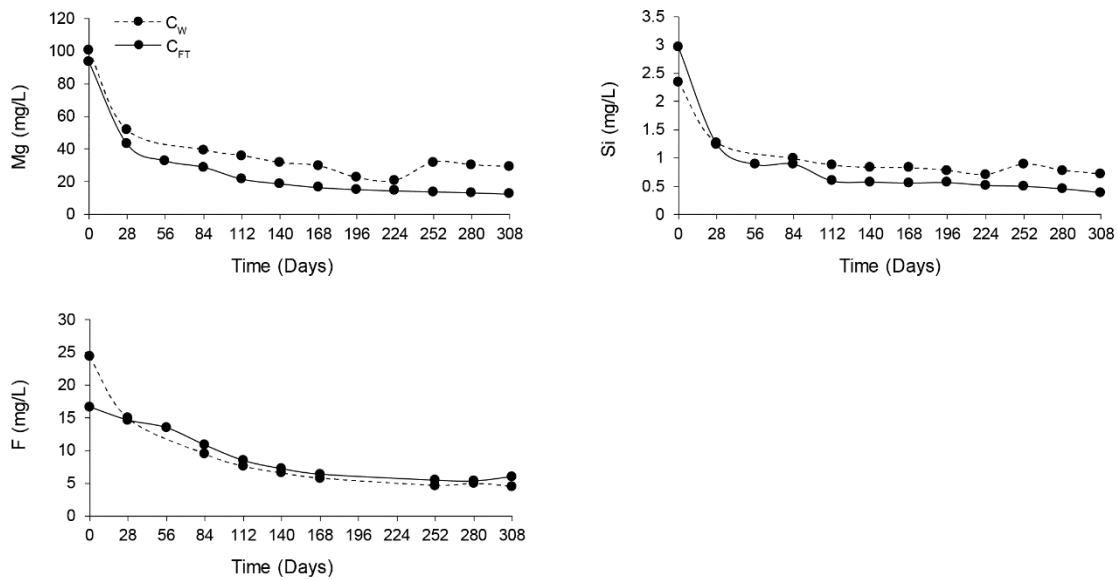
Figure 5.2. Evolution of pH and electrical conductivity in leachate from kinetic column tests ( $C_w$  and  $C_{FT}$ )

Kinetic column tests can provide an indication of the evolution of the quality of these drainage waters over time. Results of the  $C_w$  show different curve trends as a function of the elements. Concentrations of Ba, Ca, Mn and Sr in the leachate increased over time (Figure 5.3). Similar pattern has been reported in a previous study (Costis et al., 2020). It can then be assumed that these elements were initially a part of the same mineral phase. A previous study (Edhabi et al., 2018b) also noted that Ba, Sr, and Ca were related to the dissolution of carbonate minerals (e.g. barytocalcite  $[BaCa(CO_3)_2]$ , calcite  $[CaCO_3]$ , ankerite  $[Ca(Fe^{2+},Mg,Mn)(CO_3)_2]$  and strontianite  $[SrCO_3]$ ). In the present study, these elements could be contained in carbonate minerals such as calcite (0.22%), dolomite (3.39%), dolomite-Fe (58.65%) or ankerite (22.18%). For example, calcite can contain up to 42 %  $MnCO_3$  in moles (Howie et al., 1992). It can also contain small amounts of Sr and Ba (Howie et al., 1992; Le Bas et al., 1992; Mitchell and Smith, 2017). According to Blowes and Ptacek (1994), calcite has a higher dissolution rate compared to dolomite, ankerite, or siderite. These elements could also be found in fluorite  $[CaF_2]$  (Mitchell and Smith, 2017; Xu et al., 2012), which upon dissolution, could lead to a mobilisation of these elements. In this study, fluoride concentrations decrease over time, invalidating this hypothesis. Mn behaved slightly differently from the other elements (Ca, Ba, and Sr). In fact, Mn concentrations increased after the 140<sup>th</sup> day (6<sup>th</sup> leaching cycle). This behaviour could be due to a delay in the leaching of the Mn-bearing mineral and could therefore suggest that multiple minerals participate in the leaching balance of these elements (Ba, Ca, and Sr versus Mn). However, it should be noted that concentrations of these elements are still quite low. Solubilisation rates between the initial and final contents for Ba, Sr, Ca and Mn are relatively low and are estimated at 0.52%, 0.56%, 1.11%, and 1.97%, respectively.



**Figure 5.3. Evolution of Ba, Ca, Mn and Sr concentrations measured in leachate from kinetic column tests ( $C_w$ , dashed line and  $C_{FT}$ , solid line)**

Concentrations of Si, Mg and F in the column leachate show a unique trend (Figure 5.4). Total contents of these elements in the tailings were < 470, 97,099 and 8,600 mg/kg, respectively. Leached concentrations were high at the beginning of the leaching cycles and then, moved towards stabilization over time. Mg is likely to come from dissolution of different carbonate minerals such as magnesite (11.47%), dolomite (3.39%), dolomite-Fe (58.65%) and ankerite (22.18%). For Si and F, biotite contains these two elements and could be solubilised. Even if elements have the same behaviour, their dissolution can come from different minerals. For fluoride, fluorite (0.09%), apatite (0.22%) and even bastnaesite (0.85%) could be potential sources. Apatite (in fact fluoroapatite) could dissolve quite rapidly (Jambor et al., 2002; Langman et al., 2019).



**Figure 5.4.** Evolution of Si, Mg and F concentrations measured in leachate from kinetic column tests (C<sub>W</sub> and C<sub>FT</sub>)

For Cd, Fe, Zn,  $\text{SO}_4^{2-}$  and U, a peak in concentration was observed following first cycle, followed by a stabilisation at much lower concentrations (Figures 6.5). This phenomenon could be related to the so-called "First Flush". According to Nordstrom (2009), this phenomenon leads to a rapid increase in the concentrations of the elements, especially after a prolonged period of drought. In the present study, the tailings were dry before being subjected to leaching cycles. This increase could then be attributed to the dissolution and rinsing of soluble salts. Surprisingly, after the "First Flush", Fe leaching rate were very low (< 0.001% of total amount of Fe in the tailings has been leached), whereas its initial content in the tailings is much higher (9.86%). Indeed, Fe is present in several carbonate minerals (dolomite Fe, ankerite, and siderite) and in a sulphide mineral (pyrite). The carbonates are not very soluble however under the conditions of the experiment, pyrite [ $\text{FeS}_2$ ] could be oxidised, releasing Fe and S (Bonnissel-Gissinger et al., 1998; Moses and Herman, 1991). Although dissolved sulphur was present in the leachate (6% of total S has been solubilised), Fe concentrations were very low. The iron content in the final tailings remained almost unchanged. Due to the size of the column, Fe could be solubilised and then re-precipitate as iron oxide/hydroxide as a result of the oxidizing and pH conditions of the experiment. These observations are in accordance with the SEM analysis results of Edahbi et al. (2018c) who confirmed the formation of secondary iron oxyhydroxides such as  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  after weathering. Both Cd and Zn can be found in sphalerite [(Zn,Fe)S] (Howie et al., 1992). Thus, the concentrations of Cd and Zn during the first freeze-thaw cycle may be controlled by the oxidation of zinc sulphides. However, proportions of Cd and Zn which have been leached were low (0.0126% and 0.0015%, respectively). This low concentrations of Cd and Zn in leachates

could be due to adsorption on dolomite (Trakal et al., 2011). Concerning actinides, U has a higher solubility (~1%) than the other elements, which can be explained by modification of oxidation from the insoluble U(IV) to the more soluble U(VI) under the aerobic conditions observed in the present study. The presence of U(VI) and carbonate in the tailings most likely leads to the formation of negatively (( $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  or ( $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2_3^{6-}$ ) charged compounds that are highly mobile (CEA, 2017).

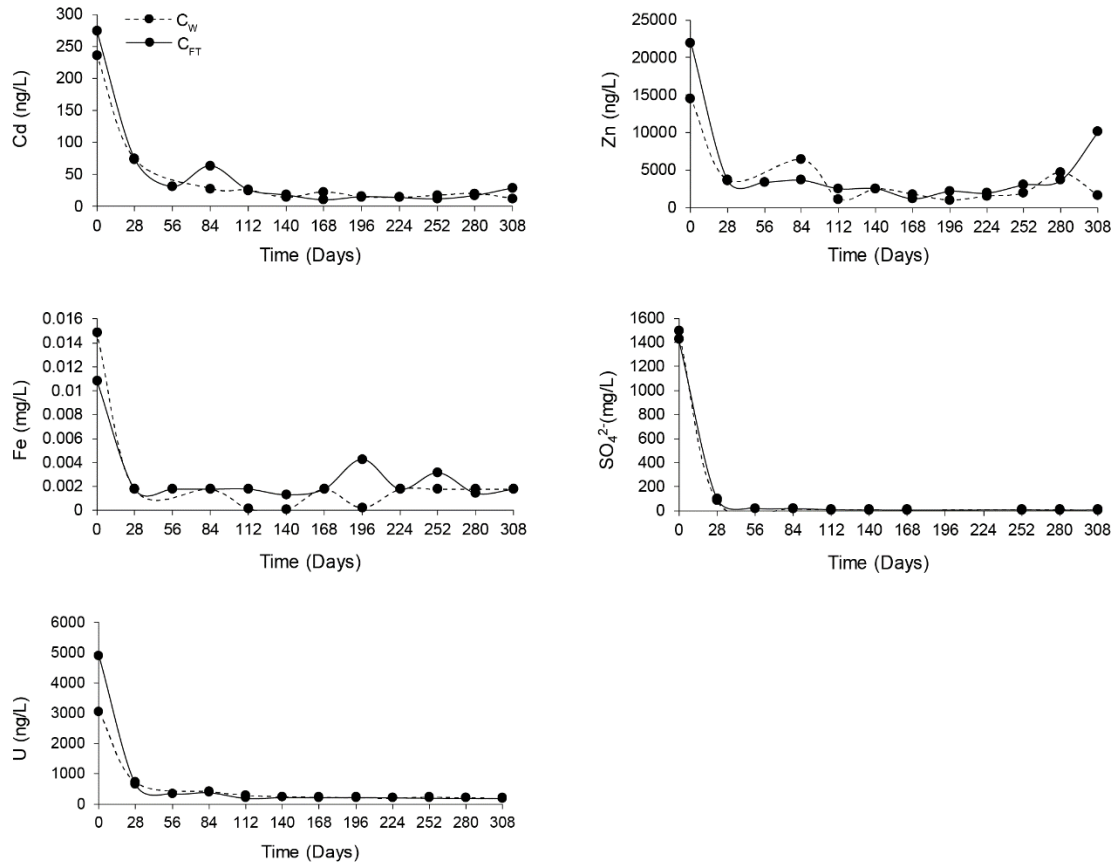


Figure 5.5. Evolution of Cd, Fe, Zn,  $\text{SO}_4^{2-}$  and U concentrations measured in leachate from kinetic column tests ( $C_W$  and  $C_{FT}$ )

Leaching behaviour of REE and Sc follows two different trends (Figure 5.6). For La, Ce, Pr, and Nd, the concentrations of elements in leachates were stable throughout the freeze-thaw cycling and only increased following the last cycle. The behaviours of Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm and Y were similar (results not presented). On the other hand, concentrations of Sc, Yb and Lu leached were high during the first freeze-thaw cycle, decreased and then increased again to reach their initial values. Yb and Lu are HREE and therefore typically behave differently than the LREE. HREE have lower ionic radii than LREE, so their mobility and behaviour may be different. HREE are often found in xenotime, a phosphate mineral, but in the present case, phosphate concentrations measured in the leachate (not shown here) were negligible. The

leachable REE, therefore, most likely came from bastnaesite, a carbonate mineral. Concentrations of REE in the leachates remain low (< 0.1%). The limited mobility observed may be explained by the low reactivity of REE carbonates under the specific kinetic test conditions, the low initial amount of REE in the tailings, or the precipitation of secondary REE minerals (Edhabi et al., 2018c).

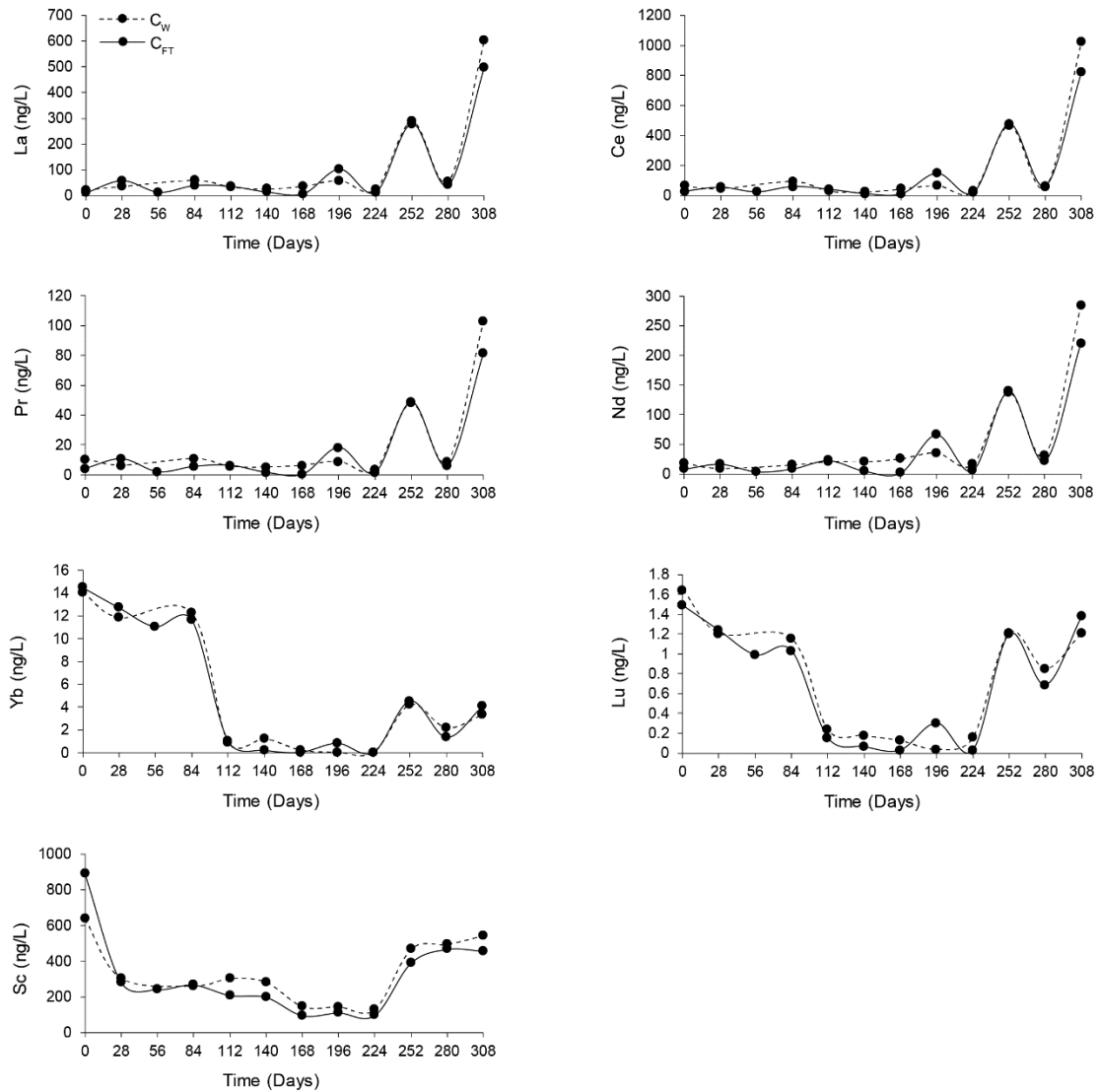
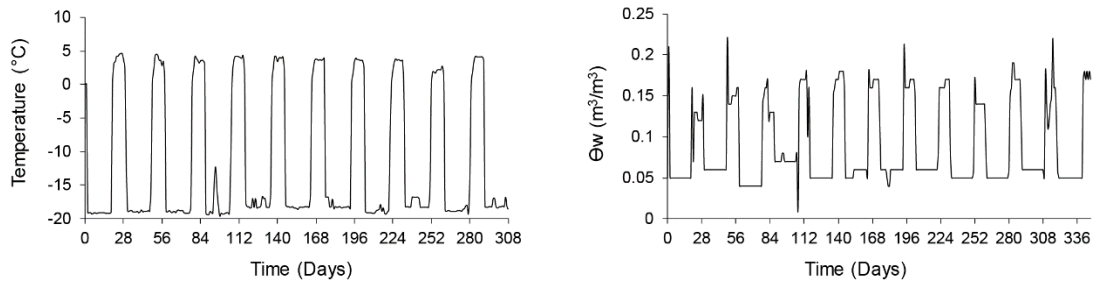


Figure 5.6. Evolution of REE and Sc concentrations measured in leachate from kinetic column tests ( $C_W$  and  $C_{FT}$ )

### 3.2.2. Impact of freeze-thaw cycles

Figure 5.7 shows the evolution of temperature ( $T$ ) and volumetric water content ( $\Theta_w$ ) over the 12 freeze-thaw cycles in the  $C_{FT}$  experiment. The results show that the freeze-thaw cycles did not affect the hydrogeological behaviour of the tailings since the water content is similar for each cycle. The volumetric

water content and temperature values for the  $C_W$  remain almost constant throughout the experiment. The average values for  $C_W$  are  $\Theta_w \sim 0.150 \text{ m}^3/\text{m}^3$  and  $T \sim 4.22^\circ\text{C}$ .



**Figure 5.7. Evolution of temperatures and volumetric water contents ( $\Theta_w$ ) in  $C_{FT}$**

The evolution of the concentrations of elements leached from the  $C_{FT}$  column that was subjected to 12 freeze-thaw cycles are presented in [Figures 5.2 to 5.6](#). As reported in [Costis et al. \(2020\)](#), an increase in the concentrations of elements of interest leaching from weathering cells occurred due to an involuntary freeze. Different hypotheses were proposed to explain this increase in the leaching of elements: (i) upon freezing, the soluble elements were transferred to the freezing front in an accumulation zone which were then flushed following thawing; (ii) freezing induced the formation of preferential pathways promoting access to oxygen, a change in chemical speciation of the element and reactivity, resulting in an increase in the element concentrations in the leachate. The results of the present study, however, did not indicate a peak in the concentrations of elements in the leachate following freeze-thaw cycling of the column. The difference in behaviour between the two kinetic studies (weathering cell vs. column test) could be explained as follows. Leaching columns require large amounts of material so even if the elements accumulate in the freezing front they then percolate through 30 cm of material before being leached out the column, limiting the abrupt discharge of the elements. The quantity of preferential pathways within the columns ( $C_W$  and  $C_{FT}$ ) is also limited due to the prior compaction of the material. In addition, the weathering cell tests at  $19^\circ\text{C}$  can dry quickly between each leaching cycle resulting in reduced oxidation-neutralization reactions ([Jouini et al., 2020](#)). Finally, the weathering cells are relatively aggressive tests and do not represent real field conditions. The columns tests were developed under controlled conditions typical of the future mine site, generating more environmentally representative results.

In the case of Ba, Ca, Sr, and Mn, the concentrations leached from the  $C_{FT}$  are lower than from the  $C_W$  experiment. For Mn, a sudden increase in the concentration in the leachate (maximum concentration,  $0.106 \text{ mg/L}$ ) was noticed after the 148<sup>th</sup> day of the  $C_W$ , whereas the concentrations for the  $C_{FT}$  were much lower (maximum concentration,  $0.032 \text{ mg/L}$ ). For the  $C_W$ , the Ba concentration leached exceeded the SWQC on the 88<sup>th</sup> day while for the  $C_{FT}$ , the Ba concentration exceeded the SWQC on the 112<sup>th</sup> day. It



follows that, during freezing, chemical reactions may be attenuated by a limited access to oxygen and a reduction in the flow of water across throughout the column, thus reducing the mobility of the elements (Boulanger-Martel et al., 2016; Elberling, 2001, 2005; Ethier et al., 2012; Schudel et al., 2019). Freeze-thaw cycles may, therefore, decrease the leaching potential of the tailings and thus intrinsically improving the quality of mine drainage in this case. Although freeze-thaw cycling appears to limit the mobility of the elements, a field study would validate these results.

#### 4. Conclusion

The impact of freeze-thaw cycling on the behaviour of flotation tailings produced from a rare earth element deposit located in Northern Quebec (Ashram Rare Earth and Fluorspar Deposit, Eldor Property) was studied. This area is dominated by a subarctic climate (low temperatures and a freeze-thaw period), which can influence the behaviour of the tailings. The purpose of this study was to conduct a leach column experiment to evaluate the temporal effect of low temperatures and freeze-thaw cycling on the geochemical behaviour of the tailings.

The column tests showed that particle size distribution of the tailings was unaffected by the leaching cycles performed under different conditions. The contents of Ba, Cd, Mn, Pb, and Zn in the tailings were higher than the soil quality criteria. However, in the final leachate, only the Ba and Cd concentrations exceeded the water quality criteria (0.110 mg/L for Ba and 0.0002 mg/L for Cd). For the kinetic column tests, several hypotheses were proposed to explain the behaviour of the tailings at 5°C:

- (i) Ca, Ba, Sr and Mn are leached from the dissolution of carbonates minerals such as calcite (0.22%), dolomite (3.39%), dolomite-Fe (58.65%) and ankerite (22.18%);
- (ii) The dissolution of biotite is a potential source of the presence of Si, Mg and F in the final leachate. The presence of Mg could come mainly from carbonate minerals such as magnesite (11.47%). Fluorine could be released from the dissolution of fluorite (0.69%), bastnaesite (0.85%) or apatite (0.22%).
- (iii) A strong initial peak in the concentration of Cd, Fe, Zn,  $\text{SO}_4^{2-}$  and U in the leachate was due to the well-known “first flush” phenomenon;
- (iv) Fe, present in large quantities in the initial tailings (14.10%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), shows low concentration in leachates. Considering the importance of dolomite-Fe, ankerite and to a lesser extent siderite, it is likely that iron produced by dissolution of iron containing calcium has been precipitated as Fe oxide/hydroxide;
- (v) In an aerobic environment, U is oxidised from U(IV) to U(VI). The higher solubility of  $\text{U(VI)}$ , explains the uranium load observed in the leachates (~1% of total uranium content);

- (vi) REE dissolution is low and the absence of phosphate anions in the leachate suggests that xenotime and monazite are not dissolved by leaching cycles at 4°C and under freeze-thaw conditions;
- (vii) Among the REE, Yb and Lu behave differently from other REE. These elements are HREE which could explain the different behaviour.

Finally, the results of the C<sub>FT</sub> column, which underwent a freeze-thaw cycle, show that some elements have lower concentrations in the leachate. This is especially the case for Ba, Ca, Mn, and Sr. Freezing seems to limit the chemical reactivity occurring in the columns, the leaching rate of elements and therefore the potential of drainage water contamination.

## **6. BEHAVIOUR OF FLOTATION TAILINGS FROM A RARE EARTH DEPOSIT AT HIGH SALINITY**

---

**Sophie Costis<sup>a</sup>, Lucie Coudert<sup>b</sup>, Kristin K. Mueller<sup>a</sup>, Carmen Mihaela Neculita<sup>b</sup>, Jean-François Blais<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Centre Eau, Terre et Environnement (ETE), Institut national de la recherche scientifique (INRS), 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada

<sup>b</sup>Research Institute on Mines and Environment (RIME), Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), 445 boulevard de l'Université, Rouyn-Noranda, QC, Canada

Article en correction à la revue Journal of Environmental Management (Juin 2021).

### **Contribution des auteurs:**

Lors de ce travail, Sophie Costis a effectué le travail de bibliographie, déterminé les protocoles expérimentaux utilisés, réalisé les expériences, traité et interprété les résultats ainsi que rédigé l'article. Lucie Coudert, Kristin K. Mueller, Carmen Mihaela Neculita et Jean-François Blais ont assisté l'étudiante pour la décision du protocole expérimental, l'interprétation des résultats, l'écriture et lors des corrections avant et après révision par les pairs.



## Résumé

Différents gisements d'éléments de terres rares (ETR) hébergés par des complexes de carbonatites ont été identifiés dans le sud du Québec (gisement de Montviel, gisement de Shortt Lake) mais aussi dans le nord du Québec (gisement d'Eldor) (Sappin et al., 2015). Durant l'hiver, au Québec, l'utilisation de sels de voirie afin de faciliter le transport sur le site minier peut s'avérer nécessaire. Les résidus peuvent entrer en contact avec ces sels et réagir. L'objectif de l'étude était d'évaluer l'impact de la salinité sur le comportement des résidus (dépôt Eldor). Pour ce faire, des essais en colonnes de lixiviation ont été développés. Les solutions en contact avec les résidus étaient de l'eau déionisée (colonne  $C_w$ ), du NaCl (25 g/L ; colonne  $C_{S1}$ ) et du  $CaCl_2$  (25 g/L ; colonne  $C_{S2}$ ). L'analyse des lixiviats a révélé que les cations divalents présents dans les résidus étaient plus influencés par la présence de  $CaCl_2$  que par la présence de NaCl et d'eau. En effet, ces cations divalents sont entrés en compétition avec  $Ca^{2+}$  pour les sites de sorption, augmentant ainsi leur mobilité. La mobilité de l'U et du Sr était moins importante en présence d'eau mais aucune différence entre NaCl et  $CaCl_2$  n'a été observée. Dans le cas de S, la présence de sels a eu peu ou pas d'impact sur sa mobilité. La modélisation à l'aide du logiciel PHREEQC a permis de comparer ces résultats avec la caractérisation minéralogique post-démantèlement. Les deux méthodes ont montré : (i) une dissolution totale de la fluorite [ $CaF_2$ ], de la galène [PbS], de la richterite [ $Na(CaNa(Mg,Fe^{2+})_5[Si_8O_{22}](OH))$ ] et du silicate de Ba ; (ii) une précipitation des oxydes/hydroxydes de fer et des minéraux silicatés. Cependant, la modélisation n'a pas permis de prédire le comportement des minéraux carbonatés. D'autres tests de modélisation impliquant la cinétique devraient être envisagés dans une étude future.

**Mots clés :** Éléments de terres rares ; test cinétique ; résidus de flottation ; salinité ; lixiviation.

## Abstract

Various rare earth element (REE) deposits hosted by carbonatite complexes have been identified in southern Quebec (Montviel deposit, Shortt Lake deposit) but also in northern Quebec (Eldor deposit) (Sappin et al., 2015). During the winter in Quebec, the use of road salts to facilitate transportation on the mine site may be necessary. Tailings may come in contact with these salts and react. The purpose of the study was to evaluate the impact of salinity on the behaviour of tailings (Eldor deposit). For this purpose, leaching column tests were developed. The solutions were deionized water ( $C_w$  column), NaCl (25 g/L;  $C_{S1}$  column) and  $CaCl_2$  (25 g/L;  $C_{S2}$  column). The leachate analysis revealed that the divalent cations present in the tailings were more impacted by the presence of  $CaCl_2$  than by the presence of NaCl and water. Indeed, these divalent cations competed with  $Ca^{2+}$  for sorption sites, thus increasing their mobility. The mobility of U and Sr was less important in the presence of water but no difference between NaCl and  $CaCl_2$  was observed. In the case of S, the presence of salts had little or no impact on its mobility. Modeling using PHREEQC software allowed comparison of these results with post-dismantling mineralogical characterization. Both methods showed: (i) total dissolution of fluorite [ $CaF_2$ ], galena [PbS], richterite [ $Na(CaNa(Mg,Fe^{2+})_5[Si_8O_{22}](OH))$ ] and Ba silicate; (ii) precipitation of iron oxides/hydroxides and silicate minerals. However, the modeling was unable to predict the behaviour of carbonate minerals. Further modeling tests involving kinetics should be considered in a future study.

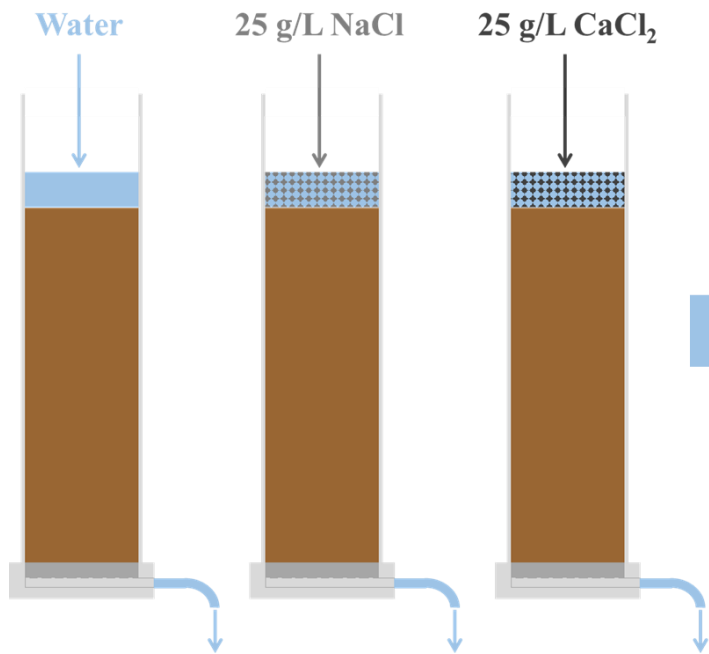
**Keywords:** Rare earth elements; kinetic test; flotation tailings; salinity; leaching.

## Highlights:

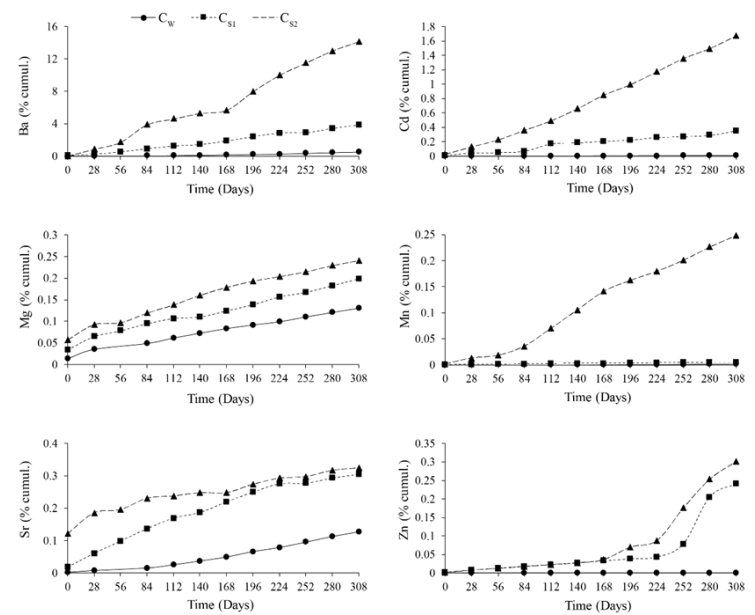
- Tailings do not generate acidity in the long term.
- The mobility of Ba, Cd and Mn was regulated by competition with  $Ca^{2+}$  for sorption sites.
- The mobility of sulfur was not impacted by the presence of salts.
- Complete dissolution of fluorite, galena, richterite and Ba silicate is observed.
- Modeling and characterization showed the precipitation of Fe oxy/hydroxides and silicate minerals.

## Graphical abstract

### Behaviour of REE tailings



### Impact of salinity



## 1. Introduction

Rare Earth Elements (REE; Lanthanides, Sc and Y) have become strategic elements in recent years and are found in many fields (metallurgy, radiography, imaging, wind power, nuclear, etc.). Although China has a near-monopoly in REE production (Shen et al., 2020), many countries are beginning to exploit their own deposits, including the primary and secondary sources (Costis et al., 2021a). A large potential of primary REE resource has been identified in Canada, with nearly 15 Mt of rare earth oxides inferred (NRCan, 2021). Many deposits are found across Canada and particularly in the North of Quebec (Simandl, 2014). The development of these primary resources is not without risks and can impact the environment and biodiversity of the territory. Mining operations and, more specifically, inadequate management of REE mine waste (solid or liquid) can lead to significant contamination of surrounding lakes or soils (CEAEQ, 2014b; Liang et al., 2014; Wang and Liang, 2014). Various parameters (pH, alkalinity, mineralogy, mine drainage quality, temperature, salinity, etc.) need to be considered to adequately assess the risks associated with the long-term management of these waste, especially solid residues (waste rocks, mine tailings, etc.).

The acidity caused by the oxidation of sulfides present in tailings, resulting in acid mine drainage (AMD), can increase the mobility of REE and other potentially contaminating metal(loid)s (Ayora et al., 2016; Liu et al., 2016; Rim et al., 2013). Although some minerals present in these residues are acid-generating, others are neutralizing (carbonates) and may also influence the mobility of potentially problematic elements still present in mine tailings, including REE (Edahbi et al., 2018a, c). Recent studies showed that the environmental climatic conditions must also be considered as the reactivity of minerals can be impacted by the temperature, the freeze-thaw cycles and/or the quality of water (Acosta et al., 2011; Boulanger-Martel et al., 2016; Elberling et al., 2001; Elberling, 2005; Ethier et al., 2012; Jouini et al., 2020; Schudel et al., 2019). Canada and particularly northern Quebec are dominated by a subarctic climate, resulting in heavy snowfall during the year, very cold temperatures, and long freezing periods. In a previous study, column tests were conducted to evaluate the impact of cold temperature and freeze-thaw cycles on the behaviour of tailings from REE extraction (Costis et al., 2021b). The results showed that freezing events reduced the release of certain elements into the leachate (Ca, Ba, Sr and Mn). This might be explained by the fact that, during freezing, the access to oxygen and the infiltration of water through the tailings are limited, resulting in a decrease in the reactivity of the tailings.

