

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

**SÉQUESTRATION DU CO₂ ISSU DE L'INDUSTRIE DU FER PAR
CARBONATATION MINÉRALE DE RÉSIDUS MINIERS ET DE ROCHES
MAFIQUES : LE CAS DE L'HÉMATITE ET DE LA FAYALITE**

Par
Christopher Dimet

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de
Maître ès sciences (M.Sc.)
en sciences de la Terre

Jury d'évaluation

Président du jury et
Examineur interne

Mario Bergeron
INRS-ETE

Examineur externe

Carmen Mihaela Neculita
Institut de recherche – Mine et
Environnement
UQAT

Directeur de recherche

Guy Mercier
INRS-ETE

Codirecteur de recherche

Jean-François Blais
INRS-ETE

Codirectrice de recherche

Sandra Kentish
Université de Melbourne

Il est plus envisageable de changer le climat d'une planète que de modifier notre système économique actuel...

REMERCIEMENTS

Tout d'abord je tiens à remercier mon directeur de recherche, Guy Mercier, de m'avoir offert l'opportunité de réaliser cette maîtrise ainsi qu'un stage en Australie. Son encadrement, son temps et sa confiance en moi ont su me faire grandir au niveau académique et personnel.

J'aimerais aussi remercier mon co-directeur de recherche, Jean-François Blais pour le précieux temps qu'il a su m'accorder et ses commentaires constructifs sur mon mémoire.

I would also like to thank my second co-director, Sandra Kentish, for welcoming me in University of Melbourne. Your deep knowledge in chemical engineering helped me a lot to understand the AspenPlus software.

Je tiens également à remercier toute l'équipe de carbonatation et en particulier Louis-César Pasquier et Emmanuelle Cecchi qui ont su me donner du temps de qualité et ce, toujours dans la bonne humeur! Un grand merci aussi à Lucie Coudert et Myriam Chartier pour leur générosité et leur temps.

Merci à toute l'équipe de Cliffs Natural Ressources qui m'a chaleureusement accueilli au lac Bloom et aux installations de Sept-Îles. Courage!

Finalement, je voudrais remercier les organisations qui m'ont aidé financièrement. Tout d'abord l'INRS durant ces deux années d'études. Le programme FONCER Mine de Savoir du CRSNG pour réaliser les stages chez Cliffs Natural Ressources. Puis, l'Office jeunesse internationaux du Québec pour ma participation au 2eme congrès interaméricain sur les changements climatiques qui s'est déroulé au Mexique.

RÉSUMÉ

De nos jours, les moyens pour réduire les gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère, font partie des priorités pour lutter contre les changements climatiques. La carbonatation minérale est un moyen de séquestrer le dioxyde de carbone, l'un des gaz à effet de serre, de manière sécuritaire et à long terme. La majorité des études portant sur ce type de séquestration a été réalisée grâce à des minéraux magnésiens silicatés. Cette étude avait comme objectif général de déterminer le potentiel de l'utilisation de matériaux contenant du fer pour la carbonatation minérale. Étant donné que ce projet est en collaboration avec la mine de fer du lac Bloom de Cliffs Natural Resources (CNR), les quantités de gaz pour les expériences en laboratoires ont été ajustées pour représenter ce qu'une usine de bouletage de fer peut émettre comme CO₂ et SO₂. Ce mémoire a été divisé en deux parties. La première partie s'est intéressée au potentiel de carbonatation minérale des résidus miniers du lac Bloom de CNR. Ces résidus sont majoritairement composés de quartz et contiennent comme principale composante réactive de l'hématite. La deuxième partie porte sur l'estimation du potentiel de carbonatation minérale des roches provenant des carrières de Sept-Îles, toutes situées dans un rayon de moins de 20 km de l'usine de bouletage de fer qui émet le CO₂. La majorité des roches des carrières échantillonnées ont une composition mafique et comportaient de l'olivine. La composition de cette olivine se rapproche du pôle ferreux et est communément appelé de la fayalite. La méthodologie des essais de carbonatation minérale des deux parties est similaire, mais les quantités de SO₂ ne sont pas les mêmes.

Les essais en laboratoire se sont déroulés en continu sur une période de six heures à température ambiante et faible pression. Étant donné la nécessité d'avoir du fer ferreux pour obtenir un carbonate de fer, l'ajout de SO₂ (présent dans le gaz de l'usine de bouletage) agit comme

réducteur dans le système. Les informations obtenues lors de la revue de littérature, ont permis de déterminer le ratio de $\text{CO}_2 - \text{SO}_2$ nécessaire pour la carbonatation. La quantité de SO_2 est directement reliée au type de minéral réactif, dans notre cas, hématite ou fayalite.

Les résultats obtenus avec les résidus miniers démontrent qu'il est très difficile de produire un carbonate de fer avec ce type de matériel et dans les conditions d'expérimentations. Par contre, la roche utilisée lors de la seconde partie de cette maîtrise semble plus prometteuse comparativement aux résidus miniers. En effet, une diminution de la quantité de CO_2 a été constatée à la sortie du réacteur lors des expériences en laboratoire. Bien que la sidérite n'a pas pu être observée dans le liquide filtré après réaction, un carbonate de calcium hydraté a quand même précipité dans ce liquide. Les rendements sont par ailleurs trop faibles pour être évalués.

À partir des connaissances et de l'expérience acquise durant ce mémoire, plusieurs recommandations pour de futurs travaux à ce sujet peuvent être émises.

- Suivre en continu la quantité de CO_2 entrant et sortant,
- Analyser le solide lors de l'échantillonnage à plusieurs moments durant les expériences
- Faire des essais de carbonatation minérale avec les RF broyés.
- Augmenter la pression dans le réacteur pour permettre une meilleure réaction.
- Faire des expériences par batch.
- Suivre le SO_2 en sortie.
- Analyser le Fe^{2+} selon la méthode de spectrophotométrie
- Travailler en laboratoire avec des quantités plus importantes de CO_2

ABSTRACT

Nowadays, finding the mean to reduce greenhouse gas (GHG) from the atmosphere is one of the highest priorities in the fight against the climate change. Mineral carbonation is a way to sequester carbon dioxide, a greenhouse gas, safely and for the long-term. The majority of studies on this type of sequestration were carried through magnesium silicate minerals. This study had as general objective to determine the potential of using of iron-bearing minerals and rocks as feed materials for mineral carbonation. Given that this project is in collaboration with the iron Bloom Lake mine operated by Cliffs Natural Resources (CNR), the gas quantities for laboratory experiments were adjusted to represent the CO₂ and SO₂ emissions of an iron pellet plant. This master's is divided into two parts. The first part studied the potential for mineral carbonation of Bloom Lake mine tailings. These residues are mainly composed of quartz, but the reactive component is hematite. The second part focuses on the estimation of potential mineral carbonation rocks from the quarries of Sept-Îles, all located within a radius of less than 20 km from the iron pellet plant that emits CO₂. The majority of the rocks sampled were mafic, and they included olivine. The composition of the olivine approaches the ferrous pole and is commonly called fayalite. The methodology of the mineral carbonation tests of both parties are similar, but the amounts of SO₂ are not the same.

Laboratory tests were conducted continuously over a period of six hours at room temperature and low pressure. Given the need for ferrous iron to obtain iron carbonate, the addition of SO₂ acts as reducing agent in the system. The information gathered from the literature review, determined the ratio of CO₂ - SO₂ required for carbonation. The amount of SO₂ is directly connected to the reagent mineral, in our case, hematite or fayalite.

The results obtained with the tailings demonstrate that it is very difficult to produce an iron carbonate with this type of material and conditions of experiments. On the other hand, the rock used in the second part of this study is more reactive compared to tailings. In fact, a reduction in CO₂ output was recorded during the laboratory experiments. Although siderite could not be observed in the liquid filtrate after the reaction, a hydrated calcium carbonate still precipitates in the aqueous phase. Nevertheless, the global rates were too low to be calculated.

Based on the knowledge and the experience gained during this study, several recommendations for future work may be issued:

- Continuously the amount of CO₂ incoming and outgoing.
- Analyse the solid during sampling several times during the experiments.
- Make mineral carbonation test with the finely crushed residues.
- Increase the pressure in the reactor.
- Experimenting by batch.
- Analyze the SO₂ output.
- Analyze the Fe²⁺ according to the method of spectrophotometry.
- Work, in the laboratory, with larger amounts of CO₂.

TABLE DES MATIÈRES

1	CHAPITRE I – INTRODUCTION	1
1.1	INTRODUCTION	1
1.2	OBJECTIFS	3
1.3	PROBLEMATIQUE ET ORIGINALITE	4
2	CHAPITRE II – REVUE DE LITTERATURE	5
2.1	GENERALITE SUR LE DIOXYDE DE CARBONE (CO ₂).....	5
2.1.1	<i>Gaz à effets de serre au niveau mondial.....</i>	7
2.1.2	<i>GES au Canada</i>	9
2.1.3	<i>GES au Québec.....</i>	10
2.2	DIFFERENTES METHODES POUR LA SEQUESTRATION DU CO ₂	13
2.2.1	<i>Séquestration géologique.....</i>	13
2.2.2	<i>Séquestration dans les océans</i>	15
2.2.3	<i>Séquestration par procédé biologique</i>	16
2.2.4	<i>Séquestration par carbonatation minérale</i>	17
2.3	LA SIDERITE COMME RESULTAT DE CARBONATATION MINERALE	22
2.3.1	<i>Produit de solubilité de la sidérite.....</i>	30
2.4	ASPECTS ECONOMIQUES	34
3	CHAPITRE III – MATERIELS ET METHODES.....	39
3.1	MATERIELS CLIFFS NATURAL RESOURCES.....	39
3.1.1	<i>Contexte géologique</i>	39
3.1.2	<i>Méthodologie d'échantillonnage</i>	47
3.2	MATERIELS DES CARRIERES DE SEPT-ÎLES.....	49
3.2.1	<i>Contexte géologique</i>	49
3.2.2	<i>Méthodologie d'échantillonnage</i>	52
3.3	SIMULATION DE CARBONATATION AVEC LE LOGICIEL ASPENPLUS®.....	56
3.4	METHODES – CARACTERISATION DES MATERIAUX DE CRN ET SEPT-ÎLES	57
3.5	METHODES - ESSAIS DE CARBONATATION EN LABORATOIRE	60
3.5.1	<i>Caractéristiques et opération du réacteur en laboratoire</i>	60
3.5.2	<i>Méthodes analytique après expérimentation</i>	63

4	CHAPITRE IV– RESULTATS ET DISCUSSION DE CLIFFS NATURAL RESOURCES	65
4.1	GEOCHIMIE ET MINERALOGIE	65
4.2	CARBONATATION MINERALE DES RESIDUS MINIERS DE CNR.....	70
4.2.1	<i>Résultats des modélisations de carbonatation minérale de l'hématite avec AspenPlus®</i>	70
4.2.2	<i>Résultats des séries de blanc en laboratoire</i>	74
4.2.3	<i>Résultats des essais de carbonatation minérale avec les résidus miniers en laboratoire</i>	76
5	CHAPITRE V - RESULTAT ET DISCUSSION DES CARRIERES DE SEPT-ILES	93
5.1	GEOCHIMIE ET MINERALOGIE	93
5.2	CARBONATATION MINERALE DES ROCHES DE SEPT-ÎLES	95
	CHAPITRE VI – CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....	107
	REFERENCES	111
	ANNEXES	117
ANNEXE 1	POTENTIEL DE CARBONATATION MINERALE ET DE REACTIVITE PAR TYPE DE MINERAL, (PENNER <i>ET AL.</i> , 2004)	118
ANNEXE 2	RESULTAT DU DRX DES RESIDUS GROSSIER DE LA MINE DU LAC BLOOM	119
ANNEXE 3	RESULTAT DU DRX DES RESIDUS FINS DE LA MINE DU LAC BLOOM.....	120
ANNEXE 4	ABREVIATIONS PROVENANT DU SYSTEME DE CODIFICATION DU MINISTERE DE L'ÉNERGIE ET DES RESSOURCES NATURELLES DU QUEBEC	121
ANNEXE 5	RESULTATS GEOCHIMIQUE DES ECHANTILLONS DE SEPT-ÎLES, QUEBEC	122
ANNEXE 6	RESULTAT DU DRX DE L'ECHANTILLON CD-035-15	129

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1	VALEURS DU POTENTIEL DE RECHAUFFEMENT PLANETAIRE POUR CERTAINS GAZ A EFFET DE SERRE	9
TABLEAU 2	VALEURS DU POTENTIEL DE CARBONATATION ET DE REACTION DE LA MAGNETITE ET DE LA FAYALITE.....	28
TABLEAU 3	CATEGORIES DE RESIDUS MINIERES ET FACTEUR DE PONDERATION	37
TABLEAU 4	MONTANT DE BASE ET TAUX UNITAIRE APPLICABLE.....	38
TABLEAU 5	CLASSEMENT DES ZONES ECHANTILLONNEES SUIVANT LES SEQUENCES DU COMPLEXE DE SEPT-ÎLES ..	53
TABLEAU 6	SITES DES CARRIERES DE SEPT-ÎLES MONTRANT UN INTERET POUR LA CARBONATATION MINERALE ...	54
TABLEAU 7	RESULTATS GEOCHIMIQUES DES RESIDUS GROSSIERS ET FINS DU LAC BLOOM	66
TABLEAU 8	ANALYSE GRANULOMETRIQUE DES RESIDUS FINS ET GROSSIERS DE CNR	66
TABLEAU 9	VALEURS D'ENTREE ET DE SORTIE LORS DES SIMULATIONS DE SEQUESTRATION DU CO ₂ , LOGICIEL ASPENPLUS®	71
TABLEAU 10	CONDITIONS D'EXPERIMENTATION AVEC LES RESIDUS GROSSIERS BROYES (RGB) ET LES RESIDUS FINS BRUTS (RF).....	76
TABLEAU 11	COMPOSITION DE LA SOLUTION AQUEUSE LORS DES ESSAIS DE CARBONATATION AVEC LES RGB ET RF	77
TABLEAU 12	COMPARAISON CHIMIQUE ENTRE LES PRECIPITES DE L'ESSAI RGB E8 ET DU GYPSE	90
TABLEAU 13	ANALYSE QUANTITATIVE FELDSPATH PLAGIOCLASE DE L'ECHANTILLON CD-006-15.....	94
TABLEAU 14	CONDITIONS D'EXPERIMENTATION AVEC L'ECHANTILLON CD-035-15	95
TABLEAU 15	COMPOSITION DES SOLUTIONS AQUEUSES ET VARIATION DU SO ₂ POUR LES ESSAIS AVEC L'ECHANTILLON CD-035-15	96
TABLEAU 16	COMPARAISON CHIMIQUE ENTRE LE PRECIPITE DE L'ESSAI CD-035-15 E7 ET DE LA MONOHYDROCALCITE ET DE LA CALCITE	105

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1	CONCENTRATION DE CO ₂ DANS LES BULLES D'AIR DES CAROTTES DE GLACE DU LAC VOSTOK EN ANTARCTIQUE PAR MILLIER D'ANNEE (KA) AVEC LE TEMPS AVANT PRESENT (BP) (LUIGI, 2007A).....	5
FIGURE 2	DIAGRAMME DE PHASE DU DIOXYDE DE CARBONE ; PRESSION EN BAR EN FONCTION DE LE TEMPERATURE EN DEGRE KELVIN (K) (CHEM VIEWS, 2013).....	7
FIGURE 3	ANOMALIE DE TEMPERATURE EN DEGRE CELCIUS PAR ANNEE CAUSEE PAR L'EFFET ANTHROPIQUE (STOCKER <i>ET AL.</i> , 2013).....	8
FIGURE 4	TYPE DE GAZ A EFFET DE SERRE EMIS PAR LE CANADA EN 2012 (ENVIRONNEMENT.CANADA, 2013B)....	10
FIGURE 5	ÉMISSION DE GAZ A EFFET DE SERRE (MT D'EQ. CO ₂) PAR PROVINCE EN 1990, 2005 ET 2012 (ENVIRONNEMENT CANADA, 2013B).....	11
FIGURE 6	REPARTITION DES EMISSIONS DE GES AU QUEBEC PAR SECTEUR D'ACTIVITE, EN 2011 (MDDELCC, 2014A).....	12
FIGURE 7	REPARTITION DES EMISSIONS DE GES AU QUEBEC SELON LE TYPE DE GAZ, EN 2011 (MDDELCC, 2014A).....	12
FIGURE 8	LES TYPES DE PIEGES STRUCTURAUX ET STRATIGRAPHIQUES OU S'ACCUMULENT DES HYDROCARBURES (PHAM, 2013)	14
FIGURE 9	CHEMIN DE LA CARBONATATION DIRECTE ET INDIRECTE D'APRES (PAN <i>ET AL.</i> , 2012)	18
FIGURE 10	DIAGRAMME DE PREDOMINANCE POUR DIFFERENTES ESPECES AQUEUSES DANS LE SYSTEME Fe ³⁺ /Fe ²⁺ – H ₂ O – CO ₂ DANS DES CONDITIONS D'EAU NATURELLE (BRUNO <i>ET AL.</i> , 1992).....	23
FIGURE 11	RESULTATS DE LA SIMULATION AVEC UN TAMPON PH A UNE TEMPERATURE DE 150°C, PRESSION DE 300 BAR DE CO ₂ -SO ₂ , 10 G D'HEMATITE DANS 159G DE 1.0 M NaCl, 0.5 M NaOH ET 14G DE CO ₂ ; (A) MINERAL / GAZ. (B) COMPOSITION DU FLUIDE. (PALANDRI <i>ET AL.</i> , 2005C).....	25
FIGURE 12	SOLUBILITE DE LA SIDERITE A 25°C ET 1M NaClO ₄ POUR DES pCO ₂ DE 0.05 ATM ET 0.01 ATM. CONCENTRATION MASSIQUE DE FER TOTAL SUR LE PH	31
FIGURE 13	CONSTANTE DE FORMATION DES CARBONATES EN FONCTION DE LA CONSTANTE DE FORMATION DE COMPLEXES POUR LE MG, CA, ZN, FE, Pb ET UO ₂ , SELON (BRUNO <i>ET AL.</i> , 1992).....	32
FIGURE 14	DIAGRAMME DE SOLUBILITE DE LA SIDERITE A 25°C ET I=O.....	33
FIGURE 15	PRODUIT DE SOLUBILITE DE LA SIDERITE (BENEZETH <i>ET AL.</i> , 2009).....	34
FIGURE 16	PREVISION DES PRIX COMPENSATION CARBONE (HITCH <i>ET AL.</i> , 2012)	36
FIGURE 17	CADRE GÉODYNAMIQUE DE GENÈSE DES DIFFÉRENTS TYPES DE FORMATIONS DE FER RUBANÉES – BIF (D'APRÈS GROSS, 1996).....	39
FIGURE 18	EMPLACEMENT SCHEMATISE DES ROCHES AUTOCHTONES, PARA-AUTOCHTONES ET ALLOCHTONES (BOURQUE, 2010).....	42
FIGURE 19	USINE DE CENTRATION DU LAC BLOOM : A. SITE D'ENTREPOSAGE ; B. BROEUR ET TAMIS ; C. CONCENTRATEURS ; D. SPIRALES.....	45
FIGURE 20	RESIDUS FINS, BASSIN A, DE LA MINE DU LAC BLOOM, FERMONT AVEC JEAN-FRANÇOIS HALLE.....	48

FIGURE 21	GEOLOGIE SIMPLIFIEE DES SEQUENCES DU COMPLEXE DE SEPT-ÎLES (HIGGINS, 2005).....	50
FIGURE 22	NOUVELLE INTERPRETATION DE LA SUITE INTRUSIVE DE SEPT-ÎLES; DETAIL DE LA MARGE DE LA CHAMBRE MAGMATIQUE LORS DE LA SOLIDIFICATION (HIGGINS, 2005)	51
FIGURE 23	SCHEMA SIMPLIFIE DU PROCEDE DE CARBONATATION MINERALE CO ₂ -SO ₂ AVEC L'HEMATITE. LOGICIEL ASPENPLUS®	57
FIGURE 24	SCHEMA D'EXPERIMENTATION EN LABORATOIRE AVEC CO ₂ - SO ₂ , LOGICIEL VISIO®	61
FIGURE 25	LAMES POLIES ; A) RESIDUS GROSSIERS BROYES (RGB) ECHELLE A 300 µM. B) RESIDUS FINS BRUT (RF) ECHELLE A 200 µM (BEAULIEU, 2016).....	67
FIGURE 26	SIMULATION DE LA VARIATION DE PRESSION (BAR) SUR LA CONCENTRATION EN SORTIE (G/H) DE ; L'HEMATITE (Fe ₂ O ₃), LA SIDERITE (FeCO ₃), LE DIOXYDE DE SOUFRE (SO ₂) ET LE DIOXYDE DE CARBONE (CO ₂), DANS UN REACTEUR DE 300 ML SELON LES CONDITIONS ; 20°C, 15 ML/MIN DE GAZ, 5 ML/MIN LOGICIEL ET 70 MG/MIN D'HEMATITE ASPENPLUS®. A) POUR 2% DE CO ₂ ET 1% DE SO ₂ . B) POUR 6% DE CO ₂ ET 3% DE SO ₂ . C) POUR 10% DE CO ₂ ET 5% DE SO ₂ . D) POUR 12% DE CO ₂ ET 6% DE SO ₂	72
FIGURE 27	SERIES DE BLANC POUR LE SUIVI DU POURCENTAGE DE CO ₂ A LA SORTIE DU REACTEUR PAR RAPPORT AU TEMPS EN MINUTE	74
FIGURE 28	A) CONCENTRATION DE FE DISSOUS ET VARIATION DU PH EN FONCTION DU TEMPS POUR LA REACTION EXPERIMENTALE DU CO ₂ -SO ₂ SANS NAHCO ₃ AVEC LES RESIDUS GROSSIERS BROYES. B) VARIATION DU POURCENTAGE DE CO ₂ ET DU PH EN FONCTION DU TEMPS POUR LA REACTION EXPERIMENTALE DU CO ₂ -SO ₂ SANS NAHCO ₃ AVEC LES RESIDUS GROSSIERS BROYES.	78
FIGURE 29	A) CONCENTRATION DE FE DISSOUS ET VARIATION DU PH EN FONCTION DU TEMPS POUR LA REACTION EXPERIMENTALE DU CO ₂ -SO ₂ AVEC NAHCO ₃ AVEC LES RESIDUS GROSSIERS BROYES. B) VARIATION DU POURCENTAGE DE CO ₂ ET DU PH EN FONCTION DU TEMPS POUR LA REACTION EXPERIMENTALE DU CO ₂ -SO ₂ AVEC NAHCO ₃ AVEC LES RESIDUS GROSSIERS BROYES.	80
FIGURE 30	A) CONCENTRATION DE FE DISSOUS ET VARIATION DU PH EN FONCTION DU TEMPS POUR LA REACTION EXPERIMENTALE DU CO ₂ -SO ₂ SANS NAHCO ₃ AVEC LES RESIDUS FINS BRUTS. B) VARIATION DU POURCENTAGE DE CO ₂ ET DU PH EN FONCTION DU TEMPS POUR LA REACTION EXPERIMENTALE DU CO ₂ -SO ₂ SANS NAHCO ₃ AVEC LES RESIDUS FINS BRUTS.....	82
FIGURE 31	A) CONCENTRATION DE FE DISSOUS ET VARIATION DU PH EN FONCTION DU TEMPS POUR LA REACTION EXPERIMENTALE DU CO ₂ -SO ₂ AVEC NAHCO ₃ AVEC LES RESIDUS FINS BRUTS. B) VARIATION DU POURCENTAGE DE CO ₂ ET DU PH EN FONCTION DU TEMPS POUR LA REACTION EXPERIMENTALE DU CO ₂ -SO ₂ AVEC NAHCO ₃ AVEC LES RESIDUS FINS BRUTS.	84
FIGURE 32	RESULTAT DU MEB ET EDS POUR LES PRECIPITES OBTENUS APRES EXPERIMENTATION DE 6 HEURES. A) MEB DU PRECIPITE DE L'ESSAI RGB E8 ; 1M NaCl, 0M NAHCO ₃ . B) EDS DU PRECIPITE DE L'ESSAI RGB E8. C) MEB DU PRECIPITE DE L'ESSAI RGB E9 ; 1M NaCl, 0.64M NAHCO ₃ . D) EDS DU PRECIPITE DE L'ESSAI RGB E9	86

FIGURE 33	DIAGRAMME DES PHASES DISSOUTES DU NAHCO_3 POUR DIFFERENTES CONCENTRATION (LOWER, 1999).....	89
FIGURE 34	EFFET DE LA VARIATION DE SO_2 SUR LA CONCENTRATION DE FE DISSOUS ET VARIATION DU PH EN FONCTION DU TEMPS POUR LA REACTION EXPERIMENTALE DU CO_2 - SO_2 AVEC L'ECHANTILLON CD-035-15 BRUT. A) CD-035-15 E6 AVEC 0,68 ML/MIN SO_2 . B) ÉVOLUTION DU CO_2 EN SORTIE POUR L'ESSAI CD-035-15 E6. C) CD-035-15 E11 AVEC 0,34 ML/MIN SO_2 . D) ÉVOLUTION DU CO_2 EN SORTIE POUR L'ESSAI CD-035-15 E11. E) CD-035-15 E7 SANS SO_2 . F) ÉVOLUTION DU CO_2 EN SORTIE POUR L'ESSAI CD-035-15 E7	97
FIGURE 35	EFFET DE LA VARIATION DE SO_2 SUR LA CONCENTRATION DE FE DISSOUS ET VARIATION DU PH EN FONCTION DU TEMPS POUR LA REACTION EXPERIMENTALE DU CO_2 - SO_2 AVEC 1 M NaCl ET 0 M NAHCO_3 AVEC L'ECHANTILLON CD-035-15. A) CD-035-15 E8 AVEC 0,64 ML/MIN DE SO_2 . B) ÉVOLUTION DU CO_2 EN SORTIE POUR L'ESSAI CD-035-15 E8. C) CD-035-15 E12 SANS SO_2 . D) ÉVOLUTION DU CO_2 EN SORTIE POUR L'ESSAI CD-035-15 E12.	99
FIGURE 36	EFFET DE LA VARIATION DE SO_2 SUR LA CONCENTRATION DE FE DISSOUT ET VARIATION DU PH EN FONCTION DU TEMPS POUR LA REACTION EXPERIMENTALE DU CO_2 - SO_2 AVEC 0 M NaCl ET 0,64 M NAHCO_3 AVEC L'ECHANTILLON CD-035-15. A) CD-035-15 E9 AVEC 0,64 ML/MIN DE SO_2 . B) ÉVOLUTION DU CO_2 EN SORTIE POUR L'ESSAI CD-035-15 E9. C) CD-035-15 E13 SANS SO_2 . D) ÉVOLUTION DU CO_2 EN SORTIE POUR L'ESSAI CD-035-15 E13.	101
FIGURE 37	EFFET DE LA VARIATION DE SO_2 SUR LA CONCENTRATION DE FE DISSOUS ET VARIATION DU PH EN FONCTION DU TEMPS POUR LA REACTION EXPERIMENTALE DU CO_2 - SO_2 AVEC 1 M NaCl ET 0,64 M NAHCO_3 AVEC L'ECHANTILLON CD-035-15. A) CD-035-15 E10 AVEC 0,64 ML/MIN DE SO_2 . B) ÉVOLUTION DU CO_2 EN SORTIE POUR L'ESSAI CD-035-15 E10. C) CD-035-15 E14 SANS SO_2 . D) ÉVOLUTION DU CO_2 EN SORTIE POUR L'ESSAI CD-035-15 E14.	102
FIGURE 38	CONCENTRATION DU CARBONE INORGANIQUE ET DU POURCENTAGE DE CO_2 POUR L'ESSAI CD-035-15 E15 ; 0M NaCl , 0M NAHCO_3 SANS SO_2	103
FIGURE 39	PRECIPITES DE L'ECHANTILLON CD-035-15 E7. A) IMAGE DES PRECIPITES AU MEB. B) RESULTAT EDS	104

LISTE DES ÉQUATIONS

ÉQUATION 1	LOI DE HENRY	6
ÉQUATION 2	REACTIONS DU DIOXYDE DE CARBONE EN CONTACT AVEC DE L'EAU.....	15
ÉQUATION 3	CARBONATATION MINERALE	17
ÉQUATION 4	REACTION THERMODYNAMIQUE OLIVINE (FORSTERITE)	18
ÉQUATION 5	REACTION THERMODYNAMIQUE SERPENTINE.....	18
ÉQUATION 6	REACTION THERMODYNAMIQUE WOLLASTONITE.....	18
ÉQUATION 7	DISSOCIATION DU CARBONATE DE FER (SIDERITE)	22
ÉQUATION 8	REACTION DE L'HEMATITE EN PRESENCE DE DIOXYDE DE CARBONE, DE DIOXYDE DE SOUFRE ET D'EAU	23
ÉQUATION 9	REACTION DU FER FERRIQUE AVEC DU SOUFRE ET DU CARBONATE POUR FORMER DE LA PYRITE ET DE LA SIDERITE	23
ÉQUATION 10	REACTION DE LA GOETHITE EN PRESENCE DE DIOXYDE DE CARBONE ET DE DIOXYDE DE SOUFRE..	26
ÉQUATION 11	RAPPORT DE MASSE DE MINERAI NECESSAIRE POUR CARBONATER UNE UNITE DE MASSE DE CO ₂ ...	27
ÉQUATION 12	EFFICACITE DE LA REACTION DE CARBONATATION	27
ÉQUATION 13	REACTION DE LA FAYALITE AVEC DU DIOXYDE DE CARBONE ET DE L'EAU	29
ÉQUATION 14	SUITE DE REACTIONS A PARTIR DU FER FERRIQUE AVEC DU SOUFRE POUR PRODUIRE DE LA SIDERITE	29
ÉQUATION 15	CONSTANTE DE SOLUBILITE DE LA SIDERITE (BRUNO <i>ET AL.</i> , 1992)	30
ÉQUATION 16	CONSTANTES DE FORMATION POUR DEUX COMPLEXES DE CARBONATE (Fe ²⁺)	30
ÉQUATION 17	REACTIONS D'EQUILIBRE DE LA SIDERITE POUR UNE DILUTION INFINIE.....	31
ÉQUATION 18	CONSTANTE DE SOLUBILITE ET D'EQUILIBRE POUR DIFFERENTS ELEMENTS POUR FORMER UN CARBONATE	32
ÉQUATION 19	CALCUL DU MONTANT EXIGIBLE POUR LES RESIDUS MINIERES DEPOSEES DANS UNE AIRE D'ACCUMULATION	37

LISTE DES CARTES

CARTE 1	GEOLOGIE LOCALE DU GISEMENT DU LAC BLOOM, FERMONT, QUEBEC	41
CARTE 2	LOCALISATION DES RESIDUS MINIERS DU LAC BLOOM, FERMONT, QUEBEC	46
CARTE 3	LOCALISATION DES SITES ECHANTILLONNES A SEPT-ÎLES, QUEBEC	55

LISTE DES ABRÉVIATIONS

°C	Degré Celsius
%m	Pourcentage massique
µm	Micromètre
atm	Atmosphère
BAU	<i>Business as usual</i>
CCM	<i>Caustic Calcined Magnesia</i>
Cinor.	Carbone inorganique
CNR	Cliffs Natural Resources
CO₂	Dioxyde de carbone
DRX	Diffraction de rayons X
DBM	<i>Dead burned magnesia</i>
EDS	Spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie
EFM	<i>Electric fused magnesia</i>
Fe^{II}	Fer ferreux
Fe^{III}	Fer ferrique
FM	<i>Fused magnesia</i>
GES	Gaz à effet de serre
GtC/an	Giga tonne de carbone par année
H₂O	Eau
H₂S	Sulfure d'hydrogène

HBM	<i>Hard burned magnesia</i>
HNO₃	Acide nitrique
ICP	Spectrométrie par torche de plasma
kJ	Kilojoule
km	Kilomètre
M	Concentration molaire en mol/L
MEB	Microscope électronique à balayage
min	Minute
Mol	Mole
ml	Millilitre
mm	Milimètre
Mt eq.CO₂	Méga tonne équivalent dioxyde de carbone
N₂	Diazote
O₂	Dioxygène
PAF	Perte au feu
<i>p</i>CO₂	Pression partielle de dioxyde de carbone
pe	Potentiel oxydoréduction
ppm	Partie par million
PRP	Potentiel de réchauffement planétaire

psi	Livre-force par pouce carré
rpm	Rotation par minute
scCO₂	Dioxyde de carbone supercritique
SO₂	Dioxyde de soufre
SPEDE	Système nord-américain de plafonnement et d'échange de droits d'émission de gaz à effet de serre
t/an	Tonne métrique par année

CHAPITRE I – INTRODUCTION

1.1 Introduction

Les changements climatiques sont de plus en plus au centre des préoccupations et les gaz à effet de serre (GES) font partie intégrante de ce problème. La dépendance aux énergies fossiles contribue à l'augmentation des GES, dont le dioxyde de carbone (CO₂), dans l'atmosphère (Stocker *et al.*, 2013). Des technologies de séquestration du CO₂ ont été développées pour diminuer la concentration de ce GES, mais certains problèmes subsistent aux niveaux de l'efficacité et de la rentabilité économique. Parmi ces technologies, la carbonatation minérale est encore au stade de développement pour réduire les émissions de CO₂ dans l'atmosphère. Des projets d'études sur la carbonatation minérale ont été mis sur pied à l'Institut national de la recherche scientifique (INRS) de Québec. Ce mémoire s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre l'équipe du professeur Guy Mercier de l'INRS et la compagnie minière *Cliffs Natural Resources* (CNR). Ce projet vise à déterminer si les résidus de la mine du lac Bloom de CNR et certaines roches de la région de Sept-Îles ont un potentiel intéressant pour la séquestration du CO₂ industriel par carbonatation minérale. Le gaz utilisé au laboratoire a une composition ressemblant à celle de l'usine de bouletage de CNR à Sept-Îles.

Le premier segment, de la revue de littérature fera le point sur le dioxyde de carbone et son implication au niveau planétaire. Puis, les différentes techniques de séquestration du CO₂ seront évoquées en mettant plus d'emphase sur la carbonatation minérale. Ensuite de quoi, le mémoire sera divisé en deux parties.

La première partie est en relation avec le contexte de *Cliffs Natural Resources* et la mine du lac Bloom qui se trouve à Fermont, Québec. Plusieurs expériences en laboratoire ont été menées sur

les résidus provenant de la mine du lac Bloom selon la méthode de Pasquier, 2014. Rapidement, il a été déterminé que la réaction de carbonatation avec ces résidus miniers ne pouvait se produire de manière significative sans la présence de SO_2 (réducteur), étant donné que le fer présent est essentiellement de l'hématite (Fe_2O_3) et donc de forme ferrique.

La deuxième partie porte sur l'estimation du potentiel de carbonatation minérale des roches provenant des carrières de Sept-Îles, toutes situées dans un rayon de moins de 20 km de l'usine de bouletage de fer qui émet le CO_2 . La majorité des roches des carrières échantillonnées ont une composition mafique et comportaient de l'olivine. La composition de cette olivine se rapproche du pôle ferreux et est communément appelé de la fayalite. Pour les essais de carbonatation en laboratoire un seul échantillon a été testé. La teneur en olivine, minéral réactif dans la littérature, est le caractère discriminant pour avoir choisi cet échantillon.

Les expériences subséquentes avec le mélange gazeux $\text{CO}_2\text{-SO}_2\text{-N}_2$ avaient pour objectifs d'analyser la cinétique de la mise en solution du fer ainsi que la variation de pH. Par le fait même, le pourcentage de CO_2 , en sortie, a aussi été suivi durant toutes les expériences pour déterminer si la réaction permettait de réduire la quantité de CO_2 au final.

Après un certain nombre d'essais en laboratoire, des dépôts ont pu être observés dans le liquide filtré après réaction. Ces précipités ont subséquentement été analysés au microscope électronique à balayage.

1.2 Objectifs

Ce projet d'étude explorera la possibilité de carbonatation minérale avec des résidus miniers et des roches riches en fer. Ce projet est réalisé avec la collaboration de *Cliffs Natural Resources* (CNR) et le site minier du lac Bloom. Les résidus utilisés dans cette étude proviennent de la mine du lac Bloom et les roches proviennent des carrières de Sept-Îles.

Sur le site minier du lac Bloom, le fer est concentré avant d'être acheminé par train aux installations de CNR à Pointe Noire, Sept-Îles où sont produites les boulettes de fer. Lors de la production de ces boulettes de fer, l'usine émet, entre autres, dans l'atmosphère du CO₂ et du SO₂. L'effet de la variation de la quantité de SO₂ dans le gaz pour la carbonatation sera aussi étudié dans la partie 2 de ce mémoire.

La composition du gaz utilisé en laboratoire reflètera celle émise par une usine de bouletage de fer. Il sera donc nécessaire de répondre à la question de la séquestration du CO₂ avec des résidus riches en fer plutôt qu'en magnésium, tout en utilisant des valeurs similaires de gaz qu'une usine de bouletage de fer peut émettre.

En bref, les objectifs de cette recherche sont :

- Caractériser et déterminer la réactivité des résidus miniers de CNR, avec l'hématite comme minéral réactif.
- Caractériser et déterminer la réactivité des roches mafiques des carrières de Sept-Îles avec la fayalite comme minéral réactif.
- Tester les résidus miniers et les roches de Sept-Îles dans des conditions de réactions propres à une usine de bouletage

1.3 Problématique et originalité

La majorité des études sur la carbonatation minérale utilisent des minéraux magnésiens silicatés (forstérite et serpentine). Lorsqu'il est question de précipitation de carbonate de fer (sidérite), les études ont utilisé la forme quasiment pure d'un minéral (hématite, goéthite et magnétite) contrairement à des résidus miniers comportant différents types de minéraux. Dans la majorité de ces études, les expériences ont été réalisées à haute pression et haute température avec un gaz pur en CO₂ ou par simulations informatiques. Au final, ces études semblent démontrer que le temps nécessaire à la précipitation de carbonate de fer est très long.

