

Tables des matières

Résumé	iii
Abstract	v
Tables des matières	vii
Liste des Tableaux.....	x
Liste de Figures	xi
Remerciements	xiii
Avant Propos	xv
CHAPITRE 1: Introduction, Problématique et Objectifs.....	1
1.1 Contexte Général	2
1.2 La minéralisation du carbone	5
1.2.1 Les réactifs :	6
1.2.1.1 Minéraux naturels :	6
1.2.1.2 Résidus industriels :	8
1.2.1.3 Les résidus miniers :	8
1.2.2 Les différentes voies de minéralisation du carbone :	9
1.2.2.1 La minéralisation du carbone " <i>in-situ</i> "	9
1.2.2.2 La minéralisation du carbone " <i>ex-situ</i> "	10
1.2.2.3 Formes alternatives de minéralisation du carbone	13
1.3 La minéralisation passive du carbone :	14
1.3.1 Dissolution du CO ₂ dans l'eau	16
1.3.2 Dissolution minérale	17
1.3.3 Précipitation des carbonates	18
1.4 Le Projet Dumont Nickel	21
1.4.1 Contexte géologique.....	22
1.4.2 La minéralisation.....	24
1.4.2 Plan d'exploitation des ressources	26
1.5 Problématique et objectifs	27
1.5.1 Projet RNC/UQAT/ULAAVAL/CRSNG	27
1.5.2 Objectifs spécifiques et organisation de la thèse	28
CHAPITRE 2: Isotopic evidence of passive mineral carbonation in mine wastes from the Dumont Nickel Project (Abitibi, Quebec).....	30
Résumé	31
Abstract	32
2.1 Introduction	33
2.2 Materials and Methods	35
2.2.1 Experimental cells	35
2.2.2 Interstitial gases	37
2.2.3 Core and surface crust samples.	37
2.2.4 X-ray diffraction.....	38
2.2.5 Scanning Electron Microscopy	38
2.2.6 Total Carbon.....	38
2.2.7 Organic Carbon	39
2.2.8 Carbon and oxygen isotope geochemistry	39

2.3 Results	40
2.3.1. CO ₂ concentrations and isotope composition in interstitial gases.....	40
2.3.2 Newly formed carbonates and mineralogy.....	41
2.3.3 Carbon and oxygen isotope composition of newly formed carbonate	45
2.4 Discussion	45
2.4.1 Consumption of gaseous CO ₂ in interstitial gases	45
2.4.2 The carbonation process: From gaseous CO ₂ to interstitial water	48
2.4.3 From interstitial water to solid carbonates	50
2.4.3.1 Theoretical isotopic compositions of interstitial waters and precipitated carbonate minerals:	51
2.4.3.2 Precipitation of Carbonates	52
2.4.3.2.1 Waste Rock	53
2.4.3.2.2 Tailings.....	54
5. Conceptual model.....	57
CHAPITRE 3: Impacts of carbon mineralization on leachate water chemistry and quantification of atmospheric carbon sequestration in ultramafic mining residues from the Dumont Nickel Project.....	60
Résumé	61
Abstract	62
3.1 Introduction	63
3.2 Geological setting.....	65
3.3 Materials and Methods	66
3.3.1 Experimental cells:	66
3.3.2 Leachate water analyses:	66
3.3.3 White crusts and core samples:	67
3.3.4 Mineralogical analysis.....	67
3.3.5 Carbon content	69
3.4 Results	69
3.4.1 Field observations:	69
3.4.2 Chemical evolution of the leachate water:	71
3.4.3 Mineralogical analysis:	74
3.4.4 Evolution of the carbon content:	78
3.5. DISCUSSION	79
3.5.1 Impacts of atmospheric weathering on leachate geochemistry.	80
3.5.1.1 Transitional regime	81
3.5.1.2 Seasonal regime.....	82
3.5.2 Carbonate precipitation	85
3.5.3 Quantification of atmospheric CO ₂ sequestration	89
3.6 CONCLUSION	91
CHAPITRE 4: Modélisation numérique des processus de minéralisation du carbone à l'échelle d'une cellule expérimentale.....	94
4.1 Calibration	101
4.2 Discussion	102
CHAPITRE 5: CONCLUSION GÉNÉRALE	108
5.1 Principales contributions	110
5.2 Propositions de travaux futurs.....	113

References	115
ANNEXES	131
ANNEXE 1 : Concentrations en CO ₂	132
ANNEXE 2 : Teneurs en carbone	137
ANNEXE 3 : Analyses minéralogiques des résidus miniers altérés	142
ANNEXE 4 : Concentrations en CO ₂ et composition isotopique du gaz.....	147
ANNEXE 5 : Compositions chimiques des lixiviats récoltés au bas des cellules	152
ANNEXE 6 : Analyses chimiques sur lame mince avec la microsonde électronique	156
ANNEXE 7 : Données pluviométrie mesurées et utilisées dans MIN3P.....	157
ANNEXE 8 : Données thermodynamiques utilisées avec MIN3P	158
ANNEXE 9 : Bilan de masse simulations MIN3P	161
ANNEXE 10 : Fichier d'entrée pour MIN3P.....	162

Liste des Tableaux

Tableau 1.1 : Principaux minéraux et quantité de chaleur libérée au cours de la minéralisation du carbone	6
Table 2.2 : Carbon content, isotope compositions, and main carbonate minerals observed in white crusts on EC-1	43
Table 2.3 : Carbon content, isotope compositions, and main carbonate minerals observed in white crusts from EC-2	44
Table 3.1 : Summary of the meteorological data collected between July 2011 and September 2016...	70
Tableau 4.1 : Composition de l'eau de pluie imposée au modèle numérique MIN3P.	98
Tableau 4.2 : Principaux paramètres de l'écoulement et du transport utilisés au cours des modélisations pour la cellule EC-2 (Base de donnée MIN3P).....	99
Tableau 4.3 : Constantes d'équilibre, taux de réaction et surfaces spécifiques utilisées pour les modélisations (Bases de données MINTEQ2 et MIN3P). Les volumes de minéraux présentés représentent les proportions à l'état initial.	101
Tableau A1.1 : Mesure de la concentration en CO ₂ dans la cellule EC-1	134
Tableau A1.2 : Mesure de la concentration en CO ₂ dans la cellule EC-2	136
Tableau A2.1 : Mesure de la teneur en carbone en surface et analyses minéralogiques EC-2	137
Tableau A2.2 : Mesure de la teneur en carbone en surface et analyses minéralogiques EC-1	139
Tableau A2.3 : Mesure de la teneur en carbone dans les carottes et analyses minéralogiques EC-2.	141
Tableau A4.1 : Concentration en CO ₂ et composition isotopique.....	151
Tableau A5.1 : Compositions chimique des lixiviats de la cellule EC-1 (Calcium (Ca); Fer (Fe); Magnésium (Mg); Nickel (Ni); Potassium (K); Silice (Si); Sodium (Na); Carbone Inorganique Dissout (CID); Alkalinité (Alk); Solides Dissouts Totaux(SDT)	153
Tableau A5.2 : Compositions chimique des lixiviats de la cellule EC-2 (Calcium (Ca); Fer (Fe); Magnésium (Mg); Nickel (Ni); Potassium (K); Silice (Si); Sodium (Na); Carbone Inorganique Dissout (CID); Alkalinité (Alk); Solides Dissouts Totaux(SDT)	155

Liste de Figures

Figure 1.1 : a) Évolution des émissions de Gaz à effets de serres depuis 1970 (modifié d'après IPCC 2014a); b) Évolution de la concentration en CO ₂ dans l'atmosphère depuis 1960 (NOAA).	2
Figure 1.2 : Émissions de GES par secteur, en 2015 au Canada (Environnement Canada, rapport 1990-2015).....	3
Figure 1.3 : Distribution des roches mafiques et ultramafiques dans le monde (modifié d'après Sanna et al., 2014 et Park et al., 2012).....	8
Figure 1.4 : Inventaire des voires de séquestration du CO ₂ par minéralisation du carbone (modifié d'après Olajire et al., 2013; Sanna et al., 2014; Sipilä et al., 2008).....	11
Figure 1.5 : Points clés de la réaction de minéralisation du carbone passive, en milieu naturel.	16
Figure 1.6 : Carte de localisation du projet minier Dumont dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue	21
Figure 1.7 : Carte géologique de la province de Québec. Modifié d'après Hocq et al, (1994).....	23
Figure 1.8 : Carte géologique du projet minier Dumont Nickel, modifiée d'après Staples et al. (2013) et Sciortino et al. (2015).....	24
Figure 2.1 : Design of the experimental cells (a) Cell EC-1 and (b) Cell EC-2	36
Figure 2.2 : CO ₂ concentrations in EC-1 (a) and EC-2 (b) since July 2011	40
Figure 2.3 : Depth profiles of CO ₂ concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ in EC-1 and EC-2	41
Figure 2.4 : Evolution of carbon content in core samples of EC-2 since 2011.	47
Figure 2.5 : Theoretical fractionation of CO _{2(g)} during Rayleigh fractionation and measured $\delta^{13}\text{C}$ in interstitial gases.....	49
Figure 2.6 : Stable carbon and oxygen data according to mineralogy (a & d), carbon content (b & e) and depth of the sample (c & f).....	55
Figure 2.7 : Conceptual model of carbon isotope fractionation during mineral carbonation in the DNP residues.....	58
Figure 3.1 : a) Site location and b) geological context of the proposed DNP mine site and Dumont sill.	65
Figure 3.2 : Textures in the experimental cells EC-1 and EC-2. a) General view of waste-rock cell EC-1 with pluri-centimetric blocks at the surface, b) white crusts coating surfaces and fractures in samples from EC-1, c) surface of a pluri-centimetric block in EC-1 coated with white crusts, d) white crust observed with binocular magnifier, with several phases of precipitation visible, e) general view of the tailings cell EC-2, f) evaporitic structure (cones) observed at the edges of cell EC-2, g) residues cemented and covered with white crust under the below wood support beam at the edges of cell EC-2, h) indurated flat crust, sampled at the edge of cell EC-2.....	68
Figure 3.3 : Evolution of water flux at the bottom of the experimental cells in 2013.	70

Figure 3.4 : Water content evolution with depth in EC-2 and rainfall in 2016.	71
Figure 3.5 : Evolution of chemical composition of leachate in EC-1 since 2011.	72
Figure 3.6 : Evolution of chemical composition of leachate from EC-2 since 2011.....	73
Figure 3.7 : Evolution of saturation indices of main carbonate minerals.	75
Figure 3.8 : Scanning electron micrographs of surface samples from EC-1 and EC-2. a) Surface of a white crust sampled in cell EC-1; depressions are filled with fissured carbonates whereas on the top well-crystalized carbonates are visible, b) serpentine grain, from cell EC-1, partially covered with flaky carbonate minerals, c) white crust, from cell EC-1, with well crystalized hydromagnesite, d) needle of well-crystalized aragonite observed on sample surface from EC-1, e) surface of a flat crust, from EC-2. Carbonate minerals coated the surface and cemented the tailings grains. f) Serpentine grain, from flat crust in EC-2, partially covered with flaky carbonate overcome by well-crystalized nesquehonite, g) different sizes of nesquehonite crystals observed on a surface sample from EC-2, h) intergrowth of microbial mats and carbonate minerals observed at the surface of cell EC-2.....	77
Figure 3.9 : Inorganic* carbon content at the center of cell EC-2.....	79
Figure 3.10 : Back-scattered electron micrographs of polished thin sections from cell EC-1 and EPMA chemical compositions reported on ternary diagrams(Cb : Carbonates, Srp : Serpentine, Brc : Brucite, Epx : Epoxy).....	88
Figure 3.11 : Cross-section of cell EC-2 in May 2015 and contoured inorganic carbon content.....	90
Figure 4.1 : Modèle conceptuel en 1D de la minéralisation du carbone naturelle dans la cellule EC-2 et conditions aux limites utilisées avec le modèle MIN3P.....	97
Figure 4.2 : Calibration du modèle en utilisant la teneur en eau mesurée et simulée : a) 4 cm, b) 14 cm, et c) 32 cm de profondeur	103
Figure 4.3 : Comparaison entre l'évolution des paramètres chimiques mesurés et simulés :a) le pH, b) l'alcalinité et c) la concentration en magnésium.	104
Figure 4.4 : Évolution de la fraction volumique de a) la brucite, b) l'hydromagnesite et de c) la porosité au cours des simulations.....	105
Figure 4.5 : a) concentrations en CO ₂ dans l'air mesurées dans la parcelle expérimentale de résidus d'usinage; b) concentrations en CO ₂ dans l'air simulées.	106

Remerciements

Au terme de ce projet de doctorat, je tiens à remercier, en premier lieu, le Professeur Georges Beaudoin, mon directeur de thèse. Je le remercie d'avoir cru que j'avais les capacités de faire ce doctorat et de m'avoir soutenu financièrement et moralement tout au long de ce projet. Je le remercie également de m'avoir fait profiter de son expérience et d'avoir investi du temps pour me guider et me permettre de progresser. Enfin, je lui suis particulièrement reconnaissant pour toute sa patience et son soutien tant pendant les travaux expérimentaux qu'au cours de la rédaction inhabituellement longue de cette thèse.

Je remercie également Benoit Plante et John Molson mes codirecteurs qui m'ont aidé et soutenu tout au long de ce projet que ce soit pour les travaux terrain, les modélisations ou la rédaction des articles et de cette thèse. Je les remercie pour toutes les discussions autour de l'analyse et l'interprétation des données. Leurs encadrement et commentaire m'ont permis d'améliorer grandement la qualité de mes productions écrites et orales. Je les remercie, pour leurs disponibilités à toute heure, leurs multiples corrections et leur grande patience tout au long de ce projet.

Je remercie aussi le CRSNG et RNC Minerals pour leur soutien financier de ce projet. Je tiens également à remercier tous les partenaires de RNC Minerals, anciennement la Royal Nickel Corporation. Merci à Stanislas Ketelers et Frédéric Dufresne pour leur travail quotidien sur les parcelles expérimentales et les relevés de données. Merci également pour toute leur aide au cours des missions de terrain, à Amos. Je remercie également Pierre-Philippe Dupont pour son aide au cours de ce projet.

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté de réviser et corriger cette thèse.

Je remercie les membres du groupe CO₂ de l'Université Laval qui n'a cessé de grandir au fil du temps. Merci à Marc Constantin, Josée Duchesne, Faïçal Larachi, Richard Fortier, Gnouyaro Palla Assima, Ali Entezari Zarandi, Ali Nowamooz et Christian Dupuis. Ces discussions et présentations ont rythmé l'avancement des travaux, permis parfois trouver des solutions. Un merci particulier à Micha Horswill avec qui j'ai partagé mon bureau où l'on a pu partager nos questionnements sur tous les aspects de la séquestration. Merci également à l'équipe de l'UQAT, Bruno Bussière et El Hadji Babacar Kandji pour toutes les discussions, réunions et échanges qui ont également rythmé ce projet.

Je remercie toutes les personnes du département de géologie et génie géologique qui ont grandement participé à la réussite de ce projet. Merci de m'avoir aidé, conseillé et donner le sourire pendant ces 5 années. Je remercie particulièrement, Martin Plante, Edmond Rousseau, Pierre Therrien, André Ferland et au secrétariat, Guylaine Gaumond, Julia Lebreux et Caroline Bédard.

Avec la fin de ce doctorat, c'est une page qui se tourne puisque c'est la fin de presque 5 ans d'expatriation au Québec. À travers cette expérience, en plus de rencontrer Cyrielle qui partage ma vie aujourd'hui, j'ai fait la connaissance de nombreuses personnes qui m'ont accompagné et porté à travers cette expérience. Je remercie tous mes collègues du troisième puis du quatrième étage qui ont contribué à mon intégration et ont su entretenir une ambiance "studieuse", mais joviale. Je tiens spécialement à remercier les anciens : Nelly (et Carlos), Tobias, Fabien (et Taline), Guillaume (et Virginie), Elham (et Touraj) et Jalil (et Sarane), mais aussi ceux que j'ai côtoyés au jour le jour et avec qui j'ai tout partagé (ou presque), Karl (et Stéphanie, Lili et Léa), Olivier (et Agathe), Arnaud (et Livia, Chiara), Nicolas et Debora. J'ai aussi fait des rencontres qui m'ont marqué en dehors de l'université, je ne peux pas tous les citer, mais j'ai une pensée particulière pour tous mes "autres" colocataires et Pierre, Lucie (et Malo, Léonie). Merci à vous, vous faites partie de tous les bons moments et vous avez aussi su me soutenir dans les moments plus compliqués.

Je remercie mes amis, Fabien, Syssou, Ressus, Rieul, Erçan restés en France, qui ont toujours su me remonter le moral, me soutenir et m'accueillir quand j'en avais besoin. C'est RÉGLÉ...

Je remercie aussi, Pilou (Michel), Mylvie (Sylvie), Marion, Julien, Justine, Hervé et surtout, Agathe, Marius, Louise, Basile, Célia et Coline pour leur bonne humeur, leur sourire, leur accueil chaleureux, et leur soutien.

Je remercie plus que jamais et plus que ce que l'on peut écrire avec des mots, toute ma petite famille, en commençant encore une fois par les plus vieux. Merci, ma petite Mémé, d'avoir veillé sur moi au même titre que mon petit Papi. Merci, Mamie, d'être venu me voir à l'autre bout de la Terre. Merci à Laurie et Arnaud d'être venu de si loin. Je ne vais pas citer tout le monde, mais merci pour votre soutien tout le réconfort que vous m'avez apporté. Enfin, mille fois merci, ma Maman Patricia, mon Papa Philippe, et Boule mon frère Alexandre. Merci pour votre amour quotidien depuis tant d'années, merci pour vos sacrifices et votre aide, merci d'être toujours là pour moi.

Enfin, je n'ai pas de mots suffisamment forts pour l'exprimer, mais je tiens particulièrement à remercier Cyrielle, ma compagne, ma conjointe, ma blonde, que j'ai rencontrée quelques mois après mon arrivée et qui m'a accompagné tout au long de cette aventure. Merci d'être revenu au Québec, merci pour tous tes sacrifices et ta patience, merci d'avoir su trouver les mots pour me motiver, me pousser et me soutenir dans les moments compliqués. Ce doctorat c'est le notre, cette aventure au Québec nous appartient, et tous les moments, bons et moins bons nous ont rassemblés plus que tout. Merci d'avoir cru en moi jusqu'au bout, parfois plus que moi, de me rendre heureux chaque jour et pour tout le reste. Cette thèse, je l'ai faite et terminée avec toi. Je te la dédie...

Maintenant à nous les nouvelles aventures!

Avant Propos

Le présent mémoire thèse comporte 5 chapitres. Le chapitre 1 (Introduction) présente une revue de littérature sur les voies de minéralisation du carbone et précise les facteurs importants qui peuvent influencer la réaction de minéralisation. Dans ce premier chapitre le contexte général de l'étude, le contexte géologique du Projet Dumont Nickel et les objectifs de la thèse sont également décrits. Les Chapitres 2, 3 et 4 détaillent les différents travaux expérimentaux et modélisations numériques réalisées et présentent les analyses et interprétations des données récoltées. Ces travaux ont donné lieu à 2 publications dont je suis l'auteur principal et dont Georges Beaudoin, John Molson, Benoit Plante, Jean Michel Lemieux, Bruno Bussière et Pierre-Philippe Dupont sont co-auteurs. La première publication a été publiée dans la revue scientifique internationale « International Journal of Greenhouse Gas Control », l'autre sera soumise à la revue « Chemical Geology ». Le chapitre 4 présente les résultats obtenus grâce aux modélisations numériques. Le Chapitre 5 est une synthèse où les principales conclusions de ce doctorat sont présentées en plus de quelques suggestions pour les futurs travaux.

En tant qu'auteur principal, j'ai moi-même élaboré les protocoles expérimentaux, participé à la construction des montages expérimentaux et modélisations numériques présentés dans les chapitres 2, 3, et 4. J'ai réalisé ou supervisé les expériences et les simulations numériques présentées, et j'ai analysé et interprété les données. Je suis l'auteur de la majeure partie du texte, des figures et des tables. Georges Beaudoin, John Molson, Benoit Plante, Jean-Michel Lemieux et Bruno Bussière m'ont orienté, conseillé et supervisé tout au long du doctorat. Pendant ce projet de recherche, ils ont également révisé les manuscrits produits, avec Pierre-Philippe Dupont et contribué à leur amélioration notamment du point de vue de la fluidité et de la structure.

Gras, A., Beaudoin, G., Molson, J., Plante, B., Bussière, B., Lemieux, J.M., Dupont, P.P., 2017. Isotopic evidence of passive mineral carbonation in mine wastes from the Dumont Nickel Project (Abitibi, Quebec). *Int. J. Greenh. Gas Control* 60, 10–23. doi:10.1016/j.ijggc.2017.03.002

Gras, A., Beaudoin, G., Molson, J., Plante, 2017. Impacts of carbon mineralization on leachate water chemistry and quantification of atmospheric carbon sequestration in ultramafic mining residues from the Dumont Nickel Project (Abitibi, Quebec). Sera soumis à *Chemical Geology*.

Plusieurs résultats présentés dans cette thèse ont été présentés lors des conférences suivantes:

Gras A., Beaudoin G., John Molson J., Plante B., Lemieux J.M. Séquestration du CO₂ associée aux phénomènes de carbonatation dans les résidus miniers du projet Dumont Nickel (Abitibi). Présentation Orale Journée Science de la Terre (JSTE) 2014 - INRS-ETE à Québec, Canada.

Gras A., Beaudoin G., John Molson J., Plante B., Lemieux J.M., Kandji B. Carbonatation minérale naturelle mise en évidence par la géochimie isotopique dans les résidus miniers du Projet Dumont Nickel (Abitibi, Québec). Présentation Orale Journée Science de la Terre (JSTE) 2015 – Université Laval à Québec, Canada.

Gras A., Beaudoin G., John Molson J., Plante B., Lemieux J.M., Kandji B. Evidence for passive mineral carbonation from carbon isotope geochemistry of interstitial air in mine wastes from the Dumont Nickel Project (Abitibi, Quebec). Présentation d’affiche The American Geophysical Union (AGU), 2014 - San Francisco, Californie, USA.

Gras A., Beaudoin G., John Molson J., Plante B., Lemieux J.M., Kandji B. Carbon isotope evidence for passive mineral carbonation of mine wastes from the DumontNickel Project (Abitibi, Quebec). 5th International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering June 21-24, 2015- Columbia University, New York City, USA.

Gras A., Beaudoin G., John Molson J., Plante B., Lemieux J.M., Kandji B. Carbonatation minérale naturelle mise en évidence par la géochimie isotopique dans les résidus miniers du Projet Dumont Nickel (Abitibi, Québec). Symposium sur l’environnement et les mines – 2015 Rouyn-Noranda, Québec, Canada.

Plante, B., Kandji, E H B., Bussière, B., Awoh, A S., Ibrahim-Saib, B A., Beaudoin, G., Gras, A., Molson, J., Dupont, P P., Geochemical behavior of carbon-sequestering mine wastes: Dumont project Royal Nickel Corporation. Proc. Tailings and mine waste 2014

Beaudoin, G., Nowamooz, A., Assima, G.P., Lechat, K., Gras, A., Entezari, A., Awoh, A.-S., Horswill, M., Turcotte, S., Larachi, F., Passive Mineral Carbonation of Mg-rich Mine Wastes by Atmospheric CO₂. Energy Procedia 114, 6083–6086.

CHAPITRE 1:

Introduction, Problématique et Objectifs

1.1 Contexte Général

Les émissions de Gaz à Effet de Serre (GES) anthropiques n'ont cessé d'augmenter depuis la révolution industrielle et ont connu une forte augmentation depuis 1960 (Figure 1.1 a). Le dioxyde de carbone représente près de 80 % des émissions de GES. Ces émissions anthropiques de CO₂ ont provoqué une augmentation rapide de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère (Figure 1.1 b). Cette accumulation de CO₂ anthropique dans l'atmosphère perturbe le cycle du carbone naturel qui est intimement lié aux variations climatiques terrestres. L'implication des émissions anthropiques de CO₂ dans les changements climatiques, notamment le réchauffement de la planète et l'acidification des océans, est très discutée par la communauté scientifique depuis les années 90.

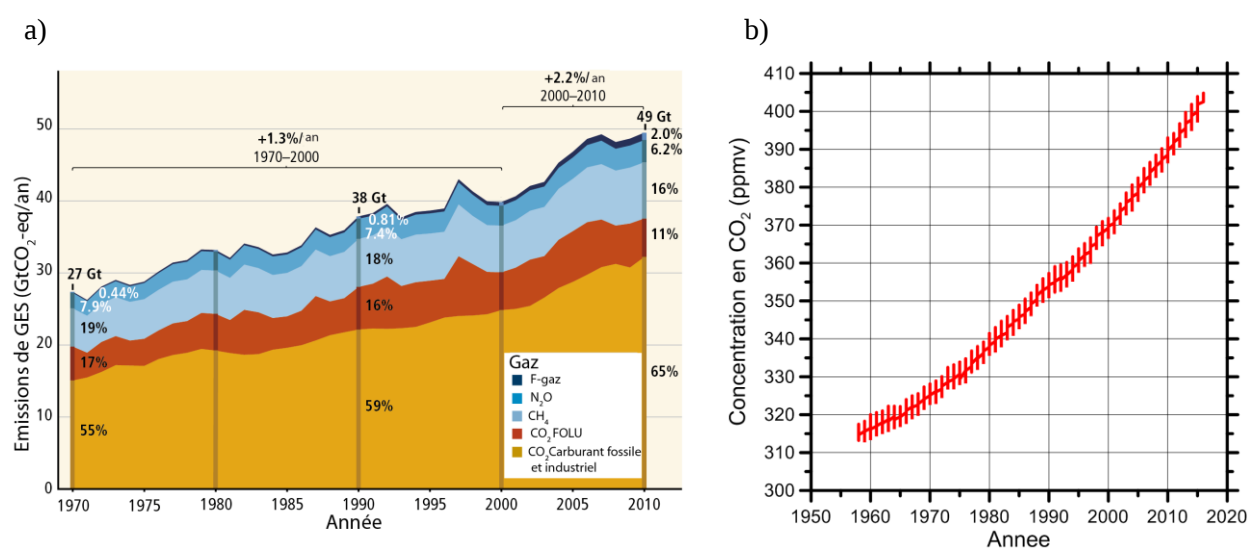


Figure 1.1 : a) Évolution des émissions de Gaz à effets de serres depuis 1970 (modifié d'après IPCC 2014a);
b) Évolution de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère depuis 1960 (NOAA).

Aujourd'hui, si un consensus existe autour de cette question (IPCC, 2005, 2014a) et que chacun s'accorde sur la nécessité de diminuer les émissions de GES, de nombreuses propositions existent et émergent pour lutter contre l'augmentation du taux de CO₂ dans l'atmosphère. Par exemple, les principes de base de la démarche "Negawatt" sont : 1) la sobriété énergétique, 2) l'efficacité énergétique et 3) l'utilisation d'énergies renouvelables. Les énergies renouvelables (énergie éolienne, solaire, etc.) sont déjà utilisées pour remplacer les énergies fossiles telles que les hydrocarbures. Toutefois, se passer de l'utilisation de ces ressources fossiles n'est pas envisageable dans l'immédiat. Premièrement, les technologies ne sont pas encore assez développées pour prendre le relais des hydrocarbures à 100 % et, de son côté, le nucléaire apporte son lot de défis pour ce qui est du traitement des résidus nucléaires. Deuxièmement, il faudrait changer entièrement le parc industriel et énergétique mondial, ce qui n'est pas réalisable économiquement et humainement, sur une courte échelle de temps. Ainsi, outre le basculement progressif vers une utilisation accrue des énergies renouvelables, il faut trouver des solutions pour diminuer les émissions anthropiques de carbone, durablement et efficacement. Pour accompagner le changement énergétique, une des solutions

envisagées est la séquestration du CO₂. Plusieurs technologies sont actuellement à l'étude. Elles sont basées sur un principe simple : capter, transporter, puis stocker le CO₂ (IPCC, 2005, 2014a). Les sources d'émissions anthropiques du dioxyde de carbone sont multiples et peuvent être qualifiées de ménagères (voiture, gaz de ville, etc.) ou industrielles. Depuis les années 2000, au Canada, les plus gros producteurs de GES sont les activités liées au pétrole et aux transports.

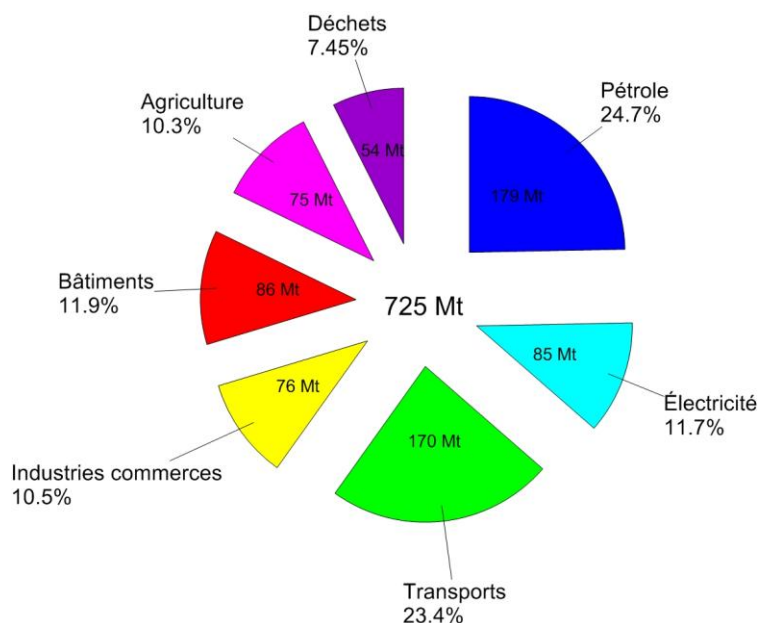


Figure 1.2 : Émissions de GES par secteur, en 2015 au Canada (Environnement Canada, rapport 1990-2015).

L'effort de recherche s'est concentré dans un premier temps sur les procédés de séquestration appliqués aux émissions industrielles. Les rejets gazeux industriels issus de la combustion du charbon, du gaz naturel, du pétrole, ou encore produits dans les cimenteries ou aciéries, sont composés de divers gaz dont le CO₂. Il est donc nécessaire de séparer ou capter ce dernier afin d'obtenir un flux aussi pur que possible afin de stocker uniquement le CO₂. Actuellement, trois principales voies d'extraction sont envisagées: (i) la post-combustion, (ii) la pré-combustion et (iii) l'oxycombustion (Friedmann, 2013; IPCC, 2005; Ketzer et al., 2012). Dans le cas de la post-combustion, les gaz sont mis en contact avec un matériau, souvent un solvant liquide tel que l'ammoniac ou l'éthanolamine (Herzog et al., 2009). Ce solvant permet l'absorption du dioxyde de carbone. Par activation thermique, le CO₂ est extrait du solvant et ce dernier peut être réutilisé. La précombustion, quant à elle, s'appuie sur le traitement des combustibles avant la combustion. Ces derniers sont traités pour obtenir un gaz synthétique essentiellement constitué de monoxyde de carbone. De la vapeur d'eau est ensuite ajoutée au mélange. Le monoxyde de carbone réagit alors pour former du CO₂ et du dihydrogène. Ces deux phases sont ensuite séparées par un solvant et le dihydrogène est utilisé comme combustible. Enfin, l'oxycombustion consiste à modifier le comburant utilisé. L'oxygène est premièrement isolé en amont de la combustion. Ce dernier est ensuite utilisé à la place de l'air et les gaz ainsi émis sont constitués

de vapeur d'eau et majoritairement (plus de 85 %) de CO₂. Ce fort taux de CO₂ facilite ensuite les étapes d'extraction.

Toutefois, ces méthodes présentent certains désavantages, comme une surconsommation de combustibles allant de 14 à 40 % (IPCC, 2005). De nombreuses études sont menées afin d'améliorer la pureté du gaz extrait et le rendement de ces techniques. Par exemple, l'université Monash (Australie) a présenté un nouveau matériau poreux hybride photosensible (MOF). Ce dernier permet de capter une grande quantité de CO₂, grâce à sa grande surface spécifique, et relâche ce gaz par simple exposition à la lumière (Lyndon et al., 2013). Ce matériau pourrait remplacer à terme l'extraction par solvant, coûteuse et énergivore.

Une fois le CO₂ capté, il faut le transporter jusqu'au lieu de stockage. Trois voies de transport sont couramment utilisées : (1) les gazoducs, (2) les camions-citernes, et (3) le bateau. Bien que le moyen de transport du CO₂ soit spécifique à chaque projet, le transport par gazoduc est actuellement la technologie la mieux maîtrisée et la plus économique pour le transport continental.

Ces différentes étapes franchies, le CO₂ peut être stocké dans divers réservoirs. Les techniques les plus avancées consistent à injecter ce dernier, le plus souvent sous forme de fluide supercritique, dans un réservoir géologique. Ces méthodes sont déjà employées dans le cadre de la récupération assistée du pétrole (EOR) ou du gaz. Une seconde alternative est l'utilisation des aquifères salins profonds ou des formations sédimentaires océaniques. Enfin, l'injection directe dans l'océan est envisagée. L'injection océanique s'effectuerait à des profondeurs différentes en fonction du type de stockage recherché : (1) à grande profondeur, où le liquide serait piégé par différence de densité et (2) en surface, ce qui permettrait une dissolution du gaz dans l'eau. Le stockage océanique reste très controversé en raison des problèmes environnementaux qu'il pourrait engendrer (acidification et perturbation écosystémique) (Cox et al., 2000; Ridgwell et Zeebe, 2005). Une des problématiques communes à chaque technologie est la qualité du stockage et notamment la pérennité de ce dernier (Lackner, 2003). Le stockage du CO₂ dans des réservoirs existants tels que décrit ci-dessus nécessite une surveillance post-injection. En effet, le CO₂ une fois enfoui reste mobile et des fuites pourraient apparaître, entraînant le retour du dioxyde de carbone dans l'atmosphère. Ainsi, des voies de séquestration différentes de la séquestration physique ont été étudiées.

La minéralisation du carbone a pour but de séquestrer le CO₂ sous forme de minéraux carbonatés. Elle représente la voie de séquestration qui possède la plus grande capacité de stockage (>100000 Gt) et le plus grand temps de stockage (>100000 ans) (Lackner, 2003). Elle constitue également l'option qui présente les meilleures garanties en ce qui concerne la pérennité du stockage. En effet, la réaction de minéralisation aboutit à la formation de minéraux stables à l'échelle des temps géologiques, les carbonates (Lackner et al., 1995; Olajire, 2013; Sanna et al., 2014; Sipilä et al., 2008).

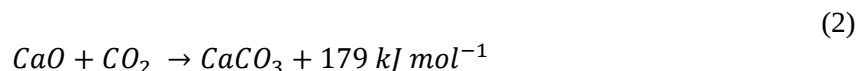
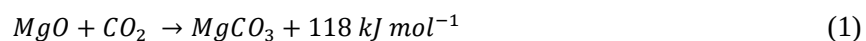
Cette voie de séquestration présente également d'autres avantages. Premièrement, les carbonates sont considérés comme stables, donc peu de surveillance post-réaction est nécessaire (Olajire, 2013; Power et al., 2014a, 2013b; Sanna et al., 2014). Deuxièmement, les réactions mises en jeu pourraient permettre de récupérer de l'énergie ou des matériaux valorisables tels que la silice et les carbonates (Park et Fan, 2004). Troisièmement, des matériaux actuellement considérés comme déchets et potentiellement dangereux pourraient être revalorisés (résidus minier, déchets de cimenterie). Quatrièmement, la minéralisation du carbone peut apporter une solution pour lutter contre les émissions de CO₂ dans certains pays ne disposant pas de réservoirs pour séquestrer physiquement le CO₂. Enfin, un type particulier de minéralisation du carbone, dite passive, se déroulant à pression et température atmosphériques, est la seule voie de séquestration qui permet de séquestrer du CO₂ directement de l'atmosphère. Il est donc possible de séquestrer le CO₂ issu des sources ménagères (voiture, gaz de ville, etc.). Or, au Canada le CO₂ émis par les transports représente 25 % des émissions totales, soit 170 Mt de CO₂ émis directement dans l'atmosphère chaque année (Figure 1.2).

Les travaux de recherches présentés ci dessous s'attachent à décrire les processus de la minéralisation du carbone passive dans les résidus miniers du Projet Dumont nickel (Québec, Canada). Après un état de l'art sur la minéralisation du carbone et une présentation du contexte géologique, la problématique et les objectifs seront décrits.

1.2 La minéralisation du carbone

L'altération naturelle des roches silicatées induit la formation de carbonates. Ces réactions naturelles de minéralisation du carbone permettent la séquestration du CO₂ atmosphérique (Berner et Kothavala, 2001). À l'échelle des temps géologiques, les implications climatiques associées à ces phénomènes sont discutées. Par exemple, les relations entre la mise en place des chaînes de montagnes et le cycle biogéochimique du carbone sont étudiées (Gaillardet et al., 1999; Kerrick and Caldeira, 1999; Kump et al., 2000). Gaillardet et al., (1999) ont estimés que 0.1 Gt de CO₂ sont séquestrés par an grâce à la minéralisation naturelle du carbone. La description de ces phénomènes naturels a permis l'élaboration de différents procédés industriels ayant pour but de séquestrer le CO₂ anthropique (Assima et al., 2014a; Lackner et al., 1995; Schuiling et Krijgsman, 2006).

Au cours de la réaction de minéralisation du carbone, pour former des carbonates le CO₂ réagit avec un oxyde métallique, comme l'oxyde de magnésium (MgO) (1) ou l'oxyde calcium (CaO) (2).



D'un point de vue thermodynamique, cette réaction est favorisée et exothermique. La quantité de chaleur libérée lors de la réaction dépend de la source de l'oxyde métallique (Tableau 1.1).

Nom du minéral	Formule chimique	Énergie libre de Gibbs (ΔG)
Oxyde de Calcium	CaO	- 179 kJmol ⁻¹
Oxyde de Magnésium	MgO	- 118 kJmol ⁻¹
Olivine	(Mg,Fe)SiO ₃	- 90 kJmol ⁻¹
Wollastonite	CaSiO ₃	- 90 kJmol ⁻¹
Serpentine	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	- 64 kJmol ⁻¹
Brucite	Mg(OH) ₂	- 35 kJ/mol ⁻¹

Tableau 1.1 : Principaux minéraux et quantité de chaleur libérée au cours de la minéralisation du carbone

À pression et température atmosphérique, bien que thermodynamiquement favorable, ces réactions naturelles sont lentes. Les recherches portant sur la minéralisation du carbone comme voie de séquestration du CO₂ ont permis de mettre en évidence quatre points clés de la réaction :

1. Les réactifs,
2. L'apport en CO₂ au milieu réactionnel,
3. La mise en solution des métaux réactifs,
4. La précipitation des carbonates.

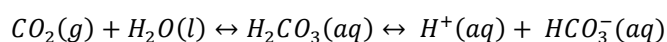
Un état de l'art sur la réaction de minéralisation du carbone est présenté ci dessous. Dans un premier temps, les différents réactifs et les différentes voies de la minéralisation du carbone seront présentés. Enfin, une revue détaillée de la minéralisation du carbone passive, abordant les différents points clés de la réaction sera réalisée dans la section suivante.

1.2.1 Les réactifs :

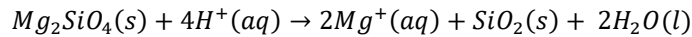
1.2.1.1 Minéraux naturels :

Dans la nature, les oxydes de magnésium et calcium purs sont rares. Ils sont principalement mobilisables sous la forme de roches ou minéraux silicatés comme l'olivine (MgSiO₄), l'anorthite (CaAl₂Si₂O₈), la wollastonite (CaSiO₃) ou encore les serpentines (Mg₃Si₂O₅(OH)₄). Par exemple, l'olivine réagit avec les fluides riches en CO₂ selon la réaction exothermique suivante (Olajire, 2013; Sanna et al., 2014):

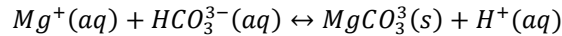
- Dissolution du CO₂



- Libération des ions réactifs dans le milieu réactionnel



- Précipitation des carbonates



Les roches mafiques et ultramafiques sont les roches silicatées les plus riches en magnésium et en fer. Ces roches sont largement répandues autour du globe (Figure 1.3) et représentent un très gros potentiel pour la séquestration du CO₂ par minéralisation du carbone. Les roches ultramafiques sont constituées principalement d'olivine et de pyroxènes. En fonction des conditions de pression, température et hydratation que la roche a rencontrées, l'olivine et le pyroxène peuvent être plus ou moins altérés sous forme de serpentine (chrysotile, lizardite, antigorite), de brucite (Mg(OH)₂), de chlorite et d'amphibole. Les roches mafiques sont composées majoritairement de pyroxène et plagioclase calcique avec éventuellement une petite quantité d'olivine et d'amphibole. De nombreuses études ont permis de déterminer la capacité de séquestration en CO₂, dans différents environnements, des minéraux tels que l'olivine (Gerdemann et al., 2003; O'Connor et al., 2005), la serpentine (Gerdemann et al., 2003; Larachi et al., 2010; Park et al., 2003; Park and Fan, 2004; Pronost et al., 2011; Teir et al., 2009) la brucite (Assima et al., 2013a; Harrison et al., 2016, 2013) et la wollastonite (Daval et al., 2009; Huijgen et al., 2006b). D'un point de vue thermodynamique, la minéralisation des silicates calciques (wollastonite) est plus rapide et présente donc des avantages par rapport aux silicates magnésiens (olivine, serpentine) (Gerdemann et al., 2007; Huijgen et al., 2006a, 2006b). Toutefois, les silicates calciques sont moins abondants que les silicates magnésiens (Figure 1.3) et les roches riches en silicates magnésiens contiennent plus d'ions réactifs (21 – 25 % poids de magnésium) que les roches composées de silicates calciques (9 -12 % poids de calcium) (Chouinard, 2006; Olajire, 2010)). Pour ces raisons, les silicates magnésiens sont considérés comme les meilleurs candidats pour la minéralisation du carbone. Si les réserves de matériaux disponibles sont importantes (Figure 1.3), leur extraction, transport et prétraitement induisent un surcoût monétaire et énergétique.

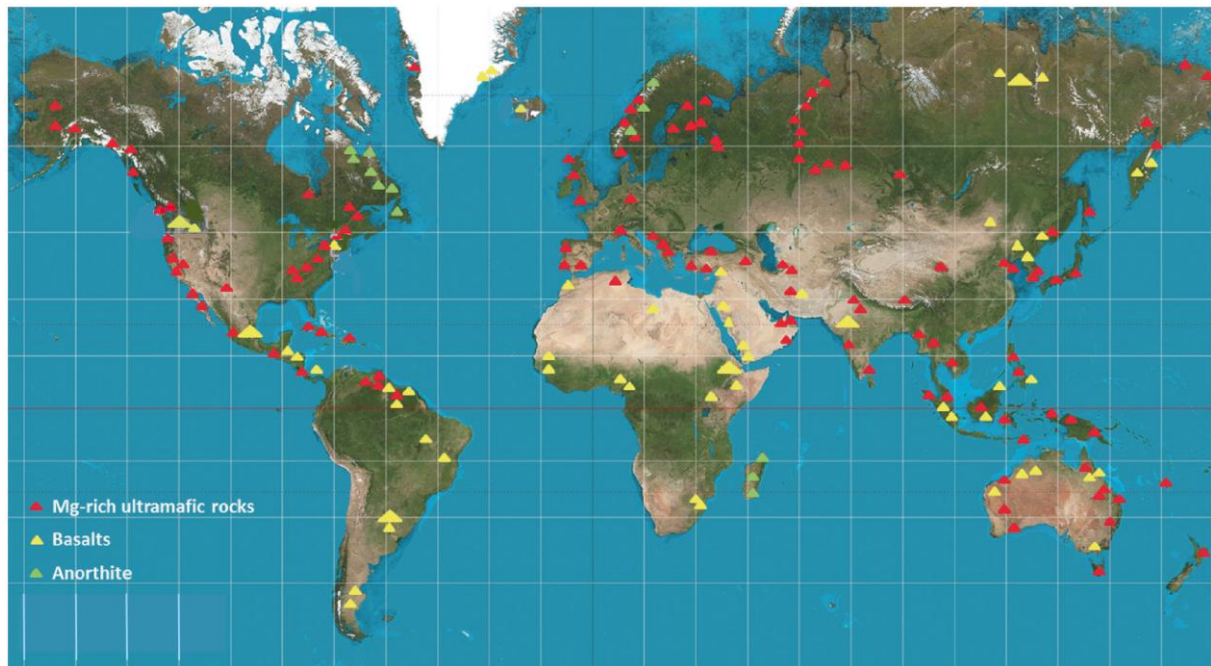


Figure 1.3 : Distribution des roches mafiques et ultramafiques dans le monde (modifié d'après Sanna et al., 2014 et Park et al., 2012)

1.2.1.2 Résidus industriels :

Les résidus industriels solides sont des matériaux inorganiques, alcalins et riches en magnésium/calcium (Huijgen et al., 2003; Olajire, 2010). Ils présentent donc des avantages certains pour la minéralisation du carbone. Ces matériaux sont également proches du lieu des émissions de CO₂ et sont une ressource bon marché. De plus, ils ont tendance à être chimiquement et physiquement instables. Ainsi, utiliser ces résidus dans la réaction de minéralisation du carbone permet non seulement de revaloriser ces résidus mais également, dans certain cas, de réduire le risque environnemental représenté par ces résidus (Sanna et al., 2014). Les principaux résidus d'usine considérés pour la minéralisation du carbone sont les scories métallurgiques de fer et d'acier (Huijgen et al., 2005; Sanna et al., 2012; Teir et al., 2007), les cendres volantes (Montes-Hernandez et al., 2009) et les cendres d'incinérateur de déchets domestiques, les résidus solides des cimenteries et les résidus des moulins à papier (Sanna et al. 2012) .

1.2.1.3 Les résidus miniers :

De nombreux gisements de chrysotile, de diamants ou de métaux tel que le nickel ou le cuivre sont présents dans des roches mafiques et ultramafiques. L'extraction de ces ressources produit une grande quantité de résidus miniers solides, riches en magnésium, calcium et fer. Par exemple, l'exploitation des mines de chrysotile dans le sud du Québec a produit environ 2 Gt de résidus miniers en 125 ans (Pronost et al., 2011). Les résidus miniers représentent une ressource disponible pour la minéralisation du carbone (Assima et al., 2014b, 2014c; S. Bea et al., 2012; Beaudoin et al., 2017,

2008; Lechat, 2016; Pronost et al., 2012, 2011, Wilson et al., 2009, 2006). L'utilisation de ces résidus permet d'économiser les coûts d'extractions et broyages. L'altération de ces résidus, à pression et température atmosphériques permet une séquestration passive du CO₂. Les taux de séquestration rapportés dans la littérature varient de 102 à 1700 g C m⁻² an⁻¹ (Beaudoin et al., 2008; Kandji et al., 2017; Lechat et al., 2016; Oskierski et al., 2013b; Power et al., 2013b; Pronost et al., 2012; Rollo and Jamieson, 2006; Wilson et al., 2014, 2011, 2009, 2006).

Les différents réactifs cités ci-dessus peuvent être inclus dans différents protocoles de minéralisation du carbone pour maximiser leur capacité de séquestration. La section ci-dessous présente les différentes voies de minéralisation du carbone étudiées.

1.2.2 Les différentes voies de minéralisation du carbone :

Les protocoles de minéralisation du carbone peuvent être classés en fonction du lieu puis du déroulement de la réaction. On peut ainsi différencier la minéralisation du carbone "in-situ" et la minéralisation du carbone "ex-situ". Deux autres voies de séquestration se distinguent : la bio-minéralisation et la minéralisation du carbone passive (Figure 1.4).

1.2.2.1 La minéralisation du carbone "*in-situ*"

La minéralisation du carbone "in-situ" consiste à accélérer la réaction de minéralisation du carbone naturelle directement dans la roche encaissante (Matter et al., 2016; Matter et Kelemen, 2009; Oelkers et al., 2008). Dans cette voie de minéralisation, le CO₂ dissout dans l'eau ou des saumures industrielles est transporté jusqu'aux roches hôtes et il est injecté. Ces protocoles peuvent être utilisés dans des réservoirs formés par des roches mafiques ou ultramafiques, sur terre et en mer (Olajire et al., 2013) (Figure 1.4). Les principaux réservoirs testés à l'heure actuelle sont composés de roches basaltiques (Oelkers et al., 2008; Matter et al., 2016) et de peridotites (Kelemen et Matter, 2008; Matter and Kelemen, 2009). Avant d'injecter le CO₂, des calculs de transport réactifs sont utilisés afin de tester la viabilité des différentes solutions envisagées et prévoir l'évolution des propriétés hydrodynamiques du milieu. Récemment, l'injection d'eau chargée en CO₂ dans un réservoir basaltique en Islande a permis de mettre en évidence la faisabilité à court terme de cette technologie. Matter et al. (2016) ont mis en évidence que 95 % des 230 tonnes de CO₂ injectés entre 400 et 800 m de profondeur dans un réservoir basaltique ont été minéralisés sous forme de carbonates au bout de 2 ans. Malgré les résultats encourageants obtenus ces dernières années, plusieurs défis restent à relever. Une caractérisation précise du réservoir reste nécessaire pour déterminer les propriétés hydrodynamiques du milieu et ce dernier doit être surmonté d'une couche imperméable afin de prévenir les fuites de CO₂ éventuelles. De plus, l'importante quantité d'eau nécessaire augmente les coûts monétaires et environnementaux de cette voie de séquestration. Enfin, des métaux ou des

éléments en traces toxiques pour l'environnement peuvent être mis en solution au cours de l'injection. Enfin, la limitation majeure à cette voie de séquestration est l'importance de la localisation géographique et géologique. Cette voie de minéralisation pourra être utilisée uniquement par les pays disposant de réservoirs adaptés. Néanmoins, la minéralisation du carbone "in-situ" pourrait permettre de séquestrer des quantités importantes de CO₂ à l'avenir. À l'heure actuelle, bien que les résultats soient spécifiques au contexte géographique et géologique islandais, le projet CarbFix permet d'avancer dans le développement des technologies pour la minéralisation "in-situ" (Oelkers et al., 2008).

1.2.2.2 La minéralisation du carbone "*ex-situ*"

Les protocoles de minéralisation "ex-situ" regroupent l'ensemble des méthodes hors sol, qui utilisent des roches extraites du sous sol ou des résidus industriels (Huijgen et al., 2003 ; Sipilä et al., 2008; Power et al., 2013, Sanna et al., 2014; Olajire et al., 2013) (Figure 1.4). Un des avantages de ces procédés hors sol est la possibilité de récupérer de l'énergie ou des matériaux valorisables (métaux, carbonates), en plus de séquestrer du CO₂ (Olajire 2013; Power et al., 2013a; Sipilä et al., 2008; Huigens et al., 2003). On distingue deux types de minéralisation "ex-situ": la minéralisation directe et indirecte (Figure 1.4). La minéralisation est directe quand les roches ou minéraux réactifs sont carbonatés en une seule étape. La minéralisation est indirecte, si les ions réactifs (Mg²⁺, Ca²⁺) sont extraits dans une première étape puis réagissent avec le CO₂ dissous pour former des carbonates. De plus, ces deux types de minéralisation peuvent être réalisées "à sec" ou en milieu aqueux. Au cours de la minéralisation "à sec", les réactifs solides sont mis directement en contact avec du CO₂ gazeux. À l'inverse, dans la minéralisation humide, le CO₂ est dissout dans l'eau avant de réagir avec les ions Mg²⁺ ou Ca²⁺. Les procédés de minéralisation "ex-situ" ont pour but d'industrialiser la minéralisation minérale en utilisant des réacteurs. Les réactifs et le CO₂, pur ou contenu dans les gaz d'échappement d'usines, sont mis en contact au sein de ces réacteurs, afin de séquestrer le CO₂ sous forme de carbonates. Toutefois, la lenteur naturelle de la réaction de minéralisation freine l'industrialisation de ces procédés (Gerdemann et al., 2003a ; Matter et al., 2009). Pour augmenter la cinétique de la réaction, les réactifs peuvent être prétraités chimiquement, mécaniquement ou thermiquement, mais cela induit un surcoût énergétique et monétaire. En raison du faible rendement des procédés de minéralisation "à sec" (gaz-solide), cette voie a pratiquement été abandonnée (Assima et al., 2012b; Béarat et al., 2002; Lackner et al., 1997, 1995, Larachi et al., 2012, 2010; O'Connor et al., 2005; Sipilä et al., 2008).

Les procédés de minéralisation en milieu humide représentent aujourd'hui la voie de séquestration la plus prometteuse (Figure 1.4) (Olajire et al., 2013; Sanna et al., 2014). Au cours de la minéralisation humide directe, toutes les réactions se déroulent en même temps dans un seul réacteur: (1) dissolution du CO₂, (2) dissolution des ions réactifs (Ca²⁺, Mg²⁺), et (3) précipitation des carbonates.

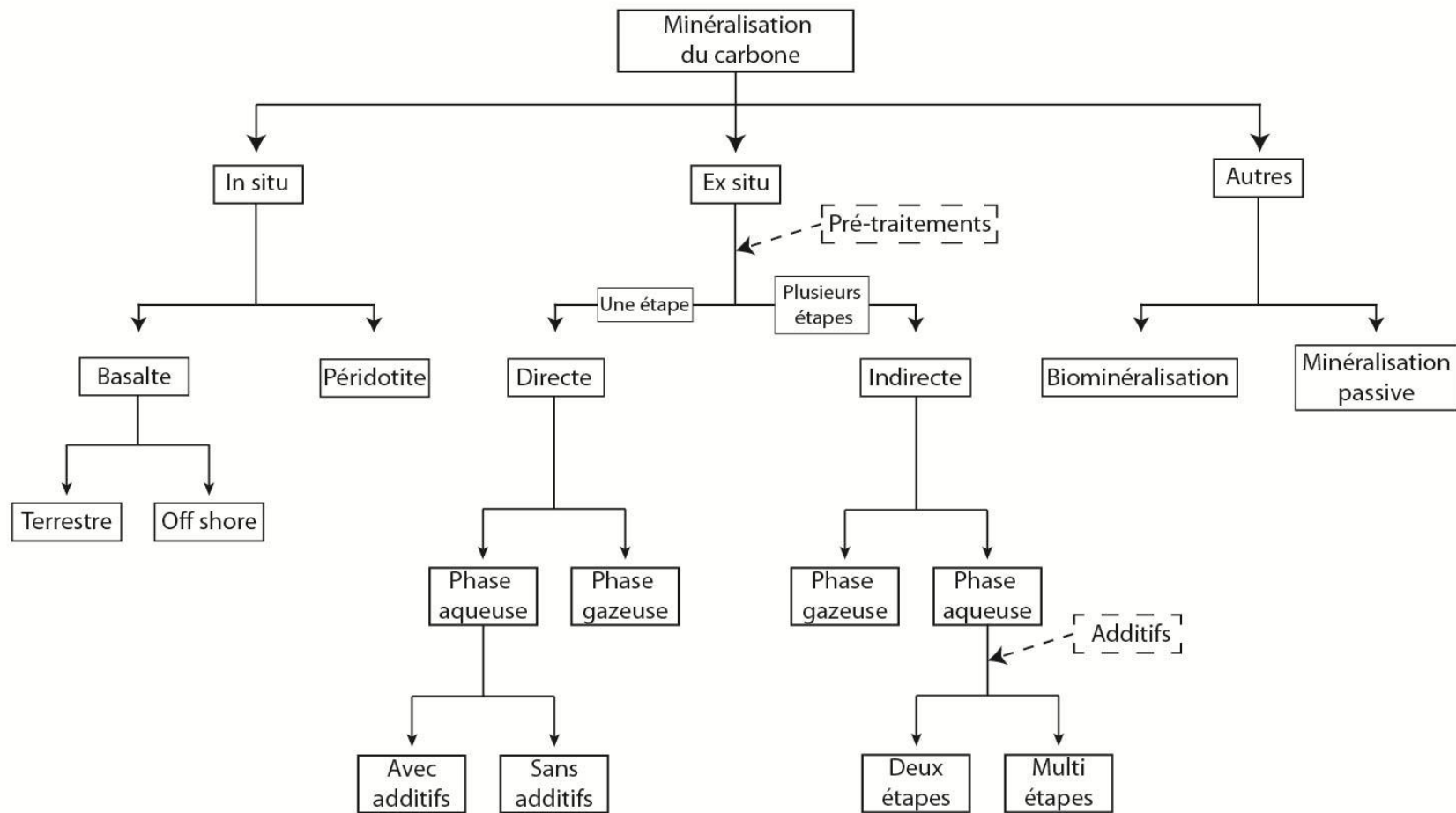


Figure 1.4 : Inventaire des voies de séquestration du CO₂ par minéralisation du carbone (modifié d'après Olajire et al., 2013; Sanna et al., 2014; Sipilä et al., 2008)

Or, ces réactions ne sont pas favorisées par les mêmes conditions physico-chimiques et la capacité de séquestration est limitée par la dissolution des ions réactifs. Dans le but de maximiser la séquestration, plusieurs agents chimiques ont été testés ainsi que les effets de la température, de la pression, du ratio liquide solide et de la taille des particules (Gerde mann et al., 2007a; Hänchen et al., 2006; O'Connor et al., 2005). Plusieurs études ont ainsi mis en évidence que la réaction de minéralisation est quasi complète (80 % en 6 h) lorsque les réactifs prétraités sont placés dans des conditions de haute pression et température (185°C;150 atm) (Daldoul, 2009; Krevor et Lackner, 2011; O'Connor et al., 2000). Toutefois, chacune des étapes de la réaction de minéralisation du carbone est catalysée par une température et un pH différent.