Salinity is also a parameter to be considered. Even if this parameter is less studied, it is of major importance in a northern context. Nearly 5 Mt of road salts (mainly NaCl and CaCl<sub>2</sub>) are used each year in Canada during winter to de-ice roads, and mine sites are no exception (EC and HC, 2001). Therefore, mine tailings can interact with mine water impacted by these salts. In fact, the NaCl, which has a high solubility in water (35.7 g/100 g water at 0°C), dissociates easily (CCME, 2011), and while sodium absorbed to the soil,



chloride ions are leached and salinize the natural water (MTQ, 2010). The presence of these salts (NaCl or CaCl<sub>2</sub>) can also increase the mobility of some metals present in soils, such as Cd and Pb (Acosta et al., 2011). Consistently, in the Yangtze estuary sediments, salinity increased the mobility of Cd, Cu, Mn and Pb, and the potential ecological risk of Cd and Mn (Zhao et al., 2013). High salinity could also lead to the acidification of the environment. Indeed, according to Haraguchi et al. (2003), high concentrations of marine-derived salts may also decrease the pH of coastal soils. The release of H<sup>+</sup> by cation exchange in soils would be one of the reasons of this residual acidity. The decrease of pH would then increase the leaching of the elements present. However, the mobility of metals depends on their type and concentrations, as well as the type of salts (Acosta et al., 2011). Finally, to the best of authors' knowledge, the influence of salinity on the mobility of potential contaminants in mine tailings from REE extraction is not documented yet. This information might prove of high interest for the future exploitation of REE deposits under cold climate conditions.

In this context, the objective of the present study is to evaluate the impact of salinity, mainly originating from the potential application of road salts on the future mine site (NaCl and CaCl<sub>2</sub>), on the leaching behaviour of the tailings from the extraction of REE minerals.

## **2. Materials and methods**

### **2.1. Sample preparation and characterization**

The REE Ashram deposit (Eldor property), which is a carbonatite-type rock, is located in northern Quebec. Although the deposit is not currently being exploited, a pilot scale REE extraction process has been developed and tailings have been generated. The flotation tailings from this pilot scale process were received in high density polyethylene (HDPE) barrels and homogenized using a barrel blender for 15 min. The tailings were composed of fine particles (D<sub>90</sub> of 32.6 µm).

In addition, static tests were performed to determine the AP (acid potential) and NP (neutralization potential) of the tailings in a previous study (Costis et al., 2020). The results showed that the AP (859 kg CaCO<sub>3</sub>/t) was much lower than the NP (3.94 kg CaCO<sub>3</sub>/t). The tailings were thus proved not acid generating. Consistently, a leach column test showed that the pH of the leachate at the column outlet did not become acidic throughout the experiment (Costis et al., 2021b).

#### ***2.1.1. Total elemental analysis***

The total content of elements present in the initial tailings was determined through loss on ignition (LOI; heating at 1,025°C for 6 h) combined with a standardized alkaline fusion (CEAEQ, 2014a). To do

so, 0.10 g of calcined tailings and 1.00 g of lithium metaborate (melting agent) were placed in platinum crucibles. The crucibles were then heated, and the melt was transferred to a solution of 10% nitric acid and 0.5% hydrochloric acid. Alkaline melting was applied to three initial tailings samples, one blank (only lithium metaborate), and four certified controls (SY-4, WPR1-A, QL0-1a and SGR-1b). The samples were then analyzed by ICP-AES (Agilent Radial 725) and ICP-MS (Thermo Scientific XSERIES 2).

### ***2.1.2. Mineralogical characterization of tailings***

The modal mineralogical composition of the initial tailings was determined by Activation Laboratory Ltd. (Actlabs) using an FEI MLA 650F. Previously, the tailings were separated using a Riffle Splitter to obtain a representative sample. Then, 2 g of this sample were incorporated into an epoxy resin to obtain a polished round section for analysis. The results obtained by this method give only the modal proportion of the minerals constituting the material. As a result, the chemical formulas of the minerals will be given as an indication and do not represent the actual stoichiometric proportions.

### **2.2. Column experiments: design, set-up and operation**

Column leaching tests were set-up to evaluate the effect of salinity on the kinetic behaviour of the tailings. These tests are more representative of real climatic conditions. Indeed, the experimental conditions can be adjusted according to the study site (e.g., freeze-thaw impact; [Costis et al., 2021b](#)) or the remediation technique used (e.g., tailings cover; [Boulanger-Martel et al. 2015](#)). In the present study, the salinity of the leach solution was the key parameter to be evaluated. Three columns (diameter: 10.2 cm; height: 40 cm; tailings height: 30 cm), each containing approximately 3.60 kg of dry tailings, were positioned in a cold room (average temperature of approximately 4°C). At the bottom of the column, a porous ceramic (1/2 bar and an effective pore size of 6 µm) was placed to serve as a filter. Then, 1.41 L of leach solution was contacted with the tailings, corresponding to the total amount of annual snowfall (173 cm/year) on the Eldor property ([Gagnon et al., 2015](#)). The leaching solutions were: i) deionized water (column C<sub>w</sub>), ii) 25 g/L NaCl salt solution (column C<sub>s1</sub>), and iii) 25 g/L CaCl<sub>2</sub> salt solution (column C<sub>s2</sub>). The selected concentration of the salts was based on a previous study ([Ben Ali et al. 2019](#)). The leachate was recovered at the outlet after 28 days. The experiment was then repeated twelve times (12 cycles), over 1 year. The leachate collected at the outlet was then prepared for physicochemical analysis, including some parameters initially measured (leachate volume at the outlet, pH and electrical conductivity - EC). For the analysis of major cations, the samples were acidified with 5% TraceMetal™ grade nitric acid and the analysis was done using ICP-AES (Agilent Radial 725). A dilution by 200 for the samples from columns C<sub>s1</sub> and C<sub>s2</sub> was required. Finally, trace element analysis was performed with an ICP-MS (Thermo Scientific XSERIES 2) and the

samples were acidified with 2% OPTIMA™ grade nitric acid. Due to the high concentrations of the NaCl and CaCl<sub>2</sub> leach solutions, a dilution by 1,000 was necessary for ICP-MS analysis to avoid matrix effect.

### **2.3. Characterization of residues from columns post-dismantling**

After the kinetic study, the columns were dismantled, while tailings were recovered and separated into five sections. Each section corresponds to a slice of the column, starting from bottom to top. Hence, section 1 corresponds to the 5 cm at the bottom of the columns, section 2 to the next 5 cm and so on, up to the top. The five parts of these tailings were placed in five aluminium containers and dried in an incubator at 60°C for 24 h. Each part was homogenized separately using a Humboldt, Riffle type sample separator. An aliquot of each tailings section was then used to perform analyses. Total element content was also measured using the method presented previously (Section 2.1.1). In addition, three samples, corresponding to the mixture of the five sections for each column, were sent to Actlabs to determine the modal mineralogical composition. This analysis will allow to evaluate which mineral phases were dissolved/dissociated or if some secondary minerals were formed/precipitated.

### **2.4. Geochemical modeling**

Geochemical modeling was performed using PHREEQC software ([Parkhurst and Appelo, 1999](#)) and an updated version of the Ilnl database ([Johnson et al., 1992](#)). The database does not list ankerite, so thermodynamic values were added according to [Van Pham et al. \(2012\)](#). The composition of the ankerite used is CaFe<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> which corresponds to a solid solution of 0.6 ankerite [Ca,Fe(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and 0.4 dolomite [Ca,Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ([Van Pham et al., 2012](#)).

The conditions of the modeling are presented in the [Supplementary materials](#). The concentrations of minerals (moles) were determined based on the mineralogical modal composition to respect the proportion of minerals present in the tailings. In view of the missing information on thermodynamic data representing Fe-dolomite, it was decided that it would be considered as ankerite, these two minerals having close compositions. So, the concentration of ankerite for the modeling will be 8.08 moles or the addition of ankerite (2.22 moles) and Fe-dolomite (5.86 moles).

The software allowed to calculate the chemical speciation of the elements and to evaluate the saturation index (SI) of the mineral phases present. The use of PHREEQC allows better understanding of mineral phases formed or solubilized during the column tests under the different conditions. These results will then be compared to post-dismantling mineralogy findings.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Characterization of flotation tailings

##### *3.1.1. Elemental distribution in initial tailings*

Table 6.1 presents the total contents of the elements present in the initial tailings. Among the major cations, Ca, Mg, and Fe are predominant with respective concentrations of 193,694 mg/kg (27.10% CaO), 97,099 mg/kg (16.10% MgO) and 98,620 mg/kg (14.10% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). In addition, S, Sr and F are present in high concentrations (1,551 mg/kg, 2,865 mg/kg and 8,600 mg/kg, respectively). Moreover, Ba and Zn have a total content of 192 mg/kg and of 981 mg/kg, respectively. As expected, REE are also present. The concentrations of light REE (LREE; La to Gd – 4,406 mg/kg) are higher than of heavy REE (HREE; Tb to Lu and Y – 303 mg/kg). Among the LREE, La (1,095 mg/kg), Ce (2,14 mg/kg), Pr (191 mg/kg) and Nd (781 mg/kg) are the most concentrated REE. LOI is important (41 wt.%), likely the result of calcination of carbonate which are the main component of the tailings.

**Table 6.1. Grain size and total content of initial tailings**

<b>Grain size (<math>\mu\text{m}</math>)</b>		<b>Elemental concentration (ppm)</b>	
D <sub>10</sub>	2.7	F	8,600
D <sub>50</sub>	13.8	Ba	192
D <sub>90</sub>	32.6	Cd	4.00
<b>Major Oxides (%)</b>		Co	15.70
SiO <sub>2</sub>	<0.10	S	1,551
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.10	Sr	2,865
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.10	Zn	981
MnO	1.52	Y	168
MgO	16.10	Sc	53.10
CaO	27.10	La	1,095
Na <sub>2</sub> O	<0.10	Ce	2,142
K <sub>2</sub> O	<0.10	Pr	191
TiO <sub>2</sub>	0.12	Nd	781
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.31	$\Sigma$ LREE	4,406
LOI	41.0	$\Sigma$ HREE	303
Total	100	$\Sigma$ REE	4,709

### ***3.1.2. Modal mineralogical composition of the initial tailings***

Table 6.2 shows the results of the mineralogical modal composition of the tailings. The initial tailings are composed mostly of carbonate minerals (97.26%), with the predominant presence of Fe-dolomite [Ca(Fe<sup>2+</sup>,Mg)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 58.65%], ankerite [Ca(Fe<sup>2+</sup>,Mg,Mn)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 22.18%], magnesite [MgCO<sub>3</sub>; 11.47%] and dolomite (3.39%). The REE are mostly found in bastnaesite [(La,Ce)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 0.85%] and monazite [(La,Ce,Nd,Sm,Th)(P,Si)O<sub>4</sub>; 0.521%]. The tailings are also composed of sulfide and sulfate minerals such as sphalerite [ZnS], galena [PbS] or pyrite [FeS<sub>2</sub>], but in much lower proportions than the carbonate minerals (0.10, 0.01 and 0.13%, respectively). Although siderite [FeCO<sub>3</sub>] and sulfide minerals present in the tailings are acidogenic, the carbonates, which are present in the majority, buffer the acidity generated by the latter. Thus, this observation supported the results of the static test stated above (Section 2.1).

**Table 6.2. Modal mineralogical composition of initial and final tailings (C<sub>w</sub>, C<sub>s1</sub> and C<sub>s2</sub>)**

Mineral	General formula <sup>1</sup>	Mineralogical composition (%)			
		Initial tailings	C <sub>w</sub>	C <sub>s1</sub>	C <sub>s2</sub>
Fluorite	CaF <sub>2</sub>	0.69	-	-	-
Pyrochlore	(La,Na,Ca) <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OH,F)	0.03	-	-	-
Columbite low Fe	(Mg,Fe <sup>2+</sup> ,Mn)(Nb,Ta) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	0.03	0.03	0.02	0.02
Rutile Nb	(Tu,Nb,Fe <sup>2+</sup> )O <sub>2</sub>	0.09	0.07	0.06	0.06
Ilmenite	-	-	0.01	0.01	<0.01
Fe-Oxide/Hydroxides	-	-	0.13	0.17	0.20
Xenotime	(Yb,Y)PO <sub>4</sub>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Monazite	(La,Ce,Nd,Sm,Th)(P,Si)O <sub>4</sub>	0.52	1.01	1.01	0.89
Apatite	(Ca,La) <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH,F,Cl)	0.22	0.22	0.22	0.23
Bastnaesite	(La,Ce)CO <sub>3</sub> F	0.85	0.12	0.11	0.12
Calcite	CaCO <sub>3</sub>	0.22	1.93	1.81	2.16
Dolomite	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.40	18.82	19.30	19.12
Dolomite-Fe	Ca(Fe <sup>2+</sup> ,Mg)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	58.65	-	-	-
Ankerite	Ca(Fe <sup>2+</sup> ,Mg,Mn)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	22.18	64.21	64.32	63.91
Magnesite	MgCO <sub>3</sub>	11.47	-	-	-
Siderite	Fe <sup>2+</sup> CO <sub>3</sub>	0.50	0.22	0.22	0.20
Siderite low Mn	-	-	0.27	0.35	0.25
Siderite low Mg	-	-	10.12	9.51	9.41
Sphalerite	ZnS	0.10	0.12	0.14	0.14
Galena	PbS	0.01	-	-	-
Pyrite	FeS <sub>2</sub>	0.13	0.14	0.14	0.12
Barite	BaSO <sub>4</sub>	<0.01	0.01	<0.01	<0.01
Quartz	SiO <sub>2</sub>	0.08	0.13	0.15	0.15
Plagioclase	(Na,Ca)(Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	0.01	0.02	0.01	0.02
K-Feldspar	-	<0.01	0.01	0.02	0.01
Phlogopite/Biotite	K <sub>2</sub> (Mg,Fe <sup>2+</sup> ) <sub>6-4</sub> (Fe <sup>3+</sup> ,Al,Ti) <sub>0-2</sub> [Si <sub>6-5</sub> Al <sub>2-3</sub> O <sub>20</sub> ](OH,F) <sub>2</sub>	0.39	0.06	0.07	0.06
Richterite	Na(CaNa(Mg,Fe <sup>2+</sup> ) <sub>5</sub> [Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> ](OH)	0.07	-	-	-
Ba Silicate	BaSiO <sub>3</sub>	0.07	-	-	-
Amphibole	-	-	0.08	0.09	0.11
Chlorite	-	-	0.01	0.01	0.01
Si-Al clays	-	-	<0.01	0.01	0.01
Aggregates	-	-	1.42	1.38	1.71
Calcium chloride	CaCl <sub>2</sub>	-	-	-	0.07
Others	-	0.29	0.85	0.87	1.01
Total	-	100	100	100	100

### 3.2. Leach column tests

#### 3.2.1. Column controls

Figure 6.1 shows the evolution of pH and electrical conductivity (EC) over time for the leachates collected at the bottom of the three columns ( $C_w$  – deionized water;  $C_{S1}$  – 25 g/L NaCl;  $C_{S2}$  – 25 g/L  $\text{CaCl}_2$ ). The average pH of the leachate solutions at the column inlet was 5.93 ( $C_w$ ), 6.28 ( $C_{S1}$ ), and 9.28 ( $C_{S2}$ ), while the average pH of the leachates for the outlet columns was 8.09, 7.80 and 7.05, respectively. The presence of  $\text{CaCl}_2$  would tend to decrease the pH of the leachates. However, the pH in all three cases remained neutral (6.50 to 9.00) during the entire test period. The geochemical modeling tests using PHREEQC also showed pH neutral: 8.53 ( $C_w$ ), 8.50 ( $C_{S1}$ ), and 7.58 ( $C_{S2}$ ).

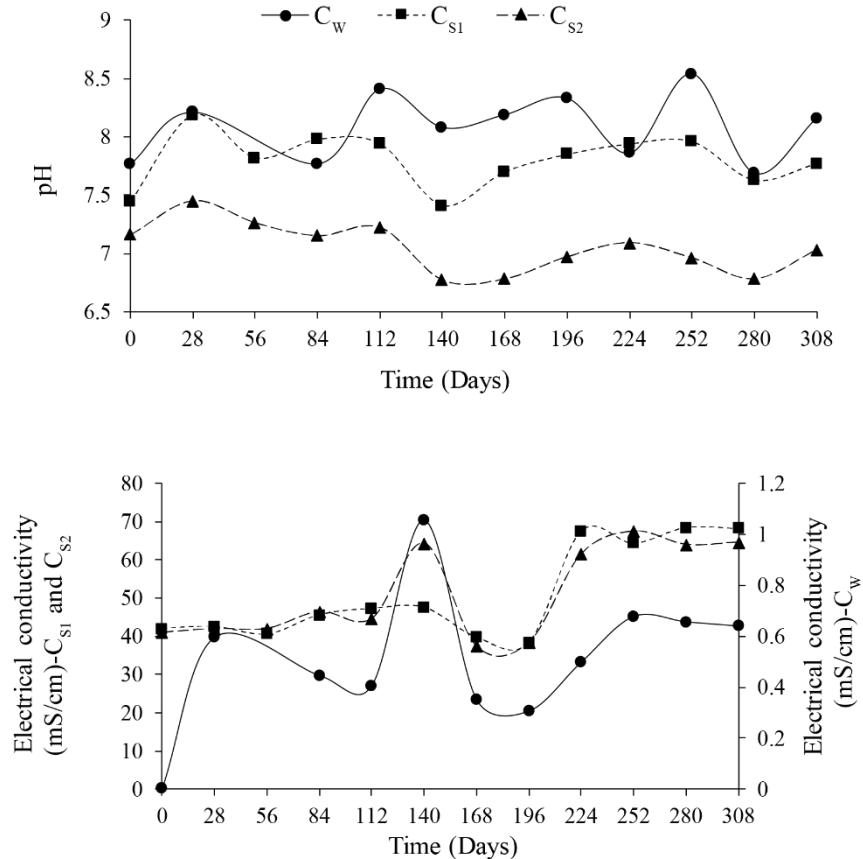


Figure 6.1. Temporal evolution of pH and electrical conductivity of the leachates collected from the  $C_w$ ,  $C_{S1}$  and  $C_{S2}$  columns

The average EC of  $C_w$ ,  $C_{S1}$  and  $C_{S2}$  were 0.514, 51.1 and 51.2 mS/cm, respectively. The tailings of the  $C_w$  column are in contact with a deionized water solution, so it is expected that the EC at the outlet is lower than those of the columns where the leaching solutions are NaCl or  $\text{CaCl}_2$ . The EC changed during the experiment but stabilized at 0.679 mS/cm on day 252 for  $C_w$ , at 67.5 mS/cm on day 224 for  $C_{S1}$ , and at

61.5 mS/cm on day 224 for  $C_{S2}$ . Based on these findings, it can then be assumed that the equilibrium is achieved.

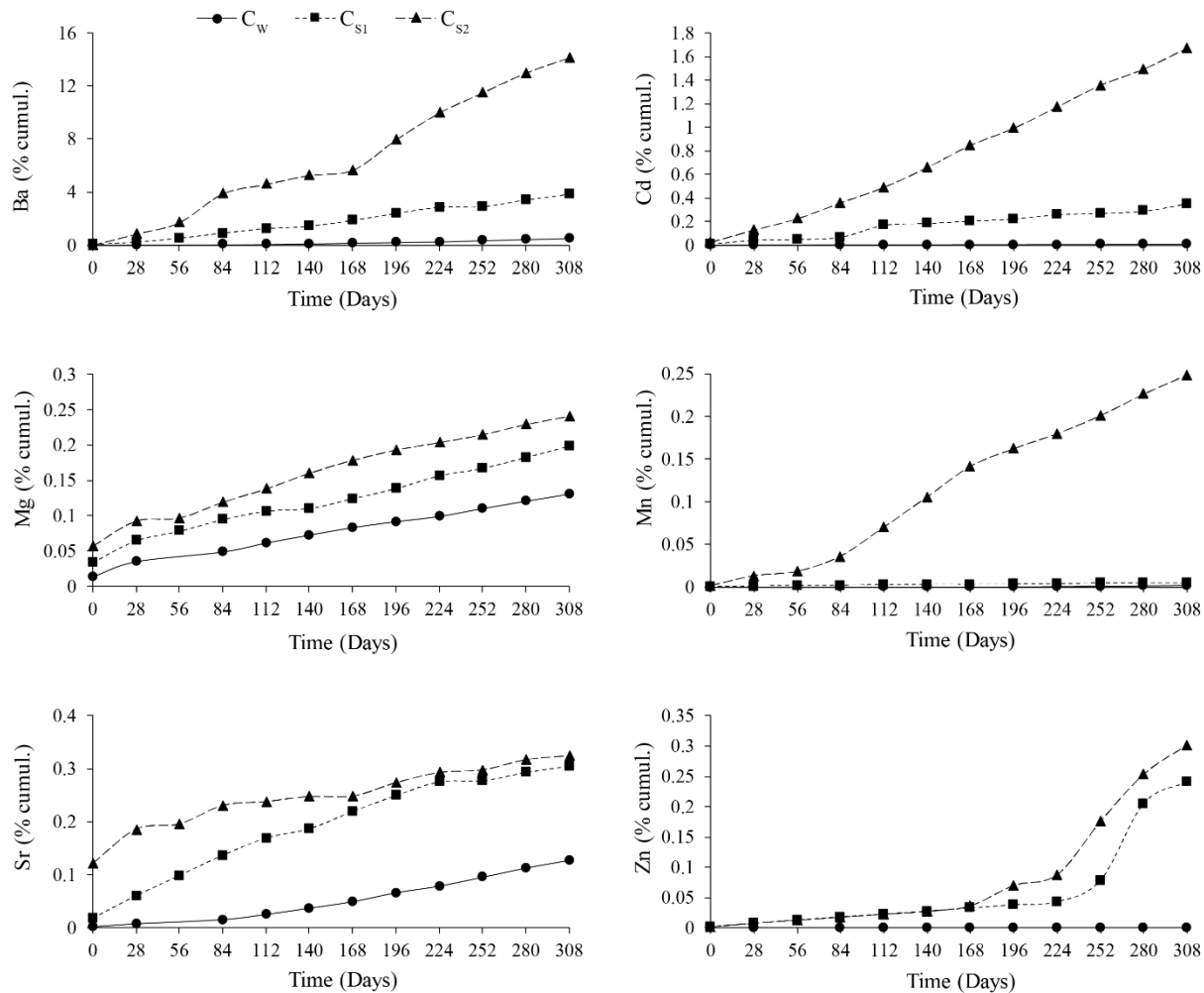
### 3.2.2. Leachate quality evolution over time

During leach column tests, some elements exceeded the surface water quality criteria (SWQC) during the kinetic tests. In the case of Ba, the maximum concentrations observed in the leachate are above the SWQC (0.110 mg/L) in all three conditions. The concentration range (max-min) of Ba is 0.466-0.007 mg/L for  $C_w$ , 2.74-0.206 mg/L for  $C_{S1}$  and 12.0-0.174 mg/L for  $C_{S2}$ . The concentration of Mn (11.6-1.11 mg/L) in the leachate exceeds the SWQC (0.60 mg/L) for  $C_{S2}$ . Finally, the leachate concentrations for Cd and Zn exceed the SWQC (0.0002 and 0.017 mg/L respectively) for  $C_{S1}$  and  $C_{S2}$ . The concentration range of Cd is 0.013-0.0008 mg/L for  $C_{S1}$  and 0.021-0.007 for  $C_{S2}$ . The concentration range of Zn is 3.43-0.136 mg/L for  $C_{S1}$  and 2.41-0.136 for  $C_{S2}$ . It is important to note that the maximum concentrations observed in this case are not the result of the First Flush phenomenon.

Figures 6.2 to 6.4 show the temporal evolution of the cumulative proportions of the different elements present in the leachates for the  $C_w$ ,  $C_{S1}$  and  $C_{S2}$  columns (expressed in cumulative %). Fe, Th and REE will not be presented in this study. The concentrations of these elements were below the detection limits, i.e. the mobility of these elements, whatever the conditions of the experiment, is limited.

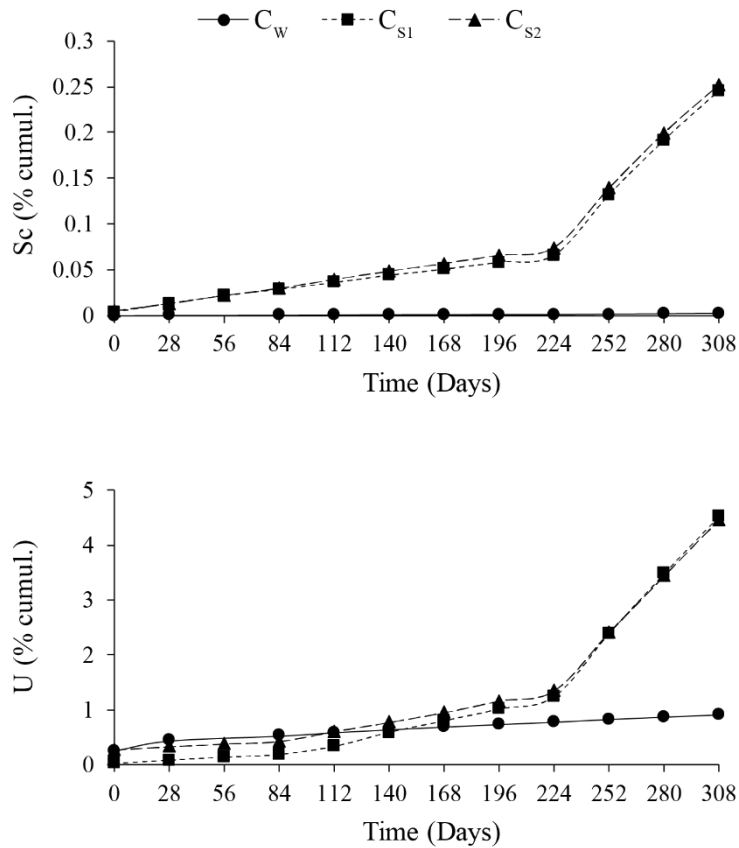
In the case of Ba, Cd, Mg, Mn, Sr and Zn, the concentrations were higher for the saline solutions relative to deionized water ( $C_{S2} > C_{S1} > C_w$ ). The higher the chloride concentrations, the higher the mobility of these elements is during the entire test period. The final cumulative percentage of elements in solution in contact with the  $CaCl_2$  salt solution is 14.20% for Ba, 1.67% for Cd, 0.241% for Mg, 0.249% for Mn, 0.325% for Sr and 0.302% for Zn. It should be noted that the mobility of these metals in contact with saline waters is governed by two phenomena: (i) the complexation capacity of metals with salt-derived anions and; (ii) the competition of cationic metals with salt-derived cations for sorption sites in the solid phase (Paalman et al., 1994). The Ba, Cd, Mg, Mn, Sr and Zn are all divalent cations, so competition with  $Ca^{2+}$  for sorption sites could be the reason for this greater mobility for  $C_{S2}$ . Moreover, in the case of Ba, Cd and Mn, the presence of  $CaCl_2$  seems to increase steeply the mobilization of these elements, which supports this hypothesis. Indeed, the final cumulative values decreased to 3.79% for Ba, 0.351% for Cd and 0.005% for Mn for  $C_{S1}$ . In the case of  $C_w$ , the final cumulative values of leached elements are 0.482% for Ba, 0.003% for Cd and 0.001% for Mn.





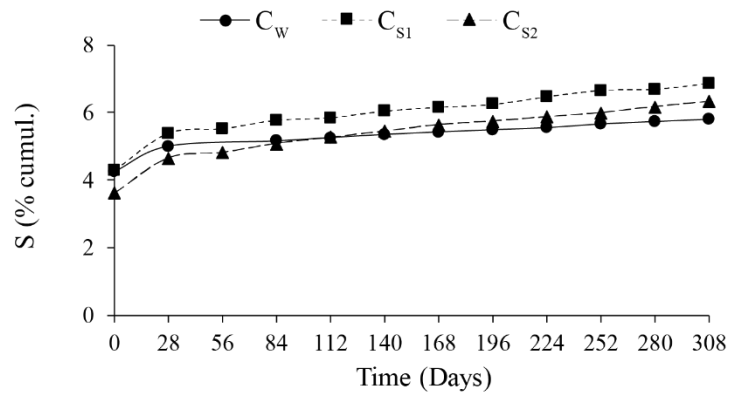
**Figure 6.2.** Temporal evolution of the cumulative proportions of Ba, Cd, Mg, Mn, Sr and Zn present in the leachates collected from the C<sub>w</sub>, C<sub>s1</sub> and C<sub>s2</sub> columns

The mobilization of Sc and U is more sensitive when the tailings contacted the saline solutions. However, the values are similar, and follow the same changes with time for the two saline solutions tested. The maximum cumulative percentages for Sc are 0.002% in C<sub>w</sub>, 0.245% in C<sub>s1</sub> and 0.252% in C<sub>s2</sub>. For U, the maximum cumulative values are 0.911% in C<sub>w</sub>, 4.53% in C<sub>s1</sub> and 4.45% in C<sub>s2</sub>. Although ~4.50% of the U is leached for C<sub>s1</sub> and C<sub>s2</sub>, the total cumulative content remained low, i.e. 0.0071 mg/kg for C<sub>s1</sub> and 0.0070 mg/kg for C<sub>s2</sub>. These elements have varying degrees of oxidation and competition with cations from salt solutions. In this case, the formation of soluble chlorine complexes with these elements could probably be the cause of this increased mobility.



**Figure 6.3. Temporal evolution of the cumulative proportions of Sc and U present in the leachates collected from the C<sub>w</sub>, C<sub>s1</sub> and C<sub>s2</sub> columns**

In the case of S, the maximum cumulative values for C<sub>w</sub>, C<sub>s1</sub> and C<sub>s2</sub> are 5.80%, 6.87% and 6.32%, respectively. The presence of saline solutions has little or low impact on the mobility of this element.



**Figure 6.4. Temporal evolution of the cumulative proportions of S present in the leachates collected from the C<sub>w</sub>, C<sub>s1</sub> and C<sub>s2</sub> columns**

### 3.3. Characterization of residues from columns post-dismantling

Figure 6.5 shows the total content profile as a function of column height for the most relevant elements present in flotation tailings. Section 1 corresponds to the bottom of the column, while Section 5 corresponds to the top of the column.

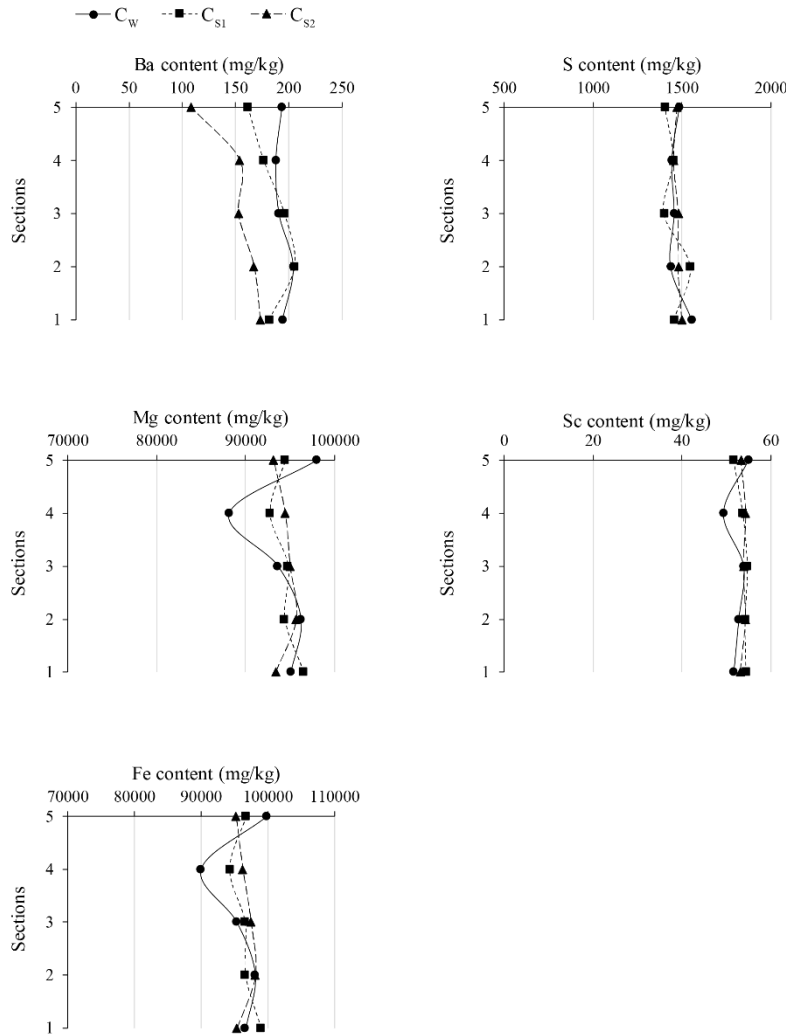


Figure 6.5. Profile of total elemental contents measured during dismantling as a function of column height (sections)

For Ba, the total content is lower (~30%) at the top of the column from  $C_{S2}$  relative to the top. This may imply that Ba-bearing minerals seems to be more affected in contact with air and in the presence of  $CaCl_2$ . However, because the oxydo-reduction potential has not been measured, this hypothesis remains uncertain. Alternatively, the  $CaCl_2$  effect on Ba dissolution could have reached saturation nafter the first section with no changes further down in the column. For  $C_{S1}$  and  $C_w$ , this difference between the top and bottom of the column is less marked, which is quite consistent with the temporal evolution of the cumulative proportion

of Ba leached out of the columns. For S, no specific profile seems to emerge. The total S contents slightly oscillate with standard deviation between 15 and 50 mg/kg, which represents less than ~4 % of variation.

These small variations indicate that the sulfur contents are not homogeneous throughout the column or that leaching is not uniform. In the case of Mg and Sc, the relative changes in concentration with section number are similar. For  $C_{S1}$  and  $C_{S2}$  the contents seem to vary slightly along the column. On the other hand, for  $C_w$ , the contents are lower in Section 4. This decrease could come from a preferential path within the column, which would have leached these elements. Fe displays variations along profile whereas it was considered immobile because found in negligible concentration (below the detection limit) in the leachate. Indeed, Fe profile displays very similar variations than for mobile elements such as Mg and Sc. Further mineralogical analysis of each section would provide a better understanding of the reactions (dissolution, precipitation, neo-forming) that occur along the column.

