POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Contribution au développement de nouveaux ciments économiques à empreinte carbone réduite destinés aux remblais miniers cimentés

NOUREDDINE OUFFA

Département des génies civil, géologique et des mines

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

Génie minéral

Décembre 2024

© Noureddine Ouffa, 2024.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Cette thèse intitulée :

Contribution au développement de nouveaux ciments économiques à empreinte carbone réduite destinés aux remblais miniers cimentés

présentée par **Noureddine OUFFA**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

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

Mamert MBONIMPA, président
Tikou BELEM, membre et directeur de recherche
Cécile DILIBERTO, membre et directrice de recherche
Mostafa BENZAAZOUA, membre et codirecteur de recherche
Romain TRAUCHESSEC, membre et codirecteur de recherche
Céline PERLOT-BASCOULES, membre
Josée DUCHESNE, membre
Marie-Andrée Guindon, membre externe

DÉDICACE

À mes très chers parents adorés

"Ô Seigneur fais-leurs miséricorde à tous deux comme ils m'ont élevé lorsque j'étais petit"

REMERCIEMENTS

Un doctorat constitue une épreuve intellectuelle, sociale et psychologique. Le réaliser en cotutelle constitue un défi supplémentaire à l'épreuve initiale. C'est une aventure collective nécessitant des efforts disciplinés et des ajustements permanents le long du parcours afin de mieux se rapprocher des objectifs ciblés. Je peux ainsi témoigner combien ce doctorat était une formation ambitieuse et très enrichissante en enseignements scientifiques et humains. Je tiens, avec sincère gratitude, à exprimer ma reconnaissance envers toute personne qui, de près ou de loin, ayant contribué à la réussite de ce doctorat et à la rédaction de cette thèse.

Tout d'abord, je souhaite remercier très sincèrement mes directeurs et co-directeurs de thèse, mes chers professeurs Tikou Belem, Cécile Diliberto, Mostafa Benzaazoua, et Romain Trauchessec, pour leur précieuse orientation, leur patience leur compréhension très remarquable et leur disponibilité tout au long de ce parcours de recherche. Leurs conseils éclairés et leurs expertises affirmés ont été inestimables pour mener à bien cette étude. Leur ouverture d'esprit, leur pédagogie souple et intelligente, leur charisme et leadership ont créé un climat propice pour la réussite de ce projet.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers mon cher professeur André Lecomte pour son soutien et son engagement tout au long de mon parcours de recherche, jusqu'aux derniers moments de sa vie. Sa récente disparition représente une grande perte, mais je tiens à souligner l'impact considérable de ses conseils, de son expertise et de son accompagnement dans l'élaboration de cette thèse. Sa vision et son soutien ont été essentiels à la réalisation de ce travail. Je lui rends hommage avec une immense reconnaissance pour tout ce qu'il a apporté à cette aventure académique.

Je tiens également à remercier les membres de mon comité de suivi de thèse, Mme Anne Vernière et Mr Youssef Benarchid. Ils ont veillé pendant ces cinq années à ce que tout se passe bien et que le projet soit mené à terme dans les bonnes conditions personnels et professionnels. Je témoigne leur souci surtout pendant les moments difficiles du Covid-19. Leur évaluation approfondie de mes avancements pendant cinq années, leurs suivi et leurs suggestions ont grandement guidé mes choix et m'ont aidé à continuer le parcours.

Je tiens à exprimer ma gratitude aux membres du jury, notamment au Professeur Mamert Mbonimpa pour avoir accepté de présider la soutenance, ainsi qu'aux Professeurs Céline Perlot-bascoules et Josée Duchesne pour avoir accepté d'évaluer mon travail. Leur analyse

détaillée, leurs suggestions constructives, ainsi que leurs commentaires et discussions ont considérablement enrichi la qualité de cette thèse. Je remercie sincèrement Mme Marie-Andrée Guindon pour avoir examiné mon travail et pour son apport très significatif en tant qu'industriel du ciment.

Je suis reconnaissant à l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (Canada) et à l'Université de Lorraine (France) pour leurs efforts dans la mise en place de ce doctorat en cotutelle. Je remercie également tous les membres de l'équipe de l'URSTM ainsi que ceux de l'équipe Matériaux pour le génie civil de l'IUT-Brabois pour leurs soutiens dans la réalisation des travaux de laboratoire et du terrain. Ma gratitude s'étend également au corps professoral et administratif de l'IRME-UQAT et de l'IJL pour leur précieuse contribution.

J'aimerais exprimer ma gratitude au centre de recherche sur les infrastructures en béton (CRIB) pour son soutien financier d'une grande part de ce projet. Dans le même sens, j'exprime ma gratitude à l'organisme Mitacs, à la fondation de l'université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (FUQAT), au club défi de Rouyn-Noranda, au Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) pour leur support financier qui a été essentiel pour mener à bien ce projet; grâce à leur soutien, sa réalisation était possible.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers nos collaborateurs industriels. Je remercie Blais Industries Inc à Rouyn-Noranda, en la personne de son directeur général Jean-François Blais, ainsi qu'Éric Brunette qui a encadré les travaux de mon stage. Je remercie également le Centre de transfert technologique en écologie industrielle (CTTÉI) à Sorel-Tracy, en la personne sa directrice générale Claude Maheux-Picard, ainsi que Pascal Lemoine et Youssef Benarchid qui m'ont tous deux aidé pour la mise en place de mon stage et l'acquisition des matériaux nécessaires. Je tiens aussi à remercier RioTinto Fer et Titane, ArcelorMittal Long Produit Canada, Arsco Environmental, Lafarge Canada, McInnis Inc, et le Centre de métallurgie du Québec pour leur soutien et leur collaboration.

Mes remerciements s'adressent également à mes chers amis Hicham Amar, Abdelilah El Bouazzaoui, Yassine Ait Khouia, Oussama Affane, Rodrigue Wendbenedo, Yahya El Bardai, Achraf Khaddari, Goumghar Lahcen, Elkhoumsi Ikram, Mobaraki Moghaddam Mahya, Thiam Mamadou Bassirou, Oumarou Danni Saadou, Darankoum Jules, Mohammadi Amirhossein, Jalce Audrey Delphine ainsi que tous mes nombreux amis (que je n'ai pas cités) qui m'ont apporté leur

soutien tout au long de cette aventure. Leur amitié, leurs encouragements et leurs idées ont contribué à rendre ce parcours passionnant et mémorable.

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude à ma famille pour leur amour, leurs prières, leur soutien indéfectible et leur compréhension pendant cette période intense de ma vie. Leur présence et leurs encouragements constants m'ont donné la force et la motivation nécessaires pour surmonter toutes les épreuves.

Louange à Allah, Maître des univers, au début et à la fin !

RÉSUMÉ

Le remblayage minier par remblai en pâte cimenté (RPC) est une pratique courante dans les mines souterraines. Il consiste en un mélange de résidus miniers, d'eau de gâchage et d'un liant hydraulique, tel que le ciment Portland à usage général (GU), souvent combiné avec du laitier de haut fourneau granulé broyé (GGBFS) ou des cendres volantes de type F ou C (FAF ou FAC). En particulier, un liant, dit de référence, composé de 20% GU et 80% GGBFS est couramment utilisé dans la région minière de l'Abitibi-Témiscamingue. Bien que le RPC présente des avantages économiques, sécuritaires et environnementaux notables, son coût croissant est fortement influencé par le type de liant utilisé, ce qui affecte également son empreinte carbone. Par exemple, le ciment Portland est à la fois coûteux et très polluant, tandis que l'accès au laitier devient limité en raison de son utilisation croissante dans d'autres secteurs, notamment le génie civil. De plus, le transport des liants vers des mines éloignées génère des coûts supplémentaires et augmente l'empreinte carbone. Ces défis, liés à l'augmentation des coûts et des émissions de carbone, sont particulièrement critiques pour l'industrie minière au Québec. Dans ce contexte, ce projet de thèse vise à développer des liants alternatifs, plus économiques et respectueux de l'environnement, en privilégiant des matériaux disponibles localement pour leur fabrication afin réduire les coûts et l'empreinte carbone du RPC. Quatre alternatives sont explorées, incluant **1)** des liants à activation alcaline composés de GGBFS et FAF activés par l'hydroxyde de sodium NaOH, la valorisation de déchets métallurgiques à savoir **2)** les scories d'aciéries de four poche LFS (*Ladle Furnace Slag*) d'ArcelorMittal à Contrecœur au Québec et **3)** les poussières (*Dusts*) de désulfuration des gaz issues du procédé *Circulating Dry Scrubber* (CDSD) de RioTinto Fer et Titane à Sorel-Tracy au Québec, ainsi que l'utilisation **4)** des argiles de la région témiscabitibienne (au Québec) comme ajout dans les ciments au calcaire et aux argiles calcinées (LC3).

Concernant l'activation alcaline, une approche méthodologique a été développée et appliquée, non seulement à ce cas spécifique de l'activation alcaline, mais aussi pour le reste de la thèse. Le ciment GU a été remplacé par un mélange de GGBFS et de FAF, activé avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH) à de faibles concentrations allant de 0,5N à 1N. Les tests de compression simple ont montré que la formulation composée de 75 % GGBFS/25 % FAF, activée avec du NaOH à une concentration de 0,5N, pouvait remplacer le mélange de référence (20%GU/80%GGBFS) tout en offrant des résistances mécaniques comparables. Ces résistances sont liées au développement de produits hydratés, en particulier les silicates de calcium hydratés ou CHS (*calcium silicate hydrate*)

et des phases semblables à l'hydrotalcite. Il a également été noté que la FAF joue un rôle crucial dans la régulation du dégagement de chaleur d'hydratation à court terme et améliore la résistance à moyen terme, comparativement aux mélanges de GGBFS seul activé avec du NaOH. Cependant, une évaluation économique et environnementale sommaire a révélé que l'empreinte carbone et le coût du NaOH constituent des défis majeurs pour ces liants. Une étude approfondie de ce produit (NaOH) dans le contexte québécois est nécessaire pour faire avancer cette option. D'un autre côté, un déchet industriel, le résidu CDSD, constitue la deuxième alternative de ce projet. Ce résidu CDSD a été utilisé pour remplacer le NaOH (et/ou le GU), présentant des avantages économiques et environnementaux. En particulier, la formulation 20%CDSD/80%GGBFS montre des résistances similaires après 28 jours de cure au mélange de référence. Des sous-produits tels que les FAF, les poudres fines de verre (FGP) et les scories de four à arc électrique (EAFS) ont également été intégrés avec succès jusqu'à un taux de 20% dans les formulations CDSD/GGBFS pour réduire la teneur en GGBFS. Les résistances développées par les mélanges CDSD/GGBFS sont dues aux produits hydratés comme les CSH, l'hydrotalcite et les monosulfoaluminates, similaires à ceux trouvés dans le mélange de référence. L'hydratation des mélanges CDSD/GGBFS étant lente à court terme (7 jours et moins), l'ajout de 5 % de clinker est suggéré pour remédier à ce problème.

La troisième alternative explorée dans le cadre de ce projet de thèse concerne la valorisation des scories d'aciérie de four poche (LFS) d'ArcelorMittal à Contrecœur (Québec) en tant qu'ajout cimentaire. La composition chimique et minéralogique, ainsi que la basicité des scories LFS, en font un candidat potentiel. Cependant, la présence de certaines phases, comme la chaux et la magnésie libres, le silicate de calcium bi-calcique sous sa forme gamma, ainsi que certains aluminates calciques réactifs, peut réduire son potentiel cimentaire. Sur la base de la littérature scientifique, un traitement par granulation rapide à l'eau sous pression suivi du broyage a été appliqué à ces scories. Le produit ainsi obtenu est dénommé GGLFS (*Ground Granulated Ladle Furnace Slag*). Ces GGLFS ont ensuite été intégrées dans deux systèmes ternaires, GU/GGBFS/GGLFS et CDSD/GGBFS/GGLFS. Les essais de compression simple réalisés à 7 et 28 jours ont mis en évidence les synergies des GGLFS avec le CDSD, le GU et le GGBFS. Les GGLFS possèdent également des propriétés cimentaires intrinsèques et peuvent être utilisées comme activateur du GGBFS. Les résultats des investigations cinétiques et microstructurales montrent que les GGLFS présentent une grande réactivité à court terme et contribuent à

l'amélioration des produits hydratés à moyen terme (28 jours) et à long terme (112 jours). En l'absence d'ajouts de sulfates tels que le gypse ou le CDSD (comme dans le système GU/GGBFS/GGLFS, où il y a très peu de sulfates), ces scories traitées ne favorisent pas la formation d'ettringite, car les aluminates réagissent avec les faibles quantités de sulfates présentes dans le ciment Portland pour former des mono-sulfo-aluminates. Dans le système CDSD/GGBFS/GGLFS, les GGLFS favorisent la formation d'ettringite et des phases AFm. Bien que les GGLFS présentent un fort potentiel en tant qu'ajout cimentaire, une optimisation du processus de granulation-broyage est nécessaire, en ajustant la pression de l'eau de granulation et en contrôlant la teneur en oxydes de fer et en particules de fer, par exemple par séparation magnétique.

La quatrième et dernière alternative explorée consiste à valoriser les argiles de la région minière de l'Abitibi-Témiscamingue en tant qu'ajout cimentaire dans les ciments LC3. En raison du manque d'information sur la minéralogie de ces argiles, une étude préliminaire a été réalisée pour évaluer leur composition minéralogique. Un total de 33 échantillons a été prélevé dans la région et analysé par différentes techniques. Les résultats montrent que la partie argileuse de ces échantillons est composée de minéraux tels que l'illite, la muscovite, la chlorite, la vermiculite et la kaolinite par endroits. Dans la fraction non argileuse, on retrouve du quartz, des feldspaths et de la magnésio-hornblende. Ces résultats sont cohérents avec certaines études antérieures menées dans le même contexte. Toutefois, des analyses plus approfondies sont nécessaires pour confirmer la présence de minéraux, notamment la kaolinite, qui revêt un intérêt particulier pour les ciments LC3. Deux échantillons d'argile ont été soumis à des tests de calcination selon un plan d'expérience de Taguchi, avec des températures variantes entre 700°C et 850°C, un gradient de température de 5 à 10 °C/min, et un temps de calcination d'une demi-heure à une heure. Une argile collectée dans la région de Rouyn-Noranda s'est montrée faiblement réactive, tandis qu'une autre, collectée en Abitibi-Ouest, s'est révélée modérément réactive. Enfin, deux procédés ont été proposés et testés pour améliorer la réactivité de ces argiles : le broyage après calcination et la classification granulométrique (tamisage) avant calcination. Ces deux procédés permettent d'améliorer significativement la réactivité de l'argile collectée en Abitibi-Ouest. Bien que cette quatrième alternative conclue cette thèse, d'autres travaux sont nécessaires pour progresser vers une application industrielle. Il est recommandé de se concentrer spécifiquement sur les argiles de l'Abitibi-Ouest de réaliser une étude détaillée de leur minéralogie.

Ce projet montre des perspectives très prometteuse que ce soit en recherche ou en application industrielle sans de grands travaux supplémentaire en recherche. Cette dernière option concerne notamment l'application du résidu CDSD. Cependant pour les scories LFS, l'optimisation du granulation-broyage est nécessaire. Pour l'activation alcaline, l'évaluation économique et environnementale du NaOH dans le contexte spécifique du Québec est nécessaire. Finalement, plus d'investigation des argiles témiscabitibiennes est nécessaires notamment leur minéralogie. Le développement des formulations cimentaire dans le cadre de cette thèse a été fait sur la base de remblai simulé (à base du sable fin) et un temps de cure moyen (jusqu'à 28 jours). Par conséquent, pour toutes les formulations développées dans le cadre de cette thèse, une application aux remblais réels (à base de résidu miniers) et aux différentes échéances (au-delà de 28 jours) est nécessaire.

ABSTRACT

Mine backfilling using cemented paste backfill (CPB) is a common practice in underground mines. It consists of a mixture of mine tailings, mixing water, and a hydraulic binder, such as general-use Portland cement (GU), often combined with ground granulated blast furnace slag (GGBFS) or fly ash type F or C (FAF, FAC). Specifically, a reference binder made up of 20% GU and 80% GGBFS is commonly used in the Abitibi-Témiscamingue mining region. Although CPB offers significant economic, safety, and environmental advantages, its rising cost is strongly influenced by the type of binder used, which also impacts its carbon footprint. For instance, Portland cement GU is both expensive and highly polluting, while access to GGBFS is becoming limited due to its growing use in other sectors, especially civil engineering. Additionally, transporting binders to remote mines (e.g. Northern Québec) adds extra costs and increases the carbon footprint of CPB. These challenges, related to rising costs and carbon emissions, are particularly critical for the mining industry in Quebec. In this context, this thesis project aims to develop alternative binders that are more economical and environmentally friendly, favoring locally available materials for their production in order to reduce the costs and carbon footprint of CPB. Four alternatives are being explored, including: **1)** Alkali-activated binders composed of GGBFS and FAF activated by sodium hydroxide (NaOH); The valorization of metallurgical waste, specifically **2)** Ladle Furnace Slag (LFS) from ArcelorMittal in Contrecœur, Quebec; **3)** Desulfurization dusts from the Circulating Dry Scrubber (CDSD) process at RioTinto Fer et Titane in Sorel-Tracy, Quebec; **4)** The use of clays from the Abitibi-Témiscamingue region (in Quebec) as an additive in Limestone Calcined Clay Cements (LC3).

Regarding alkali activation, a methodological approach was developed and applied, not only to this specific case of alkali activation but also for the rest of the thesis. GU cement was replaced by a mixture of GGBFS and FAF, activated with sodium hydroxide (NaOH) at low concentrations ranging from 0.5N to 1N. unconfined compression tests showed that the formulation composed of 75% GGBFS/25% FAF, activated with NaOH at a concentration of 0.5N, could replace the reference binder (20%GU/80%GGBFS) while offering comparable compressive strengths. These strengths are attributed to the development of hydrated products, particularly calcium silicate hydrate (CSH) and hydrotalcite-like phases. It was also noted that FAF plays a crucial role in regulating the short-term heat release from hydration and improves medium-term compressive strength compared to mixes of GGBFS alone activated with NaOH. However, a preliminary

economic and environmental assessment revealed that the carbon footprint and cost of NaOH present major challenges for alkali-activated binders (AAB). More detailed evaluation of this product (NaOH) in the Quebec context is necessary to advance the AAB. On the other hand, an industrial waste, constitutes the second alternative in this project. This waste CDSD has been used to replace NaOH (and/or GU), presenting economic and environmental benefits. In particular, the 20%CDSD/80%GGBFS formulation shows similar compressive strengths after 28 days of curing comparatively to the reference binder. By-products such as FAF, fine glass powder (FGP), and electric arc furnace slag (EAFS) have also been successfully integrated up to 20% in CDSD/GGBFS formulations to reduce GGBFS content. The compressive strengths developed by CDSD/GGBFS mixtures are due to hydrated products such as CSH, hydrotalcite, and monosulfoaluminates, like those found in the reference mix. Since hydration of CDSD/GGBFS mixes is slow in the short term (7 days or less), the addition of 5% clinker is recommended to address this issue.

The third alternative explored in this thesis project involves the valorization of ladle furnace slag (LFS) from ArcelorMittal plant in Contrecœur (Quebec) as a cementitious additive. The chemical and mineralogical composition, as well as the basicity of LFS, make it a potential candidate. However, the presence of certain phases, such as free lime and magnesia, gamma-dicalcium silicate, and some reactive calcium aluminates, can reduce its cementitious potential. Based on scientific literature, a treatment involving water quenching followed by grinding was applied to this slag. The resulting product is called GGLFS (Ground Granulated Ladle Furnace Slag). These GGLFS were then integrated into two ternary systems: GU/GGBFS/GGLFS and CDSD/GGBFS/GGLFS. Compression tests performed at 7 and 28 days highlighted the synergies between GGLFS and CDSD, GU, and GGBFS. GGLFS also possesses intrinsic cementitious properties and can be used as an activator for GGBFS. The results of kinetic and microstructural investigations show that GGLFS exhibits high short-term reactivity and contributes to the improvement of hydrated products in the medium (28 days) and long term (112 days). In the absence of sulfate additives such as gypsum or CDSD (as in the GU/GGBFS/GGLFS system, where there are very few sulfates), the GGLFS don’t promote the formation of ettringite, as the aluminates react with the small amounts of sulfate present in Portland cement to form monosulfoaluminates. In the CDSD/GGBFS/GGLFS system, GGLFS promotes the formation of ettringite and AFm phases. Although GGLFS shows great potential as a cementitious additive,

optimizing the granulation-grinding process is necessary by adjusting the granulation water pressure and controlling the iron oxide and iron particle content, for example through magnetic separation.

The fourth and final alternative explored involves the valorization of clays from the mining region of Abitibi-Témiscamingue as a cementitious additive in LC3 cements. Due to a lack of information on the mineralogy of these clays, a preliminary study was conducted to evaluate their mineralogical composition. A total of 33 samples were collected from the region and analyzed using various techniques. The results show that the clay fraction of these samples is composed of minerals such as illite, muscovite, chlorite, vermiculite, and, in some areas, kaolinite. In the non-clay fraction, quartz, feldspars, and magnesium hornblende were found. These results are consistent with some previous studies conducted in the same context. However, further analysis is needed to confirm the presence of minerals, particularly kaolinite, which is of particular interest for LC3 cements. Two clay samples were subjected to calcination tests based on a Taguchi experimental design, with temperatures ranging from 700°C to 850°C, temperature gradients of 5 to 10°C/min, and calcination times of half an hour to an hour. A clay sample collected in the Rouyn-Noranda city showed low reactivity, while another sample collected in Abitibi-Ouest was moderately reactive. Finally, two processes were proposed and tested to improve the reactivity of these clays: grinding after calcination and particle size classification (sieving) before calcination. These two processes significantly improved the reactivity of the clay collected in Abitibi-Ouest. Although this fourth alternative concludes the thesis, further work is needed to progress towards industrial application. It is recommended to focus specifically on the clays of Abitibi-Ouest and to conduct a detailed study of their mineralogy.

This thesis project demonstrates very promising perspectives in both research and industrial application. The last option concerns the application of CDSD. However, for LFS, optimizing the granulation-grinding process is necessary. For alkali activation, an economic and environmental evaluation of NaOH in the Quebec context is required. Finally, further investigation of the mineralogy of Témiscabitibian clays is needed. The cementitious formulations developed in this thesis are based on simulated cemented backfill (using fine sand as skeleton) and a medium curing time (up to 28 days). Therefore, for all the formulations developed in this thesis, applying them to real backfill (based on actual mine tailings) and the evaluation beyond 28 days is necessary.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE III

REMERCIEMENTS IV

RÉSUMÉ VII

ABSTRACT XI

LISTE DES TABLEAUX XXII

LISTE DES FIGURES XXVII

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XXXVII

LISTE DES ANNEXES XLII

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 3

1.1 Contexte général 3

1.2 Problématique de recherche liée au remblai minier en pâte cimenté 6

1.2.1 Généralités sur le remblai minier en pâte cimenté 6

1.2.2 Problématique de recherche 11

1.3 Objectifs de la thèse 15

1.3.1 Objectif général 15

1.3.2 Objectifs spécifiques 16

1.4 Hypothèses de recherche 17

1.5 Méthodologie de recherche 18

1.5.1 Principe méthodologique 18

1.5.2 Choix des plans de mélanges 20

1.6 Originalité de la thèse 23

1.7 Objectif de la thèse en cotutelle 23

1.8 Structure du mémoire de thèse 24

1.8.1 Première section : Introduction et revue de littérature 25
1.8.2 Deuxième section : Activation alcaline et son alternative 25
1.8.3 Troisième section : Valorisation des scories d'aciérie de four poche 26
1.8.4 Quatrième section : Valorisation de argiles de l'AT 27
1.8.5 Cinquième section : Discussions et conclusions 28
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE 29
2.1 Activation alcaline du GGBFS/FAF 30
2.1.1 Laitier de haut fourneau granulé broyé GGBFS 30
2.1.2 Cendres volantes de centrales thermiques type F (FAF) 31
2.1.3 Généralités sur l'activation alcaline et la géopolymérisation 32
2.1.4 Activation alcaline du GGBFS/FAF 34
2.2 Activation du GGBFS par le ciment Portland 35
2.2.1 Composition du ciment Portland 35
2.2.2 Hydratation du ciment Portland seul 36
2.2.3 Hydratation du GU/GGBFS et liant de référence 39
2.3 Activation alcaline et sulfatique par le CDSD du GGBFS 41
2.3.1 Technologies du traitement des émissions du SO_2 41
2.3.2 Poussières du procédé *Circulating Dry scrubber* 43
2.3.3 Activation alcaline et sulfatique du GGBFS 46
2.4 Généralités sur les argiles 47
2.4.1 Quelques minéraux argileux communs 47
2.4.2 Argiles en Abitibi-Témiscamingue 52
2.5 Calcination des argiles typiques 60
2.5.1 Aperçu historique sur la calcination des argiles 60

2.5.2 Calcination de la kaolinite 62
2.5.3 Calcination de l'illite et de la montmorillonite et comparaison avec la kaolinite 68
2.5.4 Calcination de la palygorskite (attapulgite) 73
2.6 Ciments LC3 75
2.6.1 Origine et définition des ciments LC3 75
2.6.2 Effet du calcaire dans le ciment Portland 76
2.6.3 Effet de l'argile calcinée dans le ciment Portland 82
2.6.4 Ajout combiné du calcaire et de l'argile calcinée : Ciments LC3 85
2.7 Conclusions et perspectives 88
CHAPITRE 3 ARTICLE 1: A METHODOLOGICAL APPROACH APPLIED TO ELABORATE ALKALI-ACTIVATED BINDERS FOR MINE PASTE BACKFILLS 90
Abstract 91
3.1 Introduction 91
3.2 Materials and Methods 95
3.2.1 Materials characterizations 95
3.2.2 Methodological approach 98
3.2.3 S-CPB mixture preparation 99
3.2.4 AACPB and RCPB mixtures preparation 100
3.2.5 Calorimetric measurements 101
3.2.6 Microstructural properties 102
3.3 Results and discussions 103
3.3.1 Uniaxial compressive strength (UCS) 103
3.3.2 Calorimetric measurement 105
3.3.3 XRD analysis 107
3.3.4 TEM-EDS observations 108

3.3.5 27Al and 29Si MAS-NMR spectra 112
3.4 Application to the CPBs 115
3.5 Cost estimate and $CO_{2\text{-eq}}$ aspects 119
3.6 Concluding remarks 124
Acknowledgements 124
CHAPITRE 4 ARTICLE 2: AN ALTERNATIVE TO NAOH IN THE ALKALI-ACTIVATION OF GROUND GRANULATED BLAST FURNACE SLAG IN THE FORMULATION OF CEMENTED PASTE BACKFILLS 125
Abstract 125
4.1 Introduction 126
4.2 Methodology 129
4.2.1 Material characterizations 129
4.2.2 SCPB mixture designs 131
4.2.3 Economic and environmental assessment 131
4.2.4 Statistical analysis 133
4.2.5 Unconfined compression tests 133
4.3 Results 134
4.3.1 Binary GGBFS-CDSD binder mixture design 134
4.3.2 Ternary GGBFS-FAF-CDSD binder mixture design 135
4.3.3 Ternary GGBFS-FGP-CDSD binder mixture design 138
4.3.4 Ternary GGBFS-CL-CDSD binder mixture design 140
4.4 Discussion 142
4.5 Conclusions 143
Acknowledgement 144

CHAPITRE 5 ARTICLE 3: INVESTIGATING THE FEASIBILITY OF UTILIZING ELECTRICAL ARC FURNACE SLAG AND CIRCULATING DRY SCRUBBER DUST AS BINDER FOR CEMENTED PASTE BACKFILL 145

Abstract 145

5.1 Introduction 146

5.2 Materials and Methods 150

5.3 Results and Discussion 157

5.4 Concluding Remarks 159

Acknowledgments 160

CHAPITRE 6 ARTICLE 4: POTENTIAL REUSE OF LADLE FURNACE SLAG AS CEMENTITIOUS MATERIAL: A LITERATURE REVIEW OF GENERATION, CHARACTERIZATION, AND PROCESSING METHODS 161