Donc, la problématique de ce projet est :

- De séquestrer du CO₂ provenant d'un gaz qui contient un faible pourcentage de CO₂ et de SO₂, par carbonatation minérale de matériaux riche en fer, avec une faible pression et température, tout en ayant une proportion de CO₂ séquestré non négligeable dans un temps raisonnable.

L'originalité de ce mémoire est :

- De ne pas utiliser un gaz avec une composition pure à 100% de CO₂.
- D'utiliser des matériaux qui sont constitués de plusieurs phases minéralogiques.
- De tenter la carbonatation minérale avec des matériaux riches en fer plutôt qu'en magnésium.
- D'effectuer les essais en laboratoire en continu plutôt qu'en *batch*.
- De garder une faible pression et température dans le réacteur.
- De réduire le temps de réaction.

CHAPITRE II – REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Généralité sur le dioxyde de carbone (CO₂)

Le CO₂ fait naturellement parti de la composition chimique de l'atmosphère. Ce gaz a été pour la première fois identifié par Joseph Black (1728-1799) durant ces études à l'université de Edinburg (Luigi, 2007a). Depuis les derniers millions d'années, la concentration en CO₂ dans l'atmosphère a varié de manière périodique régulière (Trabalka, 1985). Les périodes avec les plus basses concentrations (~200 ppm) correspondent aux périodes glacières et celles avec les plus grandes concentrations (~300 ppm) correspondent aux périodes interglaciaires (Luigi, 2007a, Trabalka, 1985) (Figure 1).

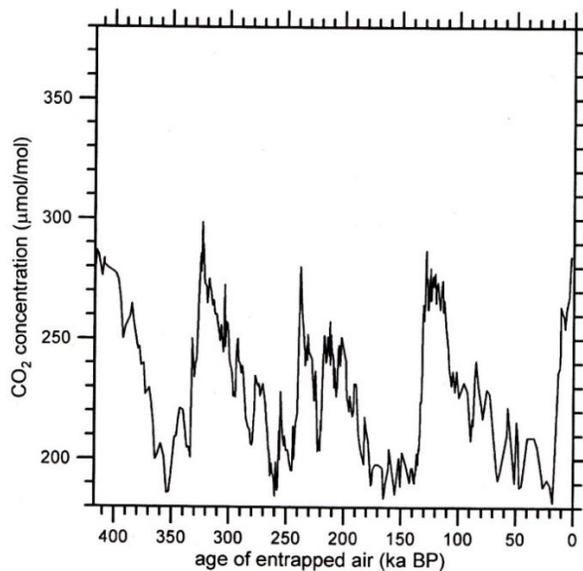


Figure 1 Concentration de CO₂ dans les bulles d'air des carottes de glace du lac Vostok en Antarctique par millier d'année (ka) avec le temps avant présent (BP) (Luigi, 2007a)

Selon la loi de Henry, la solubilité du CO₂ dans l'eau dépend de la température et de la pression partielle. Cette loi est définie telle que : à température constante et à saturation, la quantité de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide (Mansour *et al.*, 2012). Cette pression partielle d'un gaz (p_i) est égale au produit de la constante de Henry (H) par la concentration du gaz (C_i) en solution (Équation 1).

Équation 1 **Loi de Henry**

$$p_i = H \times C_i$$

Dépendamment de la pression et de la température auxquelles le CO₂ est soumis, il sera sous une forme différente (Figure 2). À température et à pression ambiantes, le CO₂ sera sous sa forme gazeuse. À forte pression et température, ce gaz sera sous sa forme supercritique. Le point triple se situe à 5.18 bar et 216.8 K. À ce point, les trois formes (solide, liquide et gazeuse) sont présentes. Sous ce point, le CO₂ peut seulement apparaître sous sa forme solide ou gazeuse. Le point critique se situe à 73.865 bar et 304.2 K (Atkins *et al.*, 2004).

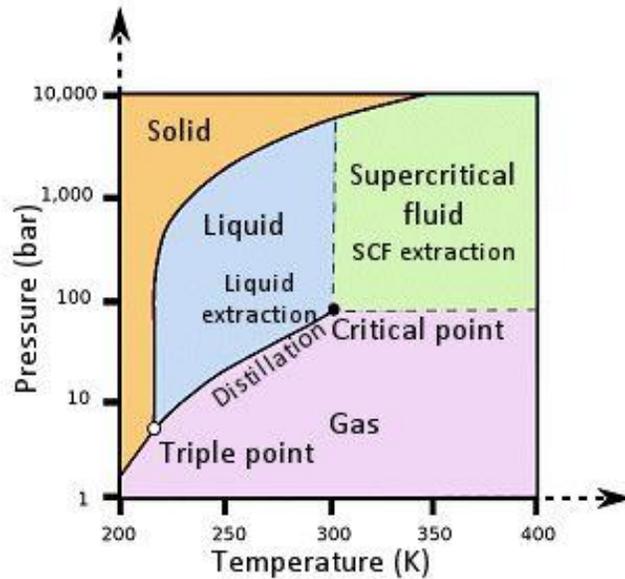


Figure 2 Diagramme de phase du dioxyde de carbone ; Pression en bar en fonction de la température en degré Kelvin (K) (ChemViews, 2013)

2.1.1 Gaz à effets de serre au niveau mondial

Certains GES sont naturellement présents dans l'atmosphère. Ces gaz permettent de retenir une partie de la chaleur sur Terre que cette dernière émet sous forme de rayonnement infrarouge (MDDELCC, 2014a). Ce processus naturel est appelé l'effet de serre.

Par contre, depuis l'ère industrielle, les GES de source anthropique jouent un rôle non négligeable sur le réchauffement de la planète. Cette affirmation est acceptée par plus de 97% de la communauté scientifique climatique (NASA, 2014). En emprisonnant la chaleur, il y a plus de vapeur d'eau dans l'atmosphère et plus il fait chaud. En se réchauffant, les calottes glaciaires fondent et comme il y a moins d'albédo il fait encore plus chaud. C'est ce que l'on appelle une boucle de rétroaction positive. Il est possible d'observer l'effet anthropique sur la température à la Figure 3 (Stocker *et al.*, 2013).

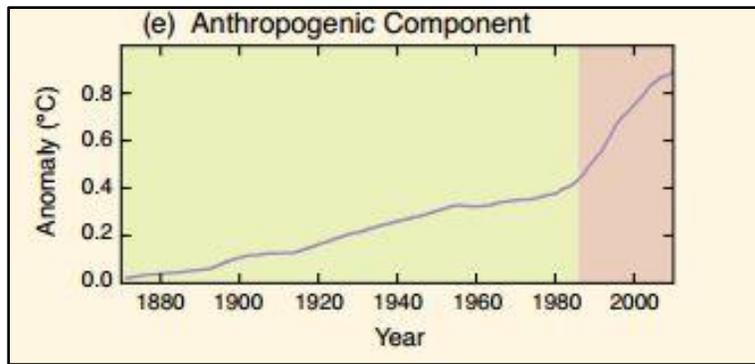


Figure 3 Anomalie de température en degré Celsius par année causée par l'effet anthropique (Stocker *et al.*, 2013)

Une anomalie de température est définie comme étant un écart entre une valeur de référence ou une moyenne à long terme (NOAA, 2015). La concentration de CO₂ dans l'atmosphère est plus élevée de 30% comparativement au début de la révolution industrielle (Luigi, 2007a). Dans la littérature, il est fréquent d'observer le terme équivalent en CO₂ (éq. CO₂). Ce terme est utilisé car ce ne sont pas tous les GES qui ont le même potentiel de réchauffement. En effet, chaque GES possède un potentiel de réchauffement planétaire (PRP) qui lui est propre (CCNUCC, 2014). Le dioxyde de carbone est utilisé comme mesure de référence pour comparer la capacité des autres GES à piéger la chaleur dans l'atmosphère sur une période de cent ans. Les valeurs de différents PRP sont présentées au tableau 1.

Tableau 1 Valeurs du potentiel de réchauffement planétaire pour certains gaz à effet de serre

Gaz à effet de serre	Potentiel de réchauffement planétaire (PRP) ¹
Dioxyde de carbone (CO ₂)	1
Méthane (CH ₄)	25
Oxyde nitreux (N ₂ O)	298
Hydrofluocarbons (HFCs)	12 - 14 800
Perfluocarbons (PFCs)	390 - >17 340
Hexafluorure de soufre (SF ₆)	22 800
Trifluorure de nitrogène (NF ₃)	17 200
Éthers fluorés (HFEs)	11 – 14 900
Perfluoropolyéthers (PFPMIE)	10 300
Trifluorureméthyle de soufre pentafluorure (SF ₅ CF ₃)	17 700

¹ Valeurs fournies par la Convention-Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (2014).

Depuis l'année 1750, la concentration de CO₂ dans l'atmosphère a augmenté de 40% passant de 278 ppm à 397 ppm en 2011 (MDDELCC, 2014a). À Hawaï, sur l'île de Big Island, au sommet du Mauna Loa, la concentration de CO₂ dans l'atmosphère est prise de manière continue depuis 1958. Le 18 février 2016, la concentration de CO₂ s'élevait à 402,52 ppm (CO2 Now, 2016). Finalement, les émissions de gaz à effet de serre, au niveau national, ont augmenté de 18% par rapport à celles de 1990, passant de 591 Mt eq.CO₂ à 699 Mt eq.CO₂ en 2012 (Environnement.Canada, 2013b).

2.1.2 GES au Canada

En ce qui concerne le Canada, en 2012 le CO₂ représentait 79% des émissions totales des GES émis par le pays (Environnement Canada, 2013b) (Figure 4).

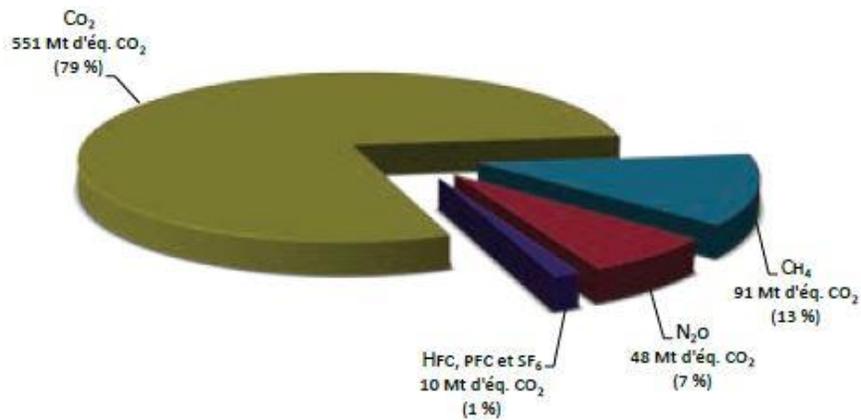


Figure 4 Type de gaz à effet de serre émis par le Canada en 2012 (Environnement Canada, 2013b)

C'est au niveau de la production d'énergie que la proportion des GES est la plus élevée (44%) comparativement aux autres secteurs. Les procédés industriels comptent pour 8% des GES émis au Canada. La cible de Copenhague, pour le gouvernement Canadien, est de réduire d'au moins 17% le niveau d'émission par rapport à l'année 2005 d'ici 2020 (Environnement Canada, 2013b). De cette manière, le Canada sera responsable d'environ 1,6% des émissions de GES au niveau planétaire soit une diminution de 0,4% par rapport à 2010 (Environnement Canada, 2013a).

2.1.3 GES au Québec

Au niveau provincial, le Québec se classe au troisième rang des provinces pour les émissions totales de GES, derrière l'Ontario et l'Alberta (Environnement Canada, 2013b) (Figure 5).

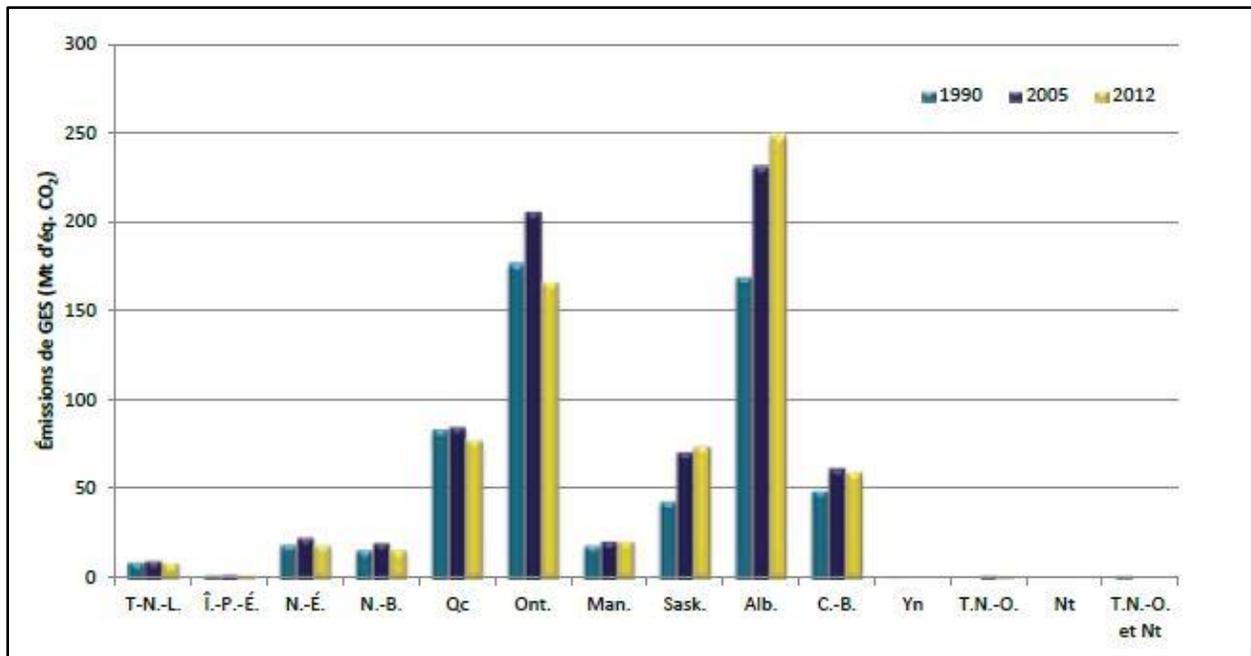


Figure 5 Émission de gaz à effet de serre (Mt d'éq. CO₂) par province en 1990, 2005 et 2012 (Environnement Canada, 2013b)

Par contre, c'est au Québec que le plus faible taux de CO₂ par habitant a été enregistré en 2011, soit 10,1 Mt éq. CO₂ par habitant (MDDELCC, 2014a). La province a réduit ses émissions de GES de 4,2% par rapport à 1990, passant de 84,54 Mt eq. CO₂ à 80,96 Mt éq. CO₂ en 2011 (MDDELCC, 2014a). C'est au niveau des transports (44,3%) que la plus grande proportion de GES est émis (MDDELCC, 2014a) (Figure 6). Le CO₂ est le gaz à effet de serre le plus émis par le Québec comparativement à tous les autres GES pour un total de 80,2% en 2011 (MDDELCC, 2014a) (Figure 7).

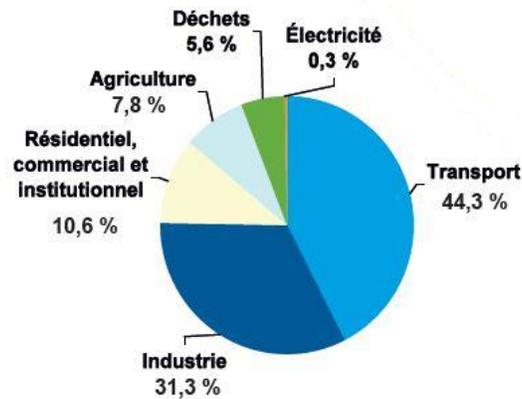


Figure 6 Répartition des émissions de GES au Québec par secteur d'activité, en 2011 (MDDELCC, 2014a)

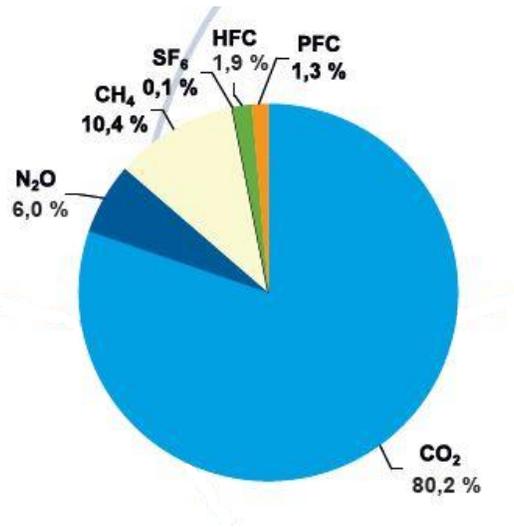


Figure 7 Répartition des émissions de GES au Québec selon le type de gaz, en 2011 (MDDELCC, 2014a)

Le niveau d'émission de GES du secteur des procédés industriels a augmenté de 14,5% entre 2010 et 2011 pour atteindre 11,8 Mt éq. CO₂ (MDDELCC, 2014a). La production de métaux ferreux a émis 1,8 Mt éq. CO₂ soit 15,8% des émissions provenant des procédés industriels en 2011. Les fonderies de fonte et d'acier, les industries sidérurgiques et de bouletage ont plus que doublé le taux d'émission de GES depuis 1990. Une partie de cette forte augmentation est due à

une reclassification des émissions déclarées par les industries de sidérurgie (MDDELCC, 2014a). Auparavant, une partie des émissions étaient classées dans la catégorie de combustion alors que maintenant, elles sont attribuables aux procédés.

2.2 Différentes méthodes pour la séquestration du CO₂

2.2.1 Séquestration géologique

Cette méthode de séquestration est déjà employée à grande échelle dans plusieurs pays du monde. Plusieurs de ces projets, injectent du CO₂ dans des puits de pétrole et de gaz dans l'objectif de maintenir la pression d'extraction des puits (EOR Enhanced Oil Recovery). Le projet SACROC au Texas a utilisé ce procédé durant 35 ans (Han *et al.*, 2010). Durant ces années environ 93 Mt de CO₂ ont été injectées, alors que 38 Mt de CO₂ ont été relâchées (Han *et al.*, 2010). Pour ce type de séquestration il est nécessaire d'injecter du CO₂ pur dans un état supercritique (scCO₂) (Han *et al.*, 2010). Le CO₂ peut être injecté dans les mêmes types de pièges géologiques où s'accumulent des hydrocarbures (Figure 8) (Pham, 2013). Sur cette figure il est possible d'observer 6 types de pièges structuraux : (A) pli, (B) faille, (C) diapir, (D) combinaison de pli et de faille, (E) sous-discordance et (F) sub-discordance. Les pièges géologiques peuvent aussi être de type stratigraphique (G) et (H). Les zones bleues sont l'accumulation d'hydrocarbures. Néanmoins, cela nécessite l'enterrement d'une section imperméable plus jeune pour créer le toit scellé nécessaire (Pham, 2013).

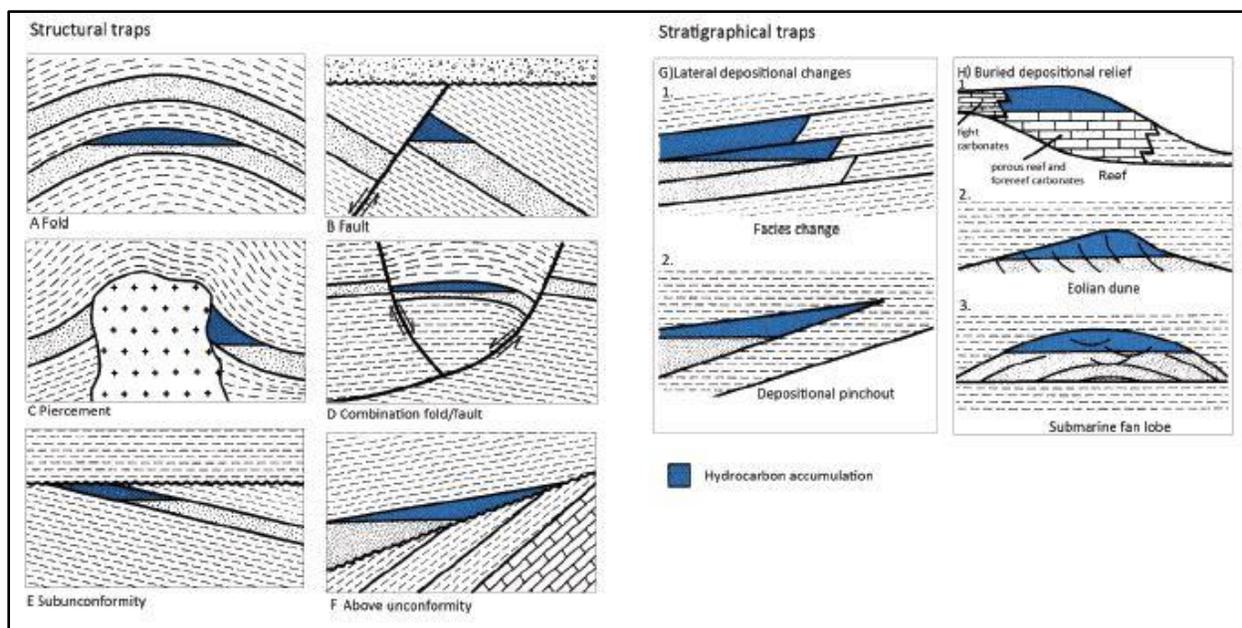


Figure 8 Les types de pièges structuraux et stratigraphiques où s'accumulent des hydrocarbures (Pham, 2013)

Dans le sud du Québec, c'est dans les Basses-Terres du St-Laurent où le potentiel de stockage de CO_2 est le plus prometteur (Bédard *et al.*, 2011, Bédard *et al.*, 2012). L'encadrement juridique de la séquestration du CO_2 au Québec n'est pas très développé et il est possible que l'Alberta serve d'exemple sur ce point, pour le Québec (Moutenet *et al.*, 2011).

D'autre part, le Canada a été le premier pays à démarrer un projet commercial d'injection de CO_2 et de H_2S dans un aquifère salin au début des années 90 (Bachu *et al.*, 2004). Les expériences de séquestration du CO_2 dans un aquifère salin suggèrent qu'un $\text{pH} > 9$ joue un rôle clé pour la formation de carbonates (Soong *et al.*, 2004). Toujours selon la même étude, les effets de la température et de la pression du CO_2 ont moins d'impact sur la formation de carbonates.

Il est aussi possible de séquestrer le CO_2 dans les plateaux de basalte continental. Le basalte est une roche volcanique mafique composée majoritairement de feldspath plagioclase et de

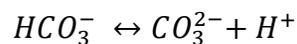
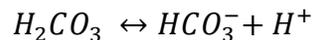
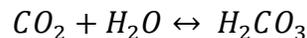
pyroxène. Elle est l'une des roches volcaniques les plus répandue sur Terre. Les plateaux de basalte continental sont très réactifs au dioxyde de carbone grâce à l'abondance d'ions divalents métallique tel que le magnésium (Luigi, 2007b, Van Pham *et al.*, 2012).

Un fait important à considérer est que l'injection de CO₂ dans des réservoirs souterrains n'est pas à l'abri des accidents géologiques. C'est-à-dire qu'il existe un risque naturel que le dioxyde de carbone puisse être relâché dans le futur. Le lac Nyos est un malheureux exemple de risque d'accident géologique libérant une grande quantité de CO₂. Le lac Nyos est un cratère volcanique, communément appelé un maar, situé au Cameroun. En août 1986 une série d'éboulement de roche est venue s'abattre dans ce maar (Kling *et al.*, 1987). Ce qui eut comme effet que le CO₂ contenu sous le lac, produit par l'origine volcanique, s'est dispersé dans l'air. Environ 1.2 km³ de CO₂ s'est échappé, ce qui a causé le décès de 1700 individus (Kling *et al.*, 1987).

2.2.2 Séquestration dans les océans

Les océans offrent un immense potentiel de stockage et ceux-ci séquestrent déjà naturellement le CO₂. Étant donné que les océans doivent absorber une plus grande quantité de CO₂, ces derniers s'acidifient. Lorsque le CO₂ entre en contact avec l'eau, il se forme de l'acide carbonique ce qui a pour effet de relâcher des ions d'hydrogène (H⁺) et de diminuer le pH de l'eau (Équation 2).

Équation 2 Réactions du dioxyde de carbone en contact avec de l'eau



Les changements chimiques que les océans subissent ont un impact sur les écosystèmes marins (Cao *et al.*, 2008). Ce type de séquestration nécessite l'injection du CO₂ à de grandes profondeurs. Pour séquestrer le CO₂ dans les océans il est nécessaire d'étudier le comportement physique et chimique ainsi que les impacts potentiels sur les écosystèmes (Houghton *et al.*, 2001). Cette technique semble peu prometteuse au niveau des frais de fonctionnement ainsi qu'aux impacts futurs sur les écosystèmes marins.

2.2.3 Séquestration par procédé biologique

Le processus de séquestration dans les écosystèmes terrestres est déjà présent sur Terre, est possible grâce à la photosynthèse et possède un taux naturel de séquestration de 2 GtC/an (Houghton *et al.*, 2001). Pour augmenter ce taux d'absorption naturel, des études devront être menées pour augmenter la compréhension du processus de photosynthèse ainsi que la décomposition de la biomasse (Houghton *et al.*, 2001). Plusieurs incertitudes persistent pour savoir quelle est la meilleure manière de procéder au niveau des types d'arbres à planter et les effets sur la biodiversité. Au Canada, le projet « Carbone boréal » a été instauré pour réduire l'incertitude et asseoir les affirmations d'absorption du carbone sur des fondements scientifiques solides (Villeneuve, 2009).

Au niveau marin, les microorganismes sont de plus en plus sollicités pour capter le CO₂ (Riebesell *et al.*, 2007). Pour ce type de procédé, des recherches devront se concentrer sur la manière d'améliorer les fonctions métaboliques de certaines plantes, de certains animaux et certains microorganismes (Houghton *et al.*, 2001). Par contre, certaines souches de micro-algues peuvent être jusqu'à vingt fois plus efficaces que les plantes terrestres pour séquestrer le CO₂ (Velea *et al.*, 2009). Cette étude a comme objectif d'augmenter la photosynthèse de 34 souches

de micro-algues pour une meilleure captation du CO₂. Au final, les chercheurs espèrent obtenir du biodiesel et des huiles horticoles (Velea *et al.*, 2009).

2.2.4 Séquestration par carbonatation minérale

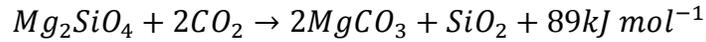
Cette technique a pour la première fois été mentionnée dans la revue *Nature* en 1990 par le Suisse Seifritz (Seifritz, 1990). Elle consiste à fixer le CO₂ sous forme de minéral stable comme la calcite (CaCO₃), la dolomie (CaMg(CO₃)₂), la magnésite (MgCO₃) et la sidérite (FeCO₃) (Olajire, 2013). C'est une réaction naturelle qui se produit normalement sur des temps géologiques. Il est estimé que l'atmosphère contient 800 Gt de carbone comparativement à environ 39 000 000 Gt de carbone dans les roches carbonatées comme les marbres, les calcaires et les craies (Oelkers *et al.*, 2008, Olajire, 2013). Quand le CO₂ réagit avec un oxyde de métal divalent (MO) comme le magnésium, le calcium ou le fer, le carbonate correspondant (MC) est formé et de la chaleur est dégagée. (Mazzotti *et al.*, 2005). Les données de quantité de chaleur produite à 298 K pour quelques oxydes et silicates sont présentées dans les équations suivantes.

Équation 3 Carbonatation minérale



La quantité de chaleur produite par cette réaction exothermique dépend du métal et dans quel type de matrice se trouve l'oxyde métallique (Mazzotti *et al.*, 2005). Il est possible d'observer la quantité de chaleur produite par la réaction pour quelques silicates à une température de 298.15 K (25°C) et 1 bar dans les équations 4, 5 et 6 (Mazzotti *et al.*, 2005, Olajire, 2013, Robie *et al.*, 1978).

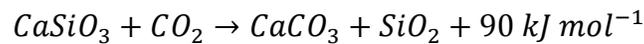
Équation 4 Réaction thermodynamique Olivine (forstérite)



Équation 5 Réaction thermodynamique Serpentine



Équation 6 Réaction thermodynamique Wollastonite



La carbonatation minérale peut être réalisée in-situ et ex-situ. La carbonatation minérale in-situ peut s'exécuter, par exemple avec l'injection de flux de CO₂ directement dans des résidus miniers. Le traitement ex-situ peut être divisé selon deux méthodes ; (1) la carbonatation directe et (2) la carbonatation indirecte (Figure 9). La carbonatation directe se produit par un processus en une étape (Pan *et al.*, 2012). L'indirecte nécessite l'extraction du métal alcalino-terreux de la matrice du minéral pour ensuite être carbonaté (Pan *et al.*, 2012).

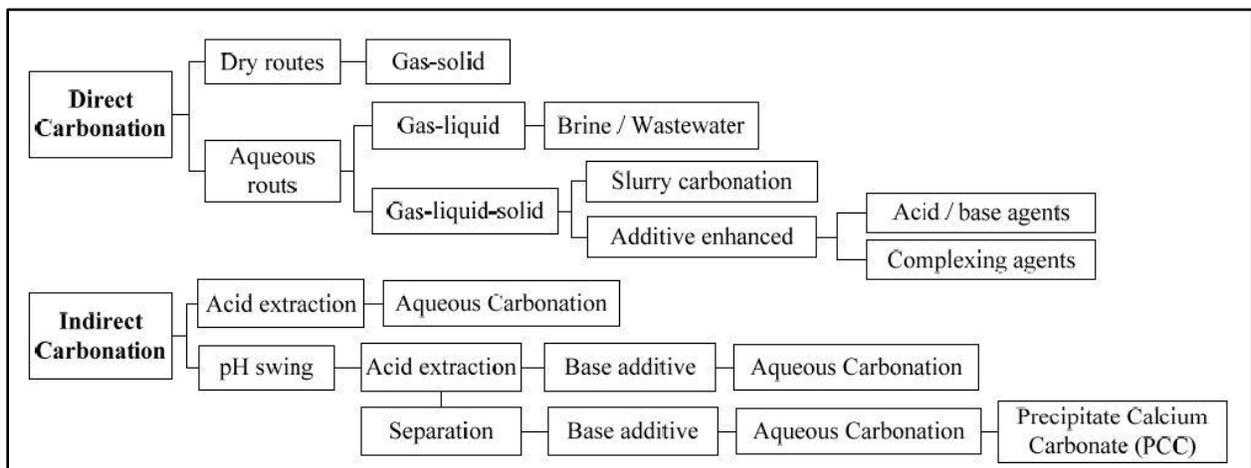


Figure 9 Chemin de la carbonatation directe et indirecte d'après (Pan *et al.*, 2012)

2.2.4.1 Carbonatation directe gaz-solide

Cette méthode consiste à faire réagir le CO₂ avec un réactif solide à une température et une pression spécifique (Johan *et al.*, 2008). Bien que cette forme de carbonatation reste l'approche la plus simple, la littérature indique que ce type d'approche n'a pas le potentiel de devenir un procédé viable au niveau industriel (Huijgen *et al.*, 2005, Johan *et al.*, 2008, Larachi *et al.*, 2010). Le temps de réaction pour ce type de carbonatation est très long. Néanmoins, une étude de 2013 a pu réduire à moins d'une heure le temps de conversion de la serpentinite avec une efficacité de 78%. (Zevenhoven *et al.*, 2013). Au demeurant, les chercheurs ont produit du Mg(OH)₂ pour pouvoir permettre la carbonatation entre la brucite et le CO₂. Par contre, pour ce procédé, la température était relativement élevée (~500°C) et la pression était de 20 bar. L'atteinte de cette température et de cette pression font augmenter les coûts du procédé.

2.2.4.2 Carbonatation directe en phase aqueuse

Une étude menée en 2001 a permis de développer un procédé de carbonatation directe en phase aqueuse grâce à des minéraux silicatés magnésiens (olivine et serpentine) (O'Connor *et al.*, 2001). La vitesse de réaction de carbonatation a pu être augmentée par l'utilisation de CO₂ pur sous forme supercritique avec une pCO_2 de 115 – 190 atm, une température de 155 -185°C et une solution aqueuse composée de bicarbonate de sodium et de chlorure de sodium (O'Connor *et al.*, 2001). Sous ces conditions plus de 78% du minéral silicaté a été transformé en carbonate en l'espace de 30 minutes (O'Connor *et al.*, 2001). Bien qu'un grand pourcentage de CO₂ ait pu être séquestré, les conditions sous lesquelles le processus se déroule ne sont pas économiquement viables pour le moment. En effet, l'injection, dans un réacteur, de CO₂ pur en phase supercritique à haute pression et haute température demande énormément d'énergie. Cette demande d'énergie produit *ipso facto* des gaz à effet de serre et amplifie les coûts de production.

L'utilisation de la serpentine est aussi discutable. Malgré le fait que ce minéral soit plus répandu que l'olivine, la serpentine nécessite un traitement thermique pour que la réaction de carbonatation puisse se produire de manière convenable (Gerdemann, 2003). La serpentine est le minéral d'altération de l'olivine. Il est possible de retrouver de l'olivine dans les roches ultramafiques (dunite, péridotite, kimberlite, harzburgite, ect) et mafiques (basalte, gabbro, norite anothosite, troctolite). Lors d'un métamorphisme, l'olivine s'altère en serpentine. La serpentine garde les mêmes éléments chimiques que son protolithe, mais elle contient des molécules d'hydroxyde (OH). Le traitement thermique consiste à deshydroxyler la serpentine. Ce traitement thermique nécessite environ 240 kilowatts par tonne pour atteindre une conversion de carbonatation de 50 % en une heure (Gerdemann, 2003).

D'autre part, la vitesse de réaction de carbonatation peut être augmentée grâce à la diminution de la taille des particules (Gerdemann, 2003). De cette manière, la surface spécifique du matériel est augmentée et la disponibilité des ions divalents est augmentée.

Une nouvelle étude menée à l'Institut National de la Recherche Scientifique a permis de breveter un procédé utilisant la carbonatation minérale (Mercier *et al.*, 2013). La carbonatation peut être réalisée à une température d'environ 10°C et 40°C à une pression d'environ 1 à 20 bar (Mercier *et al.*, 2013). Pour réaliser la carbonatation, un gaz contenant 18,2% de CO₂ est mis en contact avec une pulpe aqueuse contenant de la serpentine. Cette étude avait d'abord comme objectif de vérifier la réactivité des résidus miniers riches en magnésium du sud du Québec avec un gaz dont la composition était proche de celle émise par une cimenterie (Pasquier *et al.*, 2014b). De plus, cette recherche avait pour but d'optimiser les paramètres de carbonatation minérale tout en offrant un procédé économiquement viable au niveau industriel. Finalement, elle avait aussi comme cible de favoriser la précipitation des carbonates de magnésium purs pour pouvoir vendre

ce produit et ainsi réduire les coûts d'exploitation de ce procédé (Pasquier *et al.*, 2014a). Le carbonate de magnésium obtenu peut être chauffé à différent palier de températures pour obtenir différents types de magnésie tel que la CCM, HBM, DBM, FM, et EFM et ensuite être utilisés pour différentes industries.

Une autre invention du même type a été déposée en 2012. Par contre, le processus breveté fonctionne avec un gaz à minimum 70% de CO₂ avec une température optimale d'opération de 180°C avec une pression de 100 bar (Innovation Concepts, 2012).

2.2.4.3 Carbonatation indirecte

La carbonatation indirecte nécessite l'extraction du métal alcalino-terreux de la matrice du minéral pour ensuite être carbonaté (Pan *et al.*, 2012). C'est-à-dire qu'un composant réactif, habituellement du magnésium ou du calcium est extrait de la matière première (sous la forme d'oxyde ou d'hydroxyde) par une première étape (Johan *et al.*, 2008, Olajire, 2013, Zevenhoven *et al.*, 2013). Puis par une autre étape, ce composant est mis à réagir avec du CO₂ pour former les carbonates souhaités (Johan *et al.*, 2008) (Olajire, 2013). Le magnésium peut aussi être lixivié en utilisant des acides faibles tels que l'acide oxalique. L'étude de Park *et al.* de 2004, a d'abord utilisé des méthodes physiques pour enlever la couche de SiO₂ sur la surface des particules de serpentine. Les méthodes utilisées ont été ; (1) l'ultrason, (2) l'acoustique et (3) le broyage (Park *et al.*, 2004). Puis, le pH *swing*, durant le processus, a radicalement augmenté le taux de réaction de carbonatation minérale (Park *et al.*, 2004). Cette technique consiste, dans un premier temps, à dissoudre la serpentine broyée dans un solvant acide. Le liquide obtenue après cette étape est récolté et le pH de la solution est augmenté jusqu'à ~8.6 avec du NH₄OH (Park *et al.*, 2004). C'est après cette augmentation de pH que le CO₂ est injecté dans la solution riche en magnésium.

Finalement, lorsque la solution est saturée de CO₂ dissous, le pH de cette solution est augmenté jusqu'à ~9.5.