La meilleure option pour optimiser les différentes étapes de la réaction et donc la séquestration du CO₂ est d'utiliser les processus de minéralisation ex-situ indirecte. De nombreuses technologies ont été proposées basées sur un minimum de deux étapes. Dans un premier temps, les métaux réactifs (Ca²⁺,Mg²⁺) sont extraits, à faible pH, en utilisant différents additifs (HCl, acide acétique, sels d'ammonium, EDTA). Ensuite, du CO₂ sous forme gazeuse ou en solution aqueuse est ajouté aux composant extraits provoquant la précipitation de carbonates (Krevor et Lackner, 2009; Park and Fan, 2004; Teir et al., 2009, 2007; Wang et Maroto-Valer, 2011).

Par exemple, Park et al., (2004) ont utilisés un mélange de 1 vol% d'acide orthophosphorique, 0,9 wt% d'acide oxalique et 0,1 % EDTA pour extraire à 70°C le magnésium de la serpentine. Ensuite, les produits solides sont séparés par filtration de la solution riche en magnésium et du NH₄OH est ajouté pour augmenter le pH de la solution. Enfin, pour permettre la précipitation de carbonates, du CO₂ gazeux a été ajouté à la solution. En utilisant ce procédé, 65 % du magnésium contenu dans la serpentine a été précipité sous la forme de carbonate de magnésium (MgCO₃·3H₂O) (Park et al., 2004). La précipitation des carbonates étant favorisée à pH élevé (≥8), le principe du "pH-swing" après l'extraction des métaux réactifs à faible pH est utilisée dans plusieurs processus de minéralisation ex-situ (Fagerlund et Zevenhoven, 2011; Park et Fan, 2004; Wang et Maroto-Valer, 2011).

L'enjeu principal des technologies de minéralisation ex-situ en milieu aqueux est la récupération des additifs et l'obtention de matériaux valorisables tel que l'hydromagnésite (Wang et al., 2011). Ces réactions nécessitent un transport des réactifs vers le site de minéralisation, une quantité importante de produits chimiques ajoutés et d'eau, dont le recyclage n'est que partiel. De plus, elles sont coûteuses en énergie. Pour ces raisons, aucunes des technologies utilisant des acides et des adjuvants chimiques n'a encore atteint le stade de l'industrialisation. À l'heure actuelle des

procédés innovants permettent de s'affranchir des adjuvants chimiques tout en conservant les mêmes rendements (Pasquier et al., 2016 ; Ghacham et al., 2017). Ces procédés actuellement, sont testés à l'échelle de projets pilotes et permettent d'envisager une future industrialisation de la minéralisation du carbone (Kemache et al., 2017).

1.2.2.3 Formes alternatives de minéralisation du carbone

Deux formes alternatives de minéralisation du carbone peuvent être distinguées de la minéralisation in-situ et ex-situ: la bio-minéralisation et la minéralisation passive du carbone.

La bio-minéralisation a pour but d'utiliser la capacité des microorganismes à créer des microenvironnements propices, d'une part, à l'altération des roches et d'autre part, à la précipitation des carbonates. Les microorganismes agissent sur la déstabilisation physique de la roche et participent à l'altération chimique grâce aux divers acides métaboliques qu'ils produisent. Deux familles de microorganismes sont particulièrement impliquées dans les processus d'altération des roches ultramafiques: (1) les lichens et (2) les cyanobactéries (Favero-Longo et al., 2013, 2005; Power et al., 2007). En laboratoire (Power et al., 2013a, 2010, 2007) et en milieu naturel (McCutcheon et al., 2016, 2015, Power et al., 2014b, 2009a), plusieurs études ont démontré la capacité des microorganismes à extraire le magnésium des roches ultramafiques plus rapidement qu'en milieu abiotique. De plus, les cyanobactéries sont également impliquées dans la précipitation des carbonates. Les tapis algaires formés par les cyanobactéries permettent la formation de microenvironnements dans lesquels la précipitation de dypingite ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) est possible (Braithwaite et Zedef, 1996; Power et al., 2014b, 2009b). Enfin, de nombreuses bio-technologies existantes pourraient tirer avantage des principes de la bio-minéralisation et séquestrer du CO_2 en intégrant la minéralisation du carbone au sein de leur cycle biotechnologique (Salek et al., 2013).

La seconde voie alternative de séquestration du CO_2 est la minéralisation passive du carbone dans les résidus miniers ultramafiques. À température et pression atmosphériques, l'altération météorique des résidus miniers contenant des minéraux riches en magnésium (serpentine, brucite) entraîne la formation de carbonates (Beaudoin et al., 2008; Lechat et al., 2016; Pronost et al., 2012, 2011, Wilson et al., 2014, 2006). La réaction de minéralisation passive du carbone se produit sur une échelle allant de quelques semaines à quelques mois. Les mécanismes permettant l'accélération de la réaction ne sont pas encore parfaitement identifiés mais deux principales causes sont invoquées : (i) le traitement industriels du minerai, comme le broyage, qui

permettent d'augmenter la surface spécifique des minéraux et (ii) le degré de saturation des résidus miniers, qui est favorable à la réaction de minéralisation passive (Assima et al., 2012b; Harrison et al., 2016, 2015; Wilson et al., 2009). L'optimisation des processus de minéralisation passive du carbone dans les résidus miniers, notamment à l'aide de la bio-minéralisation pourrait, à terme, permettre de développer des projets miniers avec un bilan carbone neutre (Power et al., 2013a, 2014a).

La minéralisation passive du carbone dans les résidus miniers étant au centre de ce doctorat, la section suivante décrit en détails les processus mis en jeux.

1.3 La minéralisation passive du carbone :

Les exploitations minières utilisent les ressources du sous sol et produisent une grande quantité de résidus solides. Certaines exploitations telles que celles du chrysotile, du diamant ou du nickel induisent la production de résidus miniers ultramafiques solides. De nombreuses études sur des sites miniers actifs et historiques ont mis en évidence que l'altération météorique de ces résidus miniers ultramafiques, à température et pression atmosphérique, entraîne la séquestration passive de CO₂ (Beaudoin et al., 2008; Lechat et al., 2016; Pronost et al., 2012, 2011; Wilson et al., 2006). Les différentes études ont permis, d'une part, d'estimer la quantité de CO₂ séquestré et, d'autre part, de décrire les principaux processus qui régissent la réaction de minéralisation passive. Des taux de séquestration allant de 102 à 1700 g C m⁻² an⁻¹ ont été estimés sur des sites miniers actifs et historiques à travers le monde (Beaudoin et al., 2008; Lechat et al., 2016; Oskierski et al., 2013c; Power et al., 2013a; Pronost et al., 2012; Rollo and Jamieson, 2006; Wilson et al., 2014, 2011, 2009, 2006). Toutes les réactions se déroulant en même temps dans les piles de résidus (dissolution du CO₂, des métaux réactifs et précipitation des carbonates), cette voie de séquestration du CO₂ peut être comparée à une réaction de minéralisation ex-situ directe en milieu humide. Toutefois, la minéralisation passive dans les résidus miniers est la seule voie de séquestration qui permet de séquestrer directement du CO₂ atmosphérique, à pression et température ambiante et ainsi lutter contre les émissions de sources diffuses. De plus, elle permet de revaloriser les résidus miniers, de stabiliser mécaniquement les piles de résidus, et parfois de limiter le risque environnemental représenté par les résidus comme la dispersion des particules dans l'air. L'optimisation de ces processus pourrait même permettre à certaines exploitations minières de compenser leurs propres émissions de CO₂ (Power et al., 2013a, 2014b).

La réaction de minéralisation passive est complexe et influencée par de nombreux paramètres extérieurs. Les différentes phases de la minéralisation passive sont résumées dans la figure 1.5. Premièrement, la réaction est favorisée par la présence d'eau et les ions réactifs doivent passer en solution avant de réagir avec le CO_2 lui-même dissout (Assima et al., 2012a; Pronost et al., 2011). La dissolution du CO_2 (1) dans l'eau interstitielle est la première réaction importante de la minéralisation du carbone passive. Cette phase est influencée par des paramètres physiques et la chimie de l'eau interstitielle. Ensuite, on peut distinguer deux phases favorisées par des paramètres physico-chimiques et bactériens différents : (2) la mise en solution des ions réactifs (Mg^{2+}) et (3) la formation des carbonates issus de la réaction entre ces ions et le CO_2 dissout (Figure 1.5). Les différents paramètres qui influencent les trois phases-clés de la réaction sont présentés ci-dessous.

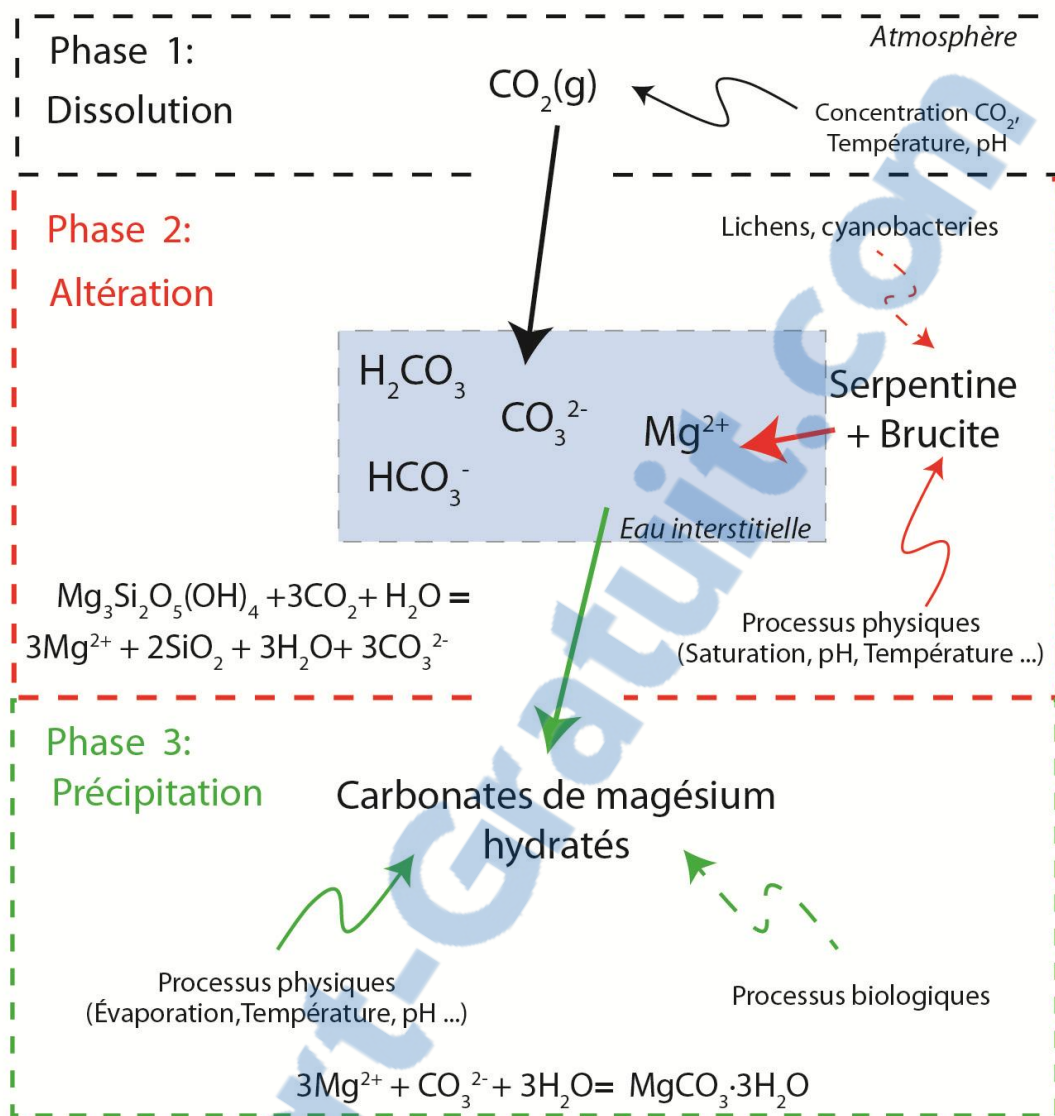


Figure 1.5 : Points clés de la réaction de minéralisation du carbone passive, en milieu naturel.

1.3.1 Dissolution du CO_2 dans l'eau

La minéralisation passive du carbone est une voie de minéralisation humide. Le CO_2 gazeux ($\text{CO}_{2(\text{g})}$) doit donc être dissout dans l'eau avant de réagir avec les ions Mg^{2+} ou Ca^{2+} pour former des carbonates. Dans les résidus miniers, le $\text{CO}_{2(\text{g})}$ peut provenir de trois sources : (1) l'atmosphère, (2) le $\text{CO}_{2(\text{g})}$ émis lors de la biodégradation de la matière organique, et (3) de la dissolution des carbonates préexistants. À l'équilibre, la dissolution du $\text{CO}_{2(\text{g})}$ dans l'eau suit la loi d'Henry, et à température constante, la quantité de CO_2 dissoute est proportionnelle à la pression partielle en $\text{CO}_{2(\text{g})}$ dans la phase gazeuse. Dans l'atmosphère, la pression partielle est relativement faible, d'environ 4×10^{-4} atm. À l'inverse, dans un sol où de la matière organique est dégradée par oxydation, la pression partielle en $\text{CO}_{2(\text{g})}$ peut être beaucoup plus importante que dans l'atmosphère.

(Washbourne et al., 2015). Dans le cadre de la séquestration du CO_2 par la minéralisation du carbone passive, il apparaît donc important d'identifier la source du $\text{CO}_{2(g)}$ séquestré.

Le $\text{CO}_{2(g)}$ se dissout naturellement dans l'eau pour former des ions H_2CO_3 (Figure 1.5). En fonction du pH de l'eau, on peut trouver le $\text{CO}_{2(aq)}$ sous trois formes différentes: (1) H_2CO_3 si le pH est inférieur à 6,5, HCO_3^- si le pH est compris entre $\sim 6,5$ et $\sim 10,5$ et, (3) CO_3^{2-} si il est supérieur à 10,5 (Appelo et Postma, 2005). Cet effet du pH sur la distribution des espèces dissoutes influence la dissolution du $\text{CO}_{2(g)}$ dans l'eau. À fort pH, la formation d'ions CO_3^{2-} déplace l'équilibre de la dissolution du $\text{CO}_{2(g)}$. Pour retrouver un équilibre entre l'atmosphère et l'eau, du $\text{CO}_{2(g)}$ se dissout, ce qui augmente la concentration de carbone dans l'eau.

La température influence également la solubilité du CO_2 . Plus la température est froide et plus le CO_2 est dissout dans l'eau. Enfin, en utilisant les isotopes stables du carbone dissout dans l'eau ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$), Wilson et al. (2010) ont mis en évidence qu'une forte salinité et un fort pH ralentissent la dissolution du CO_2 dans l'eau et limitent la capacité de séquestration par minéralisation du carbone.

1.3.2 Dissolution minérale

La seconde phase de la réaction correspond à l'altération des minéraux riches en magnésium, principalement la brucite et la serpentine (chrysotile, antigorite, lizardite) dans les résidus ultramafiques (Figure 1.5). L'altération des minéraux et la libération des ions Mg^{2+} dans le milieu est souvent considérée comme une phase limitante de la réaction de minéralisation. La cinétique de cette phase semble contrôler la vitesse globale de la minéralisation des résidus miniers (Sanna et al., 2014; Olajire et al., 2013). Cette seconde phase est influencée par des processus physico-chimiques (abiotiques) et des processus biologiques (Figure 1.6).

La brucite représente la phase minérale la plus réactive et sa teneur influence fortement le rendement des processus de séquestration (Assima et al., 2012a; Kandji et al., 2017b, 2017c; Pronost et al., 2012). Une eau légèrement acide permet de détruire la structure cristalline simple de la brucite et ainsi libérer les ions magnésiums dans l'eau (Pokrovsky et al., 2005). La structure cristalline de la serpentine ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) étant plus complexe, la dissolution du magnésium est plus lente. De plus, la formation d'une auréole de silice amorphe, d'oxyde de fer ou de carbonates autour de minéraux réactifs peut ralentir davantage, voire bloquer la libération des ions Mg^{2+} (Assima et al., 2013b, 2012a; Larachi et al., 2010; Zarandi et al., 2017a, 2016).

Parmi les paramètres physico-chimiques qui influencent la dissolution des métaux réactifs (Mg^{2+}), le pH de l'eau a un rôle important. Un pH acide (<6) favorise la dissolution des minéraux en permettant de briser plus rapidement les liaisons chimiques dans la structure cristalline (Park et Fan, 2004; Pokrovsky et Schott, 2000). C'est pourquoi, dans les voies de séquestration industrielles, divers acides ont été utilisés pour augmenter la dissolution des minéraux et ainsi augmenter la vitesse de la réaction de minéralisation (Teir et al., 2009, 2007). Il est important de noter que l'hydrolyse par des eaux météoriques des silicates consomme des protons et induit une augmentation du pH de l'eau réactionnelle. L'altération météorique des roches ultramafiques induit la formation d'une eau qualifiée de type I, où les ions Mg^{2+} et HCO_3^- sont majoritaires (Appelo et Postma, 2005; Bruni et al., 2002; Cipolli et al., 2004; Paukert et al., 2012). Or, Pokrovsky et al. (2000) ont mis en évidence que lorsque le pH est supérieur à 9, la dissolution des silicates magnésiens devient incongruente. La silice est alors préférentiellement lixiviée et l'apport en magnésium diminue.

Les autres paramètres physico-chimiques qui régissent la dissolution des minéraux sont : (i) le degré de saturation du milieu poreux et la fréquence des précipitations, (ii) la température, et (iii) la surface de réaction (Assima et al., 2012a; Harrison et al., 2017, 2016, 2013). Une fréquence importante des précipitations couplée à une saturation en eau d'environ 45 % permet de maximiser la séquestration du CO_2 (Assima et al., 2012a; Awoh et al., 2014; Harrison et al., 2013). Enfin, une haute température et une grande surface de réaction permet une dissolution plus rapide des minéraux et donc du magnésium dans l'eau (Assima et al., 2013b, 2012a; Sanna et al., 2014). L'implication des microorganismes dans les processus d'altération des roches a été démontrée à plusieurs reprises. Les microorganismes (lichens et cyanobactéries) permettent, d'une part, une déstabilisation physique de la roche et, d'autre part, une accélération de la dissolution des ions magnésiums par le biais d'acides organiques (Favero-Longo et al., 2013, 2005; Power et al., 2007).

1.3.3 Précipitation des carbonates

La troisième phase de la réaction de minéralisation, la précipitation des carbonates, est également influencée par des processus abiotiques et biologiques (Figure 1.6). Au cours de la précipitation, les ions magnésium (Mg^{2+}) dissouts dans l'eau se combinent avec le CO_2 dissout. Dans des conditions de surface, les ions Mg^{2+} forment, en milieu aqueux, des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. Par conséquent, les produits de la minéralisation sont des carbonates de magnésium hydratés (landsfordite ($\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), nesquehonite ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), dypingite ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), hydromagnesite ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$). La présence de ces

minéraux a été décrite plusieurs fois au cours d'études sur la minéralisation du carbone naturelle et passive des résidus miniers (Beaudoin et al., 2008; Huot et al., 2003; Lechat, 2016; Oskierski et al., 2013c, 2016, Power et al., 2014b, 2013c; Pronost et al., 2012; Rollo and Jamieson, 2006; Wilson et al., 2011, 2009, 2006, 2014). La magnésite, bien que thermodynamiquement stable en surface (Tableau 1.1), n'est que rarement observée (Power et al., 2014b). Divers processus physico-chimiques favorisent la précipitation de carbonates. Un pH alcalin favorise la présence d'ions CO_3^{2-} et permet une meilleure précipitation des carbonates. Inversement, un pH trop faible (<7) peut induire une dissolution des minéraux carbonatés. Le pH de l'eau influence donc la stabilité des carbonates précipités.

L'évaporation des eaux de surface favorise la formation de carbonates par sursaturation. Les processus d'évaporation provoquent notamment, la précipitation de nesquehonite, qui est couramment observée à la surface des piles de résidus (Oskierski et al., 2016; Power et al., 2014b; Wilson et al., 2011, 2009). De plus, l'évaporation permet une déshydratation des carbonates-hydratés (Power et al., 2014b; Wilson et al., 2014). Ces processus permettent notamment l'apparition d'hydromagnésite par l'intermédiaire de la dypingite (Hopkinson et al., 2012, 2008). Dans certains environnements, les cycles d'évaporation-dissolution permettent la formation de dypingite et d'hydromagnésite à partir de cristaux de nesquehonite (Zarandi et al., 2017b) mais également la formation de magnésite (Power et al., 2014b).

La stabilité des carbonates magnésiens augmente de la landsfordite et l'artinite à la magnésite en passant par la nesquesonite, la dypingite et l'hydromagnésite (Canterford et al., 1984; Hopkinson et al., 2008; Langmuir, 1965). De plus, la précipitation des formes cristallines comme la nesquehonite est favorisée et précédée par la formation de carbonates métastables, friables et amorphes (Zarandi et al., 2016). Parmi les autres processus physico-chimiques influençant le type et la stabilité des carbonates, on peut citer la température. La landsfordite est stable pour des températures inférieures à 10 °C. Au-dessus de cette température, elle est remplacée par la nesquehonite (Beinlich et Austrheim, 2012; Ulven et al., 2017). À température ambiante ($>15^\circ\text{C}$), l'hydromagnésite et la nesquehonite sont les formes les plus stables (Königsberger et al., 1999; Zarandi et al., 2017b). Par ailleurs, les cycles de gel-dégel et la température influencent la stabilité mécanique des carbonates. L'apparition de fractures au cours des cycles de gel/dégel peut fragiliser la structure cristalline et aboutir à l'arrachement des minéraux carbonatés (Zarandi et al., 2017b, 2016). Enfin, la précipitation est influencée par des processus biologiques. Les cyanobactéries formant des tapis algaux, favorisent notamment la précipitation de dypingite (Braithwaite et Zedef, 1996; McCutcheon et al., 2016, 2015, Power et al., 2014b, 2009b, 2007).

La réaction de minéralisation passive dans les résidus miniers est une réaction complexe. Les différentes phases de la minéralisation du carbone en milieu humide sont favorisées par des conditions de température et pH différentes. Sur un profil vertical, les conditions chimiques de l'eau évoluent fortement (Bruni et al., 2002; Cipolli et al., 2004; Kandji et al., 2017a, 2017b; Paukert et al., 2012). En surface, l'eau de pluie s'infiltre à pH faible (~6) et réagit avec les minéraux présents, induisant de profonds changements géochimiques, notamment une augmentation du pH (Kandji et al., 2017a, 2017b; Oskierski et al., 2016; Wilson et al., 2014). L'augmentation du pH au cours de la réaction de minéralisation du carbone limite la mobilité des métaux (Fe, Ni, Zn, Cu) et favorise leur précipitation sous forme d'hydroxyde ou de carbonates (Kandji et al., 2017c). L'évolution de la qualité des eaux influence donc la réaction de minéralisation et conditionne la capacité de séquestration. Toutes ces réactions ayant lieu en même temps, dans le même milieu poreux, elles influencent les propriétés hydrodynamiques des résidus. La dissolution a tendance à augmenter la porosité alors qu'à l'inverse, la précipitation de carbonates tend à la faire diminuer.

Les différents processus mis en jeu au cours de la minéralisation ont été étudiés à l'aide de la composition isotopique du CO₂ dissout ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) et de celle des carbonates néoformés ($\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$) (Beaudoin et al., 2008; Harrison et al., 2016, 2013, Oskierski et al., 2013a, 2013b, 2016, Wilson et al., 2014, 2011, 2006). Ces études ont notamment mis en évidence que les carbonates néoformés, fixant du CO₂, sont caractérisés par un $\delta^{13}\text{C}$ compris entre -5‰ et 5‰ et un $\delta^{18}\text{O}$ élevé proche de 25 ‰ (Beaudoin et al., 2008; Gras et al., 2017; Oskierski et al., 2016; Wilson et al., 2014). De plus, il a été mis en évidence que le facteur de fractionnement isotopique ($\Delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-CO}_2(\text{g})}$) est égal à -11.2 ‰ à 25°C au cours de la dissolution du CO₂, dans une eau à fort pH et forte salinité pendant la minéralisation du carbone (Gras et al., 2017; Wilson et al., 2010).

La modélisation numérique des processus naturels permet, après calibration, d'évaluer et comprendre à long terme le comportement des résidus. Malgré la complexité de la réaction de minéralisation, les processus naturels ont été modélisés en utilisant le modèle numérique MIN3P (Bea et al., 2012; Harrison et al., 2015; Lechat, 2016). Ce modèle numérique développé par Mayer (1999) permet de simuler le transport réactif, multicomposant dans un milieu à saturation variable, avec un transport diffusif et advectif de la phase gazeuse. Ce modèle numérique permet donc de simuler les réactions chimiques et l'écoulement des fluides (gaz, eau) dans une pile de résidus miniers. Bea et al. (2012) et Lechat (2016) ont modélisé respectivement en 1D, la réaction de minéralisation naturelle dans les résidus de la mine de Mount Keith en Australie et de Black Lake au Canada. Ces travaux ont notamment permis de souligner le rôle essentiel de l'évaporation dans la minéralisation (Bea et al., 2012) et l'importance des phénomènes d'advection des gaz (Lechat,

2016). Enfin, les travaux d'Harrison et al. (2015) ont souligné l'impossibilité de représenter les phénomènes de passivation en utilisant le code MIN3P. Les différentes études menées à ce jour ont permis de décrire les différents facteurs clés de la réaction de minéralisation à l'échelle de tests en laboratoire en utilisant quelques grammes à quelques kilogrammes de résidus. Aujourd'hui, afin de mieux comprendre et prédire l'évolution de la capacité de séquestration des résidus miniers, des tests à plus grandes échelles sont nécessaires.

1.4 Le Projet Dumont Nickel

Le Nord-Ouest de la province de Québec est une région connue pour ses nombreuses exploitations minières comme Val-d'Or ou Rouyn-Noranda. En 2007, RNC Minerals (RNCM) a acquis le projet minier Dumont Nickel. Ce dernier se situe à 25 km de la ville d'Amos, dans les municipalités de Launay et Trécesson en Abitibi-Témiscamingue (Figure 1.6).

Le résumé de la géologie régionale ci-dessous, apporte une compréhension plus approfondie des phénomènes contrôlant la mise en place de la minéralisation. Les données, présentées ci-dessous, permettent d'obtenir des renseignements utiles pour anticiper le comportement des roches soumises aux forçages météorologiques.

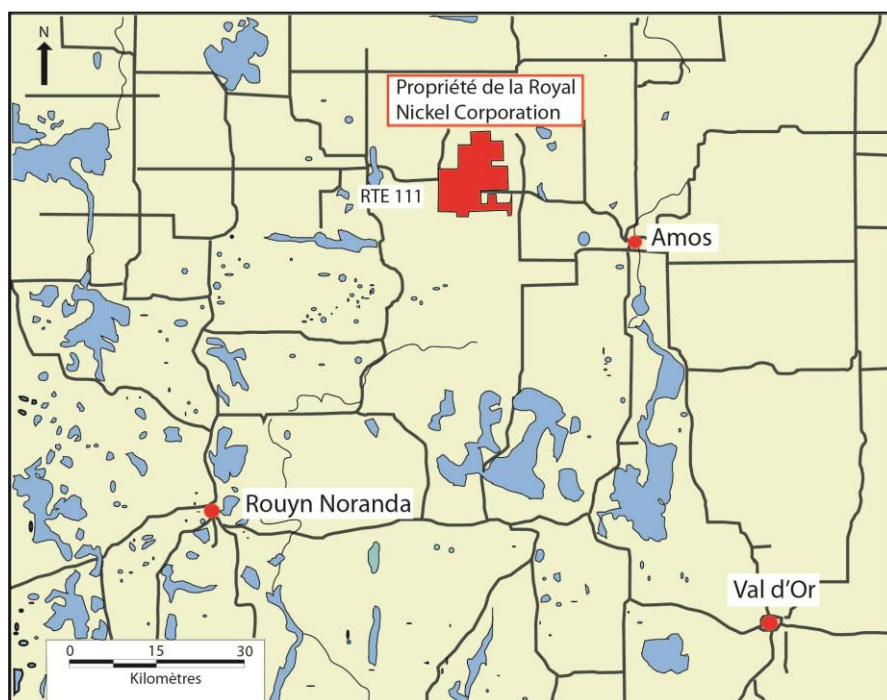


Figure 1.6 : Carte de localisation du projet minier Dumont dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue

1.4.1 Contexte géologique

La sous-province volcanique d'Abitibi située au Nord-Ouest du Québec, est une composante de la province du Supérieur dans le bouclier canadien (Figure 1.7). Ces roches archéennes, de types volcano-sédimentaires, sont situées sur la marge sud-est de la province du Supérieur (Hocq, 1994). Dans ces formations, les laves en coussins sont caractéristiques d'un milieu marin profond. Toutefois, la présence de roches sédimentaires fluviatiles traduit l'émergence sporadique des arcs volcaniques et de milieux aériens. Bien que les complexes volcaniques soient principalement formés de roches mafiques, plusieurs intrusions ultramafique à felsique recoupent ces dernières.

Dans la région du projet minier, le Groupe d'Amos est formé de laves et roches volcanoclastiques. Ce groupe fait partie du complexe volcanique de Barraute dans lequel on distingue trois cycles de volcanisme mafique à felsique.

Le filon couche de Dumont est un complexe ultramafique-mafique. Si ce dernier est affecté par plusieurs failles et a été basculé en position sub-verticale, la déformation pénétrative n'est pas très importante. De plus, un système de faille régional, orienté Nord-Est/Nord-Ouest, découpe le filon couche de Dumont en plusieurs blocs structuraux (Figure 1.8).

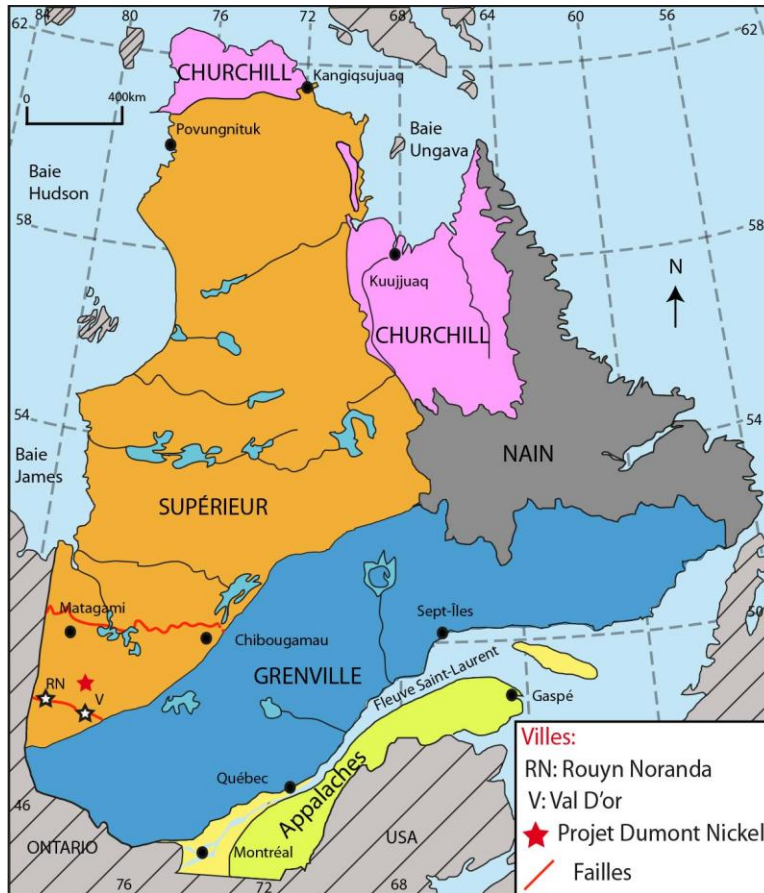


Figure 1.7 : Carte géologique de la province de Québec. Modifié d'après Hocq et al, (1994).

Au sein de ce filon couche, deux unités sont identifiées: (i) une première de composition mafique se divise en trois lithologies : (1) clinopyroxénite; (2) gabbro; (3) gabbro à quartz, (ii), une seconde, ultramafique, se décompose également en plusieurs sous-unités: (a) péridotite inférieure ; (b) dunite; (c) péridotite supérieure et s'étend sur une longueur de 6,6 km pour une épaisseur moyenne de 450 m et un pendage fort de 60-70° (Duke, 1986; Eckstrand, 1975; Staples et al., 2013).

L'unité ultramafique est caractérisée par la présence d'olivine et de chromite. Plus précisément, les sous-unités de péridotite sont caractérisées par des cumulats à olivine–chromite et des clinopyroxènes, en abondance variable, observés en phase intercumulus. Les roches de cette unité ont subi une serpentinisation plus ou moins poussée. Les minéraux à valeurs économiques sont principalement concentrés dans cette unité et se présentent sous deux formes principales : (i) sulfures de nickel (pentlandite, heazlewoodite) et (ii) alliage fer-nickel (awaruite).

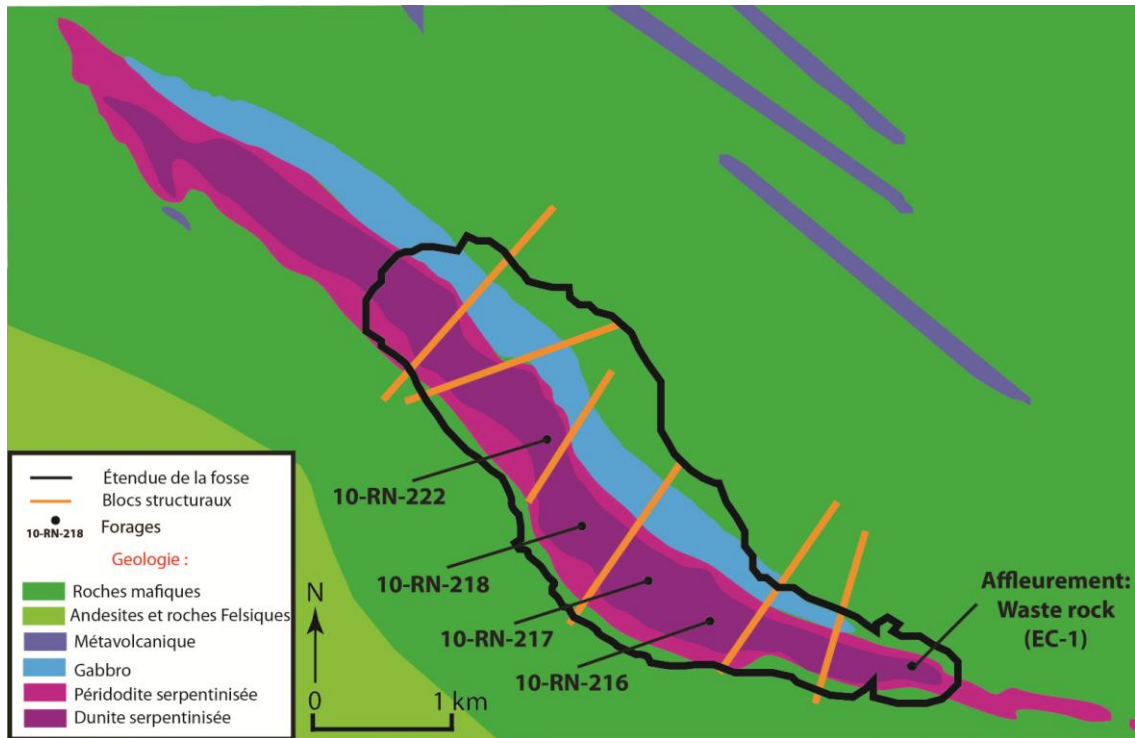
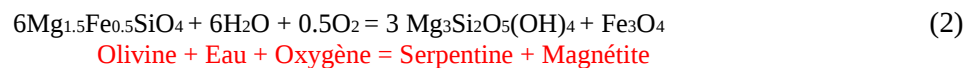
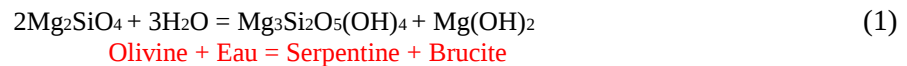


Figure 1.8 : Carte géologique du projet minier Dumont Nickel, modifiée d'après Staples et al. (2013) et Sciortino et al. (2015).

1.4.2 La minéralisation

La distribution minéralogique dans le gisement du Projet Dumont Nickel a été déterminée grâce à de nombreux forages. Cette dernière est principalement héritée de la serpentinisation du protolithe de dunite. La serpentinisation est un processus métamorphique de moyenne température provoque une hydratation des minéraux, une augmentation importante de volume et une destruction, parfois complète, de la structure magmatique. Le produit de la serpentinisation de la péridotite ou de la dunite est un assemblage de serpentine (chrysotile, lizardite, antigorite), de brucite et de magnétite, comme l'indiquent les réactions suivantes.



Dans le cas du filon couche de Dumont, les réactions de serpentinisation ont lieu à l'échelle des grains et peuvent être considérées comme isochimiques (Eckstrand, 1975; Sciortino et al., 2015; Staples et al., 2013). Le nickel est ainsi progressivement extrait des silicates au cours de la

serpentinisation. Ce dernier participe ensuite, dans les zones intercumulus proches, à la formation d'auréoles d'excroissances de pentlandite ou bien à la précipitation de l'awaruite (Ni_2Fe). Les premières étapes de la serpentinisation provoquent la formation de serpentine et de brucite, riches en fer. De plus, le fer contenu, entre autre, dans la chromite ou la pentlandite, est oxydé ce qui provoque la consommation de l'oxygène et induit la réduction du milieu (Bach and Klein, 2009; Sciortino et al., 2015). Ces conditions permettent alors la désulfuration de la pentlandite et la précipitation d'awaruite (Chamberlain, 1965; Filippidis, 1985). Lorsque la serpentinisation se poursuit, de la serpentine et de la brucite, pauvres en fer, sont formées. Dans le même temps l'awaruite devient instable et une augmentation de la fugacité en oxygène dans le milieu permet la formation d'heazlewoodite (Frost et Beard, 2007; Gagnon, 2010). Enfin, la serpentinisation une fois complète, l'olivine est absente et les phases dominantes sont la serpentine et la brucite, riches en magnésium. Les zones intercumulus contiennent quant à elles principalement de la magnétite, de la pentlandite et de la heazlewoodite. Enfin, il est possible d'observer localement, en raison de l'augmentation de la fugacité en oxygène et en soufre, des processus de stéatitisation pouvant engendrer la formation de talc et de millérite (NiS) (González-Mancera et al., 2009). Ces phénomènes sont principalement localisés sur les bordures de l'enveloppe minéralisée ou proche des zones de failles.

Il est important de noter que ce schéma de serpentinisation est valable pour les zones du protolithe où des sulfures étaient présents avant la serpentinisation. Dans les zones dépourvues ou contenant très peu de sulfures, le minéral nickélifère dominant est l'awaruite. Dans ces conditions, le fer et le nickel proviennent uniquement de l'altération par serpentinisation des silicates (Gagnon, 2010). Cette hypothèse est supportée par la faible quantité d'awaruite observée pour des stades peu avancés de la serpentinisation. Le nickel est alors retenu dans le système cristallin des phases silicatées.

En conclusion, les roches mafiques et ultramafiques du filon couche de Dumont, en plus de contenir des minéraux valorisables tels que la pentlandite et l'awaruite, contiennent des minéraux riches en magnésium et plus ou moins en fer, en différentes proportions, (serpentine > brucite > olivine > talc) et ce en grande quantité.

1.4.2 Plan d'exploitation des ressources

La présence des corps mafiques à ultramafiques, dans la région de Dumont, est connue depuis les années 1935 (Eckstrand, 1975). Toutefois, il a fallu attendre les années 70 pour que la notion de filon couche, associée à une minéralisation de nickel, soit proposée (Chamberlain, 1965; Eckstrand, 1975). Après être tombé dans l'oubli pour des raisons économiques, Duke présente en 1986, une estimation des ressources à 1,8 Gt métriques titrant à 0,47 % de nickel. Par la suite, plusieurs campagnes de forages et d'exploration ont permis d'aboutir aux estimations actuelles (1,1 Gt titrant à 0,27 % Ni) et permettent d'envisager une durée de vie de 26 ans pour le projet Dumont Nickel. Le plan d'exploitation prévisionnel de la RNCM envisage le traitement de 50 kt de minerai par jour, dans un premier temps. Au bout de la cinquième année 100 kt/j de minerai seront traité (Staples et al., 2013). Le procédé permettrait la récupération d'environ 1,8 kg de nickel par tonne de minerai usiné. De plus, d'autres métaux tels que le cobalt, le platine ou le palladium pourront être récupérés. Si les estimations font du projet minier Dumont un des cinq plus grands projets miniers de sulfures de nickel au monde, la gestion de la grande quantité de résidus représente un second défi à relever. En effet, les résidus qui seront produits devront être entreposés en limitant l'impact sur l'environnement. Les résidus solides se présenteront principalement sous deux formes: (i) près de 1,18 Gt de résidus d'usinage (tailings) et (ii) environ 510 Mt de minerai en dessous de la teneur de coupure qualifié de "waste-rock". Les premiers sont un concentré de rejets des procédés industriels visant à obtenir le concentré nickélifère. Ces résidus à granulométrie homogènes (inférieures à 175 μm) seront entreposés dans deux cellules et entourés de digues. Les rejets "stériles", beaucoup plus hétérogènes granulométriquement, allant du bloc plurimétrique aux sables fins, seront entreposés non loin des résidus de concentrateur et pourront servir à l'élaboration des digues.

D'un point de vue minéralogique, les résidus miniers sont composés principalement de serpentine (lizardite, chrysotile, antigorite) et de brucite. Ils contiennent également en quantité variable de la magnétite, de la chlorite, de sulfures de nickel et de l'awaruite (Pronost et al., 2010; Tremblay et al., 2011).

1.5 Problématique et objectifs

1.5.1 Projet RNC/UQAT/ULaval/CRSNG

La RNCM, propriétaire du projet Dumont Nickel, va devoir gérer, comme décrit précédemment, une grande quantité de déchets solides se présentant sous deux principales formes : (i) les rejets d'usinage et (ii) les résidus ultramafiques (stériles).

Une première évaluation, qualifie la génération de drainage minier acide (DMA) peu probable (Genivar 2009; Stavibel, 2010). D'autre part, la capacité de séquestration des résidus solides a été mise en évidence en laboratoire à l'aide de tests à l'eudiomètre (Pronost et al., 2010). La présence de minéraux alcalins, comme les carbonates, dans les résidus miniers peut aboutir à la formation de drainage minier neutre contaminé ou de drainage alcalin. Actuellement, le nombre d'études portant sur ces phénomènes est grandissant (Demers et al., 2013; Plante et al., 2010). Toutefois, le lien entre la séquestration du carbone et la mise en place de drainage contaminé reste peu documenté (Rollo et Jamienson, 2006). Ainsi, dans le but d'étudier, prévenir et anticiper le comportement des résidus miniers, un projet en partenariat entre deux universités, l'UQAT (Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue) et l'Université Laval (ULaval), le CRSNG et RNCM a été entrepris.

Le partenariat a pour but de caractériser le potentiel de séquestration de CO₂ des résidus et l'impact de ces phénomènes sur la qualité des eaux de drainage. Cette thèse s'intéresse plus particulièrement aux processus liés à la réaction de minéralisation du carbone passive et à la quantification du carbone séquestré en milieu naturel, à l'échelle de cellules expérimentales. La capacité de séquestration des résidus miniers du PND a été caractérisée en laboratoire à teneur variable en CO₂ (Assima et al., 2014c, 2014d, 2013a; Kandji et al., 2017b; Zarandi et al., 2017a, 2016). De plus, l'influence de plusieurs paramètres, tel que la température, la teneur en eau, l'intensité des précipitations, a été évaluée en laboratoire (Assima et al., 2014d, 2012b, Kandji et al., 2017c, 2015; Plante et al., 2014; Zarandi et al., 2017b, 2016). Toutefois, des expériences à échelle intermédiaire, en milieu naturel, sont nécessaires afin de mieux quantifier la capacité de séquestration et proposer des solutions innovantes pour maximiser la capacité de séquestration. Pour les besoins de ce projet, deux cellules expérimentales ont été construites et instrumentées. La première cellule (EC-1) contient 114 tonnes de résidus miniers ultramafique, qui ont été dynamités à l'Est du filon couche de Dumont (Figure 1.8). La seconde cellule (EC-2) est remplie par environ 2,3 m³ de résidus d'usinage soit environ 5 tonnes provenant d'une usine pilote. Le minerai utilisé

dans l'usine pilote provient de 3 forages dans la dunite serpentinisée (Figure 1.8). La problématique principale de cette étude est de comprendre les impacts de l'altération météorique sur résidus miniers du PDN, à l'échelle de parcelles expérimentales.

1.5.2 Objectifs spécifiques et organisation de la thèse

Dans le but de répondre à cette problématique, plusieurs objectifs spécifiques ont été déterminés:

- Décrire les processus mis en jeux lors de la minéralisation du carbone dans les résidus du PDN
- Développer un modèle conceptuel de la réaction de minéralisation du carbone,
- Déterminer la capacité de séquestration en CO₂ des résidus du PDN,
- Décrire les impacts de la minéralisation sur la qualité des eaux de drainages en condition naturelle,
- Réaliser une modélisation numérique de la séquestration du CO₂ à l'échelle d'une parcelle expérimentale afin de tester le modèle conceptuel.

Pour répondre aux différents objectifs, cette thèse est articulée en 5 chapitres. Le premier chapitre a pour but de mettre en contexte le projet de recherche et faire un état de l'art sur la minéralisation du carbone. Les chapitres 2 et 3 sont présentés sous la forme d'articles scientifiques.

Le chapitre 2 est un article publié dans l'*International Journal of Greenhouse Gas Control*. Dans un premier temps, les deux cellules expérimentales et l'instrumentation sont présentées. Ensuite, les résultats des analyses effectuées sur les deux cellules, entre juillet 2011 et novembre 2015, sont décrits. La concentration et la composition isotopique ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$) du CO₂ gazeux dans les deux cellules ainsi que la minéralogie, la teneur en carbone, et la composition isotopique des carbonates néoformés sont présentées dans ce chapitre. Enfin, en utilisant les résultats obtenus, la source du CO₂ séquestré est identifiée et un modèle conceptuel de la minéralisation passive dans les résidus du PDN est proposé.

Le chapitre 3 est un article qui sera soumis à *Chemical Geology*. Dans ce chapitre l'impact de l'altération météorique des résidus sur la qualité des eaux de lixiviations est discuté et la quantité de CO₂ séquestré entre 2011 et 2015 est estimée. Premièrement, l'évolution de la géochimie des eaux de lixiviation, récoltées au bas des cellules expérimentales entre juillet 2011 et novembre

2015, est présentée. Ensuite, les origines de l'évolution de la géochimie des lixiviats sont discutées. Les impacts de l'évolution de la géochimie, mais également des propriétés hydrogéologiques sur la précipitation des carbonates dans les deux cellules, sont présentés. Enfin, basé sur l'évolution de la teneur en carbone, une estimation de la quantité de CO₂ séquestré dans la cellule EC-2 est proposée.

Le chapitre 4 est une présentation des principaux résultats obtenus au cours des modélisations numériques en 1D de la réaction de minéralisation. Afin de tester le modèle conceptuel de la réaction de minéralisation, celui-ci a été calibré en utilisant les différentes données récoltées au cours des 4 ans de suivi des cellules expérimentales. Enfin, une discussion autour des problèmes rencontrés, et des solutions envisagés, est présentée.

Enfin, le chapitre 5 présente les conclusions générales de ces travaux de doctorat et une série de propositions de travaux futurs.

CHAPITRE 2:

Isotopic evidence of passive mineral carbonation in mine wastes from the Dumont Nickel Project (Abitibi, Quebec)

A. Gras^{1*}, G. Beaudoin¹, J. Molson¹, B. Plante², B. Bussière², J.M. Lemieux¹, P.P. Dupont³.

¹ Département de Géologie et de Génie Géologique, Université Laval, Québec, Canada

² Institut de Recherche en Mines et en Environnement, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, Canada

³ RNC Minerals, Amos, Canada

Résumé

Deux cellules expérimentales ont été construites et instrumentées, en utilisant les stériles miniers et les résidus d'usinage du Projet Dumont Nickel. Dans les deux cellules, une diminution de la concentration en CO_2 a été mesurée, allant de ~ 390 ppmv près de la surface à ~ 100 ppmv près du fond. La teneur en carbone des résidus miniers a augmenté et plusieurs carbonates de magnésium ont précipité au cours de l'altération naturelle des résidus. Des mesures, réalisées in-situ, ont révélé que le $\delta^{13}\text{C}_{(\text{air})}$ augmente de -8 ‰ près de la surface à ~ 2 ‰ près du fond. Cette évolution est expliquée par le fractionnement isotopique cinétique du carbone lors de la dissolution du CO_2 . La composition isotopique des carbonates est cohérente avec une précipitation dans une eau interstitielle soumise à l'évaporation et appauvrie en ^{13}C au cours de la dissolution du CO_2 . Ces observations permettent (1) d'identifier la source du CO_2 séquestré et (2) de proposer un modèle conceptuel de la réaction.

Abstract

Natural weathering of ultramafic rocks in mine tailings captures atmospheric CO₂ through the formation of magnesium carbonates. The Dumont Nickel Project (DNP) is of particular interest as it will generate 1.7 Gt of ultramafic residues. A field experiment has been conducted at the DNP site in order to understand the process of natural CO₂ sequestration. Two experimental cells were built using waste rock and mineral processing tailings and were instrumented with gas sampling ports and probes to monitor water saturation and suction. A decrease of the interstitial gas-phase CO₂ concentration in both cells, from atmospheric values (~390 ppmv) near the surface to ~100 ppmv near the bottom, reflects active CO₂ consumption by the residues. The total carbon content of the weathered DNP mine waste ranges from 0.2 wt% to 6.5 wt% C. Hydrotalcite supergroup minerals (pyroaurite-3R, brugnatellite, pyroaurite 2-H), aragonite, nesquehonite, dypingite and hydromagnesite were absent from the unweathered residues and precipitated in the cells during passive mineral carbonation. In situ measurements using Wavelength-Scanned Cavity Ring Down Spectroscopy reveal an increase of $\delta^{13}\text{C}_{(\text{air})}$ from -8‰ near the surface of the cells to ~2‰ near the bottom that is correlated with the decrease in CO₂ concentration. This trend is explained by kinetic carbon isotope fractionation during dissolution of atmospheric CO₂ in interstitial water ($\Delta_{\text{DIC-CO}_2} = -11.2\text{‰}$). Secondary carbonates, precipitated from the interstitial water, are characterized by a moderately high $\delta^{18}\text{O}$ and low $\delta^{13}\text{C}$. These isotopic compositions of the carbonates are consistent with precipitation in an evaporative environment where the kinetic carbon fractionation during atmospheric CO₂ dissolution produces interstitial water depleted in ¹³C. Moreover, isotopic compositions of hydrotalcite supergroup minerals and other carbonate minerals are consistent with modern precipitation from the weathering of mining residue. These observations demonstrate the atmospheric source for the sequestered CO₂ and help constrain a conceptual model of the carbonation reaction in the residues.

2.1 Introduction

The contribution of greenhouse gases (GHGs) to anthropogenic climate change is well established (IPCC, 2014b). As a result, several Carbon Capture and Storage (CCS) technologies are being considered to limit further increases in concentration of CO₂ in the atmosphere, including geological storage of CO₂ during enhanced oil or gas recovery and supercritical CO₂ injection in brines confined in aquifers or stratigraphic traps (IPCC, 2005). These technologies are efficient for large industrial emitters but require monitoring after CO₂ injection (Sipilä et al., 2008). Mineral carbonation is another CCS technology based on a natural reaction occurring spontaneously at atmospheric CO₂ concentrations, temperatures, and pressures (Berner and Kothavala, 2001; Lackner, 2003; Lackner et al., 1995; Seifritz, 1990). Two mineral carbonation approaches can be distinguished (1) in-situ carbonation which aims to promote mineral carbonation in the subsurface by CO₂ injection in mafic rocks and (2) ex-situ mineral carbonation which involves above ground processes using mining or industrial residues. During mineral carbonation, magnesium and calcium oxide or silicate minerals react with CO₂-rich fluids to form carbonate minerals in an exothermic reaction (Beaudoin et al., 2008; Gerdemann et al., 2007; Olajire, 2013; Park and Fan, 2004; Pronost et al., 2011; Sanna et al., 2014; Sipilä et al., 2008; Teir et al., 2009). For example, the general carbonation reaction for silicates such as serpentine minerals (Mg₃Si₂O₅(OH)₄) or wollastonite (CaSiO₃) is defined as :



An advantage of mineral carbonation is that the precipitated carbonates are stable over geological time scales and no post-CO₂ storage monitoring is necessary (Olajire, 2013; Sanna et al., 2014). While the slow natural carbonation reaction hinders industrialization of this process (Gerdemann et al., 2003; Matter and Kelemen, 2009), chemical, mechanical or thermal pre-treatment followed by reactions at high pressure and high temperature can improve the reaction kinetics (Daldoul, 2009; Gerdemann et al., 2007; Krevor and Lackner, 2011; O'Connor et al., 2000). However, these pre-treatments and the high pressure and temperature conditions increase the costs of carbon capture and have prevented the development of these technologies at industrial scales (Sanna et al., 2014).