Table 6.2 shows the results of the modal mineralogical compositions of the tailings before and after the column tests. For all experiments, the mineralogical phases at the outlet are similar. In the case of fluorite [ $CaF_2$ ], galena, richterite [ $Na(Ca,Na(Mg,Fe^{2+})_5[Si_8O_{22}](OH))$ ] and barium silicate, complete dissolution is observed for  $C_w$ ,  $C_{S1}$  and  $C_{S2}$ . These results are notably in agreement with the modeling results. Thus, the presence of sulfur in solution could be due to the dissolution of the mentioned mineral phases (e.g. galena).

In the case of carbonates, a complete dissolution of Fe-dolomite and magnesite is observed. During the modeling, ankerite (22.18%) replaced Fe-dolomite (58.65%), i.e. the proportion of ankerite was 80.83%. The modeling results for  $C_w$ ,  $C_{S1}$  and  $C_{S2}$  show total dissolution of calcite [ $CaCO_3$ ], magnesite and siderite [ $FeCO_3$ ] and partial dissolution of ankerite. These results are not in accordance with the values observed after dismantling the columns. The modeling test does not consider the kinetics and it is therefore possible that during the column test, reactions occurred. In this case, the modeling performed in this study does not predict the behaviour of carbonate minerals. However, in the case of dolomite, a precipitation was noticed following the modeling, which is confirmed by the mineralogical results where the final values (18.8% for  $C_w$ , 19.3% for  $C_{S1}$  and 19.1% for  $C_{S2}$ ) are higher than the initial one (3.39%). On the other hand, the modal mineralogical proportion of carbonates after dismantling is 95.69% for  $C_w$ , 95.62% for  $C_{S1}$  and 95.17% for  $C_{S2}$ , while the modal mineralogical proportion of carbonates in the initial sample is 97.26%. Thus, the carbonate minerals appear to slightly dissolve during the column experiment. The presence of Mg in solution could therefore be explained by the dissolution of these minerals.

On the other hand, the presence of secondary minerals is observed after the column tests, with the appearance of ilmenite, iron and titanium oxide, (0.01% for  $C_w$ , 0.01% for  $C_{S1}$  and 0.00% for  $C_{S2}$ ) and Fe-oxides/hydroxides (0.13% for  $C_w$ , 0.17% for  $C_{S1}$  and 0.20% for  $C_{S2}$ ). In the tailings, Fe is contained in numerous minerals such as ankerite, Fe-dolomite, siderite or pyrite. Negligible Fe concentration in the

leachate as well as changes in mineralogy or concentrations in solid phase between sections suggest dissolution and re-precipitation in the column. Moreover, during the modeling tests, the appearance of these secondary mineral phases is observed, with notably the precipitation of hematite [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] whatever the leaching solution applied. However, the modeling does not consider the kinetics of oxide/hydroxide formation. Thus, a formation of Fe hydroxide is to be expected, potentially followed by the formation of hematite.

For silicate minerals, secondary minerals also appear, amphibole (0.075% for C<sub>w</sub>, 0.090% for C<sub>S1</sub> and 0.108% for C<sub>S2</sub>), chlorite (0.01% for C<sub>w</sub>, 0.01% for C<sub>S1</sub> and 0.01% for C<sub>S2</sub>) and Si-Al clays (0.00% for C<sub>w</sub>, 0.01% for C<sub>S1</sub> and 0.01% for C<sub>S2</sub>). During the modeling tests, the precipitation of silicate minerals was also observed. In all three conditions of the experiment, the presence of annite [KFe<sub>3</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>] was observed. For C<sub>w</sub> and C<sub>S2</sub>, the precipitation of Mg-nontronite [Mg<sub>0.165</sub>Fe<sub>2</sub>Al<sub>0.33</sub>Si<sub>3.67</sub>H<sub>2</sub>O<sub>12</sub>] and Mg-saponite [Mg<sub>3.165</sub>Al<sub>0.33</sub>Si<sub>3.67</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>] was observed. In the case of C<sub>S1</sub>, precipitation of Na-nontronite [Na<sub>0.33</sub>Fe<sub>2</sub>Al<sub>0.33</sub>Si<sub>3.67</sub>H<sub>2</sub>O<sub>12</sub>] and Na-saponite [Na<sub>0.33</sub>Mg<sub>3</sub>Al<sub>0.33</sub>Si<sub>3.67</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>] was reported. These modeling results are thus consistent with the results of leach column tests.

Aggregate formation under all three conditions is also observed for C<sub>w</sub>, C<sub>S1</sub> and C<sub>S2</sub> (1.43, 1.38 and 1.71% respectively). In the case of C<sub>S2</sub>, the presence of CaCl<sub>2</sub> is also observed, an oversaturation of the leaching solution may be related to the step of drying of the tailings after the column experiments.

#### **4. Conclusion**

This study evaluated the impact of salinity on the leaching behaviour of flotation tailings from REE extraction. To do so, a one-year leaching column study was performed. Three columns filled with tailings were positioned in a cold chamber (4°C). Each column was in contact with a different leach solution, deionized water (C<sub>w</sub>), 25 g/L NaCl (C<sub>S1</sub>) and 25 g/L CaCl<sub>2</sub> (C<sub>S2</sub>). The initial characterization showed that the tailings were predominantly composed of carbonate (97.26%): the potential acidity generated by the sulfide minerals (0.242%) would be buffered by the neutralizing minerals. The tailings were expected as non-acid generating. The pH of leachates at the exit of the column confirmed this (pH 8.09 for C<sub>w</sub>, 7.80 for C<sub>S1</sub> and 7.05 for C<sub>S2</sub>). Leachate analysis showed that the mobilization of some bivalent metals (Ba, Cd, Mg, Mn, Sr and Zn) was enhanced by the presence of CaCl<sub>2</sub>. The mobility of these elements seems governed by the competition with Ca<sup>2+</sup> from the salt for the tailings' sorption sites. The mobility of Ba, Cd and Mn seems to be more impacted by the presence of CaCl<sub>2</sub>. In the case of Sc and U, the presence of salts seems to increase their mobility. For S, the concentrations in solution are similar regardless of the leaching solution, the salinity does not impact the mobility of this element. Post-dismantling characterization and modeling showed complete dissolution of some mineral phases (fluorite, galena, richterite, and Ba silicate). Both

methods also showed the precipitation of Fe oxide/hydroxides and silicate minerals. However, in the case of carbonate minerals, the modeling did not predict the behaviour of these mineral phases. The cause of this difference could be due to the non-integration of Fe-dolomite in the model or to a non-kinetic model.

## 5. Supplementary material

The following table presents the conditions of the modeling performed on PHREEQC.

	C <sub>w</sub>	C <sub>s1</sub>	C <sub>s2</sub>
<b>Solution</b>			
Temperature (°C)	4	4	4
pH	5.93	6.28	9.28
pe	4	4	4
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1	1	1
Water (kg)	1	1	1
Na (mol/L)	0	0.43	0
Ca (mol/L)	0	0	0.23
Cl <sup>-</sup> (mol/L)	0	0.43	0.45
<b>Amount (moles)</b>			
Ankerite	8.08	8.08	8.08
Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	0.01	0.01	0.01
Barite	0.00	0.00	0.00
Calcite	0.02	0.02	0.02
Dolomite	0.34	0.34	0.34
Fluorite	0.07	0.07	0.07
Galena	0.00	0.00	0.00
K-Feldspar	0.00	0.00	0.00
Magnesite	1.15	1.15	1.15
Phlogopite	0.04	0.04	0.04
Pyrite	0.01	0.01	0.01
Quartz	0.01	0.01	0.01
Siderite	0.05	0.05	0.05
Sphalerite	0.01	0.01	0.01

## **7. RECOVERY POTENTIAL OF RARE EARTH ELEMENTS FROM MINING AND INDUSTRIAL RESIDUES: A REVIEW AND CASES STUDIES**

---

**Sophie Costis<sup>a</sup>, Kristin K. Mueller<sup>a</sup>, Lucie Coudert<sup>b</sup>, Carmen Mihaela Neculita<sup>b</sup>, Nicolas Reynier<sup>c</sup>, Jean-François Blais<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Centre Eau, Terre et Environnement (ETE), Institut national de la recherche scientifique (INRS), 490 rue de la Couronne, Québec, QC G1K 9A9, Canada

<sup>b</sup>Research Institute on Mines and Environment (RIME), Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), 445 boulevard de l'Université, Rouyn-Noranda, QC J9X 5E4, Canada

<sup>c</sup>CanmetMINING, Natural Resources Canada, 3484 Limebank Rd., Ottawa, ON K1A 0E4, Canada

Article publié par la revue Journal of Geochemical Exploration (Février 2021), <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106699>

### **Contribution des auteurs:**

Lors de ce travail, les auteurs se sont vus attribués à chacun une partie. Carmen Mihaela Neculita et Lucie Coudert ont rédigé la partie « Recovery of REE from mine drainage ». Kristin Mueller a rédigé la partie « Recovery of REE from phosphogypsum ». Sophie Costis a écrit la partie « Recovery of REE from uranium mining residues » ainsi que le résumé et l'introduction. Elle a aussi coordonné la rédaction et l'intégration des différentes sections et fait le suivi auprès des différents auteurs. Jean-François Blais a écrit la partie « Other secondary ressources of REE » ainsi que la conclusion de l'article. Nicolas Reynier a procédé à la lecture complète de l'article et a notamment amené son expertise pour la partie « Recovery of REE from uranium mining residues ». Chaque auteur a relu et commenté chaque partie de l'article avant la soumission de l'article et a participé à répondre aux commentaires des réviseurs.





## **Résumé**

Les éléments des terres rares (ETR) sont des ressources essentielles et stratégiques au vu de leur utilisation dans de nombreuses applications, y compris dans les technologies émergentes. En conséquence, la demande en ETR n'a cessé d'augmenter jusqu'à dépasser l'offre.

Comme les gisements conventionnels ne peuvent plus satisfaire la demande actuelle en ETR, de nombreuses recherches sur leur potentiel de récupération à partir de sources secondaires se développent. L'objectif de cette étude est d'intégrer les résultats les plus récents sur le potentiel de récupération des ETR à partir des résidus miniers et industriels. L'état de l'art disponible est présenté pour chacune des sources secondaires d'ETR identifiées. Des études de cas pertinentes sont également examinées, en mettant l'accent sur les résidus provenant du traitement du drainage minier acide (DMA), du phosphogypse (PG) et les rejets miniers issus de l'exploitation de l'uranium. Bien que ces résidus présentent un potentiel prometteur en tant que sources secondaires d'ETR, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour rendre la récupération des ETR économiquement viable, respectueuse de l'environnement et socialement acceptable.

**Mots-clés:** Drainage minier acide (DMA); Boues de traitement; Phosphogypse (PG); Résidus de mine d'uranium; Sources secondaires.

## **Abstract**

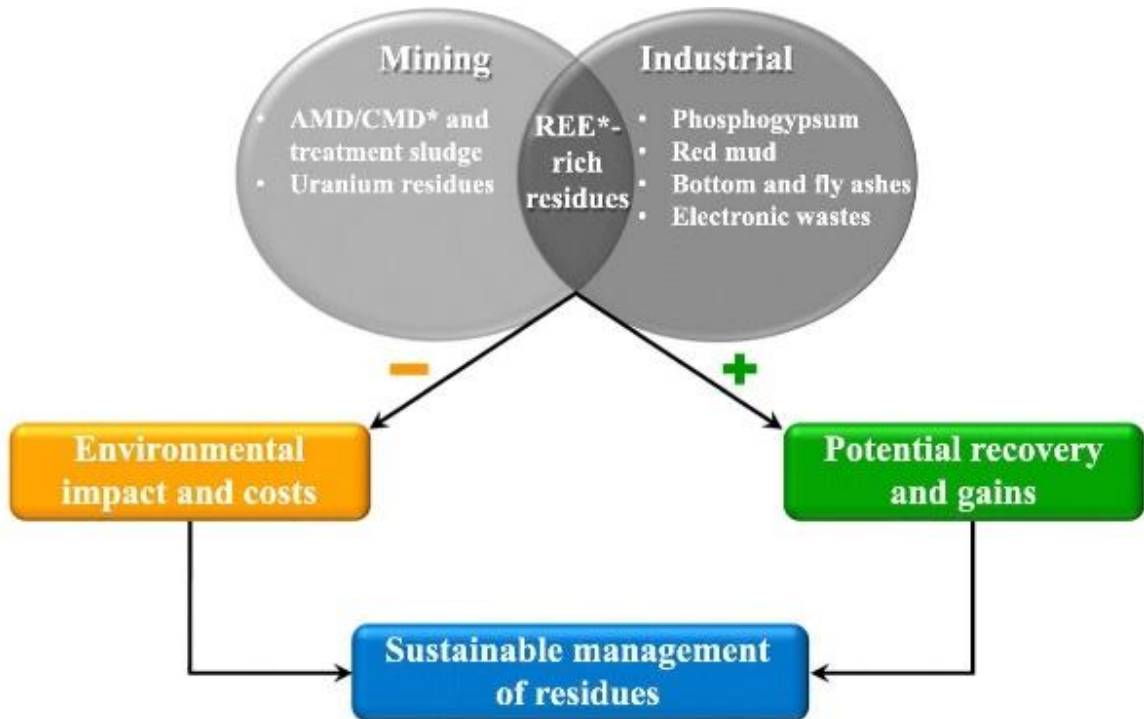
Rare earth elements (REE) are critical resources and of strategic importance as they are used in many applications, including emerging technologies. As a result, the demand for REE has continued to increase, to the extent of exceeding their supply. Because conventional deposits can no longer satisfy REE demand for the foreseeable future, intensive research on their recovery from secondary sources is ongoing. The aim of this review is to integrate the most recent findings on the potential for REE recovery from mining and industrial residues. The state-of-the-art of available knowledge is presented for each of the identified REE secondary sources. Pertinent case-related studies are also discussed with a focus on acid mine drainage (AMD) treatment residues, phosphogypsum (PG), and U mine waste. Although these residues hold promising potential as REE secondary sources, further research is required to make the REE recovery economically viable, environmentally respectful, and socially acceptable.

**Keywords:** Acid mine drainage (AMD); Treatment sludge; Phosphogypsum (PG); Uranium residues; Secondary sources.

### **Highlights:**

- REE occurrence, preconcentration and recovery from secondary sources are discussed.
- Residues from AMD treatment are enriched in REE by up to 103–104 relative to AMD.
- Multi-stage, cross-current and resin-in-leach increased REE extraction from PG up to 95%.
- REE recovery from U-residues may present environmental, social and financial benefits.
- Pilot scale studies are required to determine the efficiency of REE recovery methods.

## Graphical Abstract



*\*AMD: Acid Mine Drainage; CMD: Coal Mine Drainage; REE: Rare Earth Elements*

## 1. Introduction

Rare earth elements (REE) are a group of 17 elements including lanthanides (La-Lu), Sc and Y. REE are often divided into two groups: light REE (LREE; La to Gd) and heavy REE (HREE; Tb to Lu, and including Sc and Y). However, there is no consensus on the definition of HREE and LREE in the scientific community, as in some cases, LREE and HREE do not include the same elements. In addition, REE are sometimes divided into three groups: LREE (La to Pm), medium REE (MREE; Sm to Gd) and HREE (Tb to Lu, and including Sc and Y) or can be defined as critical REE or non-critical REE (based on market demand), with no specific definition of the REE considered in each class.

REE uses are multiple, including advanced technologies, such as wind turbines, hybrid cars, mobile phones and magnets (EuRare, 2017). China provided 71% of the REE world's supply in 2018 (Shen et al., 2020). A growing demand for REE and the desire to limit their dependence on external supply has encouraged many countries to explore their own REE resources. Although primary deposits containing bastnaesite ((La,Ce,Y)CO<sub>3</sub>F), monazite (Ce,La,Nd,Th(PO<sub>4</sub>)) and xenotime (YPO<sub>4</sub>) are the main source of REE, they can also be found in secondary sources, such as mine residues, industrial waste or by-products and domestic waste. Given the environmental and financial costs associated with treating and storing waste, extracting a valuable product from the waste often removes potential contaminants and creates valuable products without the costs associated with mining and transforming a raw material. The drastic reduction of primary source extraction in favor of secondary sources is the key to a sustainable mining industry and its transition to a circular economy (Lèbre et al., 2017). As a result, in recent years, extensive research has been conducted on this topic and some secondary sources appear promising: acid mine drainage (AMD) (Ayora et al., 2016; Cravotta, 2008; Lozano et al., 2020a; Ziemkiewicz et al., 2016), phosphogypsum (PG) tailings (Binnemans et al., 2015; Cánovas et al., 2019; Wu et al., 2018), uranium mine waste (Hassanien et al., 2014; Seredkin et al., 2016), bauxite residues and electronic waste (Binnemans et al., 2015; Swain and Mishra, 2019).

In the predefined context, the main objective of this review is to present a synthesis of the most recent and pertinent studies on the occurrence, pre-concentration and potential recovery of REE from mining and industrial residues. First, relevant case studies related to AMD from coal and base metal exploitation, as well as PG produced from sedimentary and igneous phosphate rock exploitation are presented. Then, the main methods (e.g. in-situ leaching, leaching and co-extraction, bioleaching) for REE recovery from U mine waste, tailings and AMD, are discussed. Finally, an overview of other REE secondary sources (e.g., bauxite residues, metallurgical slags, bottom and fly ash, spent batteries, permanent magnets) is briefly presented. Overall, this study provides new insights into conventional and emerging processes recently

developed for the recovery of REE from secondary sources, as well as advantages and limits of their full-scale application. The paper provides new knowledge for: i) a better understanding of opportunities and challenges of REE recovery from secondary sources, with an emphasis on mining and industrial residues, and ii) the identification of specific research needs to support the development of economically viable and technologically applicable processes for the mining and industrial sectors.

## 2. Recovery of REE from mine drainage

Mine drainage (MD) results from sulfide oxidation in mining residues (tailings, waste rock), ores, and mine openings (galleries, shafts), when exposed to water, oxygen and/or oxidizing environments (Skousen et al., 1998). All types of MD are contaminated (Nordstrom et al., 2015). However, the direct (oxygen and water) or indirect ( $\text{Fe}^{3+}$ ) oxidation of sulfide minerals in mine tailings, in the absence of sufficient neutralizing minerals, generates AMD which is characterized by low pH (<6) and high concentrations of metal(loid)s and sulfates. Once formed, AMD can then be partially treated by neutralizing minerals in the gangue, generating neutral MD (NMD). The NMD is characterized by concentrations of dissolved metal(loid)s (e.g., Cd, Cr, Co, Hg, Mo, Ni, Sb, As, Se, Zn) exceeding discharge criteria (Stantec Consulting Ltd., 2004). The AMD is one of the most widespread environmental problems faced by the mining industry worldwide.

The presence of REE in MD is getting attention in several countries over the world (e.g. Brazil, China, Germany, India, Poland, Portugal, Romania, Spain, USA) due to the potential environmental impacts and the increasing needs to identify promising secondary sources (Ayora et al., 2016; Chávez, 2017; Naidu et al., 2019; Zhao et al., 2007; Ziemkiewicz et al., 2016). The concentrations of REE in neutral to basic waters are usually low ( $10^{-6}$  to  $10^{-9}$  mol/L) and NASC-normalized patterns are often dominated by carbonate complexation, whereas REE concentrations in acidic water are higher ( $10^{-4}$  to  $10^{-7}$  mol/L) and NASC-normalized patterns are different, with Al playing a critical role in determining REE speciation (Serrano et al., 2000). Variable concentrations of REE have been reported in AMD (pH < 5), such as 860  $\mu\text{g/L}$  in Cuba (Santa Lucia – Romero et al., 2010); 4742  $\mu\text{g/L}$  in Germany (Ronneburg Mine – Grawunder et al., 2014); 6140  $\mu\text{g/L}$  in the USA (West Kentucky Mine – Zhang and Honaker, 2018); 7900  $\mu\text{g/L}$  in Spain (Monte Romero Mine – Ayora et al., 2016); 9700  $\mu\text{g/L}$  in Spain (Poderosa Mine – Cánovas et al., 2020); 28,840  $\mu\text{g/L}$  in Poland (Podwisniowka – Migaszewski et al., 2019); 130,000  $\mu\text{g/L}$  in Brazil (Osamu Utsumi – Borges de Moraes et al., 2017) (Table 7.1).

**Table 7.1. Typical concentrations of REE found in mine drainage and associated treatment sludge around the world.**

<b>Localisation</b>	<b>Type of mine (operating period)</b>	<b>REEs species and content on AMD (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>	<b>Mine drainage treatment</b>	<b>REEs immobilization efficiency (%)</b>	<b>REEs content on sludge (mg/kg)</b>	<b>Reference</b>
Brazil – Osamu Utsumi Mine	Uranium (1982-1997)	130,000 (pH = 2.6)	Neutralization using KOH (active treatment)	98	170,000 (expressed as REEs oxides)	<a href="#">Borges de Moraes et al. (2017)</a>
Cuba – Santa Lucia	Pyrite, Zn, Pb (1980-1998)	370-860 (pH = 2.5-2.6)	No treatment	N/A	N/A	<a href="#">Romero et al. (2010)</a>
Germany – Ronneburg Mine site	U (1950-1990)	4742 (pH = 3.8-5.6)	No treatment	N/A	N/A	<a href="#">Grawunder et al. (2014)</a>
India - Jaintia Hills coalfield	Coal	169-2563 (pH: 1.6-8)	No treatment	N/A	N/A	<a href="#">Sahoo et al. (2012)</a>
Poland - Podwisniowka	Quarry (quartz)	28,840 (pH = 1.4-2.2)	Acidic lake discovered in 2017 No treatment	N/A	N/A	<a href="#">Migaszewski et al. (2019)</a>
Portugal – Jales Mine (Peliteira creek after the effluent discharging)	Gold (Roman time; 1933-1992)	14.6-70.4	Neutralization using open limestone system followed by an aeration cascade and a limestone channel (passive treatment)	100	n.i.	<a href="#">Prudencio et al. (2015)</a>
Romania – Haneş	Cu, Zn, Pb, Ag (Roman time-mid 2000s)	1582 (pH = 2.9-3.6)	No treatment	N/A	N/A	<a href="#">Grawunder et al. (2014)</a>
Spain (IPB) – Almagrera Mine	Zn, Pb, Cu (1982-2001)	3500 (pH = 2.6)	CaO- and MgO-dispersed alkaline substrates (passive treatment)	100	Up to 2.5 $\mu\text{mol/g}$	<a href="#">Ayora et al. (2016)</a>
Spain (IPB) – Monte Romero	Zn, Pb	7900 (pH = 2.7)	CaO- and MgO-dispersed alkaline substrates (passive treatment)	100	Up to 14 $\mu\text{mol/g}$	<a href="#">Ayora et al. (2016)</a>
Spain (IPB) – Esperanza Mine	Pyrite and Cu (1906-1931)	900	CaO- and MgO-dispersed alkaline substrates (passive treatment)	100	300	<a href="#">Ayora et al. (2015)</a>

Localisation	Type of mine (operating period)	REEs species and content on AMD ( $\mu\text{g/L}$ )	Mine drainage treatment	REEs immobilization efficiency (%)	REEs content on sludge (mg/kg)	Reference
Spain (IPB) – Poderosa Mine	Pyrite and Cu (1864-1924)	9700 (pH near 2)*	Pre-treatment to remove Fe followed by direct precipitation as phosphate (DP) or ion exchange (S11706 resin) + precipitation as phosphates (IX+DP) (active treatment)	DP: 15% IX+DP: 99%	n.i.	<a href="#">Chávez (2017)</a>
Spain (IPB) – Poderosa Mine	Pyrite and Cu (1864-1924)	7,010 (pH near 2)*	CaO-dispersed alkaline substrates (passive treatment)	100	0.36-4.08 $\mu\text{mol/g}$	<a href="#">Lozano et al. (2020b)</a> * <a href="#">Cánovas et al. (2020)</a>
Sweden – Lake Polen	Hydrocarbon	35 (pH = 3.2-3.6)	No treatment	N/A	N/A	<a href="#">Grawunder et al. (2014)</a>
USA (Montana) – Berkeley Pit Lake	Polymetallic, Cu (1953-1982)	2688-2914 (pH = 2.63)	No treatment	N/A	N/A	<a href="#">Gammons et al. (2003)</a>
USA (West Kentucky) – West Kentucky mine site n°13	Coal	6140 (including Y) (pH = 2.70)	(Co-)precipitation onto Al/Fe oxyhydroxides and sorption	> 80	11,000	<a href="#">Zhang and Honaker (2018)</a>
USA (Illinois) – n = 35 abandoned mine sites	Coal	85-9879 (pH = 1.93-3.69)	No treatment	N/A	N/A	<a href="#">Leticariu et al. (2020)</a>
USA (West Virginia, Pennsylvania)	Coal	8-1139 (pH = 2.69-6.58)	Neutralisation using lime of NaOH	n.i.	29-1,286	<a href="#">Vass et al. (2019)</a>
USA (APP-Pennsylvania) – n = 140 abandoned mine sites	Coal	Up to 1240 (pH = 2.3-7.0)	No treatment	N/A	N/A	<a href="#">Cravotta et al. (2008)</a>
USA (APP) – n = 4	Coal	27-134 (La, Ce, Nd) (pH = 4.3-5.9)	Coagulation ( $\text{NaAlO}_2$ )/precipitation (pH 13)	> 99	n.i.	<a href="#">Song et al. (2020)</a>

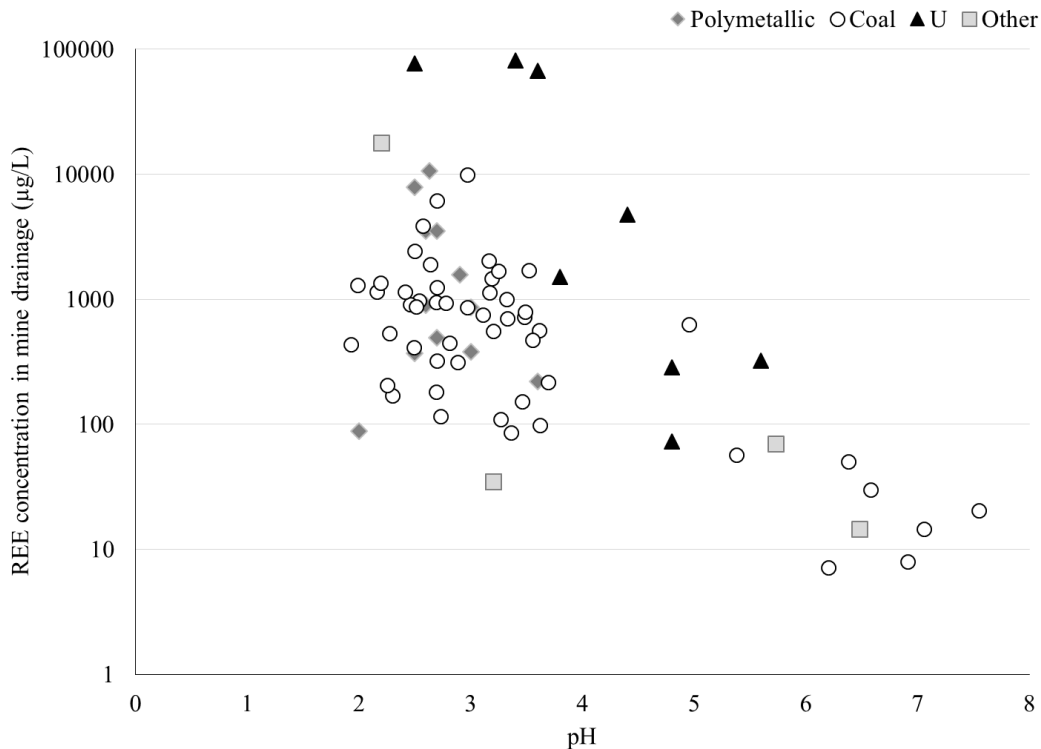
<b>Localisation</b>	<b>Type of mine (operating period)</b>	<b>REEs species and content on AMD (µg/L)</b>	<b>Mine drainage treatment</b>	<b>REEs immobilization efficiency (%)</b>	<b>REEs content on sludge (mg/kg)</b>	<b>Reference</b>
USA (APP – Pennsylvania) Kittanning Mine and Kittannin/Freeport refuse facility	Coal	n.i.	(Co-)precipitation onto Al/Fe oxyhydroxides and sorption	> 99	152-714 (including Y and Sc)	<a href="#">Ziemkiewicz et al. (2016)</a>

APP: Appalachian Basin; DP: precipitation as phosphates; IPB: Iberian Pyrite Belt; IX + DP: Ion exchange + Precipitation as phosphates; n.i. – not indicated/specified; N/A – not applicable or not analyzed.



Typical REE concentrations in AMD (0.43–17,920 µg/L) are several orders of magnitude higher than typical groundwater [mean of 0.008 µg/L; n = 619 from 31 studies] or surface water such as lakes [mean of 0.026 µg/L; n = 74 from 8 studies] and rivers [mean of 0.01 µg/L; n = 259 from 16 studies] (Noack et al., 2014).

Contrary to AMD, the REE in NMD are less documented probably because REE are mobile in acid water and immobile at pH higher than 5.1 due to Fe/Al minerals precipitation (Gammons et al., 2003; Lozano et al., 2019, Lozano et al., 2020a; Verplanck et al., 2004). A mean concentration of 53 µg/L of REE in MD (pH 6.2 to 7), flowing out of the tailings heaps at abandoned mines located in the Ingurtoisu mining district, in Italy, was previously reported (Medas et al., 2013). The enrichment of MD in REE can be due to the weathering of REE-bearing minerals [e.g. bastnaesite (carbonates), monazite (phosphates), which usually contain large amounts of REE and/or clays or silicates (e.g. plagioclase or zircon), which contain REE in trace amounts] in sedimentary and igneous rocks under the aggressive acidic action of AMD, humic acid and CO<sub>2</sub> (Ayora et al., 2015; Gammons et al., 2003; Li and Wu, 2017; Olías et al., 2005; Sun et al., 2012). The mobility of REE in the environment is strongly pH dependent (Fig. 4.1). Only available data from the cited studies were used). Laboratory and field studies on real AMD showed that REE remain soluble at a pH below 5.1 in acidic sulfate water, while their scavenging by secondary Fe-, Al- and/or Mn-minerals was observed at pH values between 5.1 and 6.6 (Ferreira da Silva et al., 2009; Lozano et al., 2019; Sun et al., 2012; Verplanck et al., 1999, Verplanck et al., 2004; Zanker et al., 2003). The attenuation of REE was more influenced by Al and Mn colloids than Fe colloids in water streams that received AMD, because the sorption of REE is favorable at pH closer to the formation of Al and Mn colloids relative to Fe colloids (Lozano et al., 2019; Sun et al., 2012; Verplanck et al., 1999). Other factors include redox conditions, salinity, dissolved organic matter and the type of chelating agents present in water streams. The geochemical behaviour of REE in the environment has been previously reviewed in detail (Migaszewski and Gałuszka, 2015).



**Figure 7.1. Correlation between pH and REE concentrations in mine drainage.**

To date, a limited number of studies have emphasized the potential for REE recovery from AMD and precipitates formed during passive or active treatment of AMD, although these residual materials represent a promising secondary source of REE. Indeed, while the presence of REE in coal deposits was recorded for the first time in 1933 and since has been used as geochemical indicator to track the provenance of coal deposits, efforts to adequately characterize REE from coal MD (CMD) and to pre-concentrate and extract these critical elements from coal AMD treatment residue/sludge are fairly recent (Dai et al., 2016; Lefticariu et al., 2020; Song et al., 2020; Stewart et al., 2017; Vass et al., 2019; Ziemkiewicz et al., 2016). Recent studies showed that base metal MD could be more REE-rich than coal AMD, while coal AMD treatment precipitates are enriched in REE relative to average coal AMD by factors up to 103–104 (Ayora et al., 2016; Stewart et al., 2017; Ziemkiewicz et al., 2016). Considering an average conservative conversion (dividing by 0.85 to convert REE to rare earth oxides - REO; Guyonnet et al., 2015), typical concentrations of REE measured in AMD sludge, range from 0.018 to 17% REO (Table 7.1). These concentrations are similar to those measured in primary sources (e.g. active mines or advanced projects) including carbonatite-type [0.56–7.9% REO], peralkaline igneous-type [0.2–2.6% REO], ion-adsorbed clays [0.05–0.4% REO], heavy mineral sand [0.03–0.07% REO] and Fe-Mn nodules [0.16–0.70% REO] (Hein et al., 2013; Takaya et al.,

2018; Van Gosen et al., 2017). Moreover, the main immobilization process of REE from mine water is sorption, whereas precipitation is a secondary far less important process (Royer-Lavallée et al., 2020).

In the next sub-sections, promising results on REE immobilization will be presented with a focus on the following three case-studies: i) from CMD by active treatment in the Provinces of Guizhou and Shanxi (China); ii) from CMD by active and passive treatment, including REE recovery from CMD treatment sludge in the Appalachian Basin (USA); and iii) from pyrite and base metals AMD by passive treatment in the Iberian Pyrite Belt (Spain).

### **2.1. Case study 1: active treatment of CMD in the Provinces of Guizhou and Shanxi (China)**

Since 1985, China has been the largest producer and consumer of coal because of its large reserves (estimated at 126 billion tons). Several studies highlight that extensive coal mining activities have led to serious environmental problems, including the generation of AMD enriched by REE, in several provinces of China (Li and Wu, 2017; Liang et al., 2014; Wang et al., 2008). This REE-enriched AMD is mainly concentrated in the southwestern province of Guizhou, where coal deposits contain high concentrations of REE, while low concentrations of MREE-enriched AMD have been registered in the northwestern province of Shanxi (Dai et al., 2016).