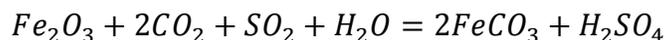
2.3 La sidérite comme résultat de carbonatation minérale

Précédemment, les différents types de carbonates qui peuvent être produit par la carbonatation minérale ont été énumérés. De ces carbonates, c'est la sidérite qui sera d'intérêt pour cette étude. La sidérite (FeCO₃) est un carbonate de fer qui est présent à l'état naturel et qui peut être obtenu via la réaction de carbonatation minérale. Pour obtenir ce carbonate, grâce à la carbonatation minérale, le matériel de départ doit nécessairement être riche en fer, comme la magnétite (Fe₃O₄), l'hématite (Fe₂O₃), la goethite (FeO(OH)) ou la fayalite (Fe₂SiO₄). La relation entre ce carbonate de fer et le fer ferreux (Fe^{II} ou Fe²⁺) peut être exprimée selon l'Équation 7. En ce qui concerne l'hématite, le fer présent dans cet oxyde de fer se présente sous la forme de fer ferrique (Fe^{III} ou Fe³⁺). Pour que la réaction de carbonatation soit réalisable avec de l'hématite il est nécessaire de réduire Fe^{III} en Fe^{II}. Une manière d'effectuer ce changement est d'utiliser du SO₂ (Équation 8) (Maroto-Valer, 2010, Palandri *et al.*, 2005c). De cette manière, le soufre contenu dans le SO₂ pourra donner des électrons, le Fe³⁺ sera donc réduit en Fe²⁺ en présence d'ions S²⁻. Du H₂SO₄ est produit et le pH deviendra donc plus acide ce qui déplace l'équilibre des carbonates vers la forme H₂CO₃ (aq). Ceci limite la formation de FeCO₃, la concentration des ions [CO₃]²⁻ étant alors plus faible. Par contre le pH acide favorisera la solubilisation du fer, mais celui-ci ne sera pas précipité sous forme de carbonate. La réduction du Fe³⁺ en Fe²⁺ peut aussi être formulée selon l'équation 9 (Murphy *et al.*, 2011).

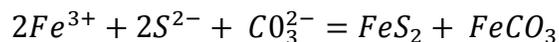
Équation 7 Dissociation du carbonate de fer (Sidérite)



Équation 8 Réaction de l'hématite en présence de dioxyde de carbone, de dioxyde de soufre et d'eau



Équation 9 Réaction du fer ferrique avec du soufre et du carbonate pour former de la pyrite et de la sidérite



Dans les conditions d'une eau naturelle, dépendamment du pH et du potentiel d'oxydoréduction (pe), certaines espèces aqueuses prédominent. La figure 10 démontre cette prédominance pour le système $Fe^{3+}/Fe^{2+} - H_2O - CO_2$.

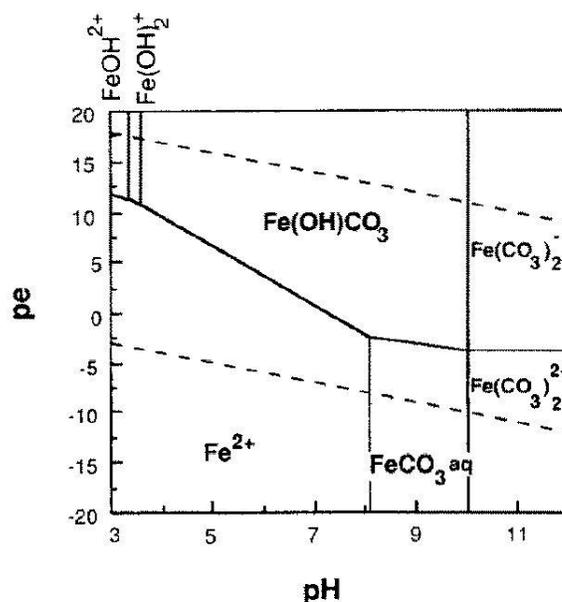


Figure 10 Diagramme de prédominance pour différentes espèces aqueuses dans le système $Fe^{3+}/Fe^{2+} - H_2O - CO_2$ dans des conditions d'eau naturelle (Bruno *et al.*, 1992)

Les études portant sur la carbonatation de l'hématite en sidérite sont directement en lien avec la séquestration géologique. Plusieurs portent sur l'utilisation de bancs les bancs de fer sédimentaire (Palandri *et al.*, 2005a, Palandri *et al.*, 2005b, Palandri *et al.*, 2005c). Des tests ont été effectués en laboratoire grâce à un réacteur hydrothermique bien agité pour mieux

comprendre la cinétique de la réaction de carbonatation de l'hématite en sidérite (Palandri *et al.*, 2005c). Pour l'étude de Palandri *et al.*, une température de 150°C, une pression de 300 bar, 1.0M NaCl et 0.5M NaOH ont été utilisés dans le réacteur. De plus, du SO₂ a été rajouté en quantité suffisante pour réduire une grande partie du fer et l'excès de CO₂. Cette température et cette pression ont été choisies, car c'est typiquement ce qu'on peut retrouver dans les formations sédimentaires pour la séquestration géologique (Palandri *et al.*, 2005c).

Pour expliquer le procédé et le résultat obtenu, les prochaines lignes sont basées sur l'étude de 2005 de Palandri *et al.* Tout d'abord, une cellule ~200 cm³ contenue dans un autoclave sécurisé par un four cyclique rotatif (180°) a été utilisée. Le volume de la saumure était de 150 ml à 25°C (161 ml à 150°C). Puis, le N₂ barbotte dans la saumure pendant 2 h pour enlever le O₂ dissous. L'hématite pure a été broyée à une taille de 75-125 µm et 10 g de cette hématite ont été incorporés avec le fluide dans le réacteur. Celui-ci a été pressurisé jusqu'à 100 bar en ajoutant de l'eau. Par la suite, le CO₂ a été injecté et le tout chauffé jusqu'à 150°C et la pression ajustée à 300 bar. Ensuite, le dioxyde de soufre a été injecté, mais étant donné le petit volume de SO₂ utilisé, la quantité injectée est incertaine. L'expérience s'est conclue après ~1400 h en ajoutant 10 ml de 16.7 M NaOH. Lorsque l'autoclave est assez froid, la cellule a été désassemblée et le solide restant a été filtré avec un papier filtre de 2.5 µm et séché durant une nuit à 80°C. Le pH du fluide a été déterminé immédiatement après l'expérience. Pour cette étude, les chercheurs ont utilisé le logiciel *CHILLER* pour simuler les équilibres thermodynamiques. Les résultats obtenus par la simulation sont présentés à la Figure 10. Sur cette figure, la ligne verticale à 0.4 sur l'axe *Log Grams SO₂ Added* correspond à 2.5 g de SO₂ qui a été utilisé pour l'expérience. La partie supérieure (a) du graphique représente l'assemblage minéral/gaz. La partie inférieure (b) met en évidence la composition du fluide.

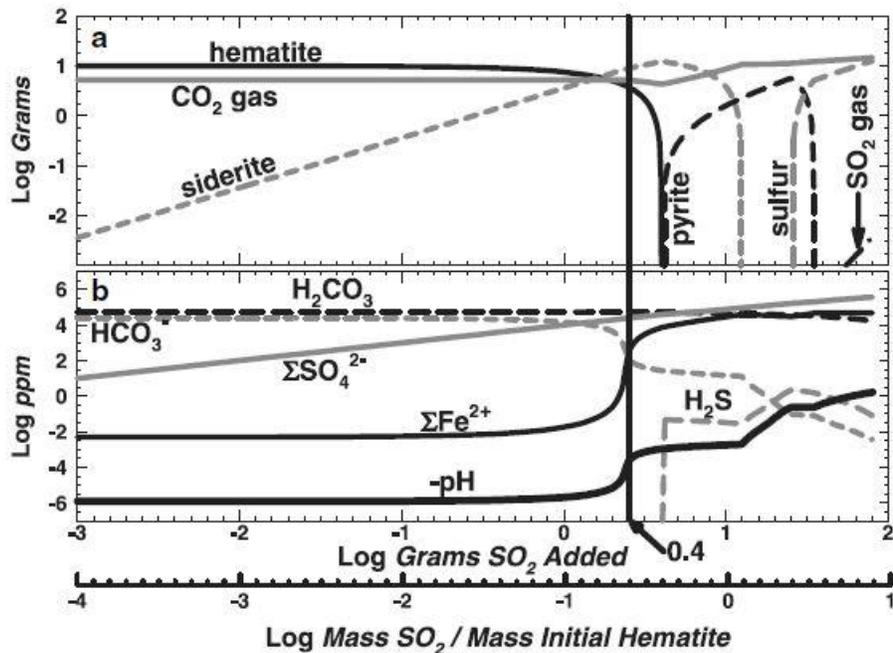


Figure 11 Résultats de la simulation avec un tampon pH à une température de 150°C, pression de 300 bar de CO₂-SO₂, 10 g d'hématite dans 159g de 1.0 m NaCl, 0.5 m NaOH et 14g de CO₂; (a) Minéral / gaz. (b) Composition du fluide. (Palandri *et al.*, 2005c)

La conclusion de cette étude démontre que 2 moles de CO₂ et 1 mole de SO₂ vont réagir avec le Fe^{III} de l'hématite, pour produire le Fe^{II} de la sidérite pour capter de manière efficace le CO₂ (Équation 8). S'il n'y a pas assez de SO₂, l'hématite ne se dissoudra pas au complet et le CO₂ ne sera pas complètement séquestré. S'il y a trop de SO₂, tout le fer peut résider en solution et/ou en solide de sulfure de fer (pyrite) et le CO₂ ne sera pas totalement séquestré. La stabilité de la sidérite est favorisée avec un tampon de pH alcalin, de sorte que la sidérite est stable sur une plus grande gamme de SO₂ ajouté.

Les prédictions obtenues avec le logiciel *CHILLER* ont été confirmées avec les résultats de l'expérience. La sidérite peut être stable sous certaines conditions spécifiques, comme à haute

température. Par contre, même après 2 mois, l'équilibre n'a jamais été atteint, car des formes métastables de pyrite et de soufre étaient présentes à la fin de l'expérience. Selon l'auteur, l'ordre de grandeur pour atteindre l'équilibre avec leurs paramètres de départ est d'une année à dix ans.

Une autre étude menée en 2012 s'apparente à celle de (Palandri, 2005), mais celle de 2012 utilise de la goethite (FeO(OH)). La goethite est plus soluble que l'hématite et réagit plus rapidement dans le mélange gazeux de CO₂-SO₂ (Garcia *et al.*, 2012). La réaction qui produit le carbonate de fer (sidérite) grâce à la goethite peut se traduire par l'équation 10 (Garcia *et al.*, 2012).

Équation 10 Réaction de la goethite en présence de dioxyde de carbone et de dioxyde de soufre



Pour cette étude, deux simulations thermodynamiques ont été calculées avec une température de 150°C et une pression de 300 bar (Garcia *et al.*, 2012). La différence entre les deux simulations était la présence ou non de NaOH. Le NaOH a la capacité de neutraliser les acides étant donné qu'il est alcalin, pour permettre la carbonatation minérale (Garcia *et al.*, 2012). La conclusion de cette étude démontre que la sidérite a précipité de manière plus rapidement présence de NaOH (~576 h) que l'étude de 2005 de Palandri (~611 h). En plus de précipiter plus rapidement avec la goethite qu'avec l'hématite, la proportion de CO₂ sous forme de sidérite est plus élevée (Garcia *et al.*, 2012). Toujours selon cette étude, la précipitation de sidérite va atteindre son poids maximum avec une composition de gaz ayant un ratio CO₂/SO₂ de ~80/20 %m. Au niveau quantitatif, 76 mg de CO₂ seront séquestrés en sidérite par 10 g de goethite. Finalement, même si la sidérite peut précipiter dans les deux cas de simulation, la stabilité du carbonate sera améliorée en présence d'un tampon alcalin tout comme dans l'étude précédente.

Le potentiel de la magnétite (Fe_3O_4), en combinaison avec du CO_2 pour précipiter de la sidérite, a été étudié en 2004 (Penner *et al.*, 2004). Pour mieux représenter les résultats obtenus lors de cette études différentes relations et équation ont été déterminées grâce à l'étude de dix minéraux :

1. Rapport de masse de minerai nécessaire pour carbonater une unité de masse de CO_2 (R_{CO_2}) (Équation 11)

Équation 11 Rapport de masse de minerai nécessaire pour carbonater une unité de masse de CO_2

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{100}{(\Sigma \text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mg}^{2+})\text{MW}_{\text{CO}_2}}$$

Où :

$\Sigma \text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ = La somme des concentrations molaires pour chaque cation

MW_{CO_2} = Poids moléculaire du CO_2

2. Le pourcentage de gain de masse en supposant 100% de conversion stœchiométrique des cations disponibles en carbonate (ϵ_A , %)
3. L'efficacité de la réaction ; le pourcentage de conversion stœchiométrique des cations de Ca^{2+} , Fe^{2+} et Mg^{2+} contenus dans le silicate initialement introduit pour carbonater (R_x , %) (Équation 12)

Équation 12 Efficacité de la réaction de carbonatation

$$R_x = \frac{X_{\text{CO}_2}}{\epsilon_A(1 - X_{\text{CO}_2})}$$

Où :

X_{CO_2} = La concentration de CO₂ dans le solide produit en pourcentage poids

Les valeurs déterminées par cette étude pour la magnétite et la fayalite sont présentées dans le Tableau 2. Les valeurs de Ca%, Fe²⁺ % et Mg% représente le pourcentage poids de ces éléments dans le minéral.

Tableau 2 Valeurs du potentiel de carbonatation et de réaction de la magnétite et de la fayalite

Minéral	Formule	Concentration	Concentration	Concentration	Production	R_{CO_2}	ϵ_A , %	R_x , %
		Ca %	Fe ²⁺ %	Mg %	CO ₂ %			
Magnétite	Fe ₃ O ₄	0.6	21.9	0.3	1.5	5.5	18	0.8
Fayalite	Fe ₂ SiO ₄	0.6	44.3	0.3	19.2	2.8	36	66

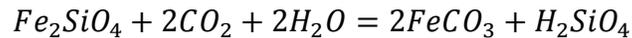
Valeurs fournies par Penner et *al.*, 2004

Ces valeurs sont obtenues pour une réaction de 6 h à une température de 150°C et à une pCO_2 de 150 atm. 80% des particules minéralogiques avaient une taille inférieure à 37 µm. Il y avait 15% de solide, 0.64 M de NaHCO₃ et 1 M de NaCl.

La valeur du pourcentage d'efficacité de la réaction (R_x) de la magnétite est le plus faible comparativement aux 9 autres minéraux présentés à l'annexe 1. C'est-à-dire que selon cette étude, la magnétite est le minéral le moins intéressant entre les 10 pour précipiter des carbonates. La magnétite est aussi le minéral parmi les 10 qui a le plus grand rapport de masse de minéral nécessaire pour carbonater une unité de masse de CO₂ (R_{CO_2}).

Toujours selon la même étude, la fayalite (Fe₂SiO₄) s'avère être un minéral plus réactif que la magnétite pour précipiter de la sidérite (Équation 13).

Équation 13 Réaction de la fayalite avec du dioxyde de carbone et de l'eau



Un fait à noter est qu'il n'est pas nécessaire d'ajouter un gaz acide pour permettre la réaction de carbonatation. En effet, la fayalite est composée de fer ferreux. Donc, il n'est pas nécessaire de réduire du fer ferrique en fer ferreux comme pour l'hématite ou la magnétite. Donc, l'efficacité de la réaction de carbonatation (Équation 12) avec la fayalite est de 66% comparativement à 0.8% pour la magnétite (Penner *et al.*, 2004). Cette différence de pourcentage d'efficacité de réaction est directement en lien avec le pourcentage de Fe^{2+} dont est composé le minéral.

Dernièrement, une étude de 2011 de Murphy *et al.*, expose la possibilité de former de la sidérite grâce à de l'hématite et du $scCO_2$. La réaction expérimentale observée lors de cette étude est décrite selon l'Équation 14. Primo, le fer ferrique va réagir avec le soufre pour produire de la pyrite et du fer ferreux aqueux (a). Secundo, le fer ferreux aqueux va réagir avec le carbonate pour produire de la sidérite (b). Dans cette réaction chaque mole de pyrite produite par le Fe^{3+} et le soufre produira une mole de Fe^{2+} qui réagira avec le carbonate pour former de la sidérite (Murphy *et al.*, 2011).

Équation 14 Suite de réactions à partir du fer ferrique avec du soufre pour produire de la sidérite

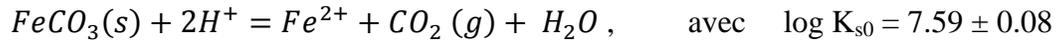


La conclusion de cette étude démontre la possibilité de convertir de l'hématite en sidérite et en pyrite avec la présence de soufre. L'obtention de la sidérite s'est réalisée à une température de 70°C et avec du CO₂ supercritique.

2.3.1 Produit de solubilité de la sidérite

Au début des années 90 une étude de Bruno *et al.*, se penche sur la question de la solubilité du FeCO₃ solide à une température de 25°C et ρCO₂ de 0.01 et 0.05 atm de pression. Dans cette étude, 1 M de NaClO₄ a été utilisé pour les expériences. Premièrement, la constante de solubilité de la sidérite a été décrite (Équation 15).

Équation 15 Constate de solubilité de la sidérite (Bruno *et al.*, 1992)

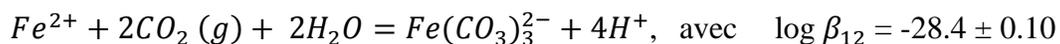
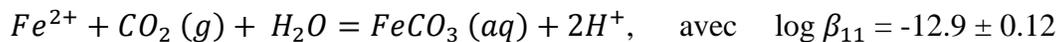


Où

$$K_{s0} = \frac{\rho CO_2 [Fe^{2+}]}{[H^+]^2}$$

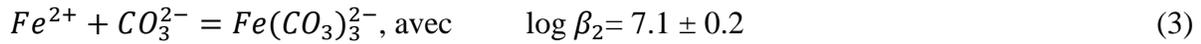
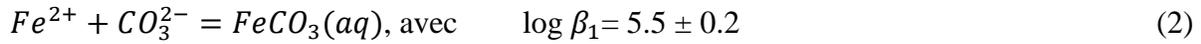
Puis, cette étude présente les constantes de formation pour deux complexes de carbonate (Fe²⁺) (Équation 16)

Équation 16 Constantes de formation pour deux complexes de carbonate (Fe²⁺)



Toujours dans la même étude il est possible de retrouver trois réactions d'équilibre estimées pour une dilution infinie (Équation 17).

Équation 17 Réactions d'équilibre de la sidérite pour une dilution infinie



Les résultats de cette étude démontrent que la solubilité de la sidérite à 25°C avec 1 M de NaClO₄ n'a pas de dépendance avec le pH lorsque celui-ci se trouve entre 7.2 et 7.9 (Bruno *et al.*, 1992). Néanmoins, la pression en CO₂ a une influence sur la dissolution de la sidérite (Figure 12).

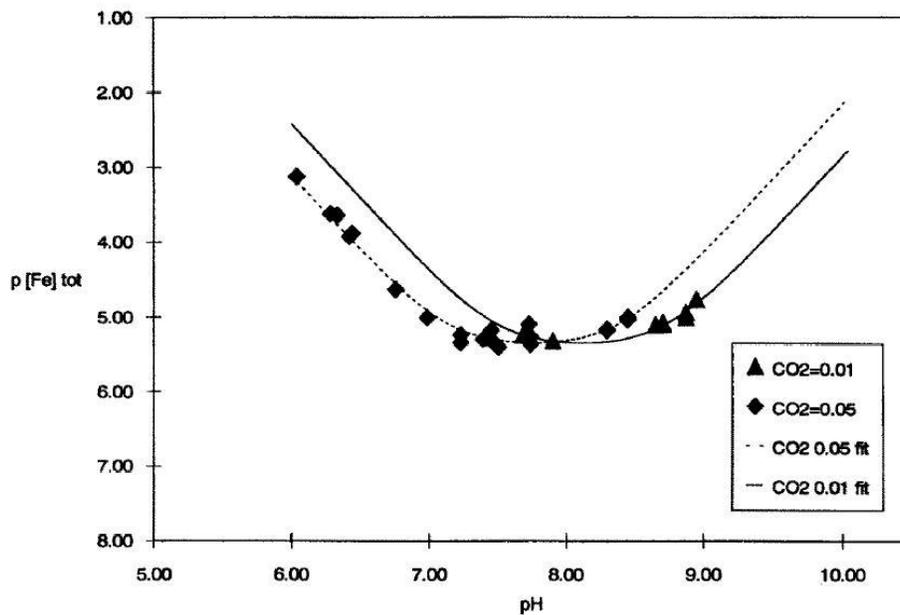


Figure 12 Solubilité de la sidérite à 25°C et 1M NaClO₄ pour des pCO₂ de 0.05 atm et 0.01 atm. Concentration massique de Fer total sur le pH

Cette étude vient aussi appuyer la recherche de plusieurs autres auteurs concernant la tendance d'un métal à former un complexe soluble qui est fortement en lien avec la tendance à former des complexes solide avec le même ligand (Figure 13) (Bruno *et al.*, 1992). Cette figure présente la constante de formation des carbonates solides ($\text{MeCO}_3(s)$) sur la constante de formation des complexes aqueux ($\text{MeCO}_3(aq)$) où Me peut représenter le Mg, Ca, Zn, Fe, Pb et UO_2 . Cette figure prend en considération la constante de solubilité de l'équation 18a et la constante d'équilibre de l'équation 18b.

Équation 18 Constante de solubilité et d'équilibre pour différents éléments pour former un carbonate

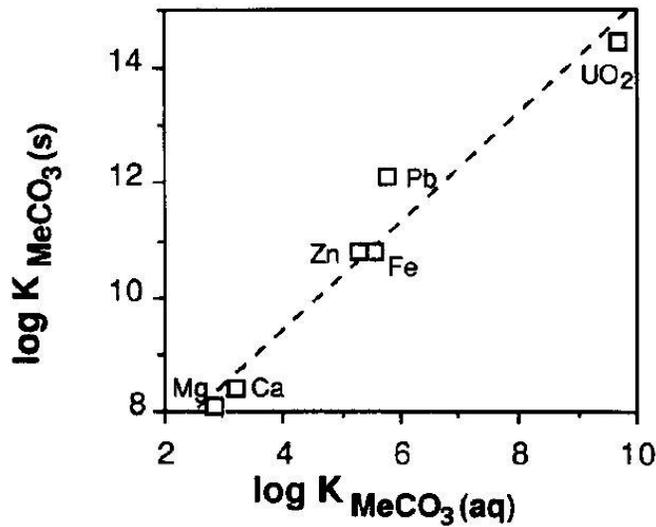


Figure 13 Constante de formation des carbonates en fonction de la constante de formation de complexes pour le Mg, Ca, Zn, Fe, Pb et UO_2 , selon (Bruno *et al.*, 1992)

En résumé, la solubilité de la sidérite selon les conditions de l'étude de Bruno et *al*, 1992 peut être représentée par la Figure 14. Sur cette figure, les lignes pleines correspondent à ρCO_2 de 0.4 atm et les lignes pointillées représentent ρCO_2 de 0.004 atm. Les formes de 1 à 6 dans le diagramme coïncident avec les expériences menées dans l'étude de Bruno et *al*, (1992).

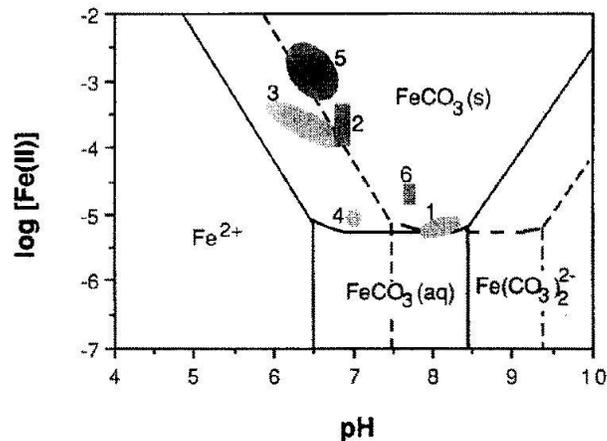


Figure 14 Diagramme de solubilité de la sidérite à 25°C et I=O

Une étude réalisée par Bénézech et *al* (2009), concernant la solubilité de la sidérite en fonction de la température (25-250°C) a été publiée dans la revue *Chemical Geology*. Les expériences ont été menées avec une solution aqueuse de 0.1 mole.kg⁻¹ de NaCl en utilisant une cellule de concentration d'électrode d'hydrogène (Bénézech *et al.*, 2009). Cette étude démontre qu'à une température plus grande ou égale à 100°C, l'équilibre est atteint en moins de 24 h (Bénézech *et al.*, 2009). Pour des températures entre 50°C et 75°C, 3 à 5 jours sont requis pour arriver à l'équilibre (Bénézech *et al.*, 2009). À une température de 25°C, 18 jours sont nécessaires pour parvenir à l'équilibre (Bénézech *et al.*, 2009). Le produit de solubilité de la sidérite obtenu dans cette étude, comparé avec les valeurs d'autres études, est présenté à la Figure 15. Les valeurs de modèle de densité (I et II) ont été obtenues avec la base de données *SUPCRT92*.

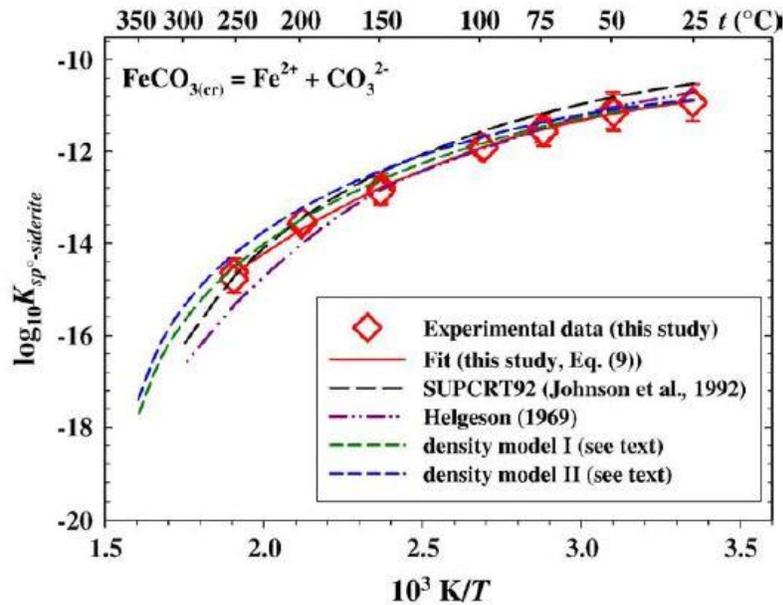


Figure 15 Produit de solubilité de la sidérite (Bénézeth *et al.*, 2009)

Pour pouvoir précipiter de la sidérite il est nécessaire de savoir les conditions de solubilités de cette dernière.

2.4 Aspects économiques

Dans la littérature, c'est avec l'utilisation de minéraux magnésiens silicatés (olivine et serpentine) qu'il est possible de trouver des informations au niveau économique. Sur un aspect économique, aucune information n'a été trouvée en ce qui concerne l'utilisation de minéral ferreux comme matière première de carbonatation. Pour le moment, le coût de la carbonatation minérale *in situ* reste plus élevé que la séquestration géologique dans les bassins sédimentaires (17\$ au lieu de 8\$ par tCO₂) (Sanna *et al.*, 2014). Puis, les coûts de la carbonatation minérale *ex situ* se situent entre 50\$ et 300\$ par tCO₂ séquestré (Sanna *et al.*, 2014). Malgré ce coût relativement élevé le sous-produit de cette carbonatation minérale peut être probablement vendu pour réduire les coûts de production.

Un des aspects économiques importants entourant les projets de carbonatation et de séquestration du CO₂ au sens large, est la taxe carbone (crédit carbone). C'est en avril 2008 que le Québec s'est joint à la *Western Climate Initiative* (WCI) qui regroupe plusieurs états américains et provinces canadiennes (MDDELCC, 2013). Ces derniers souhaitent établir une approche commune pour lutter contre les changements climatiques, notamment par le développement et la mise en œuvre d'un système nord-américain de plafonnements et d'échanges de droits d'émission de GES (SPEDE). Grâce au SPEDE, le gouvernement a fixé depuis 2013 un plafond d'émission de GES pour l'ensemble des émetteurs visés (MDDELCC, 2014b). Au cours des prochaines années, ce plafond s'abaissera pour réduire progressivement les émissions de GES. Pour le moment, seules les industries émettant au moins 250000 t éq.CO₂ sont soumises au système (MDDELCC, 2014b). Toujours selon le gouvernement du Québec, les entreprises qui émettront plus d'émission de GES que le nombre d'unités allouées devront innover dans les technologies propres ou acheter des droits d'émissions. C'est à ce moment que le procédé de carbonatation au niveau industriel pourra devenir plus avantageux pour les entreprises émettrices de CO₂.

Un fait important à noter est que ces dernières pourront quand même acheter des droits d'émissions aux entreprises qui n'auront pas atteint leur quota d'émission de GES. À première vue, cette solution peut sembler bonne, mais elle pourrait avoir des effets pervers sur certaines entreprises qui profiteront des industries émettant moins de GES. D'un autre côté si une compagnie a réussi à réduire de façon significative ses GES en optimisant son procédé de fabrication ou en utilisant une technologie de séquestration de CO₂, celle-ci pourra récupérer une partie de ses investissements. Les unités d'émissions de GES sont vendues à l'enchère à un prix minimum de 10 \$ par unité en 2012 (MDDELCC, 2012). Ce prix minimal sera majoré

annuellement de 5% plus l'inflation (MDDELCC, 2012). Une unité d'émission de GES correspond à 1 t éq.CO₂. À la Figure 16, il est possible d'observer l'objectif que le Canada s'est donné entre 2020 et 2050 ainsi que la tendance d'émission de GES si rien n'est fait (*BAU *Business as usual*, Figure 16). Dû à un changement de gouvernement fédéral au cours des derniers mois, cette figure ne sera probablement plus d'actualité au moment du dépôt de ce mémoire.

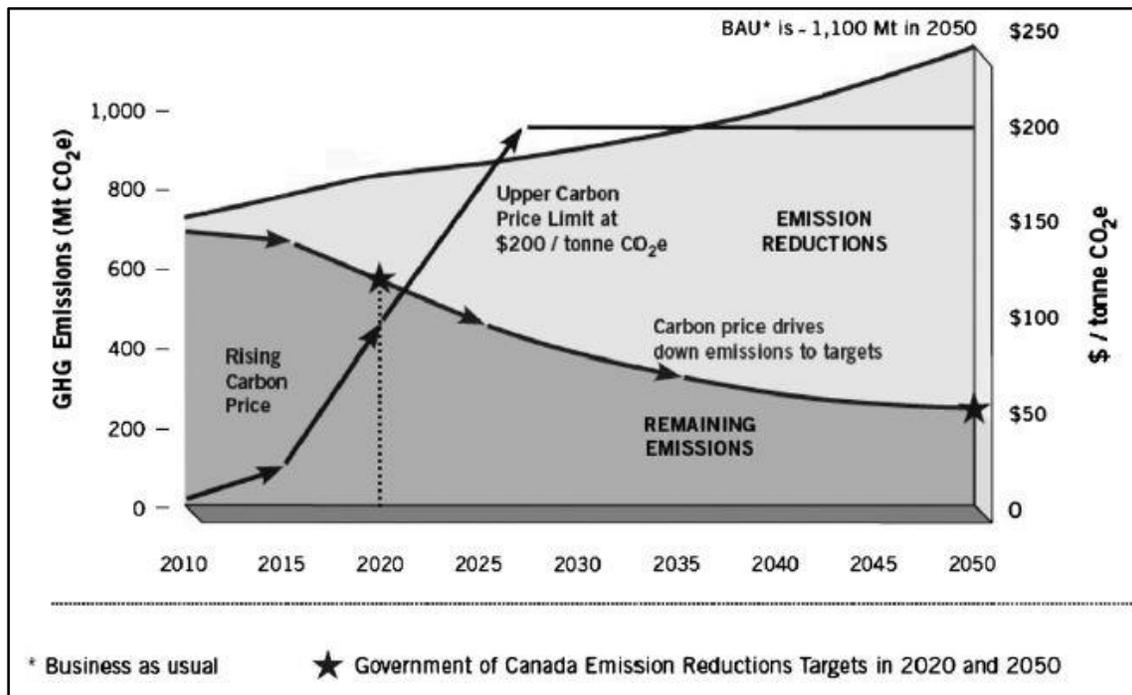


Figure 16 Prévion des prix compensation carbone (Hitch *et al.*, 2012)

D'autre part, les compagnies minières ayant une capacité annuelle de traitement de minerais de plus de 2 000 000 t/an ou de résidus miniers excédant 50 000 t/an doivent suivre la loi sur la qualité de l'environnement (chapitre Q-2) (CanLII, 2014). Selon cette législation, ces compagnies minières, qui ont une attestation d'assainissement, doivent déboursier un montant fixe de 2 851 \$/an. Lorsque ces résidus sont entreposés dans une aire d'accumulation les

compagnies doivent verser un autre montant calculé par le gouvernement selon l'Équation 19 (CanLII, 2014).

Équation 19 **Calcul du montant exigible pour les résidus miniers déposés dans une aire d'accumulation**

$$F_{rm} \times [(Montant\ de\ base) + ((T_{rm} - L) \times t.u)]$$

Où

F = Facteur de pondération (Tableau 3)

Rm = Catégorie de résidus miniers (Tableau 3)

Montant de base = Montant établi conformément au (Tableau 4)

T_{rm} = Tonnage de résidus miniers calculé sur une base sèche

L = Limite inférieure de l'intervalle prévu au tableau 4 déterminé par la quantité déposée annuellement

t.u = Taux unitaire (\$ par mille tonnes métriques) établi au tableau 4

Tableau 3 **Catégories de résidus miniers et facteur de pondération**

Catégories de résidus miniers (rm)	Facteur de pondération (F)
Acidogènes ou cyanurés	4
Inertes	0.5
Radioactifs ou à risque élevé	6
Autres	1

Valeurs fournies par *The Canadian Legal Information Institute* (CanLII, 2014)

Tableau 4 **Montant de base et taux unitaire applicable**

Quantité de résidus miniers déposés annuellement dans une aire d'accumulation (en tonnes métriques) par intervalle	Montant de base (\$)	Taux unitaire (en \$ par mille tonnes métriques) (t.u)
– de 1 million	0	20
≥ à 1 million, mais inférieur à 10 millions	20 000	25
≥ à 10 millions, mais inférieur à 30 millions	245 000	27
> 30 millions	785 000	32

Valeurs fournies par *The Canadian Legal Information Institute* (CanLII, 2014)

Après la troisième année de validité, le montant que doit déboursier la compagnie minière correspond à 100% de la somme la moins élevée entre le montant calculé à l'aide de l'équation 19 ou 1 million de dollars (CanLII, 2014).

Exemple de calcul pour la mine du lac Bloom qui dépose plus de 10 Mt mais moins de 30 Mt de résidus par année, dans le cas où une attestation d'assainissement serait en vigueur :

$$0.5 \times [(245\ 000) + ((10\ 950\ 000 - 10\ 000\ 000) \times 0.027)] = 135\ 325\ \$$$

Donc, pour une année d'opération avec une production d'environ 29 Kt de résidus par jour durant 365 jours par année, cela représente 135 325\$ pour la mine du lac Bloom, si une attestation d'assainissement serait en vigueur.

CHAPITRE III – MATÉRIELS ET MÉTHODES

3.1 Matériels Cliffs Natural Resources

3.1.1 Contexte géologique

Le site minier du lac Bloom de *Cliffs Natural Resources* (CNR) est situé au nord du 52^e parallèle à environ 13 km au nord-ouest de Fermont au Québec sur le feuillet 23B14. La mine est située dans la province géologique du Grenville à la limite de la province du Supérieur dans le Groupe de Gagnon âgé de 1868 ±50 Ma (Moukhsil *et al.*, 2013). Le groupe de Gagnon est considéré comme étant l'équivalent du Groupe Knobe Lake de la Fosse du Labrador (Moukhsil *et al.*, 2013). Ce gisement est une formation de fer oxydé de type lac Supérieur (Jébrak *et al.*, 2008) (SIGEOM, 2011) (Figure 17).