Mafic and ultramafic rocks are mined around the world for economic minerals such as chrysotile or diamonds, and for metals such as nickel, copper or platinum-group elements. During weathering of the mining residues, magnesium is released into leachate from minerals such as brucite [Mg(OH)₂], olivine minerals [(Mg,Fe)₂(SiO₄)] or serpentine minerals

$[(\text{Mg,Fe,Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, and then reacts with carbonate (CO_3^{2-}) and bicarbonate (HCO_3^-) ions to form carbonate minerals. This ex-situ process of passive mineral carbonation of large quantities of ultramafic rocks at atmospheric CO_2 concentrations, temperature, and pressure, could offset, at least partially, the anthropogenic carbon released from mining operations (Harrison et al., 2013; Hitch and Dipple, 2012; Mills et al., 2010).

Passive mineral carbonation has two main advantages: (1) industrial residues such as mine waste can be reused and (2) the reaction allows the direct sequestration of atmospheric CO_2 emitted from large point sources and diffuse emitters. The carbonation reaction has been studied at historical and active mining sites and carbonation rates ranging from 102 to 1700 $\text{g C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ have been reported (Beaudoin et al., 2008; Lechat et al., 2016; Oskierski et al., 2013b; Power et al., 2013c; Pronost et al., 2012; Rollo and Jamieson, 2006; Wilson et al., 2014, 2011, 2009, 2006). These studies show that the main carbonate minerals precipitated in the mining residues are nesquehonite $[\text{Mg}(\text{CO}_3) \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$, dypingite $[\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})]$, hydromagnesite $[\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$, and aragonite $[\text{CaCO}_3]$. Pyroaurite 3-R $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2^{3+}(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ was also mentioned as a potential neoformed carbonate during mineral carbonation (Oskierski et al., 2013a, 2016). Additional studies have used stable carbon and oxygen isotope compositions ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$) of Dissolved Inorganic Carbon (DIC) and newly formed carbonates to characterize the carbonation process in the laboratory and under natural conditions (Beaudoin et al., 2008; Harrison et al., 2016, 2013, Oskierski et al., 2013b, 2013d, 2016, Wilson et al., 2014, 2011, 2009).

RNC Minerals (RNC) plans to mine a Ni deposit hosted in serpentinised ultramafic in northwestern Québec, near the city of Amos, which contains a proven and probable reserve of 1.177 Gt at 0.27% nickel (Sciortino et al., 2015; Staples et al., 2013). Mining at the Dumont Nickel Project (DNP) will produce approximately 0.51 Gt of ultramafic mine waste and 1.18 Gt of milling (tailings) residues (Staples et al., 2013). The carbon sequestration capacity of the DNP residues has already been studied in laboratory experiments at high CO_2 partial pressures (0.5 to 33.6 mol % CO_2) (Assima et al., 2014c, 2014d, 2013a, Pronost et al., 2011, 2010; Zarandi et al., 2016). These experiments have included analysis of the effect of mineralogy, water saturation, watering frequency, and temperature in order to optimize the carbonation process and increase CO_2 sequestration (Assima et al., 2014a, 2014b, 2014d, 2012b; Kandji et al., 2015; Plante et al., 2014). However, field experiments are required to scale-up the estimate of the CO_2 sequestration capacity and to develop useful planning tools for optimized carbon sequestration (Gras et al., 2015; Lechat et al., 2016; Olajire, 2013).

In order to study key factors during the carbonation reaction under natural atmospheric conditions, results from two experimental field cells, EC-1 containing mining waste and EC-2 filled with milling waste (tailings), built and instrumented at the future mine site (near Amos, Quebec, Canada; Figure 2.1) are reported here. The two cells were monitored over 4 years from 2011 to 2015. Evolution of gaseous CO₂ concentration, carbon content, and mineralogy of mining waste and tailings are presented here. Additionally, Wavelength Cavity Ring Down Spectroscopy (WCRDS) allows to study the in situ evolution of the isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$) of interstitial gaseous CO₂ within the experimental cells. Finally, stable carbon and oxygen isotope compositions ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$; $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$) of carbonate minerals are reported. The results are used to identify the source of the sequestered carbon and to propose a conceptual model for passive mineral carbonation of the DNP residues.

2.2 Materials and Methods

2.2.1 Experimental cells

In July 2011, two instrumented experimental cells were built in the field to study the dynamic processes in waste rock piles and tailings storage facilities under ambient atmospheric conditions (Figure 2.1). Approximately 104 tonnes of heterogeneous mine waste rock ranging in size from blocks to silt was placed in the first cell (EC-1). The second cell (EC-2) contains 2.1 m³ of mine tailings produced from a pilot plant where the ore was processed in order to recover the nickel content. The run of mine ore was crushed and grinded in wet media with dispersant calgon (500g/t) and potassium amyl xanthate (PAX) (150g/t) to 80% minus 150µm. Then the pulp was deslimed in an hydrocyclone and separated using flotation. Finally, magnetic separation was conducted on rougher tails. The non-magnetic portion was brought back in a second stage of extraction in which the ore was crushed and grinded to 80% minus 74µm. The mine tailings emplaced in EC-2 were generated from both the slimes, fluff and rougher (non-magnetic) tails and are characterized by a D₅₀ of 32.4 µm, a D₁₀ of 2.2 µm and a uniformity coefficient ($C_u = D_{10}/D_{60}$) of 22.7 (Kandji, 2017). The mean porosity of the residues in EC-2 was estimated in the laboratory at 45%. The remaining hydrogeological parameters of EC-1 and EC-2 were estimated from the literature (Table 2.1) (Aubertin et al., 1996; Lechat et al., 2016; Molson et al., 2008, 2005, Peregoedova et al., 2014, 2012). A geomembrane (PVC Solmax 240) and a drain were placed at the bottom of each cell to collect the leachate for sampling. The main minerals in the waste are chrysotile, lizardite, brucite, chlorite and magnetite, whereas calcite and millerite were found in minor amounts (Pronost et al., 2012; 2010). Brucite is the key mineral for carbonation (Harrison et al., 2016, 2015, 2013; Kandji et

al., 2015; Pronost et al., 2012), which in the DNP residues is found at up to 10.18 wt% (Assima et al., 2013a).

Hydrogeological parameters	EC-1 (Waste rock)	EC-2 (Tailings)
Porosity (%)	35*	45
Water content ¹ (%)	0.03 – 20*	30 ¹
Hydraulic conductivity (ms ⁻¹)	10 ⁻³ – 10 ⁻⁵ *	10 ⁻⁶ – 10 ⁻⁹ *

* Parameters estimated after Aubertin et al., (1996, 2008); Lechat et al., (2016); Molson et al., (2005, 2008); Peregoedova et al., (2013, 2014). ¹ Average water content recorded between March and November since 2011

Table 2.1 : Hydrogeological parameters of the experimental cells

In EC-1, interstitial gas sampling ports were made from 10 cm wide HDPE tubes perforated with 0.3 cm holes, located in the middle of the cell. In order to limit gas exchange with atmosphere, the tube contains successive 20 cm thick layers of silica sand overlaid by similar layers of bentonite. The sampling ports are placed in the sand layers for gas equilibration, and are connected to the surface with a Tygon tube. They are located at depths of 28 cm (Port 1), 70 cm (Port 2), 109 cm (Port 3), 150 cm (Port 4) and 190 cm (Port 5) below the surface of the cell (Figure 2.1-a).

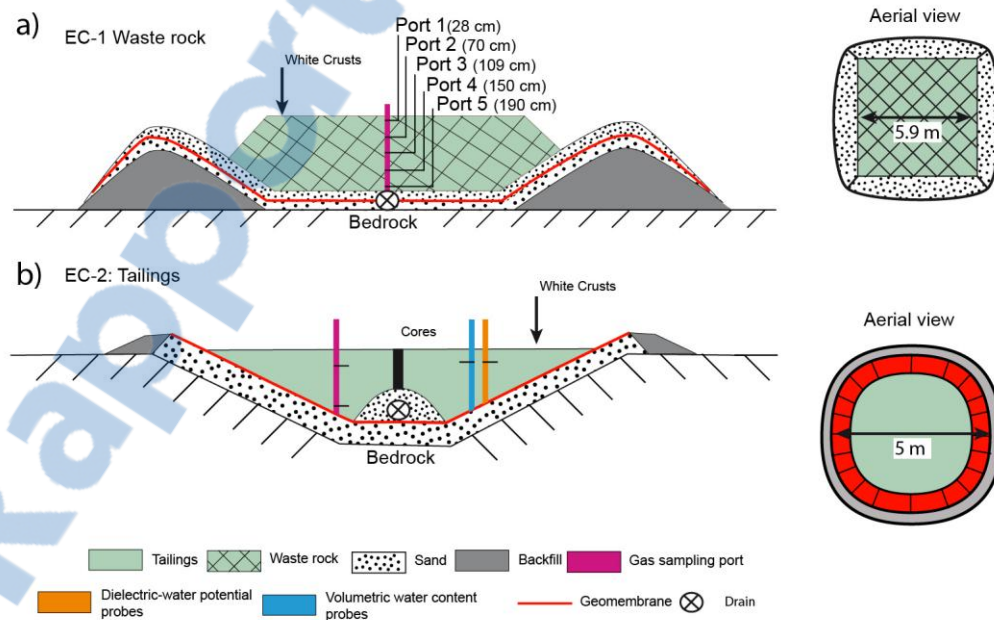


Figure 2.1 : Design of the experimental cells (a) Cell EC-1 and (b) Cell EC-2

In EC-2, the sample ports consist of a brass fitting (1.3 to 0.6 cm) covered with geotextile. The EC-2 sampling ports are also connected to the surface using a Tygon tube and are located at depths of 5 cm (Port 1) and 25 cm (Port 2) beneath the surface (Figure 2.1-b). Cell EC-2 also contains a Decagon 5TM probe to monitor changes in volumetric water content and temperature, and a Decagon MPS-1 probe to measure suction. Both of these probes are 4 cm below the surface. A weather station, located between the two cells, logs solar radiation, temperature, as well as wind speed and direction. Finally, a tipping bucket rain gauge measures rainfall.

2.2.2 Interstitial gases

Twice a month since July 2011, a peristaltic pump and a Vaisala Carbo cap probe (Model GMP343; ± 5 ppmv) were used to sample and measure the CO₂ concentrations within the interstitial air of the cells. A Wavelength-Scanned Cavity Ring Down Spectroscopy (WS-CRDS) instrument (Picarro G-1101-i) was used to measure the carbon isotope composition ($\delta^{13}\text{C}$) of interstitial CO₂. Analyses were performed 5 times between August 2013 and November 2014, with results reported relative to Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) in per mil (‰). In EC-1, the WS-CRDS instrument was connected to the sampling port and the interstitial air was analysed for 20 min for CO₂ concentrations and carbon isotope ratios. Repeated analyses of a standard gas ([CO₂] = 420 ppmv $\pm$ 8 ppmv; $\delta^{13}\text{C}$ = -14.0 ‰ $\pm$ 0.1 ‰) showed a measurement precision (1σ) of $\pm$ 1.0 ppmv for CO₂ and $\pm$ 0.7 ‰ for $\delta^{13}\text{C}$. In the interstitial gases, the CO₂ concentration may be lower than 400 ppmv therefore the precision of CO₂ concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ is therefore given as the standard deviation measured using the WS-CRDS instrument (Figure 2.3, 2.4). After three analyses at different port locations, the reference gas was measured to correct for instrument drift. Since the internal pumping system of the WS-CRDS instrument did not allow sufficient gas flow for C isotope analysis in Cell EC-2, a peristaltic pump was used to pump the interstitial gases into 2 litre Tedlar bags over 3-minute periods. The bags were then connected to the WS-CRDS instrument and the gas was analysed following the same method as for Cell EC-1.

2.2.3 Core and surface crust samples.

In waste rock Cell EC-1, white crusts, which had formed at the surface of most rock fragments, were also sampled using a Dremel drill. On the surface of Cell EC-2, scattered white crusts indurated the tailings at the edges of the cell. The white crusts were sampled from both cells 8 times between July 2012 and October 2015 (Tables 2.2 and 2.3). In addition, in the center of EC-2, tailings cores (14 cm to 32 cm length) were extracted using a steel tube. Cores were sampled in

July and October 2012, and in July and November 2013, while between May 2014 and October 2015, cores were sampled 3 times a year in May, July, and October. All cores were split into 5 to 8 samples. To document processes and detect the carbonation front in more detail near-surface, the samples were thinner (1 cm) at the surface, increasing to 4 cm at the bottom, depending on the length of the core (see Supporting Information). The last core, sampled in October 2015, was 32 cm long. The first 15 cm of the core was divided into 1 cm length samples in order to describe more accurately the carbon content and isotope composition.

White crusts from EC-1 and EC-2 and core samples of EC-2 were crushed in an agate mortar for X-ray Diffraction (XRD), carbon content, and carbon and oxygen isotopic analysis. Selected samples of carbonate crusts and core were also impregnated with epoxy under vacuum to prepare polished thin sections.

2.2.4 X-ray diffraction

In order to identify the mineral phases, samples were analysed by XRD using a Siemens D5000 X-ray diffractometer (Cu-K α radiation). XRD patterns were collected with a scanning step of 1°/min (0.02° step size) over the 5-65° scattering angle range.

2.2.5 Scanning Electron Microscopy

A JEOL 840-A scanning electron microscope (SEM) equipped with an Avalon (PGT) energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) was used to document mineral habits and textures and elementals compositions for mineral identification.

2.2.6 Total Carbon

The carbon content was measured with an Electra CS 800 carbon and sulphur analyser. Prior to analysis, the ceramic crucibles were placed in a furnace at 950°C to destroy residual carbon. The samples were then weighed and mixed with 0.18 cm³ of tungsten and 0.18 cm³ of iron. Two infrared detectors allowed identifying high and low-level carbon. High carbon content was calibrated using AR 4018 (1.30 +/- 0.05 wt% C), whereas UB-N serpentine ANRT (0.106 +/- 0.08 wt% C) was used for low carbon contents. Repeated analyses of standards AR 4018 and UB-N serpentine showed measurement precisions (1 σ) of 0.2 wt% C and 0.03 wt% C for the high and low carbon contents, respectively. In order to test reproducibility of the measurements over time, the standards (Ar 4018 and UB-N serpentine) were analysed after three analyses.

2.2.7 Organic Carbon

The organic carbon content was measured using a modified Walkley-Black method (Walkley and Black, 1934). Approximately 2 g of sample were weighed and mixed with 10 ml of potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$) (1 N) in an Erlenmeyer flask. Under a fume hood, 20 ml of sulphuric acid (H_2SO_4) was added. The preparation was stirred for 1 minute and left to rest for 30 minutes, after which 500 ml of distilled water is added to stop the reaction. Finally, 2 mL of barium sulfonate diphenylamine is added and the mixture is titrated using ferrous sulphate (Fe_2SO_4) (0.5 N). The carbon content is calculated using the following equation modified from De Vos et al (2007):

$$\%C_{org} = M \times \frac{(V_1 - V_2) \times 0.3}{W} \times CF \quad (2)$$

where M is the molarity of the Fe_2SO_4 solution, V_1 is the volume (mL) of Fe_2SO_4 needed in a blank titration, V_2 is the volume (mL) of Fe_2SO_4 consumed in the sample titration, W is the weight (g) of the sample and CF is the correction factor. The need for a correction factor and its value are debated in the literature and depend on soil types and mineralogy. Here the results are reported using a correction factor of 1.32 (Chatterjee et al., 2009; Conyers et al., 2011; De Vos et al., 2007).

2.2.8 Carbon and oxygen isotope geochemistry

The carbon and oxygen isotope composition was determined at the Geotop Institute, Université du Québec à Montreal (UQAM), using a Micromass IsoPrime triple collector Isotope Ratio Mass Spectrometer (IRMS). The samples were weighed to obtain 100 μ g of carbonate, then placed into a borosilicate vial for a minimum of one hour at 90°C. Samples were dissolved using orthophosphoric acid and the CO_2 produced was trapped for 15 minutes before measurement of isotope ratios by IRMS. The results are expressed in the δ notation in permil for $\delta^{13}C_{VPDB}$ and $\delta^{18}O_{VSMOW}$.

The precision was ± 0.05 ‰ for $\delta^{13}C_{VPDB}$ and $\delta^{18}O_{VSMOW}$. Since the oxygen-isotope acid fractionation factors of hydrated Mg-carbonate minerals are not known, we followed previous studies (Bea et al., 2012; Oskierski et al., 2013b, 2013d, Wilson et al., 2014, 2009, 2006), and used the oxygen fractionation factor of magnesite (1.009228 at 90°C (Sharma et al., 2002) for all hydrated magnesium carbonates. An oxygen-isotope acid fractionation factor for calcite at 90°C of 1.00806 (Sharma et al., 2002) was used for the samples containing calcite.

2.3 Results

2.3.1. CO₂ concentrations and isotope composition in interstitial gases

In the waste rock of Cell EC-1, the CO₂ concentration of interstitial gases decreases from atmospheric concentrations (~390 ppmv) at the surface (Port 1) of the cell to ~50 ppmv at 190 cm (Port 4) from the surface (Figures 2.2 and 2.3). Air infiltration from the drain, which was used to sample leachate water, caused higher CO₂ concentrations in Port 5, at the bottom of the cell (Figure 2.2-a). In the tailings Cell EC-2, despite the smaller thickness of the tailings materials (35 cm), the CO₂ concentration still decreases from atmospheric values at port 1 (~390 ppmv) to an even lower concentration of ~25 ppmv at the bottom (Port 2) (Figure 2.2-b). Since 2012, within both cells, the CO₂ concentrations at each position also tended to increase from year to year, except in Cell EC-2 for 2015 (Figure 2.2). During the winter, the interstitial gases were not sampled because of cold weather (Appendix1).

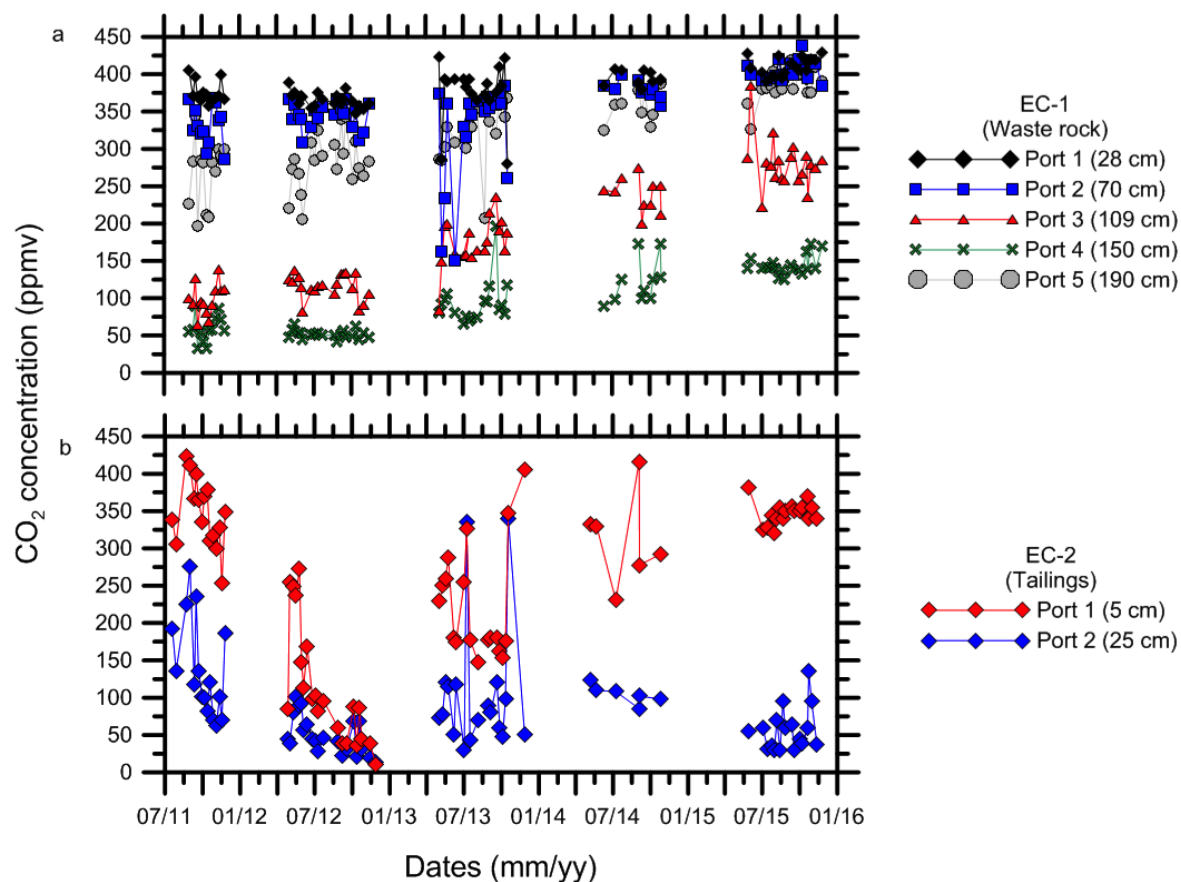


Figure 2.2 : CO₂ concentrations in EC-1 (a) and EC-2 (b) since July 2011

In Cell EC-1 using the WS-CRDS instrument, a decrease in CO₂ concentration from ~390 ppmv at the surface to ~75 ppmv at port #4 (Figure 2.3-a) is associated with an increase of $\delta^{13}\text{C}_{(\text{air})}$, from circa -10 ‰ at the surface of the cell, to an average of ~1 ‰ near Port #4 (Figure 2.3-b). At the bottom of the cell, air infiltration through the leachate drain induces high CO₂ concentration and low $\delta^{13}\text{C}$ values (Figures 2.3-a and b). In EC-2, the decrease in CO₂ concentrations from ~390 ppmv near the surface to ~75 ppmv (Figure 2.3-c) is also consistent with an increase in $\delta^{13}\text{C}_{(\text{air})}$ from -10 ‰ to an average of ~3 ‰ (Figure 2.3-d). The CO₂ concentrations measured using the WS-CRDS instrument in EC-1 and EC-2 are similar to values measured between May and November using the Vaisala Carbo Cap probe.

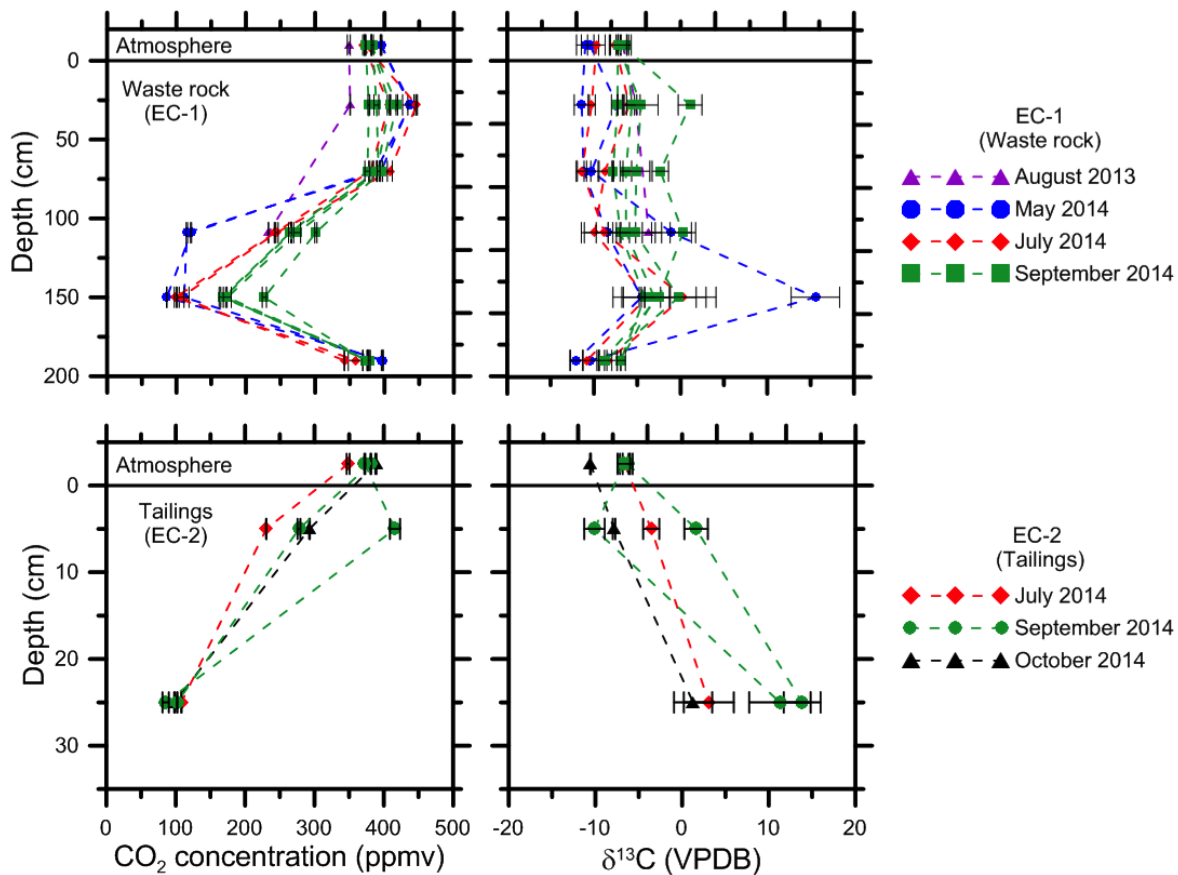


Figure 2.3 : Depth profiles of CO₂ concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ in EC-1 and EC-2

2.3.2 Newly formed carbonates and mineralogy.

The newly formed minerals are difficult to identify because of the low modal abundance of carbonate minerals in the weathered mining residues and tailings. Nevertheless, crust and core samples analysed by XRD and SEM reveal nesquehonite, dypingite, hydromagnesite, aragonite [CaCO₃], and several minerals from the hydrotalcite supergroup minerals, including

brugnatellite $[\text{Mg}_6\text{Fe}^{3+}(\text{CO}_3)(\text{OH})_{13.4}(\text{H}_2\text{O})]$, pyroaurite 3R, and pyroaurite 2H $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2^{3+}(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16.4}(\text{H}_2\text{O})]$ (Tables 2.1 and 2.2). XRD data, however do not allow an accurate identification of the low-abundance hydrotalcite supergroup minerals. In EC-1, one sample (ECH 1 05-15) of a white crust contained artinite $[\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$. Well-crystallized primary calcite $[\text{CaCO}_3]$, was found in rock fragments from EC-1 (Appendix 3) .

The un-weathered mining waste that filled EC-1 contained 0.13 wt.% C_{tot} while the white crusts formed on waste rock fragments upon atmospheric weathering had a total carbon content between ~0.3 wt.% and ~6.2 wt.% C_{tot} (Table 2.2). Total carbon content of the samples containing primary calcite ranged from 0.5 wt.% to 10 wt.% C_{tot} . The non-weathered tailings residues in EC-2 are characterized by 0.08 wt.% C_{tot} whereas the crusts at the surface of the mine tailings (EC-2) had a total carbon content ranging from ~0.36 to ~5.3 wt.% C_{tot} (Table 2.3). Additionally, the total carbon content in tailings core samples ranged from ~1.33 wt.% at the surface to ~0.12 wt.% C_{tot} at the bottom of cell EC-2. More detailed information on the carbon content in core samples is provided in the supplementary information (Appendix 2).

Spruce needles and leaf fragments were found at the surface of EC-2. The organic carbon content was therefore measured in cores and in the surface crust samples in order to compute the inorganic carbon content from the total, referred to above. The crusts at the surface of EC-2 contained between 0.5 and 3.4 % C_{org} (Table 2.3) while in the core surface samples, the organic carbon content ranged from 0.4 to 1.1 % C_{org} . In some surface samples and below the first centimeter in the cores, the organic carbon content was below 0.4 % C_{org} , which is near the limit of detection of the Walkley-Black method (Tables 2.2 and 2.3). At these low levels, the organic carbon content might be overestimated (Conyers et al., 2011). Owing to the small quantity of material available, attempts to quantify the organic carbon content using larger samples (> 2 g) were not possible. Therefore, in samples for which the organic carbon content was below 0.4 % C_{org} , the total carbon content measured is considered to be inorganic carbon (see Table 2 and Supporting Information, Appendix 2).

Waste rock EC-1										
Date of sampling	Sample name	Carbon content Wt.%	$\delta^{13}\text{C}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	Carbonates minerals detected					
					Hydrotalcite	Nesquehonite	Dypingite	HydroMg	Calcite	Artinite
	Unweathered	0.13								
Jul-2012	Croute 2 11-07-12	3	2.6	21.6	☐				☐	
Oct-2012	Croute 1	2.2	1.9	20.9					☐	
Aug-2013	Aout 2013	1.5	-4.2	25.5			☐			
May-2014	14 10	0.4	-11.1	19.6	☐			☐		
May-2014	14 4 A	4	-11.3	24.4	☐			☐		
May-2014	14 10	3	-13.5	25.4	☐			☐		
May-2014	14 2 2014	0.3	-21.7	9.7	☐					
May-2014	14 09	0.5	3.0	21.1	☐				☐	
May-2014	14 9 2014	0.5	3.1	21.6	☐				☐	
Jul-2014	ECH 10 07-14	6	-14.3	25.3				☐		
Jul-2014	ECH 4 07-14	5	-18.7	25.7				☐		
Jul-2014	Surf 07-14	2	-16.4	24.4				☐		
Oct-2014	ECH6 10-14	1	-7.6	23.6				☐		
Oct-2014	ECH1 10-14	6.5	2.4	21.0	☐				☐	
Oct-2014	ECH3 Calcite 10-14	10	4.7	22.3					☐	
May-2015	ECH 1 05-15	4	-12.8	22.2	☐			☐		☐
May-2015	ECH 2 Int 05-15	0.6	-5.0	15.45	☐					
May-2015	ECH 7 05-15	1.5	-2.6	24.4	☐			☐	☐	
Oct-2015	ECH 1 W 10-15	2.3	0.7	26.8	☐		☐			
Oct-2015	ECH 6 W 10-15	4.4	-12.21	22.5				☐		
Oct-2015	ECH 3 W 10-15	0.8	5.7	37.3		☐		☐		
Oct-2015	ECH 2 W 10-15	0.4	-7.7	15.4	☐					

Table 2.2 : Carbon content, isotope compositions, and main carbonate minerals observed in white crusts on EC-1

Tailings EC-2												
Date of sampling	Sample name	Carbon content Wt.%			$\delta^{13}\text{C}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	Carbonate minerals detected					
		Total	Org.	Inorg.			Hydrotalcite	Nesquehonite	Dypingite	HydroMg	Calcite	Artinite
	Unweathered			0.08								
Jul-2014	TPL 07 14	3.3	0.8	2.5	1.3	29.6	□			□		
Jul-2014	ECHT Bact	1.20	0.8	0.4	-5.6	17.5	□					
Sep-2014	ECH2 09-14	2.1	0.4	1.7	2.3	29.3	□	□	□			
Sep-2014	ECH1 09-14	0.4	0.2	0.4	-3.1	23.7	□		□			
Sep-2014	ECH5 T 09-14	1.0	0.3	1	-2.0	28.4			□			
May-2015	Superficiel 05-15	3.8	3.4	0.4	-10.5	15.2	□					
May-2015	Plaquette 05-15	3.3	0.9	2.5	1.7	29.7			□			
Jul-2015	ST 07-15	5.3	1.30	3.9	0.6	27.3	□					
Oct-2015	ECH 8 T 10-15	3.1	1.9	1.2	3.4	30.6	□	□	□			
Oct-2015	ECH 1 T 10-15	1.6	1.3	0.3	-2.	24.4	□					
Oct-2015	ECH 4 T 10-15	2.4	2.3	0.1	-13.9	14.6	□					
Oct-2015	ECH 6 T 10-15	0.7	0.4	0.3	-6.8	23.7	□					

Table 2.3 : Carbon content, isotope compositions, and main carbonate minerals observed in white crusts from EC-2

2.3.3 Carbon and oxygen isotope composition of newly formed carbonate

Carbonate minerals from EC-1 crust samples had $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ values ranging from -21.6 ‰ to 5.6 ‰ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ values ranging from 9.7 ‰ to 37.3 ‰. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ values of samples containing bedrock calcite and minor amounts of hydrotalcite supergroup minerals varied from -4.9 ‰ to 4.7 ‰ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ ranged from 15.5 ‰ to 24.4 ‰. Samples containing hydromagnesite and occasionally hydrotalcite supergroup minerals had $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ values between -18.7 ‰ and -7.6 ‰ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ ranging from 15.4 ‰ to 25.7 ‰. The sample containing artinite had a $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ of -12.8 ‰ and a $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ of 23.3 ‰ (Table 2.2).

In Cell EC-2, core samples had $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ values that varied from -10.4 ‰ to -3.7 ‰ with $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ values ranging between 13.3 ‰ and 23.7 ‰. At the surface of EC-2, crust samples containing nesquehonite and/or dypingite had $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ values ranging from -3 ‰ to 3.4 ‰ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ values that varied between 23.7 ‰ and 30.6 ‰. One crust surface sample containing hydromagnesite had a $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ of 1.4 ‰ and a $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ of 29.5 ‰ (Table 2.3).

2.4 Discussion

In both experimental cells, the gas-phase CO_2 concentration decreased with depth within the cells (Figure 2.2) while the inorganic carbon content of the mining waste residues (EC-1) and tailings (EC-2) increased after weathering from 0.13 wt % and 0.08 wt % to 6.2 wt % and 3.9 wt %, respectively (Table 2.2 and 2.3). Finally, associated with the carbon content increase, newly formed carbonate such as aragonite, hydrotalcite supergroup minerals, nesquehonite, dypingite, hydromagnesite, and artinite were identified in the residues. These observations indicate that passive mineral carbonation of the mining waste is occurring within the experimental cells. In order to describe the processes of passive mineral carbonation in the DNP residues, the evolution of the CO_2 concentration, the increase of the carbon content, the isotopic composition of the gaseous CO_2 and newly-formed carbonate minerals will be discussed in the following sections.

2.4.1 Consumption of gaseous CO_2 in interstitial gases

A significant decrease of CO_2 concentration was observed in both cells, which suggests active CO_2 consumption by the mining wastes. While the decrease of $\text{CO}_{2(\text{g})}$ concentration was greater in Cell EC-2 than in Cell EC-1, the $\text{CO}_{2(\text{g})}$ concentration actually increased from year to

year in both cells (Figures 2.2-a,b). This observed evolution of CO₂ concentrations within the unsaturated experimental cells can be explained by : (1) the hydrogeological characteristics of the mining residues (porosity, water content, tortuosity, permeability), and (2) the reactivity of the residues which is influenced by their mineralogy and surface area.

In Cell EC-2, the porosity and hydraulic conductivity of the mine tailings are similar to those of a silty-clay porous medium while the waste rock of Cell EC-1 has properties analogous to a heterogeneous gravel-silt porous medium with visible multi-centimetric scale blocks at the surface (Table 2.1). Lechat et al. (2016) showed that air advection was not the main mechanism for gas transport within experimental cells of similar size that were constructed with chrysotile milling residue from Thetford Mines (Canada). Lechat et al. (2016) showed that at the scale of the experimental cells, which are in the form of truncated pyramids and filled with milled ultramafic rocks from Thetford Mines, air advection does not seem to be the main mechanism for gas transport. Moreover in EC-1 and EC-2, the convex design of the cells further limits air advection (Figure 2.1). The supply of CO_{2(g)} in these cells is therefore likely controlled by diffusion and thus by the CO₂ diffusion coefficient (D_{e-CO_2}), which depends on the porosity, water content, and tortuosity. In Cell EC-2, the granulometry is finer, and the hydraulic conductivity is less than in Cell EC-1, therefore the water content would be higher in Cell EC-2 than in Cell EC-1. The diffusion coefficient (D_{e-CO_2}) and thus also the diffusive flux of CO₂ would therefore be lower in Cell EC-2 than in EC-1.

While the mining residues which fill the experimental cells (EC-1 and EC-2) have a similar mineralogy, the mine tailings (EC-2) have a smaller granulometry than the waste rock (EC-1). The residues in Cell EC-2 therefore have a larger surface area than in Cell EC-1 which suggests that residues in EC-2 would have a higher reactivity and consequently a higher rate of CO₂ consumption. However, the rate of CO₂ consumption of the tailings was measured in situ and in the laboratory, which showed that the mine tailings (EC-2) had a lower rate of CO₂ consumption than the waste rock (EC-1) (Awoh et al., 2014; Kandji et al., 2015). The likely difference in surface area between the two types of residues thus does not explain the greater decrease of CO_{2(g)} concentration in Cell EC-2 compared to Cell EC-1 (Figures 2.2-a,b). This difference between the cells is therefore most likely explained by hydrogeological parameters more favourable to gas and water circulation in EC-1 than in EC-2.

The white crusts sampled at the surface of cells EC-1 and EC-2 are characterized by a high carbon content (Table 2.2 and 2.3). Below the surface of cell EC-2, the total carbon content has

increased from year to year since July 2012 (Figure 2.4). This increase of total carbon content in cell EC-2 is concomitant with a decrease or disparition of the brucite peak in the XRD patterns from weathered samples. Moreover, new carbonate minerals such as aragonite, hydrotalcite supergroup minerals, nesquehonite, dypingite, and hydromagnesite are associated with the carbon content increases which suggest that the active consumption of gaseous CO_2 causes passive CO_2 sequestration by the mining wastes of the DNP (Lechat et al., 2016).

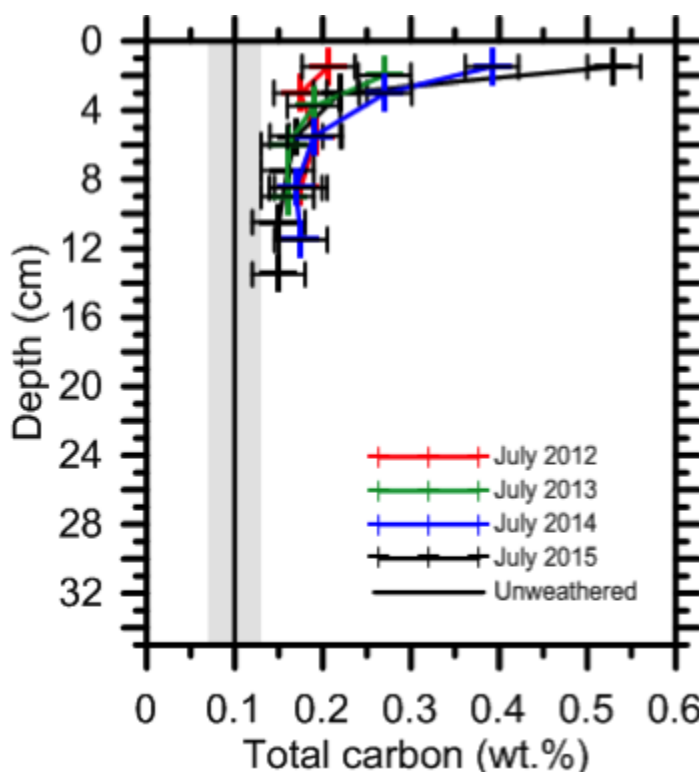


Figure 2.4 : Evolution of carbon content in core samples of EC-2 since 2011.

From year to year, the $\text{CO}_{2(g)}$ concentrations were also observed to increase in both cells (Figures 2.2-a,b). Carbonate precipitation is known to modify the hydrogeological properties of the residues by decreasing porosity and permeability over time (Acero et al., 2007). This decrease would reduce the diffusion rate of CO_2 , thus tending to maintain *low* CO_2 concentrations within the cells. Therefore, the observed CO_2 concentration increase cannot be explained by changes of the hydrogeological properties and most likely reflects a reduction of the carbonation reaction rate and a decrease of carbon capture capacity in both cells over time. The amount of brucite is a key variable for carbonation and controls the extent and the potential of carbon sequestration (Assima et al., 2013a; Harrison et al., 2016, 2015, 2013; Kandji et al., 2015; Pronost et al., 2012). The reduction of the carbonation reaction rate observed here may be related to a decrease of brucite availability for dissolution in the mining residue either because of all the free brucite has been

consumed during weathering or because surface passivation (Assima et al., 2012a; Zarandi et al., 2016).

2.4.2 The carbonation process: From gaseous CO₂ to interstitial water

Three potential sources of carbon can be identified from interstitial gases in the experimental cells and which have distinct $\delta^{13}\text{C}$ compositions: (1) the atmosphere ($\sim -8\text{‰}$), (2) dissolution of bedrock carbonates and exsolution of gaseous CO_{2(g)} during evaporation using the ($\sim -6.9\text{‰}$, calculated using the fractionation factor $^{13}\text{C}_{\text{Calcite-CO2(g)}} = 9.8\text{‰}$) (Deines et al., 1974) and (3) aerobic oxidation of organic matter by microorganism respiration which will produce CO_{2(g)} highly depleted in ^{13}C ($\sim -20\text{‰}$) (Power et al., 2011, 2007)).

Since the isotopic fractionation between DIC and CO_{2(g)} is a temperature-dependent process (Deines et al., 1974; Mook et al., 1974; Zhang et al., 1995) temperatures need to be considered in order to accurately discern the various sources of CO₂. At the Amos experimental site, the average atmospheric temperature was near 10°C between May and November in 2014 and around 11°C in 2015. Assuming that the atmospheric CO₂ was the dominant source in interstitial gases and using the range of on-site $\delta^{13}\text{C}$ values for atmospheric CO₂ (-6.5‰ to -11‰), a Rayleigh distillation model was used to predict the evolution of the $\delta^{13}\text{C}$ in the interstitial gases during CO₂ dissolution in pore water. Using the Mook et al. (1974) equilibrium carbon isotopic fractionation ($\Delta^{13}\text{C}_{\text{HCO3-CO2(g)}} = 9.6\text{‰}$ at 10°C) during progressive dissolution of CO_{2(g)}, a $\delta^{13}\text{C}$ decrease from -6.5‰ to -28‰ for the interstitial CO₂ is predicted, contrary to the increases from $\sim -10\text{‰}$ to 10‰ in $\delta^{13}\text{C}$ observed in the cells. This suggests that CO_{2(g)} is not in isotopic equilibrium with interstitial water.

During dissolution of CO_{2(g)} in water, the kinetic isotope fractionation of $\Delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-CO2(g)}}$ is -11.2‰ at 25°C (O'Neil and Barnes, 1971; Wilson et al., 2010). However, the temperature dependence of the kinetic isotope fractionation is not described in the literature. Because the in situ temperature varies from -1°C to 30° between May and November, the observed range of $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO2(g)}}$ will be broader than the theoretical calculation. Using this kinetic fractionation between DIC_(aq) and CO_{2(g)} in a Rayleigh distillation model, the carbon isotope composition of CO₂ will evolve from -6.5‰ to 19‰ at 10 % residual CO₂ in the cells (Figure 2.5). The remaining CO_{2(g)} fraction was calculated from the atmospheric CO₂ concentration measured on site on the day of sampling. CO₂ concentrations higher than atmospheric values were measured in the upper sampling port in EC-1, which yields a value greater than 1 for the remaining CO_{2(g)} fraction (Figure 2.5). This indicates that the CO₂ in the upper part of the cells was not in instantaneous equilibrium with the atmosphere and



supports the hypothesis that the supply of CO₂ was controlled by diffusion. Figure 2.5 shows that the kinetic fractionation of CO₂ in the interstitial pore water most likely explains the carbon fractionation under conditions where the CO₂ supply is limited by diffusion from the atmosphere. CO₂ dissolution in interstitial water is the first limiting step to the mineral carbonation reaction at the scale of the experimental cells. These results are consistent with the laboratory experiments which showed that under high-pH and high salinity solutions, atmospheric CO₂ uptake is rate-limiting and that kinetic fractionation of stable carbon between the gaseous and the liquid phases, even at high partial pressure of CO₂, is the dominant process controlling the carbon composition of the dissolved inorganic carbon (DIC) in water and of the carbonate minerals (Harrison et al., 2013; Wilson et al., 2010).

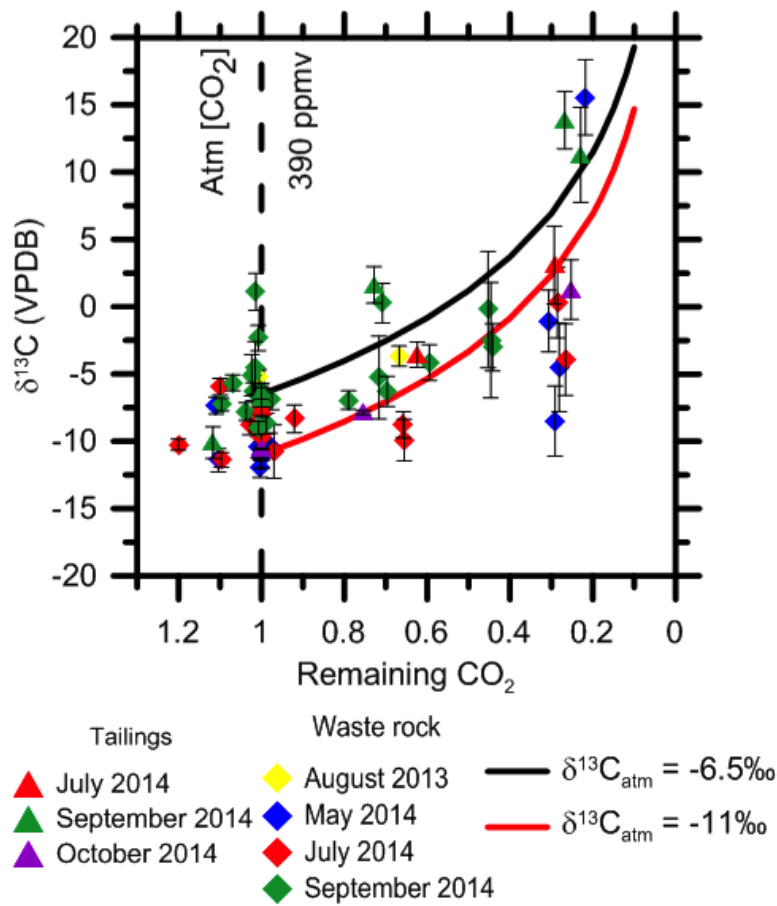


Figure 2.5 : Theoretical fractionation of CO_{2(g)} during Rayleigh fractionation and measured $\delta^{13}\text{C}$ in interstitial gases

The CO_{2(g)} produced by organic carbon oxidation would have a low $\delta^{13}\text{C}$ near -20 ‰. Considering the $\delta^{13}\text{C}$ of the gaseous CO₂ measured in both cells (Figure 2.3 and 2.4), the CO₂ produced by oxidation is unlikely to form a major source of carbon in the cells. However, the $\delta^{13}\text{C}$ of bedrock calcite ranges from - 4.9 ‰ to 4.5 ‰ (Table 2.2). The CO_{2(g)} evolved from bedrock

carbonate dissolution would thus have a similar $\delta^{13}\text{C}$ to that of the gaseous CO_2 measured in the cells and the contribution of carbon derived from bedrock carbonate dissolution cannot therefore be excluded. Nonetheless, owing to the low amount of calcite observed in the mining residues, carbon derived from its dissolution is unlikely to make a major contribution.

2.4.3 From interstitial water to solid carbonates

Weathering of brucite and serpentinite minerals has been associated with CO_2 uptake in high pH leachate water (Beinlich and Austrheim, 2012; Harrison et al., 2013; Pronost et al., 2011; Wilson et al., 2006), while dissolution of CO_2 into alkaline solution induces carbonate precipitation (Pentecost, 2005). These carbonates will have low $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values (Pentecost, 2005) as a result of two processes: (1) kinetic fractionation during diffusion of CO_2 in solution (Clark et al., 1992; O'Neil and Barnes, 1971) and (2) kinetic fractionation of stable carbon and oxygen isotopes during hydroxylation of CO_2 and reaction of CO_2 with OH^- in water (Clark et al., 1992).

Meteoric water is the unique source of water in the experimental cells and the pH of the cell leachate is below 11, varying from 8.5 to 10 in EC-1 and from 8 to 9.5 in EC-2. Dietzel et al. (1992) showed that the oxygen isotope composition of calcite, precipitated from CO_2 uptake at $\text{pH} < 11$, is not influenced by absorption of CO_2 . Therefore, the oxygen isotope composition of the precipitated carbonates in the experimental cells should not be influenced by CO_2 gas uptake and the hydroxylation reaction (Dietzel et al., 1992). The oxygen isotope composition of interstitial water in the experimental cells depend primarily on the local meteoric water oxygen isotopic composition, for which the $\delta^{18}\text{O}$ at this location ranges from -17 ‰ in winter to -9 ‰ in summer (International Atomic Energy Agency, 2015). The $\delta^{18}\text{O}$ values of the precipitated carbonates during weathering of the DNP residues should reflect equilibrium fractionation between local meteoric water and carbonates.

With respect to the carbon, hydromagnesite that precipitates from a moderately high pH solution (< 11) during weathering of serpentinite and brucite exhibits low $\delta^{13}\text{C}$ values compared to $\delta^{13}\text{C}$ values expected using equilibrium carbon isotope fractionation factors (Beaudoin et al., 2008; Harrison et al., 2013; O'Neil and Barnes, 1971; Oskierski et al., 2013b). Several hypotheses have been proposed to explain this depletion, including: (1) contribution from reduced organic carbon sources, (Beaudoin et al., 2008; Dietzel et al., 1992; Wilson et al., 2009; Zedef et al., 2000) (2) presence of sewage effluent (Wilson et al., 2011), (3) microbial mediation by phototroph organisms (Power et al., 2011, 2007), and (4) kinetic fractionation of stable carbon isotopes during dissolution

of CO₂ (Harrison et al., 2013; Oskierski et al., 2013b; Wilson et al., 2010). As discussed above, the slow dissolution of atmospheric CO₂ into the interstitial water causes the water to become depleted in ¹³C (Harrison et al., 2013; O'Neil et al., 1969; Wilson et al., 2010). Assuming that Mg-carbonate minerals precipitate in isotopic equilibrium with interstitial water, then the δ¹³C values of the newly formed minerals should follow the ¹³C depletion trend in water. In the experimental cells, the carbon isotopic composition of the interstitial water may be influenced by (1) dissolution of atmospheric CO₂, (2) bedrock carbonate dissolution, (3) photosynthesis, and (4) microorganism respiration.

2.4.3.1 Theoretical isotopic compositions of interstitial waters and precipitated carbonate minerals:

The interstitial water could not be sampled, and consequently, its carbon and oxygen isotopic composition were not measured but were calculated using isotopic fractionation factors. Although it is known that isotope fractionation processes are temperature dependent, their temperature dependence is not described in the literature thus several fractionation factors used in calculations in this study have been defined at an assumed reaction temperature of 25°C. Because the in situ temperature fluctuates between -25°C and 27 °C, the observed range of δ¹³C and δ¹⁸O will be larger than calculated here.

Based on the δ¹³C of atmospheric CO_{2(g)} measured on site (-6.5 ‰ and -11 ‰) and the δ¹⁸O_{VSMOW} of local meteoric water (-17 ‰ to -9 ‰ in winter and summer respectively) two scenarios are envisaged: (1) equilibrium carbon fractionation with Δ¹³C_{HCO3-CO2(g)} = 7.9 ‰ (Mook et al., 1974) and (2) kinetic carbon fractionation using Δ¹³C_{DIC-CO2(g)} = -11.2 ‰. As discussed above, the δ¹⁸O of the precipitated hydrated magnesium carbonates reflects equilibrium fractionation with interstitial water. The resulting stable carbon isotopic composition of DIC in interstitial water would be (1) -22.2 ‰ ≤ δ¹³C_{DIC} ≤ -17.7 ‰ assuming kinetic dissolution of CO₂ or (2) -3.1 ‰ ≤ δ¹³C_{DIC} ≤ 1.4 ‰ under equilibrium conditions. Given the moderate pH of the interstitial water, the expected range of stable oxygen isotope values would be -17 ‰ ≤ δ¹⁸O_{H2O} ≤ -9 ‰ in both cases.

The precipitation of hydrous magnesium carbonate may be induced by evaporation (Beaudoin et al., 2008; Oskierski et al., 2013b; Power et al., 2009b; Wilson et al., 2014, 2009, 2006) during which the oxygen and carbon isotopic composition of water will depend on the relative humidity (RH) and temperature (Gonfiantini, 1986). At the Amos experimental site, the relative humidity ranged from 64 % to 93 % with an average of 84 % between May and November 2014.

The resulting enrichment in ^{18}O in water was calculated here assuming a uniform RH of 84 %, a temperature of 25°C, and using the $\delta^{18}\text{O}$ of the water and the kinetic fractionation factor $\Delta\epsilon_{\text{H}_2\text{O}(g)-\text{H}_2\text{O}(l)}$ which is -2.3 ‰ at these conditions (Gonfiantini, 1986). Similarly, using the $\delta^{13}\text{C}$ of water and the equilibrium fractionation factor ($\Delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(g)-\text{HCO}_3^-} = -7.9$ ‰ at 25°C) from Mook et al. (1974), the enrichment of ^{13}C in the water caused by degassing of isotopically light CO_2 was modelled using a Rayleigh distillation model (Beinlich and Austrheim, 2012). At these conditions (25°C and 84 % RH), evaporation will cause an increase of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ in water from -18.6‰ to -0.5 ‰ and from -13‰ to 13.7 ‰, respectively.

Using the stable isotopic compositions of interstitial water calculated theoretical isotopic compositions of the precipitated carbonate in the experimental cells may be estimated. However, the carbon isotope fractionation factor between hydrous magnesium carbonates (hydromagnesite, artinite, nesquehonite, hydrotalcite supergroup minerals) and HCO_3^- is unknown. The carbon fractionation factor of dypingite ($\Delta^{13}\text{C}_{\text{dyp-HCO}_3^-} = 3.8$ ‰ $\pm$ 1.2 ‰ at 25°C) (Mavromatis et al., 2015; Wilson et al., 2010) and the oxygen fractionation factor of hydromagnesite ($\Delta^{18}\text{O}_{\text{Hydromg-H}_2\text{O}(l)} = 31.2$ ‰ at 25 °C) were therefore used here as a proxy to define the theoretical fields of stable isotopic compositions for carbonate minerals (Figure 2.6) (Oskierski et al., 2013b; Wilson et al., 2010).

2.4.3.2 Precipitation of Carbonates

The measured isotopic composition of the carbonates formed in the experimental cells are presented in Figure 2.6, together with the different theoretical fields that represent the allowed processes discussed above in section 4.3.1. Figure 2.6-a, b and c are related to the waste rock cell (EC-1) whereas Figures 2.6-c, d and e show the tailings cell (EC-2). On these figures the measured stable carbon and oxygen isotope compositions ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) of the samples are matched with the mineralogy (Figure 2.6-a,d), with the carbon content (Figure 2.6 b, e) and with the depth relative to the surface (Figure 2.6-c, f). The theoretical fields calculated as described in Section 4.3.1 are also represented in Figure 2.6.. Theoretical values expected for calcite precipitated from water in equilibrium with the atmosphere is indicated with a red rectangle (Figure 2.6a). Green and grey boxes represent theoretical stable carbon and oxygen isotopes compositions of carbonates precipitated in equilibrium with interstitial water in the experimental cells. Boxes labelled ‘‘Equilibrium C,O’’, ‘‘Kinetic C, O’’ and ‘‘Kinetic C’’ refer to fractionation between atmosphere and the interstitial waters as described in section 4.3.1. Additionally carbon and oxygen isotopes compositions from other studies are added using black triangles (Beaudoin et al., 2008), blue boxes (Oskierski et al., 2013) and using a grey rectangle (Wilson et al., 2014) (Figure 2.6 a, d). Finally,

the evolution of isotopic compositions of precipitated carbonate due to evaporation of interstitial water is represented as a grey arrow. The carbonate precipitation processes for cells EC-1 and EC-2 will be discussed separately below.