Abstract 162

6.1 Introduction 163

6.2 Production and properties of LFSs 167

6.2.1 Production and use of LFSs 167

6.2.2 Properties of LFSs 169

6.3 Different treatments of LFSs 189

6.3.1 Hydraulic treatment 190

6.3.2 Physical treatment 197

6.3.3 Chemical treatment 207

6.4 Classification of LFS 225

6.5 Summary and conclusions 227

Aknowledgement 229

CHAPITRE 7 ARTICLE 5: WATER QUENCHING AND GRINDING OF LADLE FURNACE SLAG FOR USE AS SUPPLEMENTARY CEMENTITIOUS MATERIAL IN CEMENTED MINE BACKFILLS. 230

Abstract 231

7.1 Introduction 232

7.2 Materials and methods 234

7.2.1 Materials 234

7.2.2 Methods 244

7.3 Results and discussions 248

7.3.1 Unconfined compressive strength tests 248

7.3.2 Binders' kinetics reactions 254

7.3.3 Hydration products 260

7.4 Conclusions and recommendations 266

Acknowledgement 267

CHAPITRE 8 ARTICLE 6: EXPLORING THE POTENTIAL OF LC3 CEMENT INCORPORATING CALCINED CLAY FROM ABITIBI-TÉMISCAMINGUE (CANADA) FOR CEMENTED PASTE BACKFILL APPLICATIONS: A PRELIMINARY STUDY 269

Abstract 269

8.1 Introduction 270

8.2 Materials and methods 274

8.3 Results and discussions 279

8.4 Concluding remarks 284

Acknowledgements 285

CHAPITRE 9 INVESTIGATION PRÉLIMINAIRE DES ARGILES DE L'ABITIBI TÉMISCAMINGUE POUR LEUR UTILISATION DANS DES LIANTS DESTINÉS AUX REMBLAIS MINIERS EN PÂTE CIMENTÉS 286

9.1 Échantillonnage et caractérisation prélminaires 286
9.1.1 Méthodologie d'échantillonnage 286
9.1.2 Caractérisations préliminaires des 33 prélèvements 291
9.1.3 Sélection des échantillons pour d'autres analyses 299
9.1.4 Caractérisation des 9 échantillons sélectionnés 300
9.2 Tests de calcination de l'échantillon ATC2 et essais mécaniques 307
9.2.1 Caractérisation des autres matériaux 307
9.2.2 Plan d'expériences 310
9.2.3 Tests mécaniques en compression simple 311
9.3 Amélioration de la réactivité des argiles 316
9.3.1 Broyage des argiles après leur calcination 318
9.3.2 Concentration des argiles par tamisage suivie de leur calcination 322
9.4 Test de pouzolancité R3 325
9.5 Conclusions 327
CHAPITRE 10 DISCUSSION GÉNÉRALE 329
10.1 Éléments d'analyse 330
10.2 Résultats d'analyse 336
10.2.1 Liant de référence 20GU/80GGBFS 340
10.2.2 Liant à activation alcaline (AAB) 341
10.2.3 Alternative à NaOH 344
10.2.4 Scories LFS traitées 347
10.2.5 Ciments au calcaire et argiles calcinés LC3 350
10.3 Points à retenir 351
CHAPITRE 11 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS 353

RÉFÉRENCES 360

ANNEXES 403

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Utilisation de liants dans les mines d'Agnico Eagle en Abitibi en 2023 (Gélinas, communication personnelle, 15 novembre 2023) 5

Tableau 1.2 Différences majeures entre les mortiers / bétons et les RPCs, modifié de (Benzaazoua *et al.*, 2004a) 8

Tableau 2.1 Notations cimentaires des oxydes principaux 35

Tableau 2.2 Compositions chimiques des ciments Portland (Neville, 2011) 35

Tableau 2.3 Phases essentielles du ciment portland (Neville, 1995) 36

Tableau 2.4 Compositions minéralogiques connues des argiles glacio-lacustres des lacs Barlow et Ojibway; modifié et complété de GRES-UQAT (2017) 54

Tableau 2.5 Occurencs majeurs de certains minéraux argileux dans les sols (Lal, 2006) 57

Tableau 2.6 Bref portrait des gisements de kaolin au Québec (MRNF, 2024) 59

Tableau 2.7 Quelques-unes de études pionnières sur les argiles et leurs résultats 61

Tableau 2.8 Série de réaction kaolinite-mullite (Brindley et Nakahira, 1959a) 63

Tableau 2.9 Principales transformation de la kaolinite par ^{27}Al et ^{29}Si MAS-NMR (Rocha et Klinowski, 1990a, b) 67

Tableau 2.10 comparaison entre les trois argiles vis-à-vis de la calcination (Földvári, 2011) 70

Tableau 2.11 Effets de l'ajout du calcaire sur le ciment Portland (Wang *et al.*, 2018a) 81

Table 3.1 Average particle size distribution of fine sand 95

Table 3.2 Chemical and physical characterizations of GU, GGBFS, and FA_F 96

Table 3.3 Summary of recipes of simulated paste backfills. 100

Table 3.4 Experiment design of CPBs mixtures 101

Table 3.5 Summary of different mixtures studied in calorimetry. 102

Table 3.6 Summary of the three pure paste binders 102

Table 3.7 Chemical shifts assignments of studied product by MAS-NMR. 113

Table 3.8 Required quantities of the different ingredients for a CPB block of 1 m^3 with UCS28d = 1 MPa 121

Table 3.9 Cost and footprint (CO2-eq) of materials to prepare CPB block of 1m^3 with UCS28d=1MPa 122

Tableau 4.1 Specific gravity and specific surface area of the used materials 130

Table 4.2 Bounds of the different ternary mixture's components 131

Table 4.3 Carbon footprint of the materials used 132

Table 4.4 Prices of the cementitious additives used 132

Table 4.5 Results of compression tests on SCPB prepared with the binary binder mixtures GGBFS-CDSD solid percentage (C_w)=75%, water content (w')=25%, binder ratio (B_w)=7%, binder concentration (Cc)= 6.54% 135

Table 4.6 Results of compression tests on SCPB prepared with the ternary binder mixtures GGBFS-FAF-CDSD solid percentage (C_w)=75%, water content (w')=25%, binder ratio (B_w)=7%, binder concentration (Cc)= 6.54% 136

Table 4.7 Correlation analysis of UCS28 from ternary mixtures GGBFS-FAF-CDSD 137

Table 4.8 Results of compression tests on SCPB prepared with the ternary binder mixtures GGBFS-FGP-CDSD, solid percentage (Cw) = 75%, water content (w')=25%, binder ratio (Bw)=7%, binder concentration (Cc)= 6.54% 139

Table 4.9 Results of mechanical tests on ternary mixtures GGBFS-CL-CDSD, solid percentage (Cw) = 75%, water content (w')=25%, binder ratio (Bw)=7%, binder concentration (Cc)= 6.54% 141

Table 5.1 XRF analysis and physical properties of the cementitious materials 153

Table 5.2 ICP-MS analysis of GEAFS 154

Table 5.3 Sulfur/Carbone and free lime of GEAFS 155

Table 5.4 Uniaxial compression test results (UCS) for ternary blends GGBFS-GEAFS-CDSD, with solids mass concentration (C_w) of 75%, binder ratio (B_w) of 7%, binder content (C_c) of 6.54% 157

Table 5.5 Correlation analysis of UCS_{28d} for ternary mixtures GGBFS/GEAFS/CDSD 158

Table 6.1 Examples of weight of various particle size ranges from literature. 172

Table 6.2 Some reported specific surface area values of ladle furnace slag (LFS). 173

Table 6.3 Some ladle furnace slag (LFS) densities (or specific gravity) reported in the literature. 173

Table 6.4 Minor oxides and element in ladle furnace slag (LFS); data from Table 6.6. 176

Table 6.5 Alkalinity coefficient and hydraulic activity (HI) index of ladle furnace slags (LFSs); data from Table 6.6. 177

Table 6.6 Chemical compositions of different ladle furnace slags (LFSs) collected from the literature. 180

Table 6.7 Mineralogical phases detected in ladle furnace slag (LFS), collected from the literature. 187

Table 6.8 Review of studies conducted on the water quenching of ladle furnace slag (LFS). ... 194

Table 6.9 Various examples of sieves used in the literature for granulometric classification of ladle furnace slags (LFSs). 199

Table 6.10 Review of studies employing grinding as a ladle furnace slag (LFS) processing method and their respective objectives. 205

Table 6.11 Acceptable replacement rate of Portland cement (PC) by ladle furnace slag (LFS) in cement composites. 209

Table 6.12 Review of the studies carried out on alkaline activation of ladle furnace slags (LFSs) with important parameters. 223

Table 6.13 Factors affecting strength of alkaline-activated materials (or geopolymers) based on ladle furnace slag (LFS). 225

Table 7.1 XRF and physical properties of the raw materials 238

Table 7.2 Sulfur/Carbone and free lime of GLFS and GGLFS 239

Table 7.3 ICP-MS results of GLFS and GGLFS 239

Table 7.4 Bounds of the two ternary mixture's components 245

Table 7.5 Results of compression tests on SCPB prepared with the ternary binder mixtures GGBFS-GGLFS-CDSD, ... 250

Table 7.6 Correlation analysis of UCS28 from ternary mixtures GGBFS-GGLFS-CDSD..... 251

Table 7.7 Results of compression tests on SCPB prepared with the ternary binder mixtures GU-GGBFS-GGLFS, ... 252

Table 7.8 Correlation analysis of UCS28 from ternary mixtures GGBFS-GGLFS-CDSD..... 253

Table 8.1 Results of physical and chemical characterizations 275

Table 8.2 Design of experiment using Taguchi array L_{16} ($4^1 2^2$) for ATC1 calcination..... 279

Table 8.3 Results of UCS tests of SCPB according to the calcination conditions of ATC1 280

Tableau 9.1 Caractérisation chimique semi-quantitative par XRF 295

Tableau 9.2 Caractérisation minéralogique semi-quantitative par DRX 298

Tableau 9.3 Analyse XRF des échantillons d'argiles sélectionnées 300

Tableau 9.4 Résultats du calcul du pourcentage maximal de la kaolinite dans les argiles 302

Tableau 9.5 Caractérisation physique et chimique du CL, LS, MK et GYP 309

Tableau 9.6 Niveaux des facteurs étudiées pour la calcination des argiles..... 310

Tableau 9.7 Plan d'expérience de Taguchi $\mathbf{L_{16}}$ **($4^1 2^2$)** pour la calcination des argiles..... 311

Tableau 9.8 Masses des différents ingrédients utilisés dans les mélanges de remblais simulés. 312

Tableau 9.9 Résultats des tests en compression simple des SCPB selon les conditions de calcination de l'argile ATC2..... 312

Tableau 9.10 Ordre d'influence des facteurs sur l'UCS28 des SCPB à base des LC3-50 aux argiles calcinées CATC2-x (x : numéro d'expérience de calcination) 315

Tableau 10.1 Formulations sélectionnées et leurs B_w estimés correspondant à un UCS28 de 1MPa 334

Tableau 10.2 Empreintes carbones des différents matériaux utilisés..... 335

Tableau 10.3 Prix estimés des différents matériaux utilisés 336

Tableau 10.4 Masses requises estimées pour les différentes formulations sélectionnées (Cw de remblai = 75% et densité de résidu = 2,72)..... 338

Tableau 10.5 Coûts et empreintes carbone estimés des différentes formulations de liants sélectionnées..... 339

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Étapes du processus de développement minéral (Association minière du Québec, 2024) 3

Figure 1.2 Réseau routier au Québec 5

Figure 1.3 Représentation schématique du remblai minier en pâte cimenté, modifié de *(Belem et Benzaazoua, 2008a)* 6

Figure 1.4 Boue de résidus miniers déposés dans un parc à résidus (Bussiere, 2007) 7

Figure 1.5 Représentation schématique des principales étapes de fabrication du RPC, modifié de Belem et Benzaazoua (2003)..... 9

Figure 1.6 Chantier en cours de remblayage (à droite) et représentation schématique de ses différentes composantes (à gauche), de Belem et Benzaazoua (2003). 10

Figure 1.7 Répartition des coûts d'une opération de remblayage au Québec et ailleurs (Benzaazoua *et al.*, 2005)..... 11

Figure 1.8 Prix du ciment Portland aux États-Unis d'Amérique, valeur moyenne en usine. Données tirées de Callaghan (2024), taux de conversion du $US en $CAN tirés de OFX (2024)..... 12

Figure 1.9 Évolution des prix du GU et de GGBFS pour le remblai minier; figure tirée de Benzaazoua *et al.* (2005) et modifié par Ouffa (2019) 12

Figure 1.10 Quantités des ajouts minéraux (SCMs) disponibles versus utilisées dans le monde; modifié de *Scrivener et al. (2018c)* 13

Figure 1.11 Mines actives et en maintenance au Québec; de SIGÉOM (2024)..... 15

Figure 1.12 Variabilité de la composition minéralogique des résidus miniers témiscabitibiens et canadiens, statistiques réalisées sur 18 résidus miniers par Ouffa, 2019 19

Figure 1.13 Comparaison de la distribution granulométrique de trois résidus miniers Abitibiens et de celle du Sil–Co–Sil106®106 19

Figure 1.14 Représentation schématique du remblai en pâte simulé (pas d'échelle pour les proportions) 20

Figure 1.15 Méthodologie générale des travaux de laboratoire 22

Figure 2.1 Évolution du nombre de publication sur les géopolymères et l'activation alcaline (résultat de recherche sur *Google Scholar* avec les mots clés : *geopolymer OR "alkaline activation")* 32

Figure 2.2 Cinétique d'hydratation du ciment portland (Bresson, 2006) 37

Figure 2.3 Représentation schématique du processus CDS; modifié de Terence et Anthony (2011) 43

Figure 2.4 Usine *Circulating Dry Scrubber* (à gauche) et le complexe métallurgique de RioTinto Fer et Titane (à droite), Sorel-Tracy, Quebec, Canada 45

Figure 2.5 Résistance à la compression de différents échantillons de remblais en pâte; C_w=75% et B_w= 17% (Li *et al.*, 2020b) 46

Figure 2.6 Image MEB de la kaolinite et image d'une roche monominérale kaolinique (Murray, 1991; Rashad, 2013a) 48

Figure 2.7 Image MEB d'une illite et la structure des illites (Murray, 1991; Murray, 2006) 49

Figure 2.8 Image MEB d'une montmorillonite et structure des montmorillonite (Murray, 1991; Murray, 2006) 49

Figure 2.9 Structure schématique du palygorskite et image MEB montrant la forme allongée de ses particules, tirées de Galán (1996) et Murray (2000) 51

Figure 2.10 Étendue et distribution spatiale de l'épaisseur de la couche d'argile sur les territoires PACES-AT1 et PACES-AT2 (Cloutier *et al.*, 2016) 53

Figure 2.11 Exemple d'une carte des occurrences argileuses réalisée en milieu aride en Égypte (Awad *et al.*, 2018) 55

Figure 2.12 Répartition spatiale au Québec des sols par leurs type, les données pour réaliser cette carte sont tirés de Reich (2005) 57

Figure 2.13 Répartition spatiale en Abitibi-Témiscamingue des sols par leurs type, les données pour réaliser cette carte sont tirés de Reich (2005) 58

Figure 2.14 Quelques gisements de kaolins au Québec (MRNF, 2024), ... 59

Figure 2.15 Évolution des diagrammes DRX de la kaolinite selon la température de calcination (Sanz *et al.*, 1988) 64

Figure 2.16 Comparaison entre les diffractogrammes DRX du métakaolin (b), de la kaolinite (a), à gauche (Hartati *et al.*, 2016) et de la silice amorphe, à droite (Abou Abou Rida et Harb, 2014) 64

Figure 2.17 Thermogramme ADT de la kaolinite (Justice, 2005) 65

Figure 2.18 Principales transformations de la kaolinite entre 500°C et 1000°C par ^{27}Al et ^{29}Si MAS-NMR (Rocha et Klinowski, 1990b) 68

Figure 2.19 Structures et formules idéales de kaolinite (a), illite (b) et montmorillonite (c) (Fernandez *et al.*, 2011)..... 69

Figure 2.20 Courbes thermogravimétriques des trois minéraux standards et leurs produits de calcination à 600°C et 800°C (K : kaolinite, I : illite, M : montmorillonite) (Fernandez *et al.*, 2011)..... 70

Figure 2.21 Difractogrammes DRX des trois minéraux standards et leurs produits de calcination à 600°C et 800°C (K : kaolinite, I : illite, M : montmorillonite) (Fernandez *et al.*, 2011) 71

Figure 2.22 Les spectres MAS-NMR de 27Al des trois argiles (kaolinite, Montmorillonite et illite) et leurs produits de calcination à 600°C et 800°C (Fernandez *et al.*, 2011). 72

Figure 2.23 Effet du traitement thermique (calcination jusqu'à 1200°C) de la palygorskite, adapté de Boudriche et al. (2012) et Wang et al. (2020) 74

Figure 2.24 Différents constituants du ciment LC3-50 (LC3.CH, 2021) 75

Figure 2.25 Édifice de l'ambassade suisse à Delhi (LC3-TRC, 2019) 76

Figure 2.26 Répartition mondiale des roches carbonatées (en rouge), tirée de Ulrichstill (2010); Voir aussi Hollingsworth *et al.* (2008) et Goldscheider *et al.* (2020) 77

Figure 2.27 Évolution de l'utilisation du ciment Portland au calcaire (CEM II) dans l'union européenne entre 2000 et 2021 (CEMBUREAU, 2023)..... 79

Figure 2.28 Répartition spatiale mondiale des sols par leurs type (Reich, 2005) 82

Figure 2.29 Affinement de la porosité des ciments LC3-50 en fonction du pourcentage (chiffre entre parenthèses) de kaolinite dans l'argile initiale avant calcination (Scrivener *et al.*, 2018a) 86

Figure 2.30 Résistances mécaniques des ciments LC3-50 en comparaison au ciments portland PC (Avet, 2017) 87

Figure 2.31 Résistances à la compression simple des LC3-50 en fonction de la teneur en kaolinite dans l'argile (initiale) calcinée en comparaison avec les résistances du PC indiquées par lignes en pointillé. 46 échantillons d'argiles de différentes régions du monde ont été utilisée dans cette figure (Avet et Scrivener, 2018). 88

Figure 3.1 Granulometric distribution of GU, GGBFS, FA_F, and Goldex mine tailings 97

Figure 3.2 X-Ray diffractograms of GU, GGBFS, and FA_F. 97

Figure 3.3 The summary diagram of the proposed methodological approach for studying alkali-activated binders to be used in CPB preparation. 99

Figure 3.4 Effect of NaOH concentration on 7-day strength (UCS7d) of S-CPB based on 100%GGBFS with respect to S-CPB R0 based on reference binder (20GU/80GGBFS) ... 104

Figure 3.5 Effect of GGBFS substitution rate by FA_F on 7-day strength (UCS7d) of S-CPB with respect to S-CPB R0 based on reference binder (20GU/80GGBFS). 105

Figure 3.6 Calorimetric curves of studied alkali-activated binders with respect to reference binder 106

Figure 3.7 Calorimetric cumulative curves of studied alkali-activated binders with respect to reference binder 106

Figure 3.8 Diffractograms of three pastes studied after hydration. 107

Figure 3.9 Typical electronic images of the two selected alkali-activated binders and reference binder 111

Figure 3.10 29Si MAS-NMR and 27Al MAS-NMR spectrum of raw FA_F, GGBFS, alkali-activated GGBFS and alkali-activated 75GGBFS/25FA_F. 112

Figure 3.11 Effect of [NaOH] and B_w on UCS7d and UCS28d of AACPBs 116

Figure 3.12 UCS7d and UCS28 response surfaces of real paste backfill as function of NaOH concentration [NaOH] and Bw 118

Figure 3.13 Effect of B_w on UCS7d and UCS28d of RCPBs 119

Figure 3.14 Cost and CO_2-eq of AAB corresponding to $1m^3$ of CPB versus price and $CO_{2\text{-eq}}$ of NaOH. 122

Figure 3.15 Cost and $CO_{2\text{-eq}}$ of the different ingredients in AACPB and RCPB. 123

Figure 4.1 Cox trace plot and ternary diagram corresponding to UCS28 (kPa) of the ternary GGBFS-FAF-CDSD binder mixtures 137

Figure 4.2 Cox trace plot and ternary diagram corresponding UCS28 (kPa) of the ternary GGBFS-FGP-CDSD binder mixtures 140

Figure 4.3 Cox trace plot and ternary diagram corresponding to UCS28 (kPa) of the ternary GGBFS-CL-CDSD binder mixtures 142

Figure 5.1 Process of treating and preparing EAFS for utilization as a Supplementary Cementitious Material (SCM) 151

Figure 5.2 X-ray diffractograms of the GU, CDSD and GGBFS 155

Figure 5.3 X-ray diffractograms of the GEAFS and REAFS 156

Figure 5.4 Cox trace plot and ternary diagram illustrating UCS_{28d} (kPa) for the ternary GGBFS/GEAFS/CDSD binder mixtures. 159

Figure 6.1 Summary diagram illustrating the iron slag typologies. 163

Figure 6.2 Principle of steel refining in a ladle furnace, modified from Yuasa *et al.* (1984). 168

Figure 6.3 Illustration of the ladle furnace slag pot disintegration phenomenon: (a) immediately after being overturned, and (b) in its final state after cooling (Branca *et al.*, 2009). 169

Figure 6.4 Secondary electron microscope (SEM) images of ladle furnace slag (LFS) (in polished section) from ArcelorMittal operation in Contrecœur, Quebec, Canada 170

Figure 6.5 Visual appearance of an as-received ladle furnace slag (LFS) from ArcelorMittal's operations in Contrecœur, Quebec, Canada (with an index finger as a means of comparison) 171

Figure 6.6 Comparison between particle size distribution of a raw ladle furnace slag (LFS) and Portland cement (CEM-I) (Sultana et Islam, 2022; Sultana et Sadiqul Islam, 2023). 172

Figure 6.7 Average chemical composition of ladle furnace slag (LFS) with variation margins of main oxides; data from Table 6.6 175

Figure 6.8 Representation of ladle furnace slag (LFS) samples in a ternary diagram. 175

Figure 6.9 X-ray diffractogram of a ground air-cooled ladle furnace slag (LFS) from ArcelorMittal operation at Contrecœur, Quebec, Canada. 178

Figure 6.10 Proposed classification of reported ladle furnace slag (LFS) treatments. 189

Figure 6.11 Unconfined compressive strength at seven (R7) and 28 (R28) days for mortars with ladle furnace slag (LFS) compared to limestone and hydrated lime; data from Manso *et al.* (2005). 191

Figure 6.12 Strength of masonry mortars using ladle furnace slag (LFS) as a replacement for cement (30%) and sand (25%); data from Rodriguez *et al.* (2009). 191

Figure 6.13 Classification of ladle furnace slag (LFS). 227

Figure 7.1 Treatment of Ladle Furnace Slag samples 235

Figure 7.2 Comparison of the particle size distribution of Sil-Co-Sil 106® with that of three Abitibi mine tailings, these mine tailings are the same in Ouffa *et al.* (2020b). 237

Figure 7.3 pH and conductivity of raw materials in a solution of Solid/Liquide=1/1000 240

Figure 7.4 DRX of the raw materials 241

Figure 7.5 BSE images of GLFS (left) and GGLFS (right) 243

Figure 7.6 Granulometric distribution of GLFS and GGLFS obtained by SEM-EDAX 243

Figure 7.7 highlighting iron particles using BSE images and MEB-EDS analysis. 244

Figure 7.8 simplex designs plots of CDSD-GGBFS-GGLFS and GU-GGBFS-GGLFS ternary mixtures 245

Figure 7.9 Compressive strength of the binary mixtures 248

Figure 7.10 Cox trace plot and ternary diagram corresponding to UCS28 (kPa) of the ternary GGBFS-GGLFS-CDSD binder mixtures. 251

Figure 7.11 Cox trace plot and ternary diagram corresponding to UCS28 (kPa) of the ternary GU-GGBFS-GGLFS binder mixtures. 254

Figure 7.12 pH and conductivity of the filtered solutions (with w/c = 5.1) from different binder mixtures 255

Figure 7.13 dissolution rate of various mixtures (M1 – M6) in 10ml solution and raw materials (GU, CDSD, GGBFS and GGLFS) in 5 ml solution (W/C = 5.1) 256

Figure 7.14 Heat flow and cumulative heat of M1, M2 and M5 mixtures 258

Figure 7.15 Heat flow and cumulative heat of M3, M4 and M6 mixtures 259

Figure 7.16 XRD patterns of pure pastes P1, P2, P3, P4, P5 and P6 at 28 days (solid line) and 112 days (dotted line) of curing 263

Figure 7.17 TGA/DSC thermogram of blends P1, P2 and P5 pastes containing slags (GGBFS and/or GGLFS) activated with GU at 28 days (left) and 112 days (right) 264

Figure 7.18 TGA/DSC thermogram of P3, P4 and P6 pure pastes containing slags (GGBFS and/or GGLFS) activated with CDSD at 28days (left) and 112 days (right) 265

Figure 8.1 X-ray Diffractogrammes of materials used in LC3-50 cement 276

Figure 8.2 Diffractogram of natural ATC1 (NAT) and after treatment by calcination (C) and glycolates (G), the samples are oriented with glass slides. 277

Figure 8.3 Schematic representation with example of the different calcination factors studied (T°, Gr and t) 278

Figure 8.4 Diagram of the main effects on the UCS28 of SCPB based on LC3-50 with CATC1-x calcined clays (x = 1, …, 16) 281

Figure 8.5 Effect of grinding time on the reactivity of calcined clay CATC1-10 283

Figure 8.6 Effect of ATC1 concentration before calcination on its reactivity in SCPB based LC3-50 with CCATC1-10 284

Figure 9.1 Points (bleus) d'échantillonnage des argiles en Abitibi-Témiscamingue 287

Figure 9.2 Photographies de l'opération d'échantillonnage (A) et des outils utilisés : tarière manuelle (B), GPS Garmin (C). 288

Figure 9.3 Différentes étapes du traitement et de préparation des échantillons 290

Figure 9.4 Différents matériels utilisés pour la mesure de perte au feu 291

Figure 9.5 Analyseur Eltra CS 2000 contrôlé par ordinateur 292

Figure 9.6 Statistiques sur les pertes au feu et la teneur en carbone des argiles témiscabitibiennes selon la sous-région 292

Figure 9.7 Étapes de l'analyse XRF des échantillons d'argiles 293

Figure 9.8 Variations du poids des oxydes majeurs des échantillons d'argiles selon la sous-région 294

Figure 9.9 Préparation et analyse des échantillons par DRX 296

Figure 9.10 Concentrations des minéraux argileux et des carbonates en Abitibi-Témiscamingue 297

Figure 9.11 Critère de sélection des argiles pour l'étude complémentaire 299

Figure 9.12 Thermogrammes des argiles neuf (9) échantillons argileux sélectionnées 302

Figure 9.13 Argiles orientées en lames de verre; trois lames ont été produites pour chaque échantillon : Naturel (B), calcinée à 550°C (C, D) et à l'éthylène glycol (E) 303

Figure 9.14 Diffractogramme d'une kaolinite naturelle (KAO NAT) et après traitement par calcination à 550°C (KAO C) et a glycolées (KAO G), les échantillons sont orientés en lames de verre. 305

Figure 9.15 Diffractogramme de l'argile ATC2 naturelle (ATC2-NAT) et calcinées à 550°C (ATC2- 550°C), les échantillons sont orientés en lames de verre. 305

Figure 9.16 Diffractogramme de l'argile ATC2 naturelle (ATC2 Nat) et après traitement par calcination (ATC2-550°C), les échantillons sont orientés en lames de verre. 306

Figure 9.17 Clinker, calcire et gypse tels que recu de la compagnie Mcinnis 308

Figure 9.18 Diffractogrammes DRX des matériaux utilisés pour ciments LC3-50 309

Figure 9.19 Représentation schématique des différents facteurs de calcination étudiés 310