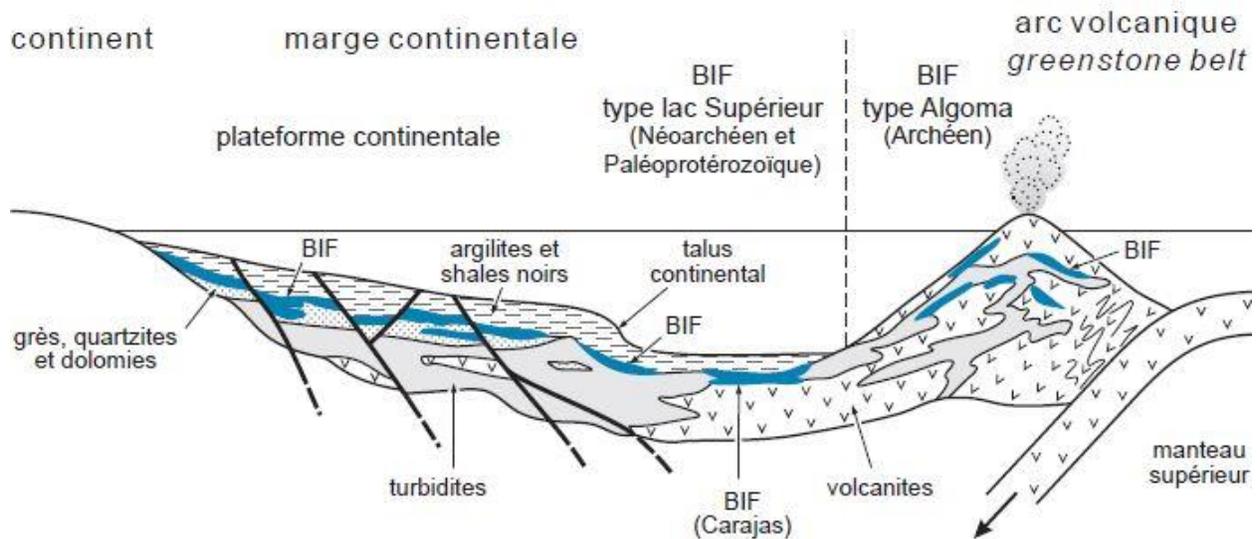
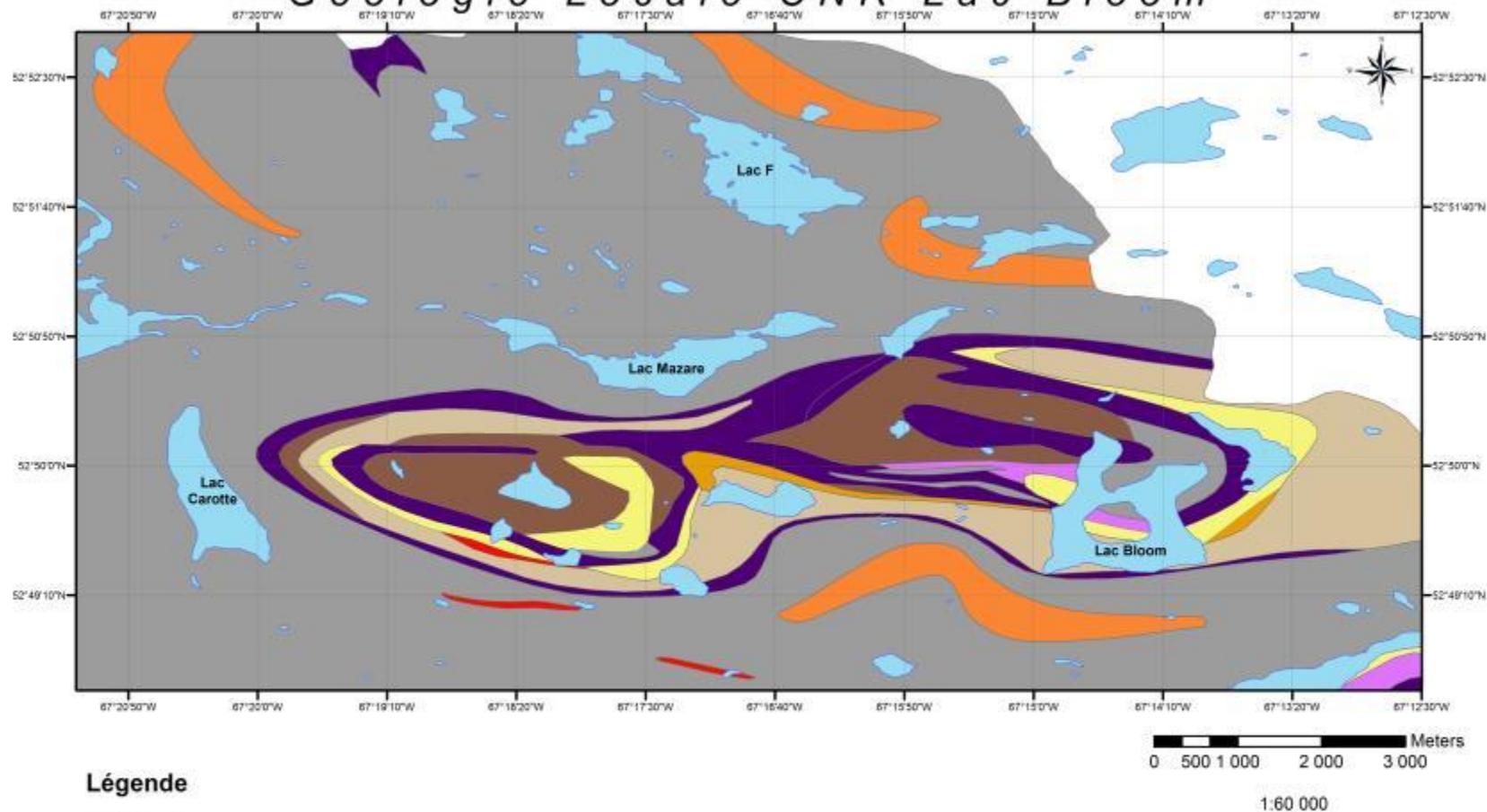


Figure 17 Cadre géodynamique de genèse des différents types de formations de fer rubanées – BIF (d'après Gross, 1996)

Les formations de fer de type lac Supérieur représentent 90% des réserves et de la production de fer dans le monde (Jébrak *et al.*, 2008). Les réserves probables du gisement du lac Bloom sont estimées à 1051 Mt à 28.6% de Fer (comm. écrite Luc Corrivaux, P.Geo., 2014). Sur le site du lac Bloom, la minéralisation est constituée d'une formation de fer à hématite-quartz et magnétite-quartz (SIGEOM, 2011). Les unités géologiques principales de la mine sont de la base au sommet : du gneiss, du quartzite, du quartzite – magnétite (Formation de fer à faible teneur), du micaschiste, la formation de fer (riche en magnétite) et de l'amphibolite (Carte 1). Cette carte a été réalisée au cours de l'été 2014 avec le logiciel *ArcGIS* et avec les informations obtenues par le chef géologue de la mine ainsi que le gouvernement du Québec.

Géologie Locale CNR Lac Bloom



Légende

Lithologies

 Formation de fer (riche en hématite)	 Gneiss à HB et/ou BO et/ou EP migmatisé
 Faciès à quartz-magnétite	 Granite à biotite-muscovite et granite gneissique
 Quartzite	 Schiste et gneiss quartzofeldspathique à BO,MI
 Amphibolite	 Schiste pélitique (muscovite, un peu de fuschite)
	 Schiste à QZ,FP,BO,HB

 Étendue d'eau
 Cours d'eau
 Route

Coordinate System: GCS North American 1983
 Datum: North American 1983
 Units: Degree

Auteur: Christopher Dimet

Date Saved: 2014-08-07 23:02:12

Sources : Sigeom 2012, Cliffs Natural Resources

Carte 1

Géologie Locale du gisement du Lac Bloom, Ferme, Québec

Ce gisement a été fortement plissé et métamorphisé. Étant donné que ce gisement a été repris dans l'orogénèse grenvillienne et qu'il est à la limite de la province du supérieur, le minerai est plus grossier dans la roche encaissante, il est donc plus facile d'extraire le minerai. (comm. oral Luc Corrivaux, géologue). Ce gisement est constitué de roches para-autochtones. Cette zone para-autochtone correspond à la zone entre les roches autochtones non déformées de la province du Supérieur et les roches allochtones qui ont été déformées et transportées tectoniquement (Bourque, 2010) (Figure 18). Au niveau structural, le gisement du lac Bloom comprend des plis synclinaux de faible pendage et orientés est-ouest. Ils sont séparés par un pli anticlinal de faible pendage orienté nord/nord-ouest. Les failles présentes dans le gisement ne semblent pas avoir déplacées les unités lithologiques de manière significative.

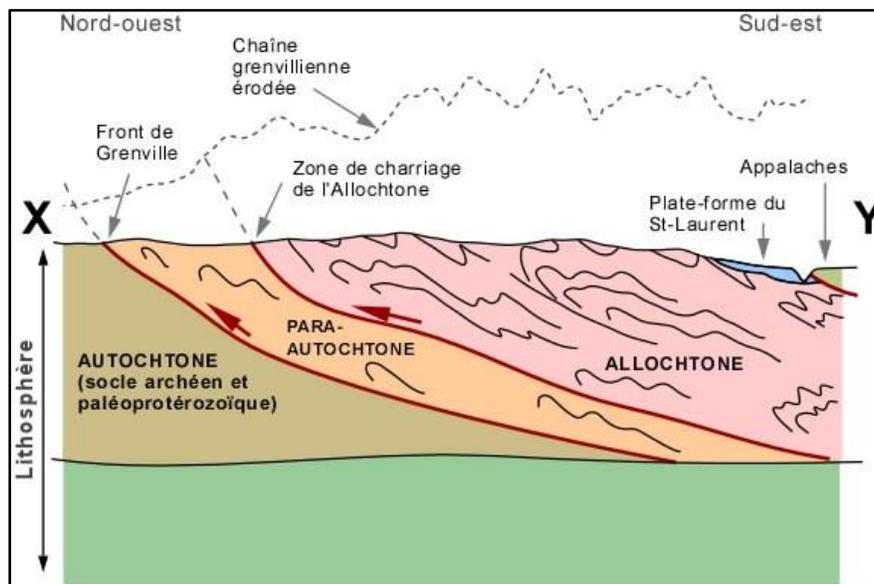


Figure 18 Emplacement schématisé des roches autochtones, para-autochtones et allochtones (Bourque, 2010)

3.1.1.1 Production du concentrer du minerai de fer

Pour pouvoir comprendre d'où proviennent les résidus miniers utilisés au cours de cette maîtrise il est nécessaire de comprendre comment la concentration du fer est effectuée. Cette mine de type à ciel ouvert extrait du minerai de fer depuis 2009. Le processus de traitement du minerai est relativement simple au niveau métallurgique. Le processus a été expliqué par l'ingénieur de procédé Tin Nguyen, lors de la visite de l'usine de concentration, le 3 juillet 2014. En premier lieu, le minerai est transporté jusqu'à un concasseur qui réduit la taille du matériel à moins de 10 cm. Ce matériel grossier est transporté par un convoyeur jusqu'au site d'entreposage extérieur (Figure 19A). Par la suite, le matériel est transporté par un autre convoyeur directement dans l'usine jusqu'à un broyeur (Figure 19B).

À la sortie du broyeur, la pulpe passe par un tamis grossier à maille de 5 mm. Le matériel ayant plus de 5 mm repasse une nouvelle fois dans le broyeur. Le matériel de 5mm et moins passe par la pompe de tamis grossier où deux chemins sont possibles. Environ 10% du matériel emprunte le premier chemin. Ce matériel est envoyé vers le tamis de classification où une certaine partie retourne au broyeur de départ et l'autre partie est envoyée vers les spirales. Pour le deuxième chemin possible, le matériel est envoyé vers le classificateur de tamisage. Le matériel le plus léger reste à la surface et le plus dense tombe au fond du classificateur. Puis, le matériel léger est envoyé jusqu'aux spirales, alors que le matériel lourd passe par le tamis de concentré. Une partie est envoyée directement dans le cycle du concentrateur (Figure 19C). L'autre partie revient aux pompes des tamis grossiers. Lorsque la pulpe est arrivée aux spirales, cette dernière tombe grâce à la gravité vers d'autres étages de spirales (Figure 19D).

Les spirales jouent un rôle primordial dans le procédé puisque c'est à cette étape que le matériel riche en fer est séparé du matériel sans valeur plus léger. Le matériel léger est poussé par la force

centrifuge vers le côté extérieur des spirales. La partie la plus légère du matériel est envoyée vers les pompes des résidus d'ébauchage. La partie la plus lourde passe à l'étage inférieur vers une autre spirale où la même technique de séparation gravimétrique est employée. L'usine compte 3 étages de spirales pour un total d'environ 2500 spirales. Lorsque la pulpe la plus lourde est passée par les 3 étages de spirales elle est envoyée vers le filtre de concentré d'hématite. À l'entrée de l'usine, le matériel contient environ 30% de fer. Au premier étage de spirales il en contient 55%, au deuxième 63% et au troisième il en contient finalement 66%. Le résultat est envoyé vers le lieu d'entreposage du concentré avant d'être acheminé à Sept-Îles par train pour l'exportation.

Les rejets de l'usine sont donc directement en lien avec le premier étage de spirale. Ces rejets sont séparés, une fois de plus, grâce à la gravité. Les rejets les plus légers vont vers l'épaississeur. Cette étape est nécessaire pour laisser décanter les résidus puisqu'à cette étape les résidus fins comptent pour seulement 5% du volume total, le reste étant de l'eau. Suite à cette décantation, les résidus fins sont pompés vers le bassin A (carte 2). La partie grossière des résidus est pompée vers le bassin des résidus grossiers. La compagnie minière sépare ces résidus, car ceux grossiers peuvent être utilisés pour construire les digues et certaines routes.

L'usine peut traiter jusqu'à 60 Kt de roche par jour. Cette quantité est limitée par la capacité du concentrateur (2500 t/h). En moyenne, l'usine rejette 26 Kt de résidus grossiers et 3000 tonnes de résidus fins par jours. Ce sont ces résidus grossiers et fins qui nous intéressent, car ils contiennent encore de l'hématite. Ces résidus ont pu être échantillonnés au mois de juillet 2014 et ont été acheminés aux laboratoires lourds de l'INRS à Québec.

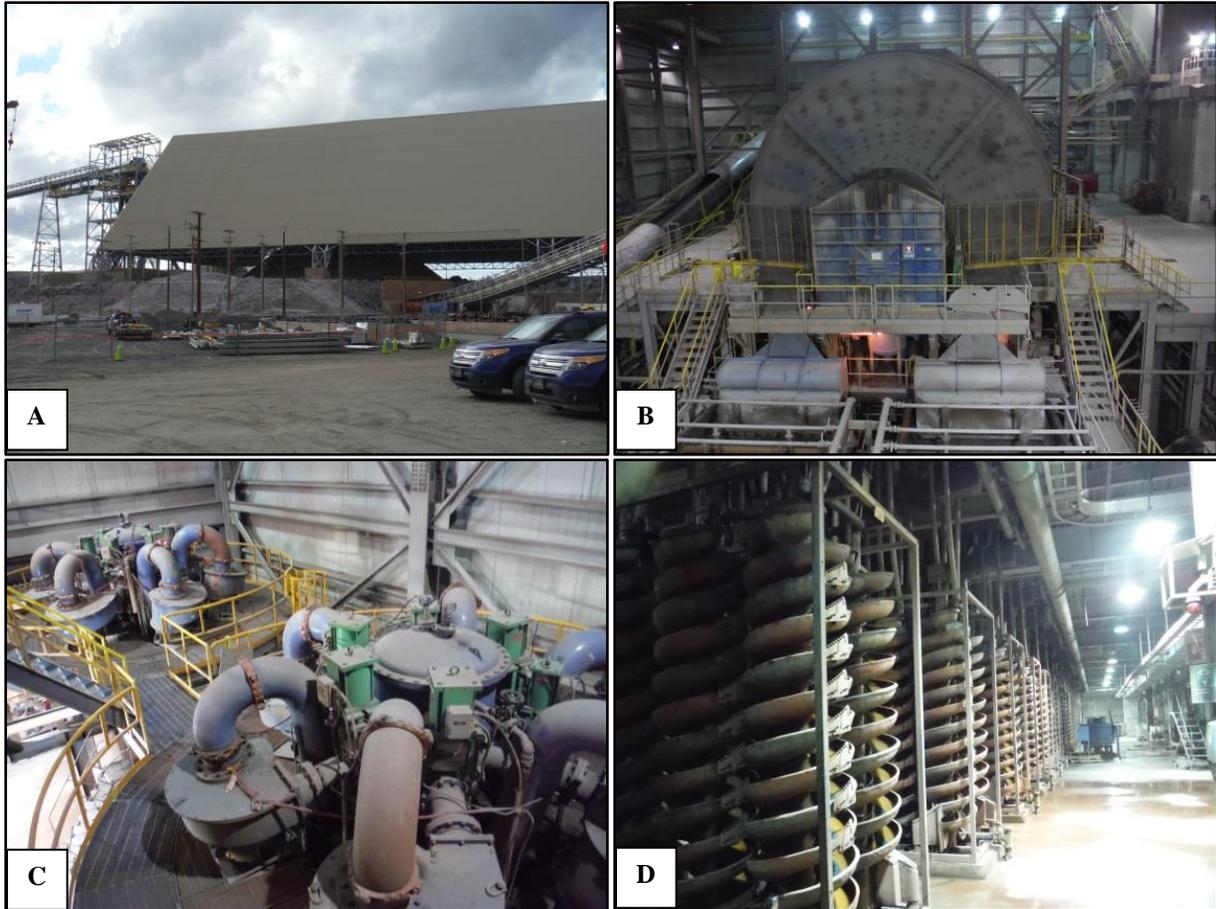
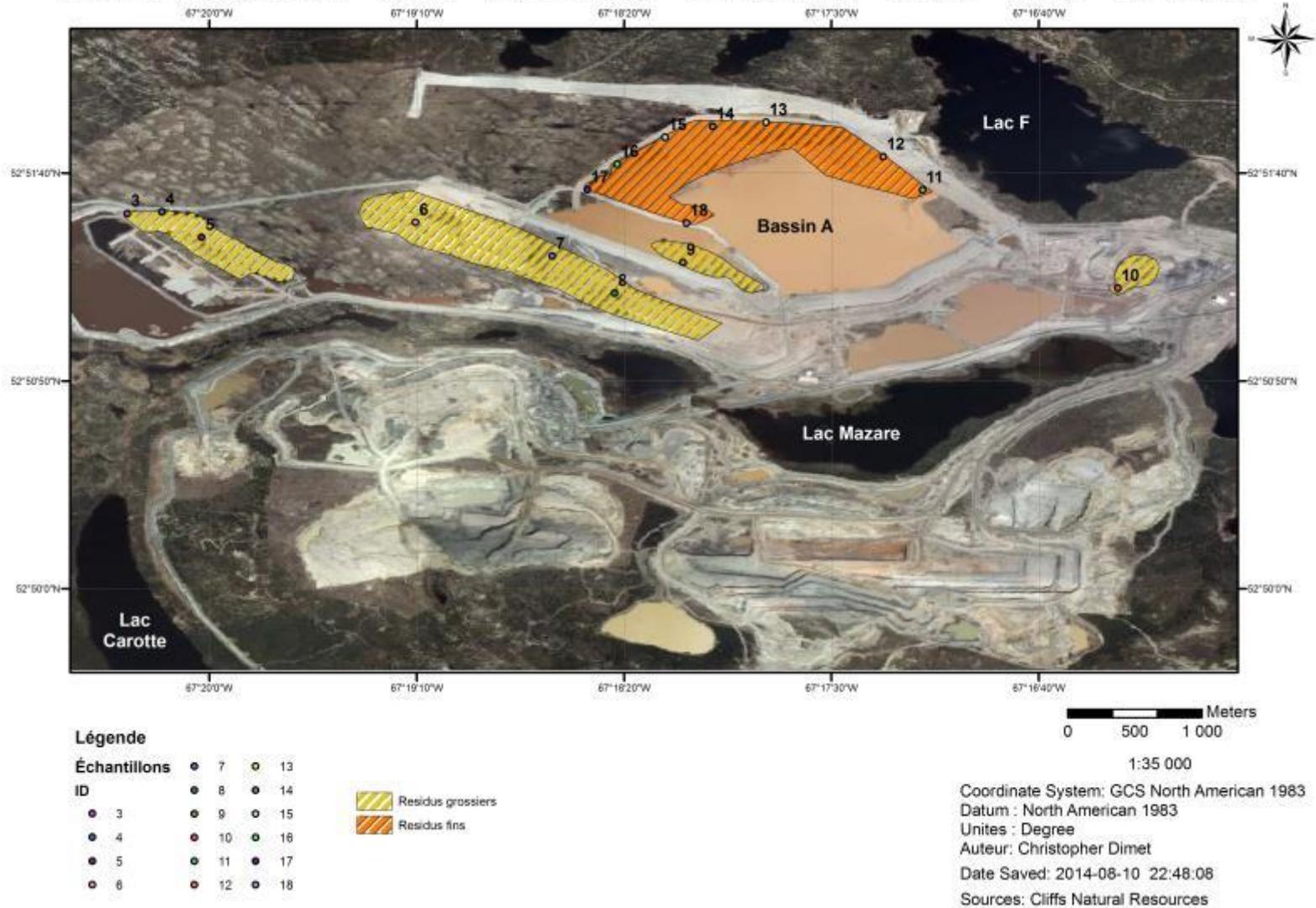


Figure 19 Usine de centration du lac Bloom : A. Site d'entreposage ; B. Broyeur et tamis ; C. Concentrateurs ; D. Spirales

Localisation des résidus miniers CNR Lac Bloom



Carte 2 Localisation des résidus miniers du lac Bloom, Fermont, Québec

3.1.2 Méthodologie d'échantillonnage

L'échantillonnage s'est déroulé durant la journée du 2 juillet 2014 avec l'aide du technicien en environnement Jean-François Hallé. Tout d'abord, les emplacements des résidus grossiers et fins ont été délimités à l'aide d'un véhicule motorisé. De cette manière, il a été possible de déterminer la distance entre chaque prise d'échantillon pour avoir un résultat représentatif de l'ensemble des résidus miniers.

Un point GPS a été pris de manière systématique pour chaque échantillon pour pouvoir incorporer ces points sur la carte 2. Cette carte a été réalisée avec le logiciel *ArcGIS*. Les polygones représentant les résidus miniers grossiers et fins sont ceux qui seraient exploitables pour le projet de carbonatation. Il est à noter qu'une grande partie des résidus grossiers ont été utilisés pour réaliser l'ensemble des digues présentes sur le site minier. Étant donné que cette partie des résidus grossiers joue un rôle essentiel à la rétention d'eau des bassins, ils n'ont pas été échantillonnés et ne pourront être utilisés pour le projet de séquestration du CO₂.

L'échantillonnage a débuté du côté nord-ouest de la mine, dans les résidus grossiers. Chaque échantillon correspond à la moitié du volume d'une chaudière de 20 litres. Pour les résidus grossiers, sept échantillons ont été prélevés. L'échantillon numéro 9 correspond aux résidus grossiers les plus récents, alors que l'échantillon 10 correspond aux résidus les plus anciens exploitables. Les essais en laboratoire avec les résidus grossiers ont tous été menés avec l'échantillon numéro 9 pour éviter un effet d'oxydation superficielle. L'échantillonnage s'est ensuite complété aux abords du bassin A (Figure 20).

Au total huit échantillons de résidus fins ont pu être prélevés. Il a seulement été possible d'échantillonner sur le bord de la digue puisque ces résidus sont physiquement trop visqueux pour pouvoir marcher sur ceux-ci. Chaque échantillon correspond à la moitié du volume d'une

chaudière. De plus, la composition des résidus devrait être similaire sur l'ensemble du site puisqu'il s'agit des mêmes lithologies d'exploitation et du même procédé de concentration. Une fois de plus, les essais en laboratoire avec les résidus fins ont tous été menés avec l'échantillon le plus récent rejeté par la mine.



Figure 20 Résidus fins, bassin A, de la mine du lac Bloom, Fermont avec Jean-François Hallé

3.2 Matériels des carrières de Sept-Îles

3.2.1 Contexte géologique

La série intrusive de Sept-Îles se situe dans la région de la Côte-Nord à environ 230 km au nord-est de Baie-Comeau. Cette suite litée intrusive mafique s'est mise en place dans la province du Grenville il y a approximativement 564 ± 4 MA (Higgins, 2005). La période de mise en place et sa localité correspondent avec l'ouverture de l'océan Iapétus et le système de rift du Saint-Laurent (Higgins, 2005). La limite de cette série intrusive a été estimée grâce à l'anomalie de gravité d'un diamètre de 80km. Cette intrusion comprend quatre grandes séries superposées. De la base au sommet : la série inférieure, la série litée, la série transitionnelle et la série supérieure (Cimon, 1998). La géologie simplifiée des séquences du complexe de Sept-Îles est présentée à la Figure 21

La série litée est subdivisée en cinq zones qui sont de la base au sommet : (1) la zone de troctolite porphyroïde, (2) la zone de gabbro-troctolite, (3) la zone cyclique, (4) la zone gabbroïque et (5) la zone critique (Cimon, 1998). C'est majoritairement dans la zone (2) et la base de la zone (3) que les couches riches en magnétite sont présentes (Higgins, 2005). La zone cyclique (3) comprend quatre zones répétitives de troctolite, de gabbro à olivine, de gabbro et d'anorthosite (Cimon, 1998). La zone critique est dominée par de la nelsonite (Higgins, 2005).

La série transitionnelle comporte deux divisions soit celle inférieure et supérieure (Cimon, 1998). Cette série a majoritairement une composition plus riche en CaO et MgO que la série litée (Cimon, 1998). La série transitionnelle inférieure est majoritairement composée de troctolite, de gabbro et de gabbro à olivine (Cimon, 1998). La série transitionnelle supérieure est composée de troctolite et d'anorthosite troctolitique se coupant de façon complexe et désordonnée. Cette série est aussi caractérisée par la présence de différent type de dyke tardif (Cimon, 1998).

La série supérieure coïncide avec l'apparition de feldspath potassique et de quartz. Cette série est donc composée majoritairement de monzogabbro, monzosyénite, diorite et syénite. Ces lithologies peuvent contenir des fragments mafiques.

Finalement, la zone de bordure forme une enveloppe discordante d'épaisseur variable le long du contact entre la série litée et les gneiss du Grenville. Il n'a pas été déterminé si cette zone continue tout le long de l'intrusion (Cimon, 1998). Cette zone est composée de gabbro à olivine avec de la hornblende et la biotite (Higgins, 2005).

Ce sont les roches ayant de l'olivine qui nous intéresse pour cette étude.

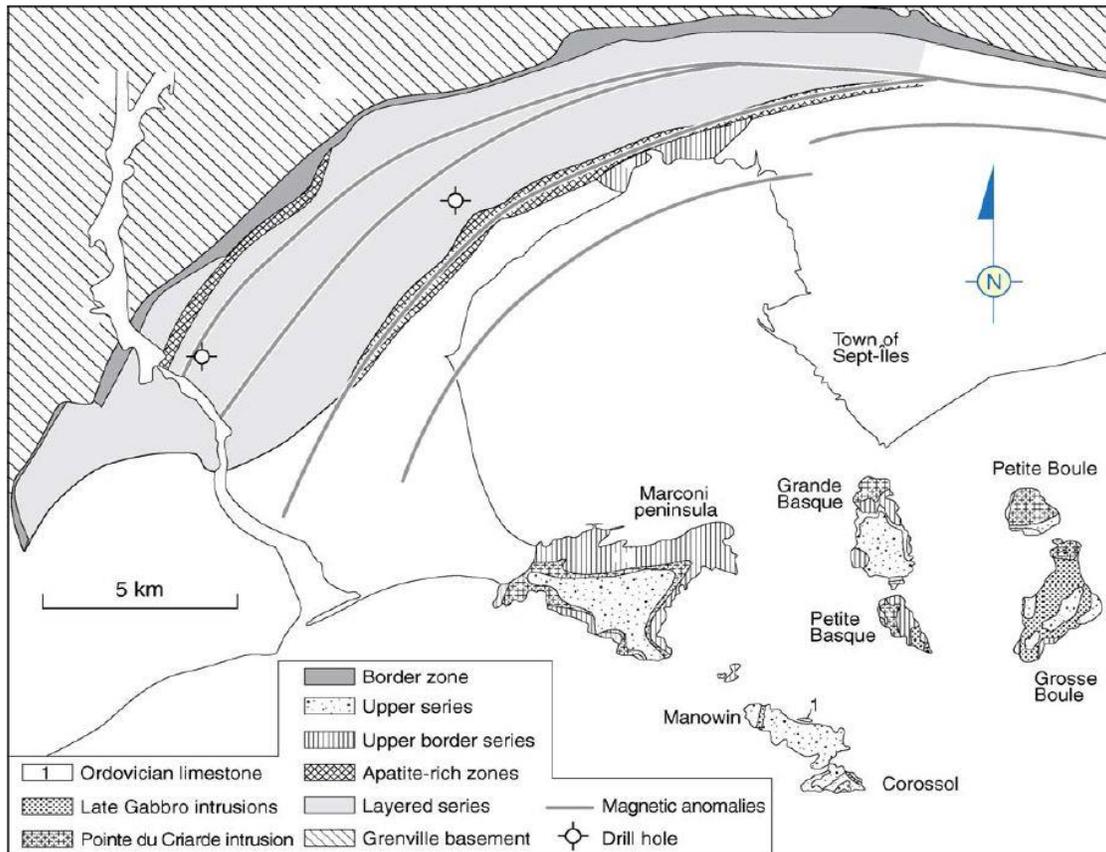


Figure 21 Géologie simplifiée des séquences du complexe de Sept-Îles (Higgins, 2005)

En 2005 l'étude de Higgins tente de réinterpréter une partie de cette suite intrusive litée (Figure 22). Il compare l'intrusion de Sept-Îles avec l'intrusion de Skaergaard au Groenland, car malgré une grande différence de taille, ils partagent plusieurs caractéristiques similaires. Higgins (2005), propose de renommer la série transitionnelle par la série de bordure supérieure (*upper border series*). La série de bordure supérieure est composé de faciès anorthositique massif et folié. L'intrusion de Skaergaard possède une unité similaire, composée d'anorthosite massive et laminé. Le nom de cette unité porte le nom de bordure supérieure (*upper border series*). D'où la proposition de renommer la série transitionnelle.

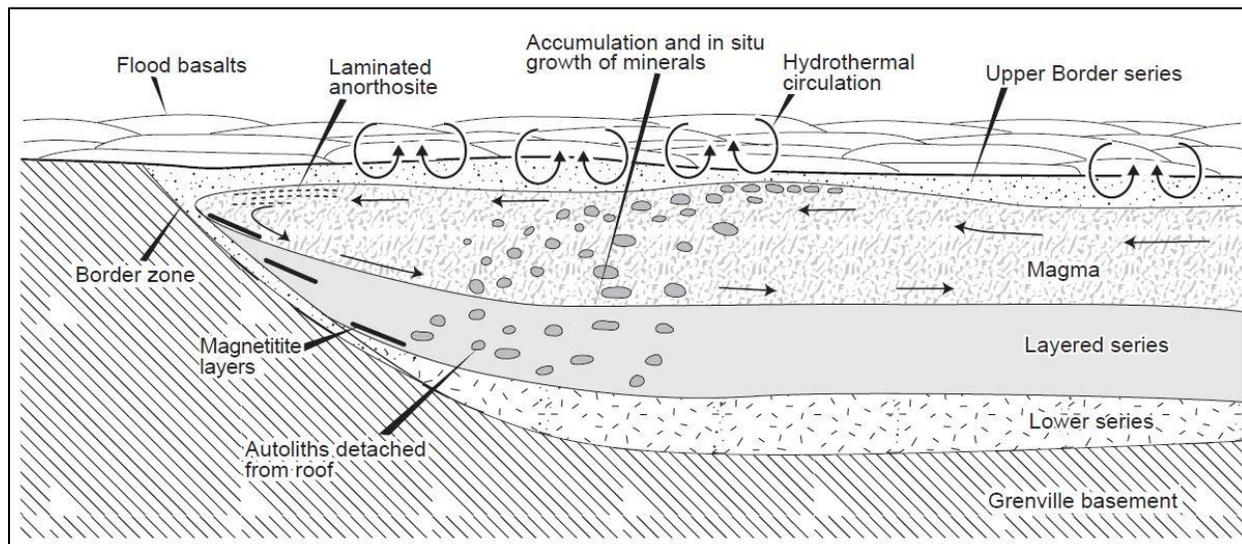


Figure 22 Nouvelle interprétation de la suite intrusive de Sept-Îles; Détail de la marge de la chambre magmatique lors de la solidification (Higgins, 2005)

Higgins (2005) propose également que la mise en place de cette série intrusive ait débuté avec une éruption de basalte. Néanmoins, ce basalte n'a pas été identifié à la surface, mais il est peut-être conservé sous le Saint-Laurent. Les études antérieures proposent que les xénolithes étaient des fragments de roches volcaniques récentes qui flottaient à la surface du lac de lave comme une écume. Higgins (2005) propose que ces xénolithes proviennent du toit de basalte. Dans ce

sens, la présence d'un lac de lave sans toit est rejetée pour être remplacée par l'hypothèse d'un toit de basalte en coussin.

3.2.2 Méthodologie d'échantillonnage

Les travaux de terrain relatifs à cette seconde partie de la maîtrise ont été réalisés au cours du mois de mai 2015 dans la région de Sept-Îles sur les feuillets SNRC 22J01, 22J02, 22J07 et 22J08. Tout d'abord, les carrières de Sept-Îles ont été localisées à l'aide du système d'information géominière du Québec (SIGEOM). Étant donné, que l'usine de bouletage se trouve à Pointe-Noire, seules les carrières dans un rayon de moins de 20km de cette usine ont été échantillonnées.

Au total, 11 sites ont été visités (Carte 3). Pour chacun de ces sites, une autorisation pour l'échantillonnage et d'accès au terrain a été demandé aux propriétaires. Dépendamment de la grandeur du site et des différents faciès pétrographiques, entre un et sept échantillons ont été prélevés par site. Au total, 38 échantillons ont été prélevés. Il est à noter que le site numéro 5 n'est pas présent sur la carte, car il n'a aucun potentiel pour ce projet. Voir le chapitre 5 pour l'explication détaillée des résultats de Sept-Îles.

Les échantillons recueillis sur le terrain ont été placés dans des sacs pour éviter toute contamination. Une description minéralogique et pétrographique a été réalisée directement sur le terrain. Selon la localisation, la lithologie des roches présentes et la nouvelle interprétation de la série litée de Sept-Îles, les zones échantillonnées ont été classées suivant les séquences expliquées précédemment (Tableau 5).

Tableau 5 Classement des zones échantillonnées suivant les séquences du complexe de Sept-Îles

Numéro du site échantillonné	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Nom de la série	Bordure supérieure				Série litée; zone (2)	Série litée ; Zone (2) et (3)	Bordure supérieure	Série litée ; Zone (3)		Zone de bordure	

Pour terminer les sites présentant un intérêt pour la carbonatation ont été répertoriés (tableau 6).

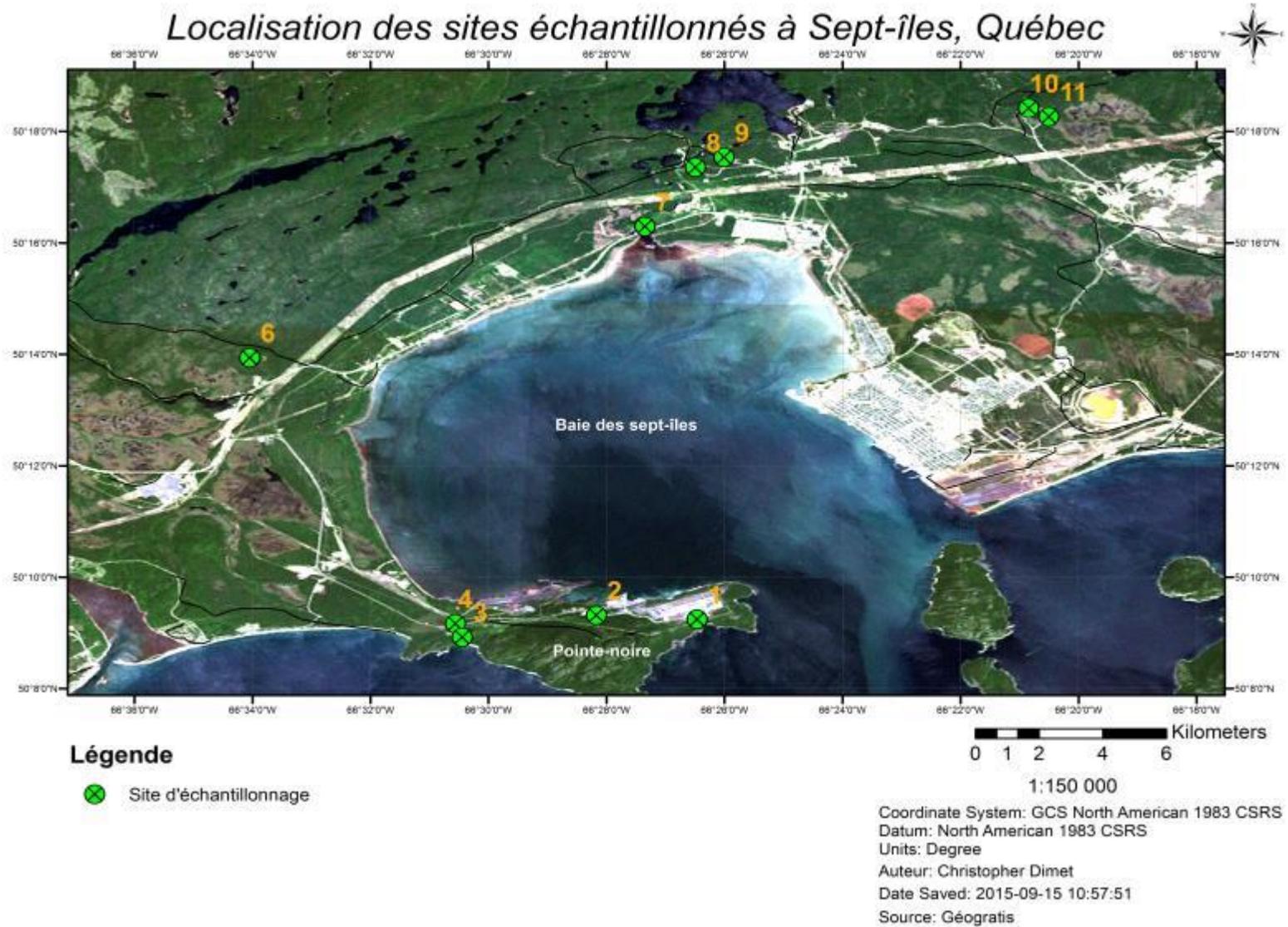
Au total trois sites ont été sélectionnés selon 4 critères : (1) le lieu, (2) la concentration d'oxyde de fer, (3) la concentration d'oxyde de magnésium et (4) la concentration en oxyde de calcium.