2.4.3.2.1 Waste Rock

The isotopic compositions of samples from EC-1 (waste rock) are plotted in Figures 2.6-a, b, and c. Using the mineralogy (Figure 2.6-a) and the carbon content (Figure 2.6-b) of the samples, two populations with different isotopic signatures can be distinguished. Bedrock carbonates have an isotopic composition ($\delta^{13}\text{C} \sim 1\text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O} \sim 20\text{‰}$) distinct from the samples containing secondary carbonates, which have a variable $\delta^{13}\text{C}$ composition ranging from $\sim -20\text{‰}$ to $\sim 6\text{‰}$ and a $\delta^{18}\text{O}$ ranging from $\sim 22\text{‰}$ to 32‰ with an average of $\sim 25\text{‰}$. The stable isotope data for bedrock calcite measured fall near the theoretical values expected for calcite precipitated in equilibrium with the atmosphere (Figure 2.6-a). The origin of this primary calcite may be related to a previous alteration event before the rock was mined.

The samples containing newly formed carbonates (hydrotalcite supergroup mineral and hydromagnesite) are characterized by stable isotope compositions falling between the field for carbonates precipitated by equilibrium and the field for kinetic fractionation processes (Figure 2.6-a). Samples that contain hydromagnesite as the dominant carbonate minerals plot near the “kinetic” box but are enriched in ^{18}O ($\sim 3\text{‰}$) and contain more than 2 wt% of carbon (Figure 2.6-b). The enrichment in ^{18}O relative to the theoretical kinetic fractionation suggests precipitation in an evaporative environment, which is consistent with carbonate precipitation processes described in previous studies (Beaudoin et al., 2008; Oskierski et al., 2013b; Power et al., 2009b; Wilson et al., 2014, 2009, 2006). The samples containing hydrotalcite supergroup minerals or including bedrock calcite are enriched in ^{13}C relative to the theoretical “kinetic” boxes fractionation (Figure 2.6-a) and are characterized by low carbon content (Figure 2.6-b). The ^{13}C enrichment observed could reflect (1) the dissolution of ^{13}C -rich bedrock calcite which contributes to the DIC in water, or (2) a compositional effect (O'Neil and Barnes 1971) producing a carbon fractionation different from the dypingite value used here as a proxy ($\Delta^{13}\text{C}_{\text{dyp-HCO}_3^-} = 3.8\text{‰}$ at 25 °C). The compositional effect mentioned here echoes the differences in mineral structures and chemical composition between dypingite and the hydrotalcite supergroup minerals which brings different carbon fractionation factors relative to water. Moreover, variations in pH, water chemistry, and mineral precipitation rate may also contribute to the shifts of the $\delta^{13}\text{C}$ relative to the theoretical calculation (Abongwa and Atekwana, 2015; Dietzel et al., 2009). Dissolution of bedrock carbonate cannot be excluded,

however the dissolution of calcite should not predominate in the neutral to alkaline interstitial water, and owing to the low calcite content, the contribution to DIC in water will be minor.

Two samples are out of the general pattern described above. One sample containing dypingite plots in the equilibrium field for ^{13}C and is characterised by an enrichment in ^{18}O , which suggests precipitation in an evaporative environment (Figure 2.6-a). An other sample with low carbon content is depleted in ^{18}O and in ^{13}C (Figure 2.6-b). The stable isotopic signature of this sample plots near the field of kinetic carbon and oxygen fractionation which could reflect changes in water chemistry or in the precipitation rate which could induce changes in isotope fractionation (Abongwa and Atekwana, 2015; Dietzel et al., 2009; Zeebe, 2014, 2007).

The samples from cell EC-1 were collected at the surface of the waste rock (Figure 2.6-c) and no traces of organic matter or organic debris were observed. Contribution of isotopically light CO_2 produced by the oxidation of organic matter is thus unlikely. The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values measured in EC-1 samples are similar to the range of isotope compositions observed on analogous waste rock deposits in Thetford Mines (Canada) (Beaudoin et al., 2008) (Figure 2.6-a), while contribution of isotopically light CO_2 produced by heterotrophic breakdown of organic matter cannot explain the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ populations as in previous studies (Beaudoin et al., 2008; Oskierski et al., 2013b; Power et al., 2009b; Wilson et al., 2014, 2009, 2006). In cell EC-1 the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ variability of the secondary carbonates is best explained by kinetic carbon isotope fractionation during slow dissolution of atmospheric CO_2 followed by carbonate precipitation in an evaporative environment. Therefore, atmospheric CO_2 is the main source of sequestered carbon in the waste rock cell (EC-1) .

2.4.3.2.2 Tailings

Figures 2.6-d, e, and f show the isotopic composition of the tailings samples (EC-2). The C and O isotope composition for all the samples fall, as in EC-1, between the equilibrium and the kinetic fields (Figure 2.6-d). Samples containing hydrotalcite supergroup mineral as the dominant carbonate are enriched in ^{13}C relative to the theoretical “kinetic” fractionation field (Figure 2.6-d) and have a low carbon content (Figure 2.6-e). This ^{13}C enrichment can reflect (1) photosynthesis activity which consumes DIC in (Mavromatis et al., 2015; Pentecost and Spiro, 1990; Power et al., 2011, 2007), and/or (2) a compositional effect (O'Neil and Barnes 1971) resulting in a carbon fractionation different from the dypingite used here as a proxy ($\Delta^{13}\text{C}_{\text{dyp-HCO}_3^-} = 3.8 \text{ ‰}$ at 25 °C). Moreover, as in EC-1, variations in pH or mineral precipitation rate can induce changes in carbon

fractionation and may contribute to the enrichment in ^{13}C of secondary carbonates compared to the theoretical models (Abongwa and Atekwana, 2015; Dietzel et al., 2009).

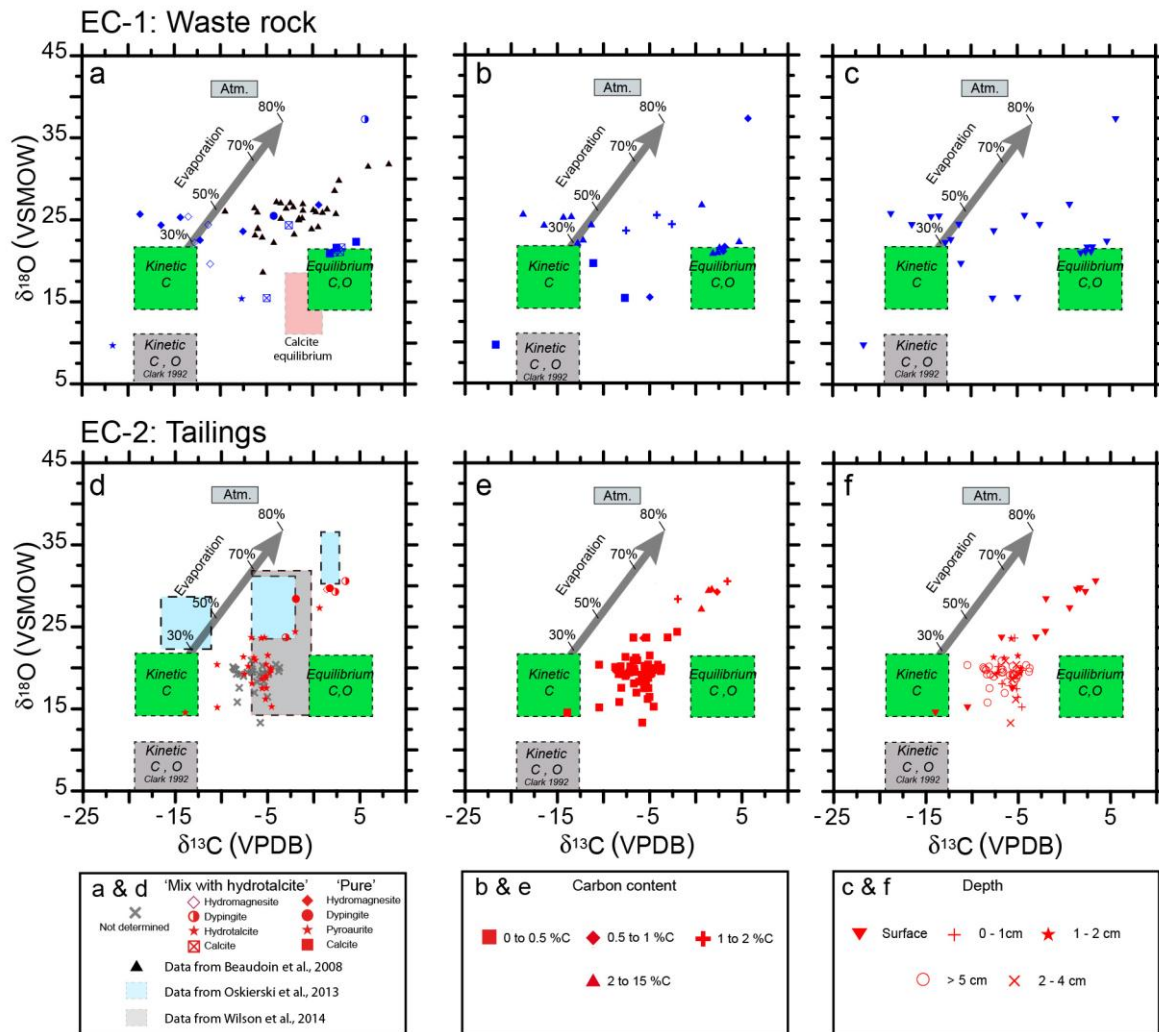


Figure 2.6 : Stable carbon and oxygen data according to mineralogy (a & d), carbon content (b & e) and depth of the sample (c & f)

Pentecost and Spiro (1990) and Mavromatis et al. (2015) showed that photosynthetic activity could increase the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in water from 2 ‰ to 25 ‰, if respectively 17 % and 95 % of the total DIC was removed. Although some organic matter, such as microbial mats, spruce needles, small annelides, or leaf fragments, was observed at the surface of the experimental cell, no extensive microbial mats were observed. Abundant photosynthetic activity which would lead to an increase of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ is thus unlikely in EC-2.

As in EC-1, the samples containing hydrotalcite supergroup minerals (pyroaurite 3R, brugnatellite or pyroaurite 2H) have relatively high $\delta^{13}\text{C}$ values, between -7 ‰ and 0 ‰, which are similar to the $\delta^{13}\text{C}$ of tailings at Woodsreef (Oskierski et al., 2013) and to the $\delta^{13}\text{C}$ of bulk tailings samples of the Mount Keith Nickel Mine in Australia (Wilson et al., 2014) (Figure 2.6-d). O'Neil and Barnes (1971) have also observed relatively high $\delta^{13}\text{C}$ values in samples containing hydrotalcites supergroup minerals and proposed that a compositional effect leads to an enrichment of ^{13}C in these minerals. As the carbon isotope fractionation for hydrotalcites supergroup minerals is not known, the compositional effect described by O'Neil and Barnes (1971) could explain the $\delta^{13}\text{C}$ values of newly formed carbonates in the experimental cells. Moreover, variations in pH, compositions of the interstitial water or mineral precipitation rate can induce changes in carbon fractionation and may contribute to the enrichment in ^{13}C . Hydrotalcite supergroup minerals are absent from the non-weathered residues and hydrotalcite supergroup minerals precipitation in the tailings induces an increase in inorganic carbon content from 0.1 wt % to 0.4 wt % (Figure 2.6-d,e). The hydrotalcite supergroup minerals are therefore not derived from bedrock but formed in situ during passive mineral carbonation and act as an atmospheric carbon sink (Oskierski et al., 2013b; Turvey, 2015).

Some samples of EC-2, containing dypingite and a minor amount of hydrotalcite supergroup minerals, are characterized by an enrichment of ^{13}C and ^{18}O (Figure 2.6-d) which is consistent with precipitation in an evaporative environment (Power et al., 2013a, 2009b, 2007, Wilson et al., 2014, 2006). This interpretation is also consistent with the surface position of the samples enriched in ^{13}C and ^{18}O and their high carbon content (Figure 2.6-e and f). Oskierski et al. (2013) observed the same trend between samples, containing sufficient pyroaurite 3R, characterized by $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ ranging from -5 ‰ to 0 ‰ and $\delta^{18}\text{O}$ from 24 ‰ to 32 ‰ compared to samples containing more hydromagnesite which are enriched in ^{13}C and ^{18}O (Figure 2.6-d). It is important to note that the difference in $\delta^{18}\text{O}$ isotopic signatures between the Woodsreef (Australia) samples and this study (Canada) is a consequence of the difference in oxygen isotope composition of the local meteoric water. As in EC-1, the isotopic signatures of the secondary carbonates suggest that atmospheric CO_2 is the main source of CO_2 sequestered in EC-2.

5. Conceptual model

We propose a process-based conceptual model for isotope fractionation during the carbonation reaction within the DNP wastes (Figure 2.7). As discussed above, three steps control the carbon cycle in the experimental cells: (1) diffusion of atmospheric CO₂ into the unsaturated porous medium, (2) CO_{2(g)} dissolution in interstitial water, which enriches the interstitial gases in ¹³C, and (3) precipitation of Mg-carbonates from the ¹³C-depleted interstitial water. As advection is limited in the experimental cells (EC-1 and EC-2), CO₂ uptake is controlled by diffusion of CO₂ from the atmosphere toward the center of the cells. This process is slow and limits the supply of CO₂ in the porous medium.

The different processes, which can influence the isotopic composition of the interstitial water, are atmospheric CO₂ dissolution, bedrock carbonate dissolution, evaporation, and microbial activity (photosynthesis or oxidation). The kinetic carbon fractionation during CO₂ dissolution causes in the same time an increase of ¹³C in interstitial gases and a depletion of ¹³C in the interstitial water. Dissolution of bedrock carbonate, such as calcite with a $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ of ~2.9 ‰ and a $\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3}$ of ~20 ‰, can contribute to the isotopic composition of the interstitial water increasing the $\delta^{13}\text{C}$ of the dissolved inorganic carbon. However, in the neutral to alkaline interstitial water, carbonate dissolution should not predominate and owing to the low abundance of bedrock calcite, the contribution to the DIC will be minor. Evaporation is influenced by changes in temperature and relative humidity and increases the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ in interstitial water. Photosynthetic activity induces a higher $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ whereas oxidation causes a decrease of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in interstitial water.

The isotopic composition of the carbonates formed during weathering of the mining residues are tracers of the interplay between these processes. In the DNP residues, the isotopic compositions of the secondary carbonates are consistent with precipitation in isotopic equilibrium with interstitial water which is depleted in ¹³C due to atmospheric CO₂ dissolution and submitted to variable evaporation intensity (Wilson et al., 2014). The other processes then have a small impact during passive mineral carbonation of the DNP residues and the main source of the carbon sequestered in carbonate minerals is atmospheric carbon. The limiting step in the passive carbonation process at the scale of the experimental cells is dissolution of atmospheric CO₂ into interstitial water as in laboratory studies (Wilson et al., 2010).

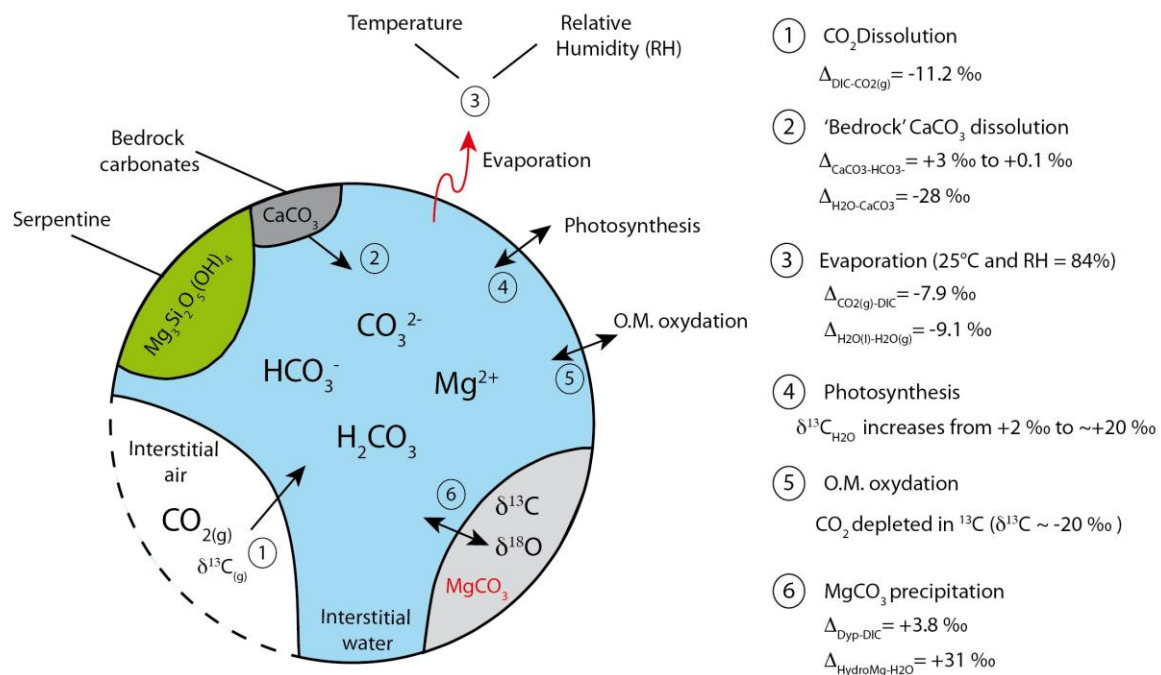


Figure 2.7 : Conceptual model of carbon isotope fractionation during mineral carbonation in the DNP residues.

6. Conclusions

In situ measurements of CO₂ concentration and $\delta^{13}\text{C}$ in gaseous CO₂, as well as carbon content analyses, mineralogical identification, and isotopic compositions ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) of solid samples collected in field experimental cells have provided evidence for passive mineral carbonation and carbon sequestration in DNP residues (waste rock and tailings) at atmospheric partial pressure. The interstitial CO₂ concentrations decrease, in both cells, from atmospheric values (~390 ppmv) near the surface to ~100 ppmv near the bottom. The inorganic carbon content in the weathered DNP mining wastes and tailings increased over time and at least 7 different carbonate minerals precipitated in the cells. The results indicate that the same processes occur in both cells despite the differences in hydrogeological characteristics, including grain size, surface area and hydraulic conductivity. In the partially saturated porous medium of the experimental cells, CO₂ input is mainly driven by diffusion. WS-CRDS measurements reveal an enrichment of ¹³C in the interstitial gas associated with a decrease in CO₂ concentration within the cells. The enrichment of ¹³C in the interstitial air is caused by the slow CO₂ dissolution in interstitial water under limited CO₂ input. Kinetic isotope fractionation during the dissolution of atmospheric CO₂ in interstitial water

($\Delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-CO}_2} = -11\text{‰}$) enriches the ^{13}C in interstitial gases and depletes the ^{13}C of the interstitial water. The precipitation of secondary carbonates is driven by dissolution of CO_2 in moderately high pH water and occurs in an evaporative environment. The isotopic composition of neoformed carbonates is then moderately high in $\delta^{18}\text{O}$ ($\sim 22\text{‰}$) and low in $\delta^{13}\text{C}$ ($\sim -7\text{‰}$). Minerals from the hydrotalcite supergroup minerals (pyroaurite 3-R, brugnatellite, pyroaurite 2-H) participate, as do the other carbonate minerals (nesquehonite, dypingite, artinite and hydromagnesite), in passive carbon sequestration. The conceptual model supports the conclusion that atmospheric CO_2 is the main source of the carbon sequestered in the DNP residues, and that the limiting step for the carbonation reaction in the experimental cells is the dissolution of atmospheric CO_2 in the interstitial water.

The conceptual model proposed for passive mineral carbonation in the DNP residues reveals that complete carbon mineralisation of the residues is not achieved. This conceptual model can be extended to other mining residues or industrial waste weathered in atmospheric conditions. In order to maximise the carbon sequestration during passive mineral carbonation, supply of CO_2 in the unsaturated porous medium and the dissolution of gaseous CO_2 in interstitial water should be optimized.

CHAPITRE 3:

Impacts of carbon mineralization on leachate water chemistry and quantification of atmospheric carbon sequestration in ultramafic mining residues from the Dumont Nickel Project.

A. Gras^{1*}, G. Beaudoin¹, J. Molson¹, B. Plante²,

¹ Département de Géologie et de Génie Géologique, Université Laval, Québec, Canada

² Institut de Recherche en Mines et en Environnement, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, Canada

Résumé

En utilisant deux cellules expérimentales remplies de stériles miniers (EC-1) et de résidus d'usinage (EC-2) du Projet Dumont Nickel (PDN), les impacts de la minéralisation du carbone nont été étudiés. Plusieurs carbonates de magnésium ont précipité et la teneur en carbone inorganique des résidus a augmenté. L'eau de lixiviation, est caractérisée par un pH alcalin ($\sim 9,5$), une alcalinité élevée (~ 90 à ~ 750 mg / L) et une forte concentration de magnésium (~ 50 à ~ 750 mg) / L). Les variations saisonnières de la géochimie des lixiviats peuvent être expliquées par: (1) les variations climatiques au cours d'une année et (2) l'augmentation de la précipitation en carbonate entre mai et juillet. Ainsi, par une rétroaction négative, la précipitation de carbonate auto-limite la séquestration du carbone. Un taux moyen de séquestration de $1,4 (+/- 0,3)$ kgCO₂/tonne/an a été mesurée dans la cellule EC-2. À ce taux, la minéralisation passive du carbone permettrait de séquestrer environ un quart du CO₂ émis par le PDN.

Abstract

Passive carbon mineralization in ultramafic mining residues, which allows the sequestration of CO₂ through carbonate precipitation, is one of the options being considered to limit the accumulation of anthropogenic CO₂ in the atmosphere. The Dumont Nickel Project (DNP) will generate approximately 1.7 Gt of ultramafic mining residues and the mine will release about 127,700 tonnes of CO₂ each year. Using two experimental cells filled with ultramafic waste rock (EC-1) and milling residues (EC-2), the impacts of carbon mineralization on leachate water quality was studied and the quantity of carbon sequestered estimated. Hydrotalcite supergroup minerals, aragonite, artinite, nesquehonite, dypingite and hydromagnesite precipitated through atmospheric weathering and the inorganic carbon content of the weathered mining waste increased from 0.1 wt% to 4.0 wt% which indicates active CO₂ sequestration. The leachate water, sampled at the bottom of the experimental cells, is characterized by an alkaline pH (~9.5), a high alkalinity (~90 to ~750 mg/L) and a high concentration of magnesium (~50 at ~750 mg/L), which is typical from weathering of ultramafic rocks in a system open to CO₂. Since 2012, the chemical composition of leachate water has evolved seasonally. These seasonal variations are best explained by: (1) natural variations over the year and, (2) increased carbonate precipitation between May and July. Increased carbonate precipitation caused decreased alkalinity and magnesium concentration in leachate water and undersaturation for carbonate minerals such as artinite and hydromagnesite. Therefore, carbonate precipitation self-limits carbon sequestration through a negative feed-back loop. The carbon sequestration potential of the DNP residues is also influenced by the hydrogeological properties of the residues. In cell EC-2, a high liquid/solid ratio, which limits carbonate precipitation, was maintained by the hydrogeological properties. Since 2011, an estimated of 13 kg of atmospheric CO₂ was sequestered in the milling residues (EC-2), which corresponds to a mean rate of 1.4 (+/- 0.3) kgCO₂/ton/year. Using this mean rate, the 15 Mt of tailings to be produced each year, during the 33 years of mining operation, could potentially sequester by passive carbon mineralization about one quarter of the 127,700 tonnes of CO₂ annually emitted.

3.1 Introduction

Anthropogenic CO₂ released into the atmosphere is considered a major driver for global climate change (IPCC, 2014c). In order to limit accumulation of gaseous CO₂ in the atmosphere, several methods of carbon sequestration are envisaged including carbon mineralization (IPCC, 2005). Based on Seifritz (1990), carbon mineralization technologies are derived from natural exothermic reactions, which occur spontaneously and trap CO₂ through carbonate precipitation (Berner and Kothavala, 2001; Gaillardet et al., 1999; Lackner et al., 1995). The general carbon mineralization reaction for silicate minerals such as serpentine is summarized below:



Carbon mineralization is attractive because no post-storage monitoring is necessary and carbon dioxide is sequestered over geological time scales. Two types of carbon mineralization are considered: (1) in-situ carbonation, wherein pure CO₂ is injected into subsurface mafic formations to form carbonate minerals, and (2) ex-situ carbon mineralization, which uses mining or industrial residues as the carbon sink (Beaudoin et al., 2008; S. J. Gerdemann et al., 2007; Olajire, 2013; Park and Fan, 2004; Pronost et al., 2011; Sanna et al., 2014; Sipilä et al., 2008; Teir et al., 2009).

Natural weathering of ultramafic mining residues captures atmospheric CO₂ through passive carbon mineralization. Carbonation rates of up to 1700 g C m⁻² y⁻¹, for example, have been reported from historical and active mining sites. The main carbonate minerals precipitated in mining residues are Pyroaurite-3R [Mg₅Fe₂³⁺(CO₃)(OH)₁₆.4(H₂O)], nesquehonite[Mg(CO₃).3(H₂O)], dypingite [Mg₅(CO₃)₄(OH)₂.5(H₂O)], hydromagnesite [Mg₅(CO₃)₄(OH)₂.4(H₂O)], and aragonite [CaCO₃] (Beaudoin et al., 2008; Gras et al., 2017; Lechat et al., 2016; Oskierski et al., 2013; Power et al., 2013a, 2013b; Pronost et al., 2012; Rollo and Jamieson, 2006; Turvey et al., 2017; Wilson et al., 2011, 2006, 2014). Passive carbon mineralization has previously been studied considering mineralogical evolution, leachate water geochemistry (Assima et al., 2014c, 2013b; Beinlich and Austrheim, 2012; Harrison et al., 2017, 2013; Power et al., 2009b; Rollo and Jamieson, 2006; Zarandi et al., 2017a, 2017b, 2016) and the carbon (C) isotope composition of dissolved inorganic carbon (DIC) and neo-formed carbonates (Beaudoin et al., 2017, 2008; Gras et al., 2017; Harrison et al., 2016, 2013, Oskierski et al., 2013d, 2016, Wilson et al., 2014, 2011, 2009). Ex-situ, passive carbon mineralization in mining residues has two main advantages: (1) the mine wastes can be valorised, and (2) CO₂ can be directly sequestered from the atmosphere. Moreover, these processes

can potentially lead to developing carbon-neutral mines (Harrison et al., 2013; Hitch and Dipple, 2012; Mills et al., 2010; Power et al., 2014a).

The Dumont Nickel Project (DNP) of RNC Minerals (RNCM) is designed to produce 0.51 Gt of ultramafic waste rock and 1.18 Gt of milling (tailings) residues (Staples et al., 2013). The carbon sequestration capacity of these future residues at high partial pressure of CO₂, and the effect of mineralogy, water saturation, watering frequency, and temperature, have been studied at the laboratory scale (Assima et al., 2014c, 2014d, 2013b, 2012a, Kandji et al., 2017c, 2015; Plante et al., 2014; Pronost et al., 2010; Zarandi et al., 2016, 2017a, 2017b). However, in order to develop useful engineered solutions for carbon sequestration, and to properly estimate the carbon sequestration capacity, field experiments are required (Olajire, 2013; Lechat et al., 2016; Gras et al., 2017).

Using two experimental cells, Gras et al. (2017) demonstrated that between the three potential sources of CO₂ (1) atmosphere, (2) organic matter oxidation and (3) carbonates dissolution, atmospheric CO₂ was the main source of carbon sequestered during natural atmospheric weathering of the DNP residues. In addition, Gras et al. (2017) showed that dissolution of atmospheric CO₂ in interstitial water was the first step which limited the carbon mineralization capacity. However, additional factors can also limit the mineralization capacity. Natural weathering of ultramafic rocks changes the geochemistry of meteoric water percolating through the mining residues (Rollo and Jamieson 2006; Beinlich et al., 2012; Oskierski et al., 2016) and natural terrain (Bruni et al., 2002; Cipolli et al., 2004; Marques et al., 2008; Paukert et al., 2012). Since changes in the water chemistry can affect carbonate precipitation, they may therefore also impact the carbon sequestration potential of mine residues (Appelo and Postma, 2005).

In this contribution, using two experimental cells, EC-1 filled with mine waste, and EC-2 which contains milling residue from the DNP, we report on changes in (1) leachate water geochemistry, (2) waste mineralogy, and (3) carbon content. Additionally, the effects of hydrogeological properties and leachate water geochemistry on carbonate mineral precipitation are investigated. Finally, the amount of atmospheric CO₂ trapped during atmospheric weathering of the DNP residues is estimated.

3.2 Geological setting

The DNP site is located near the city of Amos in north-western Québec (Figure 3.1a). The deposit is hosted in a sill intruded in rock of the Superior province of the Canadian Shield. Two distinct units are identified in the sill: (1) a mafic zone of gabbro which is overlain by (2) an ultramafic zone formed by peridotite and dunite (Figure 3.1b) (Duke, 1986; Eckstrand, 1975; Sciortino et al., 2015). The ultramafic zone, which contains a resource of 1.719 Mt of nickel ore, is approximately 6.8 km long with an average thickness of 450m. In the Dumont sill, nickel enrichment of intercumulus minerals is a product of the serpentinization process (Duke, 1986; Sciortino et al., 2015). Serpentinization is a hydrothermal process involving water and heat which alters silicate minerals, such as olivine $[(\text{Mg,Fe,Ni})_2(\text{SiO}_4)]$, to serpentine minerals $[\text{Mg,Fe,Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, as well as brucite $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ and magnetite $[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4]$. The dunite protolith was composed of Ni-rich olivine with horizons rich in sulfide minerals. During serpentinization, the nickel was redistributed in intercumulus pentlandite $[(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8]$, awaruite $[\text{Ni}_3\text{Fe}]$ and heazlewoodite $[\text{Ni}_3\text{S}_2]$ (Sciortino et al., 2015). The main mineral assemblage in the dunite subzone consists of lizardite, magnetite, brucite, and chlorite, with variable amounts of pentlandite, awaruite, and heazlewoodite (Sciortino et al., 2015; Staples et al., 2013). The DNP is expected to generate approximately 1.7 Gt of ultramafic mining residue of two types: (1) ~1.18 Gt of tailing residues issued from the metallurgical processes, and (2) ~510 Mt of waste rocks (Staples et al., 2013).

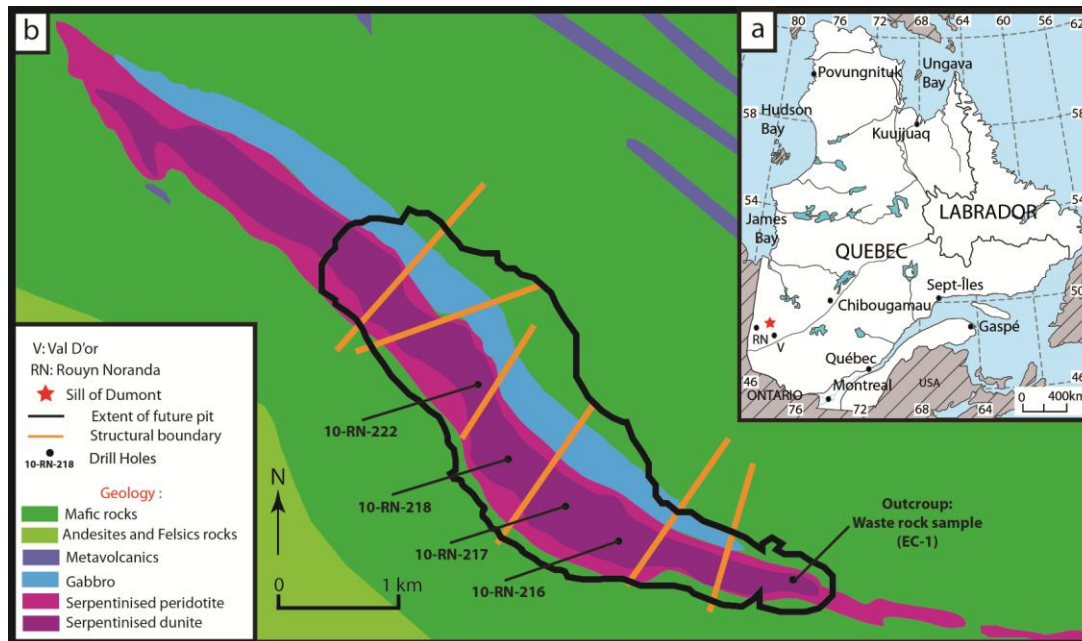


Figure 3.1 : a) Site location and b) geological context of the proposed DNP mine site and Dumont sill.

3.3 Materials and Methods

3.3.1 Experimental cells:

Near the planned DNP mining site near Amos, Quebec, two experimental cells were built and instrumented in order to study the weathering of the mine's ultramafic mining residues. Gras et al. (2017) provide description of the experimental cells. The first cell (EC-1) was filled using 104 tons

of waste rock from blasting of a dunite outcrop (Figure 3.1b). The second cell (EC-2) contains approximately 2.6 tons of milling residues containing the slimes, fluff and rougher (non-magnetic) produced in a pilot plant. The run of mine, processed in the pilot plant, was taken from four boreholes located in the dunite subzone (Figure 3.1b) (Staples et al., 2013). The pilot-plant process consisted of two cycles of grinding, deshalming, and flotation in a hydrocyclone followed by magnetic separation. During the first cycle, the run of mine ore was crushed and grinded in wet media with dispersant calgon (500g/t) and potassium amyl xanthate (PAX) (150g/t) to 80% passing minus 150 μm , then the non-magnetic portion from the first cycle was crushed and grinded in wet media to 80% passing minus 74 μm for the second cycle of deshalming and flotation.

Within both experimental cells, interstitial gas sampling ports were emplaced in order to monitor CO_2 concentrations within the interstitial air (Gras et al., 2017). In addition, cell EC-2 contained a Decagon 5TM probe, 4 cm below the tailings surface, to monitor changes in volumetric water content and temperature. In November 2015, two additional Decagon 5TM probes were placed at 14 and 25 cm depths to measure changes in water content and temperature with depth. At the bottom of cells EC-1 and EC-2, a geomembrane and a drain were installed to collect the leachate water. Both drains were connected to tipping bucket rain gauges to log the flux of water at the output of the cells. A weather station recorded solar radiation, temperature, wind speed and direction, and a tipping bucket rain gauge measured rainfall.

3.3.2 Leachate water analyses:

Leachate water results from infiltration of rain and meltwater through the mining residues in experimental cells EC-1 and EC-2. The leachates were sampled twice a month between July 2011 and November 2013 and then monthly from May 2014 to November 2015. The pH of the leachate water was measured on site and collected in bottles which were sent to Maxxam Analytical (QC, Canada) and to SGS Canada (ON, Canada) to measure major and minor ions, metals (Al, Sb, As, Ba, Be, Bi, B, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Sn, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Hg, Ni, Pb, K, Se, Si soluble in HNO_3 ,

SO₄, Na, Sr, Tl, Ti, U, V, Zn), and total alkalinity, until 2015. The geochemical model PhreeqC (Parkhurst et al., 1999) was used to calculate the saturation indices of major carbonate minerals in the leachate water. Since the temperature of the leachate was not measured, a temperature of 25°C was therefore used and the thermodynamic equilibrium calculations were carried out using the Wateq4f database (Oskierski et al., 2016).

3.3.3 White crusts and core samples:

At the surface of the waste rock cell (EC-1), white crusts started to coat rock fragments during atmospheric weathering of the residues, which were sampled manually (Figure 3.2 a, b, c, d). White crusts also indurated the tailings surface near the edges of cell EC-2 which were also sampled (Figure 3.2 e, f, g, h). Between 2012 and 2015, surface crusts were sampled 19 and 16 times, respectively, in both EC-1 and EC-2. In order to document the weathering processes acting on the residues, 7 cores, ranging in length from 14 cm to 32 cm, were sampled from October 2013 to November 2015 in the center of EC-2 using a steel tube (Gras et al., 2017). Additionally, two cores, 5 cm and 3 cm in length, were sampled in October 2014 and May 2015. One was sampled below a plank at the edges of cell and the other at the edges of the cell (Figures 3.2 e and f) (Appendix 2).

3.3.4 Mineralogical analysis

Crushed samples from EC-1 and EC-2 were analysed by XRD using a Siemens D5000 X-ray diffractometer (Cu-K α radiation). XRD patterns were collected with a scanning step of 1°/min (0.02° step size) over a 5-40° scattering angle range. The Jade computer program was used to identify the mineral phases.

A JEOL 840-A scanning electron microscope (SEM) at Université Laval, Québec, equipped with an Avalon (PGT) energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS), was used in order to describe mineral habits and texture and for mineral identification of the neo-formed phases.

Polished thin sections of white crusts from EC-1 and EC-2 were analyzed using a CAMECA SX-100 Electron Probe Micro-Analyzer (EPMA) at Université Laval,. The device is equipped with 5 wavelength-dispersive spectrometers. Chemical analyses were performed using a 15 kV accelerating voltage with 20 nA beam current, and 10 μ m beam size. Simple oxides (GEO Standard Block of P and H Developments) and/or natural minerals (Mineral Standard Mount MINM 2553, Astimex Scientific; Jarosewich et al., 1980) were used to calibrate the instrument for chemical analyses.

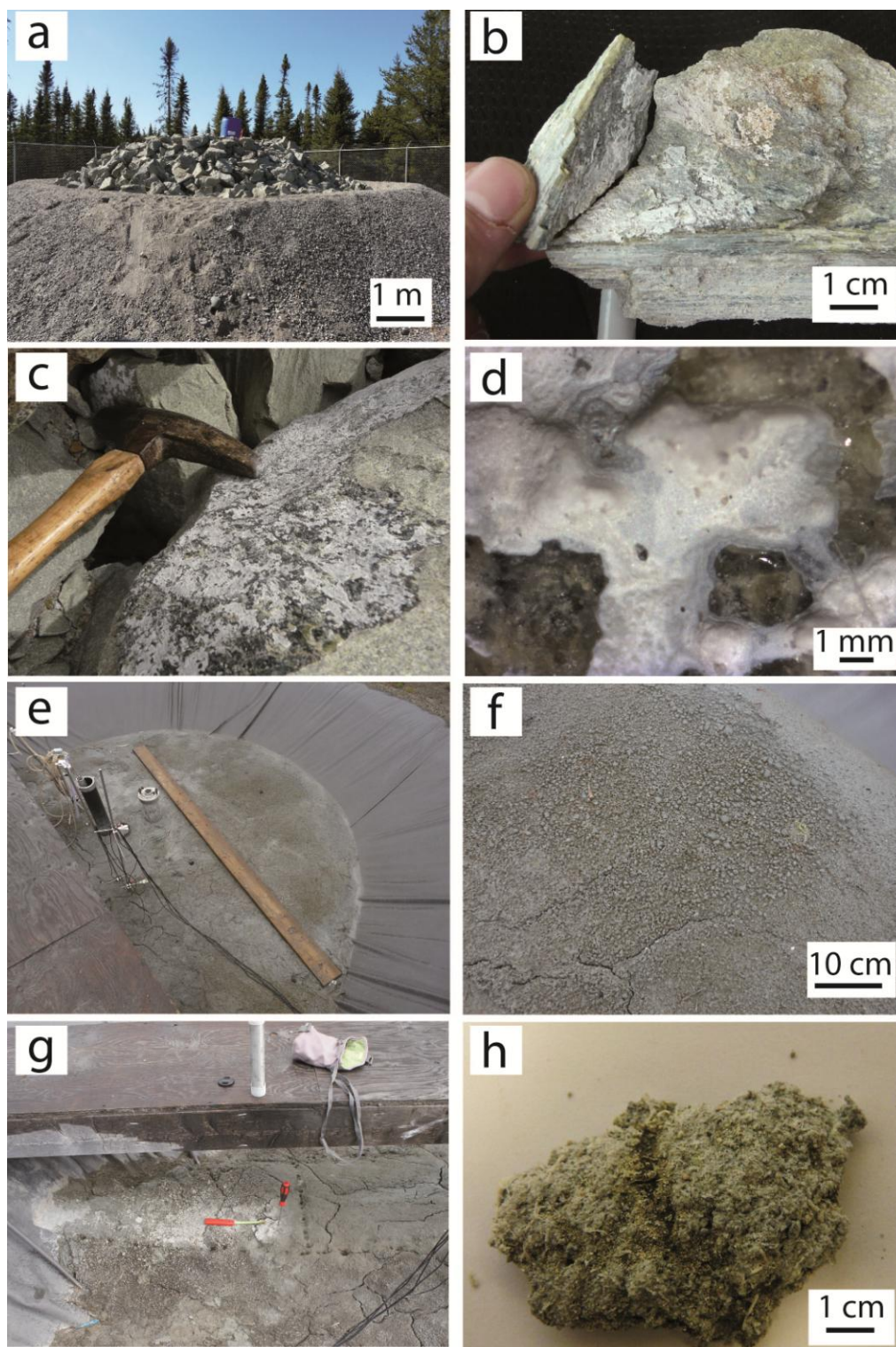


Figure 3.2 : Textures in the experimental cells EC-1 and EC-2. a) General view of waste-rock cell EC-1 with pluri-centimetric blocks at the surface, b) white crusts coating surfaces and fractures in samples from EC-1, c) surface of a pluri-centimetric block in EC-1 coated with white crusts, d) white crust observed with binocular magnifier, with several phases of precipitation visible, e) general view of the tailings cell EC-2, f) evaporitic structure (cones) observed at the edges of cell EC-2, g) residues cemented and covered with white crust under the below wood support beam at the edges of cell EC-2, h) indurated flat crust, sampled at the edge of cell EC-2.



3.3.5 Carbon content

The total carbon content was measured with an Electra CS 800 carbon and sulphur analyser at Université Laval (Gras et al., 2017). High and low carbon contents were calibrated using, respectively, AR 4018 (1.30 +/- 0.05 wt% C), and UB-N serpentine ANRT (0.106 +/- 0.08 wt% C). The standards (Ar 4018 and UB-N serpentine) were analysed after three analyses to test reproducibility of the measurement over time, yielding a precision (1σ) of 0.2 wt% C and of 0.03 wt% C for the high and the low carbon contents, respectively.

The organic carbon content was measured using a modified Walkley Black method (Gras et al., 2017; Walkley and Black, 1934). The following equation from De Vos et al (2007) was used to calculate the organic carbon content :

$$\%C_{org} = M \times \frac{(V_1 - V_2) \times 0.3}{W} \times 1.32 \quad (2)$$

where M is the molarity of the reference Fe_2SO_4 solution, V_1 is the volume (mL) of Fe_2SO_4 needed in a blank titration, V_2 is the volume (mL) of Fe_2SO_4 consumed in the sample titration, W is the weight (g) of the sample and 2.32 is the correction factor (Chatterjee et al., 2009; Conyers et al., 2011; De Vos et al., 2007).

3.4 Results

3.4.1 Field observations:

The experimental cells are located near Amos, in north-western Quebec, in a continental climate characterized by large differences in temperature between cold winters and warm summers. The mean temperature and the mean solar radiation intensity between the years 2011 and 2016 varied respectively, from -18°C and 32 W/m² in winter to 17°C and 230 W/m² in summer (Table 3.1). During summer, the rainfall events slightly decreased but intense rainfall events occurred frequently (≥ 30 mm). The mean total annual precipitation (snow and rain) between 2011 and 2016 was 840 mm/yr. The record of rainfall was sometimes disrupted by mechanical failure and was completed using data from Environment Canada.

Month	Temperature (°C)	Solar radiation intensity (W/m ²)	Relative humidity (%)	Total precipitations (mm)
January	-18	33	87	51
February	-17	68	82	16
March	-7	124	76	15
April	-1	178	69	51
May	10	210	69	90
June	15	231	71	64
July	17	207	79	95
August	16	164	83	103
September	12	114	87	96
October	7	70	78	115
November	-2	47	91	71
December	-11	39	91	66

Table 3.1: Summary of the meteorological data collected between July 2011 and September 2016.

At the bottom of the cells, the leachate flow rate was recorded between April and November using a typing bucket rain gauge. The logging was frequently disrupted due to weather and Figure 3.3 presents the flow rates recorded between May and August 2013 with the rain events for the year. In 2013, following a precipitation event of 25 mm in one day, the maximum flow rate in EC-1 was ~2000 L/day whereas in EC-2 it was ~1400 L/day (Figure 3.3). The mean discharge recorded between 2011 and 2015 ranged from 217 L/day to 546 L/day for EC-1 and from 111 L/day to 241 L/day for EC-2 (Figure 3.3)

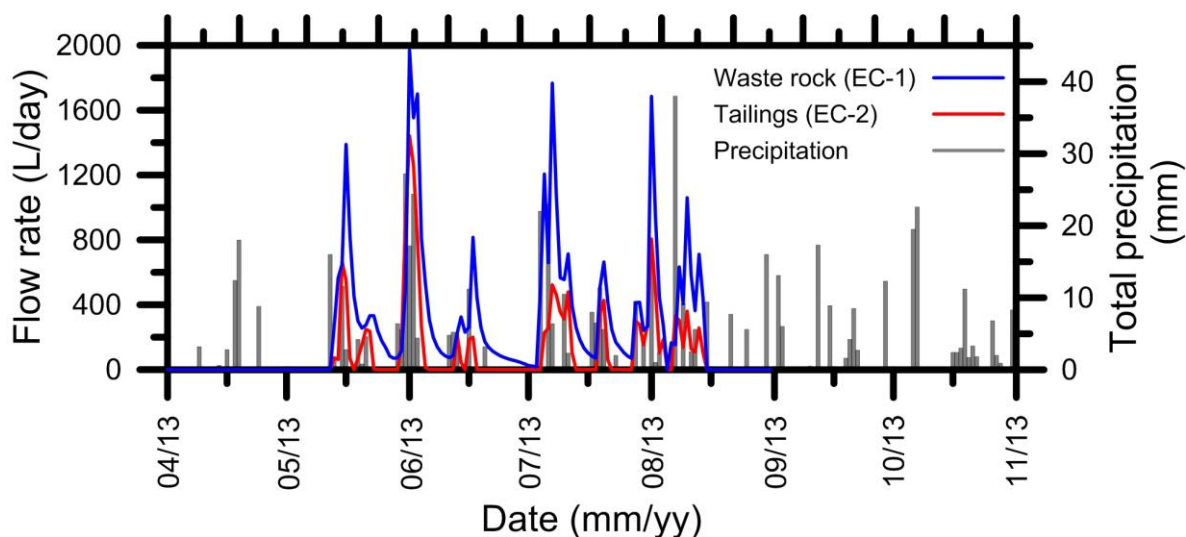


Figure 3.3 : Evolution of water flux at the bottom of the experimental cells in 2013.

In cell EC-1, the grain size of waste rock is heterogeneous and ranges from silt to pluricentimetric blocks whereas material from EC-2 is characterized by a D10 of 2.2 μm , a D80 of 119 μm and a uniformity coefficient ($C_u = D_{80}/D_{10}$) of 22 (Kandji et al., 2017) (Figure 3.2 a and e). The mean porosity in cell EC-2 is 44% and the dry bulk density was $1242 \text{ kg/m}^3 \pm 55 \text{ kg/m}^3$. Other hydrogeological parameters for EC-1 and EC-2, presented in Gras et al. (2017), were estimated from the literature (Aubertin et al., 1996; Lechat et al., 2016; Molson et al., 2008, 2005, Peregoedova et al., 2014, 2012).

Figure 3.4 presents the evolution of the water content with depth in EC-2, with total precipitation for the year 2016. During the winter, water content beneath the surface ($\sim 4 \text{ cm}$ deep) was constant near 10% whereas at 14 cm and 25 cm depths the water content reached 30% and 40 %, respectively. In spring, the water content increased by 10 % throughout the cell and fluctuated with rain events (Figure 3.4). Between 2011 and 2015, the average water content was $\sim 25 \%$ at 4 cm depth in cell EC-2.

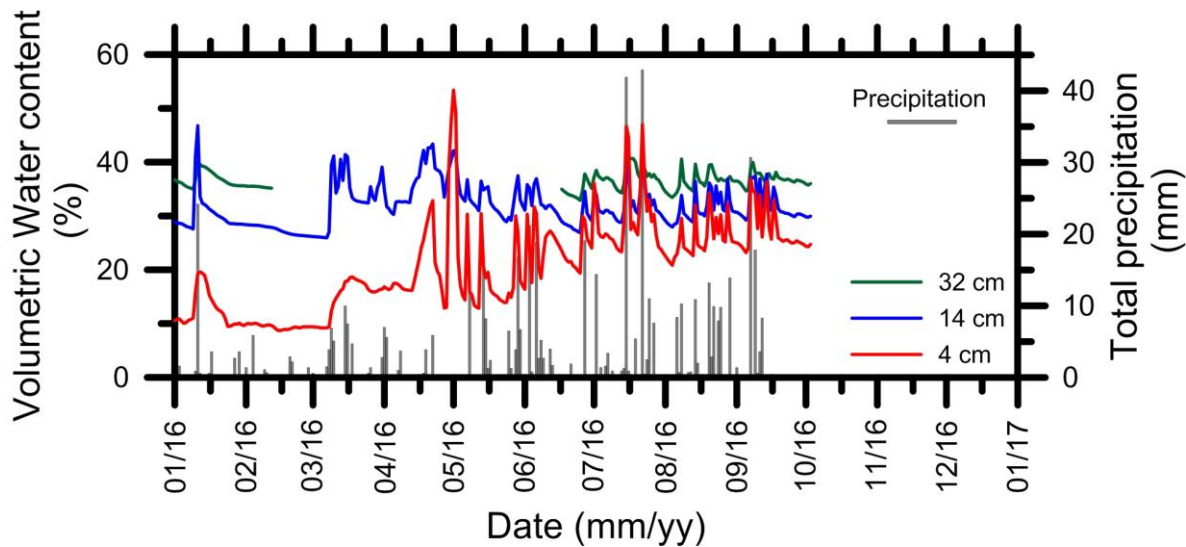


Figure 3.4 : Water content evolution with depth in EC-2 and rainfall in 2016.

3.4.2 Chemical evolution of the leachate water:

Rainwater chemical analyses yielded a pH of 5.5 and contained trace amounts of Al (0.03 mg/L), Pb (0.001 mg/L) and Zn (0.03 mg/L). Between December and April, the interstitial waters were frozen, thus chemical analyses on leachate water were performed only from May to November. The leachate analyses from both cells revealed the same pattern of evolution, with a transient phase after construction during the summer of 2011, followed by a regime characterized by seasonal cycles (Figures 3.5 and 3.6).

In EC-1 during the first summer (2011), the magnesium concentration, alkalinity, and pH increased from 6.5 to 110 mg/L (Mg), from 240 to 510 mg/L CaCO_3 (Alk) and from 8.17 to 8.81 (pH), respectively (Figure 3.5 a). During the same period, calcium and silica concentrations decreased from 85 to 36 mg/L and from 7.8 to 3.3 mg/L, respectively (Figure 5 b). Since 2012, the magnesium and silica concentrations, as well as the alkalinity and pH, varied in seasonal cycles from 125 to 750 mg/L (Mg), from 1.2 to 6.2 mg/L (Si), from 125 to 750 mg/L CaCO_3 (Alk) and from 8.1 to 9.7 (pH), respectively. During these seasonal cycles, the magnesium concentration, pH and alkalinity decreased while silica concentrations increased from May to August. From August to November the trends were reversed (Figure 3.5 a,b). The calcium concentration generally decreases from year to year but had the same seasonal variations as silica and ranged from 3.4 to 20 mg/L (Ca).

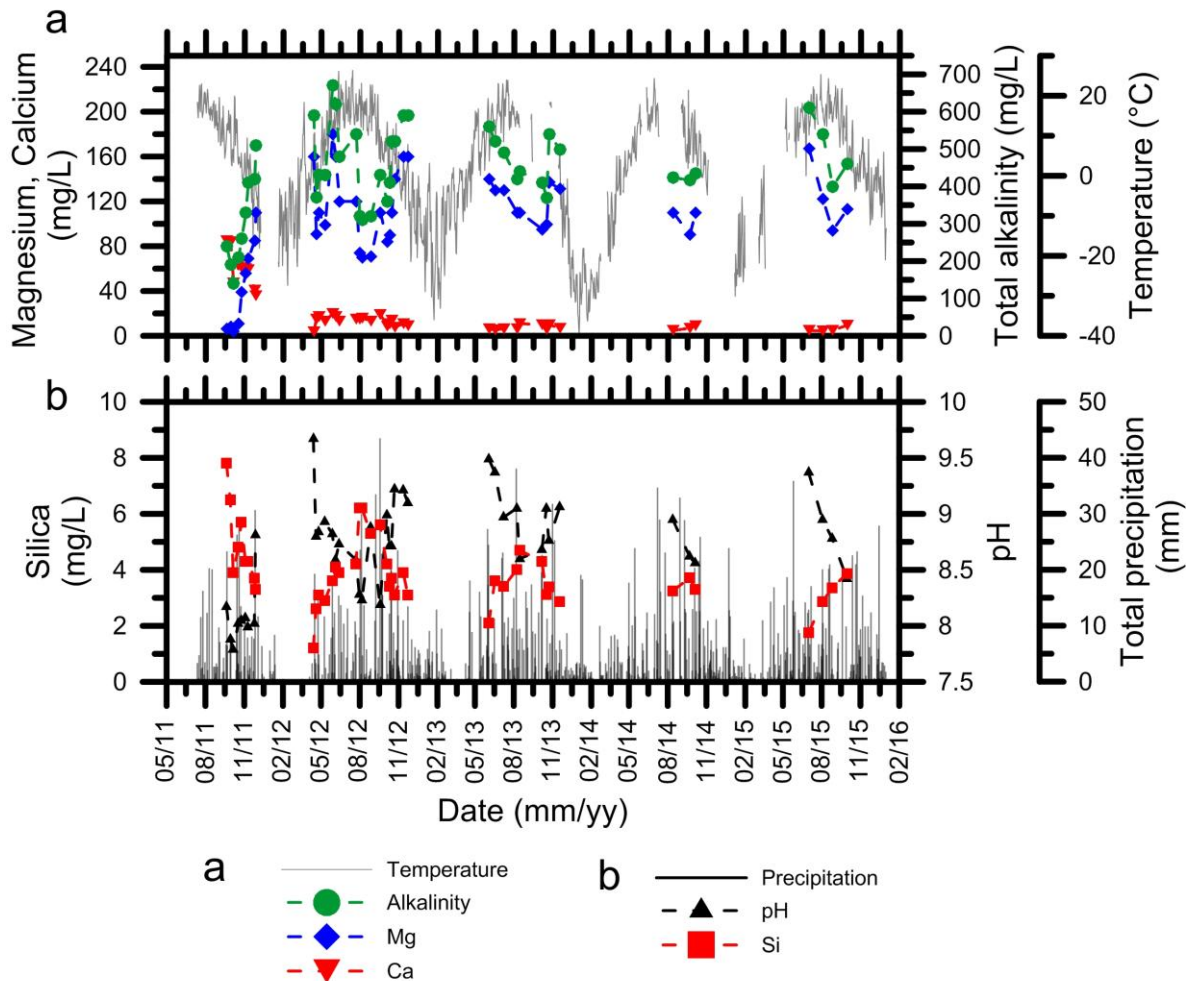


Figure 3.5 : Evolution of chemical composition of leachate in EC-1 since 2011.

In EC-2, with the exception of pH, the concentrations of chemical elements were lower than in EC-1 (Figure 3.6). Between July and November 2011, the magnesium concentration was highly variable, with a minimum and maximum value of 70 and 120 mg/L, respectively. Meanwhile, the alkalinity and pH increased from 45 to 180 mg/L CaCO_3 (Alk) and from 7.64 to 9.45 (pH), respectively (Figure 3.6 a), whereas calcium and silica concentrations decreased from 85 to 36 mg/L (Ca) and from 7.8 to 3.3 mg/L (Si), respectively (Figure 3.6 b). Between 2012 and 2015, as in EC-1, the magnesium, silica and calcium concentrations, as well as alkalinity and pH, varied seasonally between 50 and 140 mg/L (Mg), 0.9 to 7.2 mg/L (Ca), 0.67 to 2.7 mg/L (Si), 91 to 509 mg/L CaCO_3 (Alk) and 8.93 to 10 (pH), respectively. While seasonal variations were the same as in EC-1, the intensity of seasonal variations in magnesium concentrations and alkalinity has decreased over the years in cell EC-2 (Figures 3.6 a,b).