Figure 9.20 Résultats des tests mécaniques sur les SCPBs avec liant LC3-50 à base de l'argile ATC2 calcinée a différentes conditions 313

Figure 9.21 Diagramme des effets principaux sur l'UCS28 des SCPB a base des LC3-50 aux argiles calcinées CATC2-x (x : numéro d'expérience de calcination) 314

Figure 9.22 Diagramme des effets des interactions des facteurs sur l'UCS28 des SCPB a base des LC3-50 aux argiles calcinées CATC2-x (x : numéro d'expérience de calcination) 315

Figure 9.23 Différentes étapes de l'approche d'amélioration de la réactivité de l'argile calcinée par broyage 317

Figure 9.24 Différentes étapes de l'approche d'amélioration de la réactivité de l'argile calcinée par concentration 317

Figure 9.25 Évolution de la surface spécifique de CATC2-9 en fonction de temps du broyage 318

Figure 9.26 Distribution granulométrique (passant cumulé) de l'argile calcinée CATC2-9 selon le temps du broyage 319

Figure 9.27 Distribution granulométrique (passant) de l'argile calcinée CATC2-9 selon le temps du broyage 319

Figure 9.28 Effet du broyage sur la distribution granulométrique sur la composition minéralogique de l'argile calcinée CATC2-9 320

Figure 9.29 Effet du temps de broyage sur la réactivité de l'argile calcinée CATC2-9 321

Figure 9.30 Surface spécifique BET de l'argile concentrée comparativement à d'autres argiles322

Figure 9.31 Distribution granulométrique (passant cumulé) de l'argile concentré avant calcination (CCATC2-9) comparativement à l'argile calcinée sans concentration (CATC2-9) 323

Figure 9.32 Distribution granulométrique (passant) de l'argile concentré avant calcination (CCATC2-9) comparativement à l'argile calcinée sans concentration (CATC2-9) 323

Figure 9.33 Diffractogrammes de l'argile calcinée CATC2-9 et de l'argile concentrée calcinée CCATC2-9 324

Figure 9.34 Effet de concentration de l’argile ATC2 avant calcination sur leur réactivité après leur calcination dans le ciment LC3-50 325

Figure 9.35 Eau liée des pâtes de ciments LC3 «simulé»selon la norme ASTM C1897–20 après 7 jours d’hydratation à l’étuve a 40°C 326

Figure 10.1 Carte du Québec montrant le réseau de transport et les villes d'origine des différents matériaux utilisés dans la thèse ou concernées par l’étude 332

Figure 10.2 Prix estimés des formulations cimentaires sélectionnées 336

Figure 10.3 Empreintes carbone estimées des formulations cimentaires sélectionnées 337

Figure 10.4 Effet du séchage à 40°C sur la structure cristalline du CDSD..... 346

Figure 10.5 Taux de remplacement du GGBFS dans le système CDSD/GGBFS par divers ajouts cimentaires et empreintes carbones et coûts associés des formulations dans un $1m^3$ de remblai 347

Figure 10.6 Taux de remplacement du GGBFS et GU dans le système GU/GGBFS par GGLFS et empreintes carbones et coûts associés des formulations dans un 1m3 de remblai 348

Figure 10.7 Taux de remplacement du GGBFS dans le système CDSD/GGBFS par GGLFS et empreintes carbones et coûts associés des formulations dans un $1m^3$ de remblai 349

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

µ-DSC	Isothermal differential Scanning micro-Calorimetry
20GU/80GGBFS	Liant de référence couramment utilisé par les mines en Abitibi-Témiscamingue
A	Alite (C_3S en notation cimentaire)
AAB	*Alkali-activated binder*
AACPB	*alkali-activated cemented paste backfills*
Ab	Abitibi
AbO	Abitibi Ouest
AFm	Phases AFm (monosulfate d'aluminium)
AFt (ou Ett)	Ettringite (trisulfate d'aluminium)
Ak	Akermanite
Al	*Aluminum* (Aluminium)
Al_O	*Octahedral Aluminum*
Al_T	*tetrahedral Aluminum*
AMPLC	ArcelorMittal Produits Long Canada
Anh	Anhydrite
ANOVA	*Analysis of variance*
AOD	*Argon oxygen decarburization*
ASTM	*American Society for Testing and Materials*
AT	Abitibi-Témiscamingue
ATC1	*Abitibi-Témiscamingue clay N°1*
ATCX	*Abitibi-Témiscamingue clay N°X*
ATG	Analyse Thermogravimétrique
BET	Brunauer, Emmett and Teller
BET	Belite (C_2S en notation cimentaire)
BOFS	*Basic Oxygen furnace slag*
Br	Brownmillerite
Bw	Ratio du liant
Ca	Calcite
CAH	*Calcium Aluminate Hydrates*

C-A-S-H	*Calcium aluminum Silicate Hydrate gel*
CATC1-10	*Calcined Abitibi-Témiscamingue clay N°1 according to condition N°10 in Taguchi array*
CATCX	*Calcined Abitibi-Témiscamingue clay N°X*
CATCX-Y	*Calcined Abitibi-Témiscamingue clay N°X according to coondition Y in Taguchi array*
CCATC1-10	*Calcined concentrated Abitibi-Témiscamingue clay N°1 according to ligne N°10 in Taguchi array*
CDSD	Poussières de désulfuration des gaz d'échappement (*Circulating Dry Scrubber Dusts*)
CEMX	Ciment Portland type X (selon la norme européenne EN 197-1)
CERME	Comité des étudiants de l'IRME
CH	Hydroxyde du calcium ou Portlandite
CL	Clinker
CMQ	Centre de la métallurgie du Québec
CO_2	Dioxyde du carbone
CO2eq	Empreinte carbone mesurée en quantité de CO_2 équivalente dégagée dans l'air
CPB	*Cemented paste backfill*
CRIB	*Concrete Infrastructure Research Center*
CS	Critère de sélection
C-S-H	*Calcium Silicate Hydrate gel*
CTTÉI	Centre de transfert technologique en écologie industrielle
D	Dolomite
DLM	*Detection limit of the method*
DRX	Diffraction des Rayons X
DSS	*Sodium trimethylsilylpropanesulfonate*
DTA	Analyse thermique différentiel (*Differential thermal analysis*)
DW	*Deionized water*
EAFS	Scories d'aciérie de four à arc électrique (*Electrical Arc Furnace Slag*)
EAFS-C	*Carbon alloy -Electrical Arc Furnace Slag*

EAFS-S	*Stainless- Electrical Arc Furnace Slag*
EDAX	*Energy Dispersive X-ray Analysis*
EDS	*Energy dispersive spectrometry*
EU	*European Union*
FAF ou FA_F	*Fly Ashes Type F* (cendres volantes des centrales thermiques type F)
f-CaO	Chaux libre
FGD	*Flux Gaz Desulfurization*
FGP	Poudre fine de verre (*Fine Glass Powder*)
f-MgO	Magnésie libre
FUQAT	Fondation de l'UQAT
GCATC1-10	*Ground Calcined Abitibi-Témiscamingue clay N°1 according to ligne N°10 in Taguchi array*
GDP	*Gross Domestic Product*
GEAFS	*Ground Electrical Arc Furnace Slag*
Geh	Gehlenite
GGBFS	Laitier de haut Fourneau granulé broyé (*Ground Granulated Blast Furnace Slag*)
GGLFS	*Ground granulated Ladle furnace slag*
GLFS	*Ground Ladle furnace slag*
GU	*General Use Portland Cement*
GYP	Gypse
Han	Hannebachite
HI	hydraulic activity
Hiel	Hielscherite
ICP-OES	*Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*
IIT Delhi	Institut indien de technologie à Delhi
IIT Madras	Institut indien de technologie à Madras
IJL	Institut Jean Lamour
Inc,	*Incorporation*
IRME	Institut de Recherche en Mines et Environnement
IS	Indice de satisfaction

JCPDS-ICDD	*Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Centre for Diffraction Data*
Kao	Kaolinite
KOH	Hydroxyde du potassium
L	Lime
LC3	*Limestone Calcined Clay Cement*
LFS	*Ladle Furnace Slag*
LOI	*Loss On Ignition*
LS	Calciare (Limestone)
M	Mullite
Mag	Magnétite
MAS-NMR	*Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance*
MEB	Microscopie électronique à balayage
Merw	Merwinite
MET	Microscopie électronique en transmission
MK	Métakaolin
Mpa	Mégapascal
MRNF	Ministère des Ressources naturelles et des Forêts
Ms	monosulfoluminate
MSSWI	*Municipal Sewage Sludge waste incineration* (cendres d'incinération des boues d'épuration municipales)
NaOH	Hydroxyde de sodium
NSERC	*Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada*
OG	Objectif général
OS	Objectif Spécifique
PAF	Perte au feu
Per	Periclase
pH	Potentiel hydroxide
PIB	Produit intérieur brut
PSD	Distribution granulométrique (*Particle Size Distribution*)
Q (ou Qtz)	Quartz

QRFNT	Quebec Research Fund - Nature and Technology
RB, REF ou RÉF	Liant de référence (reference binder) 20GU/80GGBFS
RCPB	*Reference cemented paste backfills*
RPC	Remblai en pâte cimeté
RTFT	Rio Tinto Fer et Titane
S/C	Analyse Soufre Carbone
SCM	Ajout minéral dans le ciment (*Supplementary Cementitious Materials*)
SCPB ou S-CPB	Remblai en pâte cimenté simulé (*simulated cemeted paste backfill*)
SEM	*Scanning electron microscope*
Si	Silicium
SIG	*Global satisfaction index*
SS	Scories d'acier
SSA	Surface spécifique (*Specific Surface Area*)
Témis	Témiscamingue
UCS7/28	Résistance en compression simple à 7/28 jour de cure (*unconfined compressive strength at 7/28 days*)
UL	Université de Lorraine
UQAT	Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue
URSTM	Unité de recherche et de service en technologie minérale
USEPA	*United States Emvironemental Protection Agency*
USGS	*United States Geological Survey*
VD	*Vacuum degassing*
VOD	*Vacuum oxygen decarburization*
W	Wollastonite
WG	Waste glass
Wus	Wustite
XRF	Fluorescence des rayons X (*X ray Fluorescence*)

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A Caractérisations supplémentaires des argiles témiscabitibiennes 403

ANNEXE B Diffractogrammes drx des 33 échantillons argileux de l'abitibi-témiscamingue . 409

ANNEXE C Diffractogrammes drx de quelques échantillons argileux en lames de verre..... 446

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte général

L'exploitation minière correspond à l'ensemble des technologies et infrastructures mises en place pour extraire les gisements minéraux de la croûte terrestre. Le terme peut aussi désigner toutes les phases d'une exploitation minière : depuis la prospection géologique (géophysique) jusqu'à la fermeture de la mine et le suivi environnemental du site minier (Figure 1.1).

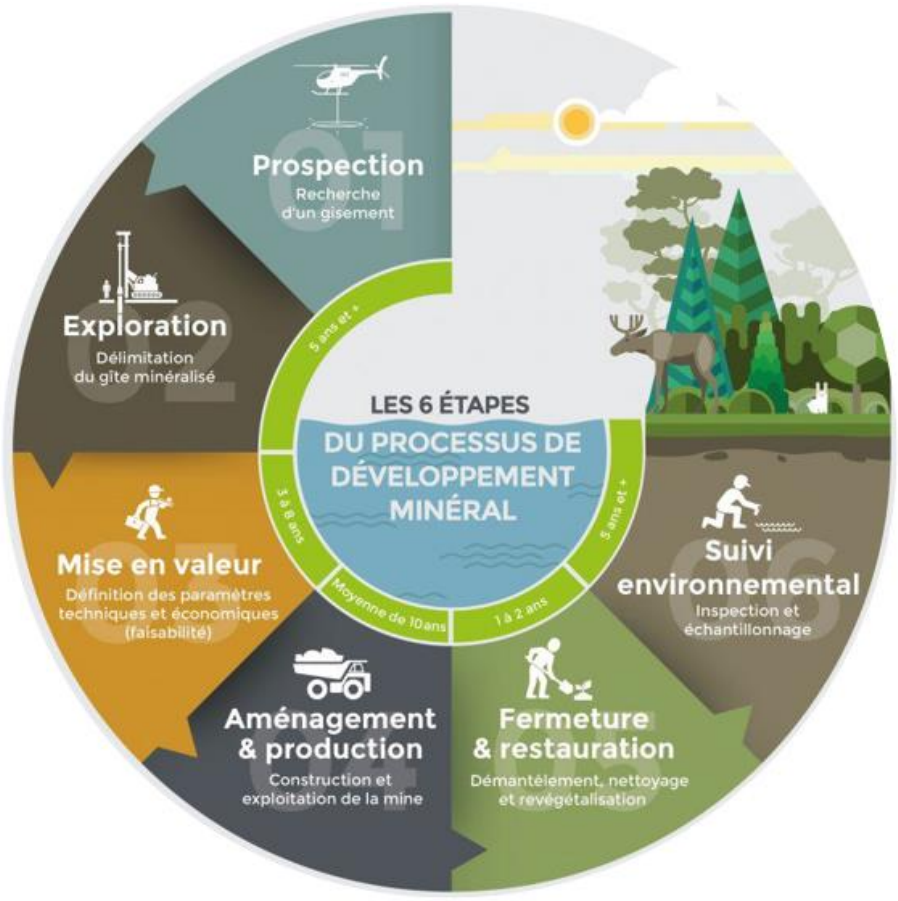


Figure 1.1 Étapes du processus de développement minéral (Association minière du Québec, 2024)

Les produits de l'exploitation minière (extraits pendant la phase d'aménagement et production), tels que les métaux précieux et stratégiques (e.g. or, argent, platine, cobalt), les éléments de terres rares (e.g. néodyme, cérium, lanthane, praséodyme, yttrium), les métaux usuels (e.g. fer, aluminium, cuivre, plomb, zinc) et les substances utiles (e.g. sable, gravier, calcaire, argiles, silice, barytine) sont essentiels pour les sociétés modernes. En effet, le développement démographique de

la population mondiale crée un besoin croissant en infrastructures (d'habitation, de transport et de bien-être). De plus, le développement de l'industrie aérospatiale (e.g. métaux conducteurs sans perte d'énergie, légers et résistants aux hautes températures), de l'industrie d'armement (e.g. drones, chars contrôlés à distance, missiles de haute précision) et la recherche d'un confort optimal de vie quotidienne (e.g. robots, voitures électriques, téléphones cellulaires) entraînent une demande considérable en métaux, particulièrement en métaux précieux et stratégiques.

Ainsi, l'industrie minière joue un rôle crucial dans divers aspects de notre société, de la construction d'infrastructures aux avancées technologiques de pointe. De plus, les activités minières contribuent de manière significative à l'économie des pays. En 2020 par exemple, au Québec, ces activités ont eu un impact notable sur le produit intérieur brut (PIB), atteignant environ 12,9 milliards de dollars, dont 10,5 milliards étaient spécifiquement attribués à la province. Dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue, les activités minières ont représenté environ 22,8 % de l'emploi total et environ 35,8 % du PIB régional la même année 2020 (EcoTec Consultants, 2022).

Cependant, le secteur minier doit faire face à plusieurs défis majeurs, tels que la fluctuation des prix des minéraux/métaux, la complexité croissante de l'exploitation minière en profondeur et éloignée des centres urbains ainsi que des infrastructures de transport conventionnelles. La carte de la Figure 1.2 illustre clairement que le grand nord du Québec, où se situent la plupart des mines et des projets miniers, souffre d'un manque d'infrastructures de transport conventionnels (routes, autoroutes).

Le secteur minier québécois est également confronté aux implications sur le réchauffement climatique et les normes environnementales et sociales strictes relatives à la gestion des déchets miniers (MDDEP, 2012). Plus spécifiquement, l'industrie contribue significativement aux émissions de gaz à effet de serre à travers l'utilisation substantielle de ciment Portland pour consolider les remblais miniers. Ces remblais jouent un rôle essentiel dans les opérations minières souterraines, à tel point qu'il est désormais inconcevable de discuter de ces mines sans mentionner les remblais miniers. Le Tableau 1.1 présente quelques exemples d'utilisation du ciment Portland et de laitier de haut fourneau (*Blast Furnace Slag*) dans les mines d'Agnico Eagle en Abitibi.

Tableau 1.1 Utilisation de liants dans les mines d'Agnico Eagle en Abitibi en 2023 (Gélinas, communication personnelle, 15 novembre 2023)

Mine	GU (tonne)	Slag (tonne)
Goldex	4448	49611
LaRonde	5804	17889
LZ5	2023	18235
Odyssey	6300	56700

Par conséquent, pour répondre aux défis susmentionnés, les compagnies minières québécoises doivent adapter continuellement leurs façons de faire afin d'élaborer des solutions innovantes et complètes applicables à toutes les étapes de cycle de vie des mines; le but étant de garder l'exploitation des mines toujours compétitive, économique et plus respectueuse de l'environnement.

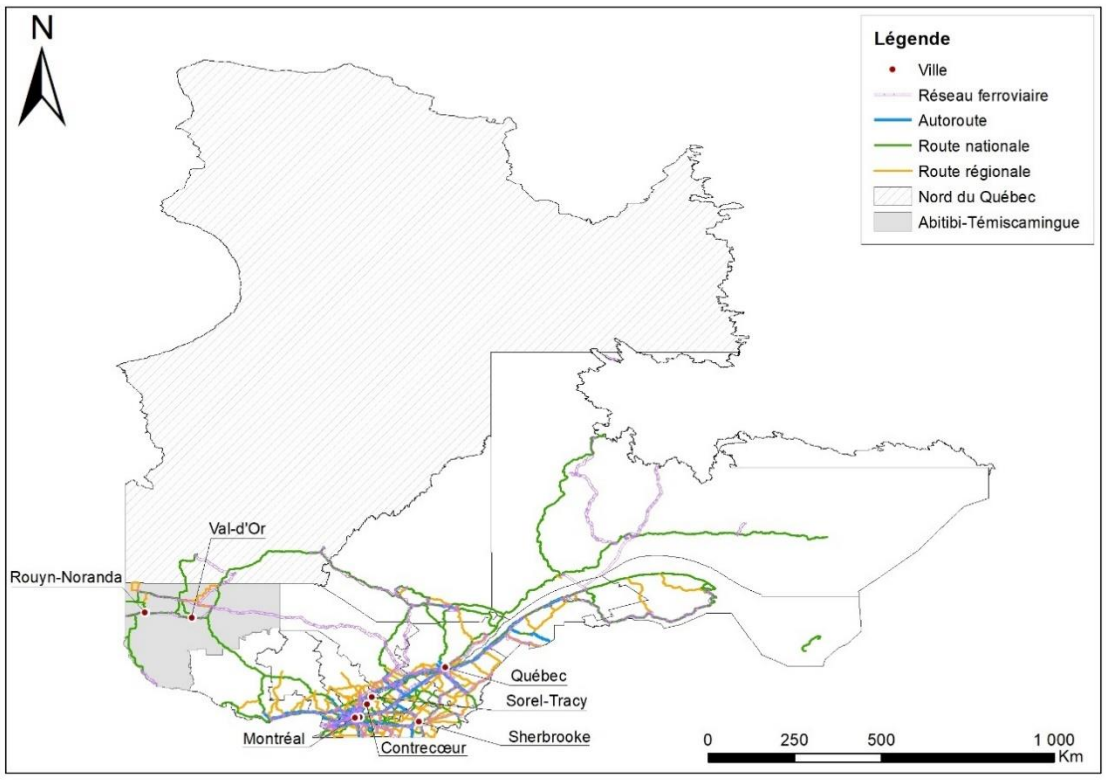


Figure 1.2 Réseau routier au Québec

Ce projet de thèse doctoral en cotutelle, intitulé « Contribution au développement de nouveaux ciments économiques à empreinte carbone réduite destinés aux remblais miniers cimentés », vise à contribuer à ce besoin d'innovation. Plus spécifiquement, ce projet concerne les mines québécoises de la région minière de l'Abitibi-Témiscamingue. Il introduit de nouvelles formulations cimentaires pour les remblais miniers en pâte cimentés. En effet, ces formulations sont basées sur des argiles locales de l'Abitibi-Témiscamingue (i.e. ciment à base du calcaire et argiles calcinées, pour *Limestone Calcined Clay Cement, LC3*), les scories d'aciéries de four poche (*Ladle Furnace Slag LFS*) et d'autres déchets et sous-produits industriels disponibles au Québec. L'objectif est d'utiliser moins de ciment Portland dans les remblais miniers en pâte cimentés et moins de laitier de haut fourneau granulé broyé, ce qui aura pour double effet de réduire et les coûts de remblayage minier et son empreinte carbone. Ce projet s'inscrit aussi dans une approche d'économie circulaire visant à recycler des produits métallurgiques pour la consolidation des remblais miniers.

1.2 Problématique de recherche liée au remblai minier en pâte cimenté

1.2.1 Généralités sur le remblai minier en pâte cimenté

Le remblai minier en pâte cimenté RPC (ou CPB pour cemented paste backfill, en anglais) est un mélange de résidus miniers, d'eau d'apport et d'une petite quantité de liant hydraulique (Figure 1.3). Des additifs (e.g. floculants, dispersants, accélérateurs de prise) peuvent être ajoutés dans des conditions spécifiques (e.g. accélérateurs de prise en climat nordique froid).

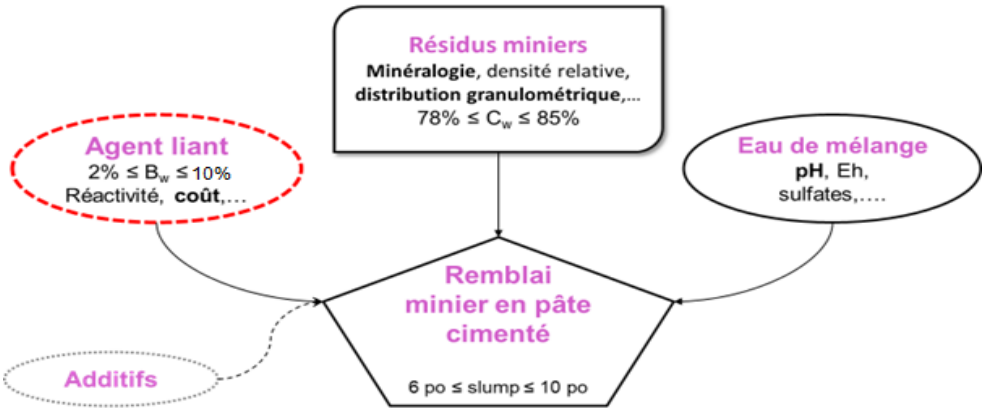


Figure 1.3 Représentation schématique du remblai minier en pâte cimenté, modifié de *(Belem et Benzaazoua, 2008a)*

Les résidus miniers (de mines métalliques en roche dure ou *hard rock*) sont des matériaux très fins classés selon l'Unified Soil Classification System (USCS) (McCarthy (1998) cité par Bussiere (2007)) comme des sables silteux à faible plasticité (ML) et ayant typiquement les paramètres granulométriques suivants : 1 µm ≤ D_{10} ≤ 4 µm, 10 µm ≤ D_{60} ≤ 50 µm, 5% ≤ $P_{2µm}$ ≤ 14%, 70% ≤ $P_{80µm}$ ≤ 97%. Ils sont semi étalés avec un coefficient d'uniformité 8 ≤ C_U ≤ 18 (Bussiere, 2007). Minéralogiquement, les résidus miniers sont caractérisés par une variabilité minéralogique (Ouffa, 2019) et ils sont souvent sulfureux (Plumlee, 1999) ce qui peut entrainer la génération du drainage minier acide s'ils sont déposés en surface sans aucune gestion (Elghali et al., 2023). La Figure 1.4 présente l'apparence des résidus miniers déposés en surface.



Figure 1.4 Boue de résidus miniers déposés dans un parc à résidus (Bussiere, 2007)

Concernant l'**eau de mélange**, elle constitue 15% à 30% de la masse totale du remblai et peut être soit du robinet, de lac, de rivière ou de procédé de concentration du minerai. Dans ce dernier cas, on s'attend à une eau généralement sulfatée (Benzaazoua et al., 2002).

Le liant, quant à lui, est généralement composé de ciment Portland à usage général (T10 ou GU pour *general use Portland Cement*) et de scories (laitier) de haut fourneau granulées broyées ou *Slag* (GGBFS pour *ground granulated blast furnace Slag*) ou des cendres volantes des centrales thermiques type F (FAF pour *Fly Ashes Type F*) pour la plupart des mines québécoises (Benzaazoua et al., 2005). La quantité de liant varie entre 2% et 10% de la masse des résidus miniers secs selon les résistances mécaniques en compression simple requises pour le support

secondaire des terrains sous terre. Ces résistances sont habituellement de l'ordre de 1MPa à 28 jours et peuvent aller de 0,3MPa jusqu'à 5MPa pour des applications spécifiques (Belem et Benzaazoua, 2008a).

La complexité du remblai minier réside principalement dans la diversité des résidus miniers sur le plan minéralogique et les défis associés à l'eau de mélange, notamment lorsqu'il s'agit d'eau de procédé (Benzaazoua et al., 2002). Pour illustrer cette complexité, le Tableau 1.2 compare les caractéristiques principales entre les remblais miniers et les mortiers/bétons utilisés dans le génie civil.

Tableau 1.2 Différences majeures entre les mortiers / bétons et les RPCs, modifié de (Benzaazoua *et al.*, 2004a)

Élément / Caractéristique	Mortier/Béton	Remblai en pâte cimenté
Concentration du liant	> 12%	$B_w \leq 10\%$
Ratio Eau / ciment (w/c)	< 0.6	2 < w/c < 22
Diamètre des agrégats	µm – cm	µm – mm
État de saturation	Non saturé	Saturé (> 95%)
Hydratation à l'état solide	Majoritaire	Importante
Précipitation durant le durcissement	Négligeable	Importante
Résistance en compression simple	> 5MPa	< 5Pa
Présence de sulfates	Accidentelle	Fréquente
Attaque sulfatique interne	Rare	Fréquente

La mise en place du RPC passe par plusieurs étapes illustrées dans la Figure 1.5. En effet, une fois le minerai traité (la partie commerciale ou utile est retirée par flottation par exemple), les résidus miniers sont générés et sont envoyés soit vers le stockage en surface dans des parcs à résidus (aménagés selon des standards environnementaux et géotechniques), soit vers l'usine de fabrication du RPC si le besoin se présente. Dans ce dernier cas, les résidus sous forme de pulpe de 30 à 45% solide, passe, d'abord, dans des épaisseurs pour atteindre environ 55% solide. Ensuite, ils passent par des filtres à disques (ou à presse) pour arriver à 70 – 85% solide. À partir de cet état, un agent liant est ajouté aux résidus et une quantité d'eau adéquate pour atteindre une consistance (ou *slump*)

favorisant le transport du remblai (par gravité ou par pompe). Cette consistance se situe en général entre 6po (152mm) et 10po (254mm) mesurée par le cône d'Abrams (Belem et Benzaazoua, 2003, 2004).