Pour le lieu (1) le site numéro 5 est à proscrire à court terme, car malgré qu'il soit répertorié comme une carrière, ce n'est qu'en fait un affleurement au milieu du bois. Tous les autres sites sont des carrières en activité ou en arrêt temporaire, donc déjà exploitées. Concernant la concentration en FeO (2) et MgO (3), ceci est surtout en relation avec la quantité d'olivine et d'hématite. Le MgO (3) et le CaO (4) peuvent correspondre à des minéraux favorables pour la carbonatation minérale.

Tableau 6 Sites des carrières de Sept-Îles montrant un intérêt pour la carbonatation minérale

Numéro du site	%FeO	%MgO	%CaO	Intérêt pour la carbonatation (X)
1	6,89	1,58	10,94	
2	13,61	4,27	8,86	X
3	6,61	1,94	11,65	
4	10,64	2,05	4,92	
5	16,58	2,48	7,30	
6	17,21	7,28	11,80	
6*	31,56	6,58	9,27	
7	21,92	5,00	8,84	X
8	18,45	6,81	11,51	
9	7,49	1,58	11,34	
10	9,78	0,79	3,66	
11	10,05	1,56	5,13	X

*= magétitite



Carte 3 Localisation des sites échantillonnés à Sept-Îles, Québec

3.3 Simulation de carbonatation avec le logiciel AspenPlus®

Au mois de novembre 2014, un stage en Australie à l'Université de Melbourne a été effectué. Ce stage avait comme objectif d'avoir une meilleure compréhension de la réaction de carbonatation propre aux résidus miniers de CNR. Cela a permis d'établir quels sont les paramètres préférentiels pour la séquestration du CO₂ et la production de sidérite. Pour pouvoir modéliser ce type de procédé, il a été nécessaire d'établir 3 phases dans le système ; (1) liquide, (2) gazeux et (3) solide. Puis, un schéma du procédé de carbonatation minérale du CO₂ a été conçu (Figure 23). Le liquide (H₂O) et l'hématite (Fe₂O₃) sont incorporés dans un mélangeur (*MIXER*). Ce mélange correspond à *ENTER* dans le schéma et il est acheminé dans un réacteur de Gibbs (*REACTOR*). Le mélange gazeux (*GASIN*) CO₂, SO₂, O₂ et N₂ est aussi injecté dans le réacteur. La réaction de carbonatation de l'hématite en sidérite se déroule dans ce réacteur. Le mélange liquide, solide et gazeux, après la réaction, sort ensuite du réacteur (*EXIT*) pour être passé dans un séparateur (*SEPARATO*). Pour que la modélisation fonctionne sur ce logiciel, il a été nécessaire d'ajouter ce séparateur avec deux sorties (*FLASH1* et *FLASH2*). De plus, il n'a pas été possible de diminuer la pression sous 4 bar (58 psi). Il a aussi été nécessaire de mettre des valeurs d'entrée en litre par minute. Donc, c'est un système continu et les résultats obtenus sont purement théoriques. Il n'a pas été possible de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre avec les différentes simulations.

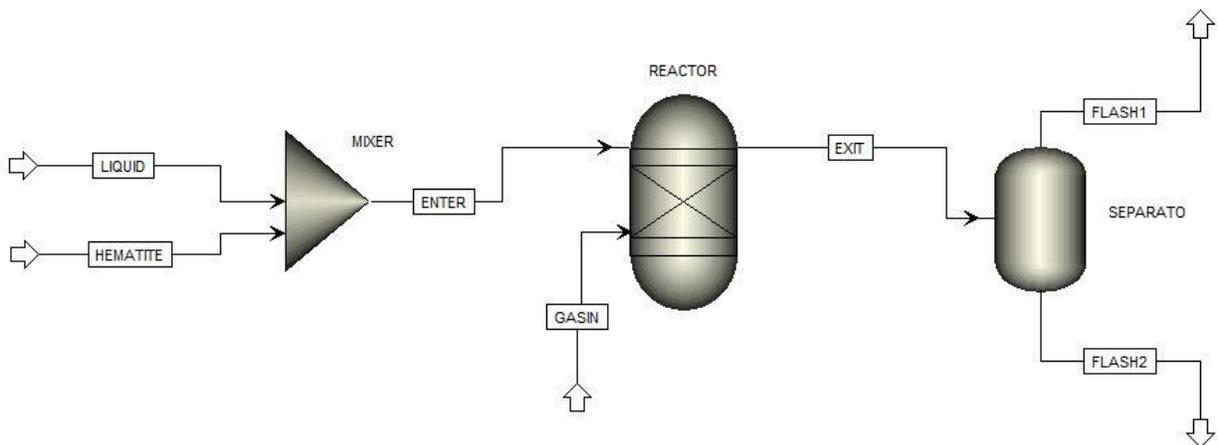


Figure 23 Schéma simplifié du procédé de carbonatation minérale CO₂-SO₂ avec l'hématite. Logiciel Aspen Plus®

Par la suite, plusieurs simulations ont été effectuées telle que : (1) la variation de la quantité de CO₂ et SO₂ injectés dans le réacteur, (2) la variation de la température, (3) la variation de la pression et (4) la variation de la masse de Fe₂O₃ à l'entrée. Toutes ces simulations avaient comme objectifs de déterminer les meilleurs paramètres pour la production de sidérite (FeCO₃) pour obtenir le meilleur taux d'enlèvement de CO₂ et en émettant le moins possible de SO₂ à la sortie du réacteur. Il a aussi été possible de constater comment le système se comportait au niveau théorique. Voir la section 4.2.1 pour les résultats des modélisations avec Aspen Plus®.

3.4 Méthodes – Caractérisation des matériaux de CRN et Sept-Îles

Les analyses des échantillons de résidus miniers et de roches ont été effectuées dans les laboratoires de l'INRS-ETE. Chaque échantillon provenant de Sept-Îles a été scié avec une scie à lame diamantée pour enlever les zones superficielles d'altération. Par la suite, les échantillons ont été concassés dans un broyeur à mâchoires pour ensuite être réduits en poudre grâce à un

vibrobroyeur à disques (modèle Retsch® RS 200). Le broyage s'est déroulé pendant 90 secondes à 900 rpm. Entre chaque échantillon, environ 75 g de quartz a été broyé pour réduire le risque de contamination. Les résidus miniers grossiers ont aussi été réduits en poudre selon la même méthode.

La granulométrie des résidus miniers bruts et broyés ainsi que l'échantillon CD-035-15 broyé de Sept-Îles ont été déterminées avec un granulomètre laser, car c'est avec ces échantillons que les expériences en laboratoire ont été réalisées. La densité des résidus miniers a été déterminée avec un pycnomètre (modèle AccuPye® 1330)

Les résidus miniers grossiers et fins ont ensuite été analysés par DRX (Diffraction de rayons X) à l'université Laval. Il s'est avéré nécessaire d'analyser ces résidus de la mine du lac Bloom par DRX pour déterminer leurs compositions minéralogiques. L'interprétation exacte des minéraux sur le DRX a pu être apportée par la connaissance de la géologie du site minier du lac Bloom.

D'autre part, en plus d'une description minéralogique sur le terrain à Sept-Îles, certains échantillons comme CD-006-15, CD-012-15, CD-014-15, CD-022-15, CD-025-15, CD-026-15, CD-030-15, CD-032-15, CD-033-15 1/3, CD-034-15 1/2 et CD-035-15 ont été analysés par DRX. Ceci a permis de déterminer, entre autres, le type d'olivine et de plagioclase pour les roches de Sept-Îles. Ces échantillons correspondent aux roches représentatives de leur site en particulier. C'est-à-dire qu'elles ont une composition minéralogique qui représente de manière générale l'ensemble du site.

Finalement, pour les analyses géochimiques les digestions ont été réalisées par fusion alcaline au métaborate de lithium (modèle Fluxy Claisse Scientific® Inc.). Ensuite, ils ont été analysés par

spectrométrie ICP-OES (modèle Varian® 725-ES : *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) pour les éléments majeurs et du Ba, Cr, Cu, La, Sc, Sr, V Y, Zr.

3.5 Méthodes - Essais de carbonatation en laboratoire

3.5.1 Caractéristiques et opération du réacteur en laboratoire

Les essais de carbonatation en laboratoire ont été effectués à l'INRS-ETE. Ces essais visaient à injecter, dans un réacteur, une quantité de CO₂ et de SO₂ variable, dans une solution aqueuse contenant des résidus miniers ou des roches mafiques pour permettre une carbonatation des oxydes de fer. Les installations déjà présentes, au laboratoire, ont été conçues pour l'injection d'un gaz sans SO₂ avec une composition prédéterminée de CO₂, N₂ et O₂ dans une seule bouteille de gaz sous pression. Dans le cadre de cette étude, il a été nécessaire d'effectuer des changements majeurs à l'installation déjà présente. Considérant que le pourcentage de SO₂ allait varier dépendamment des expériences, des débits mètres ont été installés pour les trois gaz : SO₂, N₂ (modèle Horiba® SEC-N100) et CO₂ (modèle Sierra® Smart Track 100). Durant les expériences les débits mètres *Horiba*® étaient reliés à un ordinateur et géré par le logiciel d'*Horiba*®. Le débit mètre *Sierra*® était, quant à lui, contrôlé directement sur son interface. De cette manière, la quantité en ml/min de ces trois gaz a pu être définie. Puis, en aval des débits mètres, les trois gaz se rencontrent dans un raccord générique avec des clapets de non-retour pour être ensuite injecter dans le réacteur.

Le réacteur utilisé pour mener les expériences avait une capacité interne de 300 ml (modèle Mini bench top reactor 4560 de Parr® Instrument company). La cuve du réacteur est faite de polycarbonate et sa base a été équipée d'une valve permettant un échantillonnage de la solution durant les expériences. La tête du réacteur présente aussi une valve permettant d'analyser la quantité de CO₂ qui se dégage du réacteur en temps réel. Finalement, la tête du réacteur était munie d'une soupape, ajustée pour maintenir une pression de 17 ± 1 bar à l'intérieur du réacteur. À la sortie du réacteur, le gaz est condensé dans trois condenseurs en verre. Ces

derniers sont placés dans un bain de glace et contiennent de la Drierite (W.A. Hammond Drierite® 98% CaSO_4) avant d'être contrôlé par l'analyseur de CO_2 . Cet analyseur (Quantek® model 906) a une précision de 0.02% du *full scale* de 0-20% CO_2 . Les données recueillies de cet analyseur sont directement envoyées sur le logiciel HOB0® pour le suivie en continu. Le schéma d'expérimentation en laboratoire avec le mélange gazeux CO_2 et SO_2 est présenté à la figure 24.

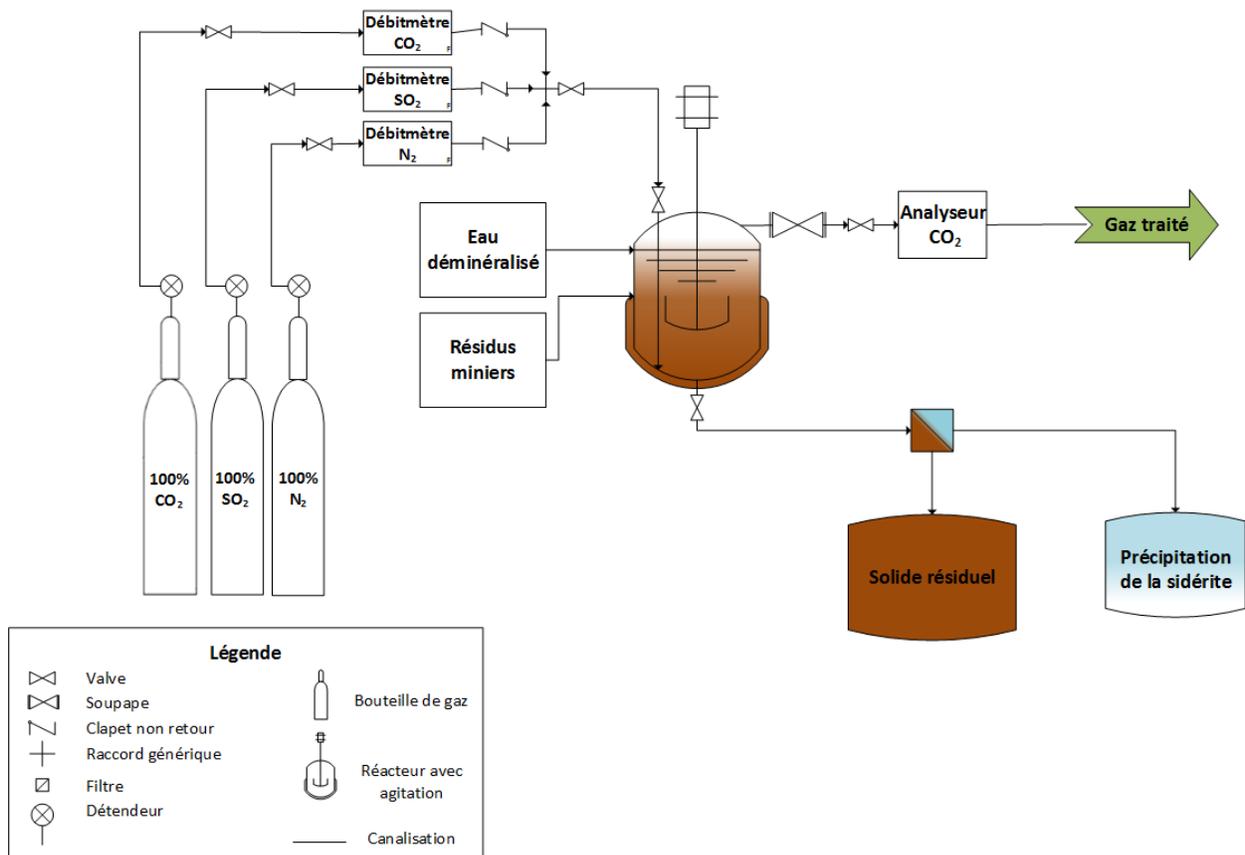


Figure 24 Schéma d'expérimentation en laboratoire avec CO_2 - SO_2 , Logiciel Visio®

Les essais de carbonatation en laboratoire se sont déroulés en deux parties. La première partie avec les résidus miniers de CNR et la deuxième partie avec les roches des carrières de Sept-Îles.

Chaque essai avait une durée de six heures. Entre 5 et 10 min avant de commencer chaque essai, la cuve vide était installée sur le réacteur et les débits mètres ont été mis en fonction pour pouvoir équilibrer le système avec la bonne quantité de gaz. La quantité de résidus dans la cuve lors des essais correspond à 15% de pulpe. Cette quantité de pulpe a été déterminée grâce à la littérature. Durant les 6 h, l'agitation à l'intérieur de la cuve était de 1000 rpm. C'est à cette vitesse que les bulles de gaz semblent le mieux se disperser de manière homogène dans le réacteur. Cette observation a pu être effectuée lors d'un test avec 200 ml d'eau et le mélange gazeux à une pression de 17 psi dans la cuve transparente de polycarbonate. À cette vitesse, les bulles de gaz semblent avoir été assez fractionnées pour être homogénéisées dans la colonne d'eau du réacteur et ainsi réagir avec les particules en mouvement.

Lors des essais, d'une durée de 6 heures, 10 échantillons d'environ 3 à 6 ml ont été prélevés aux : 1, 5, 10, 30, 60, 120, 180, 240, 300 et 360 minutes. Les échantillons prélevés ont ensuite été filtrés par un filtre de 1,6 μm . Puis, 0,5 ml de la solution filtrée a été pipetée pour l'analyse de la concentration de fer dissous (voir section 4.2 pour les résultats des résidus miniers et section 5.2 pour les roches des carrières de Sept-Îles) et le pH a été mesuré le plus rapidement possible avec le reste de la solution. Suite aux 6 heures d'expérimentation, la solution restante dans le réacteur a été filtrée par un filtre de 1,6 μm et le solide résiduel a été séché pendant une nuit. Finalement, les solides résiduels secs ont été fusionnés par fusion alcaline pour pouvoir analyser les éléments majeurs à l'ICP.

3.5.2 Méthodes analytique après expérimentation

Pour déterminer la concentration de fer dissous lors des essais de carbonations, les échantillons prélevés dans le réacteur durant les 6 h, ont été dilués dans une matrice de 1% HNO₃ pour ensuite être analysés avec l'ICP-OES

Pour l'analyse des précipités de la solution filtrée après les expériences de carbonation s'est fait à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB-EDS) modèle Zeiss Evo® Smart SEM.

CHAPITRE IV– RÉSULTATS ET DISCUSSION DE CLIFFS NATURAL RESOURCES

4.1 Géochimie et minéralogie

Les compositions géochimiques des échantillons de résidus fins (RF) et grossiers (RG) sont présentées au tableau 7. Ces résidus sont surtout composés de quartz, de magnétite et d'hématite (voir les DRX en annexe 2 et 3). Néanmoins, ils présentent des compositions minéralogiques légèrement différentes l'une de l'autre. Les résidus fins contiennent plus d'hématite et de goethite que les résidus grossiers. De plus, la quantité supérieure de CaO calculée dans les RF comparativement au RG est probablement liée avec la calcite, si l'on en croit le résultat au DRX. Les RG ont pour leur part une plus grande proportion de quartz que les RF. La muscovite semble seulement être présente dans les résidus grossiers. L'analyse ICP démontre que les résidus grossiers sont majoritairement composés de SiO_2 (73,49%) et de Fe_2O_3 (21,1%). Étant donné que l'usine ne possède pas de séparateur magnétique, il est probable que de la magnétite (Fe_3O_4) se retrouve dans les résidus, mais a des concentrations beaucoup plus faibles que l'hématite.

Concernant les résidus fins, l'analyse ICP démontre qu'ils sont majoritairement composés de SiO_2 (66,17%) et de Fe_2O_3 (21,88%). Encore une fois, il est possible qu'une partie du fer convertie en oxyde soit de la magnétite.

Tableau 7 Résultats géochimiques des résidus grossiers et fins du lac Bloom

Éléments (poids %)	Résidus grossiers	Résidus fins
SiO ₂	73,49	66,16
Fe ₂ O ₃	21,10	21,88
MgO	2,17	3,62
MnO	0,06	0,16
CaO	1,72	3,72
Na ₂ O	0,10	0,11
K ₂ O	0,10	0,35
Al ₂ O ₃	0,41	1,58
P ₂ O ₅	0,03	0,10
SO ₂	0,05	0,08
TiO ₂	0,05	0,08
PAF*	1,06	2,71
Cinor.*	0,22	0,11
Total	100,56	100,67

* PAF = Perte au feu, Cinor. = Carbone inorganique

La granulométrie des résidus grossiers est d'environ 0,4 mm comparativement à environ 0,028 mm pour les résidus fins (Tableau 8). La valeur de la surface spécifique calculée par le granulomètre considère que toutes les particules sont sphériques. Conséquemment, cette valeur représente une estimation de la surface spécifique minimum des résidus.

Tableau 8 Analyse granulométrique des résidus fins et grossiers de CNR

Échantillon	D(v,0.1) (µm)	D(v,0.5) (µm)	D(v,0.9) (µm)	Surface spécifique (cm ² /cm ³)
Résidus fins	4.58	28.74	93.29	6238.1
Résidus grossiers	152.56	405.28	763.28	231.88
Résidus grossiers broyés	2.60	14.15	87.26	8467.3

Des lames polies des résidus fins et des résidus grossiers broyés ont été réalisées à l'Université de Colombie-Britannique. Ces deux lames polies ont pu être analysées au MEB – EDS (Figure 25)

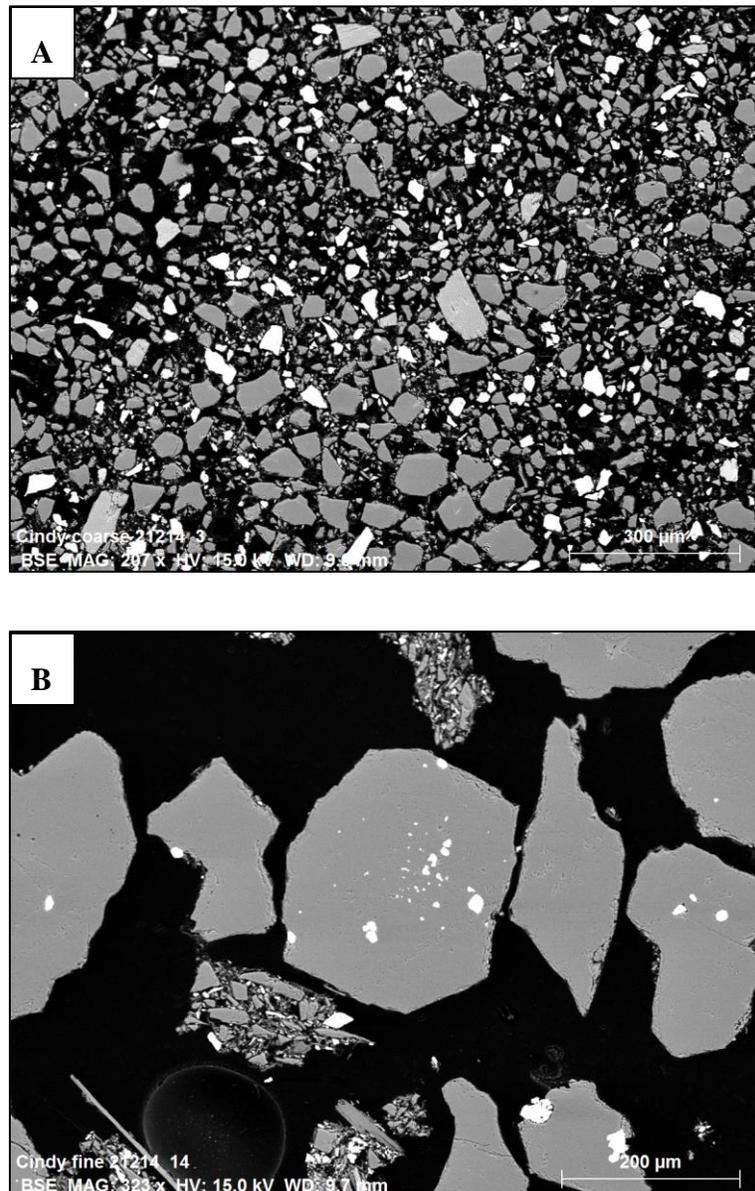


Figure 25 Lames polies ; A) Résidus grossiers broyés (RGB) échelle à 300 µm. B) Résidus fins brut (RF) échelle à 200 µm (Beaulieu, 2016)

De manière générale la couleur des grains est en relation avec la masse atomique. Donc, les grains de couleur claire sont ceux avec une densité élevée. Dans ce cas, ceci correspond à des oxydes de fer, majoritairement de l'hématite et plus faiblement à de la magnétite. Les grains plus foncés ont une densité plus faible et correspondent majoritairement à du quartz. Un fait important à noter est qu'une partie des oxydes de fer se trouve incluse dans des grains de quartz (Figure 25B). Ceci aura une importance non négligeable au niveau des résultats des essais de carbonatation en laboratoire (section 4.2). Le broyage des résidus semble libérer les oxydes de fer inclus dans les grains de quartz.

Il est à noter que seulement les RG ont été broyés pour les essais de carbonatation. Ceci avait comme objectif d'obtenir une granulométrie similaire au RF. Étant donné que les photos des lames polies ont été révélées seulement après toutes les expériences en laboratoire, il avait été pris en considération que les oxydes de fer étaient libres dans les résidus. En fin de compte, comme expliqué précédemment, il se trouve que ces oxydes de fer sont en partie incluses dans les cristaux de quartz. Étant donné que les RG et les RF proviennent de la même source et qu'ils ont subi le même traitement à l'usine de concentration de fer, il n'a pas été essentiel de faire une autre lame polie des RG avant broyage (voir la partie 3.1.1.1 pour l'explication de la concentration du fer à l'usine du lac Bloom). Donc, l'effet du broyage sur les résidus à quand même pu être analysé.

Finalement, les RG ont une densité moyenne de $3.0288 \pm 0.0152 \text{ g/cm}^3$ et les RGB de $3.0431 \pm 0.0107 \text{ g/cm}^3$ alors que les résidus fins ont une densité moyenne de $3.3602 \pm 0.0107 \text{ g/cm}^3$. La différence de densité entre les résidus grossiers et fins est probablement due à la variation de concentration en quartz (SiO_2) dans ceux-ci.

Comme le pourcentage de Fe_2O_3 est similaire pour les RG et RF mais que les RF ont une densité moyenne plus élevée que les RG, il apparaît donc que de réaliser un broyage des RG est plus pertinent comparativement aux RF. En effet, comme il y a plus de quartz dans les RG il y a donc plus d'oxyde de fer inclus dans ces cristaux proportionnellement au RF.

4.2 Carbonatation minérale des résidus miniers de CNR

4.2.1 Résultats des modélisations de carbonatation minérale de l'hématite avec Aspen Plus®

Lors des simulations concernant la variation de la quantité de CO₂ et SO₂ injectés dans le réacteur, il a été constaté que la proportion de CO₂ : SO₂ doit être égale à 2 : 1 pour avoir 100% de CO₂ séquestré. Ce ratio a aussi été confirmé par l'étude de Palandri et *al.*, 2005. Si le pourcentage de SO₂ est inférieur à la moitié du pourcentage de CO₂, il ne peut pas y avoir 100% du CO₂ séquestré peu importe la pression. Par contre, la variation de la pression a un effet sur le taux de séquestration du CO₂. Le Tableau 9 démontre la nécessité du ratio de 2 : 1 de CO₂ : SO₂ ainsi que la manière dont la pression influence la quantité de CO₂, SO₂, FeCO₃, et Fe₂O₃, en sortie du réacteur. La Figure 26 est en lien avec les valeurs du Tableau 9 et permet de visualiser de quelle manière la pression influence la quantité de CO₂, SO₂, FeCO₃, et Fe₂O₃, en sortie du réacteur lorsque la proportion de CO₂ : SO₂ est de 2 : 1. Pour ces simulations l'entrée de gaz était de 15 ml/min, l'entrée de liquide était de 5 ml/min, l'entrée d'hématite à 0.07 g/min avec une taille de 75 µm et la température du réacteur à 20 °C. Ces simulations ont aussi été réalisées dans un réacteur de 300 ml, comme celui dans le laboratoire de l'INRS.

Tableau 9 Valeurs d'entrée et de sortie lors des simulations de séquestration du CO₂, logiciel Aspen Plus®

Entrée			Sortie
CO2 (%)	SO2 (%)	Pression (bar)	% CO2 séquestré
12	6	14	84,79
12	6	12	98,93
12	6	10	100,00
12	6	8	100,00
10	5	16	89,03
10	5	10	100,00
10	5	4	100,00
10	4	16	80,00
10	4	14	80,00
10	4	12	80,00
10	4	10	80,00
10	4	8	80,00
6	3	16	100,00
6	3	10	100,00
6	3	4	100,00
2	1	16	100,00
2	1	14	100,00
2	1	10	100,00
2	1	8	100,00
2	1	6	100,00

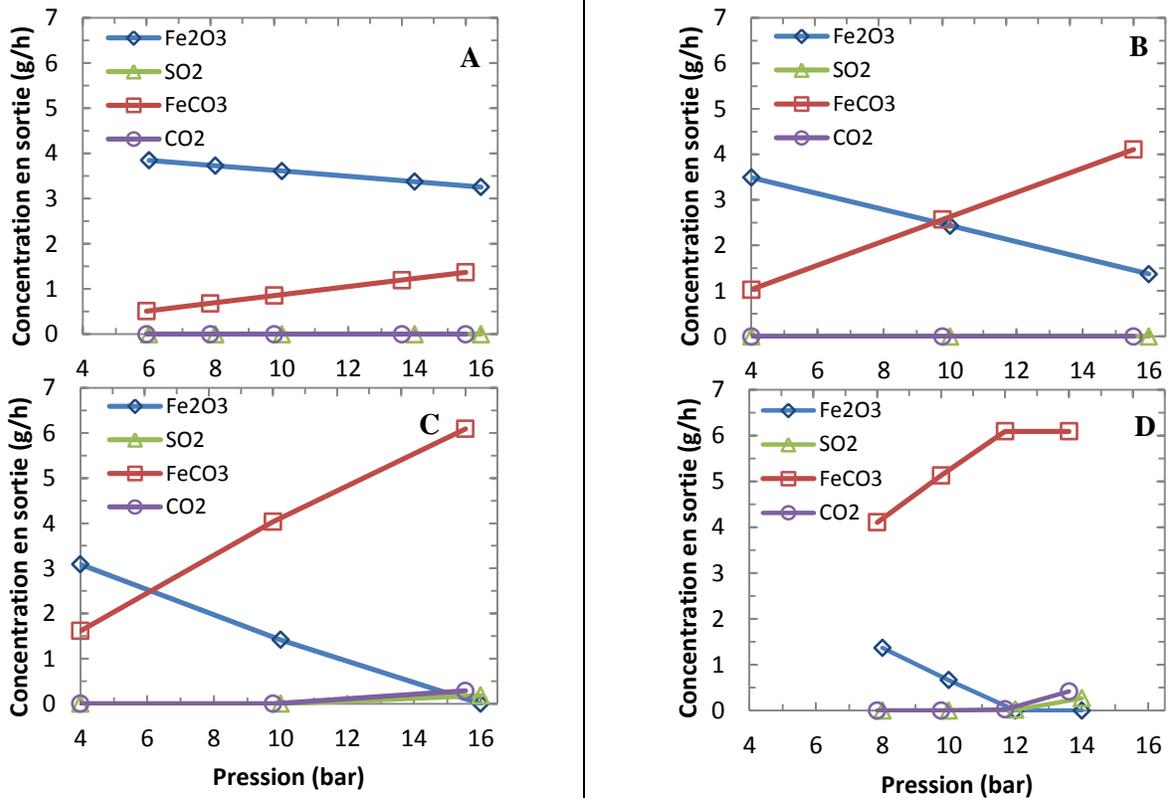


Figure 26

Simulation de la variation de pression (bar) sur la concentration en sortie (g/h) de ; l'hématite (Fe₂O₃), la sidérite (FeCO₃), le dioxyde de soufre (SO₂) et le dioxyde de carbone (CO₂), dans un réacteur de 300 ml selon les conditions ; 20°C, 15 ml/min de gaz, 5 ml/min logiciel et 70 mg/min d'hématite Aspen Plus®. A) Pour 2% de CO₂ et 1% de SO₂. B) Pour 6% de CO₂ et 3% de SO₂. C) Pour 10% de CO₂ et 5% de SO₂. D) Pour 12% de CO₂ et 6% de SO₂

Lorsque les concentrations de CO₂ et de SO₂ sont élevées comme dans la Figure 24C et 24D, une pression trop forte aura comme effet de ne pas séquestrer 100% du CO₂ initial. Pour compenser, il faudrait ajouter de l'hématite dans le système. Il est possible de remarquer qu'avec la valeur d'entrée d'hématite de 0,07 g/min et les autres valeurs d'entrée, il n'est théoriquement pas possible de produire plus que 6,094 g/h de sidérite. D'autres simulations ont démontré que pour pouvoir produire plus de sidérite, dans ces conditions, il est nécessaire d'ajouter plus d'hématite dans le système.

Il est à noter que les grands pourcentages de SO₂ sont simplement pour démontrer de manière théorique comment se comporte le système. Le pourcentage de SO₂ pouvant être émis par une usine de bouletage de fer est faible. Le pourcentage exact d'émission de SO₂ de l'usine de bouletage de CRN à Sept-Îles est de nature confidentielle et ne sera pas dévoilé dans ce mémoire.

4.2.2 Résultats des séries de blanc en laboratoire

Des séries de blanc (5) ont été accomplies pour suivre le pourcentage de CO_2 à la sortie du réacteur avec différentes solutions sans résidu ajouté et avec les mêmes concentrations de gaz à l'entrée (15 ml/min de CO_2 , 7.5 ml/min de SO_2 et 300 ml/min de N_2) soit ; (1) 200 ml d'eau déminéralisée (2) 200 ml d'eau déminéralisée avec 1M de NaCl (3) 200 ml d'eau déminéralisées avec 0.64M de NaHCO_3 , (4) le mélange gazeux et (5) 200 ml d'eau déminéralisées avec 1M de NaCl et 0.64M de NaHCO_3 . (Figure 27). Pour pouvoir interpréter de manière consciencieuse les résultats d'expérimentations il faut prendre en considérations les séries de blancs qui ont été fait.

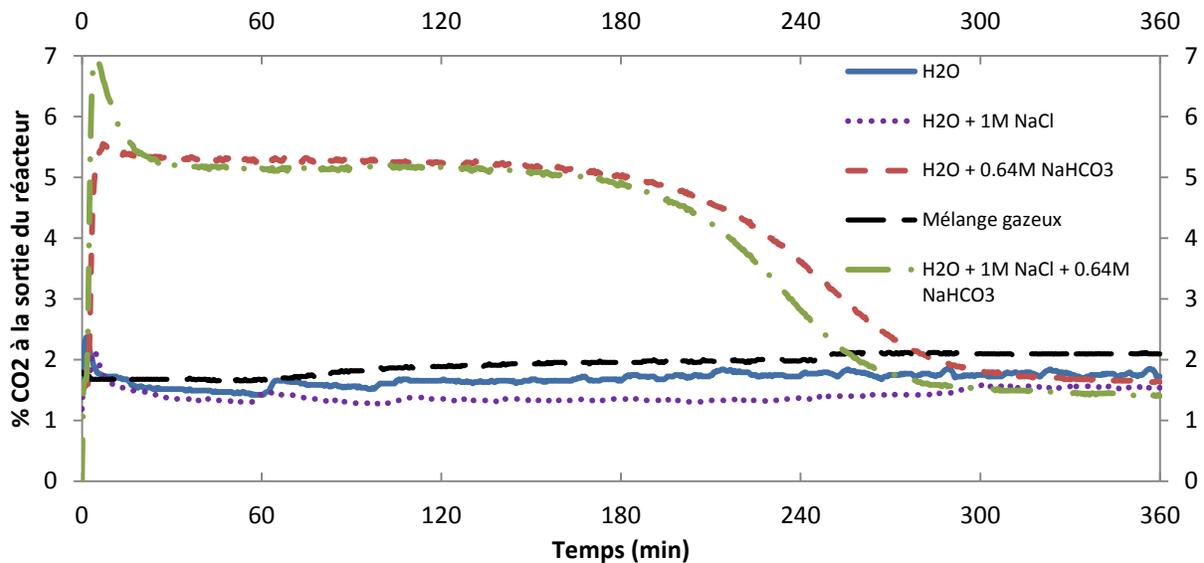


Figure 27 Séries de blanc pour le suivi du pourcentage de CO_2 à la sortie du réacteur par rapport au temps en minute

La première remarque à propos de ces blancs est que le pourcentage de CO_2 à la sortie du réacteur lors de l'essai avec la cuve vide (4) n'est pas stable. En effet, même si les débits mètres indiquent toujours le même débit de gaz et que les pressions sont maintenues tout au long des essais, le pourcentage de gaz s'accroît petit à petit. En revanche, comme la précision de

l'analyseur de CO₂ est de 0,4% et que la variation du pourcentage de CO₂ en sortie est dans cette gamme, il a été décidé de garder la valeur de 1,8% de CO₂ à l'entrée comme valeur pour les essais de carbonatation.

Concernant les essais (1) et (2) avec l'eau déminéralisée (H₂O) et le H₂O avec 1 molaire de sel (NaCl), les valeurs obtenues sont majoritairement dans la gamme de précision de l'analyseur. Cependant, lors de la première heure de ces essais, le pourcentage de CO₂ à la sortie semble diminuer avant de remonter à un niveau plus stable. Ceci est probablement dû à la saturation en CO₂ de la solution aqueuse.

Du côté des essais (3) et (5), lorsqu'il y a du NaHCO₃ dans la solution, le pourcentage de CO₂ augmente de manière significative dès le début. Puis, le pourcentage de CO₂ se stabilise durant environ 3 h avant de diminuer durant 2 h. Suite aux 2 h de diminution le pourcentage de CO₂ retourne au pourcentage initial. L'augmentation du début peut être en lien avec un dégazage du NaHCO₃ qui libère du CO₂. Puis la diminution après 3 h peut être en relation avec le pH de la solution et les équilibres de ce système (Voir la des sections résultats de CNR et Sept-Îles pour plus de précision).

4.2.3 Résultats des essais de carbonatation minérale avec les résidus miniers en laboratoire

Cette série de tests avait comme objectif de déterminer la cinétique de dissolution du fer et de suivre en temps réel le pourcentage de CO₂ à la sortie du réacteur. Le Tableau 10 montre les conditions d'expérimentation. La faible pression, durant les expériences, est due à la faible pression à l'intérieur de la bouteille de SO₂.

Tableau 10 Conditions d'expérimentation avec les résidus grossiers broyés (RGB) et les résidus fins bruts (RF)

Température (°C)	Pression (psi)	CO ₂ (ml/min)	SO ₂ (ml/min)	N ₂ (ml/min)	RPM	Temps (heure)
21	17	15	7,5	300	1000	6

Le Tableau 11 présente la composition de la solution aqueuse utilisée pour les essais. La quantité de résidus correspond à 15% de pulpe. La quantité de NaCl et NaHCO₃ a été déterminée grâce à la littérature, soit respectivement 1 M et 0,64 M. Les RGB utilisés pour ces essais correspondent aux résidus grossiers les plus récents rejetés par la mine et broyés en laboratoire. De cette manière, il est possible d'exclure un effet d'oxydation qu'auraient pu subir les résidus à long terme. Les RF utilisés pour les expériences correspondent aussi aux résidus fins les plus récents rejetés par la mine.