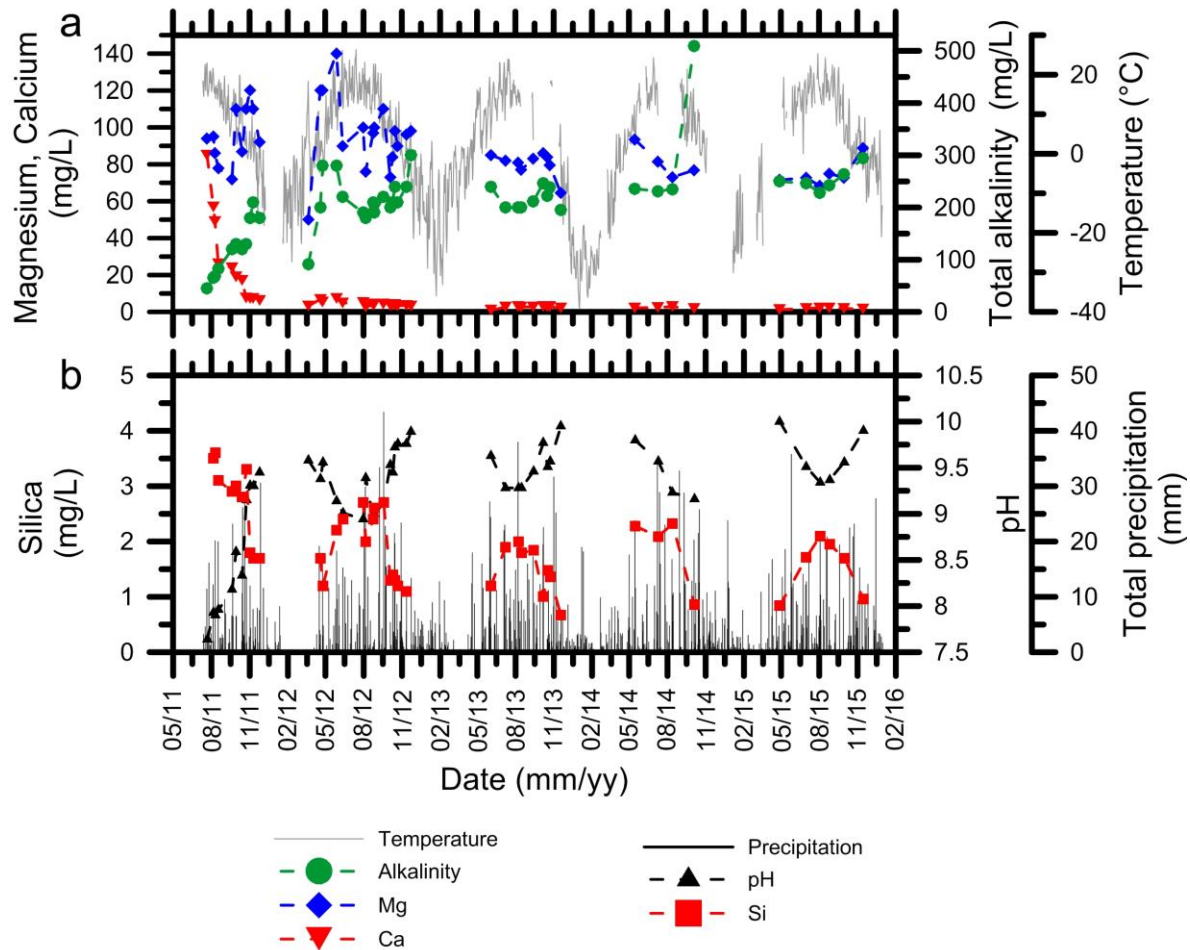


Figure 3.6 : Evolution of chemical composition of leachate from EC-2 since 2011.

In both experimental cells, potassium and sodium concentrations decreased from year to year since 2011. Additionally, similar to silica, the potassium and sodium concentrations increased each year between May and July then decreased until November (Figures 3.5 and 3.6). The potassium and sodium concentrations ranged from 4 to 2.3 mg/L (K) and from 13 to 2 mg/L (Na), respectively in EC-1, and from 15 to 0.2 mg/L (K) and from 26 to 0.9 mg/L (Na) in EC-2 (Supplementary information, Appendix 5). The concentrations of other chemical components were near or below their detection limits (Supplementary information, Appendix 5). Finally, in both cells the amplitude of the seasonal cycles seemed to decrease from year to year (Figures 3.5 and 3.6).

Thermodynamic equilibrium calculations revealed that carbonate saturation indices first increased in 2011 and then evolved seasonally following pH and alkalinity. The calculations suggest that magnesite, calcite and aragonite were oversaturated in leachate water, whereas nesquehonite remained undersaturated since 2011 (Figure 3.7). The saturation indices of aragonite and calcite decreased over the years with calcium concentrations, but these minerals remained oversaturated. Between May and July, saturation indices for hydromagnesite and artinite decreased with the leachate becoming undersaturated whereas during the next three months, saturation indices increased, with the leachate becoming oversaturated in November (Figure 3.7). The thermodynamic equilibrium calculations also suggest that the partial pressure of CO₂ in the leachate water was often below the atmospheric partial pressure, also fluctuating with seasonal variations. However, the temperature of the leachate water was not measured which reduces precision on the pCO₂ calculations.

3.4.3 Mineralogical analysis:

XRD analyses of weathered mining residues from both cells revealed the presence of nesquehonite, dypingite, hydromagnesite, aragonite [CaCO₃], artinite, and several minerals from the hydrotalcite supergroup, including brugnatellite [Mg₆Fe³⁺(CO₃)(OH)_{13.4}(H₂O)], pyroaurite 3R, and pyroaurite 2H [Mg₆Fe₂³⁺(CO₃)(OH)_{16.4}(H₂O)]. However, owing to the low modal abundance of the carbonate minerals, XRD data did not allow an accurate identification of the hydrotalcite supergroup minerals. Of the 19 samples analysed from EC-1, 10 contained hydromagnesite whereas only one EC-2 sample contained hydromagnesite. Surface samples from EC-2 most often contained dypingite.

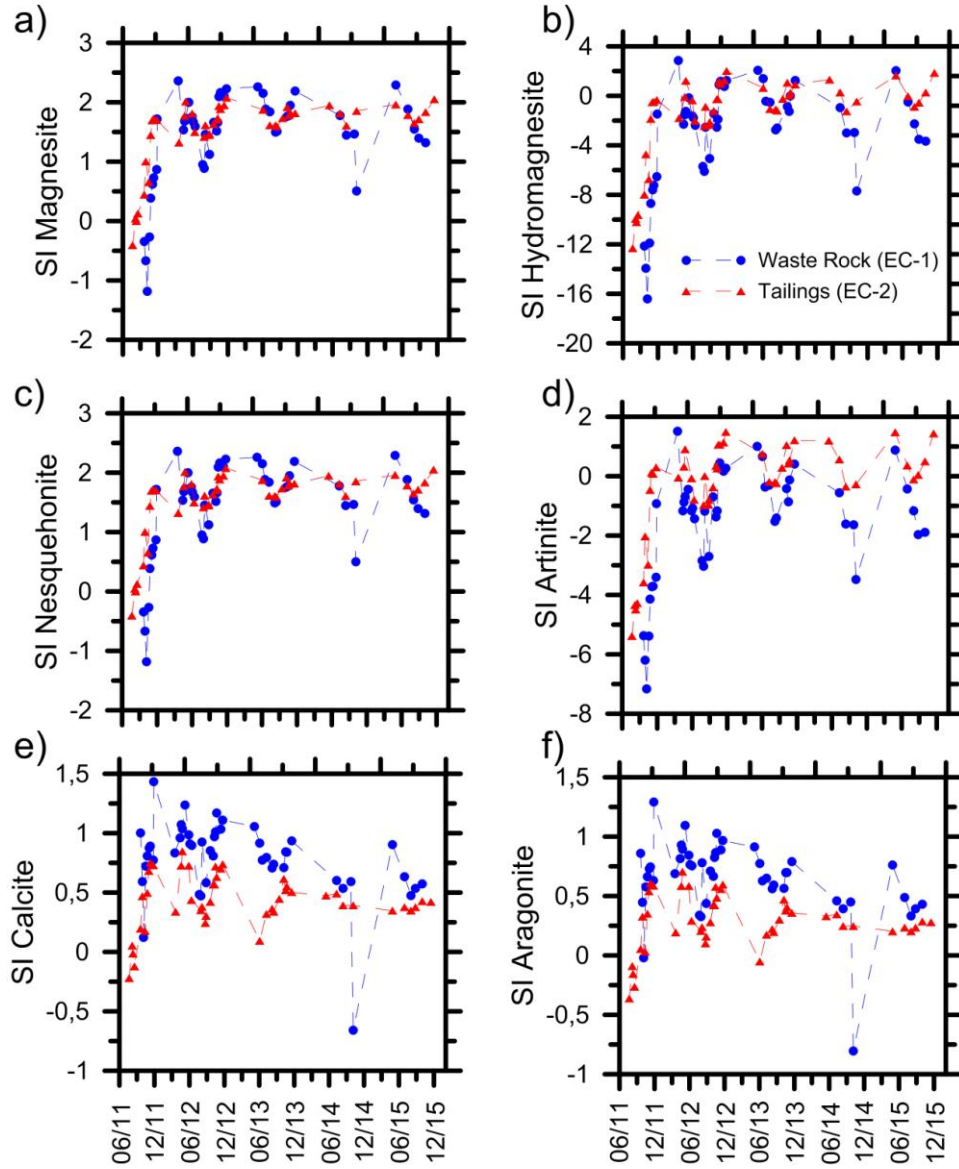


Figure 3.7 : Evolution of saturation indices of main carbonate minerals.

Well-crystallized, primary calcite [CaCO_3] was also found in rock fragments from EC-1 (Gras et al., 2017). Finally, in the first 3 centimeters of the core samples at the center of cell EC-2, a decrease in intensity or an absence of brucite peaks was observed in the XRD patterns of the weathered samples.

The SEM observations of weathered samples from EC-1 and EC-2 revealed the texture and habit of the precipitated carbonates (Figure 3.8). The weathered surfaces from the waste rock cell (EC-1) were entirely (Figure 3.8 a) to partially (Figure 3.8 b) covered by carbonate minerals with a lamellar texture similar to the habitus of hydromagnesite (Figure 3.8 c). On several surface samples, at the surface of the grains, depressions were filled with carbonate minerals which appeared cracked, whereas on the top some well-crystallized lamellar minerals were observed. Well-crystallized carbonate minerals with the typical texture of aragonite or artinite have also been observed on samples from EC-1 (Figure 3.8 d). At the surface of EC-2, carbonate minerals cement small grains of tailings (Figure 3.8 e). Flaky carbonate minerals covered by well-crystallized needle-like minerals were observed on the same serpentine grains (Figure 3.8 f). Additionally, several crystal sizes of nesquehonite are observed on the same samples which indicate repeated precipitation phases (Figure 3.8 g). Finally, some samples from EC-2 are characterized by intergrowths of microbial mats with carbonate minerals (Figure 3.8 h).

Using samples from cells EC-1 and EC-2, thin sections were impregnated with epoxy under vacuum, in order to preserve the carbonate-matrix interface. The carbonate crusts from EC-2 samples were too thin for EPMA analysis. Back Scattered Electron (BSE) imaging of the thin sections from EC-1 revealed different patterns of carbonate coating. The carbonate minerals were observed as: (1) thin layers on the serpentine substrate separated from lamellar minerals by a fracture (Figure 3.9 a), (2) within fractures cemented by carbonate with mining residue fragments (Figure 3.9 b) or (3) in complex fractures filled by carbonates and with brucite (Figure 3.9 c). The minerals at the carbonate-matrix interface had oxygen, magnesium and silica concentrations ranging respectively from 61.9 to 13.8 wt% (O), from 47.1 to 6.7 wt % (Mg) and from the detection limits to 21 wt% (Si). Nickel, calcium and aluminum never exceeded 2.3 wt % whereas the iron was commonly lower than 2 wt% , reading 8 wt% in one grain.

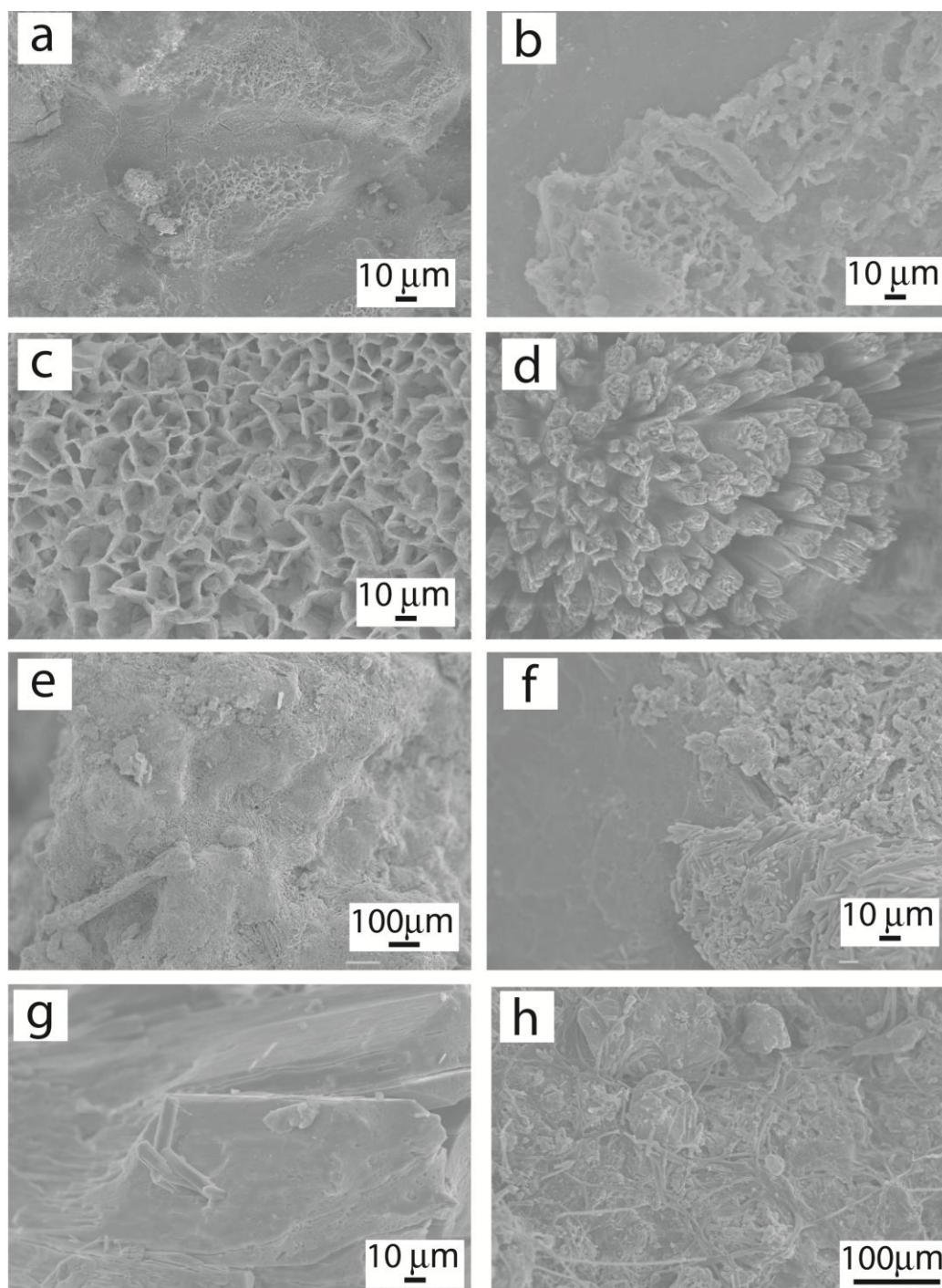


Figure 3.8 : Scanning electron micrographs of surface samples from EC-1 and EC-2. a) Surface of a white crust sampled in cell EC-1; depressions are filled with fissured carbonates whereas on the top well-crystallized carbonates are visible, b) serpentine grain, from cell EC-1, partially covered with flaky carbonate minerals, c) white crust, from cell EC-1, with well crystalized hydromagnesite, d) needle of well-crystalized aragonite observed on sample surface from EC-1, e) surface of a flat crust, from EC-2. Carbonate minerals coated the surface and cemented the tailings grains. f) Serpentine grain, from flat crust in EC-2, partially covered with flaky carbonate overcome by well-crystalized nesquehonite, g) different sizes of nesquehonite crystals observed on a surface sample from EC-2, h) intergrowth of microbial mats and carbonate minerals observed at the surface of cell EC-2.

3.4.4 Evolution of the carbon content:

The unweathered mining residues within the experimental cell EC-1 are characterized by a total carbon content of 0.13 wt%, whereas the white crusts, which do not contain primary calcite, had a total carbon content ranging from 0.3 wt% to 4.4 wt% C_{tot} (Gras et al., 2017). In cell EC-1, no evidence of organic carbon was observed, and therefore the total carbon content is equivalent to the inorganic carbon content. In contrast, in cell EC-2, spruce needles and leaf fragments were found at the surface (Figure 3.2 f) thus the organic carbon content was measured in order to compute the inorganic carbon content. In several samples the organic carbon content was near the detection limit (0.4 wt% C_{org}) (Conyers et al., 2011). Therefore, in samples with a carbon content below 0.4 % C_{org} , the total carbon was considered to be inorganic carbon (Gras et al., 2017). In EC-2, the unweathered residues had a total carbon content of 0.08 wt%. The crusts sampled at the edge of the cell are characterized by an inorganic carbon content ranging from 0.1 wt% C_{inorg} to 4.0 wt% C_{inorg} (Gras et al., 2017). The samples from the first few centimeters of core samples, at the center of cell EC-2 yielded inorganic carbon contents lower than the carbon content of the unweathered mining residues (Figure 3.10). This is likely a consequence of the error related to the Walkley-Black method. Moreover, the inorganic carbon content changed according to the month of sampling. Below the first centimeter of depth, the inorganic carbon content decreased quickly from 1 cm to 3 cm depth. Between 2014 and 2015, the inorganic carbon content ranged from 0.15 wt% to 0.43 wt% and was higher in July than in May or October/November. From below 3 cm depth to the bottom of cell EC-2, the inorganic carbon content was constant near 0.2 wt% (Gras et al., 2017) (Figure 3.9). Figure 3.11 presents the inorganic carbon content measured at the surface of EC-2 since 2011, and a cross-section of cell EC-2 with the spatial distribution of the inorganic carbon content measured in May 2015. The contours were drawn using linear interpolation between the core samples. The mining residues under the wood plank, at the edges of cell EC-2, (Figure 3.2 g) had an average inorganic carbon content of 1.08 wt% whereas at the edges of the cell in May 2015, the inorganic carbon content decreased from 0.5 wt % at the surface, to 0.3 wt% at a depth of 10 cm.

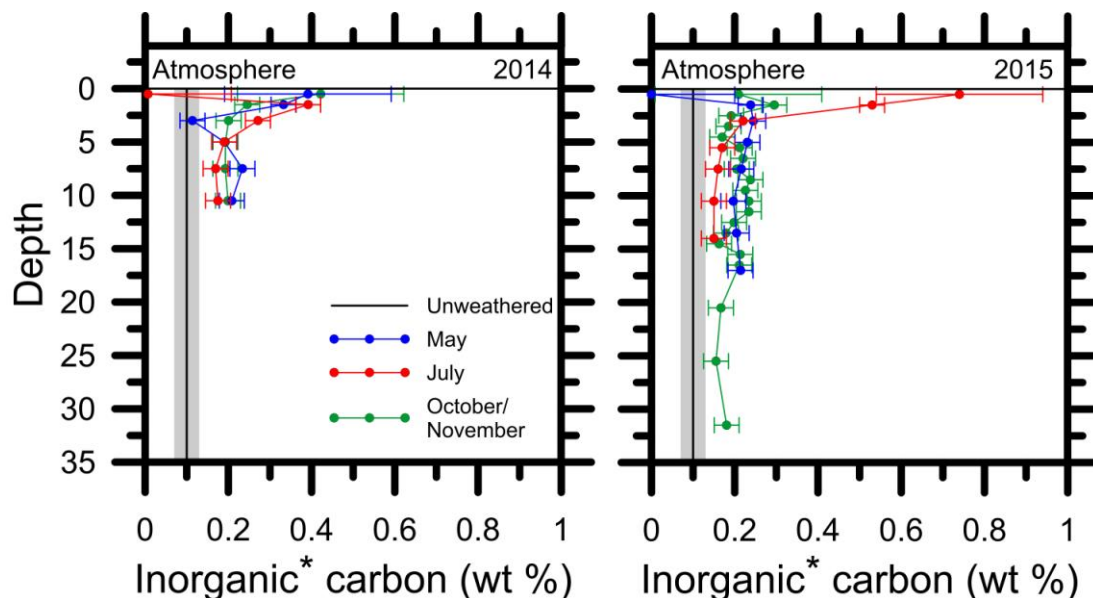


Figure 3.9 : Inorganic* carbon content at the center of cell EC-2

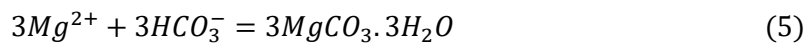
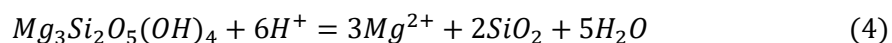
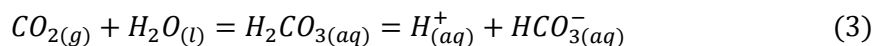
3.5. DISCUSSION

Since construction of the experimental cells during the summer of 2011, the mining residues underwent atmospheric weathering. Previous work demonstrated that passive carbon mineralization had indeed induced atmospheric carbon sequestration in the DNP residues (Gras et al., 2017). The main parameters controlling the extent of mineral carbonation include characteristics inherent to the residues such as the mineral composition, surface area, porosity and permeability. Other parameters depend on the environment such as precipitation frequency, temperature, and relative humidity (Assima et al., 2014a, 2013b, 2012a; Awoh et al., 2014; S. Bea et al., 2012; Harrison et al., 2015; Kandji et al., 2017b, 2017c; Pronost et al., 2011; Wilson et al., 2014; Zarandi et al., 2017b, 2016). Both experimental cells (EC-1 and EC-2) were filled with ultramafic mining residues from the same nickel deposit. Mining residues in EC-1 and EC-2 therefore had a similar initial mineralogy (Figure 3.1.a-b) where the main minerals were chrysotile, lizardite, brucite, chlorite and magnetite, whereas calcite was found in minor amounts in the waste rock residues (Pronost et al., 2010; 2012; Staples et al., 2013; Gras et al. 2017). The brucite content in the tailings residues of cell EC-2, was approximately 10.2 wt% (Assima et al., 2013). During 4 years of monitored weathering, the residues were submitted to the same conditions of precipitation, temperature and relative humidity variations. However, the hydrogeological characteristics of the mining residues (porosity, water content, tortuosity, permeability), which are specific to each cell, control the flows of gas and water. Cell EC-1 has hydrogeological properties analogous to a heterogeneous gravel-silt, whereas in cell EC-2 the porous medium is similar to that of a silty-clay (Figure 3.2). On the other hand, the cells contained respectively, approximately 104 tons (EC-1) and 5 tons (EC-2) of residues and the surface area exposed to rainwater was greater for cell EC-1 (~35

m²) than for EC-2 (~19 m²). As a result, the cell thicknesses are about 2 meters and 35 centimeters, respectively, for EC-1 and EC-2. The liquid-solid ratio and thus the water content were higher in EC-2 (Figure 3.4) than in EC-1 (Gras et al., 2017). The flow rates measured at the bottom of the cells thus depended on the hydrogeological properties of each cell. After a rain event, an abrupt increase of the flow rate was recorded in both cells (Figure 3.4). Counter-intuitively to what the hydrogeological properties would suggest, in cell EC-1 the flow rate decreased slowly in the recession curve (Figure 3.3) whereas in EC-2 the flow rate decreased more quickly after a rain event. This is best explained by the small amount of mining residues within EC-2. Despite a porous medium similar to a silty-clay, the smaller thickness in EC-2 (35 cm) resulted in a short residence time for water. In EC-1, the residence time of water was longer but did not exceed a few days (Figure 3.3). In 2013, the flow rate measured at the bottom of EC-1 was higher than in EC-2 which was most likely due to the difference in the surface area exposed to rain. Physical property differences between the two cells may influence the carbon mineralization reactions and, therefore, the carbon sequestration capacity. In the following sections, the observed impacts of atmospheric weathering on leachate water geochemistry will be used to discuss the evolution of carbon mineralization over time and to attempt to quantify the atmospheric CO₂ sequestered in the cells.

3.5.1 Impacts of atmospheric weathering on leachate geochemistry.

In cells EC-1 and EC-2, rainwater in equilibrium with atmospheric CO₂ infiltrates the mining residues and dissolves the magnesium (Mg²⁺) from minerals such as brucite or serpentine. The Mg²⁺_(aq) released into leachate water reacts with interstitial water carbonate (CO₃²⁻) and bicarbonate (HCO₃⁻) ions to form carbonate minerals (Sanna et al., 2014), following reactions 3-5 below:



Dissolution reactions (3 and 4) and carbonate precipitation (5) are controlled by temperature, pH and solution chemistry, and may also be affected by organic processes (McCutcheon et al., 2016; Power et al., 2013a, 2016, 2010, 2009b). In the experimental cells, reactions 3, 4 and 5 occur simultaneously such that the leachate waters collected at the bottom of both cells reflect the equilibrium between these reactions at the times of sampling. From 2011 to 2015, and despite

differences in physical properties between the two cells, two regimes can be recognized for leachate water chemistry (Figures 3.5 and 3.6). First, a transitional regime in 2011 during which the pH, alkalinity and magnesium concentrations increase in the leachate water whereas silica, calcium, potassium and sodium concentrations decrease. In the second regime, starting in 2012, the pH, alkalinity, Mg, Si, Ca, Na and K concentrations in leachate water show seasonal variations, while the other metal concentrations are stable or below detection (Supporting information). The greater amount of mining residues and the larger surface area of EC-1 to collect rain, as well as its hydrogeological parameters more favourable to water infiltration compared to that of cell EC-2, could explain the higher concentrations observed in cell EC-1 (Figures 3.5 and 3.6). However, the concentrations normalized to the volume of mining residues demonstrate that the release rates of different components in EC-1 were lower than in EC-2 (Kandji et al., 2017). The contrast in release rates between both cells may be explained by (1) the finer grain-size and thus a higher specific surface in cell EC-2, and (2) the high liquid-solid ratio in EC-2 (Plante et al., 2014, Kandji et al., 2017). Despite these differences, the same processes appear to control the evolution of the leachate water chemistry in both cells (Figures 3.5 and 3.6).

3.5.1.1 Transitional regime

In July 2011, atmospheric weathering of the mining residues began with acidic meteoric water (pH ~ 5.5) infiltrating the mining residues and dissolving serpentine minerals, brucite and minor amounts of diopside, albite, biotite and calcite (Staples et al., 2013; Pronost et al., 2012, Kandji et al., 2017). The increase of Mg concentration in leachate water was congruent with the dissolution of serpentine minerals, brucite and minor silicate minerals. Dissolution of brucite is further suggested by a decrease of intensity or absence of the XRD peaks of brucite in weathered EC-2 samples. Concurrent to dissolution, H^+ was consumed through weathering, which caused pH and alkalinity increases in leachate water (Figures 3.5 and 3.6) (Kandji et al., 2017c; Lechat et al., 2016; Ulven et al., 2017). Concentrations of Si, Ca, Na or K in leachate water indicate active dissolution of serpentine minerals and silicate minerals such as diopside, albite or biotite. On the other hand, a decrease of Si and other metal concentrations between July and November 2011 suggests a lower dissolution rate of serpentine and silicate minerals during this period, which is consistent with the pH increase and a decrease of the abundance of these minerals (Figures 3.5 and 3.6). Additionally, the increasing pH may cause incongruent dissolution of serpentine minerals, and a preferential release of Mg over Si (Pokrovsky and Schott, 2000), which supports the observed decrease of Si concentrations from July to November 2011. Brucite was therefore the main but not the only source of Mg in interstitial water of the experimental cells, which is consistent with kinetic

tests completed in the laboratory (Kandji et al., 2017). During this transitional regime, the saturation indices of all carbonates increase, and several become over-saturated such as magnesite, aragonite and calcite (Figure 3.7).

3.5.1.2 Seasonal regime

Since 2012, leachate water from cells EC-1 and EC-2 has been characterized by high concentrations of Mg, ranging from 50 to 180 mg/L, and a pH ranging from 8.1 to 10 in which HCO_3^- is the dominant carbonate species (Appelo and Postma 2005). The leachate water from both cells is therefore similar to a Mg-HCO_3^- - type, or type I water, characteristic of open-system interaction between CO_2 -bearing meteoric water and ultramafic rocks (Bruni et al., 2002; Cipolli et al., 2004; Marques et al., 2008; Oskierski et al., 2016; Paukert et al., 2012; Rollo and Jamieson, 2006). Nevertheless, dissolution of CO_2 in interstitial water is the first limiting step of carbon mineralization in the experimental cells (Gras et al., 2017), the leachate water geochemistry indicates that reactions occur in an open system with atmospheric CO_2 . The pH, alkalinity, and the Si, Mg, Ca, K, and Na concentrations from leachate waters in both cells evolved seasonally while concentrations from other chemical components were stable or below detection (Figures 3.6 and 3.7) (Supplementary information, Appendix 5). These seasonal variations of leachate geochemistry can be explained by: (1) changes in the hydrologic regime (Nordstrom, 2011, 2009), and (2) changes of the equilibrium conditions between the carbon mineralization reactions (Wilson et al., 2010).

Changes in hydrological regimes over time can have important impacts on water quality (Nordstrom, 2011). During dry periods, for example, the concentration of dissolved metals increases slowly in the leachate water. In contrast, the first strong rainstorm following a dry period (first flush), or an intense rain event, may causes an abrupt increase of concentrations followed by a decrease (Nordstrom, 2011, 2009). The climate near Amos (Quebec), is characterized by large changes in environmental conditions over the year (Table 3.1). During winter, precipitation is lowest, and the water content in both cells is minimal, near the field capacity and the permanent wilting point. Despite these conditions, carbon mineralization should be effective and carbonates such as landsfordite could precipitate (Beinlich and Austrheim, 2012; Ulven et al., 2017; Zarandi et al., 2016). Spring snowmelt induces a first flush of water after the relative dry winter period, which was observed in May 2016 as an increase in water content at all depths in cell EC-2. Such a spring first flush or intense rain events throughout the year may have impacted the leachate water

geochemistry and could explain abrupt changes. However, no general co-evolution between leachate geochemistry and snow melting or rain events has been observed.

Every year, between May and July, the temperature and solar radiation increased, while from August to October a decrease was observed. The relative humidity in the atmosphere and total precipitation were slightly lower from May to July than between August to October. Additionally, during the summer, rain events were slightly less frequent (Figures 3.5 and 3.6) (Table 3.1). Decreasing rainfall events between May and July caused a deficit of water in the cells, over a period during which temperature and solar radiation were conducive to evaporation. During this period, a decrease in water content at 4 cm depth in EC-2 was observed in 2013 and 2014 (Supplementary information, Appendix 2). Similarly, between the end of July and November of each year, increases in precipitation caused ingress of water within the cells and in 2016, the water content at 4 cm depth increased in cell EC-2 (Figure 3.4 and Table 3.1).

Potassium and sodium ions react little during transport in the experimental cells and are thus considered conservative in this study. Furthermore, these elements were not affected by changes in equilibrium of the carbon mineralization reactions. During dry seasons (May to July), when evaporation was highest, K, Na, Si and Ca concentrations increased. In contrast, when precipitation then increased (August to November), concentrations of K, Na, Si, Ca, decreased. Changes in the hydrological regimes over the year then impacted leachate water quality in the DNP residues. However, the decrease of magnesium concentrations during this seasonal regime, is not directly correlated with changes in precipitation and evaporation conditions, and is not yet fully understood.

Changes in evaporation conditions and in watering may alter the equilibrium between the three principal reactions of carbon mineralization presented earlier: 1) dissolution of CO_2 in water (2) dissolution of reactive minerals, and 3) carbonate precipitation (Assima et al., 2012a; Kandji et al., 2017c; Wilson et al., 2014; Zarandi et al., 2017b). Dissolution of CO_2 in interstitial waters contributes to the dissolved inorganic carbon which produces bicarbonate (HCO_3^-) and carbonate (CO_3^{2-}) ions. Reaction 4 releases magnesium ions in the interstitial water, while reaction (5) consumes magnesium ions and bicarbonate ions. Changes in climatic conditions and precipitation could promote one of these three reactions and induce disequilibrium which in turn would modify the leachate water geochemistry (Beinlich and Austrheim, 2012; Wilson et al., 2010).

Between May and July, maximum evaporation promoted carbonate mineral precipitation in cells EC-1 and EC-2. Gras et al. (2017) documented the impacts of evaporation on isotopic compositions of neo-formed carbonate minerals. This carbonate precipitation decreases magnesium and dissolved inorganic carbon concentrations in leachate water. Increasing carbonate precipitation over other carbon mineralization reactions, observed between May and July, might have led to the observed decrease of magnesium concentrations in leachate waters from cells EC-1 and EC-2 (Figures 3.5 and 3.6). Additionally, from May to July, slightly reduced rainfall increased the leachate water residence time in the experimental cells, thus the leachate would have remained longer in a CO₂ - poor environment where dissolution of CO₂ in pore water was limited (Gras et al., 2017; Lechat et al., 2016; Oskierski et al., 2016). Bicarbonate ions consumed by carbonate mineral precipitation could therefore not be replaced by dissolution of CO₂ from the atmosphere. The decrease of DIC concentration in leachate waters from EC-1 and EC-2 is induced by consumption of bicarbonate ions during carbonate precipitation. This is also consistent with the decrease of pCO₂ calculated using PhreeqC (Supplementary information). The main contributors to alkalinity in leachate water from cells EC-1 and EC-2 were bicarbonate and carbonate (CO₃²⁻). Consumption of bicarbonate ions and a decrease of alkalinity might, at least in part, have led to a decrease of pH from May to July. Moreover, the increase of orthosilicic acid in the water related to the increase of silica concentration, might have led to the annual drop in pH. During carbon mineralization in the laboratory and in natural environments, decreases in magnesium concentration and DIC caused by carbonate precipitation have been previously described (Bruni et al., 2002; Cipolli et al., 2004; Harrison et al., 2013; Lechat, 2016; Paukert et al., 2012; Wilson et al., 2010). Similarly, when precipitation increased from July until November, fresh water percolated through the residue, the residence time of water decreased, and the meteorological conditions were less favourable for evaporation. Decreasing carbonate precipitation and the return to equilibrium between the carbon mineralization reactions then led to an increase of magnesium and DIC concentrations, and to increased alkalinity (Figures 3.5 and 3.6). Displacement of the equilibrium between the three carbon mineralization reactions, leading to an increase in carbonate precipitation, therefore contributed to the seasonal regimes in the experiment cell leachate waters.

From year to year, the intensity of the seasonal cycles in Mg concentrations and alkalinity seems to decrease, particularly in cell EC-2, while the pH slightly increases (Figures 3.5 and 3.6). This long-term evolution could be related to a decrease of carbonate precipitation over the years. Indeed, Gras et al. (2017) demonstrated that, since 2012, the decrease in CO_{2(g)} consumption capacity of cells EC-1 and EC-2 was associated with the decrease in brucite content near the surface

and due to surface passivation (Assima et al., 2012a; Harrison et al., 2015; Zarandi et al., 2016). Near the surface, a decrease of magnesium in the leachate waters, related to the smaller proportion of brucite, may limit the precipitation of carbonates (which would otherwise be promoted by evaporation) and might explain the long-term geochemical evolution (Figures 3.5 and 3.6). Furthermore, a decrease of porosity near the surface, caused by carbonate precipitation, may also alter the carbon mineralization reactions which would also impact the leachate water geochemistry from year to year (Acero et al., 2007; Beinlich and Austrheim, 2012). Further investigations are needed to conclude and understand the long-term evolution of leachate water geochemistry.

In summary, results have shown that leachate water geochemistry from the experimental cells EC-1 and EC-2 was influenced (1) by the local weather (temperature, relative humidity, and precipitation) and (2) by evolution of the equilibrium between the governing carbon mineralization reactions, leading to an increase of carbonate precipitation.

3.5.2 Carbonate precipitation

The evolution of leachate geochemistry presented in the previous section influence the carbonate precipitation reactions. Thermodynamic equilibrium calculations reveal that, despite the differences between cells EC-1 and EC-2, the saturation indices of the carbonate minerals have been similar since 2011. However, the saturation indices evolve following seasonal changes of pH, alkalinity and Mg concentrations (Figure 3.7). The saturation indices of all carbonate minerals first decreased between May and July, then increased until November. Despite these variations, calcite, aragonite and magnesite were oversaturated, since 2011, in leachate water from both cells. Notwithstanding the oversaturation, Ca concentrations were not affected by the increase of carbonate precipitation between May and July. The leachate waters from EC-1 and EC-2 were characterized by high Mg concentrations which can inhibit calcium carbonate precipitation (Hopkinson et al., 2008). Inhibition of calcium carbonate precipitation can explain that Ca concentration did not changes over seasonal cycles and is further consistent with the low modal proportion of neo-formed calcium carbonates observed in this study and by Gras et al., (2017). Saturation indices of artinite and hydromagnesite were over- or under-saturated, whereas nesquehonite was under-saturated (Figure 3.7). It is important to note that evaporation of leachate water, which may significantly increase the carbonate saturation indices, was not considered here. Oskierski et al. (2016), for example, demonstrated that evaporation of 20% of the leachate water from the Woodsreef mine induced oversaturation for hydromagnesite. At the surface of the cells, where evaporation was highest, the carbonate minerals were therefore most likely oversaturated.

Nevertheless, changes in leachate water geochemistry, between May and July, decreased the carbonate mineral saturation indices and thus these carbonate minerals became under-saturated deeper within the cells. The increase in carbonate precipitation between May and July, which altered the leachate water geochemistry, therefore created a feed-back loop limiting the carbon sequestration potential of the cells.

In experimental cells EC-1 and EC-2, the neo-formed carbonate minerals trap atmospheric CO₂ (Gras et al., 2017). In surface samples from both cells, artinite, nesquehonite, dypingite, and hydromagnesite were observed, with rare aragonite. The amount of bound carbon depends on the specific mineral. Nesquehonite has a ratio of CO₂ to Mg of 1, whereas the ratio is 4/5 for hydromagnesite and dypingite. The stability of magnesium carbonate minerals increases from lansfordite and artinite to magnesite, through to higher stability minerals of nesquehonite, dypingite and hydromagnesite (Canterford et al., 1984; Hopkinson et al., 2008; Langmuir, 1965). At temperatures above 25°C, hydrous-carbonates can evolve from landsfordite to nesquehonite (Beinlich and Austrheim, 2012; Hopkinson et al., 2008), whereas nesquehonite can be converted to dypingite and hydromagnesite during associated wetting/drying cycles and increasing temperature (Hopkinson et al., 2008; Oskierski et al., 2016; Power et al., 2009b; Wilson et al., 2009; Zarandi et al., 2017b). Hydromagnesite was more common in samples from EC-1, whereas in EC-2 the main carbonate was dypingite. In cell EC-1, the blocks of waste rock which were more conducive to wetting/drying cycles and evaporation, were coated with carbonate minerals. Conversion from the less stable phases (artinite, nesquehonite) to hydromagnesite was favoured in cell EC-1 which can explain the higher proportion of hydromagnesite in EC-1. In contrast, the finer grain size of the tailings in cell EC-2 maintains a higher water content (Figure 3.4), which may slow the dehydration of nesquehonite to hydromagnesite. Microorganisms at the surface of cell EC-2 (Figures 3.8 h) could also promote precipitation of dypingite (McCutcheon et al., 2016; Power et al., 2010, 2009b). The grain size of the mining residue may therefore influence the type of carbonate minerals precipitated, whereas evaporation and wetting-drying cycles control the conversion. Clearly, the hydrogeological conditions can therefore also influence the quantity of carbon trapped in the residues. In deeper EC-2 samples, however, only hydrotalcite supergroup minerals formed (Supplementary information, Appendix 2). As described in previous studies, in both cells EC-1 and EC-2, for example, hydrotalcite supergroup minerals had formed during atmospheric weathering (Gras et al., 2017; Oskierski et al., 2016; Turvey, 2015; Turvey et al., 2017). These minerals precipitated rapidly after exposure to the atmosphere through weathering of

brucite under CO₂ - limited conditions (McCutcheon et al., 2016; Mumpton and Thompson, 1966; Turvey et al., 2017).

In cell EC-1, carbonate coatings may also have contributed to surface passivation (Figures 3.2 c, d and 3.8 a,b) (Assima et al., 2012a; Zarandi et al., 2017b), whereas in cell EC-2, the carbonates cemented the tailing grains causing a decrease in porosity and permeability (Acero et al., 2007) (Figures 3.2 h and 3.8 e). Therefore, precipitation of carbonates within the cells may decrease atmospheric CO₂ consumption. In order to characterize the carbonate matrix interface, EPMA analysis was used on waste rock samples from EC-1. In order to identify the minerals at the carbonate-matrix interface, chemical analyses and theoretical mineral compositions have been plotted on ternary diagrams (Figure 3.10). Most often, the carbonate-matrix interface is sharp and the chemical composition changed from serpentine to carbonates or brucite (Figure 3.10 c) (Appendix 6). However, on several sample the chemical compositions of minerals at the carbonate-matrix interface range from the pole of serpentine to a magnesium pole depleted in silica which corresponds either to brucite or carbonates (Figure 3.10 a,b). Because the EPMA beam size (10 µm) is in some places larger than the target minerals, superposition of serpentine or epoxy and carbonates may have altered the signal to the measured composition. Nevertheless, the range of composition from the pole of serpentine to the magnesian pole is consistent with the incongruent dissolution of serpentine in high pH water, in which Si will be preferentially released over Mg (Pokrovsky and Schott, 2000; Ruiz-Agudo et al., 2012). The EPMA analyses did not allow to precisely identifying the carbonate minerals in the mining residues. In addition, the BSE images revealed that carbonates minerals at the surface were fragile (Figure 3.10 a) and filled the fractures at the expense of brucite (Figures 3.9 b and c). Frost cycles and dehydration of the carbonate minerals increased the fracturing of waste rock blocks and thus the carbonate coating may have been peeled off (Beinlich and Austrheim, 2012; Ulven et al., 2017; Zarandi et al., 2017b, 2016). Carbonate precipitation therefore contributes to (1) exposure of fresh serpentine to weathering, which maintains atmospheric CO₂ sequestration, and (2) increased surface passivation, which may decrease atmospheric CO₂ consumption. Carbonate precipitation dynamics in the DNP residues, which changed leachate water geochemistry, thus decreased porosity and permeability, promoted fracturation of the mining residues and caused surface passivation, creating a feed-back loop limiting the carbon sequestration potential.

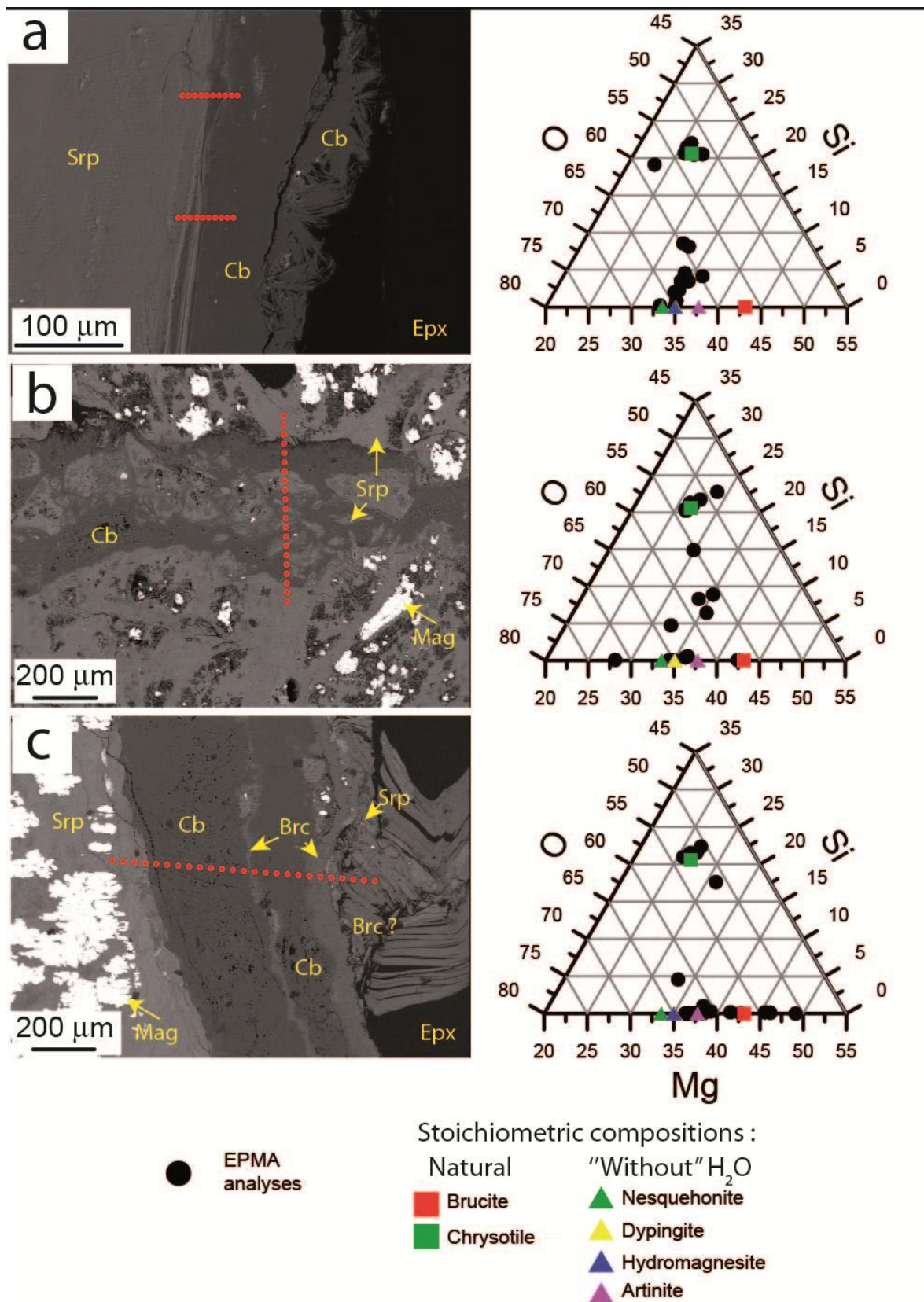


Figure 3.10 : Back-scattered electron micrographs of polished thin sections from cell EC-1 and EPMA chemical compositions reported on ternary diagrams(Cb : Carbonates, Srp : Serpentine, Brc : Brucite, Epx : Epoxy).

3.5.3 Quantification of atmospheric CO₂ sequestration

Carbon sampling of cell EC-1 was limited to surface samples, and therefore it is not possible to accurately quantify the carbon sequestered. Extensive sampling at the center and at the edges of cell EC-2 tracks the evolution of carbon sequestration over time and allow to estimate the quantity of captured CO₂.

At the center of cell EC-2, the inorganic carbon content increased slowly from year to year (Gras et al., 2017) but changed seasonally. Most notably, the carbon content was higher in summer than in autumn or spring (Figure 3.9). Dissolution of less stable neo-formed carbonate minerals during rain events (Ulven et al., 2017) or changes in water geochemistry (Figures 3.5 and 3.6) may have led to these seasonal variations of the carbon content. However, the cores were randomly sampled at the center of the cell, irrespective of surface mineralization, and carbon mineralization at the surface of the cell was not continuous or homogeneous as shown by an evaporitic crust and cones (Figures 3.2, and 3.11). In addition, the carbonate crusts were thin and fragile and might have been disturbed over time (Figure 3.2 h). The small seasonal variations might therefore be an artifact induced by the sampling process. Additional analyses are necessary to better understand the annual evolution of the carbon content in experimental cell EC-2.

The inorganic carbon content in cell EC-2 also varied laterally. At the center of the cell, for example, the carbon content was lower and the carbonation front shallower than at the edges of the cell (Figure 3.11). The water content, at the center of cell EC-2 was near 25 % at 4 cm depth since 2011, but below this depth the water saturation reaches 25 to 40 % (Figure 3.4; Supplementary information, Appendix 2). Since the mean porosity of the tailings in cell EC-2 was 44 %, the residues were therefore almost fully saturated below 4 cm depth. Towards the edges the residue thickness decreases and the impact of evaporation became gradually more important such that mean water content became lower. Previous studies have shown that high and low water saturations tend to reduce the carbon mineralization reaction rates (Assima et al., 2013b, 2012a; Awoh et al., 2014; Harrison et al., 2015). In cell EC-2, the watering frequency corresponds to actual rainfall events and thus was the same at the center and the edges of the cell. Carbon mineralization was thus more efficient near the edges of the cell because of the lower water saturation compared to the center of the cell. Similarly, under the wood plank (Figure 3.2 g), the residues are partially protected from precipitation and the water content was lower, thus carbon mineralization was likely more efficient yielding a higher carbon content (Figures 3.2 e and 3.11). In contrast, the capture of carbon near the center of cell EC-2 was inhibited by the higher water content in the mining residues.

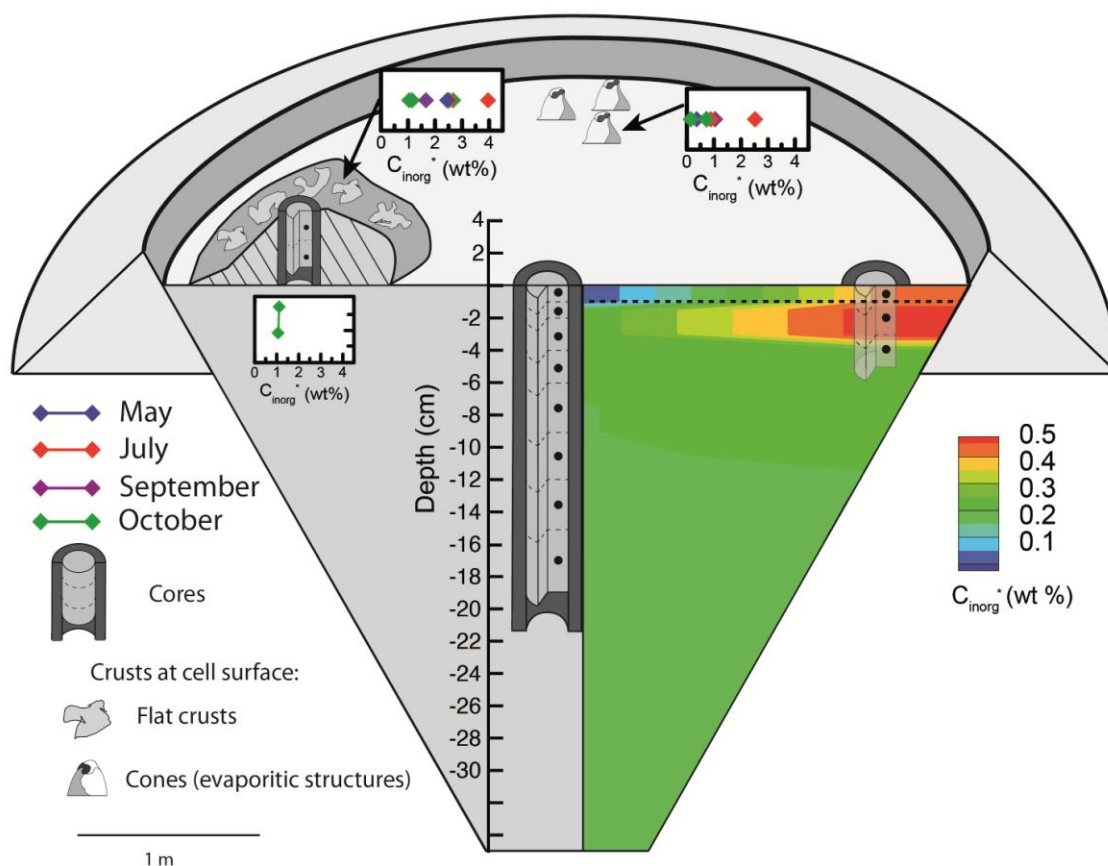


Figure 3.11 : Cross-section of cell EC-2 in May 2015 and contoured inorganic carbon content.

The quantity of CO₂ sequestered within the experimental cell EC-2 was estimated using the measured inorganic carbon content. The carbon of the core samples was weighted by the mass of a layer using the thickness of the core sample. For the three upper layers, two-thirds of the volume was ascribed to the central core, and one-third to the core from the edge of the cell (Figure 11). With this approach, in May 2015 an estimated 13 kg of atmospheric CO₂ was sequestered by the mining residues in cell EC-2, which corresponds to a mean rate of 1.4 (+/-0.3) kgCO₂/ton/year. This rate is about twice as high as the calculated rate by Bea et al., (2012) using numerical simulations for tailing pounds near Mount Keith (Australia). The DNP residues, however, are characterized by a higher brucite content (10.2 vol%) (Assima et al., 2012) compared to the tailings of the Mount Keith mine (2.5 vol%). Brucite is a key mineral which reacts quickly during carbon mineralization and controls its extent (Assima et al., 2013; Pronost et al., 2012; Harrison 2013, 2015, 2016, 2017; Kandji et al., 2015). It is therefore likely the higher brucite content in the DNP residues may have induced the higher sequestration rate. The DNP mine will generate, each year, approximately 15 Mt of tailings and release about 127,700 tonnes of CO₂ (Staples et al., 2013; Kandji et al., 2017b).

Using the sequestration rate of the experimental cell EC-2, the tailing residues will sequester about 21 kt of atmospheric CO₂ each year, which represents around one quarter of the CO₂ emitted. This rate of sequestration is lower than the rate calculated from laboratory kinetic tests (8.5 kgCO₂/ton) (Kandji et al., 2017). The contrast between laboratory and natural conditions may be explained by differences in precipitation/watering and climatic conditions (Temperature, RH). Additionally, the experimental cell EC-2 was frequently flooded after intense rain events and during the summers drought cracks were observed. These extreme water contents limited the carbonation of the residues and may explain the difference between the laboratory and experimental cell tests. In cell EC-1, the hydrogeological properties, which control the fluid flow and influence the mineral carbonation, are different than in EC-2. In addition, the hydrogeological properties are very heterogeneous (Aubertin et al., 1996). Therefore, the results from EC-2 cannot be easily extrapolated, and the estimated amounts of CO₂ capture might be quite different from the real amounts sequestered (Awoh et al., 2014; Lechat et al., 2016).

3.6 CONCLUSION

Two experimental cells were used to study impacts of atmospheric weathering on passive carbon mineralization in mining residues from the Dumont Nickel Project. The mining residues filling the experimental cells had a similar mineralogy and were submitted to the same weather conditions (temperature, RH, precipitation). However, the hydrogeological properties, which influence the supply of CO₂ and the water content of the cells, were different. Despite these hydrogeological differences, the same processes control the evolution of leachate water geochemistry. High magnesium concentrations and a moderate to alkaline pH characterize the leachate water from both cells, which is consistent with weathering of ultramafic rocks in a system open to CO₂. Seasonal variations of leachate water geochemistry are caused by (1) seasonal and longer-term changes in rainfall and weather conditions, and (2) a displacement of the equilibrium between the carbon mineralization reactions. Between May and July each year, leachate water flows in a CO₂ - depleted environment where supply of atmospheric CO₂ to water is limited (Gras et al., 2017). During this period, evaporation is at its maximum, therefore precipitation of carbonate minerals increases causing a decrease in magnesium concentration and alkalinity. Seasonal variations in leachate water geochemistry also impact the saturation indices of carbonate minerals. Between May and July hydromagnesite and artinite become under-saturated which limits carbon sequestration. Furthermore, carbonate precipitation, self-limits carbon sequestration through a negative feed-back loop.