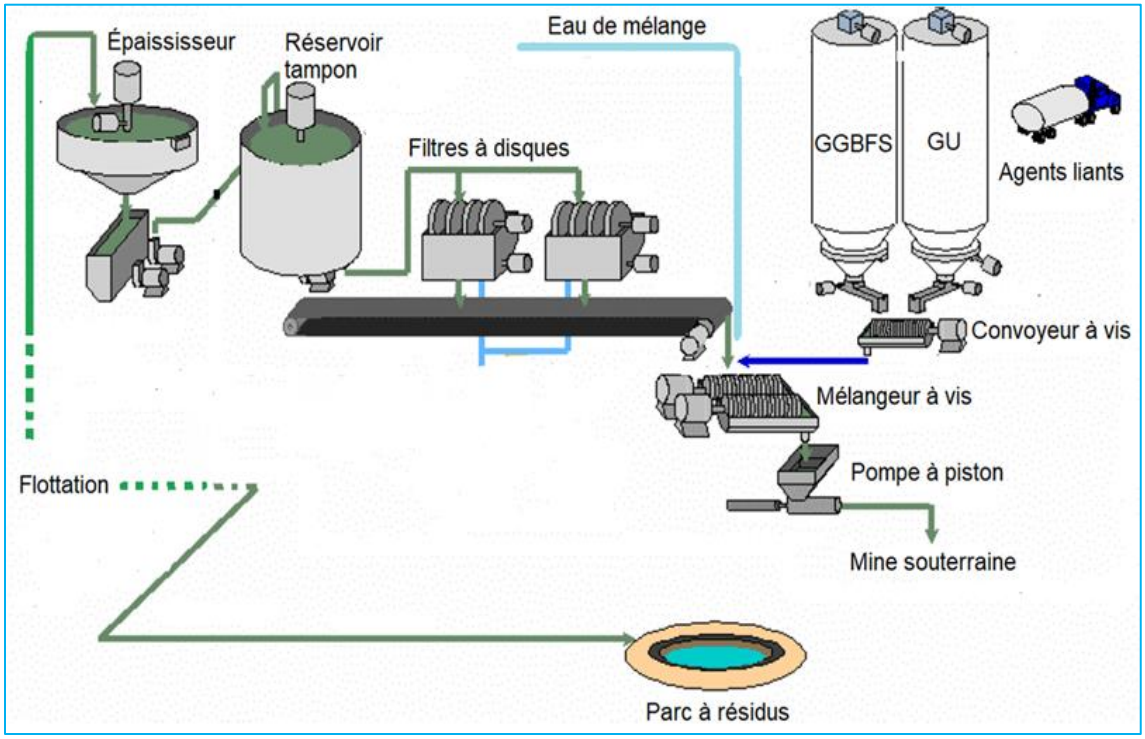


Figure 1.5 Représentation schématique des principales étapes de fabrication du RPC, modifié de Belem et Benzaazoua (2003)

Finalement, les ingrédients (i.e. résidus humides, eau d'apport et liant hydraulique) sont malaxés pendant quelques dizaines de secondes pour former une pâte qui sera envoyée à travers un réseau de tuyauteries (ou *pipelines*) vers les chantiers vides à remblayer (Belem et Benzaazoua, 2003). La Figure 1.6 présente un chantier minier exploité en cours de remblayage (à droite) et sa représentation schématique (à gauche).

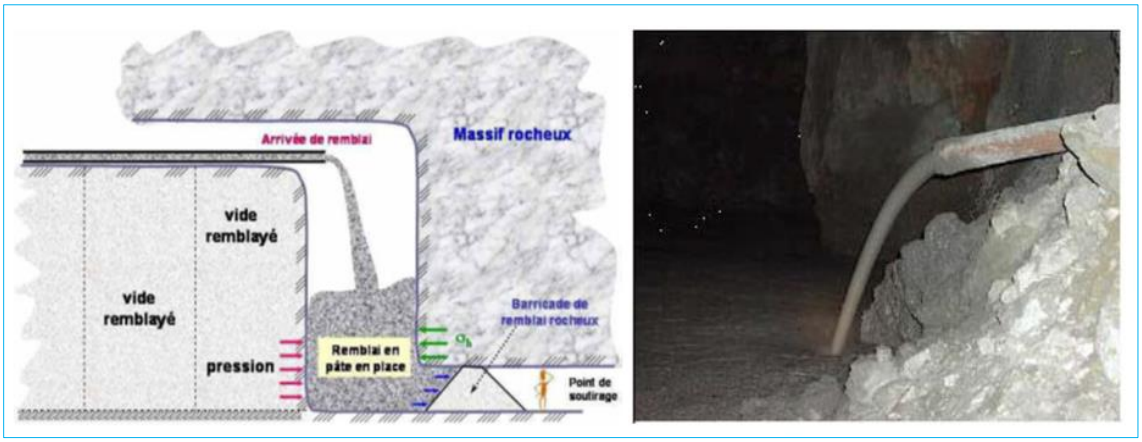


Figure 1.6 Chantier en cours de remblayage (à droite) et représentation schématique de ses différentes composantes (à gauche), de Belem et Benzaazoua (2003).

Le RPC, apparu à la fin des années 70 dans la mine à Bad Grund en Allemagne, a gagné en popularité à la fin des années 90. Il a connu une évolution significative et des améliorations continues grâce aux recherches extensives notamment dans les vingt dernières années. Il est aujourd'hui incontournable et largement utilisé en raison de ses nombreux avantages (Belem et Benzaazoua, 2008a; Qi et Fourie, 2019; Yin *et al.*, 2020). En effet, il permet, à la fois, d'assurer la stabilité des ouvrages miniers et la sécurité des chantiers miniers (personnel et engins) et d'optimiser la récupération des réserves minières en favorisant l'accès aux zones minéralisées inaccessibles sans support des zones exploitées. En outre, il permet d'enfouir sous terre plus de 50% de résidus de concentrateurs − souvent sulfureux, donc problématiques s'ils étaient déposés en surface –, de limiter les aires de leur stockage en surface et de prévenir, ainsi, le drainage minier acide (Bussiere, 2007; Elghali *et al.*, 2023). Par conséquent, il permet aussi de réduire les coûts d'aménagement des parcs à résidus miniers et de restauration minière et de prévenir les dégâts matériels et humains occasionnés souvent par la défaillance des digues de retenue des parcs à résidus (Bowker et Chambers, 2015). Le RPC constitue, ainsi, une méthode efficace de gestion intégrée des résidus miniers, un élément structural clé incontournable de l'extraction minière moderne et une économie considérable dans les frais de gestion des résidus.

1.2.2 Problématique de recherche

En dépit de ses avantages, le remblayage par RPC est, de nos jours, confronté aux diverses problématiques liées particulièrement à ses coûts, à la disponibilité limitée de certains liants, à son empreinte carbone et à la situation géographiques des mines actuelles.

D'abord, en ce qui concerne les coûts du remblayage par RPC : ceux-ci représentent à peu près 10 % à 20 % des coûts d'exploitation minière souterraine (Grice, 1998). Or, ces coûts sont, majoritairement, contrôlés par le coût d'acquisition des liants qui représente environ 55 % à 75 % du coût de l'opération du remblayage par RPC (Benzaazoua *et al.*, 2005; Gauthier, 2004; Tariq et Yanful, 2013; Yilmaz et Fall, 2017). Comme le présente la Figure 1.7, le coût d'acquisition du liant représente à peu près 73% du coût total de l'opération de remblayage pour les mines québécoises (Benzaazoua et al., 2005; Gauthier, 2004). Or les prix des liants sont en continuelle augmentation.

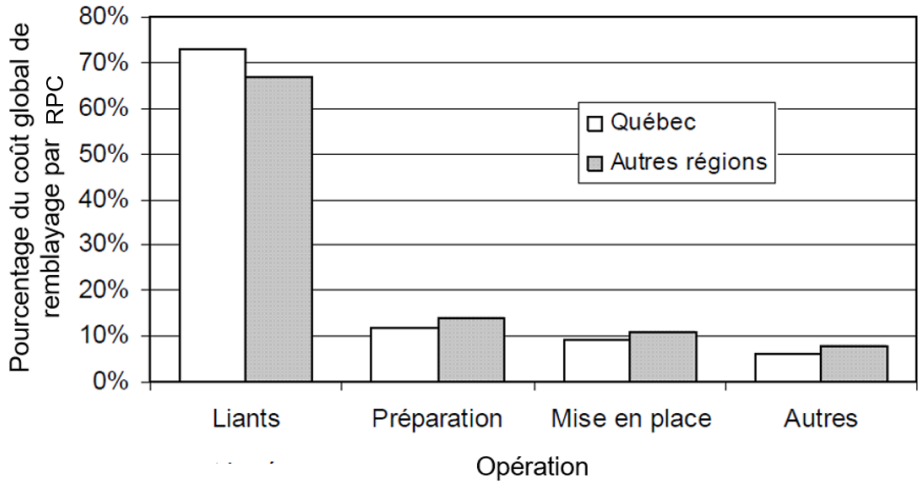


Figure 1.7 Répartition des coûts d'une opération de remblayage au Québec et ailleurs (Benzaazoua *et al.*, 2005)

Par exemple les prix de GU et de GGBFS qui sont les plus utilisés au Québec et en Abitibi-Témiscamingue, en particulier, sont plus élevés que jamais et en perpétuelle augmentation (Figure 1.8 et Figure 1.9).

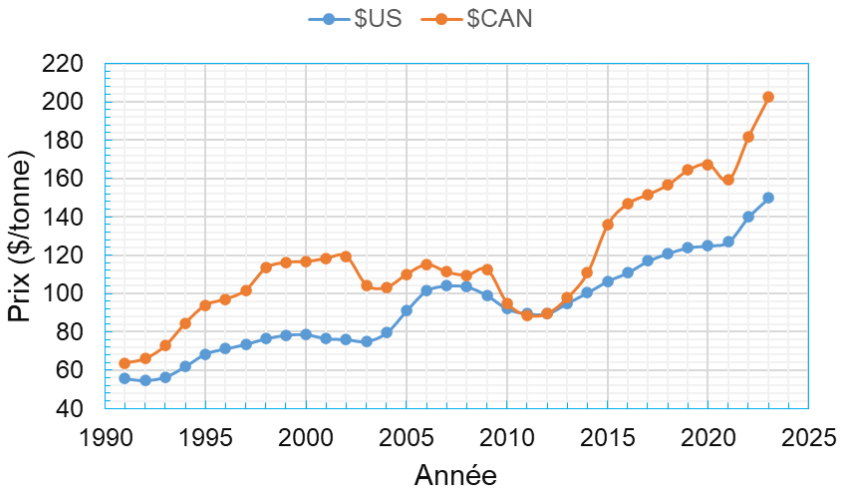


Figure 1.8 Prix du ciment Portland aux États-Unis d'Amérique, valeur moyenne en usine. Données tirées de Callaghan (2024), taux de conversion du $US en $CAN tirés de OFX (2024)

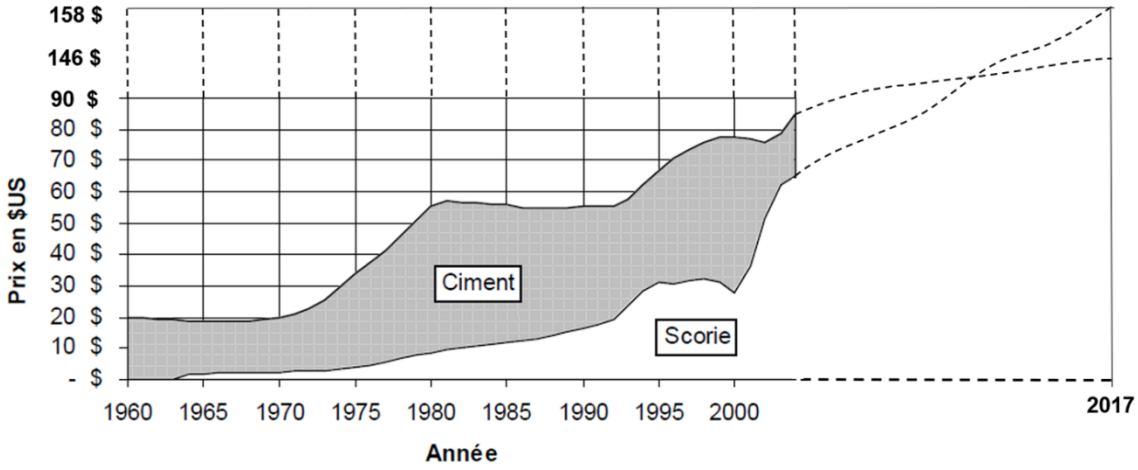


Figure 1.9 Évolution des prix du GU et de GGBFS pour le remblai minier; figure tirée de Benzaazoua *et al.* (2005) et modifié par Ouffa (2019)

Actuellement, les GGBFS sont largement utilisés dans l'industrie du béton en tant qu'ajout cimentaire ou ajout minéral (SCM pour *Supplementary Cementitious Materials*) substitut partiel du ciment Portland, ou comme composant dans la fabrication de ciments spéciaux (Hooton *et al.*, 2007). Il est également utilisé pour la fabrication des ciments géopolymères (Davidovits, 1994, 2013) et dans la fabrication des RPCs (Tariq et Yanful, 2013). Les quantités limitées de ce co-produit (Scrivener *et al.*, 2018c) ainsi que sa valorisation dans les ciments font que son prix est

actuellement comparable à celui du ciment Portland voire dépasse le prix du ciment Portland pour certaines mines Abitibiennes (Figure 1.9).

Ainsi, **le remblayage par RPC est, désormais, dispendieux!** D'autres matériaux plus disponibles localement tels que les argiles (calcinées) et le calcaire (Figure 1.10) peuvent être utilisés. Les scories d'aciéries non encore valorisées telles que scories d'aciérie de four poche peuvent également être ciblées.

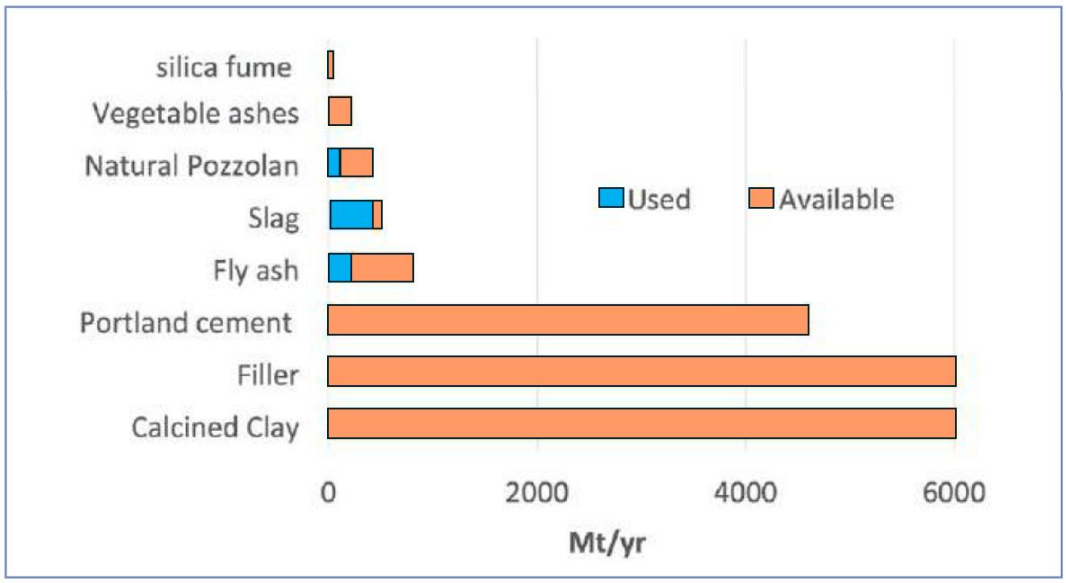


Figure 1.10 Quantités des ajouts minéraux (SCMs) disponibles versus utilisées dans le monde; modifié de *Scrivener et al. (2018c)*

<u>Concernant la problématique environnementale</u> : celle-ci est liée aux quantités importantes de ciment consommées par l'industrie (e.g. Eshun *et al.* (2018) et Tableau 1.1). Or, l'industrie du ciment Portland est très polluante et constitue la troisième source de génération de CO_2 après les énergies fossiles et le changement d'affectation des terres (Andrew, 2018). Le bilan des émissions du CO_2 par l'industrie du ciment peut être résumé comme suit (Davidovit's, 1991):

Émissions dues à la calcination du calcaire et qui correspondent à **0,54** tonnes de CO_2 par tonne du clinker (équation (1.1))

$$5CaCO_3 + 2SiO_2 \rightarrow (3CaO, SiO_2) + (2CaO, SiO_2) + 5CO_2 \qquad (1.1)$$

Émissions dues à l'élévation de la température par la combustion du fuel qui peut être du gaz naturel ou du charbon. Ces émissions correspondent à **0,40** tonnes CO_2 par tonne du clinker.

Chen *et al.* (2010a) ont étudié en détail les impacts environnementaux du ciment portland et ont trouvé qu'en plus des autres impacts (ozone, eutrophisation, *etc*.), chaque tonne de ciment produite génère 0,807 tonnes de CO_2. Ainsi, l'industrie minière en général et québécoise en particulier, en tant que consommatrice de ciment Portland, pourrait être considérée comme contribuant indirectement à ces impacts environnementaux associés au ciment Portland.

Par ailleurs, le transport du ciment à l'intérieur du Québec, par exemple de Montréal où se situent les cimenteries, jusqu'à l'Abitibi-Témiscamingue (plus de 627 km) ou encore plus loin vers le Nord québécois, où se trouvent les mines concernées directement dans cette thèse, a un impact environnemental notable. De plus, l'importation de matières premières telles que les ajouts minéraux comme le GGBFS et les FA en provenance d'autres provinces canadiennes et des États-Unis (Bouzoubaâ et Fournier, 2005) alourdit cet impact. Ainsi, l'industrie minière québécoise, en particulier dans les régions de l'Abitibi-Témiscamingue et du Nord québécois, contribue significativement et indirectement au réchauffement climatique.

Au-delà de son impact environnemental, l'utilisation du ciment Portland dans la production de RPC pose également des défis économiques. En effet, selon l'Encyclopédie canadienne (McCarthy et Baker, 2020), les entreprises industrielles sont soumises à une taxe carbone. Ces entreprises répercutent, en général, cette taxe sur les consommateurs. L'industrie minière, en tant que grand consommateur du ciment Portland, pourrait ainsi être directement affectée par la taxe carbone, qui varie au Canada entre 15 et 35 $ par tonne de CO_2 selon la province; i.e. Québec, Ontario, …*etc* (McCarthy et Baker, 2020).

Finalement, en ce qui concerne la problématique géographique, on assiste actuellement au développement des mines dans des régions de plus en plus éloignées des centres d'approvisionnement en liants et des réseaux routiers, tel que les mines Raglan et Nunavik Nickel du Nord québécois (Figure 1.11). Pour ces mines nordiques en particulier, le transport du ciment se réalise par bateau, étant donné que le réseau routier n'est pas disponible dans ces régions (Voir Figure 1.2). Par conséquent, le transport des liants pour ces mines induit des surcoûts et alourdit le bilan carbone de l'industrie minière québécoise.

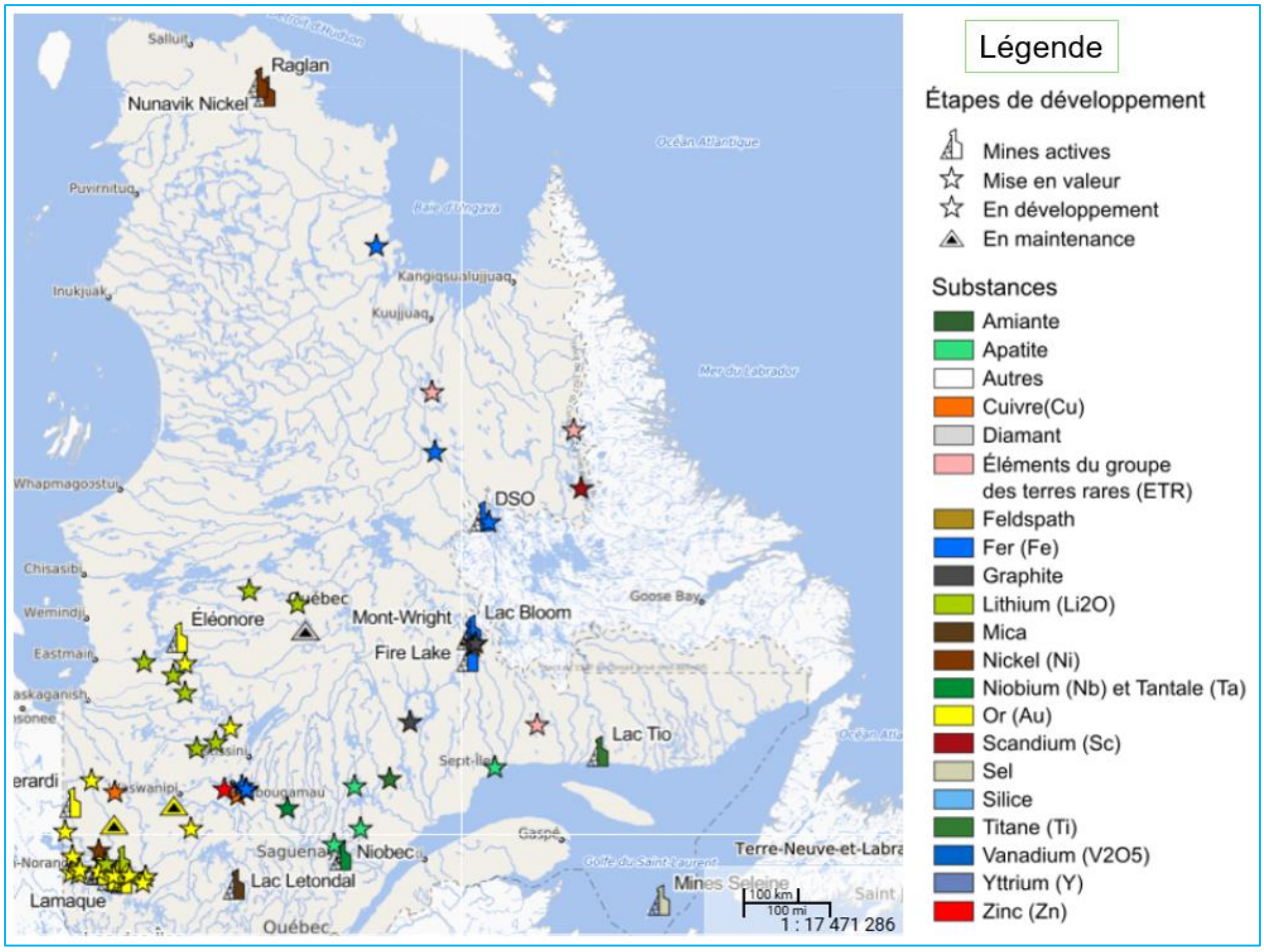


Figure 1.11 Mines actives et en maintenance au Québec; de SIGÉOM (2024)

1.3 Objectifs de la thèse

1.3.1 Objectif général

L'objectif général de la présente recherche est de contribuer à l'élaboration de liants alternatifs destinés aux remblais miniers en pâte cimentés. Ces liants devraient être à la fois moins coûteux que les liants existants actuellement et plus écologiques quant à leurs procédés de fabrication. De plus, les matières premières pour fabriquer ces nouveaux liants devraient être disponibles à proximité des mines ou au moins à l'échelle régionale (Québec) pour ne pas avoir à les importer d'autres régions ou pays. L'exemple concret à éviter et qui peut être rappelé ici est l'importation des cendres volantes et du GGBFS de l'Ontario et des États Unis pour leur utilisation dans des mines au nord du Québec.

Il s'agit de réaliser à l'échelle du laboratoire un programme extensif de préparation et de caractérisation de matériaux alternatifs, de tests en compression simple à 7 (UCS7) et à 28 jours (UCS28) sur des éprouvettes de remblais simulés (où les vrais résidus miniers sont remplacés par du sable fin) selon des plans de mélanges/d'expériences précis; le but étant de sélectionner quelques formulations intéressantes et prometteuses en termes de résistance à court terme (UCS7 et UCS28). Ensuite, il s'agit d'étudier certaines propriétés cinétiques et microstructurales de ces formulations sélectionnées pour comprendre leurs mécanismes réactionnels et identifier leurs produits d'hydratation. Ultérieurement (perspectives de la thèse), il s'agira d'étudier le comportement à long terme dans des remblais réels de ces formulations afin de pouvoir décider sur leur applicabilité à l'échelle industrielle.

1.3.2 Objectifs spécifiques

Pour atteindre l'objectif général de la thèse, quatre objectifs spécifiques ont été formulés et réajustés au fur et à mesure de l'avancement des travaux de recherche.

Premier objectif spécifique (O.S.1) : élaboration d'une approche méthodologique et son application pour la formulation de ciments à activation alcaline (par la soude : NaOH) destinés aux remblais en pâte cimentés. Bien que la voie de l'activation alcaline soit de plus en plus envisagée dans les CPBs, elle n'a pas été ciblée au tout début de la présente thèse car elle avait déjà été évaluée dans le cadre du mémoire de maîtrise (Ouffa, 2019) précédant ce doctorat. Cependant, certains résultats obtenus lors de cette maîtrise notamment, ceux obtenus lors du stage effectué à l'Institut Jean Lamour (IJL) (Nancy, France) à l'été 2018 n'étaient pas valorisés dans une publication. Ainsi, au début de ce doctorat et à cause de la pandémie du Covid-19 qui a occasionné la fermeture des laboratoires en mars 2020 (deux mois après le début de la thèse), cet objectif a été ajouté à la liste des objectifs spécifiques. La finalité est d'élaborer une approche méthodologique (appliqué au cas spécifique des liants à activation alcaline) à appliquer par la suite à tous les liants alternatifs ciblés dans la thèse. Cet objectif comprend la rédaction d'un article de journal pour diffuser les résultats évoqués.

Deuxième objectif spécifique (O.S.2) : Tester les poussières (*Dusts*) de désulfuration des gaz issues du procédé *Circulating Dry Scrubber* (CDS) de Rio Tinto Fer et Titane (RTFT) comme alternative à la soude (NaOH) pour l'activation du GGBFS. En plus de cela, cet objectif inclut également l'évaluation des cendres volantes de centrales thermiques de type F (FAF : *Fly Ashes*

type F), de la poudre fine de verre (FGP : *Fine Glass Powder*) et des scories d'aciérie de four à arc électrique (EAFS *: Electrical Arc Furnace Slag*) comme substituts partiels au GGBFS dans le système CDSD/GGBFS.

Le résidu CDSD provient du processus de désulfuration des gaz émis par le complexe métallurgique de RTFT, situé à Sorel-Tracy, à environ 100 km de Montréal. Ces résidus sont reçus par Harsco Environmental, spécialisé dans la valorisation des déchets métallurgiques, via le Centre de transfert technologique en écologie industrielle (CTTÉI) de Sorel-Tracy, en collaboration avec l'UQAT. Les FAF sont fournies par Lafarge Canada (Montréal), tandis que la FGP est fournie par le département du génie civil de l'Université de Sherbrooke, qui travaille sur l'incorporation des FGP dans le béton. Les EAFS proviennent des aciéries d'ArcelorMittal Longs Produits Canada (AMLPC) à Contrecœur, situé à environ 70 km de Montréal, également à travers la collaboration entre le CTTÉI et l'UQAT.

Troisième objectif spécifique (O.S.3) : Utilisation des scories d'aciérie de four à poche provenant des aciéries d'ArcelorMittal Longs Produits Canada à Contrecœur, après un traitement approprié, comme substitut partiel du ciment Portland et du GGBFS pour formuler des liants destinés aux CPBs.

Quatrième objectif spécifique (O.S.4) : Réaliser l'échantillonnage et la caractérisation minéralogique initiale des argiles de l'Abitibi-Témiscamingue (AT). Ensuite, optimiser les paramètres de calcination de ces argiles (température et durée) et évaluer leur efficacité en tant qu'ajout cimentaire dans un ciment de type LC3-50 pour les CPBs. Enfin, proposer des stratégies visant à améliorer leur réactivité dans la formulation du ciment LC3-50, composé de 50% de clinker, 15% de calcaire, 30% d'argiles calcinées et 5% de gypse.

1.4 Hypothèses de recherche

Les principales hypothèses à l'origine de ce travail de recherche sont les suivantes :

Il est possible de produire des remblais suffisamment résistants à court terme tout en réduisant la proportion de ciment Portland dans le liant si le GGBFS (et éventuellement des cendres volantes) est activé avec de la soude.

Il est possible de substituer l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou le ciment Portland par le résidu de désulfuration CDSD pour l'activation alcaline des GGBFS, sachant la nature alcaline de ce résidu, sa forte teneur en soufre et en calcium ainsi que sa finesse remarquable.

Il serait possible de remplacer au moins une partie du laitier du GGBFS en utilisant les scories LFS (*Ladle Furnace Slag*) dans des formulations de ciments destinés aux remblais miniers en pâte à condition de leur appliquer un traitement adéquat et de les mélanger en proportions adéquates avec les matériaux ayant de bonnes synergies avec ces scories.