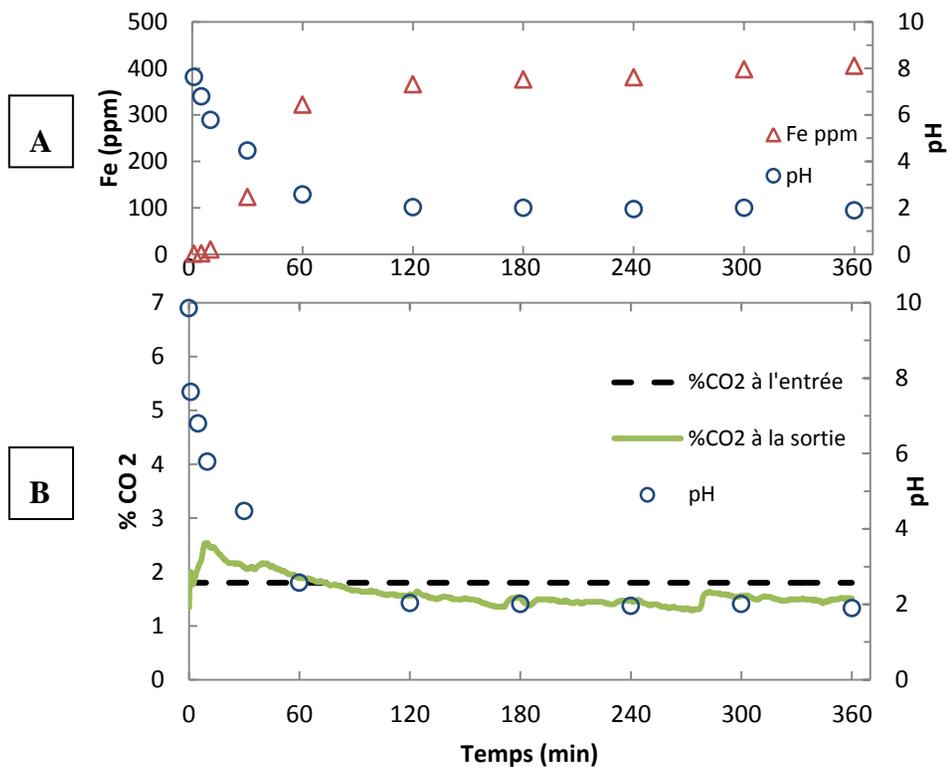
Tableau 11 **Composition de la solution aqueuse lors des essais de carbonatation avec les RGB et RF**

# de l'essai	Volume d'eau (ml)	Quantité résidus (g)	Quantité NaCl (mol/L)	Quantité NaHCO ₃ (mol/L)
RGB E4	200	30,0079	0	0
RGB E5	200	30,0087	1	0,64
RGB E6	200	30,0020	1	0
RGB E8	200	30,0016	0	0,64
RGB E9	200	30,0067	1	0,64
RGB E10	200	30,0055	0	0
RGB E11	200	30,0099	1	0
RGB E12	200	30,0036	0	0,64
RGB E13	200	30,0015	1	0,64
RF E1	200	30,0000	0	0
RF E2	200	30,0092	1	0
RF E3	200	30,0041	0	0,64
RF E4	200	30,0088	1	0,64

Les résultats obtenus avec les RGB peuvent être séparés en deux parties soit : ceux sans NaHCO₃ (Figure 28) et ceux avec du NaHCO₃ (Figure 29). Une marge d'erreur de 0,1 a été appliquée au pH et de 2 ppm pour la concentration de fer. Cette marge d'erreur est assez petite pour ne pas être visible sur les figures suivantes. Les résultats des essais RGB E4 à E9 ne sont pas présentés dans les tableaux suivants étant donné que le pourcentage de CO₂ à la sortie n'avait pas été suivi.

Les résultats obtenus avec l'échantillon RF peuvent aussi être séparés en deux parties soit : ceux sans NaHCO₃ (Figure 30) et ceux avec du NaHCO₃ (Figure 31). Il faut considérer une marge d'erreur de 0,1 au pH et de 2 ppm pour la concentration de fer.

RGB E10 0M NaCl, 0M NaHCO₃



RGB E11 1M NaCl, 0M NaHCO₃

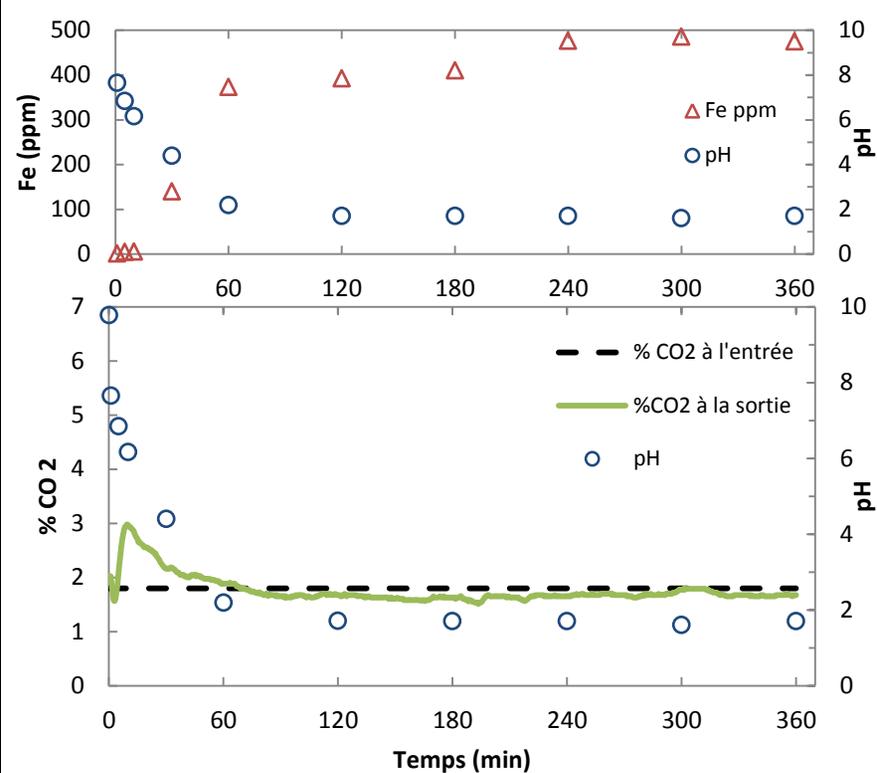
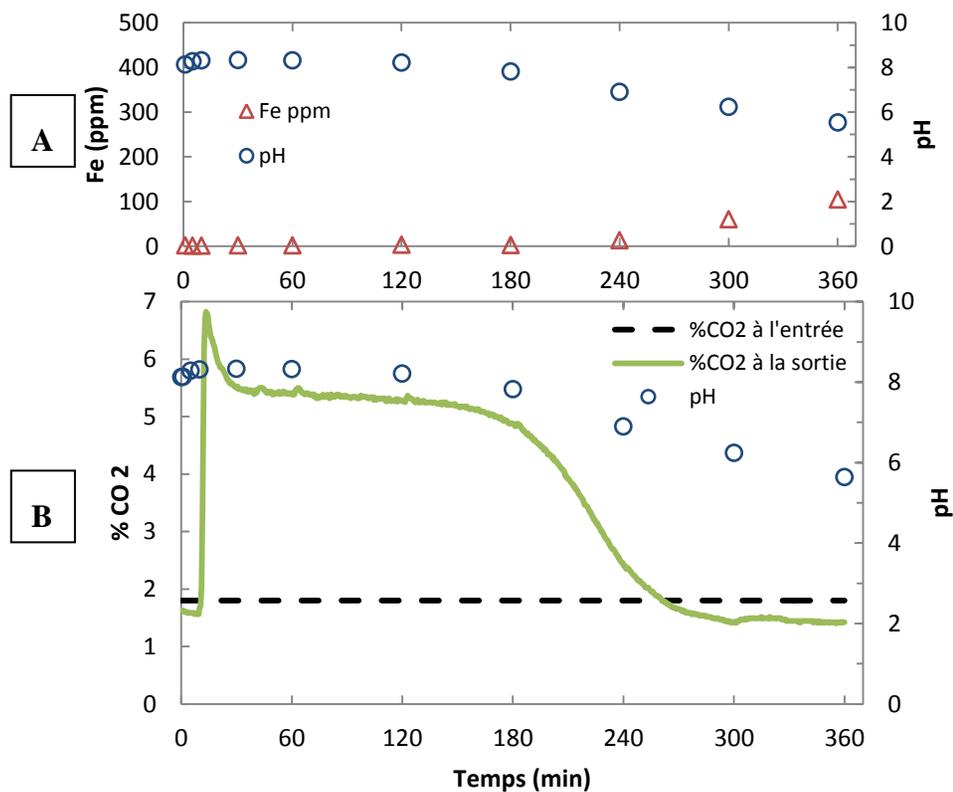


Figure 28 A) Concentration de Fe dissous et variation du pH en fonction du temps pour la réaction expérimentale du CO₂-SO₂ sans NaHCO₃ avec les résidus grossiers broyés. B) Variation du pourcentage de CO₂ et du pH en fonction du temps pour la réaction expérimentale du CO₂-SO₂ sans NaHCO₃ avec les résidus grossiers broyés.

En examinant la figure 28A des essais RGB E10 et RBG E11 il est possible de constater que la variation de la concentration de fer dissous est fortement en lien avec le pH. Le SO_2 gazeux qui est ajouté durant les expériences est le facteur le plus déterminant en ce qui a trait à l'acidification de la solution. Pour ces essais, sans NaHCO_3 , le pH diminue rapidement pour ensuite se stabiliser vers un pH de 2 après 60 min. La concentration de fer dissous se stabilise aussi après 60 min pour atteindre environ 400 ppm. C'est lors de l'essai RGB E11, réalisé avec du NaCl, que le pourcentage de fer dissous atteint la valeur maximale, soit 477 ppm.

En ce qui concerne la Figure 28B, du pourcentage de CO_2 en sortie des essais RGB E10 et RBG E11, les valeurs se situent dans la zone d'erreur de l'analyseur de CO_2 . La seule affirmation pouvant être exprimée est qu'il n'y a pas un enlèvement notable du CO_2 .

RGB E12; 0M NaCl, 0,64M NaHCO₃



RGB E13; 1M NaCl, 0,64M NaHCO₃

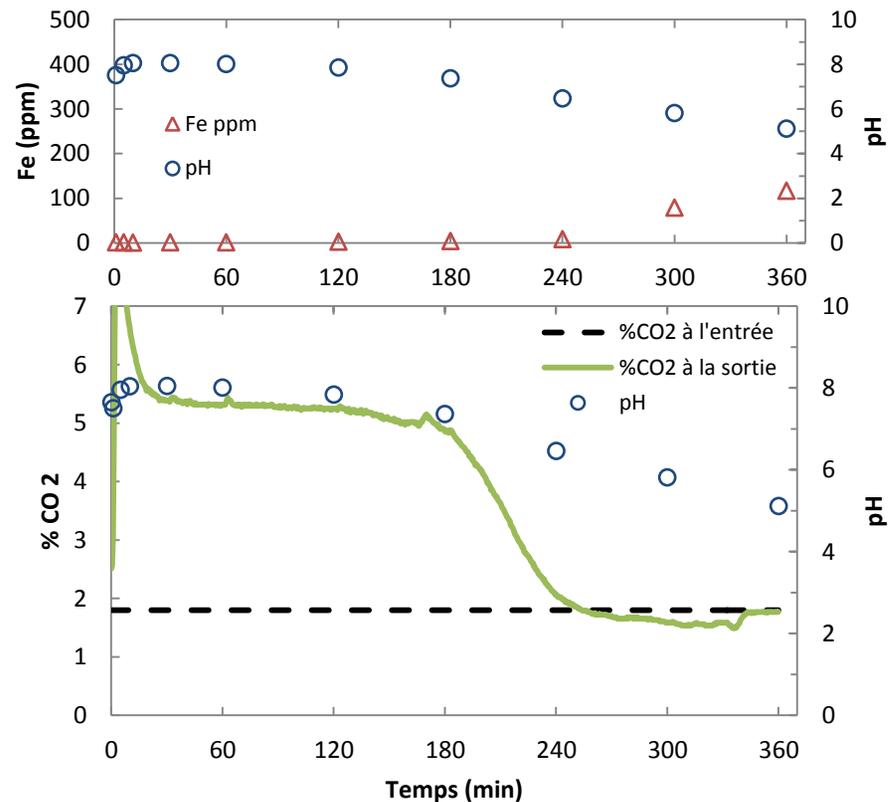


Figure 29 A) Concentration de Fe dissous et variation du pH en fonction du temps pour la réaction expérimentale du CO₂-SO₂ avec NaHCO₃ avec les résidus grossiers broyés. B) Variation du pourcentage de CO₂ et du pH en fonction du temps pour la réaction expérimentale du CO₂-SO₂ avec NaHCO₃ avec les résidus grossiers broyés.

À la Figure 29, lorsqu'il y a ajout de NaHCO_3 et aussi en combinaison avec le NaCl , le pH a tendance à monter durant la première heure de l'expérience, puis à diminuer. Du moment où le pH est plus stable, le fer met plus de temps à se mettre en solution. Vers 240 min, la concentration en fer va augmenter de manière prononcée pour les essais avec l'ajout de NaHCO_3 . Néanmoins, comme le pH reste plus alcalin la concentration de fer dissous est négligeable comparativement aux essais sans NaHCO_3 . La valeur maximale de fer dissous pour les essais avec les RGB avec l'ajout de NaHCO_3 est de 117 ppm.

D'autre part, sur la Figure 29B, le pourcentage de CO_2 en sortie des essais RGB E12 et RGB E13 montre un effet intéressant lors de l'ajout NaHCO_3 . En effet, il y a une forte augmentation du pourcentage de CO_2 en sortie. Ceci est en relation avec le pKa du NaHCO_3 et du pH du système. Lors que le pH est en-dessous de 8,4, le NaHCO_3 n'est pas stable et va se dissocier en CO_2 gazeux, Na^+ et H^+ (voir Figure 33). Le temps nécessaire avant de noter une diminution de pourcentage de CO_2 est en lien avec la concentration initiale de NaHCO_3 .

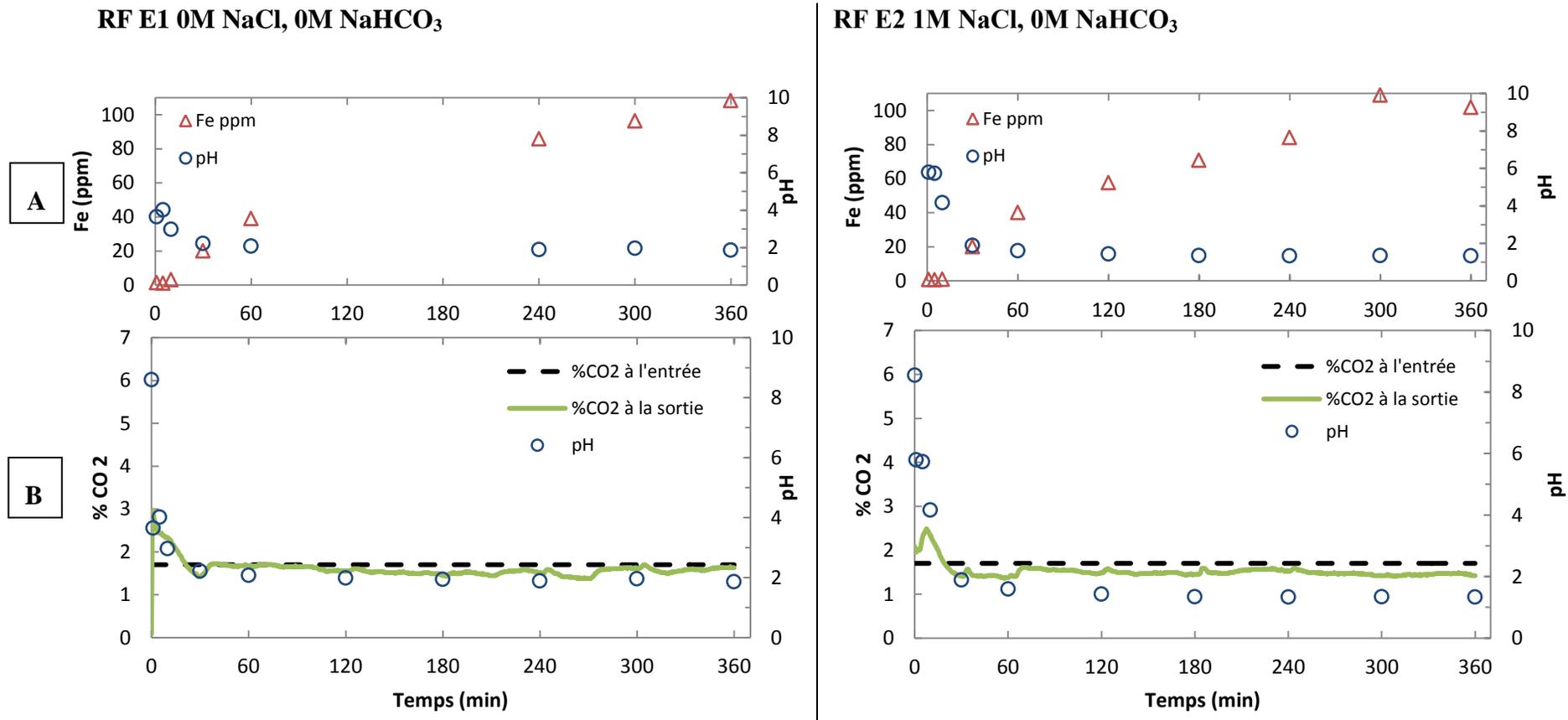
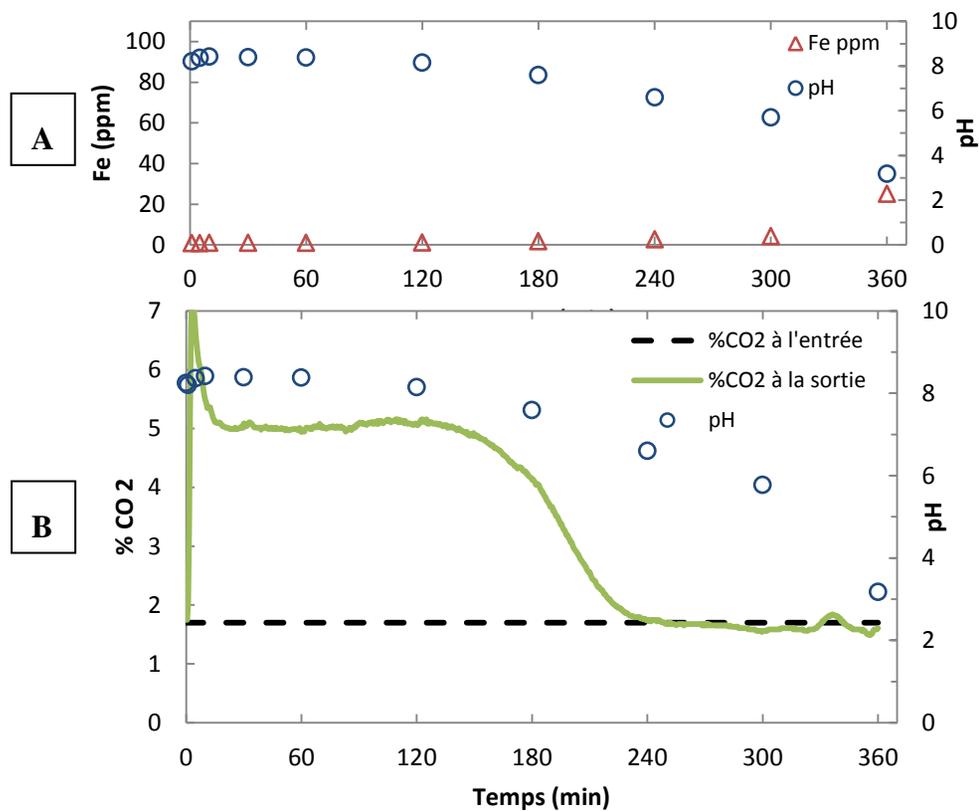


Figure 30 A) Concentration de Fe dissous et variation du pH en fonction du temps pour la réaction expérimentale du CO₂-SO₂ sans NaHCO₃ avec les résidus fins bruts. B) Variation du pourcentage de CO₂ et du pH en fonction du temps pour la réaction expérimentale du CO₂-SO₂ sans NaHCO₃ avec les résidus fins bruts.

En ce qui concerne les résultats des essais réalisés avec les RF sans NaHCO_3 (Figure 30), la concentration en fer dissous est moins élevée que lors des essais avec les RG. La concentration maximale de fer dissous lors de ces essais est de 109 ppm. Cette différence de concentration de fer dissous est attribuable au broyage préliminaire des RG. Lors du broyage il y aura libération de l'hématite contenue dans les grains de quartz. D'autre part, la concentration en fer dissous est aussi intimement liée avec le pH. Un pH faible aura pour effet d'avoir plus de fer dissous dans le système.

La Figure 30B montre la même tendance que la Figure 28B. C'est-à-dire que le pourcentage de CO_2 en sortie est dans la marge d'erreur de l'analyseur de CO_2 . Donc, il n'est pas possible d'affirmer qu'il y a un enlèvement de CO_2 malgré que les valeurs du pourcentage de CO_2 en sortie soit sous la ligne du CO_2 à l'entrée.

RF E3 0M NaCl, 0,64M NaHCO₃



RF E4 1M NaCl, 0,64M NaHCO₃

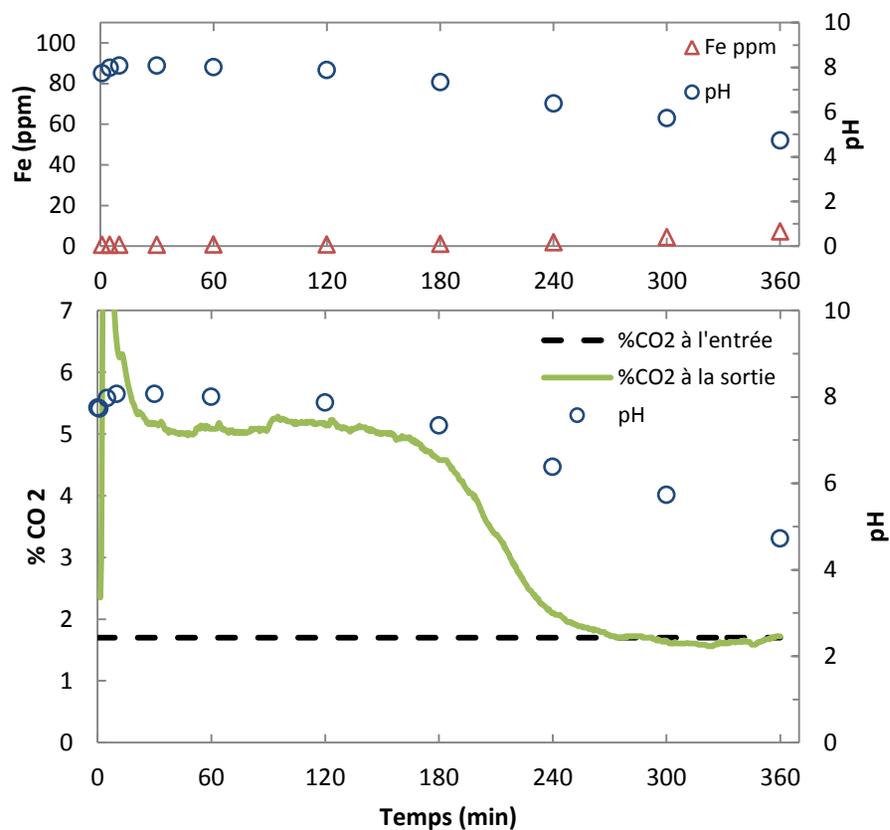


Figure 31 A) Concentration de Fe dissous et variation du pH en fonction du temps pour la réaction expérimentale du CO₂-SO₂ avec NaHCO₃ avec les résidus fins bruts. B) Variation du pourcentage de CO₂ et du pH en fonction du temps pour la réaction expérimentale du CO₂-SO₂ avec NaHCO₃ avec les résidus fins bruts.

À la Figure 31, lorsqu'il y a ajout de NaHCO_3 et aussi en combinaison avec le NaCl , le pH a tendance à monter durant la première heure de l'expérience, puis à diminuer. Du moment où le pH est plus stable, le fer met plus de temps à se mettre en solution. C'est seulement à la fin des expériences qu'une petite concentration de fer dissous a été répertoriée. La valeur maximale de fer dissous pour les essais avec les RF avec l'ajout de NaHCO_3 est de 25 ppm.

D'autre part, sur la Figure 31B, le pourcentage de CO_2 en sortie des essais RF E3 et RF E4 montre un effet intéressant lors de l'ajout NaHCO_3 . Il y a une forte augmentation du pourcentage de CO_2 en sortie. Ceci est en relation avec le pK_a du NaHCO_3 et du pH du système. Lorsque le pH est en-dessous de 8,4, le NaHCO_3 n'est pas stable et va se dissocier en CO_2 gazeux, Na^+ et H^+ (voir Figure 33). Le temps nécessaire avant de noter une diminution de pourcentage de CO_2 est en lien avec la concentration initiale de NaHCO_3 .

Suite à la série d'expériences de carbonatation sur les RGB E4 à E9, il a été possible, sur certains échantillons, de noter la présence de précipités blanchâtres dans le liquide filtré après les expériences de 6 h (Figure 32). Une analyse de ces précipités au MEB s'est déroulée après 3 mois suivant les dates des essais. Il est à noter que les essais RGB E8 et E9 correspondent aux mêmes essais que les essais RGB E10 et E11 excepté que lors de ces derniers essais la quantité de CO₂ en sortie du réacteur a été suivie.

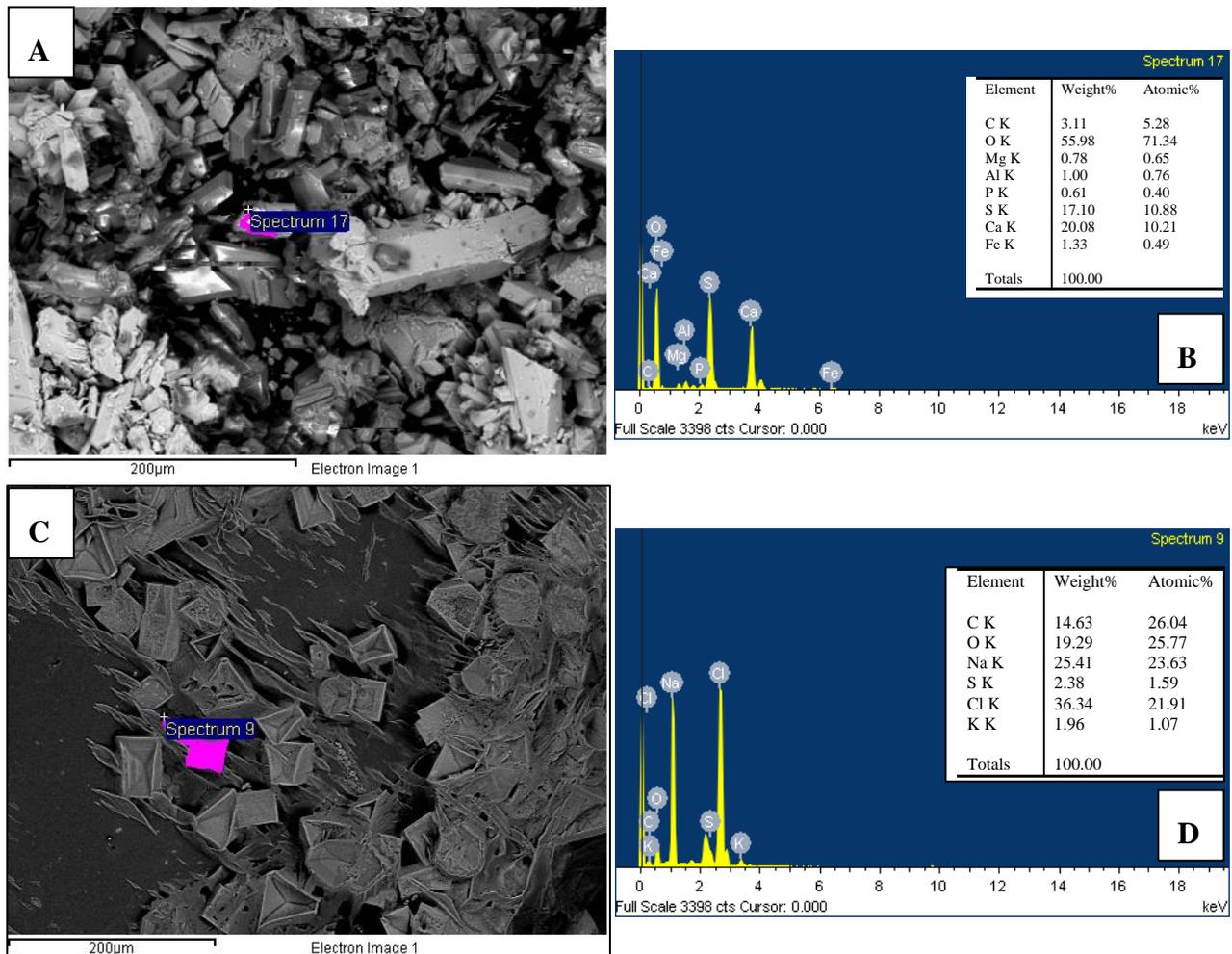


Figure 32 Résultat du MEB et EDS pour les précipités obtenus après expérimentation de 6 heures. A) MEB du précipité de l'essai RGB E8 ; 1M NaCl, 0M NaHCO₃. B) EDS du précipité de l'essai RGB E8. C) MEB du précipité de l'essai RGB E9 ; 1M NaCl, 0.64M NaHCO₃. D) EDS du précipité de l'essai RGB E9

Pour synthétiser, les essais sans NaHCO_3 le pH diminue rapidement pour ensuite se stabiliser après 60 min. Pour ces mêmes essais, la concentration de fer dissous augmente de manière plus marquée que les autres essais où le pH est resté plus stable dès le départ. La concentration de fer se stabilise par la suite.

Il est aussi intéressant de noter que la quantité en ppm de fer dissous est nettement plus élevée pour certains essais avec les RGB que les RF. Comme expliqué à la section 4.1, une partie de l'hématite contenue dans les résidus se trouve dans les grains de quartz. En broyant les RG il y a une libération de l'hématite contenu dans ces grains de quartz. Ce broyage semble permettre une meilleure dissolution du fer lors de la réaction. Comme la quantité de quartz est plus élevée dans les résidus grossiers et que le broyage semble permettre la libération des oxydes de fer inclus dans les grains de silice, un broyage précède la réaction de carbonatation apparaît pertinent. Toutefois, la quantité de fer dissous est relativement faible. Le maximum de fer dissous a été atteint lors de l'essai RGB E11.

Il est quand même intéressant de constater que la concentration de fer dissous en ppm est plus élevée que dans les simulations de l'étude de (Palandri *et al.*, 2005b).

Concernant les résidus fins, ceux-ci possèdent une granulométrie relativement fine de l'ordre de 28 μm . Donc, ils n'ont pas besoin de subir un autre broyage. Une autre étape de traitement physique augmenterait les coûts du procédé. L'étude de (Palandri *et al.*, 2005b) émet plusieurs suggestions pour les futures études portant sur la carbonatation avec l'hématite. Ainsi, les auteurs recommandent d'utiliser une fraction de plus petite taille d'hématite, soit d'environ 28 à 75 μm ou même plus petit. Une taille plus petite fait en sorte que la surface spécifique du matériel est plus élevée. Ce qui facilite la libération des ions divalents. De plus, les résidus fins ont une composition plus faible en quartz que les résidus grossiers. Du fait que le quartz ne réagit pas

dans la réaction de carbonatation minérale, il serait préférable d'utiliser les résidus fins. Néanmoins, comme expliquée à la section 4.2, l'usine de concentration de fer du lac Bloom produit 3000 t de résidus fins par jour comparativement à 26 Kt pour les résidus grossiers. Dépendamment de la quantité nécessaire pour séquestrer le CO_2 , il sera peut-être nécessaire d'utiliser aussi les résidus grossiers à plus long terme. De plus, la concentration en fer dissous a été plus élevée lors des essais avec les RGB que les RF ce qui laisse présager un doute sur l'utilisation des résidus fins sans broyage subséquent.

En ce qui a trait à la quantité de CO_2 en sortie, il faut garder en tête que la marge d'erreur de l'analyseur de CO_2 est de 0.4%. Étant donné que la quantité de gaz à l'entrée est d'environ 1.8% et que la variation de concentration en sortie est rarement plus faible que 1.5%, la majorité des résultats sont dans la marge d'erreur. Il est donc difficile d'émettre des hypothèses éclairées pour confirmer une quelconque séquestration du CO_2 . Néanmoins, il est possible de remarquer que lorsqu'il y a ajout de NaHCO_3 le pourcentage de CO_2 augmente de manière significative durant les premières minutes de ces essais. Le diagramme à la figure 33 démontre sous quelle forme sera le NaHCO_3 en fonction du pH. Le $\text{pKa CO}_2/\text{HCO}_3^-$ pour une concentration initiale de 0,64 M NaHCO_3 correspond à un pH de 8,4. Étant donné que lors des essais, le pH est inférieur à 8,4 il va avoir dégazage du CO_2 . Durant les trois premières heures le dégazage se produit. Puis, lorsque tout le CO_2 a été dégazé la concentration de CO_2 diminue pour rejoindre la quantité initiale de la concentration de gaz. Ce dégazage sera deux fois moins long si la quantité de NaHCO_3 est deux fois moins grande.

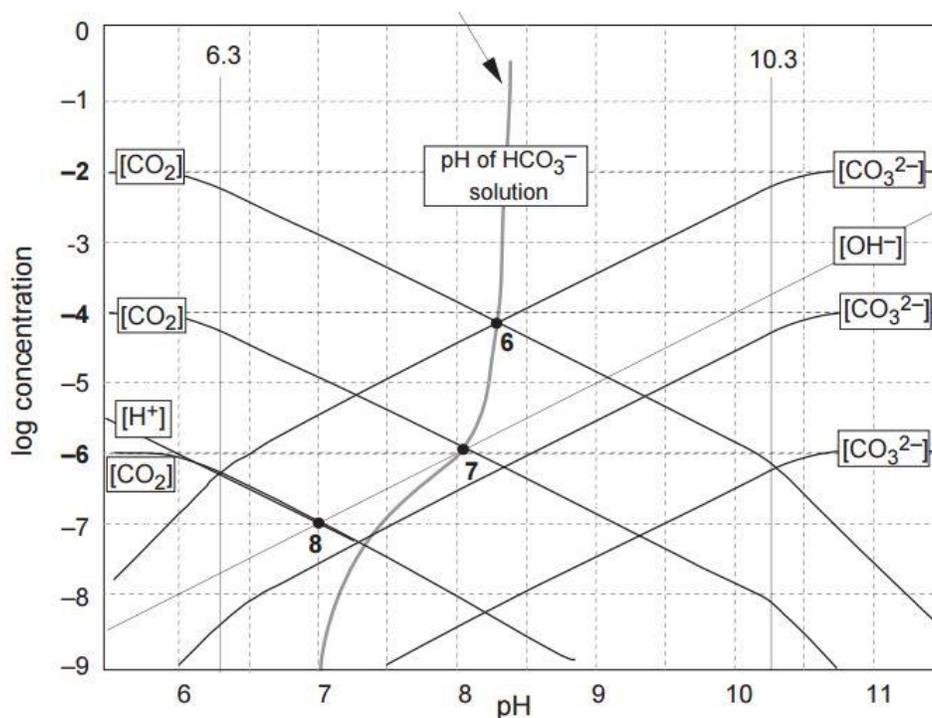


Figure 33 Diagramme des phases dissoutes du NaHCO_3 pour différentes concentration (Lower, 1999)

Suite aux analyses des précipités des essais RGB E8 et E9 au MEB-EDS, il a été conclu qu'aucune forme de carbonate de fer n'était présente. Le pourcentage des valeurs des éléments obtenus à l'EDS ne correspond à aucune forme de minéral connu. Le minéral avec la composition la plus similaire aux précipités de l'essai RGB E8 serait du gypse ($\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$) (Barthelmy, 2014). Le Tableau 12 présente la comparaison chimique du précipité obtenu lors de l'essai RGB E8 et du gypse. De plus, le gypse cristallise sous le système monoclinique et les précipités paraissent aussi de forme monoclinique. Le spectre 17 de cet échantillon correspond au spectre représentatif des autres spectres analysés à l'EDS. En dernier lieu, la quantité de carbone et de fer est relativement faible lors de l'analyse EDS. Par conséquent, il n'est pas possible d'émettre l'hypothèse qu'il y a bel et bien eu formation de sidérite. Pour pouvoir interpréter les précipités comme étant de la sidérite, ces derniers auraient dû avoir un

pourcentage minimum de carbone et de fer supérieur à 10 et un pourcentage d'oxygène supérieur à 50 (Murphy *et al.*, 2011).