Despite the promising REE concentrations measured in CMD from different place in China, limited information on their recovery potential from active/passive treatment systems is available, probably because of the important REE reserves available in primary sources in this country.

At the Xingren Coal Mine (Guizhou, southwestern China), the exploitation of high-As coal deposits in the 1980s and 1990s generated large volumes of mine tailings stored in tailing impoundment facilities, located upstream of the Maoshitou Reservoir built in 1958 for irrigation and flood control. The oxidation of sulfidic minerals contained in mine tailings led to the generation of AMD, which acidified the Maoshitou Reservoir for about 20 years and caused severe cases of As poisoning in surrounding villages (Li and Wu, 2017). Recent characterization of AMD and sediments in this area highlighted the presence of variable concentrations of REE (from 118 to 926 µg/L) in AMD (pH < 4.6; 372–2792 mg/L of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; up to 700 mg/L of Fe). A recent geochemical study showed that REE were mainly present in AMD (pH < 5) as sulfate complexes (e.g. LnSO<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ln(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>), while free ions represented <20% of the total REE species. The low pH values and high concentrations of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> play an important role in controlling the speciation and mobility of REE in AMD (Li and Wu, 2017). The immobilization of REE (especially Eu, Gd and Tb) is mainly controlled by adsorption and co-precipitation on poorly crystalline Fe-Al-hydroxides/hydroxysulfates, leading to MREE enriched sediments downstream of the Xingren Coal Mine, a promising REE secondary source (Li and Wu, 2017).

At Sitai Coal Mine and Malan Coal Mine (Shanxi, China), variable concentrations of REE have been recorded (57.7–560 µg/L) in AMD (pH: 3.0–3.7; 1747–3192 mg/L of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 6.4–25 mg/L of Al; 1.84–135 mg/L of Fe and 3.45–5.28 mg/L of Mn). For most of the samples (n = 8; Sun et al., 2012, and n = 6; Zhao et al., 2007), an enrichment of HREE was observed compared to LREE. Speciation modeling showed similar results to those presented by Li and Wu (2017) with the majority of REE present as sulfate complexes. Results from laboratory and field experiments showed that the mobility and fractionation of REE is mainly driven by pH and the formation of secondary Fe/Al hydroxides/hydroxysulfates precipitates. The increase in pH from 3 to 6 immobilized >99.8% of REE and concentrated them in precipitation sludge (Sun et al., 2012). A stronger positive correlation has been observed between Mn and HREE/MREE concentrations decrease relative to either Al or Fe correlations as the pH increases, indicating that REE were removed through sorption or co-precipitation with Mn colloids. These results differ from the observations of Verplanck et al. (2004) who reported a strong affinity of REE for Al colloids probably because of the lower concentrations of Fe and Al initially found in the AMD (Sun et al., 2012).

## **2.2. Case study 2: active and passive treatment of CMD in the Appalachian Basin (USA)**

Located in the eastern-southeastern of the USA, the Appalachian Basin (APP) extends over approximately 186,000 km<sup>2</sup> (Stewart et al., 2017). In this area, the exploitation of coal is divided in two regions: i) the Northern Appalachian (NAPP) bituminous coal located in Pennsylvania, Ohio and northern West Virginia, and ii) the Central Appalachian Basin (CAPP) located in eastern Kentucky, southern West Virginia and southwestern Virginia. Coal exploitation started in the early 18th century with a small amount of coal extracted. The first significant amounts of coal mined were recorded in 1830 and have increased since that time to reach 400 to 500 million tons per year (Milici, 2000). Extensive coal exploitation over the past decades has led to serious environmental problems with >400 m<sup>3</sup> of CMD produced per second in this large area (Stewart et al., 2017). CMD generated in this region is characterized by highly acidic to alkaline pH, and variable concentrations of sulfates (34–2000 mg/L) and iron (0.046–512 mg/L). An exhaustive characterization carried out on 140 mine sites in Pennsylvania (Cravotta, 2008) and 185 CMD samples collected in NAPP and CAPP (Vass et al., 2019) showed that REE concentrations are also variable (0.25–3140 µg/L) and pH-dependent. An enrichment in HREE (39.7–46.8% of the total REE) and energy-critical REE (Nd, Eu, Tb, Dy, Er, Y - 44.3–48%) has been observed. The concentrations of radioactive elements measured in CMD are very low (Th: <0.0033 µg/L and U: 0.17 µg/L). Based on these studies, the NAPP and CAPP, CMD represent a promising and non-radioactive secondary source of REE, with >540 tons of REE released in CMD each year in this region (Stewart et al., 2017; Ziemkiewicz et al., 2016). Active and passive MD treatment, designed to neutralize the acidity and precipitate metal(loid)s, can immobilize >90% of REE and concentrate them by a factor of 10<sup>3</sup>–10<sup>4</sup> in the sludge (Hedin et al., 2019; Macías et al., 2017;

Verplanck et al., 2004; Ziemkiewicz et al., 2016). Nevertheless, the concentrations of REE measured in Ca-Mg-rich precipitates (from lime neutralization) and Si-Al-rich precipitates (from limestone drains) were higher than for Fe-precipitates. AMD seems a better secondary source of REE (from 23.4 to 1134 µg/L) than circumneutral MD (from 0.29 to 42.3 µg/L), due also to the larger amounts of Ca-rich or Si/Al-rich sludge produced during the treatment of AMD (Stewart et al., 2017). Among the 233 sites recorded to the USGS dataset, 46% of CMD sludge contained >300 mg/kg of REE (correspond to 0.036% REO), while 31% contained >1 g/kg (correspond 0.12% REO), confirming its promising potential as secondary source of REE (Ziemkiewicz et al., 2016).

At the Kittanning/Freeport refuse coal facility (site A) and Kittanning mine site (Site B) (PA, APP, USA), field-scale characterization of AMD sludge showed that lime treatment concentrated the REE (152 mg/kg for site A and 714 mg/kg for site B). Laboratory and pilot-scale testing indicated a complete dissolution of AMD sludge in the presence of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at pH 1 and ambient temperature (Ziemkiewicz et al., 2016; Ziemkiewicz, 2019). REE products, which contain 62 wt% of REO and <0.01 wt% of Th and U, were then recovered (90–100%) from the leachate by solvent extraction using diethylhexyl phosphoric acid (D2EHPA) and precipitation as oxalate (100% recovered) (Ziemkiewicz et al., 2016; Ziemkiewicz, 2019).

At the West Kentucky mine site n°13 (WK, USA), the active treatment through the neutralization of AMD to pH 4.8–6.1 using NaOH precipitated >80% of REE and <10% of Th, producing a sludge than contains 1.1 wt% REE (critical REE – Nd, Eu, Tb, Dy, Y – represent 74% of the REE) and <60 mg/kg of Th (Zhang and Honaker, 2018). In laboratory experiments, results showed that 10 M HNO<sub>3</sub> solubilized >95% of REE, while subsequent 0.02 M oxalic precipitation (pH = 1.2, t = 30 min) allowed for their recovery, as a final concentrate of 94.5% REO (mainly Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 0.5% Th and 0.2% U, requiring additional purification steps.

In Big Mountain Mine Pool, Centralia Discharge, St Nicholas Breaker Mine Pool and Sayre Penn Scott Mine Pool (PA, USA), laboratory testing showed that an active coagulation/precipitation treatment using NaAlO<sub>2</sub> (50 g/L) at pH 13 immobilized >99% of REE (e.g. La, Ce, Nd) in AMD (Song et al., 2020). Then, sludge dissolution using 15 M HNO<sub>3</sub> and REE complexation using tributyl phosphate(TBP)/HNO<sub>3</sub>/REE system followed by CO<sub>2</sub> separation of organic and aqueous phases at 60 °C and 20 MPa resulted in a 37.3–65.5% recovery of REE. The main REE losses occurred during complexation, with only 40.6–72% of REE recovered from the leachate.

### **2.3. Case study 3: active and passive treatment of AMD from Iberian Pyrite Belt (Spain)**

Located in SW Portugal and Spain, the Iberian Pyrite Belt (IPB) is one of the largest polymetallic sulfide deposits across the world, with a total surface area of approximately 8000 km<sup>2</sup> and with present reserves

estimated at 1700 million tons (Sáez et al., 1999). Mining activities started in the third millennium BCE, with massive exploitation occurring in the 19th and 20th centuries, mainly for mining pyrite, zinc, copper, lead and, to a lesser extent gold and silver (Nocete et al., 2005). Until now, exploitation and metallurgical activities generated >100 abandoned mine sites containing waste rocks, mine tailings, residues from smelting process, ash as well as low-grade stockpiles (Ayora et al., 2016). The exposure of these sulfide-rich mine residues to the atmosphere and water led to the production of AMD that polluted rivers downstream, especially in the basins of Tinto and Odiel (Spain). AMD generated in this region is highly acidic (<4.4) and contain high concentrations of sulfates (330–28,700 mg/L) and iron (4–1850 mg/L) (Sánchez-España et al., 2005). In IPB, REE concentrations in AMD range from 30 to 10,600 µg/L (Ayora et al., 2016, Ayora et al., 2015; Chávez, 2017; Ferreira da Silva et al., 2009; Moreno-González et al., 2020). Considering the concentrations of REE present in AMD and the potential for passive or active treatment systems to immobilize up to 100% of REE in sludge, AMD generated in this region represents a promising secondary source of REE (Ayora et al., 2018, Ayora et al., 2015).

At Almagrera Mine, Monte Romero Mine, Esperanza Mine and Poderosa Mine (Spain), REE were pre-concentrated from AMD using one or two successive columns of DAS-systems (Dispersed Alkaline Substrate, containing wood shavings and calcite or caustic magnesia for metals removal) through laboratory and field scale tests (Ayora et al., 2016, Ayora et al., 2015; Lozano et al., 2019). In laboratory tests performed on AMD from Almagrera Mine and Monte Romero Mine, REE were completely removed in the calcite column, mostly fixed on basaluminite [ $\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ] (15–20%) and on decantation residues (25–40%) consisting of gypsum [ $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ], fluorite [ $\text{CaF}_2$ ], epsomite [ $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ] and bechererite [ $\text{Zn}_7\text{Cu}(\text{OH})_{13}(\text{SiO}(\text{OH})_3(\text{SO}_4))$ ]. Smaller amounts of REE (5–10%) were fixed in the MgO column. Immobilization of REE during the AMD passive treatment from Poderosa Mine strongly proved pH dependence, while their sorption occurred at pH 4.5–6.5 for most REE, except for Sc that can be sorbed at pH 3.5. Consequently, most of REE were associated with basaluminite, which formed at pH between 3.5 and 6, while 25% of Sc was associated to schwertmannite [ $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ], which formed at pH below 3.5 (Lozano et al., 2020b). Field tests, performed on Esperanza Mine site, showed a similar REE pattern even though no exhaustive characterization of schwertmannite, basaluminite and calcite-gypsum zones was conducted. The concentrations of REE in AMD sludge were around 0.03–8 wt% for REE (estimated at 0.04–9% for REO), consistent with the concentrations of REO measured in active mine or advanced projects (0.05–7.9% REO depending on the type of deposit - Hein et al., 2013; Takaya et al., 2018; Van Gosen et al., 2017). On the contrary, low contents of radioactive elements were found in AMD treatment sludge, with values of 17 mg/kg of U (estimated at 24 mg/kg of  $\text{U}_3\text{O}_8$ ) and 4 mg/kg of Th (estimated at 4.6 mg/kg of  $\text{ThO}_2$ ) (Ayora et al., 2015), compared to conventional REE deposits (100–750 mg/kg of  $\text{ThO}_2$  and 5–30 mg/kg of  $\text{U}_3\text{O}_8$ ) (Findeiß and Schäffer, 2017). Therefore, AMD in the IPB is a modest (80 t/yr of

REE) but suitable (>100 years) REE secondary source, which is expected to persist in this region for >100 years (Ayora et al., 2016; Lozano et al., 2020a).

At La Poderosa Mine (Spain), the potential recovery of REE from AMD was tested by two active treatment scenarios: i) direct REE precipitation from AMD in the presence of phosphate; ii) REE pre-concentration by ion exchange followed by acid elution and precipitation by phosphate in excess (P/REE ratio of 40/1) (Chávez, 2017). Results showed a small loss of REE (<8%) during AMD pre-treatment for Fe removal by oxidation ( $H_2O_2$ ) and precipitation at pH 3.7–3.8, consistently with a previous study (Ayora et al., 2016). However, only 15% of REE could be removed by direct precipitation as phosphates, while an ion exchange pre-treatment using the resin S11706 (10–60% of REE recovered) led to >90% of REE recovery from pre-concentrated solution (Chávez, 2017). Pre-concentration could thus improve REE recovery from AMD by phosphates precipitation, while direct precipitation was more efficient on REE concentrates.

### 3. Recovery of REE from phosphogypsum

Phosphate ore originates from either sedimentary phosphate rock (85–90%) containing amorphous forms of apatite ( $Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$ ), or from igneous phosphate rock (10–15%) containing crystalline fluorapatite ( $Ca_5(PO_4)_3F$ ) (Binnemans et al., 2015). Depending on the type and origin of phosphate rock, variable amounts of Ca, Ni, Th, U and REE are present. Sedimentary phosphate rock contains 0.01–0.1 wt% REE (e.g. Florida phosphate, LREE/HREE = 4.43), whereas igneous phosphate rock contains 1–2 wt% REE (e.g. Kola phosphate, LREE/HREE = 11.6) (Binnemans et al., 2015; Habashi, 1985). Of the 300 billion tons of phosphate rock resources available globally, the majority (80%) is mined from sedimentary sources (e.g. 110,000; 23,000; 5000 and 3000 million tons mined in China, USA, Egypt and Tunisia, respectively, in 2019), while less is mined from igneous sources (e.g. 14,000; 5300 and 1000 million tons mined in Russia, Brazil and Finland, respectively, in 2019) (Jasinski, 2020).

Phosphate rock can be decomposed using inorganic acids, such as sulfuric ( $H_2SO_4$ ), nitric ( $HNO_3$ ), hydrochloric (HCl) and phosphoric ( $H_3PO_4$ ), albeit >80% of phosphate rock has been processed using  $H_2SO_4$  (Wu et al., 2018). Generally, the digestion of phosphate rock with  $H_2SO_4$  generates  $H_3PO_4$ , which is mainly used to produce low-cost phosphate fertilizers for agriculture, and large amounts of PG. Most of REE (70–85%) originally present in the phosphate rock are transferred to the PG (Binnemans et al., 2015; Habashi, 1985), resulting in a PG REE content of 0.01 to 0.40 wt% (Habashi, 1985; Walawalkar et al., 2016a; Wu et al., 2018). The REE (and Y) concentration of PG produced from a Florida sedimentary phosphate was found to be 218 mg/kg (Liang et al., 2017), while a concentration of 1949 mg/kg was found in PG produced from a Finish igneous phosphate rock (Salo et al., 2020). In comparison, REE (and Y) concentrations of other industrial residues such as bauxite residue (911 mg/kg; Ochsenkühn-Petropoulou et

al., 1994) and coal fly ash (782 mg/kg; Pan et al., 2020) are found between these two values. The composition of the PG generated varies depending on the nature and origin of the phosphate rock and the type of phosphoric acid production process used (Cánovas et al., 2018; Walawalkar et al., 2016b; Wu et al., 2018). The main components of PG are Ca and  $\text{SO}_4^{2-}$  (>90%), in addition to minor elements such as Si, Na, Mg, Al, K and P, and trace elements such as U, Th and REE. Furthermore, PG is generally found to be enriched in the less valuable LREE (Hammas-Nasri et al., 2019; Virolainen et al., 2019). Although the development of selective and cost-effective techniques for the recovery of the less abundant HREE from PG is recognized, there is still some debate over what form the REE take in the PG (Habashi, 1985; Walawalkar et al., 2016a). In general, it is thought that REE are found as two distinct forms: i) as associated mineral phases, such as phosphates and carbonates, or ii) as replacements for calcium in the gypsum crystal lattice structure (Rychkov et al., 2018). The former is readily soluble using mineral acids, such as  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , while the latter requires treatment methods to increase the chemical and physical reactivity of the PG. Most of the REE in PG produced from igneous phosphate rock are found in the gypsum (45%) followed by monazite (16%) and apatite (0.6%) phases (Yang et al., 2019). Moreover, a strong bond between the REE ions and the crystal lattice of calcium sulfate dehydrate was reported, based on the lack of increased REE leaching beyond 30% with an increase in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration (Rychkov et al., 2018). In contrast, Cánovas et al. (2019) extracted up to 58% of the REE from sedimentary PG using 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  despite a low gypsum dissolution (5.7%). This difference was attributed to the preferential partitioning of REE in more soluble, minor phases, such as phosphates and fluorides in PG. The importance of other factors, such as complexation and the re-precipitation reactions, in controlling the solubility of REE once dissolved in acidic conditions is also clear.

Although the REE content in PG is relatively low, it represents a large pool of potentially available REE due to the large amounts of PG produced annually worldwide. Assuming that approximately five tons of PG are generated for every ton of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (expressed as  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) (Habashi, 1985), and >95% of the phosphate rock mined globally (240 million tons in 2019) is used to manufacture  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Jasinski, 2020), 1.14 billion tons of PG were produced globally in 2019. Furthermore, the world consumption of  $\text{P}_2\text{O}_5$  (contained in products such as  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and fertilizers) is expected to increase from 47 million tons in 2019 to 50 million tons in 2023, therefore significantly increasing the amounts of PG produced globally (Jasinski, 2020). The feasibility of recovering valuable REE from these large stockpiles of PG depends on the availability and effectiveness of recovery technologies suited to this type of waste, as already discussed in previously published reviews (Binnemans et al., 2015; Wu et al., 2018).

The mineralogical nature of phosphate rock is known to differ widely depending on its origin, i.e. from sedimentary or igneous sources (Van Kauwenbergh, 2010). Most sedimentary deposits were formed on



continental shelves and contain carbonate-fluorapatite, called francolite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{F}, \text{O})$ ). REE are present in francolite as isomorphous substitutions for Ca, that are easily solubilized using inorganic acids (Wu et al., 2018). Igneous phosphate deposits, however, often contain monazite, allanite ( $\text{Ca}(\text{REE}, \text{Ca})\text{Al}_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})(\text{SiO}_4)(\text{SiO}_7)\text{O}(\text{OH})$ ), xenotime, and carbonate inclusions and, like the Kola deposit in Russia, contain apatite crystals inclusions in other igneous minerals. Although igneous phosphate rock often contains higher concentrations of REE, the REE contained in these inclusions are difficult to solubilize using inorganic acids (Wu et al., 2018). Some of the most recent studies (since 2017) on the extraction and recovery of REE from PG are compiled in [Table 7.2](#). Relevant advancements in the extraction of REE from PG produced from i) sedimentary phosphate rock (larger resource, but lower REE content), and ii) igneous phosphate rock (smaller resource, but higher REE content) are presented in the following sections. Details on REE extraction methods, leaching, and recovery efficiencies, as well as the handling of impurities are presented and discussed.

Table 7.2. Typical concentrations of REE found in PG from sedimentary and igneous phosphate rock sources and associated recovery around the world.

Location of chemical plant	REE content in PG (mg/kg)	Optimal method of REE leaching	REE leaching efficiency (%)	Optimal method of REE recovery	REE recovery from leachate (%)	Reference
<i>Sedimentary phosphate rock sources</i>						
USA – Florida	0.17	- 2.5% HNO <sub>3</sub> leaching (L/S 7.5) - 25°C for 15 min	59	- Resin extraction (1-octadecene, polymer with 2,5-furandione, sodium salt) at pH 1.5 (L/S 17)	100	Laurino et al. (2019)
USA – Florida	218 REE, Sc and Y	- 5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> leaching (L/S 4) - 50°C for 120 min	43	- N/A	N/A	Liang et al. (2017)
Tunisia – Sfax	413 REE, Sc and Y	- Wash with 25 g/L NaCl solution (L/S 200) - Wash with 60 g/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> solution (L/S 6) - 15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> leaching of 2 batches of PG (L/S 3) - 100°C for 2 h	60 <sup>b</sup>	- Selective precipitation with 10% ammonia solution (pH 1.1)	99	Masmoudi-Soussi et al. (2020)
Tunisia – Sfax	350 REE and Y	- Wash with 25 g/L NaCl solution wash (L/S 200) - Stirring for 10 min	82 <sup>b</sup>	- Precipitation with 60 g/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> solution at pH 10.8 (L/S 6) - 90°C for 1 h	84 <sup>b</sup>	Hammas-Nasri et al. (2019)
Spain – Huelva	167 LREE (La-Sm) 178 HREE (Eu-Lu and Y)	- 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> leaching with 0.05 M Diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) at pH 3 (L/S 20) - Room temperature for 8 h	46 LREE 58 HREE	- N/A	N/A	Cánovas et al. (2019)
Egypt – Edfu	481 REE and Y	- 3 cycles of 1 M citric acid leaching (L/S 5) - 85°C for 15 min	83.4	- N/A	N/A	Gasser et al. (2019)
<i>Igneous phosphate rock sources</i>						
Russia – Sredneuralsky Copper Smelting Plant	4300-5200	- Simultaneous grinding treatment, ultrasonic pre-treatment and resin-in-leach (RIL) process - 30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> leaching (L/S 7.5) - 40 cm <sup>3</sup> sulfuric cation exchange resin (Purolite C160)	72	- Elution of resin with 400 g/L ammonium nitrate solution - Precipitation with ammonium hydrocarbonate	99 <sup>b</sup>	Rychkov et al. (2018)

Location of chemical plant	REE content in PG (mg/kg)	Optimal method of REE leaching	REE leaching efficiency (%)	Optimal method of REE recovery	REE recovery from leachate (%)	Reference
		- Mixing for 2 h				
Brazil – Catalão	26000 <sup>a</sup> La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd and Y	- 2-stage leaching with concentrated H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (L/S 6) - 275°C for 4.3 h - 400°C for 1 h	95	- Pre-precipitation of Al, Fe and P with 3 wt% ammonium solution (pH 5) - Precipitation of REE with 3 wt% ammonium solution up to (pH 8)	100	<a href="#">Brückner et al. (2020)</a>
Finland – Siilinjärvi	17000 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy and Y	- 4-stage cross-current RIL process (L/S 8) - Purolite S940 resin - 1 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Contact for 24 h	45-75	- Elution of resin with 0.2 M EDTA solution (S/L 5) - Room temperature for 2 h	100	<a href="#">Virolainen et al. (2019)</a>
Finland	1949 REE and Y	- 0.01 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> leaching (L/S 20) - 20-22°C for 24 h	15	- Sulfate reducing bacteria (SRB) bioreactor - pH 1.7-1.8 - 2600-2800 mg/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	99	<a href="#">Salo et al. (2020)</a>
Poland – Wizow	4400 Ln	- 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> leaching (L/S 3) - 20°C for 2 h	52	- N/A	N/A	<a href="#">Grabas et al. (2019)</a>

### 3.1. Case study 1: phosphogypsum produced from sedimentary phosphate rock

By far, most phosphate rock is mined from sedimentary sources in the USA, where mines in Florida and North Carolina account for 75% of the 23,000 million tons of phosphate rock produced in the USA (Jasinski, 2020). In Florida, large quantities of phosphate deposits are found in the Bone Valley region. Phosphate fertilizer manufacturing over the years has generated 1 billion tons of PG in the Bone Valley region with an additional 30 million tons produced each year (Liang et al., 2017). The Florida Industrial and Phosphate Research Institute has studied the recovery of REE from phosphate mining and processing streams for many years. The recovery of REE from PG produced by Mosaic Co., the largest phosphate fertilizer manufacturer in Florida, was previously studied (Liang et al., 2017). A maximum of approximately 43% REE was leached in 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with a L/S ratio of 4/1 at a temperature of 50 °C for 120 min. Although increasing the leaching time and the liquid-to-solid ratio enhanced the leaching efficiency of the REE, the leaching of impurities, such as P, U and F, also increased. Combinations of dilute acids, inorganic (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and organic (citric and ascorbic acids), to extract REE from PG produced from Florida phosphate rock were also tested (Laurino et al., 2019). The chelating resin 1-octadecene, polymer with 2,5-furandione, was then used to recover REE and impurities such as U and Th. At a pH of 1.5, the resin bound 100% of the REE extracted into a HNO<sub>3</sub> solution, corresponding to an overall yield of 85–89%. The REE were eluted from the resin with dilute inorganic acid solutions and were reused for 20 cycles without demonstrating any loss of function. The Florida Industrial and Phosphate Research Institute and the Critical Materials Corporation received significant funding (in 2019, over 3 years) to continue developing technologies to identify new sources of REE, such as PG.

Tunisia is also a global source of sedimentary phosphate rock with 3000 million tons mined in 2019 and total reserves of 100,000 million tons (Jasinski, 2020). More than 10 million tons of PG were produced from Tunisian phosphate rock per year, from 1952 to 2016 (Jalali et al., 2019). The stockpiles of PG near the city of Sfax, in Tunisia, are now managed by the Tunisian Chemical Group (TCG). Building on previous work (Hammam-Nasri et al., 2019), a process to recover REE from Tunisian PG by selective precipitation with ammonia was developed (Masmoudi-Soussi et al., 2020). The PG sampled from the Sfax stockpiles was found to have a total REE concentration of 413 mg/kg. The pre-treatment of the PG was carried out by washing it with a solution of 25 g/L of NaCl (L/S of 200/1) to remove impurities, followed by washing with a solution of 60 g/L of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (L/S of 6/1) to partially transform the PG to a carbonate form that is more soluble under acidic conditions. A solution of 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was then used to sequentially leach 2 batches of the pre-treated PG with a L/S of 3/1 at a temperature of 100 °C for 2 h, to produce a final leach solution with a REE concentration of 4308 mg/L (60% enrichment). The maximum recovery of REE from the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leach liquor of 98.5% was achieved by the precipitation at a pH of 1.1 with a 10% ammonia solution. The

REE precipitate was identified as containing two different phases of ammonium sulfate ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), mascagnite and ammonium sulfate, most likely present as insoluble or intermediately soluble ammonium double sulfates (Gupta and Krishnamuthy, 2005).

Phosphoric acid was also manufactured from 1968 to 2019 near Huelva in south western Spain from sedimentary phosphate rock composed mainly of carbonated fluorapatite, also called francolite (Cánovas et al., 2019). Nearly 100 million tons of PG are stockpiled over approximately 1200 ha of marshland <300 m from the city (Cánovas et al., 2019). The PG is primarily composed of gypsum (>90%) and consists of high concentrations of HREE (178 mg/kg), LREE (167 mg/kg) and, to a lesser extent, U (45 mg/kg) and Th (1.6 mg/kg). The highest solubilization of HREE and LREE (>80% for all REE) was observed with 3 mol/L  $\text{HNO}_3$ , which was able to dissolve 63% of the gypsum. However, significant leaching of impurities, such as Ca,  $\text{SO}_4$ , Sr, Cd, P and Ba also occurred. Although the leaching of the PG with 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  resulted in lower extraction of REE (46–58%), less impurities were co-extracted and the leach solution was consequently enriched in REE. Similarly, an increase in leaching time from 2 to 8 h improved the REE leaching efficiency by 8% and only 6% for the impurities. Furthermore, the PG was leached with distilled water (L/S ratio: 1/20), at room temperature, and showed REE concentrations below detection limits, due to the lack of REE in the easily water soluble fraction of minerals contained in the PG. The need for further research on the pre-treatment of the PG to improve leaching efficiencies, while recycling acid solutions to improve the cost effectiveness of the process was identified. A techno-economic estimation of the recovery process indicates that, with the market values for Sc, Y and REE obtained at the time of publishing, the recovery of REE from the Huelva PG deposit are technically and economically feasible (Cánovas et al., 2019).

### **3.2. Case study 2: phosphogypsum produced from igneous phosphate rock**

The main minerals found in most igneous phosphate deposits are apatite, monazite and xenotime. The largest and most well-known igneous phosphate deposit is that found in the Kola Peninsula region of northwestern Russia, where reserves are estimated at 400 million tons (Van Kauwenbergh, 2010). The Catalão carbonatite resources in Brazil are, however, estimated at 75 million tons. The Siilinjärvi Mine in eastern Finland, the largest open pit mine in Finland and the only phosphate mine in Western Europe, currently produces about 9.2 million tons of ore per year from the igneous Siilinjärvi carbonatite complex (Luoma et al., 2015).

Apatite concentrate extracted from the Kola Peninsula deposit was transported to the Sredneuralsky Copper Smelting Plant (Sverlovsk region, Russia) (Rychkov et al., 2018). Here,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  from the smelting plant was used to produce  $\text{H}_3\text{PO}_4$  fertilizer from the imported phosphate rock. Approximately 11 million tons of PG

were accumulated on site from 1962 to 2008. Assuming an average REO content of 0.43–0.52%, the total amount of REE stored in the PG at this site is estimated to be 50,000 tons. [Rychkov et al. \(2018\)](#) present improvements on the leaching of REE from PG by studying the effects of mechanical (grinding and ultrasonic impact) and chemical (sorption onto an ion exchange resin) activation on REE extraction. The REE content of the PG was found to be relatively high (0.44% REO). Upon exposure to high concentrations of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, only up to 30% of REE initially present in the PG was leached. This low recovery can be explained by the strong chemical bond between the REE and the gypsum crystal lattice structure. However, by applying a simultaneous grinding and ultrasonic impact treatment to reduce PG particle size to 6–8 μm, as well as adding a strong acid cation exchange resin (Purolite C-160) directly to the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leaching solution, the REE recovery was increased by a factor approaching 4. Furthermore, by sorbing the REE ions directly from the leaching solution onto the strong acid cation exchange resin, the potential for precipitating REE as double sulfate and oxide complexes was minimized. Finally, the REE were desorbed from the cation exchange resin using a solution of ammonium nitrate and precipitated as carbonates using a saturated solution of ammonium hydrocarbonate. A REE carbonate concentrate was produced with a REE content of 49%. In the end, the process proposed increased the degree of REE recovery from the PG from 15–17% to >70%, by increasing the physical and chemical reactivity of the PG and resulted in a PG product containing less acidity and impurities.

Another example of PG originating from an igneous phosphate rock is that produced by Copebrás Indústria fertilizer plant in Brazil from the ultramafic alkaline-carbonatite complex Catalão/Goiás. Approximately 4.5 million tons of PG are produced every year in Brazil ([Brückner et al., 2020](#)). Recent work by [Brückner et al. \(2020\)](#) presents the production of a mixed-REE carbonate from a monazite concentrate generated from PG. The original monazite concentrate was found to contain 30 wt% REO and showed a typical monazite composition rich in Ce (20.9 wt%), La (15.7 wt%), Nd (6.3 wt%) and P (12.3 wt%). The Th and U contents were, however, very low (0.20 wt% and 0.03 wt%, respectively). A two-stage H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> digestion was optimized to maximize the extraction of REE from the concentrate, while minimizing the mobilization of Th. The first stage involved the digestion of the concentrate at a concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to REO ratio of 6.0 g/g for 4.3 h at 275 °C to extract ≥90% of the REE and ≥70% of the Th. The second stage involved a temperature increase to 400 °C to completely immobilize the Th in the leach solution as insoluble thorium pyrophosphates, while keeping the REE in solution, at the expense of a 5–10% decrease in REE yield. The remaining trace level impurities (Al, Fe, and P) were precipitated with an ammonium solution at pH 5, resulting in very low final impurity levels. The remaining REE were then precipitated as carbonates with an overall REE recovery of 80–85% with the highest extraction yields for Ce (24.3%), followed by La (16.7%) and Nd (7.8%). Although further work is needed to optimize, scale-up and adapt the process to the

inevitable changes in feed quality, the industrial recovery of REE from PG produced from igneous phosphate rock is feasible.

The Yara Siilinjärvi phosphoric acid plant, near the Siilinjärvi Mine in eastern Finland, produces 300,000 tons of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  per year (Yara Suomi, 2020). Virolainen et al. (2019) used a RIL approach to recover REE from PG produced at the Siilinjärvi plant. The PG initially contained 1.7 g/kg of REE, 49 g/kg of Ca, 0.5 g/kg of Fe and 3.8 g/kg of Sr. A 45–75% yield of REE from PG leaching was reported by applying a four-stage cross-current RIL process, which entailed adding 0.5 g of the chelating resin (Purolite S940, aminophosphonic functional groups) to a mixture of PG and a 1 g/L of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at a L/S ratio of 8/1 for 24 h. The resin was selected based on its high overall REE loading, selectivity towards REE over Ca and low acid consumption. An EDTA solution (0.2 M) was then used to efficiently and selectively elute 100% of the REE. However, further research is needed to address the challenge of separating the REE from the EDTA. This relatively high overall yield (up to 75%) of REE from PG using a chelating RIL approach is similar to that achieved by Rychkov et al. (2018) who employed a similar technique using a strong acid cation exchange (sulfonic acid function groups) RIL approach preceded by a sample grinding and ultrasonic pre-treatment. Differences in PG source, resin type and leaching conditions, however, make it difficult to directly compare REE leaching efficiencies.

REE recovery from PG produced from the transformation of Finish and Scandinavian phosphate rock using a sulfate-reducing bioreactor (SRB) has also been evaluated (Salo et al., 2018, Salo et al., 2020). The initial PG sample, containing 1949 mg/kg of REE, was combined with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at a L/S ratio of 20/1 and stirred at room temperature for 24 h. Despite the very low concentration (0.01 M) of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  required to produce an influent with a pH (1.7–1.8) and sulfate concentration (2600–2800 mg/L) suitable for the proper functioning of the SRB, a leaching yield of 15% was achieved. The SRB consistently removed 99% of the REE from the leachate influent in the form of a precipitate with the REE accumulated among apatite and monazite-resembling phosphate phases. More research is needed to determine whether these REE-bearing phases are recoverable.