Sachant le contexte de formation des argiles témiscabitibiennes, et tenant compte de la classification des sols par le département américain de l'agriculture, mais aussi des découvertes récentes de certains gisements du kaolin au Québec, il serait possible de trouver des argiles d'intérêt (kaolinite, illite, montmorillonite) dans la région d'Abitibi-Témiscamingue. Il serait possible de produire des ciments LC3-50 à base des argiles locales de l'Abitibi-Témiscamingue, à condition de trouver les paramètres optimaux de calcination (température de calcination, temps de séjour dans le four de calcination, gradient de température).

Les coûts de l'opération de remblayage pourraient être réduits puisque la production des nouveaux ciments sera locale (provincial ou régional) et moins énergivore. La contribution de l'industrie minière québécoise aux émissions de CO_2 sera ainsi réduite.

1.5 Méthodologie de recherche

1.5.1 Principe méthodologique

Comme il peut être constaté sur la Figure 1.12, la composition minéralogique des résidus miniers est très variable. Les barres en rouges illustrent cette variabilité par rapport aux moyennes rapportées (histogrammes en bleu). Ainsi, pour s'affranchir de la variabilité de la composition minéralogique des résidus miniers et éviter toute influence potentielle des résidus sur les réactions d'hydratation des liants, le Sil-Co-Sil®106 est utilisé comme squelette du remblai. Ce remblai est appelé le remblai en pâte cimenté simulé SCPB (*simulated cemeted paste backfill*). La raison d'utiliser le SCPB est de se concentrer uniquement sur le liant afin de pouvoir faire des corrélations entre les propriétés mécaniques et les changements de composition des liants uniquement.

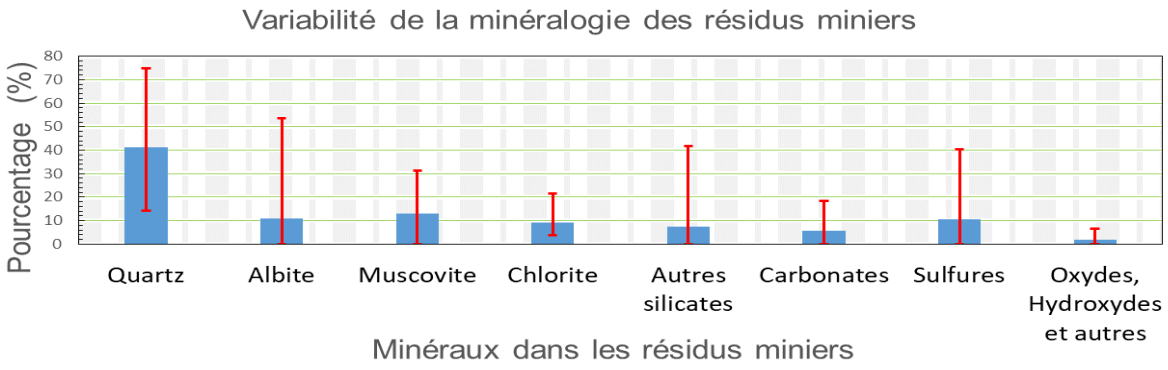


Figure 1.12 Variabilité de la composition minéralogique des résidus miniers témiscabitibiens et canadiens, statistiques réalisées sur 18 résidus miniers par Ouffa, 2019

Le Sil-Co-Sil 106 est un sable fin fourni par US SILICA (ussilica.com). Ce produit a été choisi comme squelette pour les CPBs car sa composition minéralogique est constante et sa distribution granulométrique proche de celle des résidus miniers qui constitue le squelette de CPBs réels. La Figure 1.13 montre une comparaison de la distribution granulométrique de trois résidus Abitibiens et de Sil-Co-Sil®106. On peut voir que la distribution granulométrique est proche de celle des résidus miniers.

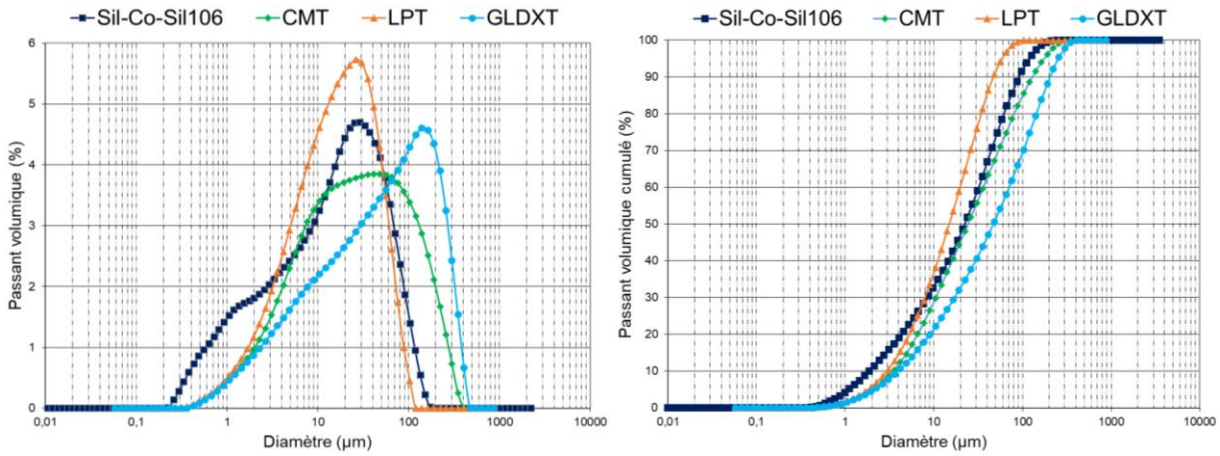


Figure 1.13 Comparaison de la distribution granulométrique de trois résidus miniers Abitibiens et de celle du Sil–Co–Sil106®106

1.5.2 Choix des plans de mélanges

Pour tous les chapitres de la thèse, les grandeurs présentées dans le schéma de la Figure 1.14 sont définies comme suit :

Ms : masse (sèche) du squelette granulaire (Sil-Co-Sil 106),

M_b : masse (sèche) du liant,

M_w: masse de l'eau,

$M_{SCPB} = M_s + M_w + M_w$: masse totale du remblai simulé.

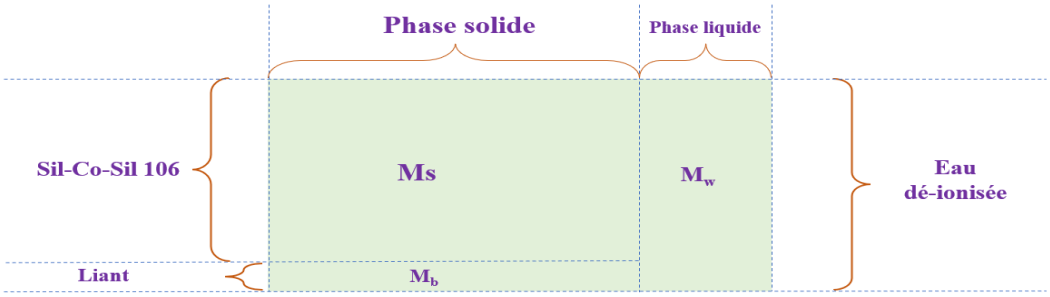


Figure 1.14 Représentation schématique du remblai en pâte simulé (pas d'échelle pour les proportions)

On définit également les grandeurs suivantes utilisées pour la formulation des remblais miniers :

Pourcentage solide du remblai (Cw) :

$$C_w = \frac{M_s + M_b}{M_{SCPB}} \times 100 = \frac{M_s + M_b}{M_s + M_b + M_w} \times 100 \quad (1.2)$$

Ratio du liant (Bw) :

$$B_w = \frac{M_b}{M_s} \times 100 \quad (1.3)$$

Teneur ou concentration en liant (Cc) :

$$C_c = \frac{M_b}{M_b + M_s} \times 100 \quad (1.4)$$

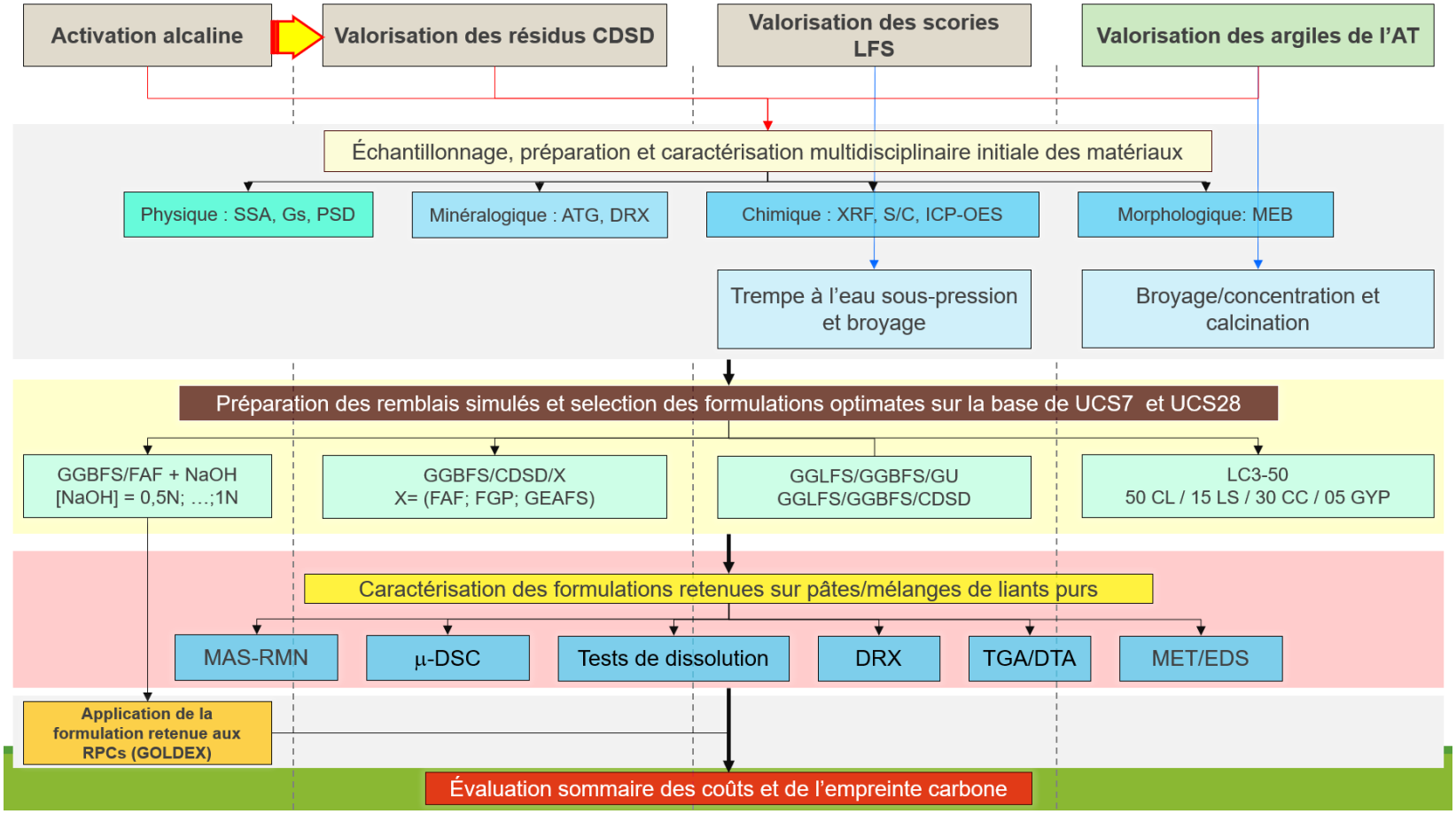
Comme le pourcentage solide (C_w) des RPCs varient entre 70% et 85%, celui des RPCSs (RPCs simulés) est fixé à 75%. De même, le ratio du liant (B_w) des RPCs varie entre 2% et 10%, celui-ci

a alors été fixé à 7% pour les RPCSs. Cette valeur doit fournir des différences marquées de résistances mécaniques entre les RPCSs à base de différents liants. En effet, il est établi dans la littérature que plus on ajoute du liant, plus la résistance est grande (Benzaazoua et al., 2005). Ainsi, pour tout ce projet, Bw = 7% et Cw = 75% pour les RPCSs.

Par conséquent, les seules variables dans les formulations à réaliser sont les proportions des constituants des formulations en question. Ainsi, la **stratégie des plans de mélanges** (Cornell, 2002) est adoptée afin d'élaborer de nouvelles formulations de liants qui répondront aux objectifs de la thèse.

Le présent travail est basé sur les travaux antérieurs réalisés dans le domaine du génie civil et des remblais miniers en pâte cimentés et rapportés dans la littérature scientifique (Adesanya et al., 2020; Bellum et al., 2019; Chekireb, 2015; Sharma et al., 2021; Tossavainen et al., 2007). De plus, au début du projet des essais préliminaires ont été réalisés afin de mieux orienter les travaux de recherche. La méthodologie générale des travaux de recherche (de laboratoire) à suivre conformément aux objectifs énoncés est résumée par le schéma de la

Figure 1.15. Cette figure présente la démarche globale de la thèse. **Cependant, chaque type de liant possède ses spécificités détaillées dans leurs chapitres ou articles respectifs**. Afin d'éviter les redondances et d'alourdir ce mémoire, nous invitons le lecteur à consulter les détails spécifiques à chaque type de liant. Notamment, le chapitre sur l'activation alcaline présente une méthodologie appliquée aux liants activés de manière alcaline. Sa description ici serait une simple répétition de ce qui est déjà exposé dans ce chapitre



CDSD : Circulating Dry Scrubber Dust; LFS: Ladle Furnace Slag; AT: Abitibi-Témiscamingue; SSA : Specific Surface Area; Gs: Specific Gravity; PSD : Particle Size Distribution; ATG: Analyse Thermogravimétrique; DRX : Diffraction des Rayons X; XRF : X ray Fluorescence; S/C : analyse Soufre Carbone; ICP-OES : inductively coupled plasma optical emission spectroscopy; MEB : Microscopie électronique à balayage; UCS7/28 : unconfined compressive strength at 7/28 days of curing; MAS-NMR : Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance; µ-DSC : isothermal differential Scanning micro-Calorimetry; MET : Microscopie électronique en transmission.

Figure 1.15 Méthodologie générale des travaux de laboratoire

1.6 Originalité de la thèse

Les recherches antérieures dans ce domaine des ciments alternatifs se sont concentrées sur l'utilisation de ciments écologiques dans le béton. La littérature concernant ces ciments appliqués au mortiers et bétons sont abondantes. Toutefois, les rapports eau/ciment (e/c) pour les bétons et mortiers ($0,3 \leq e/c \leq 0,6$) sont significativement inférieurs à ceux des remblais miniers en pâte ($2 \leq e/c \leq 22$). Cette thèse doctorale vise à capitaliser sur les avancées (en béton et mortiers) en les combinant avec des méthodes de conception (plans de mélanges) pour développer des "recettes optimales" adaptées aux remblais miniers en pâte. Les points saillants de cette thèse comprennent:

- Développement de liants à activation alcaline à très faible concentration de NaOH.
- L'utilisation d'un résidu du procédé *Circulating Dry Scrubber* comme alternative au NaOH pour l'activation du GGBFS en tant que liants destinés aux RPCs ; cette utilisation est une première dans les remblais miniers et même pour le béton selon nos connaissances.
- L'utilisation de scories de four poche (LFS) traitées pour formuler des ciments à faible empreinte carbone destinés aux RPCs ; cette approche constitue également une innovation dans cette thèse en ce qui concerne l'utilisation de ces scories traitées dans les remblais miniers.
- L'exploitation de la classification des sols par le département américain de l'agriculture pour identifier les zones potentielles contenant des argiles d'intérêt dans la région d'Abitibi-Témiscamingue.
- L'étude de la faisabilité à l'échelle du laboratoire des ciments LC3-50 à base d'argiles locales de l'Abitibi-Témiscamingue et leur application aux remblais miniers en pâte ; cette recherche est également pionnière dans le domaine des remblais miniers.
- L'intégration de divers déchets métallurgiques et miniers dans des formulations adaptées aux remblais miniers en pâte cimentés.

1.7 Objectif de la thèse en cotutelle

La réalisation de ce projet transversal en cotutelle constitue un atout important pour sa réussite. Celle-ci est favorisée par la complémentarité entre les deux instituts de recherche : d'une part, l'Institut de Recherche en Mines et Environnement, IRME (crée à la suite d'un partenariat entre Polytechnique Montréal et l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue); d'autre part, l'Institut Jean Lamour (IJL) UMR 7198 du CNRS et l'université de Lorraine. Cette

complémentarité est matérialisée tant sur le plan ressources humaines que sur les plans technique et scientifique.

À l'IRME, des essais sur remblais simulés ont permis de sélectionner les formulations prometteuses sur la base des résistances mécaniques en compression simple. En effet, ces résistances sont l'atout principal recherché à travers les remblais miniers par les opérateurs miniers. Par ailleurs, l'IRME est située au cœur d'une vaste région minière, ce qui facilitera l'acquisition des connaissances et être informé des exigences minières ainsi que d'effectuer une recherche réaliste. De plus, le travail à l'IRME permettra de profiter d'une longue expérience (plus de 20 ans) acquise par le personnel de l'Institut en ce qui concerne l'étude des remblais miniers.

La réalisation et l'interprétation des résultats des recherches menées sur les remblais miniers à l'IRME requièrent une étude centrée sur les propriétés physico-chimiques et microstructurales des liants qui assurent la cohésion de ces remblais. Cette interprétation nécessite l'utilisation des moyens de caractérisation spécifiques (microscopie électrique en transmission, calorimétrie isotherme, diffraction des rayons X, analyses thermiques, etc.) disponibles à l'Institut Jean Lamour. Ces analyses devront permettre de mieux caractériser les matériaux de l'étude, de comprendre la cinétique d'hydratation, les produits hydratés ainsi que les mécanismes d'acquisition des résistances mécaniques des remblais à base de liants retenus.

La prédiction du comportement géomécanique des remblais nécessite l'apport de différentes disciplines scientifiques. La collaboration entre les deux équipes de recherches : équipe matériaux pour le génie civil (de l'IJL) et l'équipe de recherche sur le remblayage minier souterrain (de l'IRME) a permis de réunir les chercheurs des deux équipes de différentes spécialités (génie civil, chimie, minéralogie, géomécanique) et former, ainsi, une seule équipe multidisciplinaire. La cotutelle a été réalisée dans le cadre de cette collaboration et a permis de mieux comprendre le comportement géomécanique des remblais miniers à base des nouveaux ciments.

1.8 Structure du mémoire de thèse

On peut distinguer ce mémoire en cinq sections, chacune d'elles comprend deux ou trois chapitres.

1.8.1 Première section : Introduction et revue de littérature

Cette section englobe le chapitre d'introduction ainsi qu'une partie de la revue de littérature. Cette revue examine tous les aspects couverts dans la thèse, à l'exception des scories de four à poche, qui font l'objet d'un traitement distinct dans un article de revue.

Chapitre 1 : Introduction générale

Ce chapitre décrit le contexte général et la problématique du sujet de recherche, les objectifs de la thèse, les hypothèses de recherche, la méthodologie générale de recherche suivie de l'objectif de la thèse en cotutelle ainsi que l'organisation du manuscrit.

Chapitre 2 : revue de littérature

Ce chapitre de revue de littérature examine une partie des différents aspects couverts par la thèse. Il débute par une analyse du ciment Portland à usage général, puis du liant de référence 20GU/80GGBFS, et présente brièvement l'activation alcaline, en mettant particulièrement l'accent sur le laitier du haut fourneau. En outre, ce chapitre de revue aborde les poussières de désulfuration des gaz de combustion, proposées comme alternative à l'activation alcaline. Ensuite, le chapitre se concentre sur les argiles, en examinant notamment leur minéralogie, leur calcination et leur utilisation dans les ciments LC3-50. Le chapitre aborde également la question des argiles de la région d'Abitibi-Témiscamingue, et la possibilité de leur valorisation dans les ciments LC3-50.

1.8.2 Deuxième section : Activation alcaline et son alternative

Cette section comprend trois chapitres distincts. Le premier chapitre traite de l'activation alcaline, le deuxième explore l'introduction du résidu de procédé *Circulating Dry Scrubber* (CDSD) comme alternative au NaOH, ainsi que des cendres volantes de type F (FAF) et de la poudre fine de verre (FGP) comme alternatives au GGBFS. Le troisième chapitre se concentre sur l'utilisation des scories d'aciérie de four à arc électrique (EAFS) comme substitut au GGBFS dans le système CDSD/GGBFS, avec un focus particulier sur le traitement spécifique requis pour les EAFS, tel que décrit dans le chapitre qui leur est dédié.

Chapitre 3: Activation alcaline

Ce chapitre fait l'objet de l'article scientifique de recherche intitulé « *A methodological approach applied to elaborate alkali-activated binders for mine paste backfills* ». Cet article est publié dans

le journal « Cement and Concrete Composite », volume 127 de mars 2022.

Chapitre 4: CDSD comme alternative à NaOH

Ce chapitre constitue une réponse à la problématique soulevée à la fin du chapitre précédent. Il fait l'objet d'un article de conférence intitulé: «*An alternative to NaOH in the alkali-activation of ground granulated blast furnace slag in the formulation of cemented paste backfills*». Cet article est publié dans les actes de la conférence Paste 2023 : *25th International Conference on Paste, Thickened and Filtered Tailings*.

Chapitre 5: Alternative à NaOH et substitution de laitier du haut fourneau

En plus d'aborder le résidu de désulfuration des gaz de combustion comme alternative au NaOH, tel que décrit dans le chapitre précédent, ce chapitre examine également l'utilisation des scories de four à arc électrique comme substitution partielle du laitier de haut fourneau. Il fait l'objet d'un article de conférence intitulé: «*Investigating the feasibility of utilizing electrical arc furnace slag and circulating dry scrubber dust as binder for cemented paste backfill*». Cet article a été présenté dans la conférence Minfill 2024 *: The 14th International Symposium on Mining with Backfill*.

1.8.3 Troisième section : Valorisation des scories d'aciérie de four poche

Cette section aborde la valorisation des scories d'aciérie de four poche et elle est divisée en deux chapitres. Le premier est un article de revue qui a permis de sélectionner le traitement adéquat pour les scories LFS. Le deuxième chapitre présente les résultats d'application des scories LFS traitées dans les remblais miniers.

Chapitre 6 : revue de littérature sur la valorisation des scories de four poche

La revue de littérature sur la valorisation des scories d'aciérie de four poche était initialement prévue pour figurer dans le chapitre 2 (revue de littérature). Cependant, en raison de la complexité du sujet et de sa richesse en détails, il a été décidé de le traiter séparément et de le publier sous forme d'un article de revue. Cet article est intitulé: " *Potential reuse of ladle furnace slag as cementitious material: A literature review of generation, characterization, and processing methods*". Il est publié dans le journal "*Minerals*", éditée par *Multidisciplinary Digital Publishing Institute* (MDPI), volume 14 N° 1204 de 2024. Cet article fait partie de l'édition spéciale : *Metallurgy Waste Used for Backfilling Materials.*

Chapitre 7 : Valorisation des scories de four poche LFS

D'après les conclusions tirées de l'analyse de la littérature réalisée au chapitre 6, un traitement spécifique a été sélectionné et appliqué sur des scories québécoises. L'objectif de ce chapitre 7 est de présenter les résultats de ce traitement, ainsi que l'utilisation des scories traitées en tant qu'ajout cimentaire dans les remblais en pâte cimentée fabriqués en laboratoire. De plus, ce chapitre expose les résultats des analyses de quelques formulations cimentaires contenant les scories traitées, réalisées à l'aide de différentes méthodes analytiques. Les résultats de cette étude sont présentés dans un article de recherche intitulé : " *Water quenching and grinding of ladle furnace slag for use as supplementary cementitious material in cemented mine backfills* ". Cet article est accepté pour correction au journal « *Cement and Concrete Composites* ».

1.8.4 Quatrième section : Valorisation de argiles de l'AT

Cette section présente une étude préliminaire des argiles de l'Abitibi-Témiscamingue avec comme objectif de les utiliser comme ajout cimentaire dans les ciments LC3-50 destinés pour les CPBs. Cette section est divisée en deux chapitres.

Chapitre 8 : Valorisation des argiles témiscabitibiennes-1

Ce chapitre présentera une étude préliminaire sur la valorisation d'une argile de la région d'Abitibi-Témiscamingue comme ajout cimentaire dans les ciments de type LC3-50. Il fait l'objet d'un article de conférence intitulé: « *Exploring the potential of LC3 cement incorporating calcined clay from Abitibi region (Canada) for cemented paste backfill applications: A preliminary study*». Cet article a été présenté dans la conférence Minfill 2024 : *The 14th International Symposium on Mining with Backfill.*

Chapitre 9 : Valorisation des argiles témiscabitibiennes-2

Ce chapitre est intitulé "Étude préliminaire des argiles de la région de l'Abitibi-Témiscamingue en vue de leur utilisation dans des liants destinés aux remblais miniers en pâte cimentés". Il expose la méthode d'échantillonnage adoptée, les caractérisations effectuées, ainsi que l'utilisation d'une argile typique (sélectionnée) pour la confection de remblais en pâte cimentés au laboratoire. Enfin, le chapitre aborde deux approches visant à améliorer la réactivité de cette argile, ainsi qu'un test de pouzzolanicité réalisé sur celle-ci.

1.8.5 Cinquième section : Discussions et conclusions

Cette dernière section examine les divers liants développés dans cette thèse à travers le prisme de leur empreinte carbone, de leurs coûts, de leur transport et de leur disponibilité. Elle comprend également les conclusions de la thèse ainsi que les perspectives de recherche et d'application industrielle de ces liants.

Chapitre 10 : Discussion générale

Ce chapitre offre l'occasion d'engager une discussion sur les divers liants élaborés dans le cadre de ce projet de thèse. Bien que la thèse puisse sembler, à première vue, constituée de chapitres distincts sans lien apparent, ils sont en réalité tous interconnectés. L'objectif principal de ce chapitre est de mettre en évidence les liens entre ces différents chapitres. La discussion porte sur des aspects communs tels que l'empreinte carbone, les coûts, le transport et la disponibilité des matières premières des divers liants alternatifs développés.

Chapitre 11 : Conclusions et recommandations

Ce chapitre récapitule de manière synthétique les points abordés dans le chapitre précédent afin de donner suite à l’objectif général du projet. Il propose des recommandations pour les futurs travaux de recherche ainsi que pour les applications potentielles des liants développés.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Tel que discuté dans le chapitre 1 (*i.e.* Introduction), la présente thèse aborde quatre axes principaux : l'activation alcaline du laitier de haut fourneau granulé broyé (GGBFS) avec de la soude (NaOH), l'activation du même laitier avec du résidu de désulfuration des gaz (CDSD), la valorisation des scories de four poche (LFS) dans les ciments composés moyennant un traitement adéquat et la valorisation des argiles de l'Abitibi-Témiscamingue dans les ciments LC3-50.

L'axe de l'activation alcaline sera discuté brièvement. En effet, l'activation alcaline des résidus miniers et du GGBFS a été discuté en détail dans le projet de maîtrise préalable à ce doctorat. Le lecteur intéressé par une étude bibliographique sur l'activation alcaline (ou la géopolymérisation) et la réactivité des minéraux contenus dans les résidus miniers et du GGBFS/FAF pourra accéder à ce mémoire (Ouffa, 2019). Un article scientifique publié (Ouffa *et al.*, 2020b) durant la maîtrise résume également les principaux résultats obtenus sur des minéraux aluminosilicates individuels (fréquemment rencontrés dans les résidus miniers Abitibiens) et sur trois résidus miniers Abitibiens activés avec de la soude (NaOH). Avant d'entamer ladite activation alcaline, une brève présentation du GGBFS et des FAF sera dressée.