Tableau 12 Comparaison chimique entre les précipités de l'essai RGB E8 et du Gypse

Élément (poids %)	Précipités du RGB E8	Gypse
C	3,11	*
O	55,98	55,76
Ca	20,08	23,28
S	17,10	18,62
H	*	2,34
Fe	1,33	*
Mg	0,78	*
Al	1,00	*
P	0,61	*
Total	100,00	100,00

*= Non analysé ou non présent dans la forme pure | Valeurs du Gypse fournies par *Mineral Data*

Au sujet des précipités obtenus pour l'essai RGB E9, ceux-ci restent inconnus. L'hypothèse la plus plausible est que l'ajout du NaCl, du NaHCO₃ et du CO₂ gazeux avec les RGB a permis de précipiter une forme de carbonate et du chlorure de sodium. Étant donné que l'analyse EDS démontre qu'il n'y a pas de fer dans ce précipité, il est réaliste de conclure que la sidérite n'a pas été obtenue.

Pour terminer, la carbonatation minérale des résidus miniers de CRN s'est avérée inexécutable. Malgré l'ajout de SO₂ pour réduire le Fe³⁺, aucune forme de carbonate de fer n'a été notée. Le SO₂ a un potentiel réducteur sur les résidus miniers de CNR et il permet une lixiviation du fer. Malgré tout, le SO₂ acidifie trop la solution pour permettre la précipitation du carbonate.

L'hématite apparaît comme étant un minéral trop stable pour être utilisé pour la carbonatation minérale de manière économique. Selon la littérature le temps de réaction se compte en mois. Pour être faisable au niveau industriel il est nécessaire de trouver un moyen de réduire ce temps de réaction. D'autre part, le pourcentage de CO₂ à la sortie du réacteur n'a pas démontré une forme de séquestration du CO₂. Il faut rappeler que ces essais ont été menés en continu pour le gaz. Pour les études futures il serait intéressant de faire des essais par *batch* et d'augmenter la pression dans le réacteur.

CHAPITRE V - RÉSULTAT ET DISCUSSION DES CARRIÈRES DE SEPT-ÎLES

5.1 Géochimie et minéralogie

Au total huit lithologies ont été échantillonnées soit : Du gabbro (I3A), du gabbro à olivine (I3K), de la monzodiorite (I2H), de la monzonite (I2F), de la magnétite (I4ZM), de l'anorthosite (I3G), de la troctolite (I3N) et du granite (I1B) (Voir annexe 4)

Les compositions géochimiques des échantillons sont présentées à l'annexe 5. Puisque les roches présentent un plus grand pourcentage de magnétite que d'hématite, le fer a été converti en Fe_3O_4 . Les essais en laboratoire se sont déroulés avec l'échantillon CD-035-15 qui se trouve à être de la troctolite. Celle-ci est composée majoritairement de plagioclase et d'olivine. Cet échantillon a été choisi en fonction des analyses minéralogiques et chimiques.

Les deux oxydes les plus intéressants, pour la carbonatation minérale, sont le Fe_3O_4 et le MgO . La quantité de Fe_3O_4 est plus élevée que la quantité de MgO . Dans la mesure où de l'olivine a été observée sur certains échantillons et que la quantité de MgO est relativement faible, l'hypothèse de la fayalite (Fe_2SiO_4) comme olivine a été avancée.

Les analyses au DRX ont pu confirmer cette hypothèse (Annexe 6). L'analyse quantitative feldspath plagioclase démontre, avec les concentrations de Ca et Na, que le plagioclase est de la labradorite (Tableau 13).

Tableau 13 Analyse quantitative feldspath plagioclase de l'échantillon CD-006-15

Oxyde	K-ratio		Sigma/K		Concentration		Cations	
	moyenne	std-dev	moyenne	dev	moyenne	dev	moyenne	dev
SiO ₂	0,4496	0,0304	0,30	0,00	51,746	3,282	2,426	0,008
TiO ₂	0,0011	0,0005	17,40	3,00	0,126	0,053	0,004	0,002
Al ₂ O ₃	0,2666	0,0205	0,30	0,00	28,308	2,035	1,564	0,024
MgO	0,0022	0,0006	3,90	0,36	0,120	0,034	0,008	0,2
CaO	0,4413	0,0175	1,47	1,85	11,534	0,455	0,580	0,013
MnO	0,0004	0,0002	14,87	1,33	0,016	0,009	0,001	0,001
FeO	0,0042	0,0009	12,43	16,60	0,424	0,089	0,017	0,002
SrO	0,0016	0,0009	12,83	1,01	0,114	0,063	0,003	0,002
BaO	0,0004	0,0006	9,00	0,35	0,036	0,051	0,001	0,001
Na ₂ O	0,3135	0,0432	1,07	0,06	3,874	0,527	0,354	0,064
K ₂ O	0,0144	0,0070	2,73	0,59	0,209	0,101	0,013	0,006

5.2 Carbonatation minérale des roches de Sept-Îles

Les conditions d'expérimentation de carbonatation minérale sur l'échantillon CD-035-15 se sont déroulées de manière similaire aux essais avec les résidus miniers de CNR (Tableau 14). Par contre, contrairement à un oxyde de fer ferrique (Fe^{3+}) qui était présent dans les résidus grossiers pour la carbonatation, l'échantillon CD-035-15 utilisé pour ce chapitre comportait un oxyde de fer ferreux (Fe^{2+}). Comme expliqué précédemment, la réaction de carbonatation, avec un oxyde de fer est seulement possible avec du Fe^{2+} . Il n'est donc pas nécessaire d'ajouter un réducteur comme le SO_2 pour les essais avec la troctolite étant donné que le minéral important dans ce cas est la fayalite. Néanmoins, pour déterminer l'effet du SO_2 sur ce type de roche concernant le mécanisme de dissolution du fer, les essais ont été dupliqués avec la quantité minimum de SO_2 possible soit 0,34 ml/min. Cette quantité minimale de SO_2 est limitée par les paramètres du débit mètre. Le Tableau 15 présente les compositions initiales des solutions aqueuses pour ces essais de carbonatation. Il sera possible d'établir un lien avec la concentration de SO_2 et de fer dissous dans la section 5.3.

Tableau 14 Conditions d'expérimentation avec l'échantillon CD-035-15

Température (°C)	Pression (psi)	CO ₂ (ml/min)	SO ₂ (ml/min)	N ₂ (ml/min)	RPM	Temps (heure)
21	17	15	Varié*	300	1000	6

*Varié = La quantité de SO_2 a varié dépendamment de l'essai. Voir le tableau 13 pour la quantité exacte de SO_2 pour chaque essai.

Tableau 15 Composition des solutions aqueuses et variation du SO₂ pour les essais avec l'échantillon CD-035-15

# de l'essai	Volume d'eau (ml)	Résidus (g)	NaCl (mol)	NaHCO ₃ (mol)	SO ₂ (ml/min)
CD-035-15 E6	200	30,0015	0	0	0,68
CD-035-15 E7	200	30,0095	0	0	0
CD-035-15 E8	200	30,0095	1	0	0,34
CD-035-15 E9	200	30,0095	0	0,64	0,34
CD-035-15 E10	200	30,0047	1	0,64	0,34
CD-035-15 E11	200	30,0084	0	0	0,34
CD-035-15 E12	200	30,0098	1	0	0
CD-035-15 E13	200	30,0023	0	0,64	0
CD-035-15 E14	200	30,0060	1	0,64	0
CD-035-15 E15	200	30,0089	0	0	0

Les Figures 34 à 37 démontrent de quelle manière la concentration de fer dissous dans la solution se comporte comparativement au pH. Pour chacun de ces essais un graphique montrant l'évolution du CO₂ à la sortie du réacteur a aussi été réalisé. Pour commencer, la Figure 34 compare l'effet du SO₂ pour les essais de carbonatation avec les résidus bruts. Ensuite, les figures 35 et 36 comparent le même effet, mais cette fois-ci avec 1 molaire de NaCl et 0,64 molaire de NaHCO₃ respectivement. Finalement, la Figure 37 fait le même type de comparaison avec 1 molaire de NaCl et 0,64 molaire de NaHCO₃ dans la solution avec l'échantillon CD-035-15.

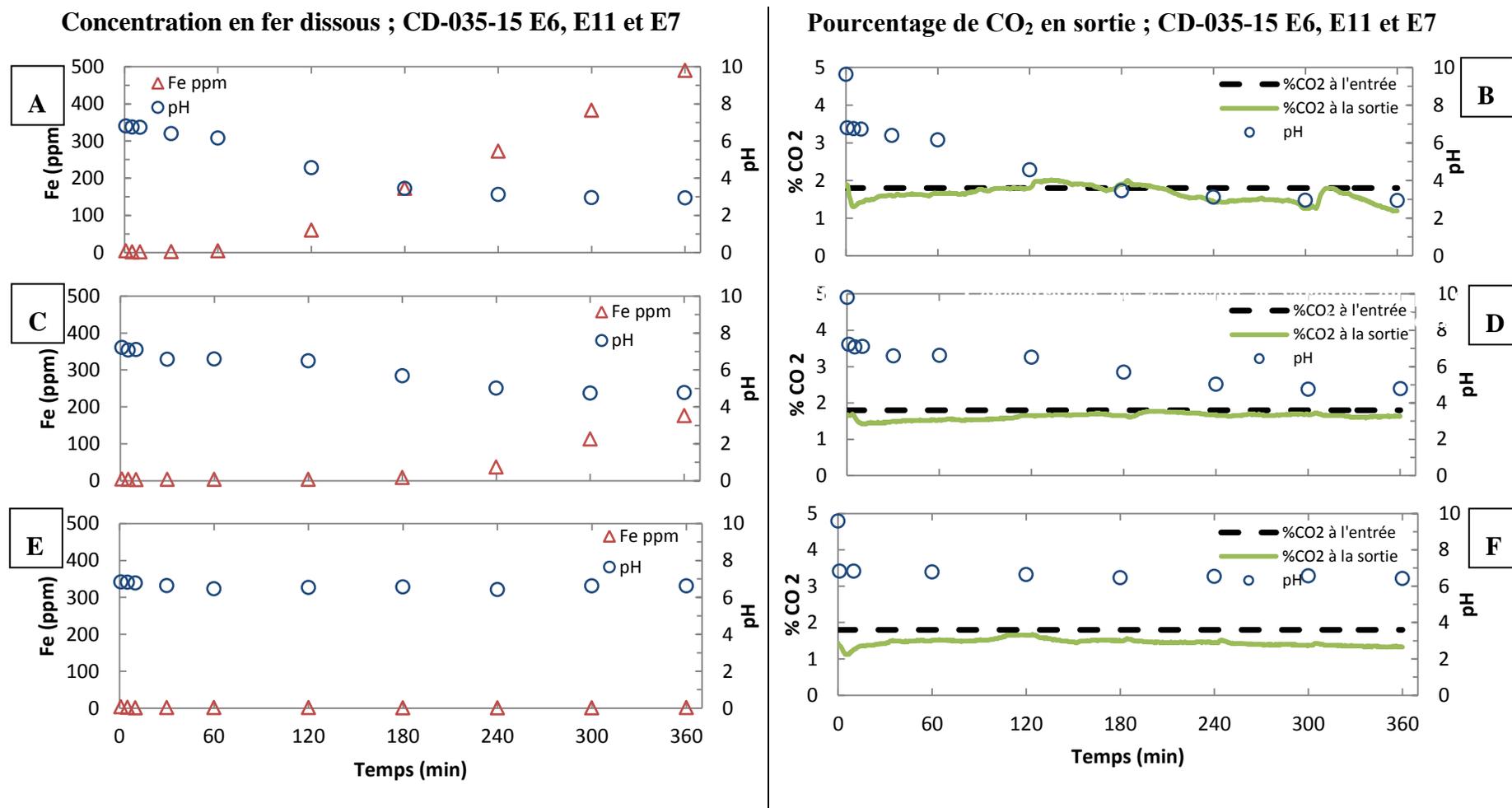


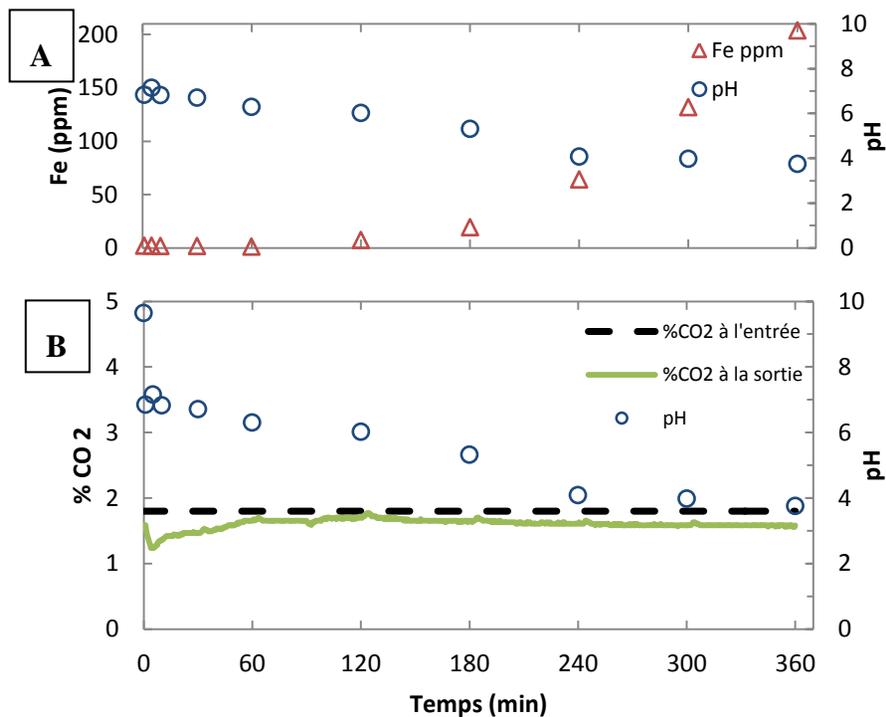
Figure 34

Effet de la variation de SO₂ sur la concentration de Fe dissous et variation du pH en fonction du temps pour la réaction expérimentale du CO₂-SO₂ avec l'échantillon CD-035-15 brut. A) CD-035-15 E6 avec 0,68 ml/min SO₂. B) Évolution de CO₂ en sortie pour l'essai CD-035-15 E6. C) CD-035-15 E11 avec 0,34 ml/min SO₂. D) Évolution de CO₂ en sortie pour l'essai CD-035-15 E11. E) CD-035-15 E7 sans SO₂. F) Évolution de CO₂ en sortie pour l'essai CD-035-15 E7

La Figure 34, démontre de manière claire comment la proportion de SO_2 dans le système joue un rôle important dans la dissolution du fer. La valeur maximale de fer en solution est atteinte lors de l'essai CD-035-15 E6 soit ~ 500 ppm. Lorsque le pourcentage de SO_2 est diminué de moitié à l'essai CD-035-15 E11 (0,34ml/min), la quantité de fer en solution rejoint un maximum de 176 ppm après 6 h. L'essai CD-035-15 E7 sans SO_2 donne un résultat de d'environ 2 ppm tout le long de l'expérience. Étant donné que la précision est de 2 ppm, nous pouvons conclure que pour cet essai sans SO_2 , il n'y a pas de fer mis en solution. Le CO_2 seulement n'est pas assez fort pour acidifier la solution et diminuer le pH pour pouvoir dissoudre le fer. Les points

Lors des essais sans NaHCO_3 le pourcentage de CO_2 diminue jusqu'à environ 1.2% dans les premières minutes avant de remonter. Lors de ces essais sans SO_2 le pH est resté relativement stable à $6,6 \pm 0,2$ durant les 6 h. Par contre, pour l'essai avec 0.64 ml/min de SO_2 le pH final a été de 2,94. C'est à ce moment que la concentration en fer dissous a été la plus grande pour toutes les expériences avec l'échantillon CD-035-15. En ce qui concerne l'évolution du CO_2 au cours du temps, celui-ci est resté dans la zone d'erreur la majorité du temps. Cependant en apportant une attention particulière aux 15 premières minutes, le CO_2 semble diminuer de plus de la moitié. Par la suite, il augmente pour retrouver le niveau initial d'entrée. A première vue, il peut sembler que la troctolite a un effet de séquestration de CO_2 durant les premières minutes. Cette diminution est visible sur les trois essais présentés à la Figure 34. Cette diminution pourrait correspondre au maximum de CO_2 que la solution avec la troctolite peut séquestrer avant que cette dernière soit saturée.

CD-035-15 E8; 1M NaCl, 0M NaHCO₃, 0,34 ml/min SO₂



CD-035-15 E12; 1M NaCl, 0M NaHCO₃, sans SO₂

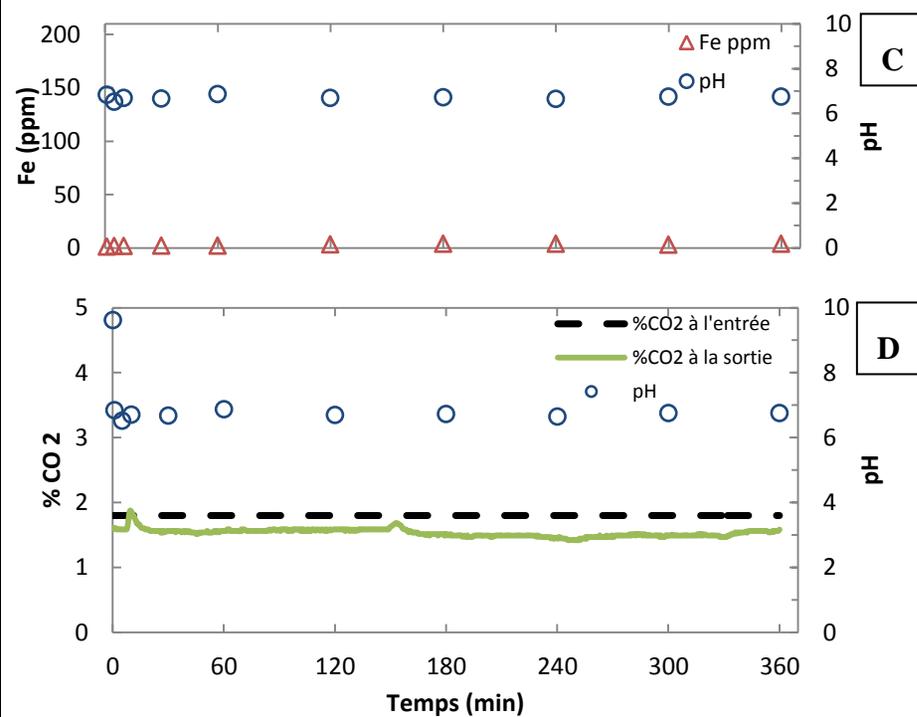


Figure 35

Effet de la variation de SO₂ sur la concentration de Fe dissous et variation du pH en fonction du temps pour la réaction expérimentale du CO₂-SO₂ avec 1 M NaCl et 0 M NaHCO₃ avec l'échantillon CD-035-15. A) CD-035-15 E8 avec 0,64 ml/min de SO₂. B) Évolution du CO₂ en sortie pour l'essai CD-035-15 E8. C) CD-035-15 E12 sans SO₂. D) Évolution du CO₂ en sortie pour l'essai CD-035-15 E12.

Les Figures 35A et 35C montre l'effet de la variation du SO_2 sur la concentration de fer dissous et la variation du pH. Une fois de plus la concentration en fer dissous est intimement liée avec le pH. Lorsque celui-ci est plus bas, la concentration en fer dissous sera plus élevée. La Figure 35C montre qu'il n'y a vraisemblablement pas de fer en solution.

La Figure 35B montre une diminution du pourcentage de CO_2 en sortie lors des premières minutes. Cette diminution pourrait correspondre au maximum de CO_2 que la solution avec la troctolite peut séquestrer avant que cette dernière soit saturée.

CD-035-15 E9; 0M NaCl, 0,64M NaHCO₃, 0,34 ml/min SO₂

CD-035-15 E13; 0M NaCl, 0,64M NaHCO₃, sans SO₂

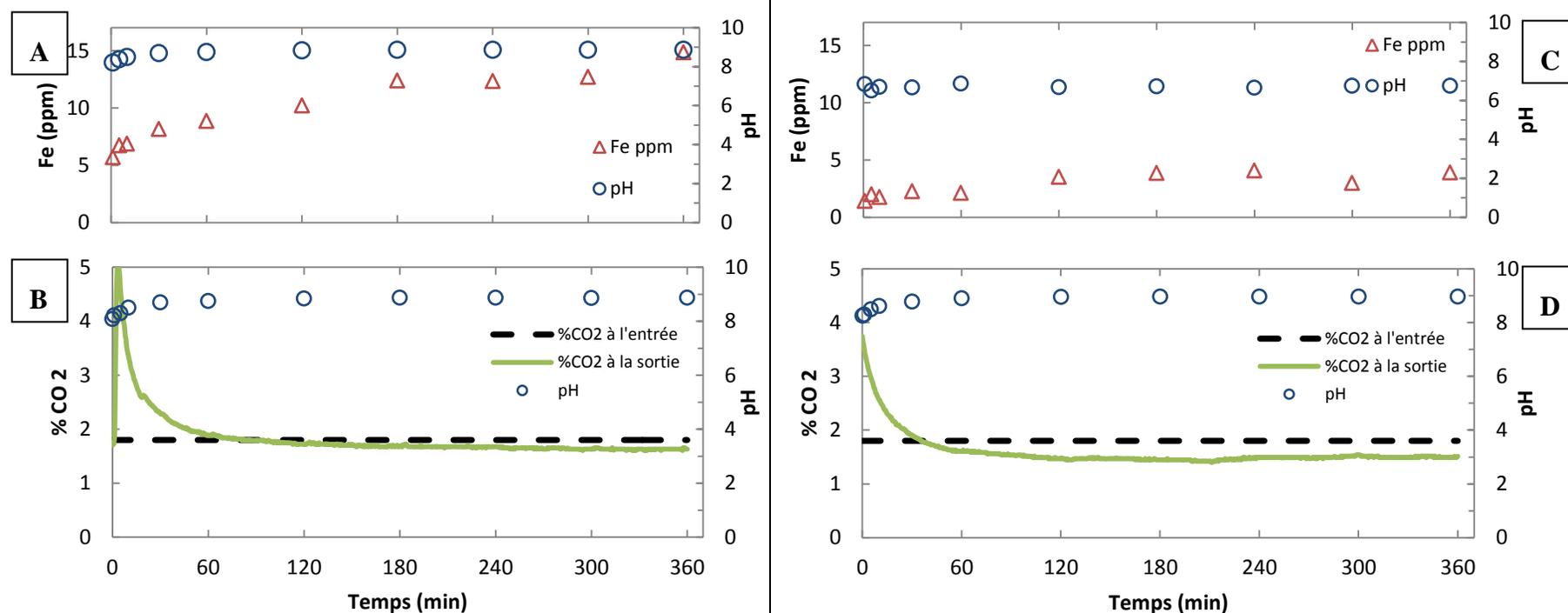


Figure 36 Effet de la variation de SO₂ sur la concentration de Fe dissout et variation du pH en fonction du temps pour la réaction expérimentale du CO₂-SO₂ avec 0 M NaCl et 0,64 M NaHCO₃ avec l'échantillon CD-035-15. A) CD-035-15 E9 avec 0,64 ml/min de SO₂. B) Évolution du CO₂ en sortie pour l'essai CD-035-15 E9. C) CD-035-15 E13 sans SO₂. D) Évolution du CO₂ en sortie pour l'essai CD-035-15 E13.

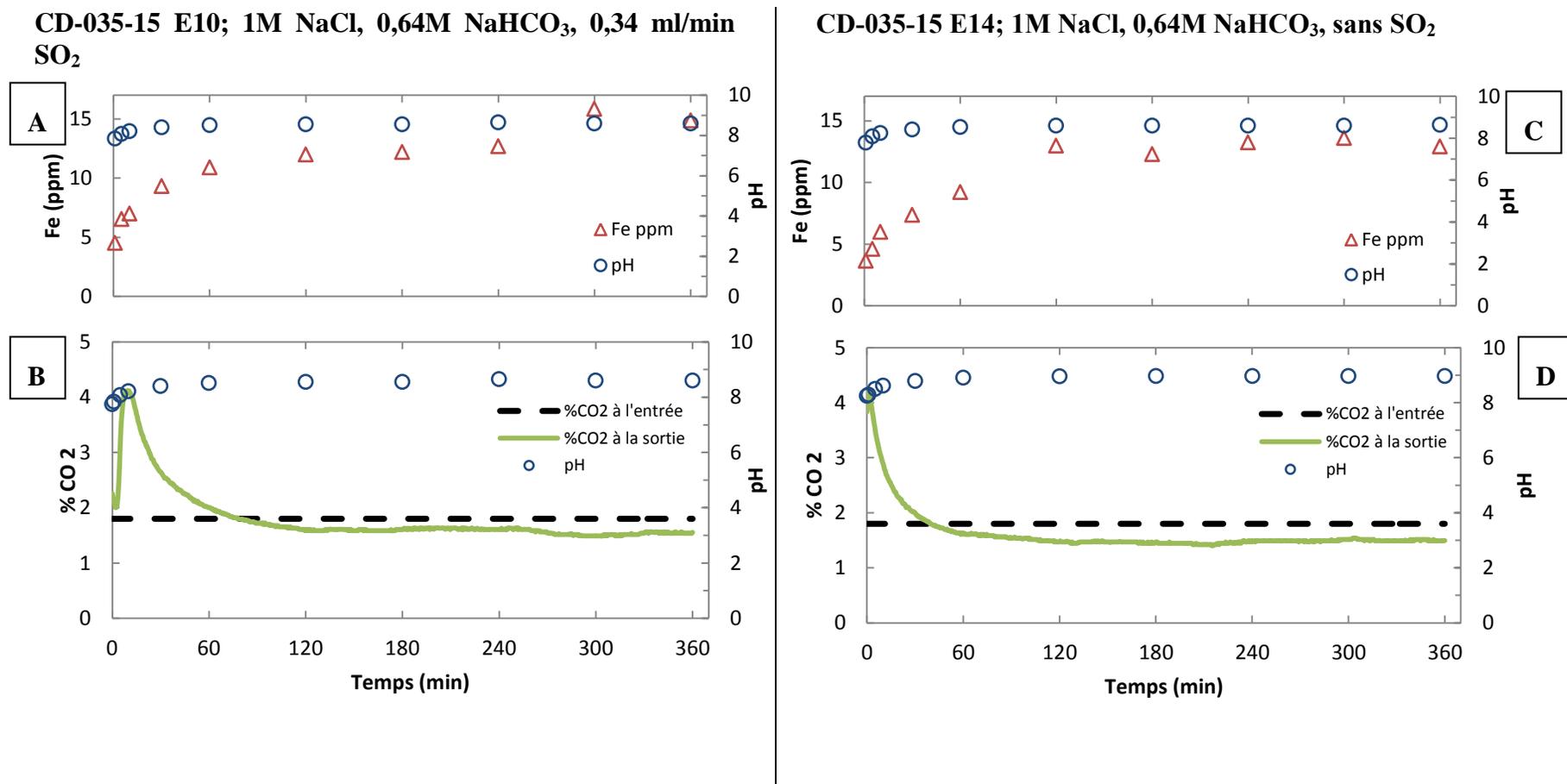


Figure 37 Effet de la variation de SO₂ sur la concentration de Fe dissous et variation du pH en fonction du temps pour la réaction expérimentale du CO₂-SO₂ avec 1 M NaCl et 0,64 M NaHCO₃ avec l'échantillon CD-035-15. A) CD-035-15 E10 avec 0,64 ml/min de SO₂. B) Évolution du CO₂ en sortie pour l'essai CD-035-15 E10. C) CD-035-15 E14 sans SO₂. D) Évolution du CO₂ en sortie pour l'essai CD-035-15 E14.

Lors des essais avec l'ajout de NaHCO_3 , aux Figures 36 et 37, il est possible de constater qu'un effet similaire se produit lors des essais avec la troctolite comparativement avec les résidus miniers. Lors de ces essais, le pourcentage de CO_2 augmente de manière prononcée durant les premières minutes. Par contre, la différence la plus importante est que la quantité de CO_2 va revenir à sa valeur initiale après seulement 60 min comparativement à près de 3 h avec les résidus miniers. Comme expliqué dans la section 4.3, le NaHCO_3 provoquera un dégazage de CO_2 pour les pH inférieurs à 8,4. Dans le cas de la troctolite le pH est supérieur à 8,4 après la première minute pour les essais avec le NaHCO_3 . Étant donné que la quantité de SO_2 est moins importante que lors des essais avec les résidus miniers, le pH reste plus alcalin avec les essais de carbonatation avec la troctolite.

Cette affirmation peut être confirmée par l'analyse du carbone inorganique (CI) dans la solution. L'essai CD-035-15 E15 reprend les mêmes variables que l'essai CD-035-15 E7 (voir Tableau 15). Les valeurs du carbone inorganique montrent qu'après 120 min le CI se stabilise. Cette stabilisation correspond à la stabilisation du pourcentage de CO_2 en sortie (Figure 38)

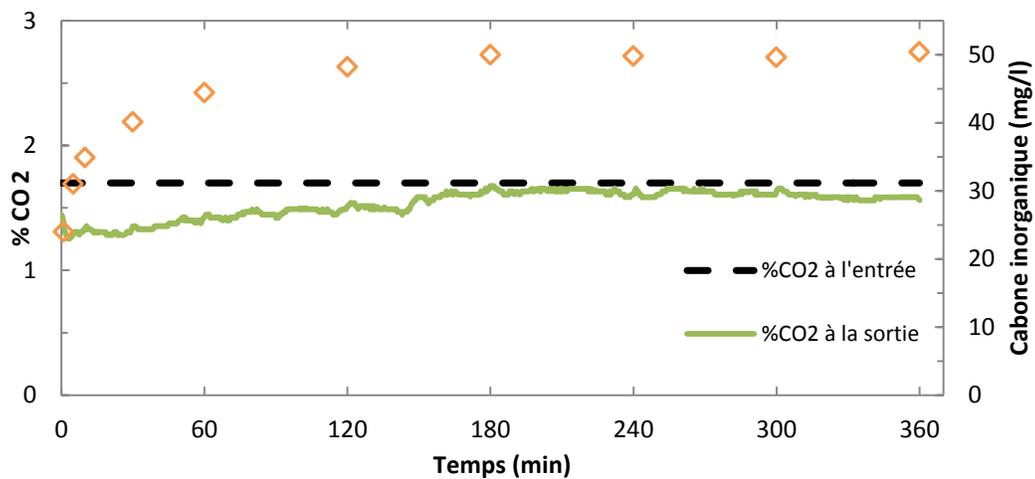


Figure 38 Concentration du carbone inorganique et du pourcentage de CO_2 pour l'essai CD-035-15 E15 ; 0M NaCl, 0M NaHCO_3 sans SO_2 .

Finally, the calculations of CO₂ treated have demonstrated that 0,15 g of CO₂ has been removed from the gas after 6 h. The global efficiency is of about 70%. However, it is nevertheless impossible to affirm that there is indeed a sequestration of this CO₂. It is also important to mention that the quantity of CO₂ introduced and as a result dissolved (in solution) is minimal comparatively to the mass of solid introduced (30 g). If the totality of the dissolved CO₂ was in the form of carbonate, a yield of 0,005 g of CO₂ per g of residue would be achieved. This conversion rate is much too low to envisage a potential application.

Following the series of carbonation experiments on the sample CD-035-15 E7 and E15, it was possible to note the presence of orange precipitate in the filtered liquid after the 6 h experiments. An analysis of these precipitates by SEM was carried out after 1 month following the dates of the tests. It should be noted that the tests CD-035-15 E7 and E15 were carried out under the same conditions. Only the precipitates from the test CD-035-15 E7 were analyzed by SEM-EDS (Figure 39).

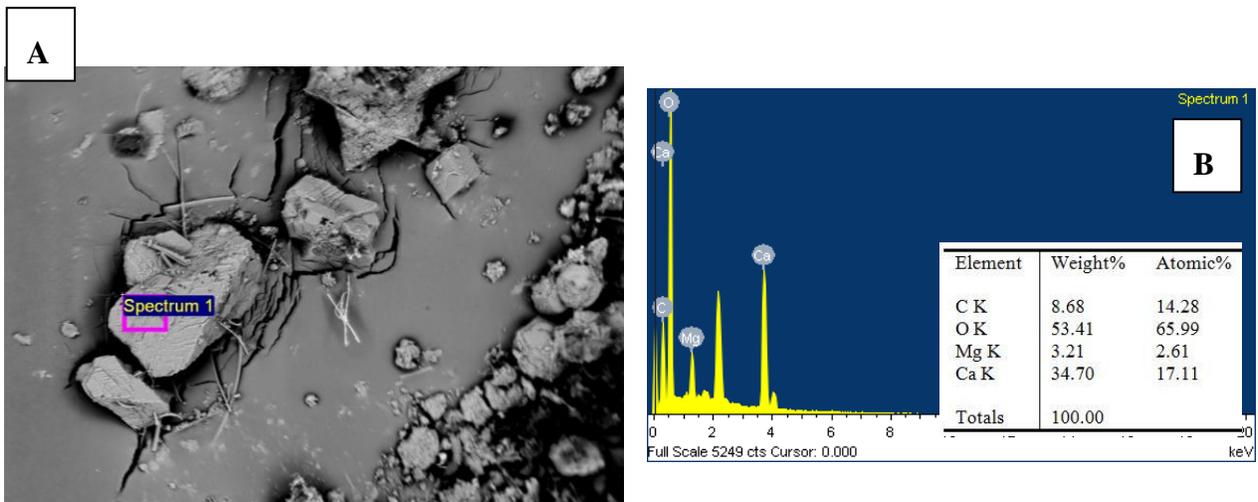


Figure 39 Précipités de l'échantillon CD-035-15 E7. A) Image des précipités au MEB. B) Résultat EDS

Suite à l'analyse au MEB-EDS des précipités obtenus avec l'essai CD-035-15 E7, il n'a pas été possible de repérer de la sidérite. Néanmoins, le précipité présent est bien un carbonate et il est constitué majoritairement d'oxygène, de calcium et de carbone. Avec l'analyse EDS le minéral le plus similaire est de la monohydrocalcite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Le Tableau 16 démontre la comparaison chimique entre le précipité obtenu, la monohydrocalcite et la calcite (CaCO_3).

Tableau 16 Comparaison chimique entre le précipité de l'essai CD-035-15 E7 et de la monohydrocalcite et de la calcite

Élément (poids %)	Précipités du CD-035-15 E7	Monohydrocalcite	Calcite
C	8,68	10,17	12
O	53,41	54,19	47,96
Ca	34,70	33,93	40,04
Mg	3,21	*	*
Total	100,00	100,00	100,00

*= Non présent dans la forme pure | Valeurs de la monohydrocalcite et la calcite fournies par *Mineral Data*

CHAPITRE VI – CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Ce projet visait à connaître le potentiel de carbonatation minérale que peut avoir des résidus miniers contenant de l'hématite ainsi que des roches mafiques ayant un pourcentage significatif de fayalite. En d'autres mots de déterminer l'intérêt de l'utilisation de minéraux contenant du fer contrairement à la majorité des études qui utilisent des minéraux magnésiens ou calciques pour la carbonatation minérale.

Dans un premier temps, cette étude s'est intéressée au potentiel des résidus miniers du lac Bloom de CNR. Ces résidus étaient majoritairement composés de quartz et d'hématite. Pour pouvoir obtenir la sidérite comme produit de la carbonatation minérale, le Fe^{3+} de l'hématite doit être réduit en Fe^{2+} . L'ajout lors des essais en laboratoire de SO_2 avait donc pour but de réduire le fer en Fe^{2+} pour pouvoir permettre la réaction présentée à l'Équation 16. Il avait aussi comme effet de réduire le pH de la solution. Plus concrètement, le SO_2 est émis par l'usine de bouletage de Sept-Îles. Malgré une granulométrie assez fine des résidus et la présence de SO_2 lors des essais de carbonatation en laboratoire, il ne semble pas qu'il y a eu une séquestration de CO_2 notable. La quantité de CO_2 en sortie a été suivie pour tous les essais et les précipités obtenus après réaction ont été analysés au MEB-EDS. Aucune trace de sidérite n'a été notée dans ces précipités.

Dans un deuxième temps ce mémoire s'est intéressé au potentiel des roches de Sept-Îles pour la carbonatation minérale. Les sites choisis lors de l'échantillonnage sont tous dans un rayon de moins de 20 km de l'usine de bouletage de fer qui émet le CO_2 . Étant donné que la majorité des roches des carrières échantillonnées sont de compositions mafiques, ils comportaient de l'olivine. Cette olivine est majoritairement de composition ferreuse, communément appelée de la

fayalite. Puisque ce minéral est déjà sous la forme Fe^{2+} , il n'est pas nécessaire de réduire le fer comme pour les essais avec les résidus miniers. Néanmoins, comme l'usine de bouletage de fer émet du SO_2 , une partie des essais ont été réalisés avec le minimum de pourcentage de SO_2 possible. Ce minimum était limité par les paramètres d'origine du débit mètre massique. Des essais ont également été réalisés sans l'ajout de SO_2 . De cette façon, il a été possible d'établir quel est l'effet du SO_2 sur ce type de roche. Comme la concentration de fer dissous est fortement en lien avec le pH, le fait d'ajouter du SO_2 permet une plus grande dissolution du fer dans la solution.

Les essais sans NaCl et NaHCO_3 ont permis de repérer une certaine diminution du CO_2 en sortie du réacteur lors des premières minutes. Cette diminution a été interprétée comme étant un enlèvement du CO_2 avant que la solution arrive à son niveau de saturation, soit après 120 minutes. Les précipités récoltés suite aux essais avec de la troctolite montrent un carbonate de calcium hydraté plutôt qu'un carbonate de fer. Les calculs d'enlèvement de CO_2 ont démontré un enlèvement de 0.15 g de CO_2 contenu dans le gaz après six h. Néanmoins, ces rendements sont beaucoup trop faibles pour être applicables.