#### **4. Recovery REE from uranium mining residues**

Uranium is a naturally occurring radioactive element found in many minerals such as pitchblende [ $\text{UO}_2$  to  $\text{UO}_{2.25}$ ] (86–80% U) or uraninite [ $\text{UO}_2$ ] (46–88% U) (Edwards and Oliver, 2000) and is mainly used as nuclear fuel. The main producers of U are Kazakhstan (41%), Canada (13%), Australia (12%), Namibia (10%) and Niger (5%) (NRCan, 2020a). REE and U have similar chemical properties. It is not uncommon for actinides and lanthanides to be found in the same minerals. Indeed, REE can be substituted in the crystalline lattice of U minerals and, conversely, U can be substituted in REE-bearing minerals

(Krishnamurthy and Gupta, 2015). Thus, the REE found in U mine deposits can originate from either REE-bearing minerals (e.g. monazite, xenotime) or U-bearing minerals (e.g. uraninite). Consequently, REE can be present in significant quantities in residues produced from the exploitation of U, including mine tailings and MD. For example, in Canada, the average REO content in U deposits is  $0.26 \pm 0.20\%$  (Costis et al., 2019). Hence, in Saskatchewan mine tailings contain  $0.41 \pm 0.21\%$  of REO (Normand, 2014), while 0.19% of REO are present in tailings from Elliot Lake deposits, Ontario, Canada (Prasad and Ruzicka, 1992). The tailings are generally crushed and available (already mined) for easy REE recovery. Despite the availability and valuable content of REE in U mine tailings, no studies dealing with the recovery of REE from specific deposits have been developed to date. Indeed, the environmental and societal issues related to this type of waste are constraining. The decision to recover REE from these tailings piles depends on the willingness of the mining companies, which are legally responsible of their long-term management and safety control. Recovery techniques must be technically and economically viable and accepted by society. To date, few mining companies are considering the potential recovery of REE, and this mainly from the leachate generated during the U extraction process (in-situ leachate or AMD) or directly by co-extracting U and REE from the ore. Despite the desire of mining companies to recover REE from U residues, some difficulties arise. One of the challenges related to these processes is the separation of U from REE, due to the similarity of ionic radii of some actinides and lanthanides (Whitty-Léveillé et al., 2018). The separation/purification processes found in the literature are precipitation, liquid-liquid extraction and solid-liquid extraction, such as ion exchange and solid phase separation. Details of these techniques are presented in Whitty-Léveillé et al. (2018). Furthermore, the separation of mixed-REE into individual REE requires several steps and is challenging to implement, given the similarities among REE. Although some processes have demonstrated their effectiveness, their application in a mining context can be expensive and complex. The following studies present the different methods of REE recovery and/or co-extraction including: i) in-situ leaching from mine tailings; ii) leaching and co-extraction from ores; iii) bioleaching from mine tailings and iv) immobilization from AMD and potential recovery from sludge.

#### **4.1. In-situ leaching from uranium ore/tailings**

In-situ recovery methods consist of the circulation of a leaching solution directly throughout the ore. The leach solution is then collected, and the leached elements are recovered. This technique aims to reduce the quantity of solid waste and, thus, reduce the costs associated with its management. Some requirements must, however, be met to adequately apply this method: i) the ore must be permeable to leaching solutions; ii) the leachate must not contaminate groundwater and iii) the leaching must be effective and carried out within a reasonable time scale (Seredkin et al., 2016). Even if the use of this method is rare, some studies have been conducted on the development of a method to recover REE from these leach solutions.



The capacity of ion exchange resins to recover REE present in the barren solution after U sorption was evaluated using a solution obtained after in-situ leaching produced in the Republic of Kazakhstan (Shokobayev et al., 2015). The solution comes from one of the companies of National Atomic Company, Kazatomprom JSC, Republic of Kazakhstan for import and export of U. The use of the D72 resin (sulfonic group) followed by desorption under dynamic conditions with an ammonium nitrate-based solution enabled the recovery of 75–90% of the REE.

A cation exchange resin with sulfonic groups and divinylbenzene bonds (DVB content of >12% at pH 1.5–2) was used to recover REE from an in-situ leach solution from U exploitation in Kurgan region (Russia) (Mashkovtsev et al., 2016). The leach solution was provided by Dalur society, the first producer of U in Russia using in-situ leaching production technology. This study used recycled solutions after U sorption (5.7 mg/L of U). Once REE were sorbed on the resin, a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution was used to separate the adsorbed components according to their distribution coefficient. An optimum concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (75 g/L) in the wash solution desorbed 38% of Fe, 58% of Al, 35% of Ca, 14% of Th and 75% of U. An ammonium sulfate solution (recommended concentration 300 g/L) was then used to desorb the REE. Before the precipitation step, the solution was treated with 10% NH<sub>4</sub>OH allowing the pre-neutralization of the excess ammonia acidity but also the precipitation of residual Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> and Th<sup>4+</sup> (pH 4.5–5) simultaneously sorbed with REE. A successful separation of REE from Al and Fe was reported, and a REE concentrate of 99% purity was obtained (Mashkovtsev et al., 2016). The use of ammonium carbonate (130–150 g/L) allowed the precipitation of REE, and a concentrate with an average REE grade of 32.8% was obtained. The recovery of Sc from the same solutions was also studied. In this case, a multifunctional resin containing sulfonic and phosphoric groups was used. In the end, a 99% purified scandium oxide concentrate was obtained (Mashkovtsev et al., 2016).

#### **4.2. Leaching and co-extraction from U ore**

As mentioned previously, Canada is one of the world's largest U producers and holds the deposit with the highest grade of U (NRCAN, 2020b). Uranium mines are mainly concentrated in two main provinces: Ontario and Saskatchewan (NRCAN, 2018).

The greatest HREE contents are documented for mines in the Saskatchewan region with  $0.73 \pm 0.15$  (HREE to total REE ratio) (Costis et al., 2019). In fact, 80% of the REE present in these mines are HREE, which hold a higher monetary value than LREE (Fernandez, 2017). Uranium ores commonly host significant Sc content (Krishnamurthy and Gupta, 2015), which has the highest value compared to other REE (Mellis Engineering Ltd., 2006). Uranium ore is the major source of Sc, which contains about 0.1% Sc (Krishnamurthy and Gupta, 2015). This promising source of HREE has therefore encouraged the

Saskatchewan Research Council (SRC) to develop a pilot plant to co-extract REE and U (present in pitchblende, uraninite and coffinite  $[U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}]$ ) from primary ores. The separation method is based on solvent extraction with up to 150 stages of mixers and decanters. This plant, which can also recover heavy soils from U mine waste (Gotto and Zhang, 2017), has produced a product with a REE purity of 99.9%.

Although in the Elliot Lake area (Ontario) the HREE grade is lower ( $0.08 \pm 0.11$ , HREE to total REE ratio), some studies focused on the possibility to recover REE from this mining area (NRCan, 2015). The main U-bearing minerals in the Elliot Lake deposit are uraninite, brannerite  $[(U,Ca,Ce)(Ti,Fe)_2O_6]$ , pitchblende, coffinite and thucholite [U-bearing pyrobitumen]. REE are found in monazite or are contained in the U-bearing minerals. In 2012, a technical report on the Eco Ridge Mine Project suggested a process for the co-extraction of REE and U; throughout the process (grinding, crushing, flotation, magnetic separation, acid baking), REE “follow” U. After impurities removal (e.g. Fe), U is recovered by solvent extraction (organic solution containing 2.5% v/v Alamine 336, 2.5% v/v Isodecanol in a kerosene diluent), followed by precipitation and drying. The aqueous phase of the extraction system, from which the U was removed, contains the REE. This solution is transferred to a high-rate mixer-settler where it is mixed with an organic flow containing 10% D2EHPA and 2% TBP in a kerosene diluent (Exxsol D80). REE are then transferred into the organic phase, together with other unwanted elements (mainly Th and Fe). The organic phase is then contacted with an acid mixture (1.5 N  $HNO_3$  and 1.5 N  $H_2SO_4$ ) to remove the REE. The solution containing REE is then partially neutralized with lime (pH 3.2) to remove Th and Fe. The precipitated REE is thickened and the slurry generated is filtered, and then contacted with a sodium carbonate solution to convert the precipitate to a carbonate form. Finally, the REE carbonates are stored for separation into individual oxides (PMR, 2012).

Co-extraction could justify the exploitation of low-grade U deposits often considered as uneconomic (Kiegiel et al., 2018). For example, most U deposits in Poland are low-grade shale or sandstone. The presence of REE in these deposits has been documented, with a La content of 31–62 mg/kg in shales and 4–53 mg/kg in sandstones. Although the co-extraction of U and REE would make this low-grade deposit economically viable, the co-extraction of Th for use in future nuclear reactors, could be considered to further improve the mine's profitability.

### **4.3. Bioleaching from U ores**

As mentioned above, co-extraction of U and REE could be a solution to explore. During this process, leaching steps (chemical or biological) should, therefore, be considered. Bioleaching could be more attractive over chemical leaching to reduce the costs associated with the use of chemicals. Thus, some

studies focused on bioleaching processes to leach the REE and U from the ore. The use of microorganisms would create acidic conditions and thus allow the solubilization of the REE and U. However, the effectiveness of this process depends on the ability of the microorganisms to oxidize, and, thus, to leach the REE and U. In the case of U, bacteria can indirectly oxidize this element from a sparingly soluble oxidation state [U(IV)] to a soluble sulfate oxidation state [U(VI)]. Bacteria re-oxidize  $\text{Fe}^{2+}$  to  $\text{Fe}^{3+}$ , which allows the oxidation of U(IV) to U(VI) (Abhilash and Pandey, 2011). Different microorganisms can be used for the bioleaching of REE from REE-bearing minerals. For example, *Aspergillus ficuum* (a phosphate-solubilizing fungus) has been shown to leach REE from a monazite concentrate with 75% efficiency (Hassanien et al., 2014). The use of *Acidithiobacillus ferrooxidans* bacteria and cyanobacteria also showed their efficiency in the solubilization of U (Cecal et al., 2002; Muñoz et al., 1995). Bioleaching could also be considered as a step in the co-extraction process. This process could also limit the risks associated with the acidity generated from U-rich sulfide tailings. Indeed, the bacterial process induces the consumption of acid-generating minerals present in the solid waste. The bioleaching method has, however, limitations. The effectiveness of the method may be affected by parameters, such as the particle size of the ore, the temperature, the pH of the leaching media, the presence of pyrite or  $\text{Fe}^{2+}$ , or the tolerance of the bacteria to high U concentrations (Abhilash et al., 2009; Cameron et al., 2010; Choi et al., 2005; Gargarello et al., 2010). The use of *A. ferrooxidans* is generally favored in U bioleaching as it has a high tolerance (up to 12 g  $\text{U}_3\text{O}_8/\text{L}$ ) (Muñoz et al., 1995).

#### **4.4. Recovery of REE from U-rich acid mine drainage (U-AMD)**

The U deposit in the Mesozoic alkaline complex of Poços de Caldas (Brazil) contains uraninite and brannerite, the main U-bearing minerals, as well as monazite, the main REE-bearing mineral. At the Osamu Tsumi U mine site, Caldas municipality, in the southwestern region of the State of Minas Gerais (Brazil), several studies evaluated the potential of recovering REE from U-AMD to develop a new REE source but also reduce the cost of AMD treatment.

Three U-AMD samples, from impoundments in the area around the waste rock piles at this former mine site, were characterized (Moraes et al., 2020). High concentrations of LREE have been registered in AMD, with maximum concentrations of  $48.6 \pm 0.1$  mg/L of La,  $27.9 \pm 0.1$  mg/L of Ce and  $14.3 \pm 0.1$  mg/L of Nd. The concentrations of U and Th are between 0.935 and 5.28 mg/L of U and between 0.0047 and 0.161 mg/L of Th. The pH of the AMD varied from 2.5 to 3.6. A Ce-, Mn-, Th- and U-free sample was used to simulate the treatment applied to the AMD before being released into the environment. To do so, the sample was contacted with KOH (2 mol/L) to increase the pH to 8. This treatment resulted in the formation of a precipitate containing 14% REO. The precipitate consisted of an amorphous phase formed by the

condensation/aggregation of Al<sub>13</sub>-Keggin (Al<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub><sup>7+</sup>) ions and Al<sub>13</sub>-polymers. This polymer is formed when the pH of the effluent is higher than 5. The presence of this polymer was reported to greatly enhance REE removal when the pH of AMD increased to 8. In addition, acetic acid leaching from AMD sludge appears to be a promising method for REE recovery.

In another study, [Nogueira et al. \(2019\)](#) used AMD from a lake at the Osamu Tsumi U mine. The AMD had a pH of around 3 and high concentrations of La, Ce, Pr, Nd and U (40.1, 24.9, 3.6, 9.55 and 4.15 mg/L, respectively). A down-flow fixed structured bed biological reactor effectively reduced sulfate and recovered REE. Cation exchange resins were also tested for REE pre-concentration from AMD ([Felipe et al., 2020](#)). The results showed that Lewatit MDS 200H and Dowex 50 W40 resins were more suitable for the recovery and separation of LREE than HREE.

## 5. Other secondary sources of REE

Considering the limited primary resources of REE, much effort has also been made in the recent years to recover these strategic elements from various other secondary sources, as highlighted in several available reviews ([Binnemans et al., 2013](#), [Binnemans et al., 2015](#); [Jha et al., 2016](#); [Jowitt et al., 2018](#); [Swain and Mishra, 2019](#)). These alternative materials include residues from various heavy industries as well as certain consumer goods containing high contents of REE. Pyrometallurgical and hydrometallurgical processes are the two main treatment routes for the recovery of REE from these secondary sources ([Omodara et al., 2019](#); [Swain and Mishra, 2019](#)). Industrial residues mainly consist of bauxite sludge (red mud) resulting from the production of Al by the Bayer process ([Borra et al., 2016](#); [Liu and Naidu, 2014](#); [Ujaczki et al., 2015](#)). The major valuable REE in red mud is Sc, with contents generally varying from 60 to 390 mg/kg ([Liu and Naidu, 2014](#)), whereas total REE content is between 1000 and 2500 mg/kg ([Binnemans et al., 2015](#)). Inorganic (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HNO<sub>3</sub>) and organic acids (e.g. citric acid, oxalic acid) have been evaluated as reagents for the solubilization of REE (mainly Sc), from these highly alkaline residues having high Fe and Al contents ([Binnemans et al., 2015](#)). Metallurgical slags and ash may also contain variable contents of REE ([Funari et al., 2016](#); [Jowitt et al., 2018](#)). However, the presence of high contents of other metals are obstacles to the valorization of these secondary resources. In terms of consumer products, REE can be extracted and recycled from used Ni-metal hydride (Ni-MH) batteries that contain 5–15% of REE, including Ce, La, Nd, Pr, Sm ([Ahn et al., 2019](#); [Meshram et al., 2016](#); [Rodrigues and Mansur, 2010](#)). The global amount of REE present in consumed Ni-MH batteries was anticipated at 50,000 tons in 2020 ([Binnemans et al., 2013](#)). The solubilization of REE and other value-added metals from Ni-MH batteries is carried out with inorganic acids such as H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or HCl ([Innocenzi and Veglio, 2012](#); [Li et al., 2009](#); [Meshram et al., 2016](#); [Yang et al., 2014](#)). A potential source of REE, especially for Nd and Dy, is the permanent magnet

(NdFeB) found in engines, mobile phones and other electronic devices (Lixandru et al., 2017). The global quantity of REE present in permanent magnets was estimated at 300,000 tons in 2020 (Binnemans et al., 2013). The residuals of these permanent magnets (cutting or grinding residues) also represents an excellent source of Nd and Dy (Haque et al., 2014). Magnetic alloys are generally dissolved in strong inorganic acids and REE are recovered by selective precipitation in the form of double sulfates, oxalates or fluorides (Binnemans et al., 2013). The phosphors present in fluorescent lamps, LEDs, LCDs, plasma screens also represent an interesting source for recovering Y, La, Eu, Ce, Gd and Tb (Binnemans and Jones, 2014; Gijsemans et al., 2018; Ippolito et al., 2017; Machacek et al., 2015; Tunsu et al., 2014; Wu et al., 2014). Binnemans et al. (2013) estimated that the global quantity of REE present in lamp phosphors represented 25,000 tons. Other secondary sources of REE from waste include, especially, fluid cracking and spent catalysts (Innocenzi et al., 2015; Zeng and Cheng, 2009), optical glass waste (Jiang et al., 2005) and Ce-based polishing powders (Wang et al., 2012).

## 6. Conclusion and research needs

Rare earth elements (REE) are a critical and strategic resource of the modern world. As only few primary ore deposits contain recoverable levels of REE (0.03–7.9% REO), their exploitation faces operational and environmental difficulties. To meet the growing industrial needs, alternative sources of REE are continuously explored worldwide, such as industrial residues and consumer goods. From economic, societal and environmental perspectives, the recovery of REE from mine tailings or industrial/domestic waste could be beneficial relative to primary deposits to give them a second life (circular economy) and to limit their environmental footprints (sustainability). In this sense, this review presents insights on the potential recovery of REE from abundant secondary sources such as mine drainage (MD), phosphogypsum (PG) residues and U-mine waste.

First, residues from passive or active treatment of coal and metal MD, which often contain promising REE concentrations, represent modest but suitable secondary sources. The REE found in MD, mainly enriched in HREE and/or MREE, can be potentially recovered by precipitation or selective adsorption on Fe, Al and/or Mn oxyhydroxides. In fact, the mobility of REE in the environment is strongly pH-dependent, and REE tend to be immobilized at pH higher than 5.1, except Sc which can be sorbed at pH 3.5. Passive and active treatment systems immobilize >80% of REE, concentrating them in sludge by a factor of 103–104. The concentrations of REE measured in MD treatment sludge ranged from 0.018 to 17% REO, while low contents of radioactive elements were reported (<17 mg/kg of U and <60 mg/kg of Th). REE concentrated in AMD treatment sludge are solubilized by inorganic acids (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or HNO<sub>3</sub>), under mild operating conditions. Then, REE are recovered by precipitation in the form of oxalates or by solvent extraction.

However, the availability of enough AMD treatment sludge, in one given location, must justify the construction and operation of a full-scale recovery plant. Research work in this sense must be pursued to: 1) better characterize MD from both coal and base/precious metals deposits, and 2) develop hydrometallurgical processes able to selectively recover REE from multiple and complex REE-bearing enriched residues MD produced from different mining activities.

A second potential source of REE is represented by the PG residues generated during the production of  $H_3PO_4$  from sedimentary or igneous phosphate rocks. Sedimentary phosphate rocks are a larger resource but have lower REE content (0.01–0.1 wt% REE, LREE/HREE = 4.43 in Florida phosphate), whereas igneous phosphate rocks represent a smaller resource but having higher REE content (1–2 wt% REE, LREE/HREE = 11.6 in Kola phosphate). Pre-treatment of PG to remove impurities and breakdown PG structure include washing ( $H_2O$  or NaCl), chemical treatment ( $Na_2CO_3$ ), grinding and ultrasonic treatment. Multi-stage, cross-current and resin-in-leach approaches to acid leaching have significantly increased the extraction of REE from PG up to 95%, depending on the phosphate rock source and the extraction method. REE are then recovered from the leach liquor or elution liquid by selective precipitation as carbonates or via an SRB reactor. A balance must be struck between the extraction and recovery of REE and impurities such as U and Th, when determining the optimum conditions for REE recovery from PG. Further research on PG residues is needed to: 1) identify the exact location of REE in PG from different sources, 2) characterize the leaching mechanisms accounting for the differences found in recovery yields for specific REE, and 3) scale-up bench-scale processes to test their technological and economical feasibility of REE recovery from PG from sedimentary and igneous phosphate rock.

REE can also be contained in significant quantities (HREE to total REE ratio of 0.08–0.73; in the Elliot Lake and Saskatchewan regions) in residues coming from the exploitation of U, including mine tailings and MD. *In-situ* chemical or biological leaching from tailings, co-extraction from ores, or recovery from MD or treatment sludge are the main sources of REE from U-bearing residues. REE can be recovered by following a number of general steps: (i) leaching (or bioleaching) to dissolve, if necessary, the REE-bearing minerals; (ii) separation from the U or other impurities (precipitation, liquid-liquid extraction, solid-liquid-extraction such as ion exchange and solid phase separation, magnetic separation); (iii) finally, REE individual separation must be developed. For each step, the reuse of solvents would reduce the recovery associated costs. It should be noted that the method must be adapted according to the type of U waste or deposit, or according to the desired impurities and final elements (e.g. REO, individual REE). Reprocessing U tailings may present significant financial benefits for critical metals production, while reducing the liability of mine waste. Further research on U-bearing residues is needed for: 1) better characterization of chemical composition and annual production, 2) development of green mining technologies to solubilize

REE from solid matrices and to selectively recover REE and U from leachates to improve the economic viability of these processes, and 3) evaluation of the geochemical behaviour of tailings, before and after their reprocessing, to recover both REE and U.

Overall, extensive efforts are still required for exhaustive and consistent characterization of mine tailings and industrial/domestic residues, for accurate inventory of the amounts available and their localisation, to favor the recovery of strategic and critical resources, such as REE from secondary sources and reduce the pressure on primary reserves.





### **PARTIE 3. DISCUSSION GÉNÉRALE, CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**



## 8. DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSIONS

---

La propriété Eldor, située au nord du Québec, abrite un gisement d'ETR, le gisement Ashram. La roche mère est une roche de type carbonatite et la minéralisation des ETR est constituée de monazite, de bastnaesite et, dans une moindre mesure, de xénotime. La compagnie minière Commerce Resources Corp. a mené des essais pilotes afin de préconcentrer par flottation les minéraux porteurs d'ETR. Cette étape de préconcentration sera opérée sur le site et les résidus qui en découleront seront stockés aux alentours. L'objectif de cette étude a été de caractériser ces résidus, d'évaluer leur dangerosité en se basant sur les normes environnementales du pays ou de la province et, enfin, de comprendre leur comportement dans des conditions nordiques au cours du temps (impact de la température, du gel-dégel et de la salinité).

Cette section présentera une synthèse globale des éléments principaux discutés dans les articles. Elle permettra de valider les hypothèses énumérées au préalable, de mettre en avant les éléments originaux et novateurs de la recherche et enfin, de présenter les perspectives pour des travaux futurs.

### 1. Caractéristiques des résidus

Les résidus sont composés de grains fins, avec 90% des particules ayant un diamètre inférieur à 32,6 µm. Les ETR légers ( $\Sigma$ ETR légers = 4 406 mg/kg) sont majoritairement présents dans les résidus en comparaison avec les ETR lourds ( $\Sigma$ ETR lourds = 303 mg/kg). Dans les complexes de carbonatite, la minéralisation des ETR est particulièrement riche en ETR légers par rapport aux ETR lourds (Linnen et al., 2014), cette observation vient donc corroborer cette affirmation. Dans les résidus, La (1 095 mg/kg), Ce (2 142 mg/kg), Pr (191 mg/kg) et Nd (781 mg/kg) sont les ETR prédominants. Les principaux cations majeurs (sous forme d'oxydes) contenus dans les résidus sont le Ca (27,1% CaO), le Mg (16,1% MgO), le Fe (14,1% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et le Mn (1,52% MnO). D'autres éléments sont aussi présents en concentrations non négligeables, F (8 600 mg/kg), Sr (2 865 mg/kg), S (1 551 mg/kg), Zn (981 mg/kg), Ba (192 mg/kg) et Pb (105 mg/kg). Des éléments radioactifs sont souvent associés aux gisements d'ETR. Dans les résidus de flottation, la présence d'U (0,157 mg/kg) et de Th (237 mg/kg) a été notée.

La caractérisation minéralogique a révélé la présence majoritaire de minéraux carbonatés (97,26%) : dolomite-Fe [Ca(Fe<sup>2+</sup>,Mg)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 58,65%], ankérite [Ca(Fe<sup>2+</sup>,Mg,Mn)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 22,18%], magnésite [MgCO<sub>3</sub>; 11,47%], dolomite [CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 3,39%] et calcite [CaCO<sub>3</sub>; 0,22%]. La présence de minéraux acidogènes comme la pyrite [FeS<sub>2</sub>; 0,13%] et la sidérite [Fe<sup>2+</sup>CO<sub>3</sub>; 0,50%] a aussi été observée. Les résidus sont aussi constitués de minéraux silicatés (0,62%), phosphatés (0,74%), d'oxydes (0,14%) et d'halogénures (0,69%). La minéralisation des ETR est composée de bastnaesite [(La,Ce)CO<sub>3</sub>F; 0,85%], de monazite [(La,Ce,Nd,Sm,Th)(P,Si)O<sub>4</sub>; 0,52%] et d'apatite [(Ca,La)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH,F,Cl); 0,22%]. L'uranium

contenu dans les résidus peut provenir de la monazite ou de l'apatite. Le xénotime peut également contenir de l'U mais la proportion de ce minéral dans l'échantillon est très faible. Ces trois minéraux sont classiquement utilisés en géologie afin de dater les roches par méthode Uranium/Plomb. Le Cd peut lui aussi être contenu en teneur importante dans les fluoroapatite contenues dans des roches de type carbonatites ([Broom-Fendley et al., 2021](#)).

## 2. Enjeux environnementaux liés aux résidus

Afin d'évaluer les problématiques environnementales liées aux résidus, différents essais ont été conduits et les résultats ont été comparés à la Directive 019 du Gouvernement du Québec ([MDDEFP, 2012](#)).

Un résidu est considéré comme générateur d'acide si le soufre total dépasse 0,3% et si le potentiel de génération d'acide a été confirmé par un test statique. Soit, si PNN (PN-PA) est inférieur à -20 kg CaCO<sub>3</sub>/t ou si PN/PA est inférieur à 3, alors les résidus sont générateurs d'acide. Inversement, si PNN est supérieur à 20 kg CaCO<sub>3</sub>/t ou si PN/PA est supérieur à 2, alors les résidus sont non générateurs d'acide. Dans le cas présent, la proportion de soufre total était de 0,126%. De plus, les résultats du test statique ont révélé que le PA (3,94 kg CaCO<sub>3</sub>/t) était bien inférieur au PN (859 kg CaCO<sub>3</sub>/t). Soit, PNN (855 kg CaCO<sub>3</sub>/t) était supérieur à 20 kg CaCO<sub>3</sub>/t et PN/PA (218) était supérieur à 2. Donc, au vu de ces résultats, les résidus sont considérés comme non générateurs d'acide. En revanche, la génération de DNC n'est pas à exclure, d'où l'importance d'évaluer le comportement des résidus au cours du temps au moyen des essais cinétiques.

La présence d'U et de Th a également été notée dans les résidus. Les résidus sont définis comme radioactifs si les rayonnements ionisants émis (S) sont supérieurs à 1. Les calculs ont montré que S (0,157) était bien inférieur à 1. De plus, la teneur extractible totale en U (0,00018 mg/L) était inférieure aux critères de la D019 (2,00 mg/L) et au critère de résurgence des eaux (0,320 mg/L). Ainsi, les résidus ne sont pas considérés comme radioactifs.

Les résidus sont considérés à faible risque si les teneurs totales en métaux extractibles ne dépassent pas le critère A (critère générique pour les sols), soit, dans notre cas, la teneur de fond de la Fosse du Labrador ([Beaulieu, 2019-Annexe I](#)). Afin de se comparer à ces teneurs de fond, un test à l'eau régale a été réalisé. Cet essai a montré que les teneurs totales extractibles du Mn (12 721 mg/kg), du Cd (9,36 mg/kg), du Zn (991 mg/kg) et du Pb (112 mg/kg) dépassaient les teneurs de fond de la Fosse du Labrador (1 000; 1,5; 200 et 30 mg/kg respectivement). Ainsi, les résidus ne représentent pas seulement un risque faible.

Au vu des résultats de l'essai précédent, il a fallu déterminer si les éléments contenus dans les résidus étaient lixiviables ou à risques élevés. Un essai TCLP a donc été nécessaire. Si les concentrations des éléments contenus dans les lixiviats en sortie du test TCLP sont supérieures aux critères, alors ces éléments sont

considérés comme dangereux. Si ces concentrations sont inférieures aux critères, mais supérieures aux critères de résurgence des eaux (MELCC, 2019), alors les éléments sont considérés comme lixiviables. Les résultats de cet essai ont révélé que le Ba ( $0,110 < \mathbf{1,49} < 100$  mg/L), Cd ( $0,0002 < \mathbf{0,015} < 0,500$  mg/L), Mn ( $0,600 < \mathbf{31,8}$  mg/L), Pb ( $0,004 < \mathbf{0,052} < 5,00$  mg/L) et Zn ( $0,0017 < \mathbf{1,98}$  mg/L) peuvent être considérés comme lixiviables.

Ainsi, ces essais statiques ont permis de conclure que :

- Les résidus sont non générateurs d'acide;
- Les résidus ne sont pas radioactifs;
- Ba, Mn, Cd, Pb et Zn sont des éléments lixiviables dont le comportement géochimique doit être évalué de manière plus précise via des essais cinétiques.

Bien que cette étude ait mis en avant les problématiques environnementales liées aux résidus, des essais cinétiques aboutiront à des résultats plus poussés sur le comportement en prenant notamment en compte le contexte nordique du site à l'étude.

### **3. Comportement des résidus en contexte nordique au cours du temps**

L'étude du comportement des résidus a été réalisée à l'aide de deux essais cinétiques, les mini-cellules d'altération et les colonnes de lixiviation. Ces essais ont permis d'évaluer l'impact de la température (mini-cellules d'altération à 3 et 19°C), du gel-dégel (colonne de lixiviation avec et sans cycles de gel-dégel) et de la salinité (colonne de lixiviation avec trois solutions de lixiviation différentes, eau déionisée, 25 g/L NaCl et 25 g/L CaCl<sub>2</sub>). Dans un premier temps, les résultats de ces essais ont été comparés aux normes environnementales et ont permis de déterminer quels éléments peuvent s'avérer problématiques pour l'environnement. Cette évaluation environnementale a été mise en lien avec les risques associés aux résidus présentés précédemment. Dans un second temps, ces résultats ont permis de comprendre le comportement des résidus en contexte nordique et d'évaluer quel paramètre influence le plus la mobilité des éléments contenus dans les résidus.

Lors des trois essais, le pH des lixiviats a été mesuré en sortie et est toujours compris dans la gamme de neutralité, soit entre 6,0 et 9,5. Ces valeurs viennent donc confirmer les résultats du test statique, les résidus sont non générateurs d'acide.

Précédemment, il avait été mentionné que le Ba, le Cd, le Mn, le Pb et le Zn étaient considérés comme des éléments lixiviables. Afin de vérifier cette remarque, les concentrations de ces éléments dans les lixiviats lors des essais cinétiques doivent être comparées avec les CQES. Quels que soient l'essai et les conditions,

la concentration de Ba dépassait le CQES (0,11 mg/L), donc cet élément est lixiviable. Lorsque la solution de lixiviation était de l'eau, peu importe l'essai et les conditions de l'essai (3°C, 19°C, gel-dégel ou non), la concentration de Cd était supérieure au CQES (0,0002 mg/L) le premier jour de lixiviation. Ce dépassement pouvait être attribué au « First Flush » et donc cet élément n'est pas considéré comme lixiviable. De plus, la présence de sels peut aussi entraîner une augmentation des concentrations en solution et donc augmenter la contamination. La concentration de Mn était donc supérieure au CQES (0,600 mg/L) lorsque les résidus étaient en contact avec CaCl<sub>2</sub>. Pour le Cd et le Zn, les concentrations étaient supérieures aux CQES (0,0002 et 0,017 mg/L) quelle que soit la solution saline ajoutée. Dans ces conditions, ces éléments sont donc considérés comme lixiviables. Même si le Th et l'U ne sont pas considérés comme dangereux d'après la Directive 019, ils ont été tout de même suivis lors des essais cinétiques. La mobilité de ces éléments s'est révélée faible et les concentrations d'U étaient toujours inférieures aux CQES (0,320 mg/L).

Lors des essais en mini-cellules d'altération, la mobilité des éléments se révélait plus importante à 19°C qu'à 3°C au début de l'essai. En revanche, à la suite d'un gel involontaire des mini-cellules situées à 3°C, une augmentation de la mobilité du Ba, de Ca, de Na, de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, de Sr, de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et de Cl<sup>-</sup> a été observée. En effet, le gel peut avoir plusieurs effets dont :

- La fragmentation des particules grossières augmentant ainsi la surface réactive du matériau;
- L'augmentation de voies préférentielles, favorisant ainsi l'accès de l'oxygène et donc la lixiviation du matériel;
- La concentration des éléments lessivés dans le front de congélation provoquant une décharge des éléments.

Il convient aussi de noter qu'on observe un débalancement ionique potentiellement à cause de la non-prise en calcul des ions composants de l'alcalinité. Par ailleurs, la présence de phosphate dans les lixiviats était inférieure à la limite de détection.

Les essais en colonnes en condition de gel-dégel contrôlée ont permis de vérifier cette hypothèse. Ces essais ont révélé que les concentrations lessivées étaient moins importantes lorsque le matériel était soumis à des cycles de gel-dégel répétés. Cette différence entre les essais en mini-cellules et en colonnes peut s'expliquer comme suit :

- Les mini-cellules d'altération sont un essai cinétique plus agressif et donc moins représentatif que l'essai en colonnes;
- Lors des essais en mini-cellules d'altération situées à 19°C, le matériel peut sécher, pouvant réduire les réactions d'oxydation-neutralisation et donc entraîner un effet plus net avec les concentrations

provenant des mini-cellules d'altération ayant subies un gel involontaire. Toutefois le potentiel d'oxyd-réduction n'ayant pas été mesuré, il nous est difficile d'appuyer clairement cette hypothèse;

- La quantité de matériel dans les colonnes est beaucoup plus importante. Ainsi, même si les éléments s'accumulent dans le front de congélation, ils percolent à travers 30 cm de résidus avant de se retrouver lessivés hors de la colonne, ce qui pourrait limiter la décharge.

Lors du gel, les réactions chimiques sont atténuées. Soit, l'accès à l'oxygène est limité et le flux d'eau traversant la colonne est réduit, entraînant ainsi une diminution de la mobilité des éléments.