Ce chapitre aborde succinctement la composition et l'hydratation du ciment Portland (GU) et du GGBFS traditionnellement utilisés dans les remblais miniers. L'activation alcaline et sulfatique de ce dernier est également présenté. Enfin, la production et les propriétés des poussières de désulfuration de gaz de combustion (CDSD) pouvant être utilisées comme activant alcalin et sulfatique du GGBFS.

Ce chapitre s'intéresse ensuite plus particulièrement aux argiles, avec les aspects liés à leur minéralogie en général (section 2.4) et leur calcination (section 2.5). Il s'intéresse alors à quatre argiles ayant une valorisation potentielle dans les ciments, à savoir la kaolinite (la plus étudiée), la montmorillonite, l'illite et la palygorskite. Puis, le chapitre présente les ciments LC3 (*Limestone Calcined Clay Cement*), leur origine, leurs mécanismes d'hydratation et les facteurs responsables de leurs performances mécaniques et microstructurales ainsi que leur industrialisation (section 2.6). Finalement, le chapitre présente des conclusions concernant l'apport de cette littérature sur les travaux à réaliser (section 2.7).

La revue de littérature sur la valorisation des scories d'aciérie de four poche est traitée dans un chapitre distinct (chapitre 6). Cette littérature contient en effet de nombreux détails qui sont synthétisés dans un article de revue à publier.

2.1 Activation alcaline du GGBFS/FAF

2.1.1 Laitier de haut fourneau granulé broyé GGBFS

Le laitier de haut fourneau granulé broyé (*GGBFS : Ground Granulated Blast Furnace Slag*) est un sous-produit de la fabrication du fer (de la fonte) dans un haut fourneau. Il est obtenu par trempe rapide, *i.e.* "*quenching*" (Yu *et al.*, 2016), suivie d'un broyage fin. Le laitier de haut fourneau (BFS) est récupéré à l'état liquide, pendant le processus de traitement du minerai de fer par réduction thermochimique selon l'équation (2.1).

$$Fe_2O_3 + 3C \xrightarrow{T°C} 2Fe + 3CO \qquad (2.1)$$

Pendant ce traitement, on introduit du calcaire et du coke (C) ainsi que le minerai du fer dans le haut fourneau. Ensuite, le mélange est chauffé à une température élevée, entre 1400 et 1600°C. Le minerai d'oxyde de fer est réduit par l'intermédiaire de coke en fer métallique, tandis que les constituants de silice et d'alumine se combinent avec la chaux et la magnésie pour former un laitier en fusion, qui s'accumule au-dessus du fer en fusion au fond du four (Hewlett et Liska, 2019). Le laitier est ensuite rapidement refroidi à l'aide de jets d'eau sous haute pression (0,6MPa), formant des particules granulaires généralement inférieures à 5 mm de diamètre. Ces particules présentent une surface irrégulière typique d'un matériau vitreux fracturé (Davidovits, 2015; Hewlett et Liska, 2019; Murmu, 2009), évitant ainsi la formation de cristaux plus gros grâce au refroidissement rapide. Composé principalement de chaux et de particules non métalliques absorbées à partir minerai de fer, le laitier granulaire obtenu est majoritairement constitué d'aluminosilicates de calcium non ou peu cristallins (Siddique, 2008b). La phase dominante (en quantité mineure) est la mélillite (solution solide de la gehlénite : 2CaO, Al_2O_3, SiO_2 et l'akermanite : 2CaO, MgO, $2SiO_2$) et de la wollastonite (CaO, SiO_2). On peut aussi trouver la merwinite $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ si le laitier est basique :i.e. CaO/SiO_2 ratio >1 (Matthes *et al.*, 2018). La réactivité du laitier dépend essentiellement de son degré de vitrification et de son alcalinité (Matthes *et al.*, 2018; Tsuyuki et Koizumi, 1999)

Le GGBFS est largement utilisé comme ajout minéral substituant du ciment Portland (Ramezanianpour, 2014a) et dans la fabrication de géopolymères (Davidovits, 2015; Provis et Van Deventer, 2009). Il est également employé dans la fabrication de certains types de ciments en remplacement partiel du clinker comme le CEMII, CEMIII et CEMV (Hooton *et al.*, 2007; Tennis *et al.*, 2011).

2.1.2 Cendres volantes de centrales thermiques type F (FAF)

Les cendres volantes FA (*Fly Ashes*) abordées dans ce mémoire, sont des résidus issus de la combustion du charbon pulvérisé dans les centrales thermiques. Elles sont transportées par les fumées de combustion et captées par des systèmes de collecte de poussières tels que des précipitateurs mécaniques, électrofiltres ou filtres à manches (Lerm, 2017; Siddique, 2008a).

Physiquement, les FA se présentent sous forme de particules fines d'environ 20 μm de diamètre moyen, avec une densité apparente variant de faible à moyenne (0,54 à 0,86 g/cm^3). Elles possèdent une grande surface spécifique (300 à 500 m^2/kg) et une texture légère. La couleur apparente est influencée par les concentrations en fer et en carbone non brûlés, variant du blanc transparent au jaune, à l'orange, au rouge foncé, au marron ou à l'opaque. Sur le plan micromorphologique, les particules de FA sont principalement sphériques et comprennent des sphères solides, des cenosphères, des débris de forme irrégulière et du carbone non brûlé poreux. Les valeurs de pH varient généralement de 1,2 à 12,5; la plupart des FA étant alcalines.

Les FA sont caractérisées par une grande variabilité, influencée par plusieurs facteurs tels que le type de charbon, sa composition minéralogique, son degré de pulvérisation, le type de four et les conditions d'oxydation, y compris le rapport air-combustible, ainsi que les méthodes de collecte, de manipulation et de stockage avant utilisation (Siddique, 2008a; Yao *et al.*, 2015).

Selon l'Association canadienne de normalisation, les cendres volantes sont classées en fonction de leur teneur en calcium (Manz, 1999) : type F (< 8% CaO), type CL (8-20% CaO) et type CH (> 20% CaO) (Thomas, 2007). Les cendres volantes de type F (FAF) mentionnées dans ce mémoire sont de couleur grisâtre, généralement sphériques avec une surface lisse, bien que certaines particules puissent parfois présenter des formes irrégulières. Leur taille varie typiquement entre 1 et 25 micromètres. Sur le plan minéralogique, elles sont constituées de phases amorphes et cristallines telles que le quartz et la mullite (Murmu, 2009).

Selon Davidovits (2015), les FA ont été initialement utilisées pour améliorer les propriétés rhéologiques et réduire les réactions alcali-granulat dans les bétons à base de ciment Portland. Leur utilisation dans les géopolymères a été encouragée par les succès obtenus dans la stabilisation de certains métaux toxiques par (Van Jaarsveld *et al.*, 1997, 1998a; Van Jaarsveld *et al.*, 1998b).

2.1.3 Généralités sur l'activation alcaline et la géopolymérisation

Les liants activés par alcalins AAB (*Alkali activated binders*) ou géopolymères, sont considérés comme les liants les plus innovants étudiés et utilisés en génie civil (Bligh et Glasby, 2013; Davidovits, 2015; Glasby *et al.*, 2015; Provis et Van Deventer, 2009). Les AAB ont été étudiés dès les années 1930 selon Ji et Pei (2019) et en 1958 par Glukovsky (Glukhovsky (1959) cité par Duxson *et al.* (2007a)). Cependant, leur popularité a véritablement augmenté au début des années 90 grâce aux travaux du scientifique français Joseph Davidovits (Davidovit's, 1991), à qui l'on attribue le terme "géopolymères" (Davidovits, 1982b). Depuis lors, les géopolymères ont suscité un intérêt croissant (Matsimbe *et al.*, 2022). La Figure 2.1 illustre clairement que le véritable lancement des géopolymères a eu lieu au cours des années 1990-2000.

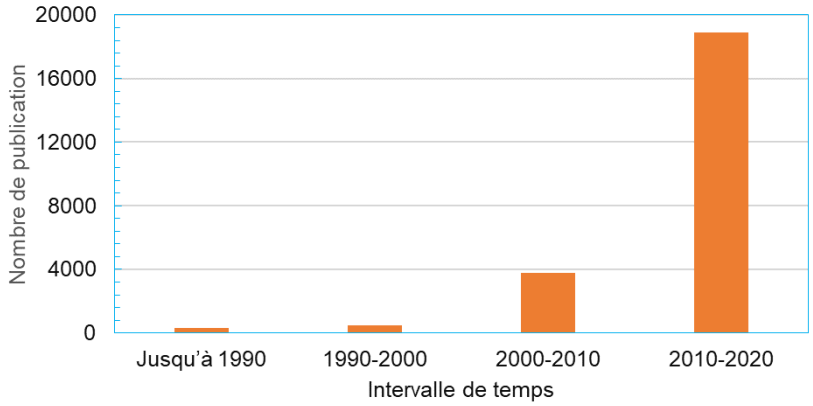


Figure 2.1 Évolution du nombre de publication sur les géopolymères et l'activation alcaline (résultat de recherche sur *Google Scholar* avec les mots clés : *geopolymer OR "alkaline activation")*

Les géopolymères sont une forme de AAB caractérisée par un réseau tridimensionnel (ou une structure tridimensionnelle) et des propriétés amorphes à semi-cristallines (Davidovit's, 1991; Pacheco-Torgal *et al.*, 2014). La plupart de ces géopolymères étaient destinés à des applications en génie civil nécessitant de hautes résistances à la compression simple (UCS). Pour atteindre de telles

résistances, des concentrations élevées d'hydroxyde alcalins, pouvant aller jusqu'à 18Mol/L, sont nécessaires (Azzahran Abdullah *et al.*, 2018; Hakem Aziz *et al.*, 2020; Hamidi *et al.*, 2016; Patankar *et al.*, 2014; Phoo-ngernkham *et al.*, 2015; Ravikumar *et al.*, 2010; Sasui *et al.*, 2020). En revanche, dans le domaine des remblais miniers cimentés, la résistance requise est inférieure à 5 MPa à 28 jours de cure (Belem et Benzaazoua, 2008a). Les AAB sont obtenus par activation alcaline (*e.g.* NaOH, KOH, Na_2SiO_3) de matériaux aluminosilicatés. Selon Ikeda (1998), trois principaux ingrédients sont nécessaires pour la préparation des AAB : des matériaux aluminosilicatés bruts comprenant le filler actif et inactif, et le soluté géopolymère. Le filler actif peut être composé de minéraux aluminosilicatés traités (*e.g.*, kaolin calciné ou métakaolin) ou de sous-produits industriels (*e.g.*, GGBFS, FAF). Le filler inactif est principalement composé de kaolinite ou de poudres résiduelles aluminosilicatées et peut avoir un certain taux de dissolution (Isabella *et al.*, 2003; Xu et Van Deventer, 2002a; Xu et Van Deventer, 2000). Le soluté géopolymère est une solution d'hydroxyde alcalin (*e.g.* NaOH, KOH) nécessaire à la dissolution des matières premières, tandis que la solution de silicate de sodium (Na_2SiO_3) ou de potassium (K_2SiO_3) agit comme liant, activateur alcalin, et dispersant ou plastifiant. Cependant, il a été démontré qu'une solution de silicate de sodium ou de potassium n'est pas toujours nécessaire pour produire des AAB ou même des géopolymères (Fernández-Jiménez et Palomo, 2005). De plus, il a été montré que l'ajout de kaolinite joue un rôle important dans la géopolymérisation des minéraux aluminosilicatés (Xu et Van Deventer, 2000), bien que cela ne soit généralement pas obligatoire pour la formation des géopolymères.

Il convient de noter que les résidus miniers de roches dures (en particulier de mines Abitibiennes), étant des matériaux aluminosilicatés, pourraient bénéficier d'une activation sans l'ajout de matériaux cimentaires supplémentaires (SCMs) tels que GGBFS, FAF ou métakaolin (MK). En effet, des travaux ont été réalisés dans cette direction (Ouffa *et al.*, 2020b) et ont démontré que l'activation alcaline des résidus seuls permet d'obtenir des remblais avec de faibles propriétés mécaniques à ~90 jours. Ouffa *et al.* (2020b) ont également conclu que l'ajout de SCMs est nécessaire pour atteindre les UCS requis pour la production de remblais à 28 jours. Les liants activés par alcalins contenant du GGBFS et de la FAF présentent une grande promesse pour les applications de mortier et de béton (Bellum *et al.*, 2019; Nath et Sarker, 2014; Shuhua *et al.*, 2017; Xie *et al.*, 2019). Par transfert de connaissances, l'activation alcaline par NaOH des combinaisons GGBFS et FAF pour application dans les remblais miniers pourrait être intéressante.

2.1.4 Activation alcaline du GGBFS/FAF

Il est démontré que l'activation alcaline du GGBFS produit principalement du gel CSH. Ce gel est lié, à la fois par sa composition et sa morphologie, aux gels CSH présents dans les pâtes de GGBFS-GU. Le CSH des pates GGBFS/NaOH (ou KOH) est, toutefois, plus cristallin (Haha *et al.*, 2011; Richardson *et al.*, 1994). Le gel CSH produit par activation alcaline du GGBFS est également modifié par rapport à celui du GGBFS-GU par la substitution du silicium par de l'aluminium dans les sites tétraédriques (Puertas *et al.*, 2000; Richardson *et al.*, 1994; Schilling *et al.*, 1994). En plus du CSH, l'activation alcaline du GGBFS produit également une phase dont la composition est similaire à celle d'une hydrotalcite $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}•4(H_2O)$ (Fernández-Jiménez *et al.*, 2003; Haha *et al.*, 2011; Puertas et Fernández-Jiménez, 2003; Richardson *et al.*, 1994). D'autres produits tels que C_4AH_{13} et C_2ASH_8 (stratlingite) et C_3ASH_4 (hydrogarnet) ont été également identifiés (Hewlett et Liska, 2019).

Le remplacement du GGBFS par la FA peut influencer les produits d'hydratation malgré une légère diminution de la résistance mécanique lorsque le taux de substitution ne dépasse pas 30% (Puertas *et al.*, 2000). À ce taux, la FA est également très efficace pour contrôler le dégagement de chaleur (Ogundiran et Kumar, 2016), car le GGBFS libère de la chaleur rapidement lors de son hydratation à très court terme (Shi et Day, 1995), ce qui pourrait entraîner une prise rapide (Lee et Lee, 2013) et réduire la manœuvrabilité (Deb *et al.*, 2014). La réduction de la manœuvrabilité n'est pas favorable pour les remblais miniers nécessitant une fluidité pendant le transport dans les pipelines. La réactivité rapide du GGBFS ainsi que sa réduction de la manœuvrabilité sont attribuées à la réaction accélérée du calcium contenu dans le GGBFS et à la forme angulaire du GGBFS comparée à la forme sphérique des particules de FA (Deb *et al.*, 2014). De plus, le dégagement rapide de chaleur associé au GGBFS activé par les alcalis peut augmenter le retrait au séchage (Rashad, 2013b). La combinaison de ces effets opposés — une réactivité très élevée du GGBFS et une faible réactivité de la FA à court terme — pourrait en effet conduire à un compromis qui améliore la réactivité et donne lieu à un produit plus résistant et d'une consistance adéquate (Nath et Sarker, 2014). En effet, les FA montrent une réaction plus lente par rapport aux pâtes activées au GGBFS, mais des temps de cure prolongés favorisent la formation de produits de liaison plus réticulés et d'une microstructure plus dense (Ismail *et al.*, 2014). Finalement, l'ajout de la FA pour substituer

le GGBFS est bénéfique, notamment en tenant compte des contraintes économiques et de la disponibilité des deux sous-produits.

2.2 Activation du GGBFS par le ciment Portland

2.2.1 Composition du ciment Portland

Pour faciliter la lecture de cette section, les notations cimentaires seront adoptées. Ces notations cimentaires sont présentées dans le Tableau 2.1. Ces notations seront souvent utilisées dans le reste de la thèse également.

Tableau 2.1 Notations cimentaires des oxydes principaux

Oxydes	CaO	SiO_2	Al_2O_3	SO_3	F_2O_3	CO_2	MgO	TiO_2	Na_2O	K_2O	H_2O
Notation cimentaire	C	S	A	Ŝ	F	Ĉ	M	T	N	K	H

Le ciment Portland est défini comme un produit résultant du co-broyage du clinker, majoritairement composé de silicates de calcium (Tableau 2.2), avec des ajouts, du sulfate de calcium (*e.g.* gypse ou anhydrite), du calcaire (Hewlett et Liska, 2019) et des additifs de traitement, e.g. : agents de mouture (Morasse, 2003).

En utilisant les notations cimentaires (Tableau 2.1), les principaux oxydes du ciment Portland sont C, S et A (voir Tableau 2.2).

Tableau 2.2 Compositions chimiques des ciments Portland (Neville, 2011)

Oxydes	C	S	A	F	Ŝ	M	N
Pourcentage (%)	60-67	17-25	3-8	0.5-6.0	2.0-3.5	0.5-4.0	0.3-1.2

D’un point de vue minéralogique, les ciments Portland se composent de cinq phases minérales et sont présentés dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3 Phases essentielles du ciment portland (Neville, 1995)

Nom	Nom chimique	Notation cimentaire	Formule chimique	Proportion (%)
Alite	Silicate tricalcique	C_3S	$3CaO.SiO_2$	50-60
Bélite	Silicate bi-calcique	C_2S	$2CaO.SiO_2$	15-25
Célite	Aluminate tricalcique	C_3A	$3CaO.\ Al_2O_3$	5-12
Ferrite	Ferro-aluminate tétracalcique	C_4AF	$4CaO.\ Al_2O_3.\ Fe_2O_3$	5-8
Gypse	Sulfate de calcium hydraté	$C\hat{S}H_2$	$CaO.SO_3.2H_2O$	2-6

2.2.2 Hydratation du ciment Portland seul

L'hydratation du ciment Portland est un sujet de recherche longuement étudiés (plus d'un siècle). Toutefois, les mécanismes qui gouvernent cette hydratation ne sont pas encore entièrement compris (Bullard *et al.*, 2011; Hewlett et Liska, 2019).

Du point de vue strictement chimique, l'hydratation se définit comme la réaction entre un composé anhydre et de l'eau, résultant en la formation d'un nouveau composé appelé hydrate (Hewlett et Liska, 2019). La réaction du ciment Portland avec de l'eau peut être distinguée en deux : la première est l'hydratation définie ci-dessus. Cette réaction se produit immédiatement après le contact entre les molécules d'eau et les particules de ciment. La deuxième réaction est l'hydrolyse. Dans la pratique courante, les deux réactions sont confondues et sont désignée par le terme "hydratation" (Neville, 2011). Cette hydratation est associée à la fois à des changements chimiques et physico-mécaniques du système cimentaire, en particulier la prise et le durcissement (Hewlett et Liska, 2019).

Les produits d'hydratation du ciment Portland correspondent aux produits d'hydratation des principales phases qui le composent. Cependant, des interactions entre ces différentes phases peuvent se produire. Étant donné que le ciment est principalement composé d'alite, i.e. : C_3S

(Tableau 2.3), sa cinétique d'hydratation est principalement contrôlée par cette phase (Neville, 1995).

Dans des conditions normales, l'hydratation du ciment Portland peut être distinguée en quatre phases qui peuvent être visualisées par suivi en calorimétrie isotherme (Figure 2.2). Ceci est possible grâce au caractère exothermique (dégagement de chaleur) de cette hydratation. Les quatre phases d'hydratation du ciment Portland sont nommées : ① période initiale, ② période de dormance, ③ période d'accélération et ④ période de ralentissement (Bullard *et al.*, 2011; Hewlett et Liska, 2019).

① Période initiale : dure quelques minutes et se caractérise par un fort dégagement de chaleur dû à la dissolution rapide d'une partie du clinker,

② Période de dormance : dure près d'une heure et est caractérisée par un faible dégagement de chaleur. La dissolution est très lente.

③ Période d'accélération : dure quelques heures et est marquée par une accélération brutale et un fort dégagement de chaleur. À ce stade la prise du ciment commence.

④ Période de ralentissement ou post-accélération : dure quelques jours jusqu'à quelques années. Elle est marquée par une diminution progressive de flux de chaleur.

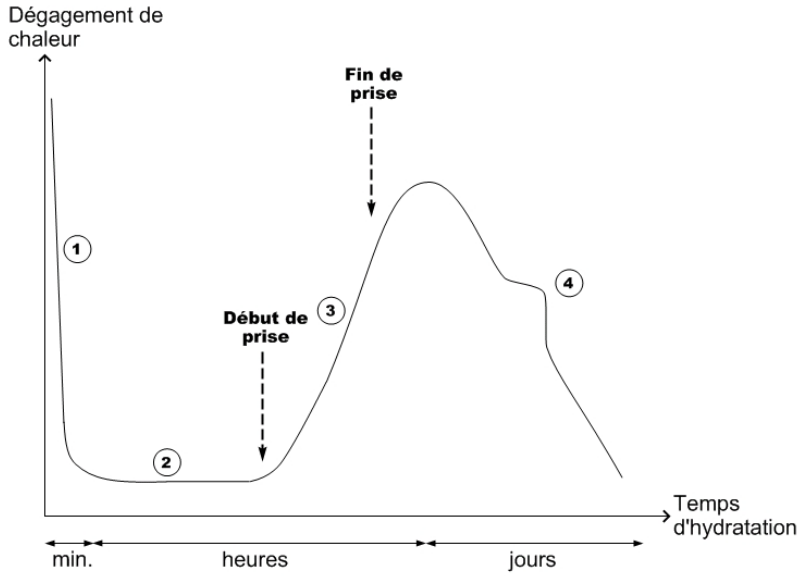


Figure 2.2 Cinétique d'hydratation du ciment portland (Bresson, 2006)

Les silicates de calcium hydratés, appelés couramment CSH (ou C–S–H), sont les principaux produits hydratés de l'alite (C_3S) et sont des composés amorphes dont la composition peut fortement varier selon le rapport Ca/Si, quantité d'eau, …*etc*. Leurs compositions présentent une similitude générale avec les minéraux cristallins de tobermorite ($C_5S_6H_{11}$) et de Jennite ($C_9S_6H_{11}$) (Chen *et al.*, 2004; Faucon *et al.*, 1999; Nonat, 2004; Richardson, 2004). Le deuxième composé important étant l'hydroxyde de calcium ou Portlandite CH.

La réaction de la bélite (C_2S) produit également des CSH et de la Portlandite. Toutefois la structure de CSH produits par l'hydratation de C_2S peut être différente de ceux produits par C_3S (Hewlett et Liska, 2019).

Le C_3A réagit avec le gypse $C\hat{S}H_2$ (ou anhydrite) pour former l'ettringite AFt (trisulfate). Après consommation complète du gypse, une partie de l'ettringite réagit avec le C_3A restant pour former le mono-sulfo-aluminate (SO_4-AFm).

Les produits d'hydratation formés lors de l'hydratation de la ferrite (C_4AF) présentent de nombreuses similitudes avec ceux formés lors de l'hydratation du C_3A. De plus, l'hydratation de la ferrite produit également des SO_4-AFm dans lesquels le fer peut remplacer l'aluminium (SO_4-AFm-Fe).

Les équations de (2.4) – (2.6) (Trauchessec, 2013) résument ces différentes réactions qui se déroulent durant les quatre périodes d'hydratation.

$$6\,\boldsymbol{C_3S} + 20\,H \rightarrow C_9S_6S_{11} + 9\,\mathrm{CH} \qquad (2.2)$$

$$\boldsymbol{Alite} + Eau \rightarrow C-S-H + \mathrm{Portlandite}$$

$$6\,\boldsymbol{C_2S} + 14\,H \rightarrow C-S-H + 3\,CH \qquad (2.3)$$

$$\boldsymbol{B\acute{e}lite} + Eau \rightarrow C-S-H + Portlandite$$

$$\boldsymbol{C_3A} + 3\,C\hat{S} + 32\,H \rightarrow C_6A\hat{S}_3H_{32} \qquad (2.4)$$

$$\boldsymbol{C\acute{e}lite} + Anhydrite + Eau \rightarrow Ettringite$$

$$2\,\boldsymbol{C_3A} \quad + \quad C_6A\hat{S}_3H_{32} \quad + \quad 4\,H \quad \rightarrow \quad 3\,C_4A\hat{S}H_{12} \qquad (2.5)$$

$$\boldsymbol{C\acute{e}lite} \quad + \quad Ettringite \quad + \quad Eau \quad \rightarrow \quad Monosulfoaluminate$$

$$\boldsymbol{C_4AF} \; + \; C_6A\hat{S}_3H_{32} \; + 2H + 2CH \; \rightarrow \; 2\,C_4A\hat{S}H_{12} + \; C_4F\hat{S}H_{12} \qquad (2.6)$$

$$\boldsymbol{Ferrite} \; + \; Ettringite \; + Eau + Portlandite \; \rightarrow \; SO_4 - AFm + \; SO_4 - AFm - Fe$$

Comme mentionné précédemment dans le chapitre introductif, les résidus miniers présentent une grande variabilité minéralogique et peuvent contenir diverses concentrations de sulfates et de métaux. L'eau de mélange, en particulier l'eau de procédé (du traitement de minerai) recyclée, peut également contenir des niveaux élevés de sulfates. Ainsi, l'hydratation du ciment Portland dans le cas de résidus miniers sulfureux peut être affectée. Les sulfates présents dans les résidus peuvent résulter de l'oxydation des sulfures avant le traitement du minerai. Par exemple, dans un remblai contenant des sulfates, le gel CSH peut se dissoudre et des phases expansives (*e.g.* l'ettringite et le gypse secondaires) peuvent se former, entraînant une détérioration de la résistance mécanique du remblai (Benzaazoua *et al.*, 1999; Ercikdi *et al.*, 2009). Ce phénomène est connu sous le nom d'attaque sulfatique (Schmidt, 2007). Par ailleurs, la présence du zinc dans les résidus peut entraîner la précipitation d'une pellicule de $Zn(OH)_2$ amorphe sur la surface des grains de ciment anhydres, retardant ainsi l'hydratation du ciment Portland (Arliguie et Grandet, 1990). De plus, la présence du plomb, du chrome ou du cadmium peut également ralentir l'hydratation du ciment Portland et diminuer la résistance mécanique du remblai (Park, 2000). L'utilisation de liants alternatifs à base de laitiers, par exemple, peut aider à résoudre ces problèmes (Malviya et Chaudhary, 2006)

2.2.3 Hydratation du GU/GGBFS et liant de référence

À la différence des autres ajouts cimentaires tels que le MK et les FA, le GGBFS à lui seul présente une réactivité hydraulique, *i.e.* : hydraulicité latente. (Matthes *et al.*, 2018). Cependant cette réactivité est faible et peut être améliorée par broyage humide par exemple. Dans ce cas, les produits d'hydratation peuvent être des, C-A-S-H, hydrotalcite, Strätlingite, akermanite. Des carbonates (calcite, aragonite) peuvent être également se former au contact du CO_2 (Wang *et al.*, 2018b). La réactivité de GGBFS peut être également améliorée activation grâce au ciment Portland GU. L'hydratation des mélanges de GU et de GGBFS est plus complexe que celle du GU seul, car les deux composants interagissent avec l'eau (Hewlett et Liska, 2019). En effet, le GGBFS

influence le système de deux manières : d'une part, par son effet de *filler*, et d'autre part, par son effet chimique illustré par la réaction pouzzolanique décrite par l'équation (2.7) (Skibsted et Snellings, 2019).

$$GGBFS + CH + H \rightarrow C - S - H \quad (2.7)$$

Les principaux produits hydratés des mélanges GU/GGBFS sont les gels C–S–H (Richardson et Groves, 1992). Ces CSH présentent un ratio C/S inférieur à celui du GU seul. Les produits d'hydratations comprennent également la portlandite, une phase semblable à l'hydrotalcite et des phases AFt et AFm comprenant la strätlingite (Lothenbach *et al.*, 2011a; Richardson et Groves, 1992).