Over the years, magnesium concentrations and alkalinity decrease which is related to a decrease of CO₂ consumption (Gras et al., 2017). In experimental cells EC-1 and EC-2, carbonate precipitation is mainly driven by evaporation. Dehydration of nesquehonite to hydromagnesite is promoted by the larger grain size in EC-1 and dypingite is more common in EC-2. Since the hydrogeological properties of EC-2 are similar to a silty-clay porous medium, a high liquid/solid ratio is maintained and residues are nearly saturated at shallow depths which limits carbonate precipitation. Approximately 13 kg (+/- 1) of atmospheric CO₂ have been sequestered in cell EC-2 between 2011 and 2015, which corresponds to a mean rate of 1.4 (+/-0.3) kgCO₂/ton/year. However, the carbon sequestration capacity is inhibited by the high water content.

This study underlines the critical impact of hydrogeological properties and leachate water geochemistry on atmospheric CO₂ sequestration capacity of ultramafic mine wastes. Changes in these properties during passive carbon mineralization must be addressed in order to optimise atmospheric CO₂ sequestration in large-scale mining waste deposits.

CHAPITRE 4:
Modélisation numérique des processus de minéralisation du
carbone à l'échelle d'une cellule expérimentale.

Entre juillet 2011 et novembre 2016, les processus clés de la minéralisation du carbone ont été étudiés à l'aide de deux cellules expérimentales EC-1 et EC-2, contenant respectivement les stériles minier et les résidus d'usinage du projet Dumont Nickel (PDN). La capacité de séquestration en CO₂ atmosphérique des résidus d'usinage a été estimée à 2,1 kg/m³ (+/- 0,2) par an (Chapitre 2). RNC Minerals envisage d'exploiter le gisement de Dumont pendant 33 ans (Staples et al., 2013). Dans le but de concevoir des parcs et piles à résidus adaptés pour maximiser la séquestration en CO₂, une projection à long terme est nécessaire. L'utilisation d'un modèle numérique couplé aux données récoltées dans cette étude permettrait de comprendre et prévoir l'évolution à long terme (>100 ans) de la minéralisation des résidus (Bea et al., 2012; Lechat et al., 2016).

Plusieurs études ont utilisé des modèles de transport réactif pour étudier la formation des eaux alcalines riche en calcium et OH⁻ au cours de l'altération naturelle de massifs ultramafiques (Bruni et al., 2002; Cipolli et al., 2004; Paukert et al., 2012). Ces études ont notamment mis en évidence le rôle critique de l'apport en CO₂ sur l'évolution géochimique des lixiviats. La réaction de minéralisation naturelle a également été modélisée en 1D à l'échelle d'essais en laboratoire (Harrison et al., 2015), de cellules expérimentales de résidus ultramafique (Lechat et al., 2016) et de résidus d'usinage (Bea et al., 2012).

Les résidus de la cellule EC-1 possèdent une granulométrie très hétérogène variant des blocs pluricentimétriques aux silts. Aucune informations sur l'évolution en profondeur des propriétés hydrogéologiques et de la teneur en eau ne sont disponibles dans la cellule EC-1. Les données récoltées dans la cellule EC-1 ne permettent donc pas à l'heure actuelle d'envisager de calibrer un modèle numérique. À l'inverse, les propriétés hydrogéologiques des résidus d'usinage, contenues dans la cellule EC-2, peuvent être considérées comme homogènes. L'évolution de la teneur en eau a été mesurée à 4 cm de profondeur depuis 2011 et à 14 et 32 cm depuis 2015. Enfin, depuis juillet 2011 des données météorologiques ont été récoltées sur le site d'étude. Pour réaliser les simulations, un modèle conceptuel simplifié en 1D de la réaction de minéralisation a été construit en utilisant les données récoltées lors de cette étude et en utilisant des paramètres de la littérature (Bea et al., 2012; Gras et al., 2017; Lechat, 2016; Oskierski et al., 2013b, 2016; Wilson et al., 2014) (Figure 4.1).

Le modèle MIN3P développé par Mayer (1999 ; Mayer et al., 2002) permet de simuler le transport réactif multicomposant dans un milieu à saturation variable avec transport diffusif et advectif de la phase gazeuse (Steefel et al., 2015). Ce modèle numérique permet de simuler les principaux processus mis en jeux au cours de la réaction de minéralisation du carbone dans la

cellule EC-2. L'écoulement dans un milieu insaturé est représenté en utilisant la loi de Darcy selon l'équation suivante :

$$S_a S_s \frac{dh}{dt} + \theta \frac{dS_a}{dt} - \nabla \cdot [k_{ra} K \nabla h] - Q_a \quad (a)$$

où S_a et S_s (m^{-1}) sont respectivement la saturation de la phase et le coefficient d'emménagement spécifique, h (m^{-1}) la charge hydraulique, θ la porosité, k_{ra} la perméabilité relative à l'eau, K (ms^{-1}) la conductivité hydraulique saturé du milieu, Q_a un terme source et enfin t (s) le temps.

L'équation du transport, permet de simuler le transport de plusieurs espèces dissoutes par advection et dispersion dans la phase aqueuse mais aussi la diffusion moléculaire dans la phase gazeuse. La dissolution et précipitations des minéraux et les échanges entre les phases sont également pris en compte dans l'équation suivante:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [S_a \theta \cdot T_j^a] + \frac{d}{dt} [S_g \theta \cdot T_j^g] - \nabla \cdot [q_a T_j^a] \\ - \nabla \cdot [S_a \theta \cdot D_a \nabla T_j^a] - \nabla \cdot [S_g \theta \cdot D_g \nabla T_j^g] \end{aligned} \quad (b)$$

$-Q_{ja,a} - Q_{ja,s} - Q_{ja,ext} - Q_j$ où S_g ($m^3 m^{-3}$) est la saturation de la phase gazeuse, T_j^a ($mol/L_{(H_2O)}$) et T_j^g ($mol/L_{(gaz)}$) sont respectivement les concentrations totale du composant j dans la phase aqueuse et gazeuse, q_a (ms^{-1}) est le flux de Darcy, D_a ($m^2 s^{-1}$) et D_g ($m^2 s^{-1}$) sont respectivement pour le composant j , le coefficient de dispersion spécifique dans la phase aqueuse et le coefficient de diffusion spécifique dans la phase gazeuse. Les termes sources $Q_j^{a,a}$ et $Q_j^{a,s}$ ($mol dm^{-3}$) représentent respectivement les contributions de T_j^a dues aux réactions intra-aqueuse et dues aux précipitations et dissolutions. Finalement, $Q_j^{a,ext}$ et $Q_j^{g,ext}$ représentent les sources externe pour les phases aqueuse et gazeuses (respectivement).

MIN3P a précédemment été utilisé pour étudier la formation de drainage minier acide et neutre (Demers et al., 2013; Molson et al., 2008, 2005) mais également pour modéliser la réaction de minéralisation naturelle dans des résidus miniers (Bea et al., 2012; Harrison et al., 2015; Lechat, 2016). Bea et al. (2012) ont modélisé en 1D, sur une période de 30 ans, la réaction de minéralisation naturelle dans les résidus de la mine de Mount Keith en Australie. Ces travaux ont notamment permis de souligner le rôle essentiel de l'évaporation dans la minéralisation et d'améliorer le code MIN3P afin de mieux représenter ces processus. Les modélisations effectuées par Lechat et al.

(2016) ont permis de souligner l'importance des phénomènes d'advection des gaz dans des cellules expérimentales de résidus ultramafiques (stérile minier) de la mine de Black Lake, Thetford Mines. Enfin, les travaux d'Harrison et al. (2015) ont souligné l'impossibilité de représenter les phénomènes de passivation en utilisant le code MIN3P.

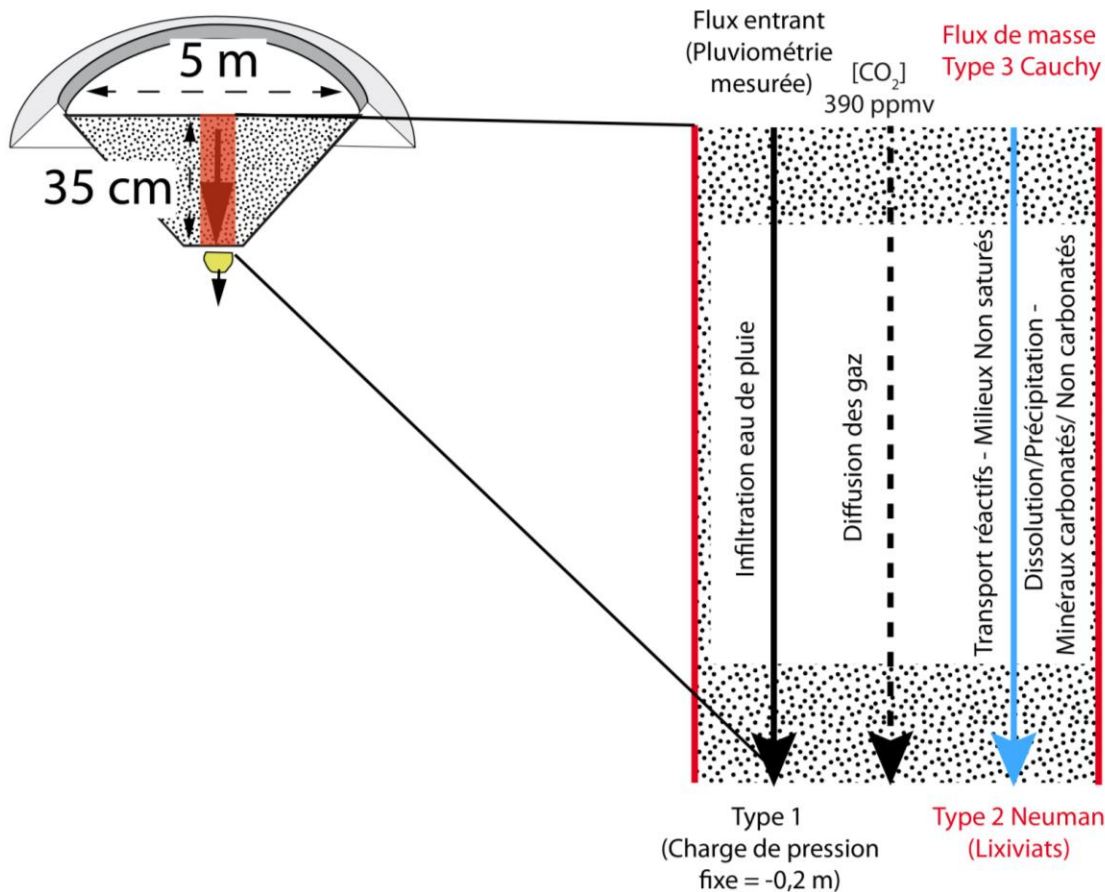


Figure 4.1 : Modèle conceptuel en 1D de la minéralisation du carbone naturelle dans la cellule EC-2 et conditions aux limites utilisées avec le modèle MIN3P.

Le centre de la parcelle expérimentale EC-2 a été simulé par une colonne en 1D de 35 cm discrétisée en 70 volumes de contrôle. L'écoulement des fluides dans la parcelle se faisant principalement verticalement, cette hypothèse est valable dans un premier temps. Toutefois, la teneur en carbone inorganique varie latéralement dans la cellule EC-2 (Chapitre 2). Il sera donc nécessaire, une fois le modèle 1D calibré, de réaliser une modélisation en 2D. Les différentes

données récoltées comme la pluviométrie, la géochimie des lixiviats, et la teneur en eau dans la cellule seront utilisées pour calibrer le modèle. La Figure 4.1 présente les différents paramètres pris en comptes et les conditions aux limites du modèle.

À la surface, en utilisant les données de pluviométrie, une condition aux limites de Type 2 (flux) a été imposée (Figure 4.1). Au fond, une charge de pression négative (-0,2 m) (Type 1) a été fixée pour permettre l'écoulement vers le bas. Concernant le transport de masse dans l'eau, une condition de Type 3 (flux de masse) permettant d'utiliser la chimie de l'eau de pluie a été utilisée en surface (Tableau 4.1).

Éléments chimiques	Concentration en mol/L et pH
Mg^{2+}	$1,7 \times 10^{-5}$
Fe^{2+}	1×10^{-10}
Fe^{3+}	1×10^{-10}
H_4SiO_4	$1,7 \times 10^{-5}$
pH	5,5

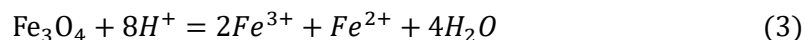
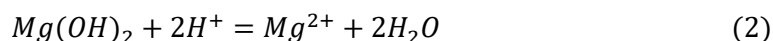
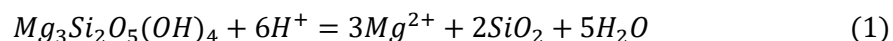
Tableau 4.1 : Composition de l'eau de pluie imposée au modèle numérique MIN3P.

À la base du modèle, une condition de Type 2 (gradient de concentration nulle) va permettre aux composants de sortir de la colonne et de calibrer le modèle en utilisant la géochimie des lixiviats. Dans les simulations, le transport de la phase gazeuse se fait par diffusion. Dans la phase aqueuse, le transport réactif multicomposant est advectif et dispersif. Le transport réactif inclus 8 espèces principales : $O_{2(g)}$, $CO_{2(g)}$, H^+ , TIC, Mg^{2+} , Si^{4+} , Fe(II), et Fe(III). Les espèces secondaires considérées sont CO_3^{2-} , HCO_3^- , $CO_{2(aq)}$, OH^- , $H_3SiO_4^-$, $H_2SiO_4^{2-}$, $MgOH^+$, $MgCO_{3(aq)}$, $MgHCO_3^+$, $H_3SiO_4^-$, $H_2SiO_4^{2-}$, $Fe(OH)^+$, $Fe(OH)_3^-$, $FeCO_3^+$, $FeHCO_3^+$, $FeCO_{3(aq)}$, $Fe(OH)_{2(aq)}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_{3(aq)}$, $Fe(OH)_4^-$. La température moyenne entre mai et octobre enregistrée sur le site (10 °C) a été utilisée au cours des simulations. Le milieu poreux non saturé est considéré comme isotrope et homogène. La porosité et la conductivité hydraulique mesurées, présentées au chapitre 3, ont été utilisées dans les simulations. Toutefois, les différents paramètres régissant l'écoulement ont été modifiés au cours de la calibration afin de mieux reproduire l'évolution de la teneur en eau observée. Les paramètres régissant l'écoulement et le transport sont présentés au Tableau 4.2.

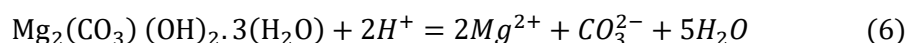
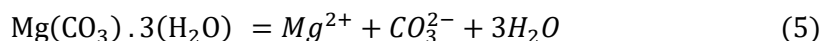
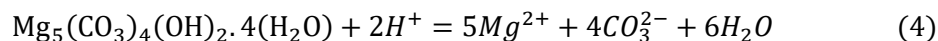
<i>Paramètres</i>	<i>Valeurs</i>
Porosité	0,4
Conductivité hydraulique (K)	$1 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$
Paramètres de Van Genuchten	
α	3,3
n	4,5
S_{res}	0,1
Coefficient de diffusion du dans le gaz	$2.07 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Coefficient de diffusion du dans l'eau	$2.38 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Dispersivité longitudinale	0,01 m

Tableau 4.2 : Principaux paramètres de l'écoulement et du transport utilisés au cours des modélisations pour la cellule EC-2 (Base de donnée MIN3P).

Dans un premier temps, par souci de simplification, seulement les minéraux principaux des résidus ont été utilisés pour tester le modèle conceptuel. Les simulations prennent en compte la dissolution et la précipitation de la serpentine (1), de la brucite (2) et de la magnetite (3) pour les phases non carbonatées.



L'hydromagnésite (4), la nesquehonite (5) et l'artinite (6) représentent les phases carbonatées.



Les données thermodynamiques actuellement disponibles ne permettent pas de prendre en compte la dissolution/précipitation des autres carbonates observés comme la dypingite

[Mg₅(CO₃)₄(OH)₂.5(H₂O)] et les minéraux du supergroupe des hydrotalcites dont la brugnatellite [Mg₆Fe³⁺(CO₃)(OH)₁₃.4(H₂O)], la pyroaurite 3R et la pyroaurite 2H [Mg₆Fe₂³⁺(CO₃)(OH)₁₆.4(H₂O)].

La fraction volumique des minéraux a été calculée à partir de la proportion massique des minéraux déterminée dans des études préalables (Assima et al., 2013a; Kandji et al., 2017c). La surface spécifique géométrique du chrysotile et de la brucite, dans la cellule EC-2, a été estimée à partir des données de granulométrie (Kandji, 2017) et de la formule empirique suivante tirée de Mayer et al., (1999) :

$$S_i = 3.10^{-3} \cdot \frac{\varphi_i}{r_i} [m^2 L^{-1} \text{bulk}] \quad (c)$$

où S_i est la surface spécifique, φ_i est la fraction volumique du minéral et r_i le diamètre moyen des grains dans la cellule EC-2. La surface spécifique estimée a ensuite été divisée par un facteur de correction de 4 pour tenir compte de l'approximation géométrique du calcul (Mayer, 1999 ; Bea et al., 2012). En utilisant les surfaces spécifiques calculées, le taux de réaction du chrysotile et de la brucite évolue en fonction de la quantité restante de minéraux (Mayer, 1999) (Tableau 4.3). Les autres réactions de dissolution/précipitation ont été modélisées en utilisant les constantes d'équilibre provenant de la base de donnée utilisée par Bea et al. (2012) (Annexe 7). Les différents paramètres du modèle sont résumés au Tableau 4.3.

	Log ₁₀ K (25°C)	Taux de réaction (mol/m ³ bulk/s)	Surface spécifique (m ² /L bulk)	Poids (%)	Volume (%)
Minéraux non carbonatés					
Chrysotile + 6H ⁺ ↔ 2H ⁴ SiO ₄ + 3Mg ²⁺ + H ₂ O	-10.37		24,2	80	47
Brucite + 2H ⁺ ↔ Mg ²⁺ + H ₂ O	-17.6		3,63	11	8
Magnétite + 8H ⁺ ↔ 2Fe ³⁺ + Fe ²⁺ + 4H ₂ O	-3.73	1 x 10 ⁻¹¹		5	3,6
Minéraux carbonatés					
HydroMg + 2H ⁺ ↔ 5Mg ²⁺ + 4CO ₃ ²⁻ + 6H ₂ O	8.76	1 x 10 ⁻¹¹		0	0
Nesquehonite ↔ Mg ²⁺ + CO ₃ ²⁻ + 3H ₂ O	1 x 10 ⁻⁹	1 x 10 ⁻⁹		0	0
Gaz					
	Log ₁₀ K (25°C)	Pressions partielles (atm)			
O ₂ (g) ↔ O ₂ (aq)	2,9	0,21			
CO ₂ (g) ↔ CO ₂ (aq)	18,16	3,9x10 ⁻⁴			

Tableau 4.3 : Constantes d'équilibre, taux de réaction et surfaces spécifiques utilisées pour les modélisations (Bases de données MINTEQ2 et MIN3P). Les volumes de minéraux présentés représentent les proportions à l'état initial.

4.1 Calibration

Premièrement, en utilisant les données de pluviométrie et de teneur en eau récoltées entre 2011 et 2016, le modèle d'écoulement a été calibré (Figure 4.2). Durant l'hiver, l'eau contenue dans la parcelle expérimentale est partiellement gelée. De plus, la couverture neigeuse limite la diffusion du CO₂ gazeux dans la parcelle (Lechat et al., 2016). L'hiver, la réaction de minéralisation est donc fortement ralentie. Pour cette raison, les mois d'hiver (décembre-mars) ne sont pas pris en compte dans les simulations et, entre 2011 et 2016, 932 jours ont été simulés. Les paramètres de Van Genuchten, la conductivité hydraulique et la porosité ont été modifiés pour que les teneurs en eau simulées correspondent aux données récoltées. L'erreur type (RMS) entre les teneurs en eau observées et simulées varie entre 0,03 et 0,15, jusqu'à 14 cm de profondeur, pour des teneurs en eau comprises entre 0,2 et 0,4. La variabilité de la teneur en eau est parfois sous-estimée en surface alors qu'au centre de la parcelle une très bonne calibration a été obtenue (Figure 4.2). Au fond de la

parcelle, l'erreur type atteint 0,25 pour des teneurs en eau variant de 0,33 à 0,4. La teneur en eau est parfois surestimée (Figure 4.2). La compaction des résidus peut entraîner une diminution de la conductivité hydraulique en profondeur et une conductivité hydraulique plus faible ($K = 1 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$) permet d'obtenir une meilleure calibration du fond de la parcelle. Toutefois, le modèle actuel est considéré comme homogène et isotrope. La variabilité en profondeur de la conductivité hydraulique n'est pas prise en compte ici et pourrait permettre d'obtenir une meilleure calibration.

Une fois les différents paramètres régissant l'écoulement fixé, la géochimie des lixiviats, les mesures de teneur en carbone et de concentration en CO_2 ont été utilisés pour essayer de calibrer le modèle de transport réactif sur 4 ans. Les taux de réactions et la surface spécifique n'étant pas clairement établis, ils ont été modifiés afin de représenter au mieux les données observées. Toutefois, actuellement aucune des combinaisons testées n'a permis de calibrer le modèle.

4.2 Discussion

Les Figures 4.3 a, b et c présentent respectivement, le pH, l'alcalinité et la concentration en magnésium simulés dans le dernier volume de contrôle, au bas de la cellule. Le pH simulé d'une valeur de 11 est supérieur au pH mesuré variant de 8 à 9,5 (Figure 4.3 a). De plus, aucune variation saisonnière n'est observée dans les valeurs de pH simulées. La température fixée à 10 °C ne varie pas en fonction des saisons. De plus, le modèle ne prend pas en compte les variations d'humidité relative, la vitesse du vent et la couverture nuageuse qui ont une forte influence sur l'évaporation. Ces simplifications du modèle conceptuel peuvent en partie expliquer l'absence de variation saisonnière dans les résultats simulés.

L'alcalinité simulée variant autour de 200 mg/L de CaCO_3 est quasiment identique à celle mesurée sur le terrain. Enfin, la concentration en magnésium simulée, proche de 0 mol/L, est largement inférieure à celle mesurée (Figure 4.3 c). Cette absence de magnésium à la sortie du modèle et le bilan de masse équilibré (Annexe 8) indiquent que tout le magnésium produit lors de la dissolution est consommé lors de la précipitation des carbonates. Il semble donc que pas assez de magnésium est dissout par rapport à la réaction naturelle et le modèle ne permet pas de reproduire les résultats de terrain.

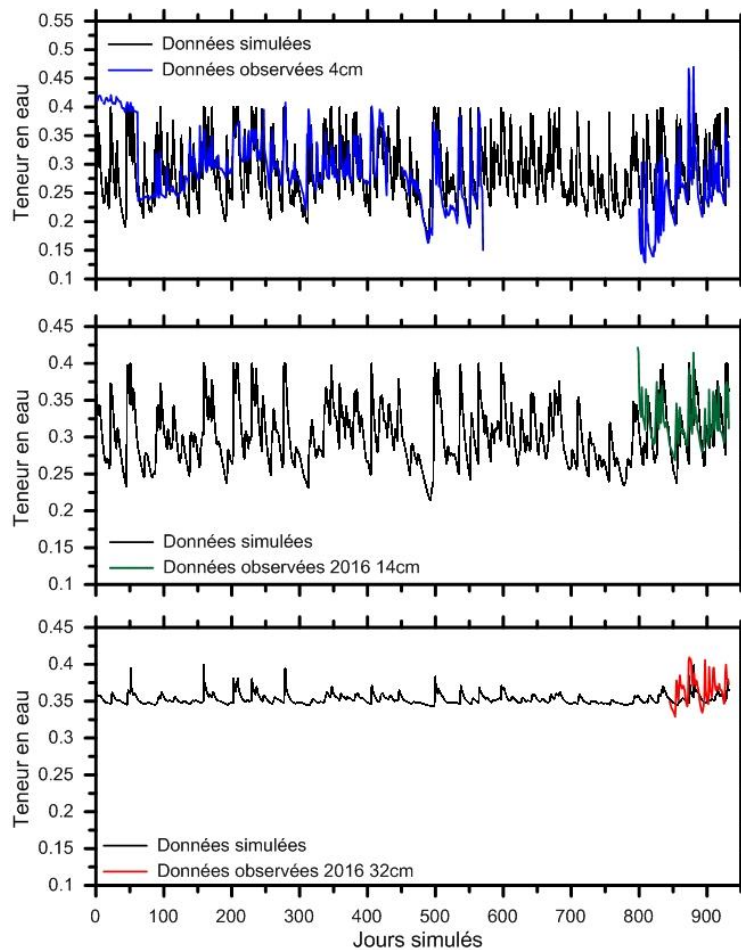


Figure 4.2 : Calibration du modèle en utilisant la teneur en eau mesurée et simulée : a) 4 cm, b) 14 cm, et c) 32 cm de profondeur

Au cours des simulations, la fraction volumique des minéraux évolue, traduisant la dissolution et la précipitation des différents minéraux. La dissolution et la précipitation des minéraux peuvent également faire évoluer la porosité des résidus et modifier les propriétés hydrodynamiques du milieu. Par exemple, une diminution de la porosité, provoquée par la précipitation de carbonates, pourrait induire une diminution de l'apport en CO_2 (Acero et al., 2007). Les Figures 4.4 a, b et c présentent respectivement l'évolution de la fraction volumique de la brucite, de l'hydromagnesite et de la porosité. Afin de comparer les valeurs simulées et données mesurées sur le terrain, les résultats simulés ont été extraits du modèle à 4 dates correspondant au mois de juillet de chaque année (Figure 4.4). La fraction volumique de brucite diminue en surface (~ 5 cm) d'année en année passant de 0,08 à 0,05. Cette diminution est en accord avec l'absence de brucite observée dans les premiers centimètres de la cellule EC-2 (Chapitres 2 et 3).

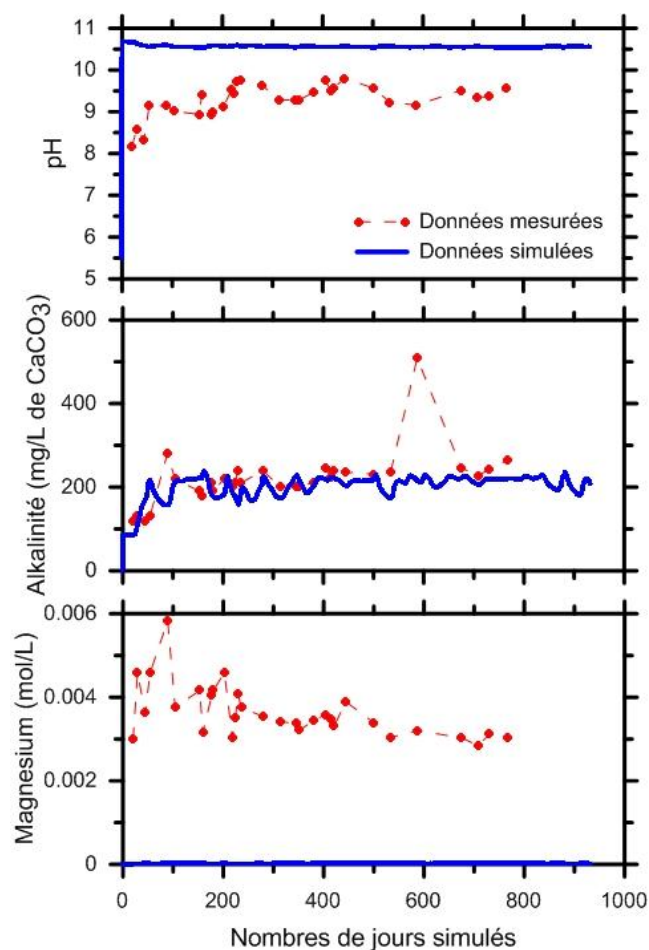


Figure 4.3 : Comparaison entre l'évolution des paramètres chimiques mesurés et simulés :a) le pH, b) l'alcalinité et c) la concentration en magnésium.

Le modèle suggère également une dissolution du chrysotile dans toute la parcelle bien qu'en surface l'altération soit plus importante. Toutefois, en accord avec la réaction naturelle, la diminution de la fraction volumique du chrysotile reste minime par rapport à celle de la brucite. Parallèlement à la diminution de la proportion de brucite, la fraction volumique d'hydromagnésite augmente chaque année et atteint 0,013 à environ 3 cm de profondeur au bout de 4 ans. L'hydromagnésite étant une phase qui séquestre du carbone, cette augmentation est en accord avec l'augmentation annuelle de la teneur en carbone observée dans la cellule EC-2 (Figure 2.4). Toutefois, sur le terrain, l'hydromagnésite n'a jamais été observée en profondeur. Les seuls minéraux carbonatés observés en profondeur, dans la parcelle expérimentale, sont ceux du super groupe des hydrotalcites. Bien que la dynamique soit identique à celle observée, le modèle n'étant pas calibré, aucune comparaison quantitative n'a pu être établie. Contrairement aux observations de terrain, la fraction volumique des minéraux carbonatés n'augmente pas au-delà de 5 cm (Figure 4.4 b).

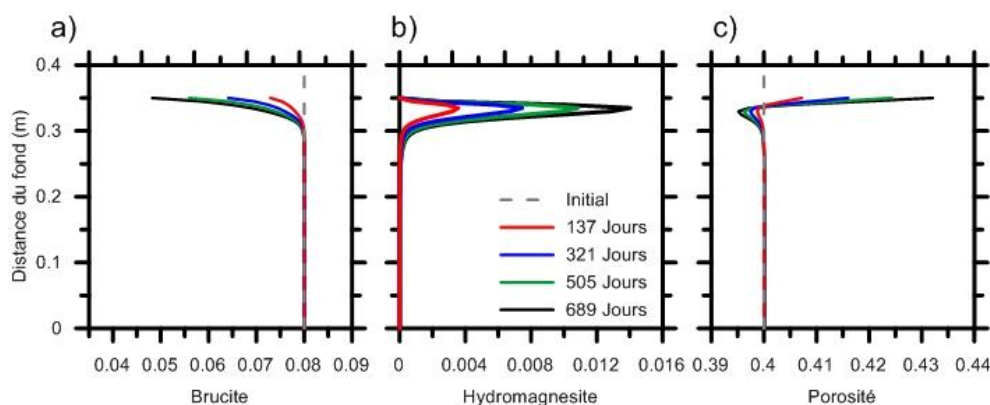


Figure 4.4 : Évolution de la fraction volumique de a) la brucite, b) l’hydromagnesite et de c) la porosité au cours des simulations.

En profondeur ce sont les minéraux du super groupe des hydrotalcites qui ont été observés (Chapitres 2 et 3). En raison de l’absence de données thermodynamiques, ces minéraux ne sont pas pris en compte dans les simulations. Cette simplification du modèle peut expliquer l’absence de minéraux carbonatés, au-delà de 5 cm de profondeur, dans les résultats simulés. La fraction volumique de nesquehonite, pourtant observée dans les conditions naturelles, reste nulle dans les simulations. La précipitation de la nesquehonite est fortement influencée par les conditions d’évaporation. Or, les phénomènes d’évaporation de surface ont été négligés dans les simulations. Cette simplification peut expliquer l’absence de précipitation de nesquehonite au cours des simulations. La porosité évolue avec la dissolution de la brucite et la précipitation d’hydromagnésite. Ainsi, la porosité augmente en surface jusqu’à 0.43 où la brucite est dissoute et diminue légèrement lorsque l’hydromagnésite précipite (Figure 4.4 c). Cette diminution de la porosité pourrait induire, à long terme, une diminution de l’apport en CO_2 et limiter la capacité de séquestration. Toutefois à l’échelle des simulations effectuées (4 ans) aucune diminution de l’apport en CO_2 n’a été observée (Figure 4.5).

Dans la cellule expérimentale EC-2 les concentrations en CO_2 dans l’air interstitiel varient en moyenne de 2×10^{-4} atm à 1×10^{-4} atm respectivement à 5 et 25 cm de profondeur (Figure 4.5 a). Les concentrations en CO_2 simulées à ces profondeurs sont inférieures à 3×10^{-6} atm à 5 cm et proche de 0 atm à 25 cm (Figure 4.5 b). Les concentrations en CO_2 simulées sont donc environ 100 fois moins importantes que les concentrations observées (Figure 4.5 a, b).

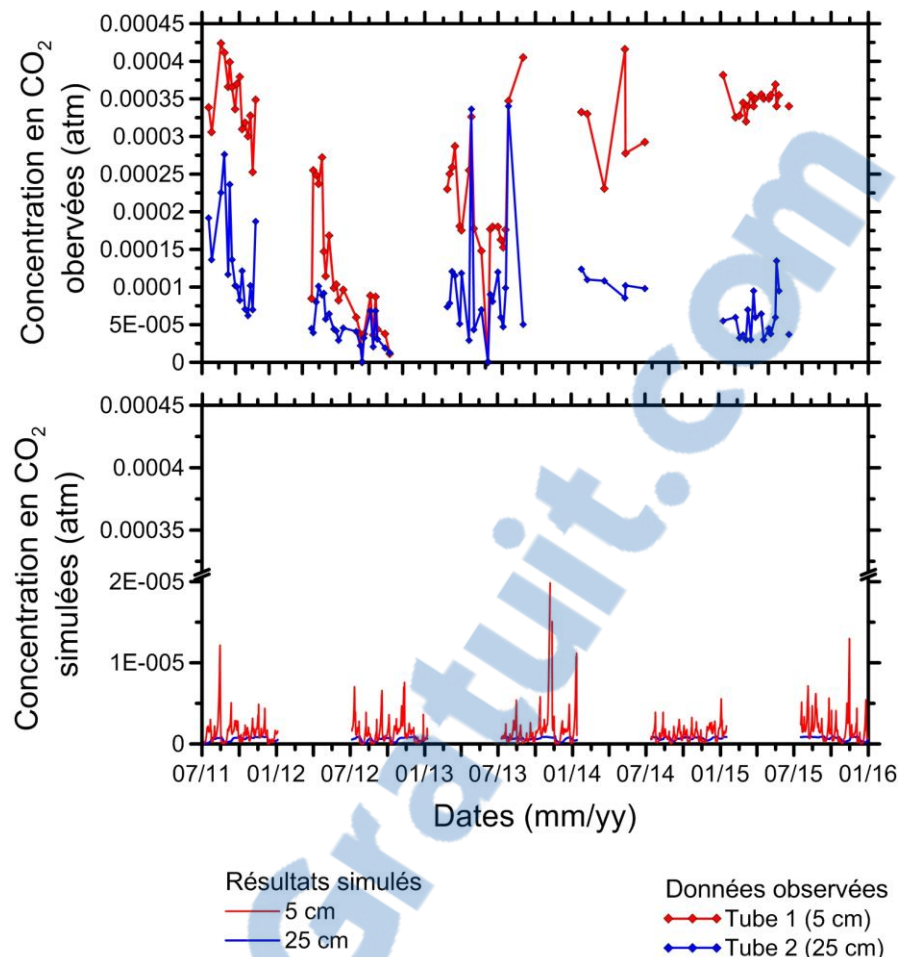


Figure 4.5 : a) concentrations en CO₂ dans l'air mesurées dans la parcelle expérimentale de résidus d'usinage; b) concentrations en CO₂ dans l'air simulées.

Des observations similaires ont été décrites par Lechat (2016). La concentration en CO₂ dans l'air simulée était 10 fois moins importante que la concentration mesurée dans l'air interstitiel des parcelles expérimentales de la mine Black Lake. L'apport de CO₂ gazeux par advection et l'impact du vent n'ont pas été considérés dans les modélisations de Lechat et al. (2016). Les propriétés hydrogéologiques et la forme pyramidale des cellules expérimentales ont amené les auteurs à conclure que l'advection des gaz avait un impact important dans la réaction naturelle (Lechat, 2016). Dans la cellule EC-2 des propriétés hydrogéologiques, des résidus sont proches de ceux de l'argile contenant une faible proportion de silt (Chapitres 2 et 3 ; Kandji et al., 2017). Le processus d'advection peut donc être négligé. De plus, l'apport d'air par les vents est négligeable au vu de la forme convexe de la cellule EC-2 (Chapitre 2). La différence entre les résultats simulés et les données observées n'est donc pas expliquée par l'apport de CO₂(g) par advection. À l'heure actuelle, le modèle MIN3P permet uniquement de simuler une réaction à l'équilibre entre le CO₂ de la phase gazeuse et l'eau (Mayer, 1999). Or dans le Chapitre 2, il a été mis en évidence qu'à l'échelle des parcelles expérimentales, le CO₂ de la phase gazeuse n'est pas à l'équilibre avec l'eau interstitielle. La dissolution du CO₂ dans l'eau est considérée comme un facteur limitant de la

réaction de minéralisation. Un taux de dissolution du CO_2 plus faible pourrait induire une concentration en CO_2 gazeux plus importante en profondeur. Des modifications du modèle MIN3P sont donc envisagées afin de pouvoir contrôler la cinétique de réaction du CO_2 et avancer dans la calibration du modèle.

Actuellement, le modèle ne permet pas de reproduire la réaction de minéralisation naturelle observée dans la cellule EC-2 contenant les résidus d'usinage du PDN. Toutefois, certains processus comme la dissolution et la précipitation des minéraux sont cohérents avec les observations. Il serait donc intéressant de développer le modèle numérique et tester l'évolution à long terme de la capacité de séquestration des résidus. De plus, inclure plusieurs paramètres clés de la minéralisation du carbone telle que l'évaporation, la variabilité annuelle de la température ou encore la dissolution et précipitation des phases carbonatées comme les minéraux du supergroupe des hydrotalcites permettraient d'affiner la calibration et l'estimation de la capacité de séquestration. Des solutions innovantes permettant de maximiser la séquestration à long terme pourront alors être proposées.

CHAPITRE 5:

CONCLUSION GÉNÉRALE

Depuis 1960, les émissions anthropiques de dioxyde de carbone (CO_2) dans l'atmosphère ont provoqué une augmentation de la concentration en CO_2 , un gaz à effet de serre majeur. Cette augmentation perturbe le cycle naturel du carbone et un lien a été établi entre les changements climatiques et les émissions anthropiques de CO_2 . Aujourd'hui, plusieurs technologies de capture et séquestration du CO_2 sont proposées pour limiter l'accumulation de CO_2 dans l'atmosphère. Parmi les solutions envisagées la minéralisation du carbone présente deux principaux avantages: (1) le CO_2 est séquestré sous la forme de minéraux stables à l'échelle géologique, les carbonates et (2) aucune surveillance post séquestration n'est nécessaire. Deux principales voies de minéralisation sont distinguées : (1) la minéralisation "in-situ" qui a pour but d'accélérer la réaction de minéralisation du carbone naturelle dans les massifs de roches ultramafique et mafique et (2) la minéralisation "ex-situ" qui concerne tous les processus hors-sol utilisant des résidus industriels ou miniers. Toutefois, la lenteur de la réaction naturelle bloque l'industrialisation de cette voie de séquestration. Dans un premier temps l'effort de recherche s'est donc concentré sur l'accélération de la réaction de minéralisation du carbone. Des prétraitements thermiques, chimiques et physiques couplés à une réaction à haute température et haute pression ont été proposés pour améliorer la cinétique de réaction. Cependant, les surcoûts monétaire et énergétique induits par ces prétraitements empêchent toujours le développement de ces technologies.

Les résidus miniers ultramafiques, disponibles en grande quantité, sont une source inutilisée de magnésium. Au cours de l'altération atmosphérique de ces résidus, le magnésium lixivié dans l'eau réagit avec les ions carbonate (CO_3^{2-}) et bicarbonate (HCO_3^-) pour former des carbonates. À l'échelle d'une exploitation minière, cette voie de séquestration passive du CO_2 atmosphérique pourrait permettre de se rapprocher d'un bilan carbone neutre. La compagnie minière RNC Minerals projette d'exploiter un gisement de nickel dans la région d'Amos en Abitibi-Témiscamingue (Québec, Canada). L'exploitation du gisement, sur plus de 30 ans, aboutirait à la production d'environ 1,18 Gt de résidus d'usinage (tailings) et 0,51 Gt de résidus ultramafiques, ou stérile minier (waste-rock). Plusieurs études en laboratoire ont permis de caractériser la capacité de séquestration des résidus du Projet Dumont Nickel (PDN) dans une atmosphère à concentration variable en CO_2 . Ces travaux ont permis de comprendre l'influence de la minéralogie des résidus, la teneur en eau, la fréquence des précipitations, et la température. Toutefois, afin de caractériser la capacité de séquestration des résidus en condition naturelle, et proposer des solutions innovantes pour optimiser la séquestration, des essais de terrain à plus grande échelle sont nécessaires.

Cette thèse s'intègre dans un projet de caractérisation de l'impact de la minéralisation du carbone sur les résidus du PDN. Elle se propose d'étudier les processus de la minéralisation passive

et de quantifier la capacité de séquestration en CO₂ atmosphérique à l'échelle de deux parcelles expérimentales contenant les stériles miniers (EC-1) et les résidus d'usinage (EC-2) du PDN.

5.1 Principales contributions

Dans le chapitre 2, l'instrumentation des cellules expérimentales, pour suivre l'altération atmosphérique des résidus, a été détaillée. La cellule EC-1 est constituée des stériles minier de tailles hétérogènes, avec une profondeur de ~2 m. La cellule EC-2, dont la profondeur maximale est de ~35 cm, est remplie avec les résidus d'usinage. Les deux parcelles expérimentales contiennent des résidus dont la minéralogie est similaire, mais les propriétés hydrauliques des cellules sont différentes (granulométrie, surface spécifique, conductivité hydraulique). Le suivi à différentes profondeurs de la concentration en CO₂ dans les deux parcelles a mis en évidence une diminution de la concentration en CO₂. La concentration en CO₂ diminue de ~390 ppmv, à la surface, à 100 ppmv au fond des parcelles. Des échantillons de surface, dans les deux cellules expérimentales, et des carottes au centre de EC-2 ont été prélevés pendant les 4 ans de suivi. Les analyses des échantillons prélevés ont révélé une augmentation significative de la teneur en carbone. Les analyses DRX et les observations réalisées avec le microscope électronique à balayage ont permis d'identifier 7 carbonates néoformés au cours de l'altération des résidus : nesquehonite, dypingite, hydromagnesite, brugnatellite, pyroaurite 3R, et pyroaurite 2H. Malgré leurs différences, lors de l'altération atmosphérique des résidus, les deux cellules expérimentales séquestrent donc du CO₂ passivement. Toutefois, dans les cellules expérimentales le carbone séquestré peut provenir de trois sources: (1) l'atmosphère, (2) l'activité des microorganismes, et (3) la dissolution des carbonates. Pour décrire les processus de la réaction de minéralisation du carbone naturelle et identifier la source du CO₂ séquestré, la composition isotopique du gaz interstitiel ($\delta^{13}\text{C}$) et des carbonates précipités ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) ont été mesurées. La composition isotopique du CO₂ interstitiel a été déterminée, in-situ, en utilisant la spectroscopie par absorption laser en cavité résonante (*Wavelength-Scanned Cavity Ring Down Spectroscopy*). Ces analyses ont révélé que (1) la diminution de concentration en CO_{2(g)} est associée à une augmentation du ^{13}C et (2) que cette augmentation est provoquée par la lente dissolution du CO_{2(g)} dans l'eau interstitielle des parcelles expérimentales. Les carbonates néoformés sont eux caractérisés par un $\delta^{18}\text{O}$ relativement élevé (~22 ‰) et un $\delta^{13}\text{C}$ bas (~-7 ‰). Pour comprendre la composition isotopique des carbonates néoformés, plusieurs scénarios d'évolution de la composition isotopique au cours de la réaction de minéralisation ont été testés. Cette composition isotopique est caractéristique de carbonates précipités au cours de l'évaporation d'une eau à pH faiblement alcalin (~10) où la dissolution du CO_{2(g)} est lente. Un modèle conceptuel du fractionnement isotopique au cours de l'altération

atmosphérique des résidus ultramafique a été proposé. Les principales conclusions de ce chapitre sont : (1) la dissolution du $\text{CO}_{2(g)}$ limite la capacité de séquestration (2) les minéraux du super groupe des hydrotalcites (brugnatellite, pyroaurite 3R, et pyroaurite 2H) séquestrent du carbone au même titre que les autres carbonates néoformés (nesquehonite, dypingite, hydromagnesite) et (3) le CO_2 atmosphérique est la source du carbone séquestré.

Dans le chapitre 3, l'impact de l'altération météorique des résidus sur la qualité des eaux de lixiviation des deux cellules expérimentales a été discuté. De plus, la quantité de CO_2 séquestré pendant 4 ans a été évaluée. Les lixiviats, issues de l'eau de pluie traversant les résidus miniers, ont été prélevés, au bas des cellules expérimentales, à intervalles réguliers entre 2011 et 2015. Toutefois, entre Décembre et Mars de chaque année, l'eau contenue dans les cellules expérimentales étant gelés aucun échantillon n'a pu être prélevés. Les analyses élémentaires ont mis évidence que les lixiviats sont caractérisés par une forte concentration en magnésium (~50 à ~750 mg/L), un pH alcalin (~8 à ~10) et une alcalinité élevée (~90 à ~750 mg/L). De plus, après une période de transition au cours de l'été 2011, la géochimie des lixiviats évolue en suivant les saisons. Entre mai et juillet, le pH et les concentrations en silice, calcium, potassium et sodium augmentent alors que l'alcalinité et la concentration en magnésium diminuent. À l'inverse, entre les mois d'août et novembre le pH et les concentrations en silice, calcium, potassium et sodium diminuent pendant que l'alcalinité et la concentration en magnésium augmentent. Les deux cellules expérimentales (EC-1 et EC-2) contiennent des résidus qui ont une minéralogie semblable et ont été soumises aux mêmes conditions météorologiques (précipitations, vents, humidité relative, température). Toutefois, les propriétés hydrogéologiques, qui influencent la circulation de l'eau et l'apport en $\text{CO}_{2(g)}$ dans les cellules expérimentales, sont différentes. Malgré ces différences, les mêmes processus contrôlent l'évolution de la géochimie des lixiviats. La forte concentration en magnésium et le pH alcalin des lixiviats sont tous deux cohérents avec l'altération météorique de résidus ultramafique en milieu ouvert au CO_2 . Les variations saisonnières de la géochimie des lixiviats peuvent être expliquées par deux facteurs : (1) les variations climatiques (précipitations, température, humidité relative) au cours de l'année et (2) l'augmentation de la précipitation de carbonate au cours de la période estivale. Entre mai et juillet les eaux de lixiviation circulent dans les cellules expérimentales où la dissolution du CO_2 atmosphérique est limitée, tel que décrit au chapitre 2. Durant cette période où l'évaporation est maximale, l'augmentation de la précipitation de carbonates induit une diminution de la concentration en magnésium et de l'alcalinité. La saturation des minéraux carbonatés est impactée par les variations saisonnières de la géochimie des lixiviats. Consécutivement à la baisse de l'alcalinité et de magnésium, l'hydromagnesite et l'artinite

deviennent sous-saturés entre mai et juillet. La précipitation de carbonates est limitée, tout comme la capacité de séquestration en CO_2 . Par un effet de rétroaction négative, l'augmentation de la précipitation de carbonates, auto limite la capacité de séquestration dans les résidus. Les propriétés hydrodynamiques des cellules expérimentales influencent elles aussi la capacité de séquestration. La déshydratation de la nesquehonite en hydromagnésite, minéral plus stable dans le temps, est favorisée par la présence de blocs à la surface de EC-1. Dans la cellule EC-2 les propriétés hydrogéologiques, comparables à l'argile, induisent le maintien d'une teneur en eau élevée ce qui limite la précipitation des carbonates et la séquestration de CO_2 . Une estimation de la quantité de CO_2 atmosphérique séquestré dans cellule EC-2, calculée à partir des mesures de teneur en carbone, a également été proposé dans le Chapitre 3. Approximativement 13 kg (+/- 0,3) de CO_2 ont été séquestrés entre 2011 et 2015 dans les résidus d'usinage du PDN, à un taux moyen de séquestration de 1,4 (+/-0,3) $\text{kgCO}_2/\text{tonne/an}$. À ce taux de séquestration, faible en comparaison aux études menées en laboratoire, les résidus miniers du PDN permettraient de séquestrer un quart des 127700 tonnes de CO_2 potentiellement émis annuellement par la future mine Dumont.

L'ensemble des résultats obtenus entre 2011 et 2016 a été utilisé dans le Chapitre 4 pour modéliser la réaction de minéralisation et obtenir des informations sur la capacité de séquestration des résidus à long terme (>100 ans). En raison d'un manque de données sur l'évolution en profondeur de la teneur en eau et en carbone dans la cellule expérimentale EC-1, les simulations ont concerné uniquement la cellule EC-2. Le modèle MIN3P, qui permet de simuler le transport réactif multicomposants et multiphasique dans un milieu poreux insaturé, a été utilisé. Ce modèle numérique a permis de simuler la réaction de minéralisation en 1D, au centre de la parcelle EC-2. Dans un premier temps, pour calibrer l'écoulement de l'eau, l'évolution de la teneur en eau mesurée à 4 cm, 14 cm et 32 cm de profondeur a été utilisée. Une fois l'écoulement calibré, des simulations pour calibrer le transport réactif ont été lancées. Bien que la dynamique de dissolution (brucite, serpentine) et précipitation (artinite, hydromagnesite) simulée semble concorder avec les observations, aucune des simulations n'a permis de reproduire l'évolution de la géochimie des lixiviats et la concentration en $\text{CO}_{2(g)}$ observés. La concentration en magnésium simulée est quasi nulle alors que le pH est bien supérieur (~10,7) à celui observé dans les lixiviats (~9,5). De plus, aucune variation saisonnière de la géochimie n'est reproduite dans les simulations. La concentration en $\text{CO}_{2(g)}$ simulée à 5 et 25 cm de profondeur est 100 fois moins importante que celle observée sur le terrain. Plusieurs simplifications du modèle peuvent expliquer les différences avec données observées. Premièrement, les paramètres tels que l'évolution de l'humidité relative, de la température, du vent régissant l'évaporation ne sont pas pris en compte. Ensuite, en raison d'un

manque d'informations, certains minéraux important dans la réaction naturelle, comme les carbonates du supergroupe des hydrotalcites n'ont pas été pris en compte. Enfin le modèle MIN3P permet uniquement de simuler une réaction à l'équilibre entre le CO₂ de la phase gazeuse et l'eau. Or, dans le Chapitre 2, il a été mis en évidence que la dissolution du CO₂ dans l'eau est considérée comme un facteur limitant de la réaction de minéralisation. Des modifications du modèle MIN3P afin de pouvoir contrôler la cinétique de réaction du CO₂ permettraient certainement de calibrer le modèle et comprendre l'évolution à long terme de la minéralisation du carbone.

5.2 Propositions de travaux futurs

À l'issue de ce projet et au vu des défis rencontrés, les idées rassemblées ci-dessous permettront de poursuivre les travaux de cette thèse.

Les cellules expérimentales permettent d'étudier les processus d'altération des résidus miniers dans des conditions naturelles. Toutefois, les réactions de minéralisation du carbone naturelle sont complexes et influencées par de nombreux paramètres. L'ajout plusieurs instruments dans les parcelles expérimentales permettraient de mieux documenter les processus d'altération des résidus et par la suite de projeter à long terme les résultats à l'aide de modélisations. Dans la parcelle de stérile minier (EC-1) un suivi de la température, de la pression partielle, de la teneur en eau et en carbone en 2D permettrait de mieux caractériser le milieu. Dans la cellule de résidus d'usage (EC-2), en plus de l'ajout de sondes de température et teneur en eau pour obtenir un profil en 2D, rajouter des résidus afin de représenter la dynamique de dépôt réelle de résidus permettrait de mieux évaluer la capacité de séquestration des résidus dans les conditions d'une mine opérante.

De nombreuses techniques ont été utilisées pour essayer de quantifier le CO₂ séquestré dans les parcelles. Toutefois, l'utilisation de la teneur en carbone reste approximative, surtout en présence de matière organique. Les techniques d'analyse infrarouges permettraient certainement de mieux caractériser les différentes phases carbonatées puis de quantifier le CO₂ séquestré en s'affranchissant de la composante organique. L'utilisation d'infrarouge (FTIR) permettrait également d'envisager de quantifier le CO₂ séquestré en distinguant l'apport de chaque phase minérale. Chaque carbonate possédant une stabilité différente, cela pourrait être intéressant dans l'optique de déterminer la pérennité du stockage. Par ailleurs, il apparaît important de réaliser une étude sur la stabilité des phases carbonatées, en milieu naturel. Cela permettrait de mieux comprendre les variations annuelles de la teneur en carbone observé dans la cellule EC-2 et là encore, de discuter de la pérennité de la séquestration du CO₂.

Il serait également intéressant de décrire avec plus de précision l'évolution de la géochimie des lixiviats en conditions naturelles. L'utilisation de colonnes de laboratoires, instrumentés, remplis de résidus miniers, et entreposés à l'extérieur, permettrait de décrire les facteurs qui influencent la géochimie des lixiviats. Dans cette thèse, les processus de la minéralisation du carbone ont été décrits de manière générale et pendant les périodes estivales. Réaliser des études poussées sur la dynamique de précipitation/dissolution, lors des changements de saisons et l'hiver apparaît important. Ces moments constituent des points clés de la réaction de minéralisation.

Les simulations numériques permettent d'évaluer, à long terme, les impacts de l'altération des résidus miniers et ainsi anticiper les problèmes ou bénéfices environnementaux. Toutefois, pour modéliser un phénomène naturel complexe et influencé par de nombreux paramètres extérieurs, certaines simplifications sont nécessaires. Dans le cadre de cette thèse, les simplifications proposées et parfois forcées n'ont pas permis de simuler la réaction de minéralisation. Il serait intéressant d'étudier en détail la dynamique de précipitation des minéraux du supergroupe des hydrotalcites. Ces minéraux carbonatés jouent un rôle important dans la minéralisation du carbone, mais aucune étude ne détaille la vitesse de dissolution/précipitation en condition normale ou les paramètres thermodynamiques de la réaction. De plus, inclure les effets de l'évaporation, processus critique dans la précipitation des carbonates, apparaît nécessaire. Pour ce faire la version modifiée de MIN3P développée par Bea et al., (2012) pourrait être utilisée. Enfin, même si peu de modifications sont nécessaires pour que le modèle MIN3P permettent de simuler la réaction de minéralisation, utiliser d'autres codes permettant une discrétisation spatiale différente, tel que TOUGHREACT ou COMSOL, serait intéressant. Cela permettrait notamment de prendre en compte la géométrie des cellules expérimentales et piles de résidus.