Dans un contexte nordique, l'utilisation de sels de déglçage (NaCl et CaCl<sub>2</sub>) est aussi un paramètre à prendre en compte. Ces derniers peuvent se retrouver en contact avec les résidus et réagir. Les essais en colonne faisant jouer ce paramètre ont permis de montrer qu'en fonction des éléments et du type de sel, l'impact de la salinité n'était pas le même. En effet, les cations divalents (Ba, Cd, Mg, Mn, Sr et Zn) sont davantage mobiles en présence de CaCl<sub>2</sub>, soit CaCl<sub>2</sub> > NaCl > Eau déionisée. La mobilité de ces éléments semble régie par la compétition avec le Ca<sup>2+</sup> du sel pour les sites de sorption des résidus. L'U et le Sc sont plus mobiles en présence de sels, quelle que soit la solution saline appliquée, soit CaCl<sub>2</sub> = NaCl > Eau déionisée. La formation de complexes de chlorures solubles avec ces éléments pourrait donc être la cause de ce phénomène. Pour le S, la solution de lixiviation n'a pas d'impact sur sa mobilité.

En comparant les essais cinétiques, il peut être assumé que :

- Les basses températures tendent à diminuer la mobilité des éléments;
- Le gel-dégel limite la mobilité des éléments et améliore la qualité du drainage minier;
- La salinité augmente la mobilité des éléments et est le paramètre qui a le plus d'influence sur les concentrations lixiviées.

Lors des essais cinétiques le comportement des éléments et de minéraux porteurs a été étudié. Différentes hypothèses ont été émises lorsque la solution de lixiviation était de l'eau déionisée :

- Ba pourrait se retrouver dans la biotite, soit substitué au K du fait de leurs rayons ioniques proches;
- Ba, Ca et Sr ont des comportements similaires ainsi ces éléments pourraient se retrouver dans la même phase minérale;
- Mn a un comportement proche des trois éléments précédents pour l'essai en colonne. Toutefois, cette légère différence pourrait suggérer que plusieurs minéraux participent à l'équilibre de la lixiviation de ces éléments;
- Le F retrouvé en solution pourrait provenir de la fluorite, de l'apatite ou encore de la bastnaesite;

- Les ETR se retrouvent en faible concentration dans les solutions. Or, les minéraux porteurs (monazite, apatite et bastnaesite) ont une faible solubilité, ce qui pourrait expliquer leur comportement;
- La proportion de Fe en solution est bien moins grande que celle du S alors que le Fe est présent dans la pyrite. Il semblerait que Fe se dissout et se re-précipite sous forme d'hydroxydes/oxydes;
- Dans le cas du Cd, du Fe, du  $\text{SO}_4^{2-}$ , de l'U et du Zn, la concentration en solution était bien plus importante le premier jour de lixiviation. Cette observation pourrait être attribuée au phénomène du « First Flush ».

Ces hypothèses ont donc permis de donner une première idée sur le comportement des résidus. Afin d'améliorer la compréhension du comportement de ce matériel, des essais de modélisation ont été entrepris. Une étude minéralogique ainsi qu'une modélisation à l'aide du logiciel PHREEQC ont été réalisées à la suite de l'essai en colonne (Article 3). L'analyse minéralogique post-démantèlement et la modélisation ont montré :

- la dissolution complète du silicate de Ba, de la fluorite, de la galène et de la richterite;
- la précipitation d'oxydes/hydroxydes de Fe et de minéraux silicatés.

Ces résultats ont permis de revoir certaines hypothèses énoncées précédemment. En effet, la dissolution du silicate de Ba et ces faibles concentrations en solution pourrait donc signifier que le Ba se retrouve bien dans une autre phase minérale. Ainsi, son comportement pourrait être en lien avec celui de la biotite ou d'un minéral carbonaté. La présence de F en solution semble provenir de la fluorite dissoute. Toutefois, cet élément est contenu dans d'autres minéraux (bastnaesite et apatite), il serait donc intéressant d'évaluer le comportement de ce type de minéraux par des essais de modélisation plus poussés. Les essais de modélisation viennent aussi confirmer l'hypothèse émise sur le Fe. Le Fe s'est dissout et est venu se re-précipiter sous formes d'hydroxydes/oxydes lors des essais. En revanche, la modélisation n'a pas pu prédire le comportement des minéraux carbonatés.

Au vu de cette étude, des essais supplémentaires seraient à envisager. La partie suivante mettra en avant les perspectives de ce projet et proposera donc différents axes de recherches à prendre en compte pour la suite.



## 9. PERSPECTIVES

---

Les essais cinétiques réalisés lors de cette étude ont permis d'en apprendre davantage sur le comportement des résidus en contexte nordique. Toutefois, ces essais ont été réalisés au laboratoire, il serait donc important d'envisager des essais sur le terrain afin d'évaluer l'impact des conditions environnementales réelles et de confirmer les résultats en laboratoire. Ces essais pourraient être réalisés dans des barils contenant les résidus ou encore les résidus pourraient être déposés en tas. Toutefois, l'accessibilité du site est difficile, il serait donc peut-être bien d'envisager un site plus facile d'accès tout en étant proche du site étudié. Le site minier se situant à 150 km au sud de Kuujuaq, il pourrait donc être possible de réaliser l'essai dans les environs de cette ville. Lors de ces tests, un contrôle régulier peut s'avérer nécessaire, ainsi établir des contacts avec les populations locales pourrait être intéressant. Cela permettrait non seulement de les former mais aussi de les informer sur les études environnementales entreprises.

En plus des essais présentés pour évaluer les risques environnementaux liés aux résidus, des essais de toxicité pourraient être entrepris sur le drainage généré par les résidus lors des expériences sur le terrain. La méthode MA.500-D.mag 1.1 est une méthode normée (CEAQ, 2016). Cette méthode utilise la daphnie (*Daphnia magna*), cet organisme permet notamment de travailler sur une large gamme de contaminants. Cette méthode a donc pour but d'évaluer la toxicité aiguë d'échantillons liquides. Elle consiste à déterminer la concentration de l'échantillon qui cause 50% de mortalité après 48 heures d'exposition (CL<sub>50</sub>) dans un système statique et dans des conditions contrôlées. Au Québec notamment, elle est utilisée pour le suivi de la toxicité d'effluents industriels ou miniers.

Au vu des résultats déjà présentés, le Ba, le Mn, le Cd, le Pb et le Zn sont considérés comme lixiviables. Les essais sur le terrain confirmeront ou non la nature potentiellement problématique de ces éléments. Ainsi, les essais de toxicité et la comparaison avec les normes environnementales permettront d'obtenir de bonnes informations pour développer un mode de gestion des résidus respectueux de l'environnement.

En parallèle de cette étude sur le terrain, des essais de modélisation plus poussés pourraient être entrepris. Afin d'obtenir des résultats pertinents, une mise à jour de la base de données serait nécessaire. Pour cela, une étude bibliographique pour déterminer les données thermodynamiques de certains minéraux comme les minéraux d'ETR, absents des bases de données courantes, serait à envisager. Enfin, le logiciel PHREEQC permet d'établir des essais de modélisation cinétique. Les résultats de ces essais permettraient d'être mis en lien avec les résultats des essais cinétiques en laboratoire et sur le terrain. Ces informations permettraient aussi de mieux comprendre l'évolution des phases minérales au cours du temps et de pouvoir prédire le drainage minier potentiel. Enfin, la modélisation pourrait prendre en compte différents paramètres comme la température, le pH ou la salinité permettant ainsi de simuler des conditions extrêmes. Par ailleurs,

la modélisation PHREEQC ne peut modéliser des phénomènes de déplacement des ions sur la surface des minéraux, ainsi d'autres méthodes de modélisation pourraient être envisagées pour comprendre ce phénomène.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Abhilash, Pandey, B.D., 2011. Role of ferric ions in bioleaching of uranium from low tenor Indian ore. *Canadian Metallurgy Quarterly*, 50(2), 102–112. <https://doi.org/10.1179/000844311X12949291728050>.
- Abhilash, Singh, S., Mehta, K.D., Kumar, V., Pandey, B.D., Pandey, V.M., 2009. Dissolution of uranium from silicate-apatite ore by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, 95(1-2), 70–75. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.04.013>.
- Acosta, J. A., Jansen, B., Kalbitz, K., Faz, A., Martínez-Martínez, S., 2011. Salinity increases mobility of heavy metals in soils. *Chemosphere*, 85(8), 1318-1324. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.046>.
- Ahn N.K., Swain, B., Shim, H.W., Kim, D.W., 2019. Recovery of rare earth oxide from waste NiMH battery by simple wet chemical valorization process. *Metals*, 9, 1151, 12 p. <https://doi.org/10.3390/met9111151>.
- Allison, J.D., Brown, D.S., Novo-Gradac, K.J., 1991. MINTEQA2/PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 user's manual. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, Athens, GA, USA, 106 p.
- ASTM, 2007. D5744-07, Standard test method for laboratory weathering of solid materials using a humidity cell. American Society for Testing and Materials (ASTM) International, 19 p.
- ASTM, 2013. D5744-13e1, Standard Test Method for Laboratory Weathering of Solid Materials Using a Humidity Cell. American Society for Testing and Materials (ASTM) International, 23 p.
- Ault, T., Krahn, S., Croff, A., 2015. Radiological impacts and regulation of rare earth elements in non-nuclear energy production. *Energies*, 8 (3), 2066-2081. <https://doi.org/10.3390/en8032066>.
- Avalon Rare Earth Metals Inc., 2012. Response to the September 2012 round 2 information requests from the Mackenzie Valley review board for the Thor Lake rare earth element project developer's assessment report. Mackenzie Valley Environmental Impact Review Board, 31 p.
- Ayora, C., Macías, F., Torres, E., Nieto, J.M., 2015. Rare earth elements in acid mine drainage. In: XXXV Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía; Sociedad Española de Mineralogía, Huelva, Spain, June 30 to July 3 2015, 1–22.
- Ayora, C., Macías, F., Torres, E., Lozano, A., Carrero, S., Nieto, J.M., Pérez-López, R., Fernández-Martínez, A., Castillo-Michel, H., 2016. Recovery of rare earth elements and yttrium from passive-remediation systems of acid mine drainage. *Environmental Science & Technology*, 50 (15), 8255-8262. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02084>.

- Ayora, C., Macías, F., Orden, S., Nieto, J.M., 2018. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: Geochemistry, passive remediation and valorization of wastes. In: Proceedings of Symposium on Mines and Environment, Rouyn-Noranda, QC, Canada, 20 p.
- Azapagic, A., 2004. Developing a framework for sustainable development indicators for the mining and minerals industry. *Journal of Cleaner Production*, 12 (6), 639-662. [https://doi.org/10.1016/S0959-6526\(03\)00075-1](https://doi.org/10.1016/S0959-6526(03)00075-1).
- Bakalarz, A., Duchnowska, M., Luszczkiewicz, A., 2017. The effect of process water salinity on flotation of copper ore from Lubin mining region (SW Poland). In *E3S Web of Conferences* (Vol. 18, p. 01007). EDP Sciences.
- Banerjee, D., 2014. Acid drainage potential from coal mine wastes: environmental assessment through static and kinetic tests. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11 (5), 1365-1378. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0292-2>.
- Barnes, A., Howell, R., Warrender, R., Sapsford, D., Sexsmith, K., Charles J., Declercq, J., Santonastaso, M., Dey, B., 2015. Comparison between long-term humidity cell testing and static net acid generation (NAG) tests: Potential for NAG use in preliminary mine site water quality predictions. Proceedings of the 10<sup>th</sup> ICARD and IMWA Annual Conference, Santiago, Chile, April 21 to 24 2015, 21-14.
- Bassolé, M.R., 2016. Pertinence des essais de lixiviation en batch dans la prédiction du comportement hydrogéochimique des rejets miniers. M.Sc. thesis, École Polytechnique de Montréal, Québec, QC, Canada, 237 p.
- Beaulieu, M., 2019. Guide d'intervention – Protection des sols et réhabilitation des terrains contaminés. Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques, Québec, QC, Canada, 219 p.
- Beckingham, L.E., Mitnick, E.H., Steefel, C.I., Zhang, S., Voltolini, M., Swift, A.M., Yang, L. Cole, D.R., Sheets, J.M., Ajo-Franklin, J.B., DePaolo, D.J., Mito, S. and Xue, Z., 2016. Evaluation of mineral reactive surface area estimates for prediction of reactivity of a multi-mineral sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 188, 310-329. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.05.040>.
- Belmer, N., Tippler, C., Davies, P.J., Wright, I.A., 2014. Impact of a coal mine water discharges on water quality and aquatic ecosystem in the Blue Mountains World Heritage area. 7th Australian Stream management Conference, Townsville, Queensland, 1-7.
- Ben Ali, H.E., Neculita, C.M., Molson, J.W., Maqoud, A., Zagury, G.J., 2019. Efficiency of batch biochemical reactors for mine drainage treatment at low temperature and high salinity. *Applied Geochemistry*, 103, 40-49. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.01.014>.

- Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A.M., Archambault M., 2004. Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environmental Geology*, 46 (8), 1086-1101. <http://dx.doi.org/10.1007/s00254-004-1113-1>.
- Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., Taha, Y., Kormos, L., Kabombo, D., Lessard, F., Bussière, B., Demers, I., Kongolo, M., 2017. Integrated environmental management of pyrrhotite tailings at Raglan Mine: Part 1 challenges of desulphurization process and reactivity prediction. *Journal of Cleaner Production*, 162, 86-95. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.161>.
- Binnemans, K., Jones, P.T., Blanpain, B., Gerven, T.V., Yang, Y., Walton, A., Buchert, M., 2013. Recycling of rare earths: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 51, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>.
- Binnemans, K., Jones, P.T., 2014. Perspectives for the recovery of rare earths from end-of-life fluorescent lamps. *Journal of Rare Earths*, 32(3), 195–200. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60051-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60051-X).
- Binnemans, K., Jones, P.T., Planpain, B., van Gerven, T., Pontikes, Y., 2015. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 99, 17–38. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.089>.
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 1994. Acid neutralization mechanisms in inactive mine tailings. In: Jambor, J.L., Blowes, D.W. (Eds.), *Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*. Mineralogical Association of Canada, Waterloo, ON, Canada, pp. 271-292.
- Bonnissel-Gissinger, P., Alnot, M., Ehrhardt, J.J., Behra, P., 1998. Surface oxidation of pyrite as a function of pH. *Environmental Science and Technology*, 32 (19), 2839-2845. <https://doi.org/10.1021/es980213c>.
- Borges De Moraes, M.L., Marinho Saraiva, A.F., Ladeira, A.C., 2017. Recovery of rare earth elements by co-precipitation with iron, aluminum and manganese (hydr)oxides from acid mine drainage. In: *Proceedings of 2017-Sustainable Industrial Processing Summit and Exhibition, Cancun, Mexico, October 22 to 26 2017*, Paper ID: 302.
- Borra, C.R., Planpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K., van Gerven, T., 2016. Recovery of rare earth and other valuable metals from bauxite residue (red mud): A review. *Journal Sustainable Metallurgy*, 2, 365–386. <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0068-2>.
- Boulanger-Martel, V., Bussière, B., Côté, J., Mbonimpa, M., 2015. Laboratory column experiment to evaluate oxygen diffusion through covers with capillary barrier effects subjected to freeze-thaw cycles. In: *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Conference on Cold Regions Engineering, Salt Lake City, Utah, USA, July 19 to 22 2015*, paper, 34-45.
- Boulanger-Martel, V., Bussière, B., Côté, J., Mbonimpa, M., 2016. Influence of freeze–thaw cycles on the performance of covers with capillary barrier effects made of crushed rock–bentonite mixtures to

- control oxygen migration. *Canadian Geotechnical Journal*, 53 (5), 753-764. <https://doi.org/10.1139/cgj-2015-0155>.
- Boulangier-Martel, V., Bussière, B., Côté, J., 2021. Thermal behaviour and performance of two field experimental insulation covers to control sulfide oxidation at Meadowbank mine, Nunavut. *Canadian Geotechnical Journal*, 58 (3), 427-440. <https://doi.org/10.1139/cgj-2019-0616>.
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B., 2012. Modification and automation of the humidity cell test protocol to favor tailings reactivity. USB Proceedings of 9<sup>th</sup> ICARD, Ottawa, ON, Canada, May 20 to 26 2012, paper, 89 p.
- Bouzahzah, H., 2013. Modification et amélioration des tests statiques et cinétiques pour une prédiction fiable du drainage minier acide. Ph.D. thesis, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, QC, Canada, 276 p.
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussiere, B., Plante, B., 2014a. Prediction of acid mine drainage: importance of mineralogy and the test protocols for static and kinetic tests. *Mine Water and the Environment*, 33 (1), 54-65. <http://dx.doi.org/10.1007/s10230-013-0249-1>.
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B., Plante, B., 2014b. Revue de littérature détaillée sur les tests statiques et les essais cinétiques comme outils de prédiction du drainage minier acide. *Déchets Sciences et Techniques*, 66, 14-31.
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussiere, B., Plante, B., 2015. ASTM normalized humidity cell kinetic test: protocol improvements for optimal sulfide tailings reactivity. *Mine Water and the Environment*, 34 (3), 242-257. <https://doi.org/10.1007/s10230-014-0307-3>.
- Broom-Fendley, S., Siegfried, P.R., Wall, F., O'Neill, M., Brooker, R.A., Fallon, E.K., Pickles, J.R., Banks, D.A., 2021. The origin and composition of carbonatite-derived carbonate-bearing fluorapatite deposits. *Miner Deposita* 56, 863–884. <https://doi.org/10.1007/s00126-020-01010-7>.
- Brückner, L., Elwert, T., Schirmer, T., 2020. Extraction of rare earth elements from phospho-gypsum: Concentrate digestion, leaching, and purification. *Metals*, 10 (1), 131, 21 p. <https://doi.org/10.3390/met10010131>.
- Bussière, B., 2007. Colloquium 2004: Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposal approaches. *Canadian Geotechnical Journal*, 44, 1019–1052. <https://doi.org/10.1139/T07-040>.
- Cameron, R.A., Yeung, C.W., Greer, C.W., Gould, W.D., Mortazavi, S., Bédard, P.L., Morin, L., Lortie, L., Dinardo, O., Kennedy, K.J., 2010. The bacterial community structure during bioleaching of a low-grade nickel sulphide ore in stirred-tank reactors at different combinations of temperature and pH. *Hydrometallurgy*, 104 (2), 207–215. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.06.005>.

- Cánovas, C.R., Macías, F., Perez-Lopez, R., Basallote, M.D., Millan-Becerro, R., 2018. Valorization of wastes from the fertilizer industry: Current status and future trends. *Journal of Cleaner Production*, 174, 678–690. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.293>.
- Cánovas, C.R., Chapron, S., Arrachart, G., Pellet-Rostaing, S., 2019. Leaching of rare earth elements (RREs) and impurities from phosphogypsum: A preliminary insight for further recovery of critical raw materials. *Journal of Cleaner Production*, 219, 225–235. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.104>.
- Cánovas, C.R., Macías, F., Olías, M., Basalotte, M.D., Pérez-López, R., Ayora, C., Nieto, J.M., 2020. Enhanced levels of technology critical metals in mine waters: the case of the Ponderosa sulfide mine (SW Spain). *Environmental Chemistry*, (In press). <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106699>.
- Cardon, P.Y., Triffault-Bouchet, G., Caron, A., Rosabal, M., Fortin, C., Amyot, M., 2019. Toxicity and subcellular fractionation of yttrium in three freshwater organisms: *Daphnia magna*, *Chironomus riparius*, and *Oncorhynchus mykiss*. *American Chemical Society Omega*, 4 (9), 13747-13755. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01238>.
- CCME (Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement), 2007. Canadian environmental quality guidelines: Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life. Winnipeg, MB, Canada.
- CCME (Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement), 2011. Fiche d'information. Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux : Protection de la vie aquatique-chlorures. Conseil canadien des ministres de l'environnement, Winnipeg, MB, Canada, 18 p.
- CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives), 2017. L'essentiel sur l'uranium. <https://www.cea.fr/comprendre/Pages/radioactivite/essentiel-sur-uranium.aspx>, (Consulté le 4 décembre 2020).
- CEAEQ (Centre d'Expertise d'Analyse Environnementale du Québec), 2012. Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques, MA. 100-Lix.com. 1, Rév. 1. Ministère du Développement Durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, Québec, QC, Canada 17 p.
- CEAEQ (Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec), 2014a. Détermination des métaux: Méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma argon, MA. 200-Mét 1.2, Rév. 5, Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques du Québec, Québec, QC, Canada, 36 p.
- CEAEQ (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec), 2014b. Toxicité du thorium vis-à-vis des organismes terrestres et aquatiques – Revue de littérature. Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs, Québec, QC, Canada, 33 p.

- CEAEQ (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec), 2016. Détermination de la toxicité létale CL<sub>50</sub> 48 h *Daphnia magna*. MA. 500-D.mag. 1.1, Rév. 2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques du Québec, Québec, QC, Canada, 18 p.
- Cecal, A., Popa, K., Craus, M., Patachia, S., Moraru, R.T., 2002. Bioleaching of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> ions from a Romanian poor uranium ore. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 254 (1), 81–84. <https://doi.org/10.1023/a:1020841530979>.
- Chakhmouradian, A.R., Wall, F., 2012. Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more). *Elements*, 8 (5), 333-340. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.333>.
- Chávez, V., 2017. Recovery of rare earth elements from acid mine waters by using phosphate based precipitation processes. Ph.D. thesis, Universitat Politècnica de Catalunya, Spain, 56 p.
- Choi, M.S., Cho, K.S., Kim, D.S., Ryu, H.W., 2005. Bioleaching of uranium from low grade black schists by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 21 (3), 377–380. <https://doi.org/10.1007/s11274-004-3627-9>.
- Chopard, A., Benzaazoua, M., Plante, B., Bouzahzah, H., Marion, P., 2015. Kinetic tests to evaluate the relative oxidation rates of various sulfides and sulfosalts. *Proceedings of the 10<sup>th</sup> ICARD and IMWA Annual Conference*, Santiago, Chile, April 21 to 24 2015, 10 p.
- Chopard, A., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., Plante, B., Marion, P., 2017. A contribution to improve the calculation of the acid generating potential of mining wastes. *Chemosphere*, 175, 97-107. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.036>.
- Costis, S., Mueller, K.K., Blais, J.F., Royer-Lavallée, A., Coudert, L., Neculita, C.M., 2019. Review of recent work on the recovery of rare earth elements from secondary sources. *Natural Resources of Canada Report*. Ottawa, ON, Canada, 63 p.
- Costis, S., Coudert, L., Mueller, K.K., Cecchi, E., Neculita, C.M., Blais, J.F., 2020. Assessment of the leaching potential of flotation tailings from rare earth mineral extraction in cold climates. *Science of the Total Environment*, 732, 139225. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139225>.
- Costis, S., Mueller, K., Coudert, L., Neculita, C.M., Reynier, N., Blais, J.F., 2021a. Recovery potential of rare earth elements from mining and industrial residues: A review and case studies. *Journal of Geochemical Exploration*, 221, 106699. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106699>.
- Costis, S., Coudert, L., Mueller, K.K., Neculita, C.M., Blais, J.F., 2021b. Impact of freeze-thaw on the behaviour of flotation tailings from a rare earth deposit. *Applied Geochemistry* (under review).
- Cravotta, C.A., 2008. Dissolved metals and associated constituents in abandoned coal-mine discharges, Pennsylvania, USA. Part 1: Constituent quantities and correlations. *Applied Geochemistry*, 23, 166–202. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.10.011>.



- Cruz, R., Bertrand, V., Monroy, M., González, I., 2001. Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi-tool approach. *Applied Geochemistry*, 16 (7), 803-819. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00054-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00054-8).
- Cullers, R.L., Graf, J.L., 1984. Chapter 8: Rare earth elements in igneous rocks of the continental crust: intermediate and silicic rocks—ore petrogenesis. *Developments in geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, Vol. 2, 275-316. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-42148-7.50013-7>.
- da Costa Lauria, D., Rochedo, E.R., 2005. The legacy of monazite processing in Brazil. *Radiation Protection Dosimetry*. 114 (4), 546-550. <https://doi.org/10.1093/rpd/nci303>.
- Dai, S., Graham, I.T., Ward, C.R., 2016. A review of anomalous rare earth elements and yttrium in coal. *International Journal of Coal Geology*, 159, 82–95. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.04.005>.
- De Lima, I.B., Leal Filho, W., 2016. Rare earths industry: Technological, economic, and environmental implications. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1<sup>st</sup> Edition, 434 p.
- Demers, I., Bussière, B., Aachib, M., Aubertin, M., 2011. Repeatability evaluation of instrumented column tests in cover efficiency evaluation for the prevention of acid mine drainage. *Water, Air, and Soil Pollution*, 219, 113-128. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0692-6>.
- Demers, I., Mbonimpa, M., Benzaazoua, M., Bouda, M., Awoh, S., Lortie, S., Gagnon, M., 2017. Use of acid mine drainage treatment sludge by combination with a natural soil as an oxygen barrier cover for mine waste reclamation: Laboratory column tests and intermediate scale field tests. *Minerals Engineering*, 107, 43-52. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.11.017>.
- Dev, S., Sachan, A., Dehghani, F., Ghosh, T., Briggs, B.R., Aggarwal, S., 2020. Mechanisms of biological recovery of rare-earth elements from industrial and electronic wastes: A review. *Chemical Engineering Journal*, 397, 124596. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124596>.
- De Visscher, A., Vanderdeelen, J., 2012. IUPAC-NIST solubility data series. 95. alkaline earth carbonates in aqueous systems. part 2. Ca. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 41(2). <https://doi.org/10.1063/1.4704138>.
- Dodd, J., 2018. Rethinking the use of rare-earth elements. *Windpower Monthly*. <https://www.windpowermonthly.com/article/1519221/rethinking-use-rare-earth-elements>, (Consulté le 10 mars 2021).
- Dostal, J., 2017. Rare earth element deposits of alkaline igneous rocks. *Resources*, 6 (3), 34. <https://doi.org/10.3390/resources6030034>.
- Dushyantha, N., Batapola, N., Ilankoon, I.M.S.K., Rohitha, S., Premasiri, R., Abeysinghe, B., Ratnayake, N., Dissanayake, K., 2020. The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production. *Ore Geology Reviews*, 122, 103521. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103521>.

- EC and HC (Environment Canada and Health Canada), 2001. Priority substances list assessment. Report for Road Salts. Government of Canada. <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/environmental-workplace-health/reports-publications/environmental-contaminants/canadian-environmental-protection-act-1999-priority-substances-list-assessment-report-road-salts.html>, (Consulté le 28 janvier 2021).
- ECCC (Environment and Climate Change Canada), 2020. Science approach document: Ecological risk classification of inorganic substances. 39 p.
- Edahbi, M., Plante, B., Benzaazoua, M., Kormos, L., Pelletier, M., 2018a. Rare earth elements (La, Ce, Pr, Nd, and Sm) from a carbonatite deposit: Mineralogical characterization and geochemical behavior, *Minerals*, 8 (2), 55-74. <https://doi.org/10.3390/min8020055>.
- Edahbi, M., Benzaazoua, M., Plante, B., Doire, S., Kormos, L., 2018b. Mineralogical characterization using QEMSCAN® and leaching potential study of REE within silicate ores: A case study of the Matamec project, Québec, Canada. *Journal of Geochemical Exploration*, 185, 64-73. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.11.007>.
- Edahbi, M., Plante, B., Benzaazoua, M., Ward, M., Pelletier, M., 2018c. Mobility of rare earth elements in mine drainage: Influence of iron oxides, carbonates, and phosphates. *Chemosphere*, 199, 647-654. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.054>.
- Edahbi, M., Plante, B., Benzaazoua, M., Pelletier, M. 2018d. Geochemistry of rare earth elements within waste rocks from the Montviel carbonatite deposit, Québec, Canada. *Environmental Science and Pollution Research*, 25 (11), 10997-11010. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1309-7>.
- Edahbi, M., Plante, B., Benzaazoua, M., 2019. Environmental challenges and identification of the knowledge gaps associated with REE mine wastes management. *Journal of Cleaner Production*, 212, 1232-1241. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.228>.
- Edwards, C.R., Oliver A.J. 2000. Uranium processing: A review of current methods and technology. *Journal of Mineralogy*, 52 (9), 12–20. <https://doi.org/10.1007/s11837-000-0181-2>.
- El Adnani, M., Plante, B., Benzaazoua, M., Hakkou, R., Bouzahzah, H., 2016. Tailings weathering and arsenic mobility at the abandoned Zgounder silver mine, Morocco. *Mine Water and the Environment*, 35 (4), 508-524. <https://doi.org/10.1007/s10230-015-0370-4>.
- Elberling, B., Schippers, A., Sand, W., 2000. Bacterial and chemical oxidation of pyritic mine tailings at low temperatures. *Journal of Contaminant Hydrology*, 41 (3-4), 225-238. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(99\)00085-6](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(99)00085-6).
- Elberling, B., 2001. Environmental controls of the seasonal variation in oxygen uptake in sulfidic tailings deposited in a permafrost-affected area. *Water Resources Research*, 37 (1), 99-107. <https://doi.org/10.1029/2000WR900259>.

- Elberling, B., 2005. Temperature and oxygen control on pyrite oxidation in frozen mine tailings. *Cold Regions Science and Technology*, 41(2), 121-133. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2004.09.004>.
- Embile Jr, R.F., Walder, I.F., Mahoney, J.J., 2018. Forsterite and pyrrhotite dissolution rates in a tailings deposit obtained from column leaching experiments and inverse modeling: A novel method for a mine tailings sample. *Applied Geochemistry*, 98, 65-74. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.09.002>.
- Enner, P., Garcia-Sanchez, L., Colle, C., 2002. Fiche radionucléide : Thorium 232 et environnement. Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN). Direction de l'environnement et de l'intervention-Service d'étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes. [https://www.irsn.fr/FR/Larecherche/publications-documentation/fiches-radionucleides/Documents/environnement/Thorium\\_Th232\\_v1.pdf](https://www.irsn.fr/FR/Larecherche/publications-documentation/fiches-radionucleides/Documents/environnement/Thorium_Th232_v1.pdf), (Consulté le 15 janvier 2020).
- Ethier, M.P., Bussière, B., Benzaazoua, M., Garneau, P., 2012. Effect of temperature on the weathering of various waste rock types from the Raglan Mine. In: Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Conference on Cold Regions Engineering, Québec, QC, Canada, August 19 to 22, 800-810.
- EuRare, 2017. What are Rare Earth Elements? <http://www.eurare.eu/RareEarthElements.html>, (Consulté le 15 janvier 2020).
- Felipe, E.C.B., Batista, K.A., Ladeira, A.C.Q., 2020. Recovery of rare earth elements from acid mine drainage by ion exchange. *Environmental Technology*, 1-12, <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1713219>.
- Ferguson, K., Morin K., 1991. The prediction of acid rock drainage—lessons from the database. In: Proceedings of the Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage. Conference proceedings, Montréal, QC, Canada, September 16 to 18, Vol. 3, 85-106.
- Fernandez, V., 2017. Rare-earth elements market: A historical and financial perspective. *Resources Policy*, 53, 26–45. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2017.05.010>.
- Ferreira da Silva, E., Bobos, I., Matos, J.X., Patinha, C., Reis, A.P., Cardoso Fonseca, E., 2009. Mineralogy and geochemistry of trace metals and REE in volcanic massive sulfide host rocks, stream sediments, stream waters and acid mine drainage from the Lousal mine area (Iberian Pyrite Belt, Portugal). *Applied Geochemistry*, 24, 383–401. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.12.001>.
- Findeiß, M., Schäffer, A., 2017. Fate and environmental impact of thorium residues during rare earth processing. *Journal Sustainable Metallurgy*, 3, 179-189. <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0083-3>.
- Firsching, F. H., Mohammadzadei, J., 1986. Solubility products of the rare-earth carbonates. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 31 (1), 40-42. <https://doi.org/10.1021/je00043a013>.

- Firsching, F.H., Brune, S.N., 1991. Solubility products of the trivalent rare-earth phosphates. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 36 (1), 93-95. <https://doi.org/10.1021/je00001a028>.
- Frostad, S.R., Price, W.A., Bent, H., 2003. Operational NP determination–accounting for iron manganese carbonates and developing a site-specific fizz rating. *Mining and the Environment*, Sudbury, ON, Canada, pp. 231–237.
- Funari V., Bokhari, S.N.H., Vigliotti, L., Meisel, T., Braga, R., 2016. The rare earth elements in municipal solid waste incinerators ash and promising tools for their prospecting. *Journal of Hazardous Material*, 301, 471–479. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.09.015>.
- Gadolin, J., 1794. Undersökning af en svart tung stenart ifrån Ytterby stenbrott i Roslagen. *KVAH*. 15, 137-155.
- Gadolin, J., 1796. Von einer schwarzen, schweren Steinart aus Ytterby Steinbruch in Roslagen in Schweden. *Chemischen Annalen*, 313-329.
- Gagnon, G., Rousseau, G., Camus, Y., Gagné, J., 2015. NI 43-101 Technical report preliminary economic assessment Ashram rare earth deposit for Commerce Resources Corp. SGS Canada Inc., 219 p.
- Gammons, C.H., Wood, S.A., Jonas, J.P., Madison, J.P., 2003. Geochemistry of the rare-earth elements and uranium in the acidic Berkeley Pit lake, Butte, Montana. *Chemical Geology*, 198 (3–4), 269–288. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(03\)00034-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00034-2).
- Gargarello, R.M., Di Gregorio, D., Huck, H., Niello, J.F., Curutchet, G., 2010. Reduction of uranium (VI) by *Acidithiobacillus thiooxidans* and *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, 104 (3-4), 529–532. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.032>.
- Garnier-Laplace, J., Colle, C., Morello, M., 2001. Fiche radionucléide : Uranium 238 et environnement. Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN). Direction de l’environnement et de l’intervention-Service d’étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes. Uranium naturel et environnement. Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN). [http://www.laradioactivite.com/site/pages/RadioPDF/Uranium\\_Unat\\_v1.pdf](http://www.laradioactivite.com/site/pages/RadioPDF/Uranium_Unat_v1.pdf), (Consulté le 15 janvier 2020).
- Gasser, M.S., Ismail, Z.H., Abu Elgoud, A., Abdel Hai, F., Ali, O.I., Aly, H.F., 2019. Process for lanthanides-Y leaching from phosphogypsum fertilizers using weak acids. *Journal of Hazardous Material*, 378, 12762. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120762>.
- Gijsemans, L., Forte, F., Onghena, B., Binnemans, K., 2018. Recovery of rare earths from the green lamp phosphor  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$  (LAP) by dissolution in concentrated methanesulphonic acid. *Royal Society of Chemistry Advances*, 8, 26349–26355. <https://doi.org/10.1039/C8RA04532A>.