Le GGBFS est utilisé comme remplacement partiel du GU dans les remblais miniers depuis la fin des années 80 (Douglas et Malhotra (1989), cités par Sahi (2016)). Cela est dû à des raisons économiques, mais aussi à sa capacité à résister aux attaques sulfatiques. En effet, le laitier réduit la perméabilité et la disponibilité de l'hydroxyde de calcium, tout en diluant les ions aluminosilicatés, ce qui diminue le risque d'attaque par les sulfates (Hassani *et al.*, 2001). Le liant, composé de 20 % de GU et 80 % de GGBFS, en particulier, a montré de bonnes résistances dans les résidus faiblement (≈5 % S) et moyennement sulfureux (≈16 % S). Cependant, pour les résidus hautement sulfureux (≈32% S), ce liant est moins efficace (Belem *et al.*, 2000; Benzaazoua *et al.*, 2002). Il a été établi que le taux de remplacement optimal du GU par le GGBFS est de 80 % pour les remblais miniers en pate cimentés (Sahi, 2016). C'est pourquoi ce liant est couramment utilisé en Abitibi-Témiscamingue, où il est désigné comme liant de référence (Belem *et al.*, 2010).

Comparé au GU seul ou au mélange GU/FA, le liant 20GU/80GGBFS permet de réduire de manière significative la conductivité hydraulique saturée (K_{sat}) du remblai en pâte, atteignant des faibles valeurs de l'ordre de 10^{-8} cm/s après 7 jours de cure. De plus, le remblai à base du liant de référence montrait un raffinement significatif de la porosité, malgré la similarité de la porosité totale avec les remblais utilisant les autres liants. Tous ces remblais mentionnés étaient réalisés avec un ratio B_w d'environ 5 % (Belem *et al.*, 2001; Godbout *et al.*, 2007).

2.3 Activation alcaline et sulfatique par le CDSD du GGBFS

2.3.1 Technologies du traitement des émissions du SO_2

Le dioxyde du soufre SO_2 est émis principalement par la consommation de combustibles fossiles ou les activités industrielles tels que l'industrie métallurgique. Le SO_2 est un gaz nocif pour l'environnement, *e.g.* : pluie acide, acidification des écosystèmes aquatiques, dommages aux végétaux et cultures, dégradation des structures architecturales et historiques (Kumar, 2017). Ce gaz est également connu par ses effets néfastes pour la santé humaine, *e.g.* : problèmes respiratoires, affections respiratoires et exacerbation des maladies cardiovasculaires préexistantes (Chen *et al.*, 2007; van Thriel *et al.*, 2010). Par conséquent, des programmes ont été établis afin de limiter les émissions du dioxyde du soufre. Parmi ces programmes, on cite celui de réduction du SO_2 des pluies acides, établi en vertu du titre IV de la loi amendé sur la qualité de l'air de 1990 aux États-Unis. Selon *National Ambient Air Quality Standards* émises par *United States Emvironemental Protection Agency*, la norme annuelle pour le SO_2 est de 0,03 ppm (USEPA, 2023). Pour répondre à ces exigences, les industries ont mis en place des technologies de désulfuration pour purifier leurs émissions avant de les rejeter dans l'air. Ces technologies sont couramment utilisées par les centrales électriques à charbon qui représentent la majorité des émissions de SO_2. Ces technologies sont généralement utilisées pour éliminer le SO_2 et d'autres acides du gaz de combustion des centrales électriques au charbon (Srivastava et Jozewicz, 2001).

Selon Srivastava et Jozewicz (2001), les procédés de désulfuration des gaz FGD (*Flux Gaz Desulfurization*) peuvent être classés en fonction du traitement du sorbant après absorption du SO_2 en deux catégories : les processus à passage unique et les processus régénérables, Dans les technologies à passage unique, le sorbant (*e.g.*, chaux, calcaire) usagé est éliminé comme déchet ou utilisé comme sous-produit (*e.g.*, gypse). En revanche, dans les technologies régénérables, le SO_2 est libéré du sorbant lors de sa régénération et peut ensuite être transformé en H_2SO_4, soufre élémentaire ou SO_2 liquide, sans produire de déchets supplémentaires.

En raison de leurs coûts relativement élevés par rapport aux autres processus FGD, les technologies régénérables sont utilisées de manière limitée aux États-Unis et à ailleurs dans le monde. Par conséquent, dans ce chapitre seront abordées les technologies à passage unique du fait de leur génération du sous-produit qui pourrait être utilisé dans le ciment.

Selon Srivastava et Jozewicz (2001), Galos *et al.* (2003) et Li *et al.* (2022) il existe trois types de voies de désulfuration (à passage unique):

Voie humide : Le sorbant d'entrée, tel que le calcaire, est mis en suspension, tout comme les produits de désulfuration en sortie. Les gaz de combustion qui sortent de l'absorbeur sont saturés en eau. La technologie de désulfuration par voie humide, notamment avec du calcaire, est largement adoptée en raison de son efficacité élevée de désulfuration (environ 90%). Cependant, cette méthode requiert une grande surface et implique des coûts d'investissement élevés (Neathery, 1996).

Voie semi-sèche : Le sorbant est introduit sous forme de suspension et les produits de désulfuration en sortie sont solides. Contrairement à la méthode humide, la méthode semi-sèche ne nécessite ni énergie de chauffage ni traitement des eaux usées, ce qui réduit les coûts d'exploitation. Cependant, son efficacité de désulfuration est moindre comparée à la technologie humide. Les cendres (poussières) issues de la désulfuration semi-sèche sont recyclées pour produire des matériaux à haute valeur ajoutée dans le processus de désulfuration.

Voie sèche : Dans les procédés à sec, le sorbant à l'entrée et les déchets ou sous-produits sont secs. Dans ces procédés les gaz de combustion qui sortent de l'absorbeur ne sont pas saturés en eau. La désulfuration sèche implique l'utilisation d'oxydes métalliques et de composés solides comme adsorbants, tels que l'oxyde de cuivre, le charbon actif, l'oxyde de manganèse activé, l'alumine basique, la boue rouge, entre autres. Cependant, ces matériaux ne peuvent adsorber le SO_2 que superficiellement. Par conséquent, le taux de désulfuration est faible et l'efficacité des adsorbants est limitée

D'après cette classification, on distingue trois types de produits ou sous-produits (résidus de désulfuration), chacun étant nommé d'après le processus qui l'a généré (Galos *et al.*, 2003). Le gypse FGD, par exemple, est le premier sous-produit, obtenu par voie humide. Comme rapporté par Galos *et al.* (2003), ce gypse dit gypse industriel a été reconnu comme substitut du gypse naturel. Il est utilisé dans les liants de gypse, les plâtres et comme additif dans la production de ciment Portland. Le gypse FGD a également été testé comme activateur des cendres volantes et des scories d'aciérie dans la formulation du liant des RPC (Li *et al.*, 2020b). Les deuxième et troisième sous-produit de désulfuration sont obtenus par des procédés secs et semi-secs. Ils présentent des phases minérales et des compositions chimiques variables. Ils n'ont aucune application industrielle

et, de ce fait, ils sont déposés dans les mines souterraines ou dans les carrières à ciel ouvert (Galos *et al.*, 2003).

Dans la suite de cette section on s'intéressera plus particulièrement aux produits issus des procédés à voie sèche. Plus spécifiquement au procédé appelé *Circulating Dry scrubber*. Ce dernier est un type parmi d'autres procédés par voie sèche (Li *et al.*, 2022).

2.3.2 Poussières du procédé *Circulating Dry scrubber*

Un procédé d'épurateur à sec circulant CDS (*Circulating Dry Scrubber*) est un procédé FGD sec à base de chaux qui utilise un agencement de lit fluidisé circulant pour mettre en contact un sorbant (chaux hydratée) avec les gaz de combustion chargés de dioxyde de soufre (et d'autres gaz) dans des conditions de températures allant de 138 à 160°C. Il utilise également de l'eau pour effectuer la réaction des solides avec les constituants des gaz de combustion. Toutefois, l'eau est injectée séparément de la poudre de sorbant de chaux hydratée sèche dans le réacteur (Neathery, 1996; Terence et Anthony, 2011).

Le CDS, avec un taux élevé de désulfuration des gaz de combustion, a été installé et exploité avec succès pour la première fois à Munich en novembre 1984 (Graf, 1986). La Figure 2.3 présente une représentation schématique du processus CDS.

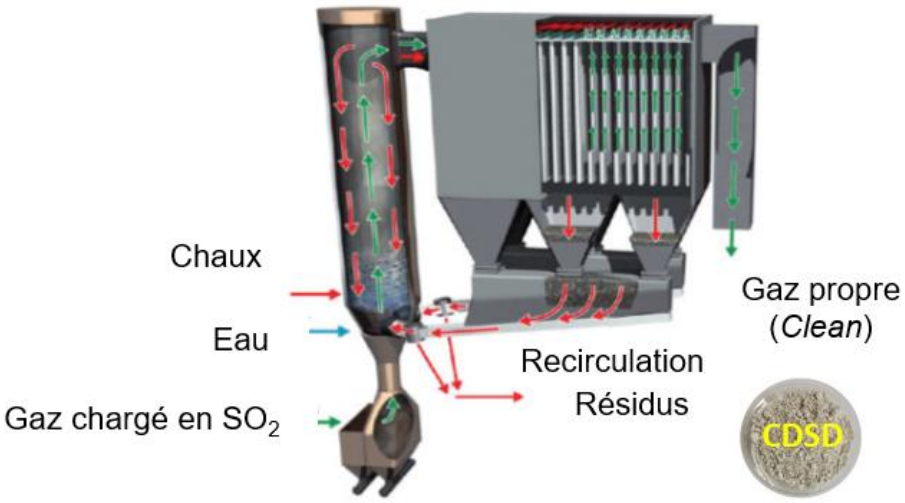


Figure 2.3 Représentation schématique du processus CDS; modifié de Terence et Anthony (2011)

Son principe de fonctionnement est décrit ci-après (Li *et al.*, 2022; Terence et Anthony, 2011). Le processus de désulfuration par la technologie à lit fluidisé circulant implique l'injection de gaz de

combustion à partir du bas du lit fluidisé à travers un tube Venturi. L'agent désulfurant (poudre de chaux éteinte) est injecté dans le lit pour réagir avec le SO_2 des fumées afin de réaliser la désulfuration. Les fumées épurées sont ensuite évacuées par le haut du lit fluidisé. Les deux phases gaz-solide sont séparées par un séparateur à cyclone et d'autres dispositifs de séparation gaz-solide. Voici un résumé des étapes de fonctionnement de CDS :

Les entrées sont la poudre de chaux, l'eau et le gaz brut,
Dans le fond du réacteur, il y a une section venturi ou venturi multiple qui accélère les gaz de combustion de manière qu'un lit fluidisé de solides puisse être suspendu dans le réacteur,
Le gaz, après réaction, transporte les solides dans un filtre en tissu, qui agit comme un sac sous vide pour séparer la poussière des gaz de combustion.
Le gaz propre est ensuite dirigé vers la cheminée tandis que les particules de poussière retournent dans la cuve pour terminer la réaction,
Enfin, le résidu est retiré des lames d'air pour maintenir un inventaire constant des solides dans le système.

L'ensemble des réactions entre $Ca(OH)_2$ et SO_2 ainsi que les gaz acides dans les gaz de combustion pour le CDS sont décrites par les équations chimiques (2.8) – (2.13) (Neathery, 1996; Terence et Anthony, 2011).

$$Ca(OH)_2 + SO_2 \leftrightarrow CaSO_3.½H_2O + ½H_2O \quad (2.8)$$

$$Ca(OH)_2 + SO_3 \leftrightarrow CaSO_4.½H_2O + ½H_2O \quad (2.9)$$

$$CaSO_3.½H_2O + ½H_2O + ½O_2 \leftrightarrow CaSO_4.½H_2O \quad (2.10)$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \leftrightarrow CaCO_3 + H_2O \quad (2.11)$$

$$Ca(OH)_2 + 2HCl \leftrightarrow CaCl_2 + 2H_2O \quad (2.12)$$

$$Ca(OH)_2 + 2HF \leftrightarrow CaF_2 + 2H_2O \quad (2.13)$$

Selon les équations précédentes, les résidus du processus CDS (ou CDSD pour ***C**irculating **D**ry **S**crubber **D**usts*) se composent principalement de sulfite de calcium. On y trouve également de la calcite, du gypse (ou hémihydrate de sulfate de calcium) ainsi que de la chaux hydratée qui n'a pas réagi. En fonction de la composition des gaz, ces résidus peuvent également contenir du chlorure de calcium et de la fluorite (Terence et Anthony, 2011).

Dans le contexte québécois et Canadien, Rio Tinto Fer et Titane (RTFT) est le premier opérateur à adopter la technologie CDS dans le domaine de la métallurgie. En effet, en 2012, RTFT a annoncé un projet d'investissement de 85 millions de dollars pour une usine de récupération de SO_2 utilisant la technologie *Circulating Dry Scrubber* (CDS). Cette usine (Figure 2.4) a été mise en service à l'automne 2014 et elle permet de réduire les émissions de SO_2 de 60 %. Ces émissions de SO_2 proviennent des quatre fours rotatifs de l'usine d'enrichissement du minerai d'hémo-Ilménite (provenant de Havre-Saint-Pierre) située à Sorel-Tracy.



Figure 2.4 Usine *Circulating Dry Scrubber* (à gauche) et le complexe métallurgique de RioTinto Fer et Titane (à droite), Sorel-Tracy, Quebec, Canada

Dans le domaine du béton, Adesanya *et al.* (2020) ont présenté des travaux réussis liés à l'utilisation (comme activateur de GGBFS) de la poussière de FGD provenant de la transformation de l'acier. Les auteurs n'ont pas précisé le type de procédé qui génère ce sous-produit (DeS-Dust). Cependant, il semble qu'il ait très probablement été généré par un procédé sec. Le DeS-Dust contient 23,4 % d'oxyde de sodium (Na_2O), a un pH de 13,3 et caractérisé par un diamètre moyen d_{50}=4,5µm, donc un produit très fin. Les auteurs ont trouvé qu'un mélange de 15% DeS-Dust avec 85% de GGBFS a permis d'atteindre une résistance maximale des mortiers de 29 MPa après 28 jours, contre 25 MPa pour le GGBFS activé à l'hydroxyde de sodium (NaOH). Ceci est lié selon les auteurs à la précipitation des produits hydratés notamment les CSH et l'hydrotalcite.

De plus, le gypse industriel ou le gypse de désulfuration des gaz (FGD), composé de 48 % de CaO et de 44 % de SO_3, avec une surface Blaine de 390 m²/kg, a été étudié dans les remblais miniers par Li *et al.* (2020b). Cette étude a révélé que ce gypse pouvait activer un mélange de laitier GGBFS, de cendres municipales (MSWI) et de scories d'acier (SS) avec des résistances satisfaisantes. La Figure 2.5 montre les résistances des remblais utilisant différents types de liants. La formulation A2 est composée de 20 % de FGD, 49 % de SS, 21 % de GGBFS et 10 % de MSWI, tandis que la formulation P1 est basée sur du ciment Portland (10 % GU).

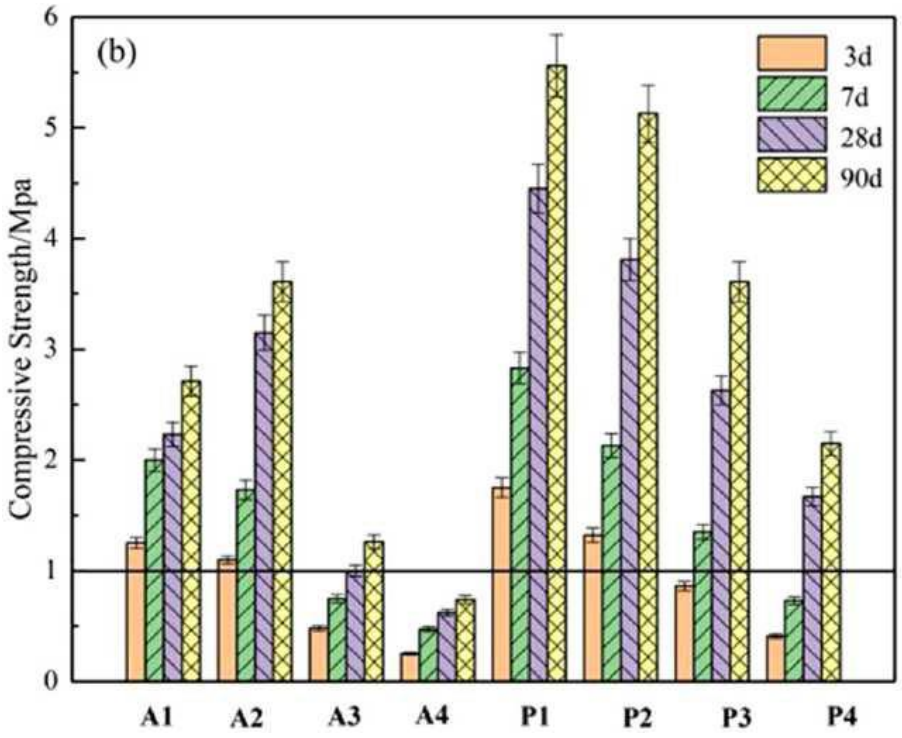


Figure 2.5 Résistance à la compression de différents échantillons de remblais en pâte; C_w=75% et B_w= 17% (Li *et al.*, 2020b)

2.3.3 Activation alcaline et sulfatique du GGBFS

L'activation alcaline mentionnée ici se réfère à celle réalisée par le $Ca(OH)_2$, comme décrit dans la réaction pouzzolanique du paragraphe 1.2.3. En revanche, l'activation sulfatique se fait en présence de sulfates, tels que le gypse, l'hémihydrate ou l'anhydrite. Dans ce contexte, l'ettringite et les CSH sont les premières phases hydratées à se former (Hewlett et Liska, 2019).

Les poussières de désulfuration CDSD de l'usine de RTFT sont des produits alcalins avec un pH supérieur à 12 et contiennent du $Ca(OH)_2$ non réagi ainsi que du gypse et principalement des sulfites. La question que nous explorerons dans cette thèse est de savoir si le CDSD peut être utilisé comme activateur alcalin et sulfatique du GGBFS.

2.4 Généralités sur les argiles

Les argiles sont un sous-groupe des phyllosilicates, eux-mêmes sous-groupe de la famille des silicates. En géotechnique, elles sont définies comme des particules dont le diamètre est inférieur à 2 micromètres. Cependant, d'autres minéraux non argileux, comme les micas, peuvent aussi avoir un diamètre inférieur à 2 µm. Ainsi, la distinction des minéraux argileux repose sur leur composition chimique et leur structure cristalline, qui expliquent des propriétés telles que la plasticité. Les argiles comprennent tous les silicates hydratés à structure de phyllite, se présentant sous forme de particules très petites, inférieures à 2 µm (environ 500 Å de côté). En raison de leur petite taille, leur étude nécessite des techniques spécifiques telles que la diffraction des rayons X (DRX), l'observation au microscope électronique à balayage (MEB), et l'analyse thermique différentielle (ATD ou DSC pour *Differential Scanning Calorimetry*). La première méthode utilisée pour étudier les argiles a été celle du DSC, introduite par Le Chatelier en 1887. Les argiles ont la capacité, pour la plupart, d'absorber et d'échanger des ions, ce qui leur confère des propriétés comme l'absorption de matières grasses et le gonflement en présence d'eau. Par traitement thermique, les argiles peuvent perdre leur eau de constitution et se transformer en matériaux réfractaires tels que les poteries ou les briques (Caillère et Hénin, 1964; Caillere *et al.*, 1982; Hénin, 1956).

2.4.1 Quelques minéraux argileux communs

2.4.1.1 Kaolinite

C'est une phyllite caractérisée par un feuillet de type 1/1 (TO) (Figure 2.6), c'est-à-dire une couche tétraédrique (T) sur une couche octaédrique (O). La périodicité de l'empilement est de 7 Å. Elle est di-octaédrique; c'est-à-dire 2/3 sites octaédriques sont occupés par un cation trivalent qui est l'aluminium dans ce cas. Sa formule est $[Si_4O_{10}(OH)_2]$ $Al_4(OH)_6$ (Nickel, 1991).

C'est une argile typique des altérations latéritiques en climat tropical. C'est aussi le constituant principal du Kaolin, produit final de l'altération des granites, gneiss et autres roches cristallines

riches en aluminosilicates. En effet, sous l'action de H_2O et CO_2, les alcalins, les alcalino-terreux et une partie de la silice sont lessivés tandis que le quartz et d'autres minéraux stables restent en inclusions dans la masse argileuse que l'on appelle Kaolin ou argile kaolinique. En chine, ce sont les gisements de la montagne Kao-Ling qui ont donné leur nom au minéral.

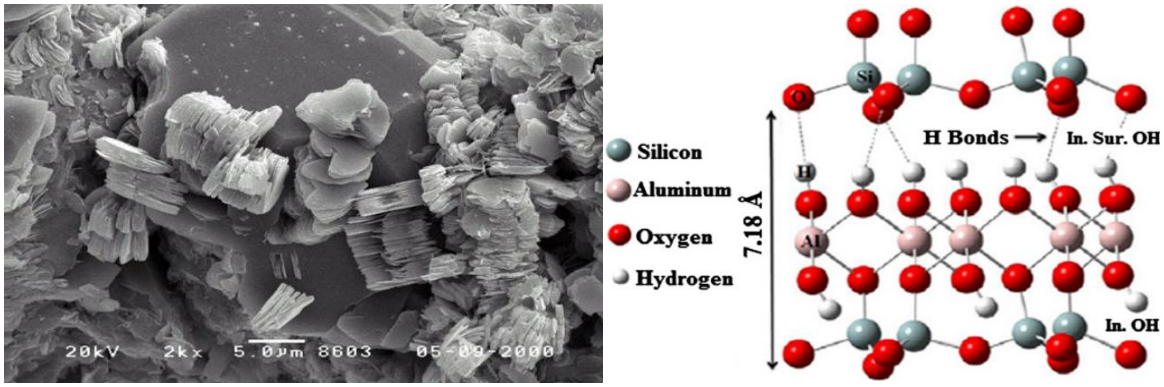


Figure 2.6 Image MEB de la kaolinite et image d'une roche monominérale kaolinique (Murray, 1991; Rashad, 2013a)

On peut distinguer deux types de liaisons dans la kaolinite : une liaison ionique partielle (Al-O, Si-O) et la liaison hydrogène ou de Van Der Walls (entre les feuillets). La stabilité de l'édifice cristallin de la kaolinite dépend de la liaison entre les feuillets. En effet, ces feuillets sont maintenus stables grâce à l'attraction des protons hydrogènes de la couche octaédrique (des ions hydroxyles externes) et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique. La liaison entre les couches est assurée grâce à la liaison semi-ionique entre d'une part l'oxygène et le silicium et d'autre part entre l'aluminium et l'oxygène. Le pourcentage de covalence dans la liaison Si-O est de 49% (51% ionique) et celle de la liaison Al-O est de 37% (63% ionique). Or, les liaisons covalentes sont les plus stables; la liaison Al-O est, alors, la plus exposée à la rupture en premier lieu (Bich, 2005).

2.4.1.2 Illite

C'est une phyllite à trois couches TOT (Tétraédrique−Octaédrique−Tétraédrique). Les illites sont le produit de lessivage des muscovites. Le potassium (K) est en partie éliminé, et par conséquent le taux de substitution de Si4+ par Al^{3+} est plus faible. Leur formule structurale est variable : $[Si_{4-x}Al_xO_{10}(OH)_2]$ K_xAl_2 (Ca,Na)(Mg,Fe) avec $0,75 < x < 1$. C'est le minéral argileux le plus abondant dans la nature (constituant important des sols formés sous climat désertique, glaciaire et tempéré). La Figure 2.7 présente une image MEB d'une illite ainsi que la structure des illites.

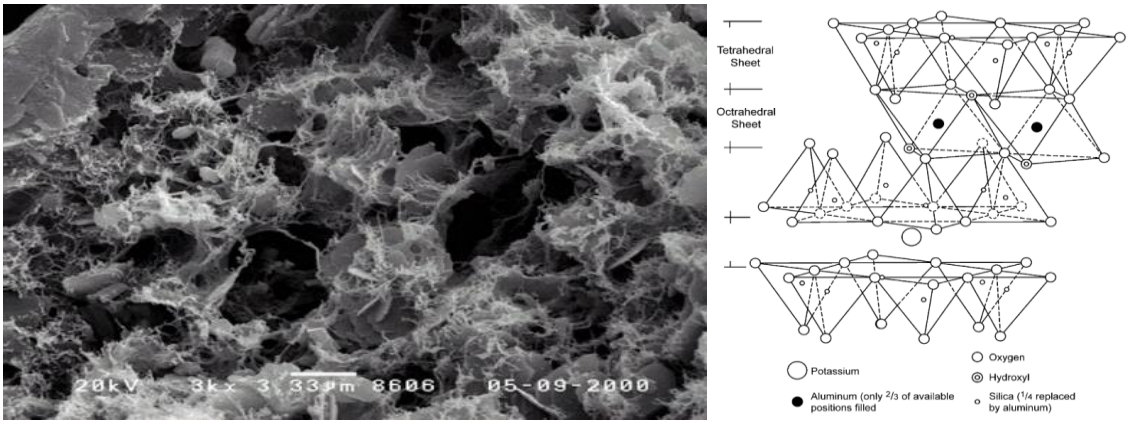


Figure 2.7 Image MEB d'une illite et la structure des illites (Murray, 1991; Murray, 2006)

2.4.1.3 Montmorillonite

La formule générale de la montmorillonite est : $[Si_4O_{10}\ (OH)_2]\ Al_{2-x}\ R_x$ Ce où R est en général Mg^{2+} et Ce représente des cations inter foliaires échangeables (Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}, K^+ avec x voisin de 0,33). Ce minéral appartient à la famille des smectites qui sont très dominantes dans les bentonites. Dans les smectites, $0 < x < 0,6$ en général. La forme et la surface spécifique se considèrent comme les caractéristiques morphologiques les plus intéressants de la montmorillonite. La Figure 2.8 présente une image MEB d'une illite ainsi que la structure d'une montmorillonite.

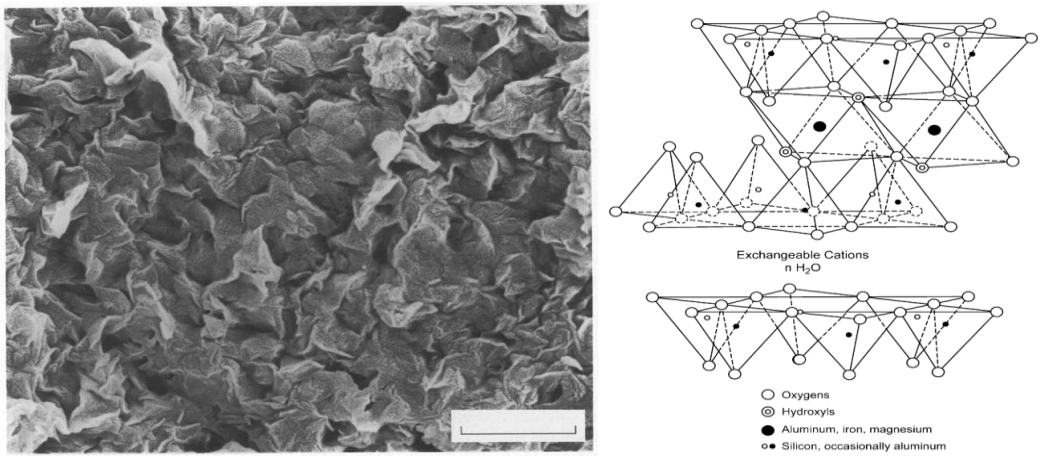


Figure 2.8 Image MEB d'une montmorillonite et structure des montmorillonite (Murray, 1991; Murray, 2006)

2.4.1.4 Palygorskite

La palygorskite est un minéral aluminosilicate de magnésium, à la fois flexible et résistant, doté d'une structure fibreuse. Il se présente sous forme de masses ressemblant à du cuir, du papier, du carton ou du liège. (Caillère et Hénin, 1964). Sa formule est : $(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH) \cdot 4H_2O$ (Nickel, 1991)

C'est un produit d'altération des silicates de magnésium que l'on trouve dans diverses formations géologiques : les roches sédimentaires, notamment les marnes d'origine lacustre, les roches carbonatées, et les roches ignées. Il est également présent dans des argiles associées à des zones de failles, accompagné de minéraux tels que la calcite, la dolomite, le talc, la chlorite, le quartz, la calcédoine, l'opale et la montmorillonite (Geowiki.fr, 2010). Les palygorskites peuvent se retrouver dans les milieux riches en cations tels que les lagunes, les lacs ou les sols des régions désertiques. Elles sont souvent associées à de la montmorillonite (Caillère et Hénin, 1964).