References

- Abongwa, P.T., Atekwana, E.A., 2015. Controls on the chemical and isotopic composition of carbonate springs during evolution to saturation with respect to calcite. *Chem. Geol.* 404, 136–149. doi:10.1016/j.chemgeo.2015.03.024
- Acero, P., Ayora, C., Carrera, J., 2007. Coupled thermal, hydraulic and geochemical evolution of pyritic tailings in unsaturated column experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 5325–5338. doi:10.1016/j.gca.2007.09.007
- Appelo, C.A.J., Postma, D., 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution*. Rotterdam, Netherlands, AA Balkema. Segunda Edición.
- Assima, G.P., Larachi, F., Beaudoin, G., Molson, J., 2012a. CO₂ sequestration in chrysotile mining residues-implication of watering and passivation under environmental conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 8726–8734. doi:10.1021/ie202693q
- Assima, G.P., Larachi, F., Beaudoin, G., Molson, J.W., 2012b. CO₂ sequestration in chrysotile mining residues - Implication of watering and passivation under environmental conditions CO₂ sequestration in chrysotile mining residues - Implication of watering and passivation under environmental conditions 2–10. doi:10.1021/ie202693q
- Assima, G.P., Larachi, F., Molson, J., Beaudoin, G., 2014a. New tools for stimulating dissolution and carbonation of ultramafic mining residues. *Can. J. Chem. Eng.* 92, 2029–2038. doi:10.1002/cjce.22066
- Assima, G.P., Larachi, F., Molson, J., Beaudoin, G., 2014b. Emulation of ambient carbon dioxide diffusion and carbonation within nickel mining residues. *Miner. Eng.* 59, 39–44. doi:10.1016/j.mineng.2013.09.002
- Assima, G.P., Larachi, F., Molson, J., Beaudoin, G., 2014c. Comparative study of five Québec ultramafic mining residues for use in direct ambient carbon dioxide mineral sequestration. *Chem. Eng. J.* 245, 56–64. doi:10.1016/j.cej.2014.02.010
- Assima, G.P., Larachi, F., Molson, J., Beaudoin, G., 2014d. Impact of temperature and oxygen availability on the dynamics of ambient CO₂ mineral sequestration by nickel mining residues. *Chem. Eng. J.* 240, 394–403. doi:10.1016/j.cej.2013.12.010
- Assima, G.P., Larachi, F., Molson, J., Beaudoin, G., 2013a. Accurate and direct quantification of native brucite in serpentine ores New methodology and implications for CO₂ sequestration by mining residues. *Thermochim. Acta* 566, 281–291. doi:10.1016/j.tca.2013.06.006
- Assima, G.P., Larachi, F.F., Beaudoin, G., Molson, J., 2013b. Dynamics of carbon dioxide uptake in chrysotile mining residues - Effect of mineralogy and liquid saturation. *Int. J. Greenh. Gas Control* 12, 124–135. doi:10.1016/j.ijggc.2012.10.001
- Aubertin, M., Bussiere, B., Chapuis, R.P., 1996. Hydraulic conductivity of homogenized tailings from hard rock mines. *Can. Geotech. J.* 33, 470–482. doi:10.1139/t96-068

- Aubertin, M., Fala, O., Molson, J., Chouteau, M., Anterrieu, O., Hernandez, M. A., Lefebvre, R. (2008). Caractérisation du comportement hydrogéologique et géochimique des haldes à stériles. In *Proceedings: Symposium*.
- Awol, A.S., Plante, B., Bussière, B., Mbonimpa, M., 2014. Measurement and prediction of the CO₂ effective diffusion coefficient in unsaturated media. *Geo Regina*.
- Bach, W., Klein, F., 2009. The petrology of seafloor rodingites: Insights from geochemical reaction path modeling. *Lithos* 112, 103–117. doi:10.1016/j.lithos.2008.10.022
- Bea, S., Wilson, S., Mayer, K.U., Dipple, G.M., Power, I.M., Gamazo, P., 2012. Reactive transport modeling of natural carbon sequestration in ultramafic mine Tailings. *Vadose Zo. J.* 11, 0. doi:10.2136/vzj2011.0053
- Béarat, H., McKelvy, M.J., Chizmeshya, A.V.G., Sharma, R., Carpenter, R.W., 2002. Magnesium hydroxide dehydroxylation/carbonation reaction processes: implications for carbon dioxide mineral sequestration. *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 742–748.
- Beaudoin, G., Hébert, R., Constantin, M., Duchesne, J., Cecchi, E., Huot, F., Vigneau, S., Fiola, R., 2008. Spontaneous carbonation of serpentine in milling and mining waste, southern Québec and Italy. *Proc. Accel. Carbonation Environ. Mater. Eng.* 7382.
- Beaudoin, G., Nowamooz, A., Assima, G.P., Lechat, K., Gras, A., Entezari, A., Awol, A.-S., Horswill, M., Turcotte, S., Larachi, F. 2017. Passive mineral carbonation of Mg-rich mine wastes by atmospheric CO₂. *Energy Procedia* 114, 6083–6086.
- Beinlich, A., Austrheim, H., 2012. In situ sequestration of atmospheric CO₂ at low temperature and surface cracking of serpentinized peridotite in mine shafts. *Chem. Geol.* 332–333, 32–44. doi:10.1016/j.chemgeo.2012.09.015
- Berner, R.A., Kothavala, Z., 2001. Geocarb III: A revised model of atmospheric CO₂ over phanerozoic time. *Am. J. Sci.* 301, 182–204. doi:10.2475/ajs.294.1.56
- Braithwaite, C.J.R.J.R., Zedef, V., 1996. Hydromagnesite stromatolites and sediments in an alkaline lake, Salda Golu, Turkey. *J. Sediment. Petrol.* doi: 10.1306/D426845F-2B26-11D7-8648000102C1865D
- Bruni, J., Canepa, M., Chiodini, G., Cioni, R., Cipolli, F., Longinelli, A., Marini, L., Ottonello, G., Vetuschi Zuccolini, M., 2002. Irreversible water-rock mass transfer accompanying the generation of the neutral, Mg-HCO₃ and high-pH, Ca-OC spring waters of the Genova province, Italy. *Appl. Geochemistry* 17, 455–474. doi:10.1016/S0883-2927(01)00113-5
- Canterford, J.H., Tsambourakis, G., Lambert, B., 1984. Some observations on the properties of dypingite, Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·5H₂O, and related minerals. *Mineral. Mag.* 48, 437–442.
- Chamberlain, J. a., 1965. Heazlewoodite and Awaruite in Serpentinities of the Eastern Townships, Quebec. *Can. Mineral.* 53, 519–522. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- Chatterjee, A., Lal, R., Wielopolski, L., Martin, M.Z., Ebinger, M.H., 2009. Evaluation of different soil carbon determination methods. *CRC. Crit. Rev. Plant Sci.* 28, 164–178.

- Chouinard, S., 2006. Valorisation des résidus de serpentine par extraction du magnésium au moyen de procédés hydrométallurgiques. Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique.
- Cipolli, F., Gambardella, B., Marini, L., Ottonello, G., Zuccolini, M.V., 2004. Geochemistry of high-pH waters from serpentinites of the Gruppo di Voltri (Genova, Italy) and reaction path modeling of CO₂ sequestration in serpentinite aquifers. *Appl. Geochemistry* 19, 787–802. doi:10.1016/j.apgeochem.2003.10.007
- Clark, I.D., Fontes, J.C., Fritz, P., 1992. Stable isotope disequilibria in travertine from high pH waters: Laboratory investigations and field observations from Oman. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 2041–2050. doi:10.1016/0016-7037(92)90328-G
- Conyers, M.K., Poile, G.J., Oates, A.A., Waters, D., Chan, K.Y., 2011. Comparison of three carbon determination methods on naturally occurring substrates and the implication for the quantification of “soil carbon.” *Soil Res.* 49, 27–33. doi:10.1071/SR10103
- Cox, P.M., Betts, R., Jones, C.D., Spall, S., Totterdell, I.J., 2000. Acceleration of global warming due to carbon-cycle feedbacks in a coupled climate model. *Nature* 408, 184–187. doi:10.1038/35041539
- Daldoul, I., 2009. Caractérisation et étude de la performance du chrysotile dans la capture du dioxyde de carbone dans les procédés gaz-solide. Rapport de maîtrise, Université Laval.
- Daval, D., Martinez, I., Corvisier, J., Findling, N., Goffé, B., Guyot, F., 2009. Carbonation of Ca-bearing silicates, the case of wollastonite: Experimental investigations and kinetic modeling. *Chem. Geol.* 262, 262–277. doi:10.1016/j.chemgeo.2009.01.022
- De Vos, B., Lettens, S., Muys, B., Deckers, J.A., 2007. Walkley-Black analysis of forest soil organic carbon: Recovery, limitations and uncertainty. *Soil Use Manag.* 23, 221–229. doi:10.1111/j.1475-2743.2007.00084.x
- Deines, P., Langmuir, D., Harmon, R.S., 1974. Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 1147–1164. doi:10.1016/0016-7037(74)90010-6
- Demers, I., Molson, J., Bussière, B., Laflamme, D., 2013. Numerical modeling of contaminated neutral drainage from a waste-rock field test cell. *Appl. Geochemistry* 33, 346–356. doi:10.1016/j.apgeochem.2013.02.025
- Dietzel, M., Tang, J., Leis, A., Köhler, S.J., 2009. Oxygen isotopic fractionation during inorganic calcite precipitation - Effects of temperature, precipitation rate and pH. *Chem. Geol.* 268, 107–115. doi:10.1016/j.chemgeo.2009.07.015
- Dietzel, M., Usdowski, E., Hoefs, J., 1992. Chemical and ¹³C/¹²C- and ¹⁸O/¹⁶O-isotope evolution of alkaline drainage waters and the precipitation of calcite. *Appl. Geochemistry* 7, 177–184. doi:10.1016/0883-2927(92)90035-2

- Duke, J.M., 1986. Petrology and economic geology of the Dumont sill: an Archean intrusion of komatiitic affinity in northwestern Quebec. Geological Survey of Canada Economic Geology Report 35, 56 pp.
- Eckstrand, O.R., 1975. The dumont serpentinite: A model for control of nickel-iferous opaque mineral assemblages by alteration reactions in ultramafic rocks. *Econ. Geol.* 70, 183–201. doi:10.2113/gsecongeo.70.1.183
- Fagerlund, J., Zevenhoven, R., 2011. An experimental study of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ carbonation. *Int. J. Greenh. Gas Control* 5, 1406–1412. doi:10.1016/j.ijggc.2011.05.039
- Favero-Longo, S.E., Castelli, D., Salvadori, O., Belluso, E., Piervittori, R., 2005. Pedogenetic action of the lichens *Lecidea atrobrunnea*, *Rhizocarpon geographicum* gr. and *Sporastatia testudinea* on serpentinized ultramafic rocks in an alpine environment. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 56, 17–27. doi:10.1016/j.ibiod.2004.11.006
- Favero-Longo, S.E., Turci, F., Fubini, B., Castelli, D., Piervittori, R., 2013. Lichen deterioration of asbestos and asbestiform minerals of serpentinite rocks in Western Alps. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 84, 342–350. doi:10.1016/j.ibiod.2012.07.018
- Filippidis, A., 1985. Formation of awaruite in the system Ni-Fe-Mg-Si-O-H-S and olivine hydration with NaOH solution, an experimental study. *Econ. Geol.* 80, 1974–1980. doi:10.2113/gsecongeo.80.7.1974
- Friedmann, S.J., 2013. CO_2 Capture and sequestration: Fossil Energy. Springer, pp. 597–617.
- Frost, R.B., Beard, J.S., 2007. On silica activity and serpentinization. *J. Petrol.* 48, 1351–1368. doi:10.1093/petrology/egm021
- Gagnon, M., 2010. Paragenèse des alliages de fer-nickel dans les roches ultramafiques serpentinisées des complexes ophiolitiques appalachiens du sud-est du Québec. Université du Québec à Montréal.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allegre, C.J., 1999. Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem. Geol.* 159, 3–30.
- Genivar (2009). Projet minier Dumont Nickel: Étude préliminaire de caractérisation environnementale, phase II. Genivar report for Royal Nickel Corporation. 81p. and appendices.
- Gerdemann, S.J., Dahlin, D.C., O'Connor, W.K., Penner, L.R., Arc--, D.O.E., 2003. Carbon dioxide sequestration by aqueous mineral carbonation of magnesium silicate minerals. In *Greenhouse Gas Control Technologies-6th International Conference* (pp. 677-682).
- Gerdemann, S.J., O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Penner, L.R., Rush, H., 2007. Ex situ aqueous mineral carbonation. *Environ. Sci. Technol.* 41, 2587–2593. doi:10.1021/es0619253
- Ghacham, A. B., Pasquier, L. C., Cecchi, E., Blais, J. F., & Mercier, G. (2017). Valorization of waste concrete through CO_2 mineral carbonation: Optimizing parameters and improving reactivity using concrete separation. *Journal of Cleaner Production*, 166, 869-878.

- Gonfiantini, R., 1986. Environmental isotopes in lake studies. *Terr. Environ. B* 2, 113–168. doi:10.1016/B978-0-444-42225-5.50008-5
- González-Mancera, G., Ortega-Gutiérrez, F., Proenza, J.A., Atudorei, V., 2009. Petrology and geochemistry of tehuizingo serpentinites (Acatlán Complex, SW Mexico). *Bol. la Soc. Geol. Mex.* 61, 419–435.
- Gras, A., Beaudoin, G., Molson, J., Plante, B., Bussière, B., Lemieux, J.M., Dupont, P.P., 2017. Isotopic evidence of passive mineral carbonation in mine wastes from the Dumont Nickel Project (Abitibi, Quebec). *Int. J. Greenh. Gas Control* 60, 10–23. doi:10.1016/j.ijggc.2017.03.002
- Gras, A., Beaudoin, G., Molson, J., Plante, B., Bussiere, B., Lemieux, J.M., Kandji B. 2015. Carbon isotope evidence for passive mineral carbonation of mine wastes from the DumontNickel Project (Abitibi, Quebec)., in: *Fifth International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Material Engineering*. New York, 21-24 June 2015.
- Hänchen, M., Prigiobbe, V., Storti, G., Seward, T.M., Mazzotti, M., 2006. Dissolution kinetics of forsteritic olivine at 90-150 C including effects of the presence of CO₂. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 4403–4416. doi:10.1016/j.gca.2006.06.1560
- Harrison, A.L., Dipple, G.M., Power, I.M., Mayer, K.U., 2016. The impact of evolving mineral-water-gas interfacial areas on mineral-fluid reaction rates in unsaturated porous media. *Chem. Geol.* 421, 65–80. doi:10.1016/j.chemgeo.2015.12.005
- Harrison, A.L., Dipple, G.M., Power, I.M., Mayer, K.U., 2015. Influence of surface passivation and water content on mineral reactions in unsaturated porous media: Implications for brucite carbonation and CO₂ sequestration. *Geochim. Cosmochim. Acta* 148, 477–495. doi:10.1016/j.gca.2014.10.020
- Harrison, A.L., Dipple, G.M., Song, W., Power, I.M., Mayer, K.U., Beinlich, A., Sinton, D., 2017. Changes in mineral reactivity driven by pore fluid mobility in partially wetted porous media. *Chem. Geol.* 463, 1–11. doi:10.1016/j.chemgeo.2017.05.003
- Harrison, A.L., Power, I.M., Dipple, G.M., 2013. Accelerated carbonation of brucite in mine tailings for carbon sequestration. *Environ. Sci. Technol.* 47, 126–134. doi:10.1021/es3012854
- Herzog, Howard & Meldon, Jerry & Hatton, Alan. (2009). *Advanced Post-Combustion CO₂ Capture*. Clean Air Task Force.
- Hitch, M., Dipple, G.M., 2012. Economic feasibility and sensitivity analysis of integrating industrial-scale mineral carbonation into mining operations. *Miner. Eng.* 39, 268–275. doi:10.1016/j.mineng.2012.07.007
- Hocq, M., 1994. *Géologie du Québec*. Gouvernement du Québec, Ministère des ressources naturelles.
- Hopkinson, L., Kristova, P., Rutt, K., Cressey, G., 2012. Phase transitions in the system MgO-CO₂-H₂O during CO₂ degassing of Mg-bearing solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 76, 1–13. doi:10.1016/j.gca.2011.10.023

- Hopkinson, L., Rutt, K., Cressey, G., 2008. The transformation of nesquehonite to hydromagnesite in the system CaO-MgO-H₂O-CO₂: an experimental spectroscopic study. *J. Geol.* 116, 387–400. doi:10.1086/588834
- Huijgen, W. J. J., & Comans, R. N. J. (2003). *Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Literature Review* (No. ECN-C--03-016). Energy research Centre of the Netherlands ECN.
- Huijgen, W.J.J., Comans, R.N.J.J., Huijge, W.J.J., Comans, R.N.J.J., 2003. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. *Environ. Sci. Technol.* 43, 1986–1992. doi:ECN-C-03-016
- Huijgen, W.J.J., Ruijg, G.J., Comans, R.N.J., Witkamp, G.J., 2006a. Energy consumption and net CO₂ sequestration of aqueous mineral carbonation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 9184–9194. doi:10.1021/ie060636k
- Huijgen, W.J.J., Witkamp, G.J., Comans, R.N.J., 2006b. Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO₂ sequestration process. *Chem. Eng. Sci.* 61, 4242–4251. doi:10.1016/j.ces.2006.01.048
- Huot, F., Beaudoin, G., Hébert, R., Constantin, M., Dipple, G.M., Raudsepp, M., 2003. Le piégeage du CO₂ anthropique dans les parcs à résidus d’amiante du sud du Québec: Concept et valorisation. *Rapp. Univ. Laval, Qc, Canada.* 167p.
- International Atomic Energy Agency, 2015. Global Network Isotopic precipitation programme. Water Isotope data online. (<https://nucleus.iaea.org/Pages/GNIPR.aspx>).
- IPCC, 2014a. Climate Change 2014: Mitigation of climate change, working group III Contribution to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. doi:10.1017/CBO9781107415416
- IPCC, 2014b. Climate Change 2014: Synthesis report, contribution of working groups I, II and III to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer, (eds.)].
- Jarosewich, E., Nelen, J.A., Norberg, J.A., 1980. Reference samples for electron microprobe analysis. *Geostand. Newslett.* 4, 43–47. ^[1]_{SEP}
- Kandji, E.H.B., 2017. Prédiction du comportement géochimique de rejets miniers séquestreurs de carbone : cas du projet dumont. Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue.
- Kandji, E.H.B., Plante, B., Bussière, B., Awoh, A.S., Ibrahim Saïb, B.A., Dupont, P.P., 2015. Prediction of drainage water quality from mining waste with carbon sequestration potential. *Proc. (IMWA/ICARD), Santiago, Chili, 21-24 avril 2015.*
- Kandji, E.H.B., Plante, B., Bussiere, B., Beaudoin, G., Dupont, P.P., 2017a. Geochemical behavior of ultramafic waste rocks with carbon sequestration potential: a case study of the Dumont Nickel Project, Amos, Québec. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 11734–11751. doi:10.1007/s11356-017-8735-9
- Kandji, E.H.B., Plante, B., Bussière, B., Beaudoin, G., Dupont, P.P., 2017b. Kinetic testing to

- evaluate the mineral carbonation and metal leaching potential of ultramafic tailings: Case study of the Dumont Nickel Project, Amos, Québec. *Appl. Geochemistry* 84, 262–276. doi:10.1016/j.apgeochem.2017.07.005
- Kandji, E.H.B., Plante, B., Bussière, B., Beaudoin, G., Dupont, P.P., Bussiere, B., Beaudoin, G., Dupont, P.P., Bussière, B., Beaudoin, G., Dupont, P.P., 2017c. Geochemical behavior of ultramafic waste rocks with carbon sequestration potential: a case study of the Dumont Nickel Project, Amos, Québec. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 11734–11751. doi:10.1007/s11356-017-8735-9
- Kelemen, P.B., Matter, J., 2008. In situ carbonation of peridotite for CO₂ storage. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 105, 17295–17300. doi:10.1073/pnas.0805794105
- Kemache, N., Pasquier, L. C., Cecchi, E., Mouedhen, I., Blais, J. F., & Mercier, G. (2017). Aqueous mineral carbonation for CO₂ sequestration: From laboratory to pilot scale. *Fuel processing technology*, 166, 209-216.
- Kerrick, D.M., Caldeira, K., 1999. Was the Himalayan orogen a climatically significant coupled source and sink for atmospheric CO₂ during the Cenozoic? *Earth Planet. Sci. Lett.* 173, 195–203. doi:10.1016/S0012-821X(99)00229-0
- Ketzer, J.M., Iglesias, R.S., Einloft, S., 2012. Reducing Greenhouse Gas Emissions with CO₂ Capture and Geological Storage, in: Chen, W.-Y., Seiner, J., Suzuki, T., Lackner, M. (Eds.), *Handbook of Climate Change Mitigation*. Springer US, New York, NY, pp. 1405–1440.
- Königsberger, E., Königsberger, L.-C., Gamsjäger, H., 1999. Low-temperature thermodynamic model for the system Na₂CO₃–MgCO₃–CaCO₃–H₂O. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3105–3119. doi:10.1016/S0016-7037(99)00238-0
- Krevor, S.C., Lackner, K.S., 2009. Enhancing process kinetics for mineral carbon sequestration. *Energy Procedia* 1, 4867–4871.
- Krevor, S.C.M., Lackner, K.S., 2011. Enhancing serpentine dissolution kinetics for mineral carbon dioxide sequestration. *Int. J. Greenh. Gas Control* 5, 1073–1080. doi:10.1016/j.ijggc.2011.01.006
- Kump, L.R., Brantley, S.L., Arthur, M.A., 2000. Chemical weathering, atmospheric CO₂, and climate. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 28, 611–667.
- Lackner, K.S., 2003. A Guide to CO₂ Sequestration. *Science* (80). 300, 1677 LP-1678. doi:10.1126/science.1079033
- Lackner, K. S., Butt, D. P., & Wendt, C. H. (1997). Progress on binding CO₂ in mineral substrates. *Energy Conversion and Management*, 38, S259-S264.
- Langmuir, D., 1965. Stability of Carbonates in the system MgO–CO₂–H₂O. *The Journal of Geology* 73, 730–754.
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74,

- Larachi, F., Gravel, J.-P., Grandjean, B.P.A., Beaudoin, G., 2012. Role of steam, hydrogen and pretreatment in chrysotile gas--solid carbonation: opportunities for pre-combustion CO₂ capture. *Int. J. Greenh. Gas Control* 6, 69–76.
- Lechat, K., Lemieux, J.M., Molson, J., Beaudoin, G., Hébert, R., 2016. Field evidence of CO₂ sequestration by mineral carbonation in ultramafic milling wastes, Thetford Mines, Canada. *Int. J. Greenh. Gas Control* 47, 110–121. doi:10.1016/j.ijggc.2016.01.036
- Lechat, K.D., 2016. Séquestration géologique du CO₂ par carbonatation minérale dans les résidus miniers. PhD, Université Laval, Québec.
- Lyndon, R., Konstas, K., Ladewig, B.P., Southon, P.D., Kepert, P.C.J., Hill, M.R., 2013. Dynamic Photo-Switching in Metal--Organic Frameworks as a Route to Low-Energy Carbon Dioxide Capture and Release. *Angew. Chemie Int. Ed.* 52, 3695–3698.
- Marques, J.M., Carreira, P.M., Carvalho, M.R., Matias, M.J., Goff, F.E., Basto, M.J., Graça, R.C., Aires-Barros, L., Rocha, L., 2008. Origins of high pH mineral waters from ultramafic rocks, Central Portugal. *Appl. Geochemistry* 23, 3278–3289. doi:10.1016/j.apgeochem.2008.06.029
- Matter, J.M., Kelemen, P.B., 2009. Permanent storage of carbon dioxide in geological reservoirs by mineral carbonation. *Nat. Geosci.* 2, 837–841. doi:10.1038/ngeo683
- Matter, J.M., Stute, M., Snæbjörnsdóttir, S.O., Oelkers, E.H., Gislason, S.R., Aradóttir, E.S., Sigfusson, B., Gunnarsson, I., Alfredsson, H.A., Wolff-boenisch, D., Mesfin, K., Dideriksen, K., Broecker, W.S., EPA, 2016. Carbon Dioxide Emissions. *Science* (80). 352, 10–13.
- Mavromatis, V., Bundelewa, I.A., Shirokova, L.S., Millo, C., Pokrovsky, O.S., Bénézech, P., Ader, M., Oelkers, E.H., 2015. The continuous re-equilibration of carbon isotope compositions of hydrous Mg carbonates in the presence of cyanobacteria. *Chem. Geol.* 404, 41–51. doi:10.1016/j.chemgeo.2015.03.016
- Mayer, K.U., 1999. A Numerical Model for Multicomponent Reactive Transport in Variably Saturated Porous Media. U. Waterloo, Canada.
- Mayer, K.U., Frind, E.O., Blowes, D.W., 2002. Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions. *Water Resour. Res.* 38, 1174. doi:10.1029/2001WR000862
- McCutcheon, J., Dipple, G.M., Wilson, S.A., Southam, G., 2015. Production of magnesium-rich solutions by acid leaching of chrysotile: A precursor to field-scale deployment of microbially enabled carbonate mineral precipitation. *Chem. Geol.* 413, 119–131. doi:10.1016/j.chemgeo.2015.08.023
- McCutcheon, J., Wilson, S.A., Southam, G., 2016. Microbially accelerated carbonate mineral precipitation as a strategy for in situ carbon sequestration and rehabilitation of asbestos mine sites. *Environ. Sci. Technol.* 50, 1419–1427. doi:10.1021/acs.est.5b04293
- Mills, S.J., Wilson, S.A., Dipple, G.M., Raudsepp, M., 2010. The decomposition of konyaite:

- importance in CO₂ fixation in mine tailings. *Mineral. Mag.* 74, 903–917. doi:10.1180/minmag.2010.074.5.903
- Molson, J., Aubertin, M., Bussière, B., Benzaazoua, M., 2008. Geochemical transport modelling of drainage from experimental mine tailings cells covered by capillary barriers. *Appl. Geochemistry* 23, 1–24. doi:10.1016/j.apgeochem.2007.08.004
- Molson, J.W., Fala, O., Aubertin, M., Bussière, B., 2005. Numerical simulations of pyrite oxidation and acid mine drainage in unsaturated waste rock piles. *J. Contam. Hydrol.* 78, 343–371. doi:10.1016/j.jconhyd.2005.06.005
- Montes-Hernandez, G., Perez-Lopez, R., Renard, F., Nieto, J.M., Charlet, L., 2009. Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash. *J. Hazard. Mater.* 161, 1347–1354.
- Mook, W.G., Bommerson, J.C., Staverman, W.H., 1974. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth Planet. Sci. Lett.* 22, 169–176. doi:10.1016/0012-821X(74)90078-8
- Mumpton, Fa., Thompson, C.S., 1966. The Stability of brucite in the weathering zone of the new Idria serpentinite. *Clays Clay Miner.* 14, 249–257. doi:10.1346/CCMN.1966.0140122
- Nordstrom, D.K., 2011. Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Appl. Geochemistry* 26, 1777–1791. doi:10.1016/j.apgeochem.2011.06.002
- Nordstrom, D.K., 2009. Acid rock drainage and climate change. *J. Geochemical Explor.* 100, 97–104. doi:10.1016/j.gexplo.2008.08.002
- O'Connor, W., Dahlin, D., Rush, G., Gerdemann, S., Penner, L.R., Nilsen, D., 2005. Aqueous Mineral Carbonation. Doe/Arc-Tr-04-002.
- O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Nilsen, D.N., Walters, R.P., Turner, P.C., 2000. Carbon Dioxide sequestration by direct mineral carbonation with carbonic acid. *Proc. 25th Int. Tech. Conf. Coal Util. Fuel Syst.* 0–15.
- O'Neil, J.R., Barnes, I., 1971. C¹³ and O¹⁸ compositions in some fresh-water carbonates associated with ultramafic rocks and serpentinites: western United States. *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 687–697. doi:10.1016/0016-7037(71)90067-6
- O'Neil, J.R., Clayton, R.N., Toshiko, M.K., 1969. Oxygen Isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.* 51, 5547. doi:10.1063/1.1671982
- Oelkers, E.H., Gislason, S.R., Matter, J., 2008. Mineral carbonation of CO₂. *Elements* 4, 333–337. doi:10.2113/gselements.4.5.333
- Olajire, A.A., 2013. A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂. *J. Pet. Sci. Eng.* 109, 364–392. doi:10.1016/j.petrol.2013.03.013

- Olajire, A.A., 2010. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review. *Energy* 35, 2610–2628. doi:10.1016/j.energy.2010.02.030
- Oskierski, H.C., Dlugogorski, B.Z., Oliver, T.K., Jacobsen, G., 2016. Chemical and isotopic signatures of waters associated with the carbonation of ultramafic mine tailings, Woodsreef Asbestos Mine, Australia. *Chem. Geol.* 436, 11–23. doi:10.1016/j.chemgeo.2016.04.014
- Oskierski, Bailey, J.G., Kennedy, E.M., Jacobsen, G., Ashley, P.M., Dlugogorski, B.Z., 2013a. Formation of weathering-derived magnesite deposits in the New England Orogen, New South Wales, Australia: Implications from mineralogy, geochemistry and genesis of the Attunga magnesite deposit. *Miner. Depos.* 48, 525–541. doi:10.1007/s00126-012-0440-5
- Oskierski, Dlugogorski, B.Z., Jacobsen, G., 2013b. Sequestration of atmospheric CO₂ in chrysotile mine tailings of the Woodsreef Asbestos Mine, Australia: Quantitative mineralogy, isotopic fingerprinting and carbonation rates. *Chem. Geol.* 358, 156–169. doi:10.1016/j.chemgeo.2013.09.001
- Oskierski, Dlugogorski, B.Z., Jacobsen, G., 2013c. Sequestration of atmospheric CO₂ in a weathering-derived, serpentinite-hosted magnesite deposit: 14C tracing of carbon sources and age constraints for a refined genetic model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 122, 226–246. doi:10.1016/j.gca.2013.08.029
- Oskierski, Dlugogorski, B.Z., Jacobsen, G., Oskierski, Dlugogorski, B.Z., Jacobsen, G., 2013d. Sequestration of atmospheric CO₂ in a weathering-derived, serpentinite-hosted magnesite deposit: 14C tracing of carbon sources and age constraints for a refined genetic model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 122, 226–246. doi:10.1016/j.gca.2013.08.029
- Park, A.-H.A., Jadhav, R., Fan, L.-S., 2003. CO₂ mineral sequestration: Chemically enhanced aqueous carbonation of serpentine. *Can. J. Chem. Eng.* 81, 885–890. doi:10.1002/cjce.5450810373
- Park, A.H.A., Fan, L.S., 2004. CO₂ mineral sequestration: Physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. *Chem. Eng. Sci.* 59, 5241–5247. doi:10.1016/j.ces.2004.09.008
- Park, AHA., P. Kelemen, J. Matter, G. Gadikota, Geo-Chemo-Mechanical Studies for Permanent Storage of CO₂ in Geologic Formations, DE-FE0002386, Columbia University, New York, U.S. Department of Energy National Energy Technology Laboratory Carbon Storage R&D Project Review Meeting, August 21–23, 2012, <http://www.netl.doe.gov/>.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., others, 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations.
- Pasquier, L. C., Mercier, G., Blais, J. F., Cecchi, E., & Kentish, S. (2016). Technical & economic evaluation of a mineral carbonation process using southern Québec mining wastes for CO₂ sequestration of raw flue gas with by-product recovery. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 50, 147-157.

- Paukert, A.N., Matter, J.M., Kelemen, P.B., Shock, E.L., Havig, J.R., 2012. Reaction path modeling of enhanced in situ CO₂ mineralization for carbon sequestration in the peridotite of the Samail Ophiolite, Sultanate of Oman. *Chem. Geol.* 330–331, 86–100. doi:10.1016/j.chemgeo.2012.08.013
- Pentecost, A., 2005. *Travertine*, Books. Springer, Berlin. doi:10.1007/1-4020-3606-X
- Pentecost, A., Spiro, B., 1990. Stable carbon and oxygen isotope composition of calcites associated with modern freshwater cyanobacteria and algae. *Geomicrobiol. J.* 8, 17–26. doi:10.1080/01490459009377875
- Peregoedova, A., Aubertin, M., Bussière, B., 2014. Evaluation of the water retention curve of mine waste rock using laboratory tests and predictive models. *Geo Regina* (2014).
- Peregoedova, A., Aubertin, M., 2012. Laboratory measurement and prediction of the saturated hydraulic conductivity of mine waste rock. Polytechnique, É.
- Plante, B., Benzaazoua, M., Bussière, B., Biesinger, M.C., Pratt, A.R., 2010. Study of Ni sorption onto Tio mine waste rock surfaces. *Appl. Geochemistry* 25, 1830–1844. doi:10.1016/j.apgeochem.2010.09.010
- Plante, B., Kandji, E.H.B., Bussière, B., Awoh, A.S., Ibrahim-Saib, B.A., Beaudoin, G., Gras, A., Molson, J., Dupont, P.P., 2014. Geochemical behavior of carbon-sequestering mine wastes: Dumont project Royal Nickel Corporation. *Proc. Tailings and mine waste. Proc. Tailings Mine Waste 2014*.
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2000. Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25 degrees C and pH from 1 to 12. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 3313–3325. doi:10.1016/s0016-7037(00)00434-8
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., Castillo, A., 2005. Kinetics of brucite dissolution at 25°C in the presence of organic and inorganic ligands and divalent metals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 905–918. doi:10.1016/j.gca.2004.08.011
- Power, I.M., Dipple, G.M., Southam, G., 2010. Bioleaching of ultramafic tailings by *Acidithiobacillus* spp. for CO₂ sequestration. *Environ. Sci. Technol.* 44, 456–462. doi:10.1021/es900986n
- Power, I.M., Harrison, A.L., Dipple, G.M., 2016. Accelerating mineral carbonation using carbonic anhydrase. *Environ. Sci. Technol.* 50, 2610–2618. doi:10.1021/acs.est.5b04779
- Power, I.M., Wilson, S.A., Small, D.P., Dipple, G.M., Wan, W., Southam, G., 2011. Microbially mediated mineral carbonation: Roles of phototrophy and heterotrophy. *Environ. Sci. Technol.* 45, 9061–9068. doi:10.1021/es201648g
- Power, I.M., Wilson, S.A., Thom, J.M., Dipple, G.M., Gabites, J.E., Southam, G., 2009. The hydromagnesite playas of Atlin, British Columbia, Canada: A biogeochemical model for CO₂ sequestration. *Chem. Geol.* 260, 302–316. doi:10.1016/j.chemgeo.2009.01.012
- Power, I.M., Wilson, S.A., Thom, J.M., Dipple, G.M., Southam, G., 2007. Biologically induced

- mineralization of dyspingite by cyanobacteria from an alkaline wetland near Atlin, British Columbia, Canada. *Geochem. Trans.* 8, 1.
- Power, Harrison, A.L., Dipple, G.M., Southam, G., 2013a. Carbon sequestration via carbonic anhydrase facilitated magnesium carbonate precipitation. *Int. J. Greenh. Gas Control* 16, 145–155. doi:10.1016/j.ijggc.2013.03.011
- Power, Harrison, A.L., Dipple, G.M., Wilson, S.A., Kelemen, P.B., Hitch, M., Southam, G., 2013b. Carbon Mineralization: From Natural Analogues to Engineered Systems. *Rev. Mineral. Geochemistry* 77. doi:10.2138/rmg.2013.77.9
- Power, McCutcheon, J., Harrison, A., Wilson, S., Dipple, G., Kelly, S., Southam, C., Southam, G., 2014a. Strategizing carbon-neutral mines: A Case for pilot projects. *Minerals* 4, 399–436. doi:10.3390/min4020399
- Power, Wilson, S.A., Dipple, G.M., 2013c. Serpentinite carbonation for CO₂ sequestration. *Elements* 9, 115–121. doi:10.2113/gselements.9.2.115
- Power, Wilson, S.A., Harrison, A.L., Dipple, G.M., Mccutcheon, J., Southam, G., Kenward, P.A., 2014b. A depositional model for hydromagnesite-magnesite playas near Atlin, British Columbia, Canada. *Sedimentology* 61, 1701–1733. doi:10.1111/sed.12124
- Pronost, J., Beaudoin, G., Lemieux, J.M., Hébert, R., Constantin, M., Marcouiller, S., Klein, M., Duchesne, J., Molson, J.W., Larachi, F., Maldague, X., 2012. CO₂-depleted warm air venting from chrysotile milling waste (Thetford Mines, Canada): Evidence for in-situ carbon capture from the atmosphere. *Geology* 40, 275–278. doi:10.1130/G32583.1
- Pronost, J., Beaudoin, G., Tremblay, J., Larachi, F., Duchesne, J., Hébert, R., Constantin, M., 2011. Carbon sequestration kinetic and storage capacity of ultramafic mining waste. *Environ. Sci. Technol.* 45, 9413–9420. doi:10.1021/es203063a
- Pronost, J., Beaudoin, G., Constantin, M., Duchesne, J., Hébert, R., 2010. Evaluation of the mineral carbonation potential of mining residues produced by Royal Nickel pilot plant , Amos. Report RNC.
- Ridgwell, A., Zeebe, R.E., 2005. The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of the Earth system. *Earth Planet. Sci. Lett.* 234, 299–315. doi:10.1016/j.epsl.2005.03.006
- Rollo, H.A., Jamieson, H.E., 2006. Interaction of diamond mine waste and surface water in the Canadian Arctic. *Appl. Geochemistry* 21, 1522–1538. doi:10.1016/j.apgeochem.2006.05.008
- Ruiz-Agudo, E., Putnis, C. V., Rodriguez-Navarro, C., Putnis, A., 2012. Mechanism of leached layer formation during chemical weathering of silicate minerals. *Geology* 40, 947–950. doi:10.1130/G33339.1
- Salek, S.S., Kleerebezem, R., Jonkers, H.M., Jan Witkamp, G., Van Loosdrecht, M.C.M., 2013. Mineral CO₂ sequestration by environmental biotechnological processes. *Trends Biotechnol.* 31, 139–146. doi:10.1016/j.tibtech.2013.01.005

- Sanna, A., Dri, M., Hall, M.R., Maroto-Valer, M., 2012. Waste materials for carbon capture and storage by mineralisation (CCSM) - A UK perspective. *Appl. Energy* 99, 545–554. doi:10.1016/j.apenergy.2012.06.049
- Sanna, A., Uibu, M., Caramanna, G., Kuusik, R., Maroto-Valer, M.M., 2014. A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. *Chem. Soc. Rev.* 43, 8049–8080. doi:10.1039/C4CS00035H
- Schuiling, R.D., Krijgsman, P., 2006. Enhanced weathering: An effective and cheap tool to sequester CO₂. *Clim. Change* 74, 349–354. doi:10.1007/s10584-005-3485-y
- Sciortino, M., Mungall, J.E., Muinonen, J., 2015. Generation of high-Ni sulfide and alloy phases during serpentinization of dunite in the Dumont sill, Quebec. *Econ. Geol.* 110, 733–761. doi:10.2113/econgeo.110.3.733
- Seifritz, W., 1990. CO₂ disposal by means of silicates, *Nature*. doi:10.1038/345486b0
- Sharma, S. Das, Patil, D.J., Gopalan, K., 2002. Temperature dependence of oxygen isotope fractionation of CO₂ from magnesite-phosphoric acid reaction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 589–593. doi:10.1016/S0016-7037(01)00833-X
- Sipilä, J., Teir, S., Zevenhoven, R., 2008. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation Literature review update 2005 – 2007. Rep. VT 52. doi:10.1080/00908310600628263
- Staples, L.P., Bowen, J.M., Bernier, S.B., Warren, D.A., Scott, C.C., Duncan, J.F., Murphy, B.A., Bertrand, V.J., Scott, K.C., Latulippe, S., 2013. Technical Report on the Dumont Ni Project, Launay and Trécesson Townships, Quebec, Canada - 2013 432.
- Steefel, C. I., Appelo, C. A. J., Arora, B., Jacques, D., Kalbacher, T., Kolditz, O., ... & Molins, S. (2015). Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Computational Geosciences*, 19(3), 445-478.
- Stavibel, 2010. Potentiel de génération de DNC et de séquestration de carbone des rejets du projet Dumont- revue d'études antérieures.
- Teir, S., Eloneva, S., Fogelholm, C.J., Zevenhoven, R., 2009. Fixation of carbon dioxide by producing hydromagnesite from serpentinite. *Appl. Energy* 86, 214–218. doi:10.1016/j.apenergy.2008.03.013
- Teir, S., Revitzer, H., Eloneva, S., Fogelholm, C.J., Zevenhoven, R., 2007. Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. *Int. J. Miner. Process.* 83, 36–46. doi:10.1016/j.minpro.2007.04.001
- Tremblay, J., Duchesne, J., Beaudoin, G., Constantin, M., Hébert, R., 2011. Enhancement of mineral carbonation of various ultramafic mine tailings.
- Turvey, C., 2015. Hydrotalcites As a secondary carbon sink in serpentinites. Fifth Int. Conf. Accelerated Carbonation Environ. Mater. Eng. New York, 21–24 June 2015. 3208.

- Turvey, C.C., Wilson, S.A., Hamilton, J.L., Southam, G., 2017. Field-based accounting of CO₂ sequestration in ultramafic mine wastes using portable X-ray diffraction. *Am. Mineral.* 102, 1302–1310. doi://doi.org/10.2138/am-2017-5953
- Ulven, O.I., Beinlich, A., Hövelmann, J., Austrheim, H., Jamtveit, B., 2017. Subarctic physicochemical weathering of serpentinized peridotite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 468, 11–26. doi:10.1016/j.epsl.2017.03.030
- Walkley, A., Black, I.A., 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* 37, 29–38. doi:10.1097/00010694-193401000-00003
- Wang, X., Maroto-Valer, M.M., 2011. Integration of CO₂ capture and mineral carbonation by using recyclable ammonium salts. *Chem. Sus. Chem.* 4, 1291–1300.
- Washbourne, C.-L., Lopez-Capel, E., Renforth, P., Ascough, P.L., Manning, D.A.C., 2015. Rapid removal of atmospheric CO₂ by urban soils. *Environ. Sci. Technol.* 49, 5434–5440. doi:10.1021/es505476d
- Wilson, S.A., Barker, S.L.L., Dipple, G.M., Atudorei, V., 2010. Isotopic disequilibrium during uptake of atmospheric CO₂ into mine process waters: Implications for CO₂ sequestration. *Environ. Sci. Technol.* 44, 9522–9529. doi:10.1021/es1021125
- Wilson, S.A., Dipple, G.M., Power, I.M., Barker, S.L.L., Fallon, S.J., Southam, G., 2011. Subarctic weathering of mineral wastes provides a sink for atmospheric CO₂. *Environ. Sci. Technol.* 45, 7727–7736. doi:10.1021/es202112y
- Wilson, S.A., Dipple, G.M., Power, I.M., Thom, J.M., Anderson, R.G., Raudsepp, M., Gabites, J.E., Southam, G., 2009. Carbon dioxide fixation within mine wastes of ultramafic-hosted ore deposits: Examples from the Clinton Creek and Cassiar Chrysotile deposits, Canada. *Econ. Geol.* 104, 95–112. doi:10.2113/gsecongeo.104.1.95
- Wilson, S.A., Harrison, A.L., Dipple, G.M., Power, I.M., Barker, S.L.L., Mayer U., K., Fallon, S.J., Raudsepp, M., Southam, G., 2014. Offsetting of CO₂ emissions by air capture in mine tailings at the Mount Keith Nickel Mine, Western Australia: Rates, controls and prospects for carbon neutral mining. *Int. J. Greenh. Gas Control* 25, 121–140. doi:10.1016/j.ijggc.2014.04.002
- Wilson, S.A., Raudsepp, M., Dipple, G.M., 2006. Verifying and quantifying carbon fixation in minerals from serpentine-rich mine tailings using the Rietveld method with X-ray powder diffraction data. *Am. Mineral.* 91, 1331–1341. doi:10.2138/am.2006.2058
- Zarandi, A., Larachi, F., Beaudoin, G., Plante, B., Sciortino, M., 2017a. Ambient mineral carbonation of different lithologies of mafic to ultramafic mining wastes/tailings--A comparative study. *Int. J. Greenh. Gas Control* 63, 392–400.
- Zarandi, A., Larachi, F., Beaudoin, G., Plante, B., Sciortino, M., 2017b. Nesquehonite as a carbon sink in ambient mineral carbonation of ultramafic mining wastes. *Chem. Eng. J.* 314, 160–168. doi:10.1016/j.cej.2017.01.003
- Zarandi, A., Larachi, F., Beaudoin, G., Plante, B., Sciortino, M., 2016. Multivariate study of the

dynamics of CO₂ reaction with brucite-rich ultramafic mine tailings. *Int. J. Greenh. Gas Control* 52, 110–119. doi:10.1016/j.ijggc.2016.06.022

Zedef, V., Russell, M.J., Fallick, A.E., Hall, A.J., 2000. Genesis of vein stockwork and sedimentary magnesite and hydromagnesite deposits in the ultramafic terranes of southwestern Turkey: a stable isotope study. *Econ. Geol.* 95, 429–445.

Zeebe, R.E., 2014. Kinetic fractionation of carbon and oxygen isotopes during hydration of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 139, 540–552. doi:10.1016/j.gca.2014.05.005

Zeebe, R.E., 2007. Modeling CO₂ chemistry, $\delta^{13}\text{C}$, and oxidation of organic carbon and methane in sediment porewater: Implications for paleo-proxies in benthic foraminifera. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 3238–3256. doi:10.1016/j.gca.2007.05.004

Zhang, J., Quay, P.D., Wilbur, D.O., 1995. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO₂. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 107–114. doi:10.1016/0016-7037(95)91550-D

ANNEXES

ANNEXE 1 : Concentrations en CO₂

EC-1 Waste rock cell					
Date	Depth				
	190	150	109	70	28
31/08/11	227	55	100	366	406
09/09/11	283	58	92	325	371
15/09/11	344	89	126	352	396
21/09/11	196	33	64	331	369
30/09/11	285	53	96	320	365
05/10/11	281	41	93	323	375
12/10/11	212	33	80	293	372
19/10/11	209	56	69	308	358
27/10/11	281	57	91	368	365
04/11/11	270	73	110	362	368
11/11/11	300	87	138	338	371
17/11/11	290	71	110	342	399
25/11/11	300	56	112	286	367
Mean 2011	268	59	99	332	376
01/05/12	221	47	125	367	389
10/05/12	273	58	122	339	371
16/05/12	286	66	137	359	375
25/05/12	267	54	128	345	361
30/05/12	238	54	114	339	371
04/06/12	205	45	82	308	370
26/06/12	309	50	111	329	354
03/07/12	285	52	110	351	358
10/07/12	325	53	116	341	376
23/07/12	290	50	117	356	367
22/08/12	305	51	105	345	361
27/08/12	273	41	119	366	371
07/09/12	340	52	133	355	360
12/09/12	294	56	133	347	366
17/09/12	342	48	134	367	382
05/10/12	259	49	114	330	364
12/10/12	310	63	134	356	347
19/10/12	274	45	83	311	358
01/11/12	264	54	91	322	353
14/11/12	284	48	105	360	360
27/11/12	5	6	11	75	352
Mean 2012	269	50	111	332	365

03/05/13	287	81	84	375	424
10/05/13	285	93	149	163	287
17/05/13	302	98	196	234	394
24/05/13	330	106	200	361	391
12/06/13	309	81	159	150	393
02/07/13	327	65	157	330	393
16/07/13	333	70	188	360	393
08/07/13	301	76	158	316	383
23/07/13	330	73	155	346	374
05/08/13	355	74	164	363	365
23/08/13	207	97	164	350	372
29/08/13	356	96	176	370	387
05/09/13	337	117	214	354	365
20/09/13	321	197	235	359	375
27/09/13	365	85	191	371	410
04/10/13	382	92	202	360	385
11/10/13	342	79	164	385	422
18/10/13	368	117	188	260	280
27/11/13	390	407	270	411	365
Mean 2013	328	111	180	327	377
2014/06/11	325	90	245	384	385
2014/07/08	358	98	242	380	406
2014/07/24	360	125	260	400	405
2014/09/05	378	173	274	391	388
2014/09/12	348	100	200	375	380
2014/09/18	375	110	225	380	405
2014/10/03	330	100	225	372	403
2014/10/09	345	125	250	380	390
27/10/14	389	172	250	358	391
29/10/14	388	127	211	369	393
Mean 2014	360	122	238	379	395
29/05/15	360	140	287	411	427
05/06/15	326	153	385	400	409
03/07/15	380	140	222	392	402
14/07/15	382	141	282	392	391
24/07/15	385	142	277	395	395
31/07/15	404	148	322	395	398
06/08/15	375	140	262	398	397
14/08/15	390	127	285	420	425
21/08/15	380	138	260	392	395
26/08/15	393	125	258	400	402

11/09/15	418	145	289	414	414
18/09/15	380	138	302	400	412
02/10/15	399	139	258	420	405
08/10/15	415	133	267	438	424
20/10/15	393	163	290	405	405
23/10/15	375	138	235	395	415
30/10/15	375	173	278	418	420
12/11/15	410	140	274	414	418
27/11/15	390	170	285	385	429
Mean 2015	386	144	280	404	410
09/06/16	403	312	226	396	425
22/06/16	420	242	366	410	435
08/07/16	390	210	337	410	455
22/07/16	255	198	236	436	444
28/07/16	415	204	309	408	412
09/08/16	456	209	323	427	438
26/08/16	400	190	307	400	410
09/09/16	383	175	246	428	428
Mean 2016	390	218	294	414	431

Tableau A1.1 : Mesure de la concentration en CO₂ dans la cellule EC-1

EC-2 Tailings cell		
Date	Depth	
	25	5
19/07/11	192	339
28/07/11	136	306
22/08/11	225	424
31/08/11	276	411
11/09/11	117	366
15/09/11	236	399
21/09/11	136	365
30/09/11	102	336
05/10/11	100	370
12/10/11	82	379
19/10/11	121	310
27/10/11	71	318
04/11/11	62	300
11/11/11	102	328
17/11/11	70	253
25/11/11	187	349
Mean 2011	138	347

27/04/12	45	85
01/05/12	39	255
10/05/12	80	249
16/05/12	101	237
25/05/12	89	272
30/05/12	92	147
04/06/12	57	114
13/06/12	64	168
26/06/12	44	99
03/07/12	42	103
10/07/12	29	82
23/07/12	46	96
27/08/12	41	60
07/09/12	22	38
17/09/12	32	38
05/10/12	68	89
12/10/12	21	36
19/10/12	68	87
24/10/12	31	44
14/11/12	19	38
27/11/12	13	11
Mean 2012	50	112
03/05/13	73	230
10/05/13	78	250
17/05/13	121	259
24/05/13	115	287
07/06/13	51	181
12/06/13	118	175
02/07/13	30	255
08/07/13	336	326
16/07/13	43	178
05/08/13	70	148
29/08/13	90	177
05/09/13	81	180
20/09/13	120	180
27/09/13	60	163
04/10/13	47	153
11/10/13	99	176
18/10/13	340	347
27/11/13	50	405
Mean 2013	107	226
07/05/14	124	332
22/05/14	110	330
08/07/14	108	231

03/09/14	85	416
04/09/14	102	278
27/10/14	98	293
Mean 2014	105	313
29/05/15	55	382
03/07/15	60	325
14/07/15	32	328
24/07/15	36	345
31/07/15	30	320
06/08/15	70	340
14/08/15	30	355
21/08/15	95	340
26/08/15	60	350
11/09/15	64	356
18/09/15	30	350
02/10/15	45	350
08/10/15	38	355
20/10/15	60	369
23/10/15	135	340
30/10/15	95	355
27/11/15	37	340
Mean 2015	57	347
09/06/16	127	360
22/06/16	40	350
08/07/16	105	396
28/07/16	85	321
09/08/16	78	344
26/08/16	95	314
Mean 2016	88	348

Tableau A1.2 : Mesure de la concentration en CO₂ dans la cellule EC-2

ANNEXE 2 : Teneurs en carbone

Tailing cell EC-2								
Date of sampling	Samples names	Carbon Content			Carbonates minerals detected			
		Total	Organic	Inorganique	Hydrotalcite	Nesquehonite	Dypingite	HydroMg
	Unweathered			0.08				
July-2014	tpl	3,30	0,8	2,5	□			□
July-2014	boule07-14	0,89	0,4	0,9				
July-2014	python07-14	0,72	0,3	0,7	□			
July-2014	ECHTbact07-14#2	3,32	0,8	2,5	□			
September-2014	09-14-ech2T	2,10	0,4	1,7	□	□	□	
September-2014	09-14python	0,74	0,3	0,7	□			
September-2014	ech5t-09-14	1,04	0,3	1,0			□	
September-2014	09-14 Tail ECH1 prime	0,40	0,2	0,4	□		□	
October-2014	plaq-10-14	3,47	0,8	2,7	ND			
May-2015	superfi 05-15	3,75	3,4	0,4	□			
May-2015	plaquette05/15#1	3,31	0,9	2,5			□	
July-2015	st07-15-1	5,27	1,3	4,0	□			
October-2015	ECH2T	1,34	0,6	0,7	ND			
October-2015	ECH3T	1,07	0,2	1,1	ND			
October-2015	ECH4T	2,44	2,3	0,1	□			
October-2015	ECH6T	0,62	0,3	0,6	□			
October-2015	ECH7T	4,43	3,4	1,0	ND			
October-2015	ECH8T	3,09	1,9	1,2	□	□	□	

Tableau A2.1 : Mesure de la teneur en carbone en surface et analyses minéralogiques EC-2

Waste rock EC-1								
Date of sampling	Names	Carbon content Wt. %	Carbonates minerals					
			Hydrotalcite	Nesquehonite	Dypingite	HydroMg	Calcite	Artinite
	Unweathered	0.13						
July-2012	Croute 2 11-07-12	3	□				□	
October-2012	Croute 1	2.2					□	
August-2013	Aout 2013	1.5			□			
May-2014	14_4 A	4	□			□		
May-2014	14_10	3	□			□		
May-2014	14_2	0.3	□					
May-2014	14_09	0.5	□				□	
July-2014	ECH 10 07-14	6				□		
July-2014	ECH 4 07-14	5				□		
July-2014	Surf 07-14	2				□		
October-2014	ECH6 10-14	1				□		
October-2014	ECH1 10-14	6.5	□				□	
October-2014	ECH3 Calcite 10-14	10					□	
May-2015	ECH 1 05-15	4	□			□		□
May-2015	ECH 2 Int 05-15	0.6	□					
May-2015	ECH 7 05-15	1.5	□			□	□	
October-2015	ECH 1 W 10-15	2.3	□		□			
October-2015	ECH 6 W 10-15	4.4				□		
October-2015	ECH 3 W 10-15	0.8		□		□		
October-2015	ECH 2 W 10-15	0.4	□					

Tableau A2.2 : Mesure de la teneur en carbone en surface et analyses minéralogiques EC-1

Depth	Date of sampling	Samples Names	Carbon content			Carbonates minerals			
			Total	Organic	Inorganic	Hydrotalcite	Nesquehonite	Dypingite	HydroMg
0,5	May-2014	C2-14 #1	0,39	0,3	0,4	□			
1,5	May-2014	C2-14 #2	0,33	0,2	0,33	□			
3	May-2014	C2-14 #3	0,11	0,2	0,11	N/D			
5,5	May-2014	C2-14 #4	0,19	0,9	0,19	N/D			
8,5	May-2014	C2-14 #5	0,23	0,2	0,23	N/D			
11,5	May-2014	C2-14 #6	0,21	0,2	0,21	N/D			
14,5	May-2014	C2-14 #7	0,21	0,3	0,21	N/D			
0,5	July-2014	C3-14 #1	0,61	0,6	0,0	N/D			
1,5	July-2014	C3-14 #2	0,39	0,2	0,39	N/D			
3	July-2014	C3-14 #3	0,27	0,2	0,27	N/D			
5	July-2014	C3-14 #4	0,19	0,2	0,19	N/D			
7,5	July-2014	C3-14 #5	0,17	0,2	0,17	N/D			
10,5	July-2014	C3-14 #6	0,18	0,2	0,18	N/D			
0,5	October-2014	C4-14 #1	0,82	0,4	0,4	□			
1,5	October-2014	C4-14 #2	0,25	0,2	0,25	□			
3	October-2014	C4-14 #3	0,20	0,2	0,20	□			
5	October-2014	C4-14 #4	0,19	0,2	0,19	□			
7,5	October-2014	C4-14 #5	0,19	0,2	0,19	□			
10,5	October-2014	C4-14 #6	0,20	0,2	0,20	□			
0,5	May-2015	C5-15 #1	0,85	0,9	0,0	□			
1,5	May-2015	C5-15 #2	0,24	0,1	0,24	□			
3	May-2015	C5-15 #3	0,24	0,2	0,24	□			
5	May-2015	C5-15 #4	0,23	0,2	0,23	N/D			
7,5	May-2015	C5-15 #5	0,22	0,1	0,22	N/D			