Comme expliqué dans le chapitre II, la fayalite possède un bon pourcentage de réaction de carbonatation comparativement à la magnétite. Malgré tout, le potentiel de carbonatation et de réaction de la magnétite et de la fayalite est moins élevé que pour les minéraux silicatés magnésiens et calciques (Annexe 1).

À partir des connaissances et de l'expérience acquise durant ce mémoire, plusieurs recommandations pour de futurs travaux à ce sujet peuvent être émises :

- Suivre en continu la quantité de CO₂ entrant et sortant, Dans notre cas seulement le sortant était suivi, mais il semble que le pourcentage de CO₂ varie avec le temps lors des expériences.
- Considérant la solubilité de la sidérite il faudrait analyser le solide lors de l'échantillonnage à plusieurs moments durant les 6 h. Il est possible que de la sidérite se forme dans le solide plutôt que dans le liquide final filtré.
- Faire des essais de carbonatation minérale avec les RF broyés puisque nous savons maintenant qu'une partie des oxydes de fer sont inclus dans des cristaux de quartz.
- Augmenter la pression dans le réacteur pour permettre une meilleure réaction. Pour ce faire, il faudrait installer un compresseur qui puisse supporter un gaz corrosif comme le SO₂.
- Faire des expériences par batch en prenant des échantillons du gaz dans le réacteur à certains temps durant la réaction, plutôt que de passer le mélange gazeux en continu.
- Suivre le SO₂ en sortie pour déterminer quel est le pourcentage restant après la réaction.
- Analyser le Fe²⁺ selon la méthode de spectrophotométrie. De cette manière, il sera plus facile de confirmer que la réduction du fer s'est bien réalisée.
- Travailler en laboratoire avec des quantités plus importantes de CO₂. Un faible pourcentage de CO₂ agit de manière négative pour l'interprétation des résultats puisque la plupart du temps les valeurs se trouvent dans la zone d'erreur de l'analyseur de CO₂.

Pour que des minéraux comme l'hématite, la magnétite et la fayalite deviennent intéressants pour la séquestration du CO₂ par carbonatation minérale tout en étant viable économiquement, il faudra nécessairement des études plus poussées sur le sujet en suivant les recommandations précédentes.

RÉFÉRENCES

- Atkins PW & Julio DP (2004) *Chimie physique*. De Boeck Supérieur.
- Bachu S & Gunter WD (2004) Acid-gas injection in the Alberta Basin, Canada; a CO₂ (sub 2) - storage experience. *Geological Society Special Publications* 233:225-234.
- Barthelmy D (2014) *Gypsum Mineral Data.*, http://webmineral.com/data/Gypsum.shtml#.VtI5v_nhC00 (Consulté le 27 février 2016)
- Bédard, Comeau F-A & Malo M (2011) *Évaluation du potentiel de séquestration géologique du CO₂ des bassins sédimentaires du sud du Québec*. INRS-ETE, Québec. 25 p
- Bédard, Félix-Antoine C & Michel M (2012) Capacité effective de stockage géologique du CO₂ dans le bassin des Basses-Terres du Saint-Laurent. (INRS-ETE, Québec), p 24.
- Bénézech P, Dandurand JL & Harrichoury JC (2009) Solubility product of siderite (FeCO₃) as a function of temperature (25–250 °C). *Chemical Geology* 265(1–2):3-12.
- Bourque (2010) *Le Précambrien et son histoire*. Université Laval, Département de géologie et de génie géologique, Québec), <http://www2.ggl.ulaval.ca/personnel/bourque/s5/5.2.precambrien.histoire.html> (Consulté le 28 juillet 2014)
- Bruno J, Wersin P & Stumm W (1992) On the influence of carbonate in mineral dissolution: II. The solubility of FeCO₃ (s) at 25 °C and 1 atm total pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56(3):1149-1155.
- CanLII (2014) *Règlement sur les attestations d'assainissement en milieu industriel, RLRQ c Q-2, r 5*. The Canadian Legal Information Institute), <https://www.canlii.org/fr/qc/legis/regl/rlrq-c-q-2-r-5/derniere/rlrq-c-q-2-r-5.html> (Consulté le 22 août 2014)
- Cao L & Caldeira K (2008) Atmospheric CO₂ stabilization and ocean acidification. *Geophysical Research Letters* 35(19):5.
- CCNUCC (2014) *La Convention-Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques*. Varsovie, p 54.
- ChemViews (2013) *Supercritical Fluid Extraction*. ChemViews Magazine, http://www.chemistryviews.org/details/ezone/4393381/50th_Anniversary_Supercritical_Fluid_Extraction.html (Consulté le 6 juillet 2014)
- Cimon J (1998) L'unité à apatite de Rivière des Rapides, Complexe de Sept-Îles: Localisation stratigraphique et facteurs à l'origine de sa formation. *Le Complexe de Sept-Îles: Québec, Canada, Ministère de l'Énergie et des Ressources du Québec ET:97-05*.
- CO₂ Now (2016) *Atmospheric CO₂ | Mauna Loa Observatory*, <http://co2now.org/Current-CO2/CO2-Now/global-co2-board.html> (Consulté le 26 août 2014)
- Environnement Canada (2013a) *Canada's Emissions Trends 2013*. (Ministère de l'environnement du Canada, Ottawa), p 80.

- Environnement Canada (2013b) Le rapport d'inventaire national 1990-2012 Sources et puits de gaz à effet de serre au Canada. (Greenhouse Gas Division United Nations Framework Convention on Climate Change, Ministère de l'environnement du Canada, Ottawa), p 14.
- Garcia S, Rosenbauer RJ, Palandri J & Maroto-Valer MM (2012) Sequestration of non-pure carbon dioxide streams in iron oxyhydroxide-containing saline repositories. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 7:89-97.
- Gerdemann D, O'Connor & Penner (2003) Carbon Dioxide sequestration by aqueous mineral carbonation of magnesium silicate minerals. Édit Center AR & Energy OOFAlbany), p 8.
- Han WS, McPherson BJ, Lichtner PC & Wang FP (2010) Evaluation of trapping mechanisms in geologic CO₂ sequestration: Case study of SACROC northern platform, a 35-year CO₂ injection site. *American Journal of Science* 310(4):282-324.
- Higgins MD (2005) A new interpretation of the structure of the Sept Iles Intrusive suite, Canada. *Lithos* 83(3):199-213.
- Hitch M & Dipple GM (2012) Economic feasibility and sensitivity analysis of integrating industrial-scale mineral carbonation into mining operations. *Minerals Engineering* 39(0):268-275.
- Houghton JC & Kane RL (2001) A review of carbon sequestration science and technology opportunities by the US Department of Energy. Édit Energy USDO United-States, p 6.
- Huijgen WJJ & Comans RNJ (2005) Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Literature review update 2003-2004. Energy research Centre of the Netherlands ECN, Petten (Netherlands).
- Innovation Concepts BV (2012) *CO₂ Energy Reactor*. Brevet NL 2004851 (Netherlands) Attribué.
- Jébrak M & Marcoux É (2008) *Géologie des ressources minérales*. Ministère des ressources naturelles et de la faune du Québec, [Québec]. 667 p
- Johan S, Teir S & Zevenhoven R (2008) Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation literature review update 2005-2007. in *Faculty of Technology Heat Engineering Laboratory* (Åbo Akademi University), p 59.
- Kling GW, Clark MA, Wagner GN, Compton HR, HumphreyAM, Devine JD, Evans WC, Lockwood JP, Tuttle ML & Koenigsberg EJ (1987) The 1986 Lake Nyos gas disaster in Cameroon, West Africa. *Science* 236(4798):169-175.
- Larachi F, Daldoul I & Beaudoin G (2010) Fixation of CO₂ by chrysotile in low-pressure dry and moist carbonation: Ex-situ and in-situ characterizations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74(11):3051-3075.
- Lower SK (1999) Carbonate equilibria in natural waters. *Simon Fraser University* 544.
- Luigi M (2007a) Chapter 1 Why we should care: The impact of anthropogenic carbon dioxide on the carbon cycle. *Developments in Geochemistry*, Elsevier, Volume 11. p 1-14.
- Luigi M (2007b) Chapter 7 Reaction path modelling of geological CO₂ sequestration. *Developments in Geochemistry*, Elsevier, Vol Volume 11. p 319-440.
- Mansour J & Environnement GE (2012) Parcours Hydrologie-Hydrogéologie.

- Maroto-Valer MM (2010) *Developments and Innovation in Carbon Dioxide (CO₂) Capture and Storage Technology: Carbon Dioxide (CO₂) Storage and Utilisation*. Elsevier Science. 554 p. <http://books.google.ca/books?id=A5JwAgAAQBAJ>
- Mazzotti M, Abanades JC, Allam R, Lackner KS, Meunier F, Rubin E, Sanchez JC, Yogo K & Zevenhoven R (2005) Mineral carbonation and industrial uses of carbon dioxide. *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*:319-338.
- MDDELCC (2012) Le système de plafonnement et d'échange de droits d'émission de gaz à effet de serre du Québec : Foire aux questions. Ministère du Développement durable de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec), p 1-12.
- MDDELCC (2013) *Le marché du carbone : Western Climate Initiative*.Ministère du Développement durable de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec), <http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/changements/carbone/WCI.htm>) (Consulté le 1 août 2014)
- MDDELCC (2014a) Inventaire Québécois des émissions de gaz à effet de serre en 2011 et leur évolution depuis 1990. Édit L'atmosphère DDPDLQD Québec), p 20.
- MDDELCC (2014b) *Le marché du carbone :Système de plafonnement et d'échange de droits d'émission de gaz à effet de serre du Québec (SPEDE)*.Ministère du Développement durable de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec), <http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/changements/carbone/Systeme-plafonnement-droits-GES.htm> (Consulté le 1 août 2014)
- Mercier G, Blais JF, Cecchi E, Puthiya VS, Pasquier LC & Kentish S (2013) *Séquestration chimique du dioxyde de carbone à partir d'émissions industrielles par carbonatation*. (Canada) Attribué.
- Moukhsil A, Solgadi F, Clark T, Boulin S, Indares A & W. Davis D (2013) Géologie du nord-ouest de la région du barrage Daniel-Johnson (Manic 5), Côte-Nord *Ministère des Ressources naturelles, Québec*.
- Moutenet J-P & Malo M (2011) *Panorama de l'encadrement juridique de la sequestration geologique du CO₂ en Alberta: un exemple pour le Québec*. INRS-ETE, Québec. 19 p
- Murphy R, Lammers K, Smirnov A, Schoonen MAA & Strongin DR (2011) Hematite reactivity with supercritical CO₂ and aqueous sulfide. *Chemical Geology* 283(3–4):210-217.
- NASA (2014) *Scientific consensus: Earth's climate is warming.*, <http://climate.nasa.gov/scientific-consensus/>
- NOAA (2015) *Global Surface Temperature Anomalies*.États-Unis), <https://www.ncdc.noaa.gov/monitoring-references/faq/anomalies.php> (Consulté le 12 juin 2015)
- O'Connor WK, Dahlin DC, Nilsen DN, Rush GE, Walters RP & Turner PC (2001) Carbon Dioxide Sequestration by Direct Mineral Carbonation: Results from Recent Studies and Current Status. Édit Office of Fossil Energy US.
- Oelkers EH, Gislason SR & Matter J (2008) Mineral Carbonation of CO₂. *Elements* 4(5):333-337.

- Olajire AA (2013) A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 109(0):364-392.
- Palandri J & Kharaka Y (2005a) Ferric iron-bearing sediments as a mineral trap for CO₂ sequestration: Iron reduction using sulfur-bearing waste gas. *Chemical Geology* 217(3-4):351-364.
- Palandri J, Rosenbauer R & Kharaka Y (2005b) Experimental Studies of CO₂ Sequestration in Ferric Iron-Bearing Sediments: CO₂-SO₂ Reaction with Hematite. *Applied Geochemistry* 20:2038-2048.
- Pan S-Y, E.E. Chang & Chiang P-C (2012) CO₂ Capture by Accelerated Carbonation of Alkaline Wastes: A Review on Its Principles and Applications. *Aerosol and Air Quality Research* 10.4209/aaqr.2012.06.0149:22.
- Park A-HA & Fan L-S (2004) mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. *Chemical Engineering Science* 59(22–23):5241-5247.
- Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2014a) Parameters optimization for direct flue gas CO₂ capture and sequestration by aqueous mineral carbonation using activated serpentinite based mining residue. *Applied Geochemistry* 50:66-73.
- Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-Fo, Cecchi E & Kentish S (2014b) Reaction mechanism for the aqueous-phase mineral carbonation of heat-activated serpentine at low temperatures and pressures in flue gas conditions. *Environmental Science & Technology* 48(9):5163-5170.
- Penner L, O'Connor WK, Dahlin DC, Gerdemann S & Rush GE (2004) Mineral carbonation: energy costs of pretreatment options and insights gained from flow loop reaction studies. *Proceedings of the 3rd Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration. Washington, DC CD-ROM.*
- Pham VTH (2013) *CO₂ storage–Simulations for forecasting the behavior of injection CO₂ in geological formations.* Philosophiae Doctor (University of Oslo, University of Oslo, Norway). 52 p
- Riebesell U, Schulz KG, Bellerby R, Botros M, Fritsche P, Meyerhöfer M, Neill C, Nondal G, Oshlies A & Wohlers J (2007) Enhanced biological carbon consumption in a high CO₂ ocean. *Nature* 450(7169):545-548.
- Robie RA, Hemmingway B & Fisher JR (1978) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar pressure and at higher temperature. *Geol. Surv. Bull.*, 1:1452-1452.
- Sanna A, Uibu M, Caramanna G, Kuusik R & Maroto-Valer M (2014) A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. *Chemical Society Reviews* 43(23):8049-8080.
- Seifritz W (1990) CO₂ disposal by means of silicates. *Nature* 345:486.
- SIGEOM (2011) *Ministère de l'Énergie et des Ressources Naturelles du Québec.* Québec, http://sigecom.mrn.gouv.qc.ca/signet/classes/I1103_index
- Soong Y, Goodman AL, McCarthy-Jones JR & Baltrus JP (2004) Experimental and simulation studies on mineral trapping of CO₂ with brine. *Energy Conversion and Management* 45(11-12):1845-1859.

- Stocker TF, Qin D, Plattner G-K, Tignor M, Allen SK, Boschung J, Nauels A, Xia Y, Bex V & Midgley PM (2013) Climate change 2013: The physical science basis. chap.5:82.
- Trabalka JR (1985) *Atmospheric carbon dioxide and the global carbon cycle*.
- Van Pham TH, Aagaard P & Hellevang H (2012) On the potential for CO₂ mineral storage in continental flood basalts - PHREEQC batch- and 1D diffusion-reaction simulations. *Geochemical transactions* 13(1):5.
- Velea S, Dragos N, Serban S, Ilie L, Stalpeanu D, Nicoara A & Stepan E (2009) Biological sequestration of carbon dioxide from thermal power plant emissions, by absorption in microalgal culture media. *Romanian Biotechnological Letters* p.14.
- Villeneuve C (2009) Le projet «Carbone Boréal»: Générer des crédits de carbone pour soutenir la recherche. *Forêts, Développement durable et changements climatique: La recherche peut-elle aider les pays moins avancés (PMA)*, 12 mai 2009, p 52.
- Zevenhoven R, Fagerlund J, Nduagu E, Romão I, Jie B & Highfield J (2013) Carbon Storage by Mineralisation (CSM): Serpentine Rock Carbonation via Mg(OH)₂ Reaction Intermediate Without CO₂ Pre-separation. *Energy Procedia* 37(0):5945-5954.

ANNEXES

Annexe 1
2004)

Potentiel de carbonatation minérale et de réactivité par type de minéral, (Penner *et al.*,

Rock/mineral group	Mineral	Formula	Concentration, wt pct				R _{CO₂} ²	ε _A ³ , %	R _x ⁴ , %
			Feed			Prod.			
			Ca	Fe ²⁺	Mg	CO ₂			
Feldspar	Anorthite (An)	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	10.3	3.1	4.8	1.9	4.4	23	9
Serpentine	Antigorite (Ant)	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	<0.1	2.4	24.6	24.2	2.1	47	92
Pyroxene	Augite (Aug)	CaMgSi ₂ O ₆ + (Fe,Al)	15.6	9.6	6.9	11.1	2.7	37	33
Basalt	An, Aug, Mt, Ol		6.7	6.7	4.3	2.9	4.9	37	15
Olivine (Ol)	Fayalite (Fa)	Fe ₂ SiO ₄	0.6	44.3	0.3	19.2	2.8	36	66
Olivine (Ol)	Forsterite (Fo)	Mg ₂ SiO ₄	0.1	6.1	27.9	29.7	1.8	56	81
Serpentine	Lizardite (Liz)	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	0.3	1.5	20.7	16.0	2.5	39	40
Oxide	Magnetite (Mt)	Fe ₃ O ₄	0.6	21.9	0.3	1.5	5.5	18	08
Ultramafic	Talc	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	2.2	9.2	15.7	5.2	2.8	36	15
Ultramafic	Wollastonite (Wo)	CaSiO ₃	31.6	0.5	0.3	22.9	2.8	36	82

Annexe 2

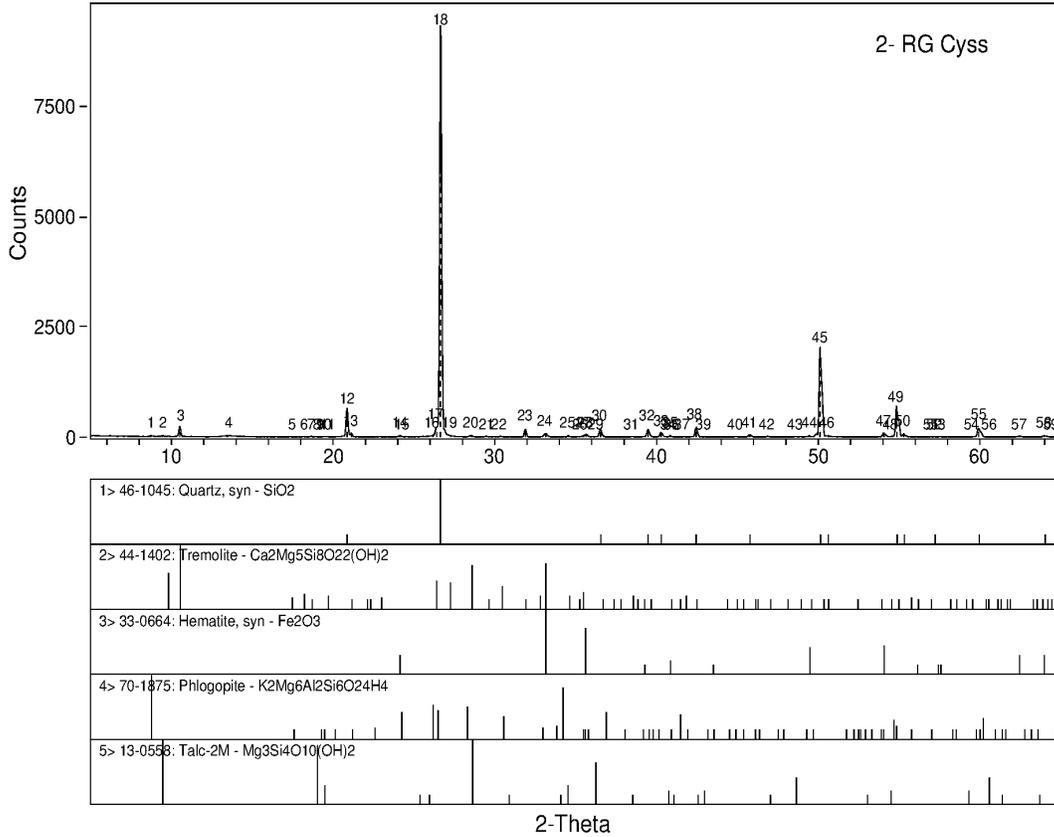
Résultat du DRX des résidus grossier de la mine du lac Bloom

ID: 4E12KC01, 12-May-2014 11:09

File: 4E12KC01.RAW

Scan: 5-65/.02/ 1.2/#3001, Anode: CU

2T(0)=-.02



Université Laval, Québec - Wed May 14 2014 @ 1:58pm

Annexe 3

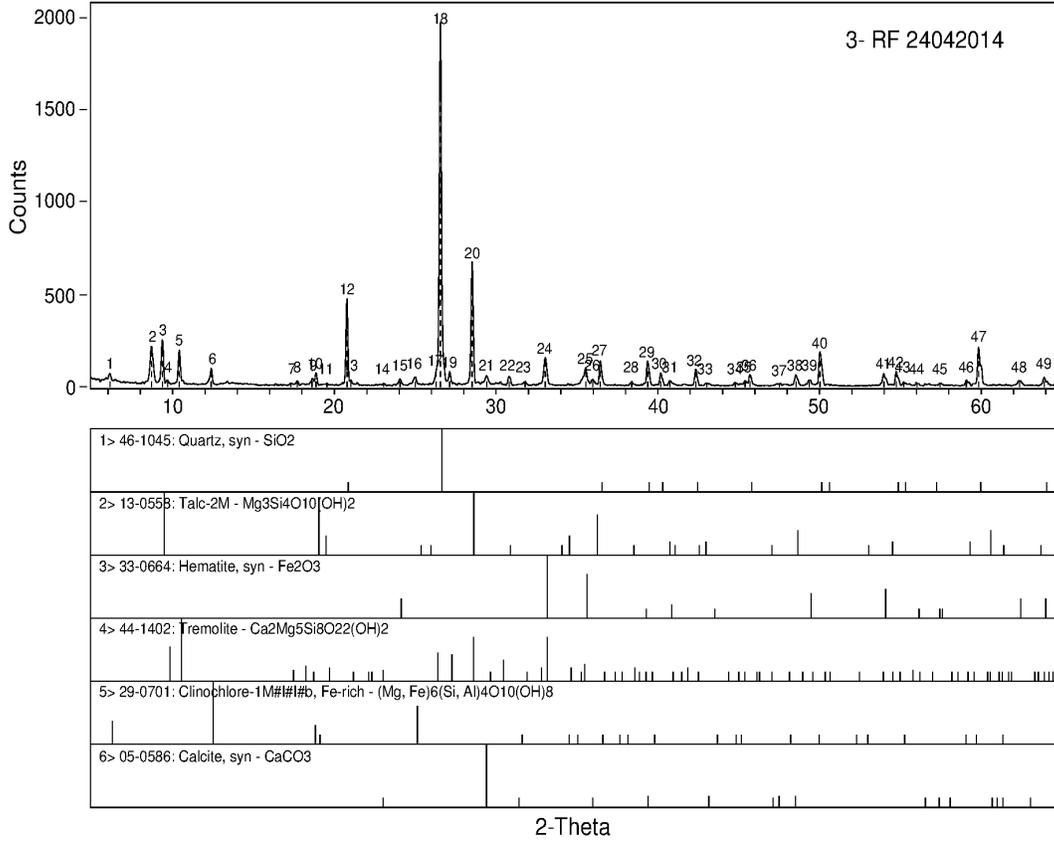
Résultat du DRX des résidus fins de la mine du lac Bloom

ID: 4E12LF01, 12-May-2014 12:16

File: 4E12LF01.RAW

Scan: 5-65/.02/ 1.2/#3001, Anode: CU

2T(0)=-.1



Université Laval, Québec - Wed May 14 2014 @11:44am

Annexe 4 Abréviations provenant du système de codification du Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles du Québec

Roche intrusive felsique	Roche intrusives intermédiaires	Roches intrusives mafiques	Roche Intrusive ultramafique
I1B Granite	I2F Monzonite	I3A Gabbro	I4ZM Magnétite
	I2H Monzodiorite	I3B Diabase	
		I3G Anorthosite	
		I3K Gabbro à olivine	
		I3N Troctolite	

Annexe 5 Résultats géochimique des échantillons de Sept-Îles, Québec

Éch, Roche	CD-001-15	CD-002-15	CD-003-15	CD-004-15	CD-005-15	CD-006-15
# site	13K	13K	13K	13B	13K	13K
(poids %)	9	9	9	9	9	9
SiO ₂	49,66	49,84	46,50	45,82	48,15	48,31
Fe ₃ O ₄	5,02	5,37	10,95	16,74	8,05	9,08
MgO	2,34	2,42	3,38	6,16	1,58	2,54
MnO	0,06	0,07	0,10	0,23	0,06	0,08
CaO	10,71	11,62	10,15	8,34	11,34	10,54
Na ₂ O	4,11	3,56	3,34	3,03	3,59	3,55
K ₂ O	0,74	0,40	0,52	1,11	0,32	0,51
Al ₂ O ₃	25,15	25,18	23,62	13,87	25,52	25,08
P ₂ O ₅	0,34	0,11	0,31	0,80	0,22	0,20
SO ₂	0,12	0,24	0,36	0,28	0,29	0,25
TiO ₂	1,07	1,97	1,96	4,33	2,01	1,76
Total	99,32	100,78	101,19	100,69	101,12	101,90
(ppm)						
Co	*	*	41,04	57,91	*	33,13
Cr	84,63	84,42	109,83	94,57	104,34	91,87
Cu	55,64	*	28,80	163,01	37,71	36,33
Ni	*	50,23	70,07	128,66	70,76	88,91
Sc	4,76	5,62	3,79	24,20	3,27	2,59
V	103,64	100,78	277,61	386,93	257,88	248,01
Ba	293,18	227,77	232,78	472,75	213,19	240,04
Cd	*	4,13	*	11,30	*	*
Mo	*	*	*	5,86	17,18	18,95
Pb	*	*	*	*	*	*
Sr	1021,76	876,49	849,10	481,43	885,29	894,96
Y	*	*	*	27,30	*	*
Zn	51,12	62,22	116,53	159,78	84,16	103,37
Zr	*	*	*	200,88	24,71	17,35
La	8,29	10,26	*	22,79	10,98	*

*non détecté

Éch,	CD-007-15	CD-008-15	CD-009-15	CD-010-15	CD-011-15	CD-012-15
Roche	13K	13K	13K	13K	13K	13K
# site	9	10	10	10	10	10
<i>(poids %)</i>						
SiO ₂	48,14	59,03	56,02	54,91	53,38	53,97
Fe ₃ O ₄	8,63	6,13	10,98	10,50	11,41	10,86
MgO	3,10	1,92	0,84	0,79	0,98	0,90
MnO	0,09	0,12	0,26	0,27	0,26	0,26
CaO	10,59	2,49	3,93	3,66	4,15	3,99
Na ₂ O	3,56	4,89	5,09	4,87	4,71	4,71
K ₂ O	0,60	4,63	3,88	3,80	3,63	3,83
Al ₂ O ₃	24,09	17,62	16,05	16,15	15,48	15,65
P ₂ O ₅	0,22	0,39	0,41	0,43	0,43	0,48
SO ₂	0,08	0,13	0,11	0,11	0,12	0,11
TiO ₂	1,44	0,80	0,93	0,87	1,00	0,95
Total	100,52	98,15	98,51	96,37	95,55	95,71
<i>(ppm)</i>						
Co	*	*	*	*	*	*
Cr	420,42	85,84	92,05	71,72	96,12	66,82
Cu	*	*	*	*	*	78,62
Ni	69,56	35,95	*	65,41	*	86,11
Sc	6,30	16,86	18,68	16,33	19,38	17,85
V	226,33	*	*	*	*	*
Ba	250,28	2143,94	2008,92	2033,83	1976,98	1966,58
Cd	*	*	*	*	6,39	*
Mo	*	*	19,25	*	*	29,05
Pb	*	*	*	*	*	*
Sr	917,14	269,83	317,39	293,08	328,32	320,60
Y	3,09	56,04	61,89	51,35	63,18	53,06
Zn	89,64	54,05	209,44	258,25	230,96	224,79
Zr	20,08	1279,39	1068,82	1187,32	1085,06	1007,96
La	*	58,05	49,50	59,33	69,11	55,40

*non détecté

Éch, Roche # site (poids %)	CD-013-15	CD-014-15	CD-015-15	CD-016-15	CD-017-15	CD-018-15
	I2H	I2H	I3K	I3K	I3K	I3K
	4	4	5	5	5	11
SiO ₂	55,13	55,81	45,80	49,12	46,10	56,06
Fe ₃ O ₄	10,47	11,43	10,54	6,35	17,81	10,79
MgO	2,15	2,05	4,01	2,27	2,48	1,56
MnO	0,18	0,20	0,18	0,11	0,34	0,20
CaO	5,36	4,92	10,18	9,12	7,30	5,13
Na ₂ O	3,90	3,92	3,25	3,94	4,14	3,55
K ₂ O	2,50	2,59	0,93	1,19	0,87	4,03
Al ₂ O ₃	13,59	12,80	18,51	22,45	14,86	14,30
P ₂ O ₅	0,71	0,86	0,45	0,55	0,70	0,77
SO ₂	0,16	0,17	0,25	0,18	0,26	0,18
TiO ₂	2,13	1,71	2,62	1,40	4,19	1,54
Total	96,29	96,46	96,72	96,68	99,03	98,12
(ppm)						
Co	*	*	*	*	*	*
Cr	70,21	99,63	72,62	65,28	63,62	89,51
Cu	17,13	*	*	*	36,53	*
Ni	50,33	36,19	*	33,26	*	*
Sc	12,32	17,03	19,20	8,49	24,82	18,03
V	126,00	40,22	242,65	72,11	204,70	48,15
Ba	641,67	579,04	402,54	561,05	920,95	2103,10
Cd	7,06	6,96	*	*	*	8,40
Mo	23,90	24,60	*	21,06	*	*
Pb	*	*	*	*	*	*
Sr	320,06	300,28	767,95	882,71	690,70	317,23
Y	68,76	106,96	13,15	14,16	32,47	88,63
Zn	211,64	292,54	146,01	121,66	384,49	207,18
Zr	668,27	670,83	73,03	47,08	89,73	707,45
La	66,46	74,85	27,88	25,26	21,78	61,80

*non détecté

Éch,	CD-019-15	CD-020-15	CD-021-15	CD-022-15	CD-023-15	CD-024-15
Roche	I3K	I3K	I3K	I2F	I3K	I3K
# site	11	11	11	11	11	11
<i>(poids %)</i>						
SiO ₂	54,64	57,90	56,25	62,10	56,37	53,06
Fe ₃ O ₄	11,10	8,34	9,72	7,33	7,10	8,01
MgO	1,22	0,70	0,74	0,73	1,66	1,84
MnO	0,22	0,15	0,23	0,13	0,12	0,13
CaO	4,67	3,52	3,60	3,00	2,95	4,37
Na ₂ O	3,66	3,52	4,79	4,08	5,38	4,79
K ₂ O	5,21	5,43	4,29	4,79	3,47	3,50
Al ₂ O ₃	13,92	15,19	16,48	15,04	18,64	17,68
P ₂ O ₅	0,72	0,41	0,38	0,33	0,29	0,53
SO ₂	0,13	0,13	0,12	0,07	0,15	0,15
TiO ₂	1,55	1,01	0,79	0,94	0,95	1,09
Total	97,05	96,29	97,40	98,55	97,09	95,14
<i>(ppm)</i>						
Co	*	*	*	*	*	*
Cr	66,27	76,21	82,00	97,58	101,24	54,56
Cu	*	*	24,98	*	*	*
Ni	*	37,92	62,30	*	55,98	*
Sc	19,99	16,93	16,19	10,94	6,19	18,31
V	*	17,64	*	20,83	69,82	*
Ba	1775,01	2390,59	2337,01	2035,65	700,41	1827,61
Cd	*	*	*	*	*	*
Mo	19,36	*	*	*	16,66	26,06
Pb	*	*	*	*	*	*
Sr	266,36	293,77	298,88	291,11	251,14	312,86
Y	102,75	48,85	35,19	47,23	32,40	59,14
Zn	214,35	171,85	185,08	176,81	200,16	131,80
Zr	851,36	837,70	852,66	868,58	648,37	1144,23
La	100,76	56,70	43,37	32,31	58,74	59,83

*non détecté

Éch,	CD-025-15	CD-026-15	CD-027-15	CD-028-15	CD-029-15	CD-030-15
Roche	I3A	I3A	I4ZM	I3A	I3A	I4ZM
# site	8	6	6	6	6	6
<i>(poids %)</i>						
SiO ₂	39,92	41,03	29,55	43,20	42,03	26,73
Fe ₃ O ₄	19,82	18,49	33,91	15,07	16,43	36,84
MgO	6,81	7,28	6,58	7,63	5,85	9,02
MnO	0,22	0,21	0,24	0,17	0,17	0,35
CaO	11,51	11,80	9,27	13,49	11,68	9,75
Na ₂ O	2,03	1,89	1,10	1,83	2,21	0,38
K ₂ O	0,21	0,19	0,02	0,12	0,26	0,04
Al ₂ O ₃	12,67	12,88	9,88	13,71	15,31	3,62
P ₂ O ₅	0,16	0,16	0,06	0,13	0,20	0,00
SO ₂	0,41	0,16	0,26	0,39	0,18	0,39
TiO ₂	6,10	6,36	11,11	5,09	5,15	14,69
Total	99,87	100,44	101,97	100,83	99,47	101,80
<i>(ppm)</i>						
Co	56,47	59,41	121,03	68,81	51,15	140,74
Cr	37,17	69,40	65,29	55,62	72,68	70,41
Cu	65,81	*	53,59	*	*	28,72
Ni	63,43	52,77	88,70	*	51,66	81,31
Sc	45,13	42,27	41,16	45,32	33,97	62,63
V	635,61	529,42	1370,85	479,38	546,54	1226,19
Ba	121,78	133,72	54,19	85,84	153,19	30,86
Cd	14,35	6,39	25,12	*	*	25,27
Mo	15,88	*	*	*	*	*
Pb	*	*	*	*	*	*
Sr	353,86	451,51	262,91	435,57	516,82	70,45
Y	7,93	6,41	*	3,77	5,80	6,44
Zn	180,74	133,79	235,63	119,75	134,41	252,88
Zr	32,89	38,19	38,18	22,41	29,15	61,50
La	12,48	16,34	*	*	8,32	13,62

*non détecté

Éch,	CD-031-15	CD-032-15	CD-033-15 1/3	CD-033-15 2/3	CD-033-15 3/3	CD-034-15 1/2
Roche	I3A	I3G	I3G	I3G	I3G	I3N
# site	6	1	2	2	2	3
<i>(poids %)</i>						
SiO ₂	52,21	48,06	48,50	52,06	47,73	50,31
Fe ₃ O ₄	1,27	7,40	14,62	8,17	8,65	7,10
MgO	0,74	2,34	4,27	2,86	4,19	1,94
MnO	0,03	0,08	0,21	0,10	0,11	0,13
CaO	10,30	10,94	8,86	9,29	9,73	11,65
Na ₂ O	4,17	3,13	3,18	3,56	3,62	3,75
K ₂ O	1,13	0,79	1,50	1,17	0,78	0,64
Al ₂ O ₃	27,85	21,41	12,42	21,53	21,20	24,47
P ₂ O ₅	0,13	0,44	1,15	0,69	0,41	0,36
SO ₂	0,16	0,16	0,45	0,20	0,15	0,20
TiO ₂	0,33	1,81	3,23	1,96	1,73	1,52
Total	98,32	96,55	98,39	101,58	98,31	102,05
<i>(ppm)</i>						
Co	*	*	46,58	23,57	30,94	*
Cr	82,67	295,24	55,10	130,82	275,99	128,65
Cu	*	*	25,18	*	*	78,08
Ni	*	57,59	*	52,18	188,27	203,50
Sc	*	9,71	29,61	10,68	8,13	4,22
V	20,69	169,09	261,73	129,12	214,21	91,47
Ba	272,45	254,32	467,47	291,04	200,76	250,19
Cd	*	*	*	*	*	19,98
Mo	19,71	17,55	*	*	12,38	*
Pb	*	*	*	*	79,79	*
Sr	1030,25	654,78	394,22	610,46	717,20	757,22
Y	*	16,43	53,89	25,45	12,64	8,66
Zn	60,39	89,34	213,83	118,86	139,46	198,62
Zr	10,00	184,00	292,57	168,30	81,16	94,48
La	*	16,73	44,68	29,78	20,57	15,31

*non détecté

	CD-034-15	CD-035-15
Éch,	2/2	
Roche	11B	13N
# site	3	7
<i>(poids %)</i>		
SiO ₂	73,41	40,76
Fe ₃ O ₄	2,83	23,55
MgO	0,05	5,00
MnO	0,07	0,43
CaO	0,88	8,84
Na ₂ O	4,31	2,87
K ₂ O	4,73	0,86
Al ₂ O ₃	12,48	12,95
P ₂ O ₅	0,00	2,68
SO ₂	0,02	0,31
TiO ₂	0,27	4,48
Total	99,05	102,72
<i>(ppm)</i>		
Co	*	*
Cr	172,36	64,67
Cu	*	*
Ni	*	120,13
Sc	*	16,22
V	7,72	64,43
Ba	154,57	590,08
Cd	*	9,27
Mo	23,80	*
Pb	*	*
Sr	19,03	613,48
Y	121,28	57,13
Zn	190,93	287,04
Zr	930,20	194,77
La	160,27	64,11

*non détecté

Annexe 6

Résultat du DRX de l'échantillon CD-035-15

ID: 5F16KE01, 16-Jun-2015 11:14

File: 5F16KE01.RAW

Scan: 5-65/.02/ 1.2/#3001, Anode: CU

2T(0)= .04