- Gotto, R., Zhang, J., 2017. Saskatchewan-The next big producers of rare earth elements? <https://www.src.sk.ca/blog/saskatchewan-next-big-producer-rare-earth-elements>, (Consulté le 10 juin 2020).
- Gozzard, E., Vink, S., Nanjappa, V., Moran, C.J., 2009. Salt dissolution dynamics on surface mine spoils. *Water in Mining 2009 Proceedings*, 10, 233–240.
- Grabas, K., Pawelczyk, A., Streck, W., Szeleg, E., Streck, S., 2019. Study on the properties of waste apatite phosphogypsum as a raw material of prospective application. *Waste Biomass Valorisation*, 10, 3143–3155. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0316-8>.
- Grawunder, A., Merten, D., Büchel, G., 2014. Origin of middle rare earth element enrichment in acid mine drainage-impacted areas. *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (11), 6812–6823. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2107-x>.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A., 1997. *Chemistry of the elements*. Second Edition. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1 660 p. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-30414-6>.
- Gupta, C.K. and Krishnamuthy, N., 2005. *Extractive metallurgy of rare earths*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 537 p.
- Guyonnet, D., Planchon, M., Rollat, A., Escalon, V., Tuduri, J., Charles, N., Vaxelaire, S., Dubois, D., Fargier, H., 2015. Material flow analysis applied to rare earth elements in Europe. *Journal of Cleaner Production*, 107, 215-228. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.04.123>.
- Habashi, F., 1985. The recovery of the lanthanides from phosphate rock. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 35 (1), 5–14. <https://doi.org/10.1002/jctb.5040350103>.
- Hakkou, R., Benzaazoua, M., Bussiere, B., 2008. Acid mine drainage at the abandoned Kettara mine (Morocco): 2. Mine waste geochemical behavior. *Mine Water and the Environment*, 27(3), 160-170. <https://doi.org/10.1007/s10230-008-0035-7>.
- Halim, C.E., Scott, J.A., Natawardaya, H., Amal R., Beydoun D., Low, G., 2004. Comparison between acetic acid and landfill leachates for the leaching of Pb (II), Cd (II), As (V), and Cr (VI) from cementitious wastes. *Environmental Science and Technology*, 38(14), 3977-3983. <https://doi.org/10.1021/es0350740>.
- Hammas-Nasri, I., Horchani-Naifer, K., Férid, M., Barca, D., 2019. Production of a rare earths concentrate after phosphogypsum treatment with dietary NaCl and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solutions. *Minerals Engineering*, 132, 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.12.013>.
- Haque, N., Hughes, A., Lim, S., Vernon, C., 2014. Rare earth elements: Overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact. *Resources*, 3, 614–635. <https://doi.org/10.3390/resources3040614>.

- Haraguchi, A., Iyobe, T., Nishijima, H., Tomizawa, H., 2003. Acid and sea-salt accumulation in coastal peat mires of a *Picea glehnii* forest in Ochiishi, eastern Hokkaido, Japan. *Wetlands*, 23 (2), 229-235. <https://doi.org/10.1672/2-20>.
- Hassanien, W.A.G., Desouky, O.A.N., Hussien, S.S.E., 2014. Bioleaching of some rare earth elements from Egyptian monazite using *Aspergillus ficuum* and *Pseudomonas aeruginosa*. *Walailak Journal Science Technology*, 11 (9), 809–823. <https://doi.org/10.14456/WJST.2014.85>.
- Haxel, G.B., Hedrick, J.B., Orris, G.J., Stauffer, P.H., Hendley II, J.W., 2002. Rare earth elements: critical resources for high technology. U.S. Geological Survey, 4 p. <https://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>. (Consulté le 10 mars 2021).
- Herczeg, A.L., Dogramaci, S.S., Leaney, F.W.J., 2001. Origin of dissolved salts in a large, semi-arid groundwater system: Murray Basin, Australia. *Marine Freshwater Research*, 52, 41–52.
- Hedin, B.C., Capo, R.C., Stewart, B.W., Hedin, R.S., Lopano, C.L., Stuckman, M.Y., 2019. The evaluation of critical rare earth element (REE) enriched treatment solids from coal mine drainage passive treatment systems. *International Journal of Coal Geology*, 208, 54–64. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.04.007>.
- Hein, J.R., Mizell, K., Koschinsky, A., Conrad, T.A., 2013. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: comparison with land-based resources. *Ore Geology Reviews*, 51, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.12.001>.
- Herrmann, H., Nolde, J., Berger, S., Heise, S., 2016. Aquatic ecotoxicity of lanthanum – A review and an attempt to derive water and sediment quality criteria. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 124, 213-238. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.09.033>.
- Hirano, S., Suzuki, K.T., 1996. Exposure, metabolism, and toxicity of rare earths and related compounds. *Environmental Health Perspectives*, 104 (Suppl 1), 85. <https://doi.org/10.1289/ehp.96104s185>.
- Howie, R.A., Zussman, J., Deer, W., 1992. An introduction to the rock-forming minerals. 2<sup>nd</sup> Edition. Longman Scientific & Technical, Wiley, London, England, 696 p.
- Hurst, C., 2010. China's rare earth elements industry: What can the west learn? Institute for the Analysis of Global Security, Washington, DC, USA, 42 p.
- IAEA (International Atomic Energy Agency), 2011. Safety reports series n°68: Radiation protection and norm residue management in the production of rare earths from thorium containing minerals. IAEA, Vienna, Austria, 280 p.
- Ilankoon, I.M.S.K., Tang, Y., Ghorbani, Y., Northey, S., Yellishetty, M., Deng, X., McBride, D., 2018. The current state and future directions of percolation leaching in the Chinese mining industry: Challenges and opportunities. *Minerals Engineering*, 125, 206-222. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.06.006>.

- Innocenzi, V., Ferrella, F., De Michelis, I., Veglio, F., 2015. Treatment of fluid catalytic cracking spent catalysts to recover lanthanum and cerium: Comparison between selective precipitation and solvent extraction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 24, 92–97. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.014>.
- Innocenzi, V., Veglio, F., 2012. Recovery of rare earths and base metals from spent nickel-metal hydride batteries by sequential sulphuric acid leaching and selective precipitations. *Journal of Power Sources*, 211, 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.064>.
- Ippolito, N.M., Innocenzi, V., De Michelis, I., Medici, F., Veglio, F., 2017. Rare earth elements recovery from fluorescent lamps: A new thermal pretreatment to improve the efficiency of the hydrometallurgical process. *Journal of Cleaner Production*, 153, 287–298. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.195>.
- Jalali, J., Gaudin, P., Capiaux, H., Ammar, E., Lebeau, T., 2019 Fate and transport of metal trace elements from phosphogypsum piles in Tunisia and their impact on soil bacteria and wild plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 174, 12–25. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.02.051>.
- Jambor, J., Dutrizac, J., Groat, L., Raudsepp, M., 2002. Static tests of neutralization potentials of silicate and aluminosilicate minerals. *Environmental Geology*, 43 (1-2), 1-17.
- Jambor, J., Dutrizac, J., Raudsepp, M., Groat, L., 2003. Effect of peroxide on neutralization-potential values of siderite and other carbonate minerals. *Journal of Environmental Quality*, 32 (6), 2373-2378. <https://doi.org/10.2134/jeq2003.2373>.
- Jasinski, S.M., 2020. Mineral commodity summary: Phosphate rock. U.S. Geological Survey, 122-123. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-phosphate.pdf>, (Consulté le 20 avril 2021).
- Jha, M.K., Kumari, A., Panda, R., Kumar, J.R., Yoo, K., Lee, J.Y., 2016. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. *Hydrometallurgy*, 165, 2–26. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.035>.
- Jiabao, L., Jie, L., 2009. Rare earth industry adjusts to slow market. *China Daily*. [http://www.chinadaily.com.cn/bw/2009-09/07/content\\_8660849.htm](http://www.chinadaily.com.cn/bw/2009-09/07/content_8660849.htm), (Consulté le 19 mars 2021).
- Jiang, Y., Shibayama, A., Liu, K., Fujita, T., 2005. A hydrometallurgical process for extraction of lanthanum, yttrium and gadolinium from spent optical glass. *Hydrometallurgy*, 76, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.06.010>.
- Johnson, J.W., Oelkers, E.H., Helgeson, H.C., 1992. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 C. *Computers and Geosciences*, 18 (7), 899-947. [https://doi.org/10.1016/0098-3004\(92\)90029-Q](https://doi.org/10.1016/0098-3004(92)90029-Q).

- Jordens, A., Cheng, Y.P., Waters, K.E., 2013. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Minerals Engineering*, 41, 97-114. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.10.017>.
- Jouini, M., Neculita, C.M., Genty, T., Benzaazoua, M., 2020. Freezing/thawing effects on geochemical behavior of residues from acid mine drainage passive treatment systems. *Journal of Water Process Engineering*, 33, 101087. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101087>.
- Jowitt, S.M., Werner, T.T., Weng, Z., Mudd, G.M., 2018. Recycling of the rare earth elements. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 13, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.02.008>.
- Kandji, E.H.B., Plante, B., Bussière, B., Beaudoin, G., Dupont, P.P., 2017. Kinetic testing to evaluate the mineral carbonation and metal leaching potential of ultramafic tailings: Case study of the Dumont nickel project, Amos, Québec. *Applied Geochemistry*, 84, 262-276. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.07.005>.
- Kawashiro, S., Miura, A., 2020. Method of leaching copper from copper sulfide ore and method of evaluating iodine loss content of column leaching test of the copper sulfide ore. U.S. Patent No 10,550,450.
- Kharaka, Y.K., Hanor, J.S., 2003. Deep fluids in the continents: I. Sedimentary basins. In: Drever, J.I. (Ed.), *Surface and Ground Water, Weathering, and Soils*, vol. 5.
- Holland, H.D., Turekian, K.K. (Exe. Eds.), *Treatise on Geochemistry*. ElsevierPergamon, Amsterdam, pp. 499–540 (Chapter 16)
- Khoeurn, K., Sakaguchi, A., Tomiyama, S., Igarashi, T., 2019. Long-term acid generation and heavy metal leaching from the tailings of Shimokawa mine, Hokkaido, Japan: Column study under natural condition. *Journal of Geochemical Exploration*, 201, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.03.003>.
- Kiegiel, K., Miśkiewicz, A., Herdzik-Koniecko, I., Gajda, D., Zakrzewska-Kołtuniewicz, G., 2018. Chapter 2: Perspective of obtaining rare earth elements in Poland. In: *Lanthanides*. IntechOpen, London, United Kingdom 7-26. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.80743>.
- Krishnamurthy, N., Gupta, C.K., 2015. *Extractive metallurgy of rare earths*. Second Edition. CRC press, Boca Raton, FL, USA, 869 p.
- Kroll, A., Amérga, J.M., Younger, P.L., Wolkersdorfer, Ch., 2002. Regulation of Mine Water in the European Union: The Contribution of Scientific Research to Policy Development. *Mine Water and the Environment*, vol. 21,193-200.
- Langman, J.B., Sinclair, S., Amos, R.T., Wilson, D., Ptacek, C.J., Segó, D.C., Smith, L., Blowes, D.W., 2019. Alkalinity generation from weathering of accessory calcite and apatite and acid drainage neutralization in an Archean granitoid waste rock. *Journal of Geochemical Exploration*, 205, 106341. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106341>.



- Laurino, J.P., Mustacato, J., Huba, Z.J., 2019. Rare earth element recovery from acidic extracts of Florida phosphate mining materials using chelating polymer 1-octadecene, polymer with 2,5-furandione sodium salt. *Minerals*, 9, 477. <https://doi.org/10.3390/min9080477>.
- Lawrence, R.W., Scheske, M., 1997. A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. *Environmental Geology*, 32 (2), 100-106. <https://doi.org/10.1007/s002540050198>.
- Le Bas, M.J., Kellere, J., Kejie, T., Wall, F., William, C.T., Peishan, Z., 1992. Carbonatite dykes at Bayan Obo, Inner Mongolia, China. *Mineralogy and Petrology*, 46 (3), 195-228. <https://doi.org/10.1007/BF01164647>.
- Lèbre, É., Corder, G., Golev, A., 2017. The role of the mining industry in a circular economy: a framework for resource management at the mine site level. *Journal of Industrial Ecology*, 21(3), 662-672.
- Lefebvre, G., 2019. Sursaut sur le marché des Terres Rares en 2017. *Minéralinfo - Le portail français des ressources minérales non énergétiques*. <http://www.mineralinfo.fr/ecomine/sursaut-marche-terres-rares-en-2017>, (Consulté le 17 janvier 2020).
- Lefticariu, L., Klitzing, K.L., Kolker, A., 2020. Rare earth elements and yttrium (REY) in coal mine drainage from the Illinois basin, USA. *International Journal of Coal Geology*, 217, 103327, 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103327>.
- Leybourne, M.I., Goodfellow, W.D., Boyle, D.R., Hall, G.M., 2000. Rapid development of negative Ce anomalies in surface waters and contrasting REE patterns in groundwaters associated with Zn–Pb massive sulphide deposits. *Applied Geochemistry*, 15 (6), 695-723. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00096-7](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00096-7).
- Li, L., Xu, S., Ju, Z., Wu, F., 2009. Recovery of Ni, Co and rare earths from spent Ni–metal hydride batteries and preparation of spherical Ni(OH)<sub>2</sub>. *Hydrometallurgy*, 100, 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.09.012>.
- Li, X., Park, J. H., Edraki, M., Baumgartl, T., 2014. Understanding the salinity issue of coal mine spoils in the context of salt cycle. *Environmental geochemistry and health*, 36(3), 453-465.
- Li, X., Wu, P., 2017. Geochemical characteristics of dissolved rare earth elements in acid mine drainage from abandoned high-As coal mining area, southwestern China. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 20540–20555. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9670-5>.
- Liang, H., Zhang, P., Jin, Z., DePaoli, D., 2017. Rare earths recovery and gypsum upgrade from Florida phosphogypsum. *Minerals & Metallurgical Processing*, 34 (4), 201–206. <https://doi.org/10.19150/mmp.7860>.
- Liang, T., Li, K., Wang, L., 2014. State of rare earth elements in different components in mining areas of China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186, 1499–1513. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3469-8>.

- Linnen, R.L., Samson, I.M., Williams-Jones, A.E., Chakhmouradian, A.R., 2013. Geochemistry of the rare-earth element, Nb, Ta, Hf, and Zr deposits. In: *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, Second Edition, pp. 543-568. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01124-4>.
- Liu, H., Guo, H., Xing, L., Zhan, Y., Li, F., Shao, J., Niu, H., Liang, X., Li, C., 2016. Geochemical behaviors of rare earth elements in groundwater along a flow path in the North China Plain. *Journal of Asian Earth Sciences*, 117, 33-51. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2015.11.021>.
- Liu, Y., Naidu, R., 2014. Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals. *Waste Management*, 34, 2662–2673. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.09.003>.
- Lixandru, A., Venkatesan, P., Jonsson, C., Poenaru, I., Hall, B., Yang, Y., Walton, A., Guth, K., Gaub, R., Gutfleisch, O., 2017. Identification and recovery of rare-earth permanent magnets from waste electrical and electronic equipment. *Waste Management*, 68, 482–489. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.028>.
- Lozano, A., Ayora, C., Fernández-Martínez, A., 2019. Sorption of rare earth elements onto basaluminite: the role of sulfate and pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 258, 50-62. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.05.016>.
- Lozano, A., Ayora, C., Macías, F., León, R., Gimeno, M.J., Auqué, L., 2020a. Geochemical behavior of rare earth elements in acid drainages: Modeling achievements and limitations. *Journal of Geochemical Exploration*, 216, 106577. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106577>.
- Lozano, A., Ayora, C., Fernández-Martínez, A., 2020b. Sorption of rare earth elements onto basaluminite: the role of sulfate and pH. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 258, 50-62. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.05.016>.
- LTD Stantec Consulting, 2004. Priority assessment of metal leaching in neutral drainage. Draft report submitted to MEND Initiative, CANMET, Réf. 631-22996.
- Lucas, J., Lucas, P., Le Mercier, T., Rollat, A., Davenport, W.G., 2014. *Rare earths: Science, technology, production and use*. First edition. Elsevier, Amsterdam, Netherlands 318 p.
- Luoma, S., Majaniemi, J., Nurminen, T., Pasanen, T., 2015. GPR survey and field work summary in Siilinjärvi Mine during July 2014. Geological Survey of Finland, Siilinjärvi, Finland, 4 p.
- Machacek, E., Richter, J.L., Habib, K., Klossek, P., 2015. Recycling of rare earths from fluorescent lamps: Value analysis of closing-the-loop under demand and supply uncertainties. *Resources, Conservation and Recycling*, 104, 76–93. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.09.005>.
- Macías, F., Pérez-López, R., Caraballo, M.A., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., 2017. Management strategies and valorization for waste sludge from active treatment of extremely metal-polluted acid mine

- drainage: A contribution for sustainable mining. *Journal of Cleaner Production*, 141, 1057-1066. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.181>.
- Maest, A.S., Nordstrom, D.K., 2017. A geochemical examination of humidity cell tests. *Applied Geochemistry*, 81, 109-131. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.03.016>.
- Marinsky, J.A., Glendenin, L.E., Coryell, C.D., 1947. The Chemical Identification of radioisotopes of neodymium and of element 611. *Journal of the American Chemical Society*, 69 (11), 2781-2785. <https://doi.org/10.1021/ja01203a059>.
- Mashkovtsev, M., Botalov, M., Smyshlyaev, D., Pajarre, R., Kangas, P., Rychkov, V., Koukkari, P., 2016. Pilot-scale recovery of rare earths and scandium from phosphogypsum and uranium leachates. *E3S Web of Conferences*, 8, 01026. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20160801026>.
- Masmoudi-Soussi, A., Hammas-Nasri, I., Horchani-Naifer, K., Férid, M., 2020. Rare earths recovery by fractional precipitation from a sulfuric leach liquor obtained after phosphogypsum processing. *Hydrometallurgy*, 191, 105253. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105253>.
- MDDEFP (Ministère du Développement Durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs), 2012. Directive 019 sur l'industrie minière. Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, 105 p.
- Medas, D., Cidu, R., De Giudici, G., Podda, F., 2013. Geochemistry of rare earth elements in water and solid materials at abandoned mines in SW Sardinia (Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 133, 149–159. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.05.005>.
- MELCC (Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques), 2019. Critères de qualité de l'eau de surface. Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada. [https://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/criteres\\_eau/index.asp](https://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/criteres_eau/index.asp), (Consulté le 26 février 2021).
- MELCC (Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques), 2020. Guide de caractérisation des résidus miniers et du minerai. Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada. <https://www.environnement.gouv.qc.ca/Industriel/secteur-minier/guide-caracterisation-minerai.pdf>, (Consulté le 15 mars 2021).
- Mellis Engineering Ltd., 2006. Metallurgical accounting of rare earths, molybdenum and selenium in the Key Lake Mill circuit, 6 p.
- MEND, 2004. Review of water quality issues in neutral pH drainage: Examples and emerging priorities for the mining industry in Canada, Report 10.1, Stantec Consulting Ltd., Brampton, ON, Canada, 58 p.
- MEND, 2006. Update on cold temperature effects on geochemical weathering for. Report 1.61.6. Mine Environment Neutral Drainage, SRK Consulting Inc., Miss., Vancouver, BC, Canada, 103 p.
- MEND, 2009. Prediction manual for drainage chemistry from sulphidic geologic materials, Report 1.20.1, Smithers, BC, Canada, 579 p.

- Mercer, W., Eggert, R.G., 2017. Rare-earth geology, mineralogy and resource development. Conference NATO Science and technology organization on “Rare Earths: Securing Supply Chains, Materials, and Technologies”, Montréal, QC, Canada April 28 to 29 2017.
- Meshram, P., Pandey, B.D., Mankhand, T.R., 2016. Process optimization and kinetics for leaching of rare earth metals from the spent Ni–metal hydride batteries. *Waste Management*, 51, 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.018>.
- Migaszewski, Z.M., Gałuszka, A., 2015. The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45 (5), 429–471. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866622>.
- Migaszewski, Z.M., Gałuszka, A., Dołęgowska, S., 2019. Extreme enrichment of arsenic and rare earth elements in acid mine drainage: Case study of Wiśniówka mining area (south-central Poland). *Environmental Pollution*, 244, 898–906. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.106>.
- Milici, R.C., 2000. Depletion of Appalachian coal reserves – how soon? *International Journal of Coal Geology*, 44, 251–266. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(00\)00013-6](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(00)00013-6).
- Mills, C., Robertson, A., Shaw, S., 2011. Acid rock drainage at Enviromine. Infomine Inc. <http://technology.infomine.com/enviromine/ard/home.htm>, (Consulté le 22 mars 2021).
- Mitchell, R.H., Smith, D.L., 2017. Geology and mineralogy of the Ashram zone carbonatite, Eldor complex, Québec. *Ore Geology Reviews*, 86, 784–806. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.04.004>.
- Moraes, M.L.B., Murciego, A., Álvarez-ayuso, E., Ladeira, A.C.Q., 2020. The role of Al<sub>13</sub>-polymers in the recovery of rare earth elements from acid mine drainage through pH neutralization. *Applied Geochemistry*, 113, 104466. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104466>.
- Moreno-González, R., Ruiz Cánovas C., Olías, M., Macías, F., 2020. Rare earth elements in a historical mining district (south-west Spain): Hydrogeochemical behaviour and seasonal variability. *Chemosphere*, 253, 126742. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126742>.
- Moses, C.O., Herman, J.S., 1991. Pyrite oxidation at circumneutral pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55 (2), 471–482. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90005-P](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90005-P).
- MTQ (Ministère des Transports du Québec), 2010. Stratégie québécoise pour une gestion environnementale des sels de voirie. Ministère des Transports du Québec, Québec, QC, Canada, 18 p.
- München, D.D., Veit, H.M., 2017. Neodymium as the main feature of permanent magnets from hard disk drives (HDDs). *Waste management*, 61, 372–376. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.01.032>.
- Muñoz, J.A., Gonzalez, F., Blazquez, M.L., Ballester, A.A., 1995. Study of the bioleaching of a Spanish uranium ore. Part II: Orbital shaker experiments. *Hydrometallurgy*, 38, 79–97.

- Myrvang, M.B., Gjengedal, E., Heim, M., Krogstad, T., Almås, Å.R., 2016. Geochemistry of barium in soils supplied with carbonatite rock powder and barium uptake to plants. *Applied Geochemistry*, 75, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.10.013>.
- Nadeau, O., Cayer, A., Pelletier, M., Stevenson, R., Jébrak, M., 2015. The paleoproterozoic Montviel carbonatite-hosted REE–Nb deposit, Abitibi, Canada: Geology, mineralogy, geochemistry and genesis. *Ore Geology Reviews*, 67, 314-335. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.12.017>.
- Naidu, G., Ryu, S., Thiruvengkatahari, R., Choi, Y., Jeong, S., Vigneswaran, S., 2019. A critical review on remediation, reuse, and resource recovery from acid mine drainage. *Environmental Pollution*, 24, 1110–1124. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.085>.
- Nguyen, R.T., Imholte, D.D., 2016. China’s rare earth supply chain: Illegal production, and response to new cerium demand. *JOM*, 68 (7), 1948-1956. <https://doi.org/10.1007/s11837-016-1894-1>.
- Nichol, C., Smith, L., Beckie, R., 2005. Field-scale experiments of unsaturated flow and solute transport in a heterogeneous porous medium. *Water Resources Research*, 41 (5), 1-12. <https://doi.org/10.1029/2004WR003035>.
- Noack, C.W., Dzombak, D.A., Karamalidis, A.K., 2014. Rare earth element distributions and trends in natural waters with a focus on groundwater. *Environmental Science and Technology*, 48 (8), 4317–4326. <https://doi.org/10.1021/es4053895>.
- Nocete, F., Saez, R., Nieto, J.M., Cruz-Aunon, R., Cabrero, R., Alex, E., Bayona, M.R., 2005. Circulation of silicified oolitic limestone blades in South-Iberia (Spain and Portugal) during the third millennium B.C., an expression of a core/periphery framework. *Journal of Anthropological Archaeology*, 24, 62-81. <https://doi.org/10.1016/j.jaa.2004.10.002>.
- Nogueira, E.W., Licona, F.M., Godoi, L.A.G., Brucha, G., Damianovic, M.H.R.Z., 2019. Biological treatment removal of rare earth elements and yttrium (REY) and metals from actual acid mine drainage. *Water Science and Technology*, 80 (8), 1485–1493. <https://doi.org/10.2166/wst.2019.398>.
- Nordstrom, D.K., 2009. Acid rock drainage and climate change. *Journal of Geochemical Exploration*, 100 (2-3), 97-104. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2008.08.002>.
- Nordstrom, D.K., Blowes D.W., Ptacek, C.J., 2015. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: an update. *Applied Geochemistry*, 57, 3-16. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.008>.
- Normand, C., 2014. Rare earths in Saskatchewan: Mineralization types, settings, and distributions. Saskatchewan Ministry of the Economy, Saskatchewan Geological Survey, Report 264. Regina, SK, Canada, 105 p.

- NRCan (Natural Resources of Canada), 2015. Literature Review on Secondary Sources of Rare Earth Elements (REE). 31 p.
- NRCan (Natural Resources of Canada), 2018. Inventory of radioactive waste in Canada 2016. 72 p.
- NRCan (Natural Resource of Canada), 2020a. Reference maps. Natural Resources of Canada (NRCan), Government of Canada. <https://www.nrcan.gc.ca/earth-sciences/geography/atlas-canada/reference-maps/16846>, (Consulté le 15 janvier 2021).
- NRCan (Natural Resources of Canada), 2020b. Uranium and nuclear power facts. <https://www.nrcan.gc.ca/science-data/data-analysis/energy-data-analysis/uranium-and-nuclear-power-facts/20070#L4>, (Consulté 20 juin 2020).
- NRCan (Natural Resource of Canada), 2021. Rare earth elements facts. Government of Canada. [https://www.nrcan.gc.ca/our-natural-resources/minerals-mining/minerals-metals-facts/rare-earth-elements-facts/20522?\\_ga=2.139385779.1210708570.1615407402-438372907.1608045846](https://www.nrcan.gc.ca/our-natural-resources/minerals-mining/minerals-metals-facts/rare-earth-elements-facts/20522?_ga=2.139385779.1210708570.1615407402-438372907.1608045846), (Consulté le 3 mars 2021).
- Ochsenkühn-Petropoulou, M., Lyberopulu, T., Parissakis, G., 1994. Direct determination of lanthanides, yttrium and scandium in bauxites and red mud from alumina production. *Analytica Chimica Acta*, 296, 305-313. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)80250-5](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)80250-5).
- Olías, M., Ceron, J.C., Fernández, I., De la Rosa, J., 2005. Distribution of rare earth elements in an alluvial aquifer affected by acid mine drainage: the Guadiamar aquifer (SW Spain). *Environmental Pollution*, 135(1), 53-64.
- Omodara, L., Pitkaaho, S., Turpeinen, E.M., Saavalainen, P., Oravisjarvi, K., Keiski, R.L., 2019. Recycling and substitution of light rare earth elements, cerium, lanthanum, neodymium, and praseodymium from end-of-life applications - A review. *Journal of Cleaner Production*, 236, 117573. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.048>.
- Ostroumov, V., Hoover, R., Ostroumova, N., Van Vliet-Lanoë, B., Siegert, C., Sorokovikov, V., 2001. Redistribution of soluble components during ice segregation in freezing ground. *Cold Regions Science and Technology*, 32 (2-3), 175-182. [https://doi.org/10.1016/S0165-232X\(01\)00031-3](https://doi.org/10.1016/S0165-232X(01)00031-3).
- Othmani, M.A., Souissi, F., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., Bussiere, B., Mansouri, A., 2013. The geochemical behaviour of mine tailings from the Touiref Pb–Zn District in Tunisia in weathering cells leaching tests. *Mine Water and the Environment*, 32 (1), 28-41. <https://doi.org/10.1007/s10230-012-0210-8>.
- Paalman, M.A.A., Van der Weijden, C.H., Loch, J.P.G., 1994. Sorption of cadmium on suspended matter under estuarine conditions; competition and complexation with major sea-water ions. *Water Air and Soil Pollution*, 73 (1), 49-60. <https://doi.org/10.1007/BF00477975>.

- Pagano, G., Guida, M., Tommasi, F., Oral, R., 2015. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements—Knowledge gaps and research prospects. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 115, 40-48. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.01.030>.
- Pan, J., Nie, T., Hassas, B.V., Rezaee, M., Wen, Z., Zhou C., 2020. Recovery of rare earth elements from coal fly ash by integrated physical separation and acid leaching. *Chemosphere*, 248, 126112. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126112>.
- Park, I., Tabelin, C.B., Seno, K., Jeon, S., Inano, H., Ito, M., Hiroyoshi, N., 2020. Carrier-microencapsulation of arsenopyrite using Al-catecholate complex: nature of oxidation products, effects on anodic and cathodic reactions, and coating stability under simulated weathering conditions. *Heliyon*, 6 (1), e03189. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03189>.
- Park, J. H., Li, X., Edraki, M., Baumgartl, T., Kirsch, B., 2013. Geochemical assessments and classification of coal mine spoils for better understanding of potential salinity issues at closure. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 15(6), 1235-1244.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-resources investigations report. U.S Geological Survey, Denver, CO, USA, 99 (4259), 327 p.
- Pecora, W.T., 1956. Carbonatites: A review. *Geological Society of America Bulletin*, 67 (11), 1537-1556.
- Pérez-López, R., Nieto, J.M., de Almodóvar, G.R., 2007. Utilization of fly ash to improve the quality of the acid mine drainage generated by oxidation of a sulphide-rich mining waste: column experiments. *Chemosphere*, 67 (8), 1637-1646. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.009>.
- Pettit, C.M., Scharer, J.M., Chambers, D.B., Halbert, B.E., Kirkaldy, J.L., Bolduc, L., 1999. Neutral mine drainage. In: *Proceedings Sudbury 1999 Mining and the Environment International Conference*, Sudbury, ON, Canada, September 3 to 17, vol. 2, pp. 829–838.
- Plante, B., 2010. Évaluation des principaux facteurs d'influence sur la prédiction du drainage neutre contaminé. Ph.D. thesis, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, Qc, Canada, 271 p.
- Plante, B., Benzaazoua, M., Bussière, B., Biesinger, M.C., Pratt, A.R., 2010. Study of Ni sorption onto Tio mine waste rock surfaces. *Applied Geochemistry*, 25 (12), 1830-1844. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.09.010>.
- Plante, B., Benzaazoua, M., Bussière, B., 2011a. Predicting geochemical behaviour of waste rock with low acid generating potential using laboratory kinetic tests. *Mine Water and the Environment*, 30 (1), 2-21.