10,5	May-2015	C5-15 #6	0,20	0,2	0,20	N/D			
13,5	May-2015	C5-15 #7	0,20	0,2	0,20	N/D			
17	May-2015	C5-15 #8	0,21	0,2	0,21	N/D			
0,5	July-2015	C6-15 #1	0,74	0,4	0,3	□			
1,5	July-2015	C6-15 #2	0,53	0,1	0,53	□			
3	July-2015	C6-15 #3	0,22	0,1	0,22	□			
5,5	July-2015	C6-15 #4	0,17	0,1	0,17	N/D			
7,5	July-2015	C6-15 #5	0,16	0,1	0,16	N/D			
10,5	July-2015	C6-15 #6	0,15	0,0	0,15	N/D			
14	July-2015	C6-15 #7	0,15	0,1	0,15	N/D			
0,5	November-2015	C7-15 #1	1,33	1,1	0,2	□			
1,5	November-2015	C7-15 #2	0,30	0,3	0,30	□			
2,5	November-2015	C7-15 #3	0,19	0,2	0,19	□			
3,5	November-2015	C7-15 #4	0,19	0,2	0,19	□			
4,5	November-2015	C7-15 #5	0,17	0,2	0,17	N/D			
5,5	November-2015	C7-15 #6	0,21	0,2	0,21	N/D			
6,5	November-2015	C7-15 #7	0,22	0,2	0,22	N/D			
7,5	November-2015	C7-15 #8	0,20	0,3	0,20	N/D			
8,5	November-2015	C7-15 #9	0,24	0,2	0,24	N/D			
9,5	November-2015	C7-15 #10	0,23	0,3	0,23	N/D			
10,5	November-2015	C7-15 #11	0,23	0,3	0,23	N/D			
11,5	November-2015	C7-15 #12	0,23	0,2	0,23	N/D			
12,5	November-2015	C7-15 #13	0,20	0,2	0,20	N/D			
13,5	November-2015	C7-15 #14	0,18	0,2	0,18	N/D			
14,5	November-2015	C7-15 #15	0,16	0,1	0,16	N/D			

Carots from the side						
0,5	May-2015	G#105/15	0,83	0,4	0,45	ND
1,75	May-2015	G#2-05/15	0,53	0,2	0,53	ND
3,25	May-2015	G#3-05/15	0,26	0,2	0,26	ND
Carots from the structure under the plan of wood						
'+1'	October-2014	Hautcarotte	1,11	0,1	1,1	ND
'+2'	October-2014	Bascarotte	1,06	0,2	1,1	ND

Tableau A2.3 : Mesure de la teneur en carbone dans les carottes et analyses minéralogiques EC-2

ANNEXE 3 : Analyses minéralogiques des résidus miniers altérés

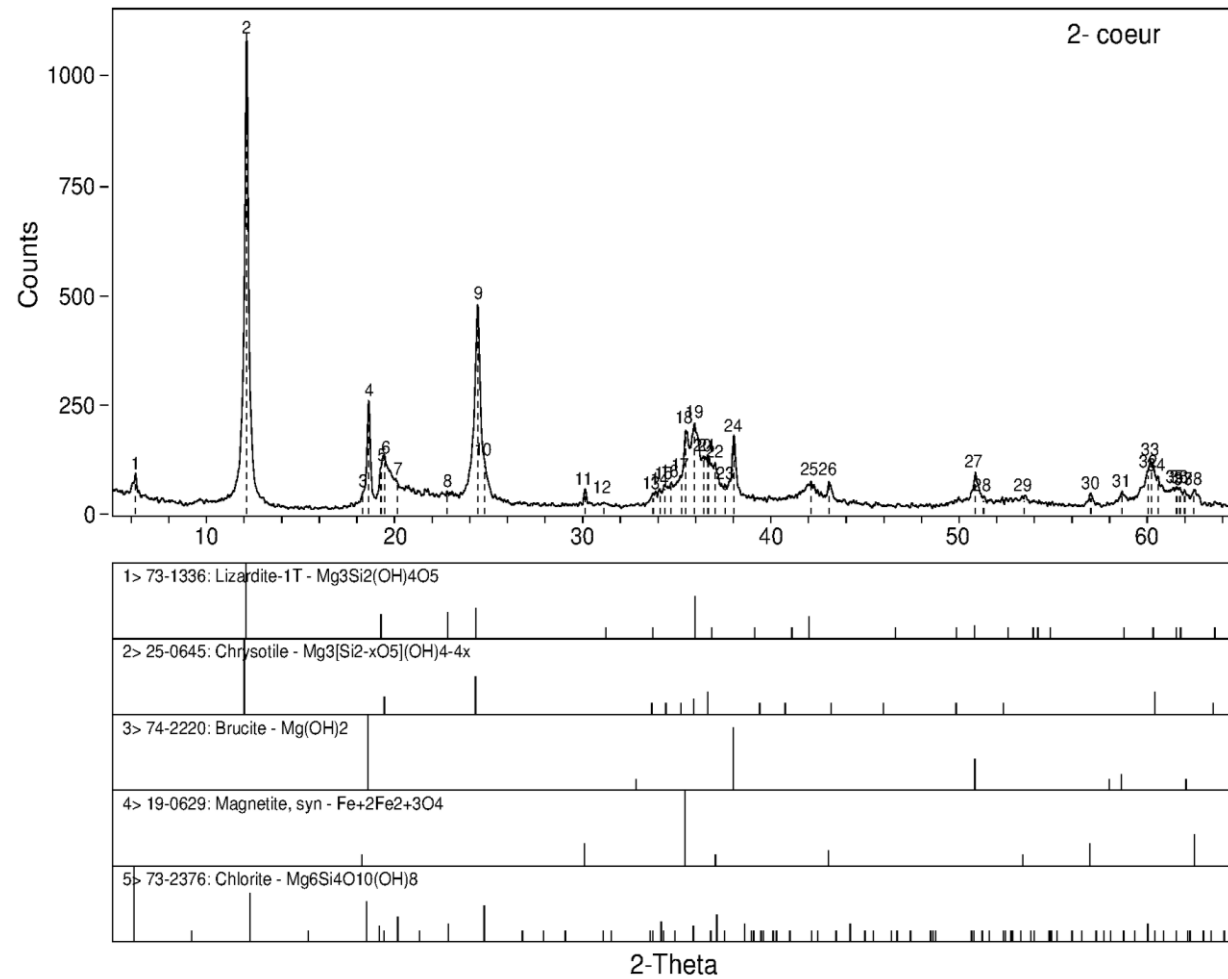


Figure A3.1 : Analyse DRX résidus minier non altéré

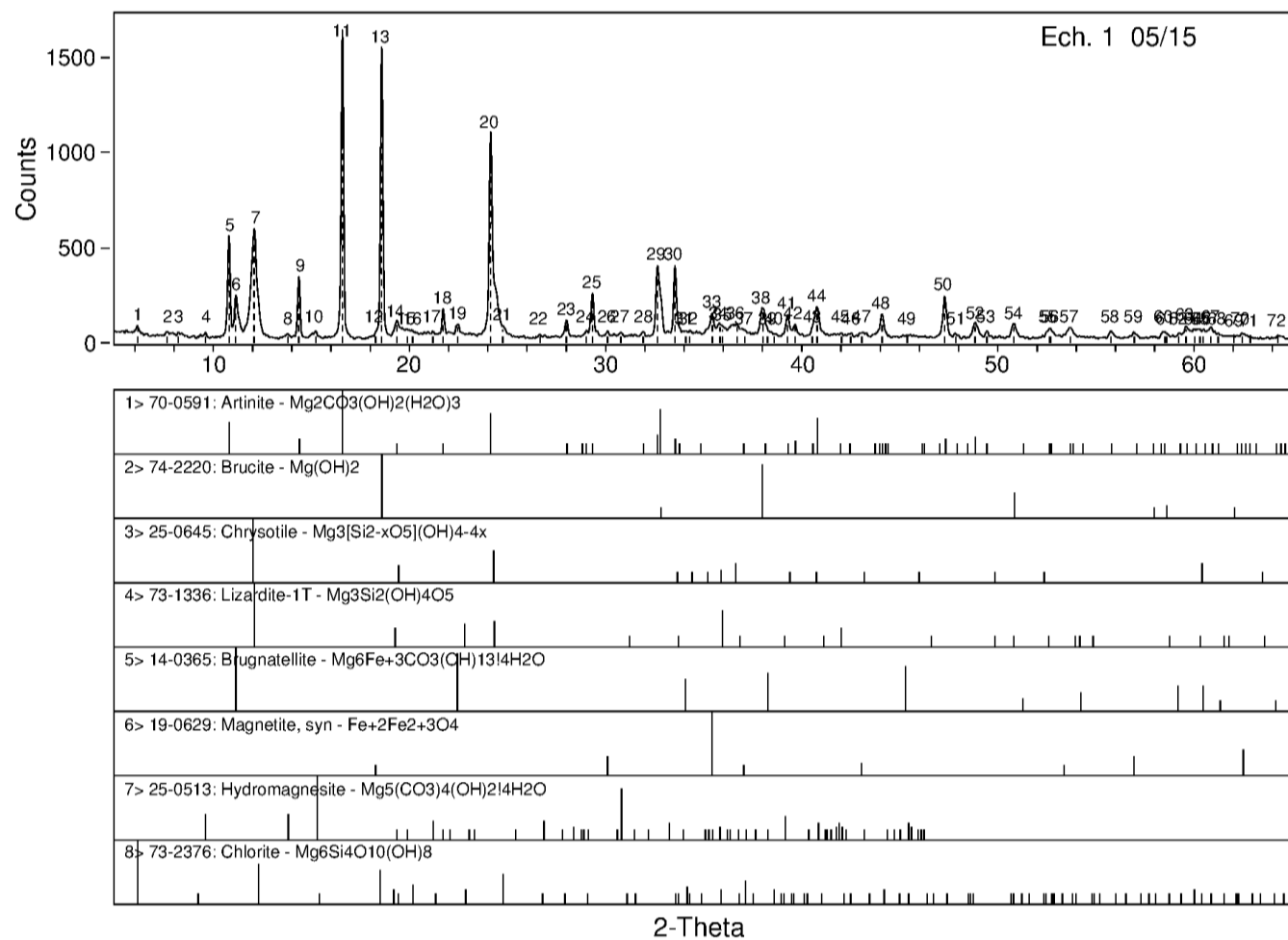


Figure A3.2 : Analyse DRX de résidus miniers altérés échantillonnés à la surface de EC-1

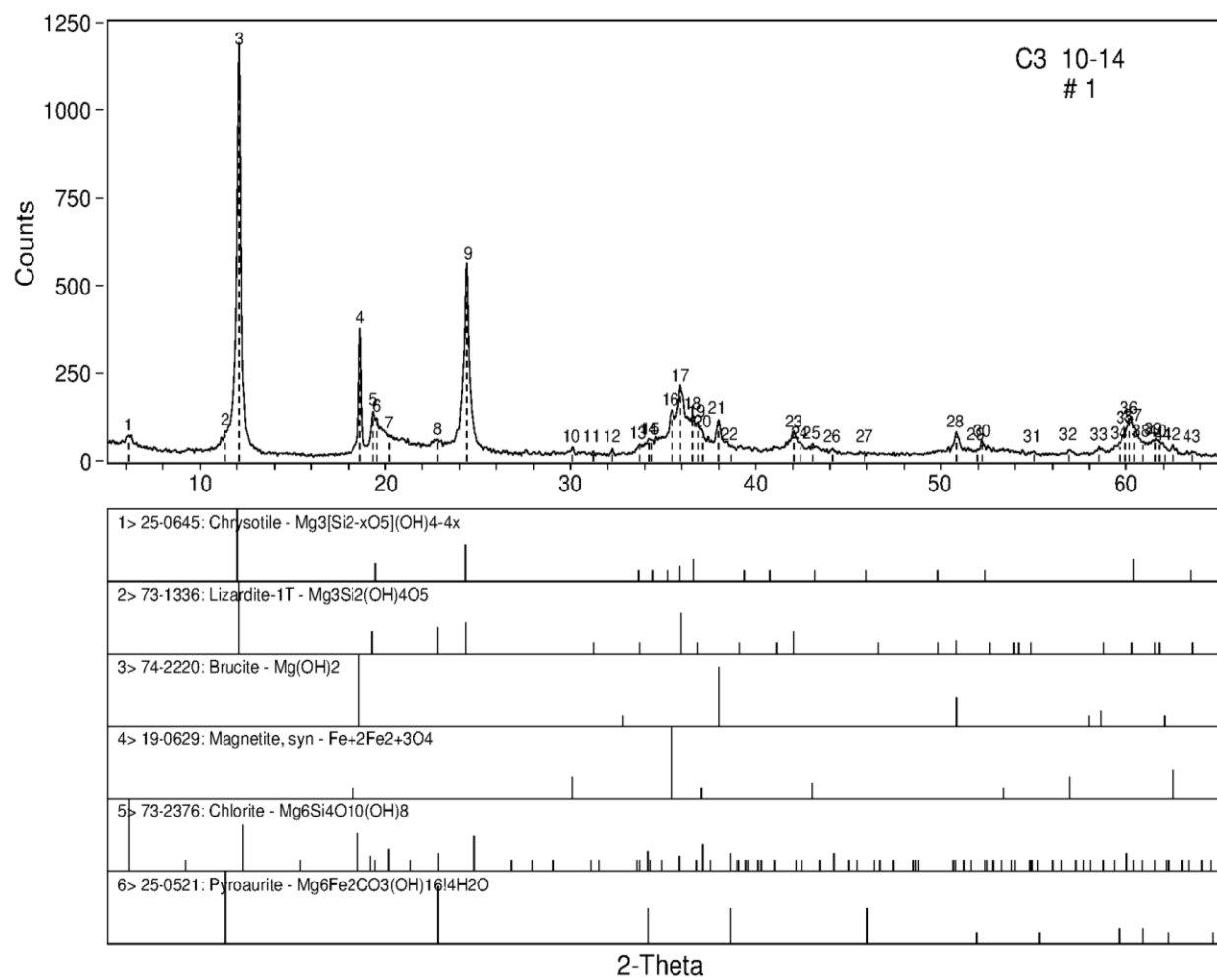


Figure A3.3 : Analyse DRX de résidus miniers altérés échantillonnés dans le premier centimètre d'une dans la cellule EC-2

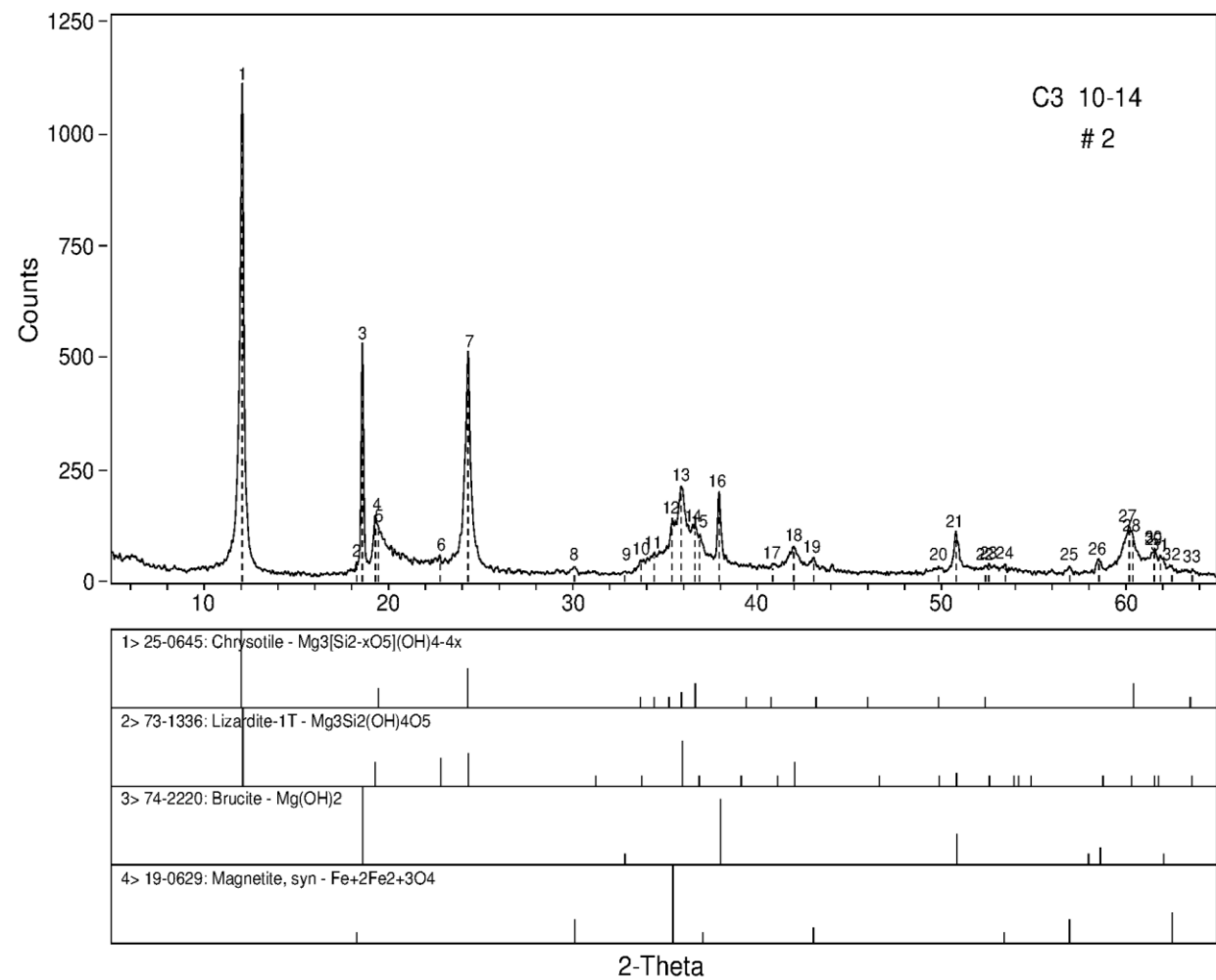


Figure A3.4 : Analyse DRX de résidus miniers altérés échantillonnés dans le second centimètre d'une dans la cellule EC-2

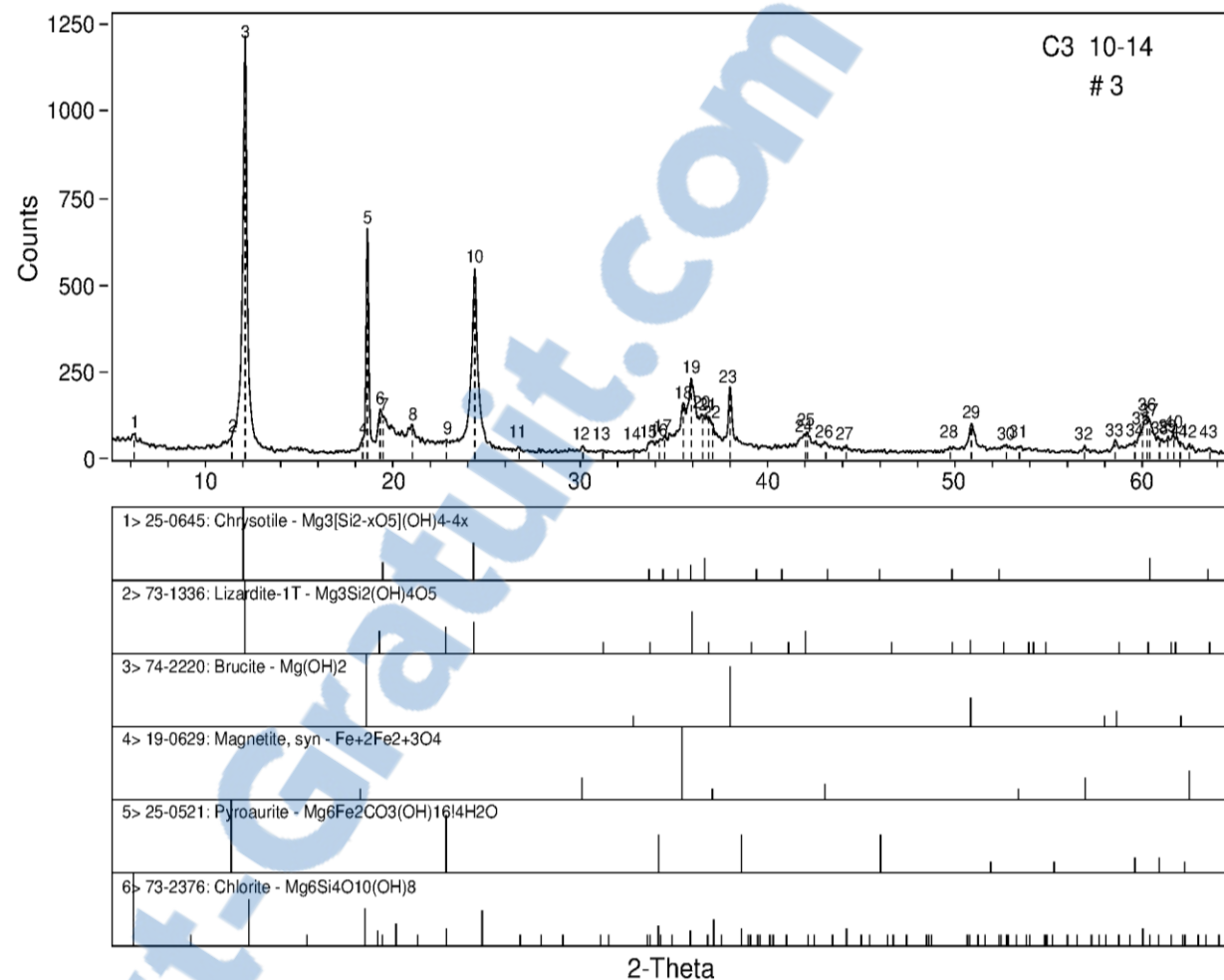


Figure A3.5 : Analyse DRX de résidus miniers altérés échantillonnés dans le troisième centimètre d'une dans la cellule EC-2

ANNEXE 4 : Concentrations en CO₂ et composition isotopique du gaz

Date of sampling and location	CO ₂ (ppmv)	Standard deviation- CO ₂ (ppmv)	δ ¹³ C (‰)	Standard deviation- δ ¹³ C (‰)	Remaining CO ₂
WASTE ROCK EC-1					
19 August 2013					
Atmosphere	349	2	-6.7	0.5	1.00
Tube1	350	0	-5.2	0.5	1.01
Tube 3	233	0	-3.7	0.8	0.67
07 May 2014					
Atmosphere	395	1	-11.0	1.0	1.00
Tube1	436	10	-11.4	0.9	1.10
Tube2	395	2	-11.2	0.8	1.00
Tube3	115	1	-8.5	2.6	0.29
Tube4	111	7	-4.5	3.3	0.28
Tube5	396	1	-12.0	0.7	1.00
08 May 2014					
Atmosphere	395	1	-10.4	1.0	1.00
Tube1	438	4	-7.3	0.6	1.11
Tube2	387	3	-10.3	0.9	0.98

Tube3	121	1	-1.0	2.3	0.31
Tube4	86	0	15.6	2.8	0.22
Tube5	398	0	-10.4	0.8	1.01
07 July 2014					
Atmosphere	372	2	-9.7	1.0	1.00
Tube1	446	3	-10.3	0.4	1.20
Tube2	408	1	-11.4	0.5	1.10
Tube3	244	0	-8.8	1.0	0.66
Tube4	106	3	0.3	2.6	0.29
Tube5	342	1	-8.3	1.0	0.92
08 July 2014					
Atmosphere	370	1	-7.5	0.6	1.00
Tube1	406	2	-5.9	0.6	1.10
Tube2	380	3	-8.7	0.8	1.03
Tube3	242	1	-9.9	1.5	0.66
Tube4	98	1	-3.9	2.7	0.27
Tube5	358	11	-10.8	2.0	0.97
03 September 2014					
Atmosphere	373	1	-6.7	0.7	1.00
Tube1	377	1	1.1	1.4	1.01
Tube2	375	4	-2.3	0.9	1.01

Tube3	264	2	0.3	1.5	0.71
Tube4	166	5	-2.5	4.3	0.45
Tube5	375	0	-9.0	0.5	1.01
04 September 2014					
Atmosphere	381	0	-6.3	0.6	1.00
Tube1	408	0	-5.6	0.6	1.07
Tube2	389	1	-6.3	0.7	1.02
Tube3	265	1	-6.3	1.1	0.70
Tube4	168	5	-3.0	1.7	0.44
Tube5	378	1	-6.9	0.5	0.99
04 September 2014					
Atmosphere	381	0	-7.2	0.6	1.00
Tube1	418	1	-7.3	0.5	1.10
Tube2	395	2	-7.8	0.7	1.04
Tube3	301	2	-6.9	0.7	0.79
Tube4	227	3	-4.1	1.3	0.59
Tube5	372	3	-6.9	0.8	0.97
05 September 2014					
Atmosphere	383	1	-7.2	1.0	1.00
Tube1	388	4	-4.6	2.0	1.02
Tube2	391	2	-5.1	1.5	1.02

Tube3	274	5	-5.3	3.1	0.72
Tube4	173	6	-0.2	4.3	0.45
Tube5	378	1	-8.7	0.8	0.99
TAILINGS EC-2					
	CO ₂ (ppmv)	Standard deviation- CO ₂ (ppmv)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Standard deviation- $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Remaining CO ₂
08 July 2014					
Atmosphere	370	1	-5	0.6	1.0
Tube1	231	0	-3.6	0.9	0.6
Tube2	108	0	3.1	2.9	0.3
03 September 2014					
Atmosphere	381	0	-6.3	0.6	1.0
Tube1	278	2	1.6	1.4	0.7
Tube2	102	0	13.9	2.1	0.3
04 September 2014					
Atmosphere	373	1	-6.7	0.7	1.0
Tube1	416	7	-10.1	1.2	1.1
Tube2	85	5	11.3	3.5	0.2
28 October 2014					
Atmosphere	389	1	-10.6	0.1	1.0
Tube1	293	0	-7.8	0.1	0.8

Tube2	98	0	1.3	2.2	0.3
-------	----	---	-----	-----	-----

Tableau A4.1 : Concentration en CO₂ et composition isotopique

ANNEXE 5 : Compositions chimiques des lixiviats récoltés au bas des cellules

Dates	(Ca) mg/L	(Fe) mg/L	(Mg) mg/L	(Ni) mg/L	(K) mg/L	(Si) mg/L	(Na) mg/L	CID mg/L	Conductivité mS/cm	Alk mg/L	pH pH	SDT mg/L
20/09/11	85	<DL	6,5	0,0028	4	7,8	13	54	0,47	240	8,17	280
29/09/11	84	<DL	7,9	0,0031	4,2	6,5	16	40	0,52	190	7,88	320
06/10/11	47	0,3	4	0,0025	2,2	3,9	13	10	0,37	140	7,79	220
18/10/11	63	<DL	11	0,0024	3,4	4,8	27	53	0,55	210	8,02	350
25/10/11	61	<DL	39	0,003	3,8	5,7	23	43	0,58	260	8,05	360
04/11/11	60	<DL	56	<DL	3,5	4,3	23	59	0,7	330	8,07	280
10/11/11	59	<DL	69	0,0033	3,5	4,3	22	73	0,87	410	7,99	510
25/11/11	41	<DL	85	0,0033	3	3,7	18	1	0,001	420	8,02	540
28/11/11	36	<DL	110	<DL	2,9	3,3	17	83	0,87	510	8,81	570
17/03/12	3,4	<DL	160	<DL	0,96	1,2	5,8	30	0,8	590	9,67	610
13/04/12	15	<DL	91	<DL	1,9	2,6	5,4	73	0,68	370	8,8	470
19/04/12	17	<DL	110	<DL	2,2	3,1	4,3	88	0,71	430	8,84	440
25/04/12	13	<DL	99	<DL	1,9	2,9	2,9	110	0,7	430	8,93	440
10/05/12	20	<DL	180	0,0052	2,8	3,6	5,1	91	1,1	670	8,82	740
28/05/12	17	<DL	160	<DL	3,2	4,1	6,8	120	1	620	8,59	700
04/06/12	13	<DL	120	<DL	2,6	3,9	3,8	110	0,79	480	8,73	520
13/06/12	15	<DL	120	0,0031	3	4,2	4,1	120	0,98	540	8,59	630
23/07/12	15	<DL	74	<DL	3	6,2	4,5	53	0,61	320	8,28	330
31/07/12	16	<DL	70	<DL	3	6,2	4,1		0,61	310	8,23	330
06/08/12	13	<DL	71	<DL	2,8	5,3	4,2	70	0,59	320	8,88	360
27/08/12	19	<DL	110	<DL	3,8	5,6	5,7	69	0,79	430	8,19	430
18/09/12	8,4	<DL	84	<DL	2,6	4,2	3,8	91	0,6	360	8,99	350

04/10/12	11	<DL	90	<DL	2,5	3,4	2,9	89	0,71	410	8,71	400
10/10/12	14	<DL	110	0,0025	2,9	3,7	4	150	0,84	520	8,71	530
15/10/12	7,7	<DL	140	<DL	2,2	3,1	2,7	140	0,82	520	9,22	540
22/10/12	11	<DL	160	<DL	2,7	3,9	2,7	94	0,89	590	9,21	590
12/11/12	9,1	<DL	160	<DL	1,7	3,1	2,3	140	0,91	590	9,1	620
23/11/12	9,3	<DL	180	<DL	1,9	3,3	2,5	170	1,1	750	9,08	730
07/05/13	6,2	<DL	140	<DL	1,4	2,1	1,5	94	0,82	560	9,49	600
03/06/13	5,2	<DL	130	<DL	2,1	3,6	1,5	140	0,8	520	9,37	550
17/06/13	6,5	<DL	130	<DL	2,3	3,4	1,6	130	0,82	490	8,97	470
08/07/13	6,4	<DL	110	<DL	2,4	4	0,03	94	0,72	420	9,05	6200
08/08/13	11	<DL	110	<DL	2,9	4,7	0,046	100	0,75	440	8,6	430
15/08/13	9,9	<DL	95	<DL	2,8	4,3	2,6	98	0,66	410	8,68	450
07/10/13	5,65	0,010	99,2	0,0006	2,67	3,12	2,20	ND	0,423	369	9,05	423
17/10/13	9,96	<DL	137	0,0006	3,50	3,39	2,62	ND	0,574	539	8,76	574
23/10/13	6,69	<DL	131	0,0002	2,51	2,86	1,94	ND	0,451	499	9,06	451
18/11/13	6,16	<DL	163	0,0006	1,79	2,31	0,95	ND	0,603	621	9,18	603
10/07/14	4,72	0,004	110	0,0005	2,44	3,24	1,43	ND	0,682	423	8,95	449
13/08/14	6,82	0,020	90,3	0,0006	2,73	3,71	1,54	ND	0,713	417	8,62	394
22/09/14	9,06	0,013	110	0,0006	2,54	3,30	1,99	ND	0,711	435	8,56	440
05/10/14	5,20	<DL	128	0,0004	1,87	2,42	1,29	ND	0,502	125	8,06	503
28/04/15	4,77	0,005	167	0,0004	1,24	1,75	0,94	ND	0,839	611	9,37	629
01/07/15	4,39	0,008	122	0,0003	2,03	2,86	1,18	ND	0,841	540	8,95	529
03/08/15	4,98	<DL	94,0	0,0003	2,19	3,36	1,29	ND	0,663	399	8,78	389
26/08/15	9,49	<DL	113	0,0005	2,88	3,87	2,32	ND	0,767	460	8,42	437
30/09/15	9,17	0,03200	82,7	0,0004	2,28	3,48	2,01	ND	0,62	354	8,56	349

Tableau A5.1 : Compositions chimique des lixiviats de la cellule EC-1 (Calcium (Ca); Fer (Fe); Magnésium (Mg); Nickel (Ni); Potassium (K); Silice (Si); Sodium (Na); Carbone Inorganique Dissout (CID); Alkalinité (Alk); Solides Dissouts Totaux(SDT)

Dates	(Ca) mg/L	(Fe) mg/L	(Mg) mg/L	(Ni) mg/L	(K) mg/L	(Si) mg/ L	(Na) mg/L	CID mg/L	Conductivité mS/cm	pH pH	Alk mg/L	SDT mg/L
22/07/11	85	<DL	94	0,003	15	<DL	26	9,9	1,5	7,64	45	<DL
06/08/11	57	0,15	95	0,0025	14	3,5	14	13	1,2	7,93	65	<DL
10/08/11	49	0,092	86	<DL	12	3,6	17	14	1,1	7,9	68	<DL
18/08/11	26	<DL	78	<DL	7,4	3,1	7,9	17	<DL	7,96	83	<DL
20/09/11	24	<DL	72	<DL	5,3	2,9	15	29	0,78	8,18	120	490
29/09/11	19	<DL	110	<DL	5,2	3	8	29	1	8,59	130	690
14/10/11	17	0,31	87	<DL	4,1	2,8	12	35	0,94	8,33	120	640
24/10/11	7,5	<DL	110	<DL	3,2	3,3	8,1	27	0,8	9,15	130	770
02/11/11	7,2	<DL	120	<DL	2,8	1,8	5,7	32	0,86	9,31	180	580
10/11/11	7,3	<DL	110	<DL	3	1,7	5,7	37	0,92	9,3	210	620
25/11/11	6,2	0,11	92	<DL	2,5	1,7	4,3	38	0,68	9,45	180	440
21/03/12	3,2	<DL	50	<DL	1	<DL	1,4	13	0,42	9,58	91	270
19/04/12	6,8	0,068	120	0,0023	2,2	1,7	6,1	35	0,86	9,38	200	620
25/04/12	5,5	<DL	120	<DL	1,6	1,2	3,3	54	0,86	9,56	280	610
28/05/12	7,2	<DL	140	<DL	2,9	2,2	7,5	51	0,91	9,14	280	700
12/06/12	4,8	<DL	90	<DL	2,4	2,4	7,5	34	0,79	9,01	220	570
31/07/12	5,2	<DL	100	<DL	2,3	2,7	6	<DL	0,82	8,94	190	550
06/08/12	2,8	<DL	76	<DL	1,5	2	2	27	0,58	9,39	180	370
24/08/12	3,7	0,29	97	<DL	1,4	2,4	6,4	32	0,67	8,93	210	420
27/08/12	4,2	<DL	100	<DL	1,6	2,6	5,3	28	0,74	9	190	440
18/09/12	4,2	<DL	110	<DL	1,6	2,7	9,5	68	0,83	9,12	220	620
04/10/12	3,4	<DL	73	<DL	0,79	1,3	3	37	0,58	9,53	200	370
10/10/12	3,7	<DL	84	0,0027	0,89	1,4	4,7	38	0,65	9,45	210	460
15/10/12	3,9	<DL	98	<DL	0,79	1,3	2	55	0,66	9,72	240	430

22/10/12	3,3	<DL	90	<DL	0,96	1,2	1,5	49	0,58	9,76	210	380
12/11/12	3,6	<DL	96	<DL	<DL	1,1	2,3	69	0,59	9,76	240	400
23/11/12	3,1	<DL	98	<DL	<DL	<DL	1,3	69	0,56	9,89	300	380
03/06/13	0,93	<DL	85	<DL	<DL	1,2	1,2	76	0,56	9,63	240	420
08/07/13	2,6	<DL	82	<DL	0,65	1,9	3,2	43	0,58	9,28	200	6200
08/08/13	2,9	<DL	81	<DL	0,75	2	2,4	42	0,56	9,28	200	330
15/08/13	2,7	<DL	77	<DL	0,65	1,8	2,6	46	0,54	9,28	200	470
13/09/13	2,74	<DL	83	0,0008	0,59	1,84	1,84	ND	0,553	9,46	212	389
07/10/13	2,85	0,018	86,1	0,0004	0,419	1,01	1,35	ND	0,648	9,77	246	431
17/10/13	2,97	0,036	83,8	0,0006	0,679	1,48	2,66	ND	0,541	9,51	222	394
23/10/13	2,85	0,01	79,4	0,0005	0,627	1,36	1,86	ND	0,61	9,57	239	431
18/11/13	2,1	0,005	64,4	0,0004	0,208	0,67	0,68	ND	0,453	9,95	195	294
15/05/14	2,09	0,009	93,5	0,0017	0,306	2,28	1,31	ND	0,524	9,8	236	386
10/07/14	2,52	<DL	81,4	0,0008	0,506	2,09	1,67	ND	0,543	9,57	231	509
13/08/14	2,82	0,004	73	0,0008	0,713	2,32	4,04	ND	0,557	9,23	235	443
05/10/14	1,78	0,002	76,9	0,0003	0,212	0,86	0,9	ND	0,773	9,16	509	349
28/04/15	1,21	0,004	71,5	0,0011	0,155	0,84	0,43	ND	0,432	10	250	325
01/07/15	1,89	<DL	72,7	0,0005	0,354	1,71	1,68	ND	0,524	9,51	246	380
03/08/15	2,19	<DL	68,3	0,0004	0,465	2,1	3,21	ND	0,496	9,34	228	297
26/08/15	2,23	<DL	74,9	0,0005	0,502	1,95	3,15	ND	0,517	9,37	242	309
30/09/15	1,92	0,012	72,8	0,0004	0,403	1,7	1,68	ND	0,509	9,56	264	314
15/11/15	1,46	0,01	88,8	0,0013	0,198	0,96	0,92	ND	524	9,9	294	363

Tableau A5.2 : Compositions chimique des lixiviats de la cellule EC-2 (Calcium (Ca); Fer (Fe); Magnésium (Mg); Nickel (Ni); Potassium (K); Silice (Si); Sodium (Na); Carbone Inorganique Dissout (CID); Alkalinité (Alk); Solides Dissouts Totaux(SDT))

ANNEXE 6 : Analyses chimiques sur lame mince avec la microsonde électronique

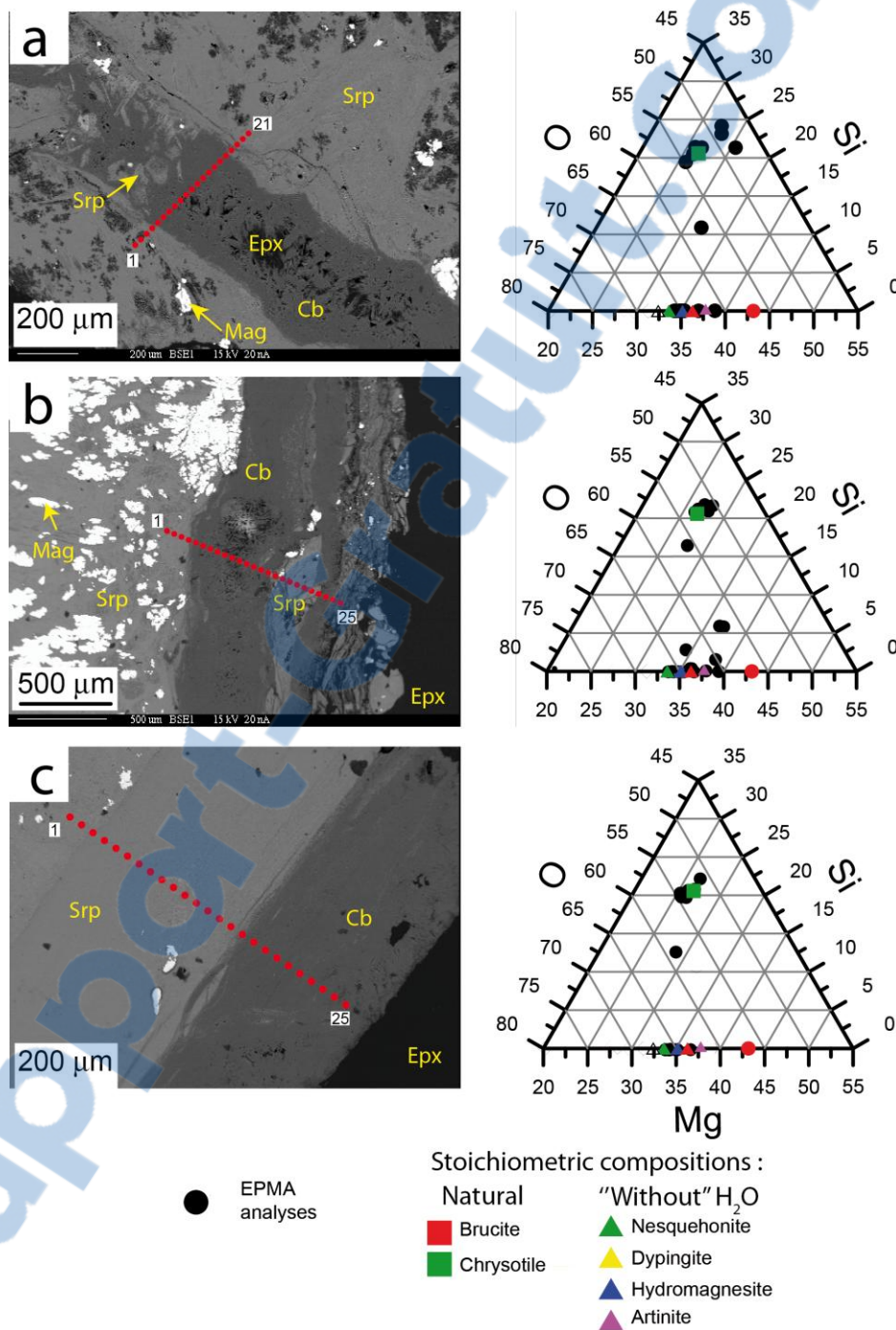


Figure A6.1 : Images BSE des lames polie de EC-1 et compositions chimique.

ANNEXE 7 : Données pluviométrie mesurées et utilisées dans MIN3P

Les données de pluviométrie utilisées dans le modèle numérique sont présentées dans un fichier annexe nommé 34167ann7.xlsx

ANNEXE 8 :

Données thermodynamiques utilisées avec MIN3P

! hydromagnesit

! equilibrium constant, gram formula weight and enthalpy change from MINTEQA2

! density: from EQ3/6 database

! activation energy: undefined

'hydromagnesit'

'surface'

467.6736 2.2398

4 'mg+2' 5.000 'co3-2' 4.000 'h+1' -2.000 'h2o' 6.000

'reversible' 8.7660 52.2100

! nesquehonite

! equilibrium constant, gram formula weight and enthalpy change from MINTEQA2

! density: from EQ3/6 database

! activation energy: undefined

'nesquehonite'

'surface'

138.3673 1.8500

3 'mg+2' 1.000 'co3-2' 1.000 'h2o' 3.000

'reversible' 5.6210 5.7890

! chrysotile2

! equilibrium constant, gram formula weight and enthalpy change from MINTEQA2

! density: average value from Klein and Hurlbut, 1993

! activation energy: undefined

'chrysotile2'

'surface'

277.1349 2.5500

2 'h4sio4' 2.0 'h2o' 0.5

'irreversible dissolution'

'log rate constant' -10.37d0

'fractional C^c' 1

'h+1' 0.19

! chrysotile1

! equilibrium constant, gram formula weight and enthalpy change from MINTEQA2

! density: average value from Klein and Hurlbut, 1993

! activation energy: undefined

'chrysotile1'

'surface'

277.1349 2.5500

3 'h+1' -6.000 'mg+2' 3.000 'h2o' 0.5

'irreversible dissolution'

'log rate constant' -10.02d0

'fractional C^c' 1

'h+1' 0.22

! magnetite

! equilibrium constant, gram formula weight and enthalpy change from MINTEQA2

! density: from Klein and Hurlbut, 1993

'magnetite'

'surface'

231.5386 5.1800

4 'h+1' -8.000 'fe+3' 2.000 'fe+2' 1.000 'h2o' 4.000

'reversible' -3.7370 50.4600

! brucite

! equilibrium constant, gram formula weight and enthalpy change from MINTEQA2

! density: from Klein and Hurlbut, 1993

'brucite'

'surface'

58.3268 2.3900

3 'mg+2' 1.000 'h2o' 2.000 'h+1' -2.000

'reversible' -17.596 27.1000

'parallel reaction pathways' 2

'pathway' 1

'log rate constant' -15.0663

'fractional C^c' 1

'h+1' 0.5d0

'pathway' 2

'log rate constant' -15.5981

ANNEXE 9 : Bilan de masse simulations MIN3P

Gaz	Masse entrante (Mol)	Masse sortant (Mol)	Bilan de masse (Mol)
O ₂ (g)	12,5	5,4	7,1
CO ₂ (g)	34	0	34
Composants			
H ⁺	5,7	16,7	-10,9
CO ₃ ²⁻	0	24	-24
Mg ²⁺	0	18,4	-18,4
H ₄ SiO ₄	0	0,6	-0,6
Minéral	Masse initiale (Mol)	Masse finale (Mol)	Bilan de masse (Mol)
Chrysotile 1	756,81	756,49	0,3
Chrysotile 2	756,81	756,51	0,3
Brucite	1147,30	1118,20	29,1
Hydromagnesite	78,30	78,29	-2,3
Nesquehonite	0	0	0

ANNEXE 10 : Fichier d'entrée pour MIN3P

```
! infil1.dat
! infiltration in soil column (Forsyth et al. 1995)
!
! Data Block 1: global control parameters
! -----I
!
'global control parameters'
'Infiltration in soil column (Forsyth et al., 1995)'
.true.          ;varsat_flow
.false.         ;steady_flow
.false.         ;fully_saturated
.true.          ;reactive_transport

'done'

! Data Block 2: geochemical system
! -----
!
'geochemical system

'use new database format'

'database directory'
'..\database\databasebea'

'components'
7                ;number of components (nc-1)
'h+1'           ;component names
'mg+2'
'co3-2'
'h4sio4'
'o2(aq)'
'fe+2'
'fe+3'
!'cr(oh)2+'
!'al+3'
!'h2o'

'redox couples'
1                ;number of redox couples
'fe+2' 'fe+3'    ; names of redox couple

'secondary aqueous species'
18               ;number of secondary aqueous species
'oh-'
'hco3-'          ;names of secondary aqueous species
'h2co3aq'
'mgoh+'

```

```

'mghco3+'
'mgco3aq'
'h3sio4-'
'h2sio4-2'
'feoh+'
'feoh3-1'
'fehco3+'
'feoh2aq'
'feoh+2'
'feoh2+'
'feoh3aq'
'feoh4-'
'fe2(oh)2+4'
'fe3(oh)4+5'

```

```

'gases'
2           ;number of gases
'co2(g)'
'o2(g)'     ;names of gases

```

```

'minerals'
6           ;number of minerals (nm)
'chrysotile1'      ;mineral names
'chrysotile2'
'brucite4'
'magnetite'
'hydrmagnesit'
'nesquehonite'
!'fecn2o4'         ; chromite
!'artinite'
!'chlorite'

```

```

'compute alkalinity'
'define temperature'
10

```

```

'done'
! Data Block 3: spatial discretization
! -----
!
'spatial discretization'
1           ;number of discretization intervals in x
1           ;number of control volumes in x
0. 1.0      ;xmin,xmax
1           ;number of discretization intervals in y
1           ;number of control volumes in y
0. 1.0      ;ymin,ymax
1           ;number of discretization intervals in z
70          ;number of control volumes in z

```

```

0. 0.35                ;zmin,zmax

'done'

! Data Block 4: time step control - global system
! -----
!
'time step control - global system'
'days'                ;time unit
0                    ;time at start of solution
932                  ;final solution time
0.1                  ;maximum time step
1.d-12              ;minimum time step

'done'

! Data Block 5: control parameters - local geochemistry
! -----
!
'control parameters - local geochemistry'

'newton iteration settings'
1.d-4                ;factor for numerical differentiation
1.d-6                ;convergence tolerance

'maximum ionic strength'
1.0d0                ;max. ionic strength

'minimum activity for h2o'
0.5d0                ;min. activity for h2o

'output time unit'
'days'                ;time unit (local chemistry)

'done'

! Data Block 6: control parameters - variably saturated flow
! -----
!
'control parameters - variably saturated flow'

'mass balance'

'upstream weighting'
.true.

'input units for boundary and initial conditions'
'pressure head'        ;input unit

'compute underrelaxation factor'

```

```

100.d0          ;max. allowed update

'newton iteration settings'
1.0d-4          ;increment for numerical differentiation
20              ;maxit_vs, max. number of newton iterations
1.0d-6          ;tol_vs, convergence tolerance
0.3             ;sw_star

'solver settings'
0               ;level_vs, incomplete factorization level
100             ;msolvit_vs, max. number of solver iterations
2              ;idetail_vs, solver information level
1.0d-7          ;restol_vs, solver residual tolerance
1.0d-7          ;deltol_vs, solver update tolerance

'done'

! Data Block 7: control parameters - reactive transport
! -----
!
'control parameters - reactive transport'

'mass balance'

'spatial weighting'
'upstream'      ;spatial weighting

'activity update settings'
'time_lagged'   ;type of activity update

'update porosity'

'update permeability'

'tortuosity correction'
'millington'

'newton iteration settings'
1.d-4           ;increment h for numerical differentiation
12              ;anticipted number of Newton iterations
60              ;max. number of Newton iterations
0.5d0           ;anticipated update in log cycles
1.0d0           ;maximum update in log cycles
1.d-6           ;convergence tolerance (global system)

'solver settings'
0               ;incomplete factorization level
100             ;max. number of solver iterations
2              ;solver information level
1.d-9           ;solver residual tolerance

```

1.d-9 ;solver update tolerance

'done'

! Data Block 8: output control

! -----

!

'output control'

'output of spatial data'

4 ;number of output times (spatial data)

137.0 321.0 505.0 689.0 ;specified output times (spatial data)

'output of transient data'

4 ;number of output location

1 ;time steps between output

62 42 6 1 ;control volume number for transient data

!'output in terms of depth'

'done'

! Data Block 9: physical parameters - porous medium

! -----

!

'physical parameters - porous medium'

1 ;number of zones

! -----

'number and name of zone'

1

'Taillings'

0.4 ;porosity

'extent of zone'

0.0 1.0 0.0 1.0 0.0 0.35

'end of zone'

'done'

! Data Block 10: physical parameters - variably saturated flow

! -----

!

'physical parameters - variably saturated flow'

!

! zone 1

! -----

!

'Taillings' ;name of zone

'hydraulic conductivity in z-direction'
1.0d-7 ;K_zz

'specific storage coefficient'
1.0d-4 ;S_s

'soil hydraulic function parameters'
0.1 ;residual saturation
3.3 ;van genuchten - alpha
4.5 ;van genuchten - n
0.5 ;expn
0.0 ;air entry pressure

'end of zone'

'done'

! Data Block 11: physical parameters - reactive transport

! -----

!

'physical parameters - reactive transport'

'diffusion coefficients'
2.38d-9 ;diffusion coefficient water
2.07d-5 ;coeff a l'air

! -----

'Taillings'

'longitudinal dispersivity'
0.01 ;dispersivity

'end of zone'

'done'

! Data Block 12: initial condition - variably saturated flow

! -----

!

'initial condition - variably saturated flow'

1 ;number of zones

! -----

'number and name of zone'

1

'Taillings'

'initial condition'
-0.2 ;Pressure head

'extent of zone'
0.0 1.0 0.0 1.0 0.0 0.35

'end of zone'

'done'

! Data Block 13: boundary conditions - variably saturated flow

! -----

!

'boundary conditions - variably saturated flow'

2 ;number of zones

! -----

'number and name of zone'

1

'inflow boundary - top'

'boundary type'

'second' 0 ;flux

'extent of zone'

0.0 1.0 0.0 1.0 0.35 0.35

'end of zone'

!

! zone 2

! -----

!

'number and name of zone'

2

'outflow boundary - bottom'

'boundary type'

'first' -0.2 ;pressure head

'extent of zone'

0.0 1.0 0.0 1.0 0.0 0.0

'end of zone'

'transient boundary conditions'

'done'

! Data Block 15: initial condition - reactive transport

! -----

!

'initial condition - reactive transport'

```

1                                ;number of zones

! -----
'number and name of zone'
1
'background concentrations'

!'kinetic batch simulation'

'kinetically controlled dissolution-precipitation reactions'

.true.                          ;output of transient data (local chemistry)

1.0d0                          ;initial time step (local chemistry)

'concentration input'

5.5d0      'ph'      ;h+1
1.69512E-5 'free'    ;mg+2 !1.69512E-02
3.90d-04   'pco2'    ;co32-
1.69512E-5 'free'    ;h4sio4      !1.69512E-02
0.21      'po2'      ;
1.69512E-10 'free'    ;fe2+ !1.69512E-02
1.69512E-10 'free'    ;fe3+ !1.69512E-02
!1.69512E-10 'free'    ;cr(oh)+2!1.69512E-02
1.69512E-10 'free'    ;al+3 !1.69512E-02

'guess for ph 7'

'mineral input'
0.235 .false. 'twothird' ;phim, minequil, update_type - chrysotile1
1.0d-10 2.42d1 0.00d0 ;phimin, scalfac, supsatm

0.235 .false. 'twothird' ;phim, minequil, update_type - chrysotile2
1.0d-10 2.42d1 0.00d0 ;phimin, scalfac, supsatm

0.08 .false. 'twothird' ;phim, minequil, update_type - brucite
1.0d-10 3.63d0 0.00d0 ;phimin, scalfac, supsatm

0.01 .false. 'constant' ;phim, minequil, update_type - magnetite
1.0d-10 3.90d-11 0.00d0 ;phimin, scalfac, supsatm

0 .false. 'constant' ;phim, minequil, update_type - hydrmagnesit
1.0d-10 1.0d-11 0.00d0 ;phimin, scalfac, supsatm

0 .false. 'constant' ;phim, minequil, update_type - nesquehonite
1.0d-10 1.0d-9 0.00d0 ;phimin, scalfac, supsatm

```

```
!0 .false. 'constant' ;phim, minequil, update_type - artinite
!1.0d-10 1.0d-9 0.00d0 ;phimin, scalfac, supsatm
```

```
!0.01 .false. 'twothird' ;phim, minequil, update_type - chlorite
!1.0d-10 0.34d0 0.00d0 ;phimin, scalfac, supsatm
```

```
'extent of zone'
0.0 1.0 0.0 1.0 0.0 0.35 ;extent of zone
```

```
'end of zone'
```

```
'done'
```

```
! Data Block 16: boundary conditions - reactive transport
```

```
! -----
```

```
!
```

```
'boundary conditions - reactive transport'
```

```
2 ;number of zones
```

```
! -----
```

```
'number and name of zone'
```

```
1
```

```
'inflow boundary'
```

```
'boundary type'
```

```
'mixed'
```

```
'concentration input'
```

```
5.5d0 'ph' ;h+1
1.69512E-5 'free' ;mg+2 !1.69512E-02
3.80d-04 'pco2' ;co3-2
1.69512E-5 'free' ;h4sio4!1.69512E-02
0.21 'po2' ;
1.69512E-10 'free' ;fe2+ !1.69512E-02
1.69512E-10 'free' ;fe3+ !1.69512E-02
!1.69512E-10 'free' ;cr(oh)+2!1.69512E-02
!1.69512E-10 'free' ;al+3 !1.69512E-02
```

```
!'guess for ph 7'
```

```
'extent of zone'
```

```
0.0 1.0 0.0 1.0 0.35 0.35
```

```
'end of zone'
```

```
! -----
```

'number and name of zone'

2

'outflow boundary'

'boundary type'

'second'

'extent of zone'

0.0 1.0 0.0 1.0 0.0 0.0

'end of zone'

'done'