- Plante, B., Benzaazoua, M., Bussière, B., 2011b. Kinetic testing and sorption studies by modified weathering cells to characterize the potential to generate contaminated neutral drainage. *Mine Water and the Environment*, 30 (1), 22-37. <https://doi.org/10.1007/s10230-010-0131-3>.
- Plante, B., Bussière, B., Benzaazoua, M., 2012. Static tests response on 5 Canadian hard rock mine tailings with low net acid-generating potentials. *Journal of Geochemical Exploration*, 114, 57-69. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.12.003>.
- Plante, B., Bussière, B., Benzaazoua, M., 2014. Lab to field scale effects on contaminated neutral drainage prediction from the Tio mine waste rocks. *Journal of Geochemical Exploration*, 137, 37-47. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.11.004>.
- Plante, B., Benzaazoua, M., Bussière, B., Chopard, A., Bouzahzah, H., 2015. Use of EDTA in modified kinetic testing for contaminated drainage prediction from waste rocks: case of the Lac Tio mine. *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (10), 7882-7896. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4106-6>.
- PMR (Pele Mountain Resources Inc.), 2012. Technical report on the Eco Ridge mine project. Elliot Lake, ON, Canada, NI43-101 Report, 259 p.
- Prasad, N., Ruzicka, V., 1992. Yttrium, rare earths, and radioactive elements in selected mine tailings. Geological Survey of Canada, Elliot Lake, ON, Canada, pp. 53–58.
- Prudencio, M.I., Valente, T., Marques, R., Sequeira Braga, M.A., Pamplona, J., 2015. Geochemistry of rare earth elements in a passive treatment system built for acid mine drainage remediation. *Chemosphere*, 138, 691–700. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.064>.
- Rezaee, M., Honaker, R.Q., 2020. Long-term leaching characteristic study of coal processing waste streams. *Chemosphere*, 249, 126081. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126081>.
- Rim, K.T., Koo, K.H., Park, J.S., 2013. Toxicological evaluations of rare earths and their health impacts to workers: a literature review. *Safety and Health at Work*, 4 (1), 12-26. <https://doi.org/10.5491/SHAW.2013.4.1.12>.
- Rodrigues, L.E.O.C., Mansur, M.B., 2010. Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel–metal–hydride batteries. *Journal of Power Sources*, 195, 3735–3741. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.071>.
- Romero, F.M, Prol-Ledesma, R.M., Canet, C., Alvarez, L.N., Pérez-Vásquez, R., 2010. Acid drainage at the inactive Santa Lucia mine, western Cuba: Natural attenuation of arsenic, barium and lead, and geochemical behavior of rare earth elements. *Applied Geochemistry*, 25, 716–727. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.02.004>.
- Roy, V., Demers, I., Plante, B., Thériault, M., 2020. Kinetic testing for oxidation acceleration and passivation of sulfides in waste rock piles to reduce contaminated neutral drainage generation



- potential. *Mine Water and the Environment*, 39(2), 242-255. <https://doi.org/10.1007/s10230-020-00680-z>.
- Royer-Lavallée, A., Neculita, C.M., Coudert, L., 2020. Removal and potential recovery of rare earth elements from mine water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 89, 47-57. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.06.010>.
- Ruben, S., 1985. *Handbook of elements*. Open Court Publishing Company, LaSalle, IL, USA, 124 p.
- Rychkov, V.N., Kirillov, E.V., Kirillov, S.V., Semenishchev, V.S., Bunkov, G.M., Botalov, M.S., Smyshlyaev, D.V., Malyshev, A.S., 2018. Recovery of rare earth elements from phosphogypsum. *Journal of Cleaner Production*, 196, 674–681. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.114>.
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M., Almodóvar, G.R., 1999. The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Miner Deposita*, 34, 549–570. <https://doi.org/10.1007/s001260050220>.
- Sahoo, P.K., Tripathy, S., Equenuddin, S.M., Panigrahi, M.K., 2012. Geochemical characteristics of coal mine discharge behavior of rare earth elements at Jaintia Hills coalfield, northeastern India. *Journal of Geochemical Exploration*, 112, 235–243. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.09.001>.
- Salo, M., Knauf, O., Mäkinen, J., Yang, X., Koukkari, P., 2020. Integrated acid leaching and biological sulfate reduction of phosphogypsum for REE recovery. *Minerals Engineering*, 155, 106408. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106408>.
- Salo, M., Mäkinen, J., Yang, J., Kurhila, M., Koukkari, P., 2018. Continuous biological sulfate reduction from phosphogypsum waste leachate. *Hydrometallurgy*, 180, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.06.020>.
- Sánchez-España, J., López Pamo, E., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyers, J., Baretino, D., 2005. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications. *Applied Geochemistry*, 20, 1320–1356. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.01.011>.
- Sappin, A.A., Beaudoin, G., Simandl, G.J., Neetz, M., 2015. Rare earth elements in Québec, Canada: main deposit types and their economic potential. In: *Symposium on Strategic and Critical Materials Proceedings*. Simandl, G.J., Neetz, M. (Eds), British Columbia Ministry of Energy and Mines, British Columbia Geological Survey Paper, November 13-14, 2015, Victoria, BC, Canada, Vol. 3, pp. 265-273.
- Sapsford, D.J., Bowell, R.J., Dey, M., Williams, K.P., 2009. Humidity cell tests for the prediction of acid rock drainage. *Minerals Engineering*, 22 (1), 25-36. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.03.008>.
- Schudel, G., Plante, B., Brussière, B., McBeth, J., Dufour, G., 2019. The effect of arctic conditions on the geochemical behavior of sulfidic tailings. In: *Proceedings of Tailings and Mine*, Vancouver, BC, Canada, November 17 to 19 2019, 12 p.

- Schüler, D., Buchert, M., Liu, R., Dittrich, S., Merz, C., 2011. Study on rare earths and their recycling. Öko-Institut e.V., Institut for Applied Ecology, Darmstadt, Germany, 162 p.
- Seredkin, M., Zabolotsky, A., Jeffress, G., 2016. In situ recovery, an alternative to conventional methods of mining: Exploration, resource estimation, environmental issues, project evaluation and economics. *Ore Geology Reviews*, 79, 500–514. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.06.016>.
- Serrano, M.J.G., Sanz, L.F.A., Nordstrom, D.K., 2000. REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effects of aluminum. *Chemical Geology*, 165 (3–4), 167–180. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00166-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00166-7).
- SGS, 2021. Standard ASTM Humidity Cell. SGS. <https://www.sgs.ca/en/mining/analytical-services/acid-rock-drainage-ard-services/standard-astm-humidity-cell>, (Consulté le 10 janvier 2021).
- Shen, Y., Moomy, R., Eggert, R.G., 2020. China's public policies toward rare earths, 1975–2018. *Mineral Economics*, 33, 127-151. <https://doi.org/10.1007/s13563-019-00214-2>.
- Shoja, S.E., Salari, M.M., 2015. Study of acid mine drainage production potential in flotation tailings of Sarcheshmeh porphyry copper mine. *Arabian Journal of Geosciences*, 8 (10), 8229-8236. <https://doi.org/10.1007/s12517-014-1761-8>.
- Shokobayev, N.M., Bouffier, C., Dauletbaev, T.S., 2015. Rare earth metals sorption recovery from uranium in situ leaching process solutions. *Rare Metals*, 34 (3), 195–201. <https://doi.org/10.1007/s12598-014-0237-z>.
- Simandl, G.J., 2014. Geology and market-dependent significance of rare earth element resources. *Mineralium Deposita*, 49 (8), 889-904. <https://doi.org/10.1007/s00126-014-0546-z>.
- Skousen, J., Renton, J., Brown, H., Evans, P., Leavitt, B., Brady, K., Cohen, L., Ziemkiewicz, P., 1997. Neutralization potential of overburden samples containing siderite. *Journal of Environmental Quality*, 26 (3), 673-681. <https://doi.org/10.2134/jeq1997.00472425002600030012x>.
- Skousen, J., Rose, A., Geidel, G., Foreman, J., Evans, R., Hellier, W., 1998. Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage. National Mine Land Reclamation Center, Morgantown, VO, USA, 131 p.
- Skousen, J., 2017. A methodology for geologic testing for land disturbance: Acid-base accounting for surface mines. *Geoderma*, 308, 302-311. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.07.038>.
- Smith, L.J., Moncur, M.C., Neuner, M., Gupton, M., Blowes, D.W., Smith, L., Segó, D.C., 2013. The Diavik waste rock project: Design, construction, and instrumentation of field-scale experimental waste-rock piles. *Applied Geochemistry*, 36, 187-199. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.12.026>.

- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R., Smith, R.M., 1978. Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils. Industrial Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, USA, 204 p.
- Song, G., Wang, X., Romero, C., Chen, H., Yao, Z., Kaziunas, A., Sclake, R., Anand, M., Lowe, T., Driscoll, G., Kreglow, B., Shobert, H., Baltrisaitis, J., 2020. Extraction of selected rare earth elements from anthracite acid mine drainage using supercritical CO<sub>2</sub> via coagulation and complexation. *Journal of Rare Earth*, 39 (1), 83-89. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.02.007>.
- Stantec Consulting Ltd., 2004. Review of water quality issues in neutral pH drainage: Examples and emerging priorities for the mining industry in Canada. Report 10.1., Ottawa, ON, Canada, 58 p.
- Stewart, W., Miller, S., Smart, R., Gerson, A., Thomas, J.E., Skinner, W., Levay, G., Schumann, R., 2003. Evaluation of the net acid generation (NAG) test for assessing the acid generating capacity of sulfide minerals. In: 6<sup>th</sup> International Conference Acid Rock Drainage (ICARD), Australasian Institute of Mining and Metallurgy, July 12-18, Cairns, QLD, Australia, pp. 617-625.
- Stewart, B.W., Capo, R.C., Hedin, B.C., Hedin, R.S., 2017. Rare earth element resources in coal mine drainage and treatment precipitates in the Appalachian Basin, USA. *International Journal of Coal Geology*, 169, 28–39. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.11.002>.
- Sun, H., Zhao, F., Zhang, M., Li, J., 2012. Behavior of rare earth elements in acid coal mine drainage in Shanxi Province, China. *Environmental Earth Science*, 67 (1), 205–213. <https://doi.org/10.1007/s12665-011-1497-7>.
- Sun, H., Alexander, J., Gove, B., Koch, M., 2015. Mobilization of arsenic, lead, and mercury under conditions of sea water intrusion and road deicing salt application. *Journal of Contaminant Hydrology*, 180, 12-24.
- Swain, N., Mishra, S., 2019. A review on the recovery and separation of rare earths and transition metals from secondary resources. *Journal of Cleaner Production*, 220, 884–898. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.094>.
- Takaya, Y., Yasukawa, K., Kawasaki, T., Fujinaga, K., Ohta, J., Usui, Y., Nakamura, K., Kimura, J.I., Chang, Q., Hamada, M., Dodbiba, G., Nozaki, T., Iijima, K., Morisawa, T., Kuwahara, T., Ishida, Y., Ichimura, T., Kitazume, M., Fujita, T., Kato, Y., 2018. The tremendous potential of deep-sea mud as a source of rare-earth elements. *Scientific Reports*, 8, 5763. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23948-5>.
- Trakal, L., Neuberg, M., Tlustoš, P., Száková, J., Tejnecký, V., Drábek, O., 2011. Dolomite limestone application as a chemical immobilization of metal-contaminated soil. *Plant Soil and Environment*, 57 (4), 173-179. <https://doi.org/10.17221/408/2010-PSE>.

- Tunsu, C., Ekberg, C., Retegan, T., 2014. Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and mercury. *Hydrometallurgy*, 144–145, 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.01.019>.
- US EPA, 2012. Rare earth elements: A review of production, processing, recycling, and associated environmental issues. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, USA, 135 p.
- Ujaczki, E., Ximmermann, Y.S., Feigl, V., Lenz, M., 2015. Recovery of rare earth elements from Hungarian red mud with combined acid leaching and liquid-liquid extraction. *Bauxite Residue Valorisation Best Practices Leuven*, 5-7 (10), 339–346.
- USGS, 2018. Mineral commodity summaries 2018. U.S. Geological Survey, 200 p. <https://s3-us-west-2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-pubs/mcs/mcs2018.pdf>, (Consulté le 13 mars 2021).
- USGS, 2021. Mineral commodity summaries 2021. U.S. Geological Survey, 200 p. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021.pdf>, (Consulté le 13 mars 2021).
- Van Gosen, B.S., Verplanck, P.L., Seal, R.R., II, Long, K.R., Gambogi, J., 2017, Rare-earth elements, chap. O - Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, O1–O31. <https://doi.org/10.3133/pp1802O>.
- Van Kauwenbergh, S.J., 2010. World phosphate rock reserves and resources. International Fertilizer Development Center (IFDC), Muscle Shoals, AL, USA, 38 p.
- Van Pham, T.H., Aagaard, P., Hellevang, H., 2012. On the potential for CO<sub>2</sub> mineral storage in continental flood basalts—PHREEQC batch-and 1D diffusion–reaction simulations. *Geochemical Transactions*, 13 (1), 1-12. <https://doi.org/10.1186/1467-4866-13-5>.
- Vass, C.R., Noble, A., Ziemkiewicz, P.F., 2019. The occurrence and concentration of rare earth elements in acid mine drainage and treatment by-products: Part 1 – Initial survey of the Northern Appalachian coal basin. *Mining, Metallurgy and Exploration*, 36, 903–916. <https://doi.org/10.1007/s42461-019-0097-z>.
- Verplanck, P.L., Nordstrom, D.K., Taylor, H.E., 1999. Overview of rare earth element investigations in acid waters of US Geological Survey abandoned mine lands watersheds. US Geological Survey Water Resource Investigation Report, Boulder, CO, USA, 83–92.
- Verplanck, P.L., Nordstrom, D.K., Taylor, H.E., Kimball, B.A., 2004. Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation. *Applied Geochemistry*, 19 (8), 1339–1354. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.01.016>.
- Villafane, O.R.S., Igarashi, T., Kurosawa, M., Takase, T., 2012. Comparison of potentially toxic metals leaching from weathered rocks at a closed mine site between laboratory columns and field

- observation. *Applied Geochemistry*, 27 (12), 2271-2279. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.08.013>.
- Villeneuve, M., 2004. Évaluation du comportement géochimique à long terme de rejets miniers à faible potentiel de génération d'acide à l'aide d'essais cinétiques. Master's thesis, Université de Montréal, Montréal, QC, Canada, 238 p.
- Villeneuve, M., Bussière, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M., 2009. Assessment of interpretation methods for kinetic tests performed on tailings having a low acid generating potential. In: Proceedings, Securing the Future and 8th ICARD, June 22 to 26 2009, Skelleftea, Sweden, 200-210.
- Virolainen, S., Repo, E., Sainio, T., 2019. Recovering rare earth elements from phosphogypsum using a resin-in-leach process: Selection of resin, leaching agent, and eluent. *Hydrometallurgy*, 189, 105125. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105125>.
- Voncken, J.H.L., 2015. The rare earth elements: An introduction. Springer, Delft, Netherlands, 137 p.
- Walawalkar, M., Nichol, C.K., Azimi, G., 2016a. An innovative process for the recovery of consumed acid in rare earth elements leaching from phosphogypsum. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55 (48), 12309–12316. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03357>.
- Walawalkar, M., Nichol, C.K., Azimi, G., 2016b. Process investigation of the acid leaching of rare earth elements from phosphogypsum using HCl, HNO<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Hydrometallurgy*, 166, 195-204. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.008>.
- Walters, A., Lusty, P., Hill, A., 2011. Rare earth elements. British Geological Survey, Keyworth, Nottingham, United Kingdom, 45 p.
- Wang, L., Liang, T., 2014. Accumulation and fractionation of rare earth elements in atmospheric particulates around a mine tailing in Baotou, China. *Atmospheric Environment*, 88, 23-29. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.01.068>.
- Wang, L., Liang, T., 2016. Anomalous abundance and redistribution patterns of rare earth elements in soils of a mining area in Inner Mongolia, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (11), 11330-11338. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6351-8>.
- Wang, P., Sun, Z., Hu, Y., Cheng, H., 2019. Leaching of heavy metals from abandoned mine tailings brought by precipitation and the associated environmental impact. *Science of the Total Environment*, 695, 133893. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133893>.
- Wang, S.G., Schwarz, W.H.E., 1995. Lanthanide diatomics and lanthanide contractions. *Journal of Physical Chemistry*, 99, 11687-11695. <https://doi.org/10.1021/j100030a011>.
- Wang, W., Qin, Y., Sang, S., Zhu, Y., Wang, C., Weiss, D.J., 2008. Geochemistry of rare earth elements in a marine influenced coal and its organic solvent extracts from the Antaibao mining district, Shanxi,

- China. *International Journal of Coal Geology*, 76, 309–317. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.08.012>.
- Wang, X.Y., Liu, J.M., Yang, Q.S., Du, J., Wang, F.E., Tao, W., 2012. Decomposition process and kinetics of waste rare earth polishing powder TG-DTA-FTIR studies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109, 419–424. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1500-2>.
- Weber, R.J., Reisman, D.J., 2012. Rare earth elements: A review of production, processing, recycling, and associated environmental issues. US EPA Region, Cincinnati, OH, USA, 135 p.
- Whitty-Léveillé, L., Reynier, N., Larivière, D., 2018. Novel approaches for the extraction of actinides as a by-product in the mining industry. In: Daniels, J.S. (Ed.), *Advances in Environmental Research*, Volume 65, Nova Science Publisher Inc., New-York, NY, USA, pp. 161–198.
- Williams, P.J., White, T.L., Torrance, J.K., 1998. The significance of soil freezing for stress corrosion cracking. 1998 2<sup>nd</sup> International Pipeline Conference, American Society of Mechanical Engineers Digital Collection, July 7-11, Calgary, AL, Canada, pp. 473-478.
- Wu, S.X., Wang, L.S., Zhao, L.S., Zhang, P., El-Shall, H., Moudgil, B., Huang, X.W., Zhang, L.F., 2018. Recovery of rare earth elements from phosphate rock by hydrometallurgical processes - A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 335, 774–800. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.143>.
- Wu, Y., Yin, X., Zhang, Q., Wang, W., Mu, X., 2014. The recycling of rare earths from waste tricolor phosphors in fluorescent lamps: A review of processes and technologies. *Resources Conservation and Recycling*, 88, 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2014.04.007>.
- Xu, C., Taylor, R.N., Li, W., Kynicky, J., Chakhmouradian, A.R., Song, W., 2012. Comparison of fluorite geochemistry from REE deposits in the Panxi region and Bayan Obo, China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 57, 76-89. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2012.06.007>.
- Yang, X., Makkonen, H.T., Pakkanen, L., 2019. Rare earth occurrences in streams of processing a phosphate ore. *Minerals*, 9, 262, 12. <https://doi.org/10.3390/min9050262>.
- Yang, X., Zhang, J., Fang, X., 2014. Rare earth element recycling from waste nickel-metal hydride batteries. *Journal of Hazardous Materials*, 279, 384–388. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.027>.
- Yara Suomi, 2020. <https://www.yara.fi/tietoa-yarasta/yara-suomi/toimipaikat/siilinjarvi/tuotantolaitos/>, (Consulté le 6 juin 2020).
- Zanker, H., Ritcher, W., Hüttig, G., 2003. Scavenging and immobilization of trace contaminants by colloids in the waters of abandoned ore mines. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 217 (1-3), 21-31. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00555-1](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00555-1).

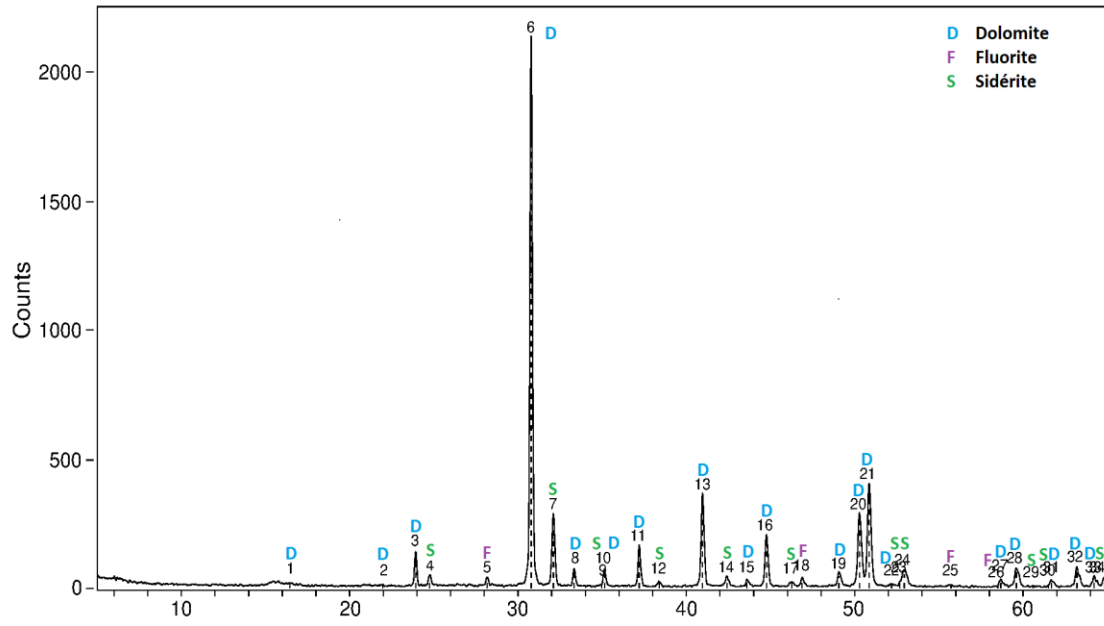
- Zeng, L., Cheng, C.Y., 2009. A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydro desulphurisation catalysts: Part I: Metallurgical processes. *Hydrometallurgy*, 98, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.03.010>.
- Zhang, B., Song, Z., Jin, J., Bi, W., Li, H., Chen, C., Dai, Q., Xu, L., Song, H., 2019. Efficient rare earth co-doped TiO<sub>2</sub> electron transport layer for high-performance perovskite solar cells. *Journal of Colloid and Interface Science*, 553, 14-21. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.06.003>.
- Zhang, W., Honaker, R.Q., 2018. Rare earth elements recovery using staged precipitation from a leachate generated from coarse coal refuse. *International Journal of Coal Geology*, 195, 189–199. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.06.008>.
- Zhao, F., Cong, Z., Sun, H., Ren, D., 2007. The geochemistry of rare earth elements (REE) in acid mine drainage from the Sitai coal mine Shanxi Province, North China. *International Journal of Coal Geology*, 70 (1-3), 184–192. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.01.009>.
- Zhao, S., Feng, C., Wang, D., Liu, Y., Shen, Z., 2013. Salinity increases the mobility of Cd, Cu, Mn, and Pb in the sediments of Yangtze Estuary: relative role of sediments' properties and metal speciation. *Chemosphere*, 91 (7), 977-984. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.001>.
- Zhou, B., Li, Z., Chen, C., 2017. Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies. *Minerals*, 7 (11), 203. <https://doi.org/10.3390/min7110203>.
- Zhu, J.K., 2001. Plant salt tolerance. *Trends in Plant Science*, 6, 66–71.
- Ziemkiewicz, P., 2019. Recovery of rare earth elements from acid mine drainage. Testimony written to the U.S. Committee on Energy and Natural Resources. Morgantown, WV, USA, 5 p.
- Ziemkiewicz, P., He, T., Noble, A., Liu, X., 2016. Recovery of rare earth elements (REEs) from coal mine drainage. In: Proceedings of the 37<sup>th</sup> West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, 43–50. <https://wvmdtaskforce.files.wordpress.com/2016/04/2016-etd30-pfz-a.pdf>, (Consulté le 28 avril 2021).





# ANNEXES

## Annexe 1-Résultat de DRX des résidus initiaux



## Annexe 2-Relation entre l'analyse élémentaire (Actlab et INRS) et la caractérisation minéralogique modale des résidus

Résidus	Minéraux	Poids moléculaire (g/mol)	Contenu (%)	Al	Ba	Ca	Cl	CO <sub>2</sub>	F	Fe	K	La (REE)	Mg	Mn	Na	Nb	O	OH	Pb	PO <sub>4</sub>	S	Si	Ti	Y	Zn	Total
				26.982	137.327	40.078	116	60.011	18.998	55.845	39.098	138.906	24.305	54.938	23.000	92.906	16.000	17.008	207.200	94.974	32.065	28.086	47.867	88.906	65.409	
CaF <sub>2</sub>	Fluorite	78.074	0.69%			0.36%			0.34%																	0.69%
CaCO <sub>3</sub>	Calcite	100.089	0.22%			0.09%		0.13%																		0.22%
CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Dolomite	184.405	3.39%			0.74%		2.21%					0.45%													3.39%
Ca(Mg,Fe)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Dolomite - Fe	240.25	58.60%			9.78%		29.27%		13.62%			5.93%													58.60%
Ca(Fe,Mg,Mn)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ankerite	295.188	22.20%			3.01%		9.03%		4.20%			1.83%	4.13%												22.20%
MgCO <sub>3</sub>	Siderite-Magnesite	84.316	11.50%					8.19%					3.31%													11.50%
FeCO <sub>3</sub>	Siderite	115.856	0.50%					0.26%		0.24%																0.50%
ZnS	Sphalerite	97.474	0.10%																0.01%		0.03%				0.07%	0.10%
PbS	Galena	239.265	0.01%																		0.00%					0.01%
FeS <sub>2</sub>	Pyrite	119.975	0.13%							0.06%											0.07%					0.13%
SiO <sub>2</sub>	Quartz	60.086	0.08%																							0.08%
(Na,Ca) <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (OH,F)	Pyrochlore	443.974	0.03%			0.01%			0.00%						0.00%	0.01%	0.01%	0.00%								0.03%
Fe + Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Colombite low Fe	337.657	0.03%							0.00%						0.02%	0.01%									0.03%
TiO <sub>2</sub> -Nb	Rutile Nb	172.773	0.09%																0.05%	0.02%				0.02%		0.09%
Ca <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (F,Cl,OH)	Apatite	637.318	0.22%			0.07%	0.04%		0.01%									0.01%			0.10%					0.22%
(La)CO <sub>3</sub> F	Basnasite	217.915	0.85%					0.24%	0.07%			0.54%														0.85%
YPO <sub>4</sub>	Xenotime	183.880	0.01%																		0.01%				0.00%	0.01%
(La)PO <sub>4</sub>	Monazite	233.880	0.52%									0.31%									0.21%					0.52%
BaSO <sub>4</sub>	Barite	233.392	0.01%		0.01%													0.00%				0.00%				0.01%
NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Plagioclase	484.282	0.01%	0.00%		0.00%									0.00%		0.01%						0.00%			0.01%
KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	K-Feldspar	818.792	0.01%	0.00%		0.00%					0.00%				0.00%		0.00%						0.00%			0.01%
KMg <sub>3</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(F,OH) <sub>2</sub>	Phlogopite	455.265	0.39%	0.00%					0.03%		0.03%		0.06%				0.14%	0.05%								0.39%
(Na,Ca)Mg <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	Richterite	795.307	0.07%			0.00%							0.01%		0.00%		0.03%	0.00%								0.07%
Ba-SiO <sub>2</sub>	Ba silicate	197.413	0.07%		0.05%												0.01%									0.07%
Others			0.27%																							
<b>Total</b>			<b>100.00%</b>	<b>0.00%</b>	<b>0.05%</b>	<b>14.05%</b>	<b>0.04%</b>	<b>49.32%</b>	<b>0.45%</b>	<b>18.13%</b>	<b>0.03%</b>	<b>0.85%</b>	<b>11.59%</b>	<b>4.13%</b>	<b>0.01%</b>	<b>0.07%</b>	<b>0.26%</b>	<b>0.06%</b>	<b>0.01%</b>	<b>0.31%</b>	<b>0.11%</b>	<b>0.14%</b>	<b>0.02%</b>	<b>0.00%</b>	<b>0.07%</b>	<b>99.73%</b>
Analyses élémentaires (Actlab)				0.03%	0.02%	18.80%	n.d.	n.d.	n.d.	9.09%	0.01%	0.42%	8.92%	1.30%	0.04%	0.02%	n.d.	n.d.	0.01%	0.44%	n.d.	0.02%	0.06%	0.02%	0.07%	39.28%
Analyses élémentaires (INRS)				0.01%	0.02%	18.37%	n.d.	n.d.	n.d.	9.37%	0.03%	n.d.	9.65%	1.11%	0.01%	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.00%	0.07%	0.02%	0.10%	38.74%
Ecart-type				0.0001%	0.001%	0.86%	n.d.	n.d.	n.d.	0.45%	0.01%	n.d.	0.45%	0.001%	0.001%	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.0005%	0.01%	0.001%	0.002%	

Remarque : L'analyse élémentaire correspond à la teneur totale de chaque élément. Cette analyse a été faite à l'INRS (fusion alcaline) et par le laboratoire Actlab. La différence entre ces valeurs montre que les résultats sont proches et qu'on a une bonne reproductibilité lors des analyses. Les résultats de l'analyse minéralogique correspondent à des calculs effectués afin de transcrire les résultats de la composition minéralogique modale en composition élémentaire. Il faut noter que pour cette transcription, les formules chimiques des minéraux sont des formules générales et ne prennent pas en compte la stœchiométrie des minéraux et les éléments traces présents. Dans le cas du Ca, Fe, Mg et Mn, une différence est notable entre les résultats des calculs à partir de la composition modale et les résultats de l'analyse modale. Cela pourrait donc s'expliquer par le fait que lors des calculs la stœchiométrie des minéraux est différente que celle des formules générales utilisées. Une analyse plus poussée pourrait être alors nécessaire. Dans des travaux futurs, une analyse LA-ICPMS pourrait être envisagée.

### Annexe 3-Libération minérale et associations minéralogiques des résidus initiaux

Fluorite	Binary	Ternary
Area% Locked In	1	1
	Résidus	Résidus
Pyrochlore	0.00	0.00
Columbite low Fe	0.00	0.00
Rutile Nb	0.00	0.00
Xenotime	0.00	0.00
Monazite	0.89	0.07
Apatite	0.01	0.01
Bastnasite	0.00	0.04
Calcite	3.01	0.53
Dolomite	0.44	0.41
Dolomite Fe	13.50	3.91
Ankerite	11.08	2.94
Siderite-Magnesite	2.50	1.61
Siderite	0.00	0.07
Sphalerite	0.00	0.00
Pyrite	0.10	0.00
Barite	0.00	0.00
Quartz/Silica Oxyhydroxide	0.02	0.00
Plagioclase	0.00	0.00
K-Feldspar	0.00	0.00
Phlogopite/Biotite	0.00	0.00
Richterite	0.00	0.00
Ba Silicate	0.00	0.00
Others	0.30	0.02
Subtotal	31.86	9.60
Total	41.46	
Free	58.54	

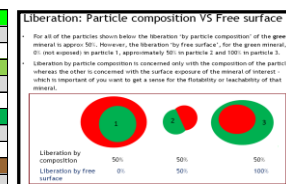
Monazite	Binary	Ternary
Area% Locked In	1	1
	Résidus	Résidus
Fluorite	0.69	0.08
Pyrochlore	0.00	0.00
Columbite low Fe	0.00	0.00
Rutile Nb	0.04	0.05
Xenotime	0.00	0.00
Apatite	0.13	0.00
Bastnasite	0.40	0.31
Calcite	0.23	0.16
Dolomite	0.55	0.85
Dolomite Fe	21.24	4.74
Ankerite	8.16	2.45
Siderite-Magnesite	3.80	1.25
Siderite	0.05	0.03
Sphalerite	0.00	0.00
Pyrite	0.00	0.03
Barite	0.00	0.00
Quartz/Silica Oxyhydroxide	0.00	0.00
K-Feldspar	0.00	0.00
Phlogopite/Biotite	0.00	0.01
Richterite	0.00	0.00
Ba Silicate	0.00	0.01
Others	0.98	0.12
Subtotal	36.26	10.10
Total	46.37	
Free	53.63	

Apatite	Binary	Ternary
Area% Locked In	1	1
	Résidus	Résidus
Fluorite	0.39	0.03
Pyrochlore	0.00	0.00
Columbite low Fe	0.00	0.00
Rutile Nb	0.00	0.00
Xenotime	0.00	0.00
Monazite	0.96	0.00
Bastnasite	0.00	0.00
Calcite	0.00	0.00
Dolomite	2.69	0.20
Dolomite Fe	13.94	13.91
Ankerite	6.70	5.93
Siderite-Magnesite	2.87	0.55
Siderite	0.00	0.00
Sphalerite	0.00	0.00
Pyrite	0.00	0.00
Barite	0.00	0.00
Quartz/Silica Oxyhydroxide	0.00	0.00
Plagioclase	0.00	0.00
K-Feldspar	0.00	0.00
Phlogopite/Biotite	0.00	0.00
Richterite	0.00	0.00
Ba Silicate	0.00	0.00
Others	0.00	0.00
Subtotal	27.55	20.62
Total	48.17	
Free	51.83	

Bastnasite	Binary	Ternary
Area% Locked In	1	1
	Résidus	Résidus
Fluorite	0.00	0.05
Columbite low Fe	0.00	0.00
Rutile Nb	0.09	0.00
Xenotime	0.00	0.00
Monazite	0.27	0.14
Apatite	0.00	0.00
Calcite	0.00	0.00
Dolomite	0.00	0.01
Dolomite Fe	6.96	0.79
Ankerite	3.89	1.06
Siderite-Magnesite	1.70	0.18
Siderite	0.00	0.00
Sphalerite	0.00	0.00
Quartz/Silica Oxyhydroxide	0.00	0.00
Phlogopite/Biotite	0.00	0.00
Richterite	0.00	0.00
Ba Silicate	0.05	0.00
Others	0.05	0.06
Subtotal	13.01	2.29
Total	15.30	
Free	84.70	

Fluorite Liberation by Free Surface (Area%)							
Sample	0% exposed	0% < x <= 20%	20% < x <= 50%	50% < x <= 80%	80% < x <= 95%	95% < x <= 100%	
1	Résidus	0.56	12.47	15.49	10.78	3.38	57.32
Monazite Liberation by Free Surface (Area%)							
Sample	0% exposed	0% < x <= 20%	20% < x <= 50%	50% < x <= 80%	80% < x <= 95%	95% < x <= 100%	
1	Résidus	3.25	23.15	18.21	1.53	0.22	53.63
Apatite Liberation by Free Surface (Area%)							
Sample	0% exposed	0% < x <= 20%	20% < x <= 50%	50% < x <= 80%	80% < x <= 95%	95% < x <= 100%	
1	Résidus	1.33	21.34	9.63	12.38	3.49	51.83
Bastnasite Liberation by Free Surface (Area%)							
Sample	0% exposed	0% < x <= 20%	20% < x <= 50%	50% < x <= 80%	80% < x <= 95%	95% < x <= 100%	
1	Résidus	0.39	3.86	3.5	4.45	3.09	84.7

Fluorite Liberation by Composition (Area%)						
Sample	0% < x <= 20%	20% < x <= 50%	50% < x <= 80%	80% < x <= 95%	95% < x <= 100%	
1	Résidus	15.13	12.11	9.2	5.02	58.54
Monazite Liberation by Composition (Area%)						
Sample	0% < x <= 20%	20% < x <= 50%	50% < x <= 80%	80% < x <= 95%	95% < x <= 100%	
1	Résidus	29.77	13.63	2.75	0.22	53.63
Apatite Liberation by Composition (Area%)						
Sample	0% < x <= 20%	20% < x <= 50%	50% < x <= 80%	80% < x <= 95%	95% < x <= 100%	
1	Résidus	23.65	6.92	13.65	3.94	51.83
Bastnasite Liberation by Composition (Area%)						
Sample	0% < x <= 20%	20% < x <= 50%	50% < x <= 80%	80% < x <= 95%	95% < x <= 100%	
1	Résidus	4.99	3.2	3.46	3.65	84.7



#### Libération classes

- Free:** A mineral with > 95 % surface exposure
- Liberated:** A mineral with ≥ 80 % but < 95 % surface exposure
- Middlings:** A mineral with ≥ 50 % but < 80 % surface exposure
- Sub-middlings:** A mineral with ≥ 20 % but < 50 % surface exposure
- Locked:** A mineral with < 20 % surface exposure