Les palygorskites et les sépiolites sont des phyllosilicates fibreux à pseudo-feuillets et sont parfois regroupées sous le nom des « horimtes ». Elles sont constituées de fibres de 1 à 3 μm en général (Le Berre, 1989). La palygorskite a une structure cristalline particulière qui justifie ses caractéristiques physicochimiques, notamment la capacité de sorption. Comme tous les minéraux de phyllosilicates idéaux contenant des couches 2:1 où il y a une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques opposées, les minéraux palygorskite-sépiolite ont des plans continus d'atomes d'oxygène basaux tétraédriques distants d'environ 6,6A° (Singer, 2002). Cependant, contrairement aux phyllosilicates 2:1 stricto sensu, la palygorskite présente une structure tri-dimensionnelle comprenant des canaux. Les atomes d'oxygène apicaux pointent loin du plan de l'atome d'oxygène basal dans des directions opposées pour former des rubans de chaînes jointes de type pyroxène (Guggenheim et Krekeler, 2011).

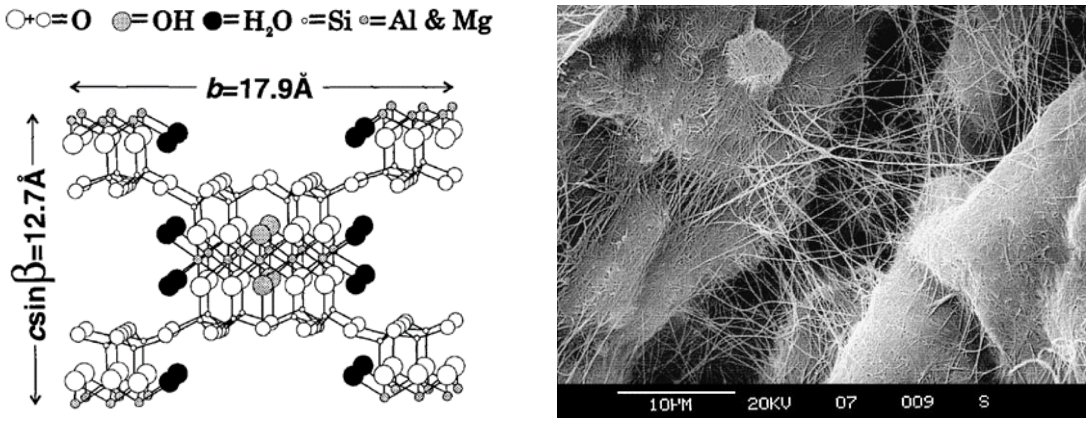


Figure 2.9 Structure schématique du palygorskite et image MEB montrant la forme allongée de ses particules, tirées de Galán (1996) et Murray (2000)

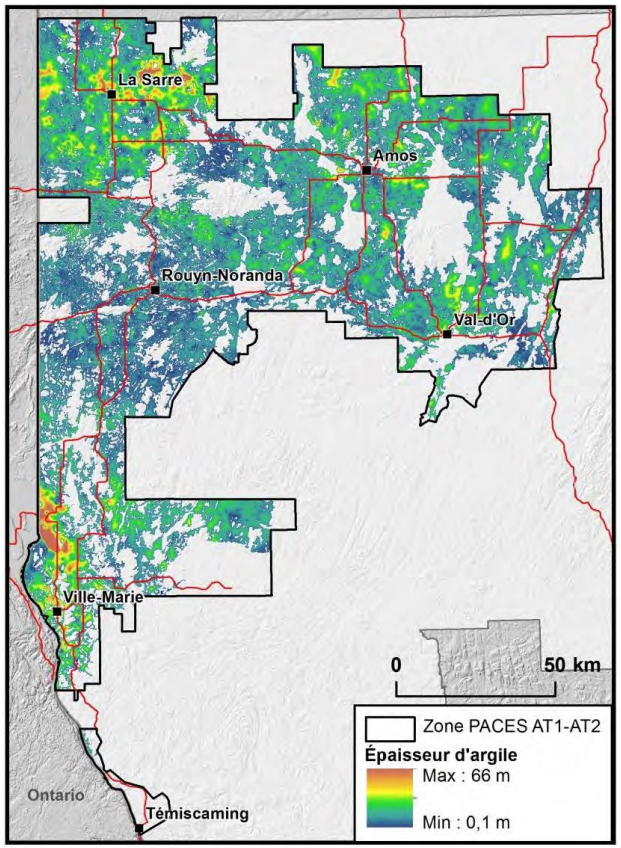
L'attapulgite est un des termes synonymes de la palygorskite. Le nom « Palygorskite » est recommandé par le Comité international de la nomenclature. Toutefois, « attapulgite » est si bien ancré dans les milieux commerciaux qu'il continue d'être utilisé par de nombreux producteurs et utilisateurs (Murray, 2000).

Grace à ses propriétés remarquables, notamment la forme allongée de ces particules et sa capacité d'absorption élevée, la palygorskite est utilisée, traditionnellement, dans divers application industrielles (Murray, 2000). Parmi ces utilisations, on peut citer : fluides/boues de forage, peinture, médicaments, charges pour les engrais, support de catalyseurs, adhésifs, absorbants pour sols industriels, litières pour animaux domestiques … etc. (Le Berre, 1989; Murray, 2000).

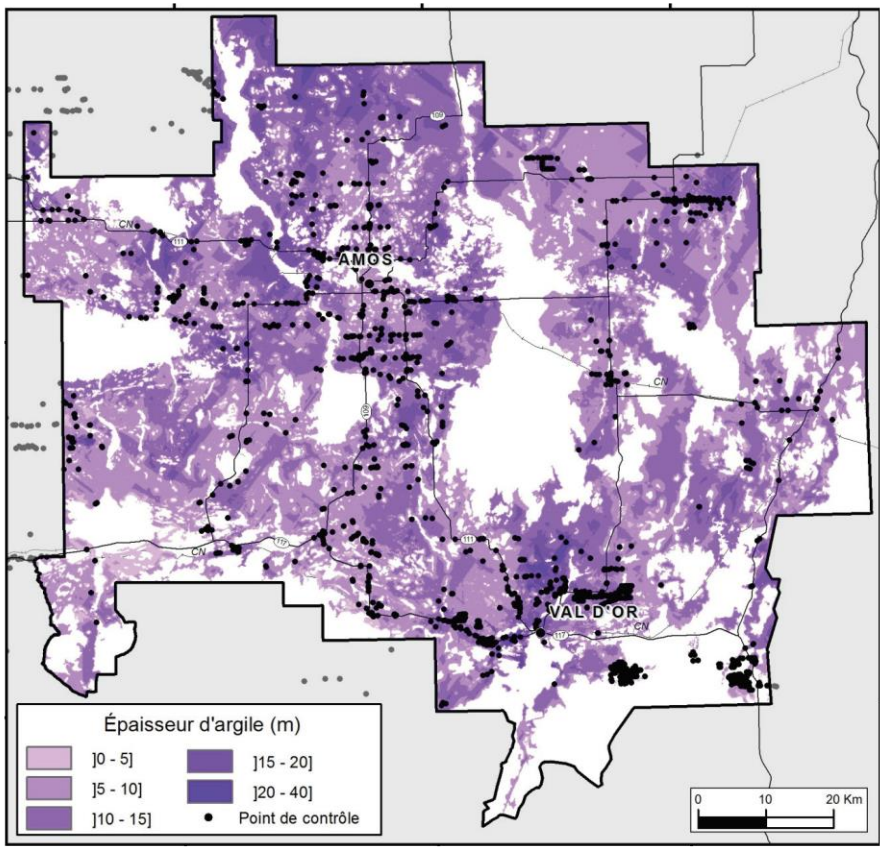
Récemment, la palygorskite a reçu une attention considérable dans les champs de pigments (Lu *et al.*, 2019; Silva *et al.*, 2018), de décolorants (Liu *et al.*, 2015; Tian *et al.*, 2018), de support de catalyseurs (Zhang *et al.*, 2019; Zou *et al.*, 2018), d'épaississants (Lu *et al.*, 2015), colloïde (Du *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2015), d'adsorbants de mycotoxines (Tian *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2019) (Tian *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2019), d'adsorbants de métaux lourds (Cao *et al.*, 2016) et de matière radioactive (Liu et Zheng, 2017), et de boues de forage (Zhuang *et al.*, 2017a; Zhuang *et al.*, 2017b). En même temps, elle est largement utilisé dans les matériaux de friction (Xue *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2016), composites de caoutchouc et de plastique (Othman *et al.*, 2017; Tang *et al.*, 2016).

2.4.2 Argiles en Abitibi-Témiscamingue

L'épaisseur moyenne de la couche d'argile en Abitibi-Témiscamingue est d'environ 10m pour un volume régional de plus de 100 km^3 (Cloutier *et al.*, 2016). La Figure 2.10 présente l'épaisseur et la localisation de la couche argileuse en Abitibi-Témiscamingue. Il semble que la définition des argiles dans les rapports de Cloutier *et al.* (2016) ne soit pas basée sur la minéralogie mais plutôt sur les propriétés hydrogéologiques et géotechniques de ces matériaux (perméabilité, granulométrie). Par ailleurs les rares études réalisées sur la minéralogie des argiles du lac Barlow-Ojibway, dont fait partie l'Abitibi-Témiscamingue (Vincent et Hardy, 1977), montrent que ces matériaux contiennent la kaolinite en trace. Les minéraux abondants sont plutôt les illites, mais ces argiles contiennent aussi des quantités variables de smectites et de vermiculites (Tableau 2.4). Ces résultats sont raisonnables d'un point de vue géologique. En effet, les illites sont caractéristiques des climats glaciaires et désertiques alors que les kaolinites sont caractéristiques des climats latéritiques, tropicaux et subtropicaux (Al Ani et Sarapää, 2008; Carroll, 1970).



PACES-AT2 : un territoire d'une superficie de 10 362 km^2 localisé dans la région administrative de l'Abitibi-Témiscamingue et recouvrant partiellement les Municipalités régionales de comté **d'Abitibi-Ouest**, de **Témiscamingue** et de **la Ville de Rouyn-Noranda**.



PACEA-AT1 : un territoire d'une superficie de 9 187 km^2 localisé dans la région administrative de l'Abitibi-Témiscamingue et recouvrant partiellement les Municipalités régionales de comté **d'Abitibi, d'Abitibi-Ouest,** de La **Vallée-de-l'Or** et la **Ville de Rouyn-Noranda.**

Figure 2.10 Étendue et distribution spatiale de l'épaisseur de la couche d'argile sur les territoires PACES-AT1 et PACES-AT2 (Cloutier *et al.*, 2016)

Tableau 2.4 Compositions minéralogiques connues des argiles glacio-lacustres des lacs Barlow et Ojibway; modifié et complété de GRES-UQAT (2017)

Région	Nombre d'échantillons	Minéraux argileux (%)	Carbonates (%)	Autres minéraux (%)	Référence
Matheson, (ON)	2	Quartz, feldspaths, amphiboles, montmorillonite, micas et chlorites			Brydon et Patry (1961)
New Liskeard (ON)	Non rapporté	Illite (50 – 60) Vermiculite (5- 10) Montmorillonite (3)	Carbonates (traces)	Quartz, feldspath (estimé 10); Chlorite (20 – 30)	Soderman et Quigley (1965)
Fort Rupert (argile marine)	1	Fraction argileuse (35±5) : Illite (abondant); Chlorite (abondant); kaolinite (peu abondant); Vermiculite (traces)	Calcite (15±2); Dolomite (15±2)	Quartz (16±2); Feldspath (15±2); minéraux accessoires : hornblende, microcline, ilmenite, … (1-5)	Ballivy *et al.* (1971)
Matagami (argile lacustre)	1	Fraction argileuse (60±5) : Illite (très abondant); Chlorite (abondant); kaolinite (traces); Vermiculite (traces)	Calcite (2); Dolomite (0-1)	Quartz (16±2); Feldspath (12±3); minéraux accessoires : hornblende, microcline, ilmenite, … (1-5)	
New Liskeard (ON)	4 échantillons (deux couches : silteuse et argileuse)	Illite (30-35); Vermiculite (5); Montmorillonite (3)	Carbonates (14)	Quartz, Feldspaths (17); chlorite (30-35)	Quigley et Ogunbadejo (1972)
		Illite (10-15); Vermiculite, Montmorillonite (2)	Carbonates (30-35)	Quartz, Feldspaths (30-40); chlorite (15-20)	
Matagami, Qc	10	Illite (4,5-13,8).	Calcite (2-5); dolomite (0.3-1,2)	Plagioclase (44,2-55,7); Quartz (13,2-24,8); Microcline (13-19); Hornblende (8,1-12,8); minéraux amorphes (10.8)	Foscal-Mella (1976)
Matagmi, Qc	4	Illite (5.4-24.6)	Calcite (2-3,1); Dolomite (3,3-1)	Plagioclase (36,2-43,5); Quartz (10,8-30,7); Microcline (10,5-13,7); Hornblende (7,3-11,4); minéraux amorphes (22,4-27,4)	Pouliot (1978)
Matagami, Qc	Non rapporté	Illite (9-25)	Calcite (0-2); Dolomite (1-3)	Quartz (11-26); plagioclase (29-43); Microcline (10-13); Hornblende (8-11); chlorite (5-20); silice (5,6), alumine (3), fer (1,7)	Locat et Lefebvre (1981)
Olga, Matagami, Qc	≈ 23 (estimé, non rapporté)	Parmi les minéraux les plus investigués des argiles valvées de Matagami, les carbonates sont les plus importants est les plus recherchés. Les autres minéraux existants dans les sédiments, le quartz et les feldspaths sont les plus abondants. Les minéraux argileux les plus abondants sont l'illite et les chlorites. Il y a aussi des quantités variables des smectites et des amphiboles			Quigley *et al.* (1985)
Olga, Matagami, Qc	9	Illite (9,4 - 10,2)	Calcite (0.5-2,7); dolomite (0-5)	Plagioclase (22-36); Quartz (10-15); Microcline (8-13); Hornblende (7-10); minéraux amorphes (31,3-34,5)	Locat *et al.* (1984)

Au début de ce projet de thèse, il a été prévu de s'appuyer sur des cartes géologiques existantes afin de produire d'autres cartes spécifiques à l'Abitibi-Témiscamingue (AT). Les cartes en question faisaient référence aux cas particuliers de travaux réalisés en zones arides en Égypte (Awad *et al.*, 2018) et en Inde (Jain et Sharma, 2019) (Figure 2.11), pour lesquelles une cartographie minérale directe des zones plus ou moins riches en kaolinite avait été réalisée.

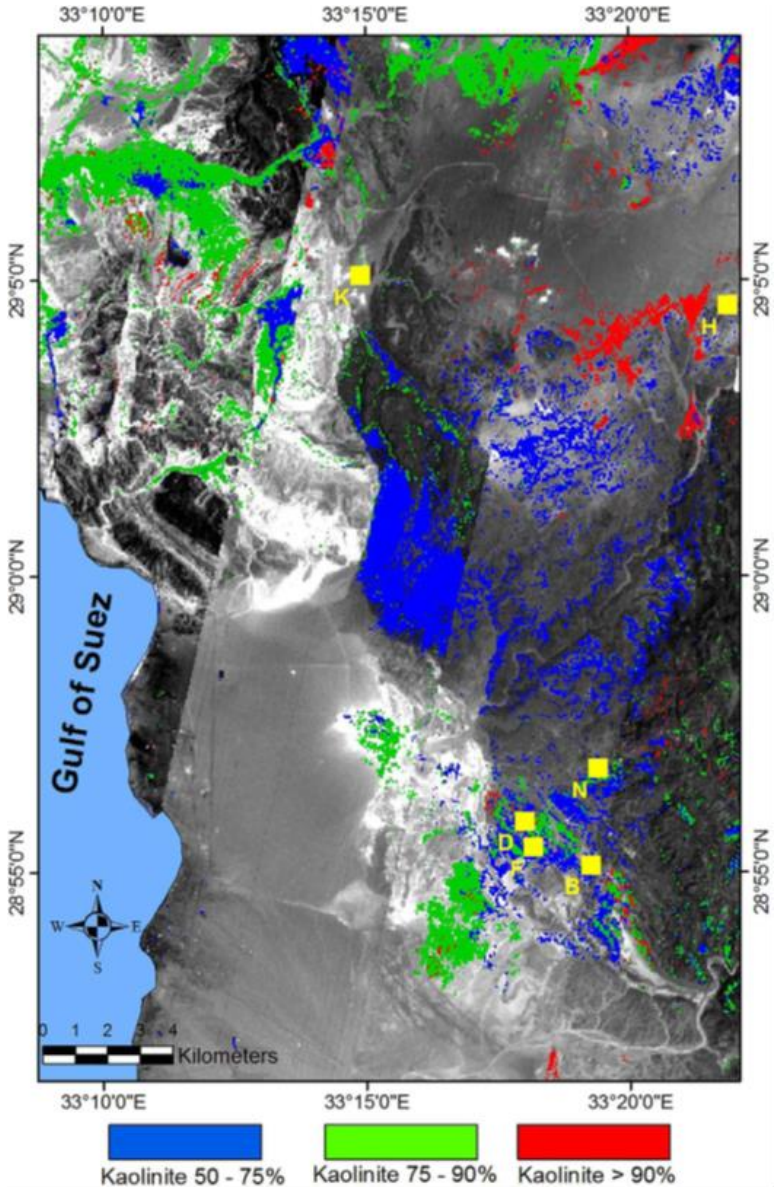


Figure 2.11 Exemple d'une carte des occurrences argileuses réalisée en milieu aride en Égypte (Awad *et al.*, 2018)

La firme Effigis Géo-Solutions – un chef de file en information géospatiale – a donc été consulté afin d'évaluer le potentiel de la mise en contribution de la télédétection afin de mieux cibler les zones à échantillonner. À la suite des discussions tenues avec les personnes d'Effigis, il a été noté que la télédétection optique de type hyperspectral ne pourrait pas contribuer directement à une cartographie minérale de ces argiles. En effet, la densité importante du couvert végétal en Abitibi-Témiscamingue empêche la pénétration des rayons optiques en profondeur. Par conséquent, l'utilisation de la télédétection hyperspectrale y est inappropriée, contrairement aux environnements arides tels que ceux de l'Égypte ou de l'Inde, où cette technologie est plus adaptée. Il a donc été suggéré de faire un ciblage priorisé des secteurs d'échantillonnage. Ce ciblage se basera sur l'intégration et la modélisation spatiale de l'ensemble des données disponibles, incluant, entre autres, des cartes géologiques, des cartes de dépôts meubles, des données satellites, topographiques, géophysiques, géochimiques, et de forages, *etc.* Le résultat de l'étude comprendrait une carte complète des cibles d'occurrence d'argiles d'intérêt à échantillonner, priorisées en fonction de leurs teneurs en ces argiles. Ce travail implique la mise en œuvre de moyens financiers et matériels importants. Aussi, le temps estimé nécessaire pour sa réalisation dépassera la période qui lui est prévue et sort des objectifs du projet de thèse. Ainsi, vu que ce travail semble être très ambitieux, il a été laissé de côté pour être proposé comme sujet d'un autre doctorat ou d'une maîtrise à l'UQAT.

Afin d'atteindre les objectifs du doctorat, il a donc été décidé de s'appuyer sur la carte de classification des sols par le département de l'agriculture des États-Unis. Selon cette classification, les sols sont en général de cinq types au Québec (Figure 2.12): les « *Gelisols* » à l'extrême nord, les « *Inceptisols* » au nord, les « Spodosols » au sud et les « *Histossols*» et «*Alfisols* » au sud-est.

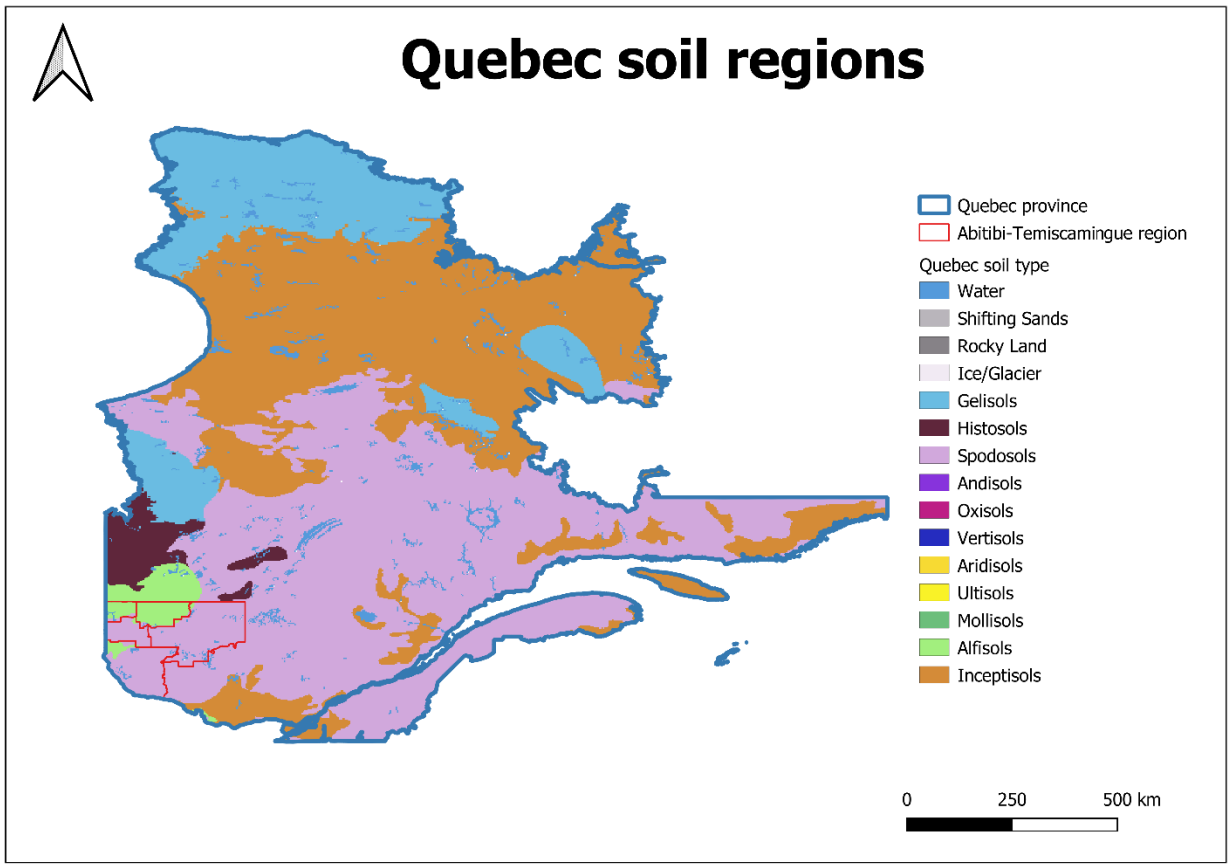


Figure 2.12 Répartition spatiale au Québec des sols par leurs type, les données pour réaliser cette carte sont tirés de Reich (2005)

Parmi ces types de sols, les *alfisols* sont les sols où la kaolinite peut se retrouver (Tableau 2.5) et ils se localisent en majeure partie en Abitibi-Témiscamingue (zones vertes sur la Figure 2.13).

Tableau 2.5 Occurencs majeurs de certains minéraux argileux dans les sols (Lal, 2006)

Minéral	**Sols d'occurrence majeur**
Kaolinite	Ultisols, oxisols, **alfisols**
Halloysite	Andisols
Illite	Alfisols, mollisols
Chlorite	Minéral accessoire commun à plusieurs sols
Vermiculite	Commun à plusieurs sols
Smectite	Vertisols, mollisols, **alfisols**

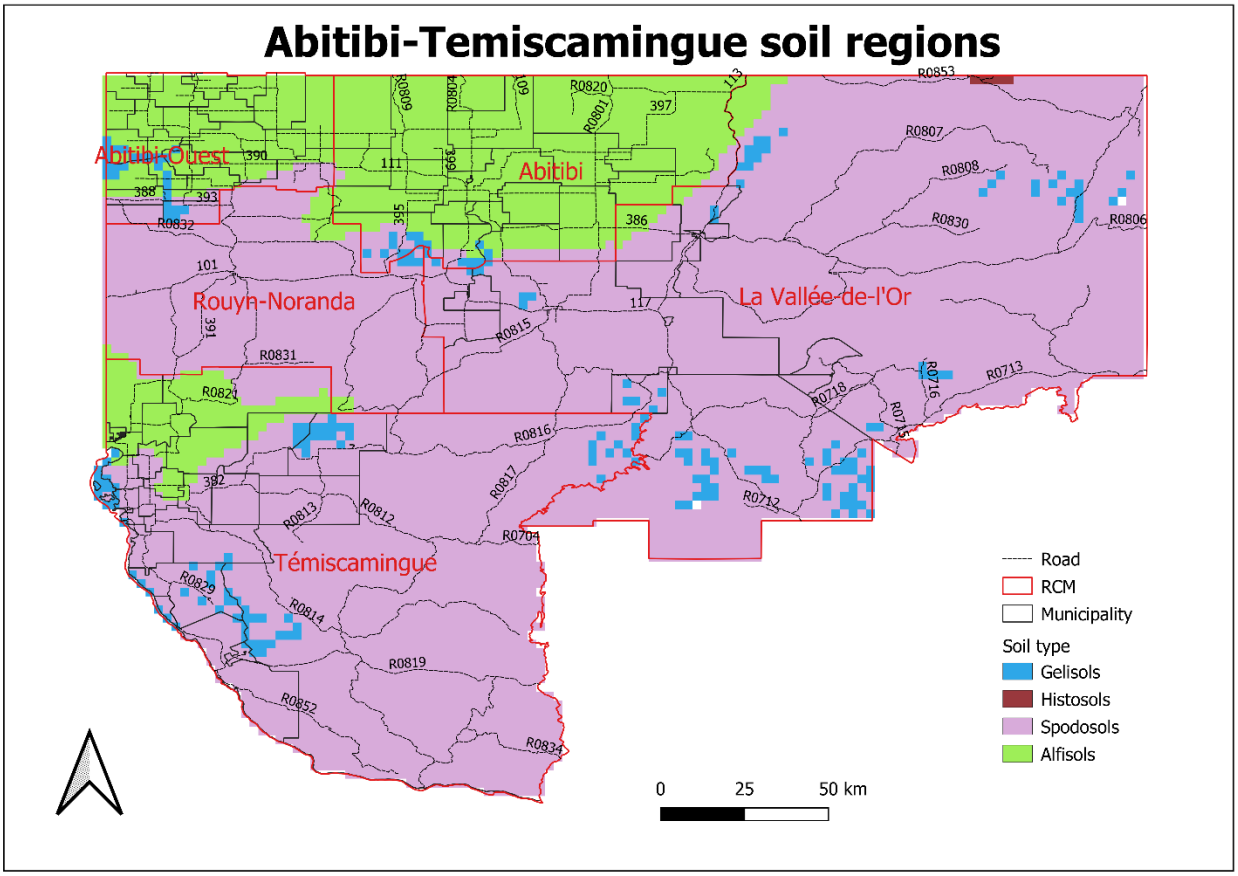


Figure 2.13 Répartition spatiale en Abitibi-Témiscamingue des sols par leurs type, les données pour réaliser cette carte sont tirés de Reich (2005)

Il est important de noter que des gisements de kaolin ont déjà été découverts au Québec (voir Figure 2.14 et Tableau 2.6), ce qui augmente la probabilité d'en trouver davantage surtout en Abitibi-Témiscamingue. Le kaolin extrait dans ces gisement a été utilisé en général pour céramique, briques réfractaires, fabrication de poterie ornementale, peinture, caoutchouc (MRNF, 2024).

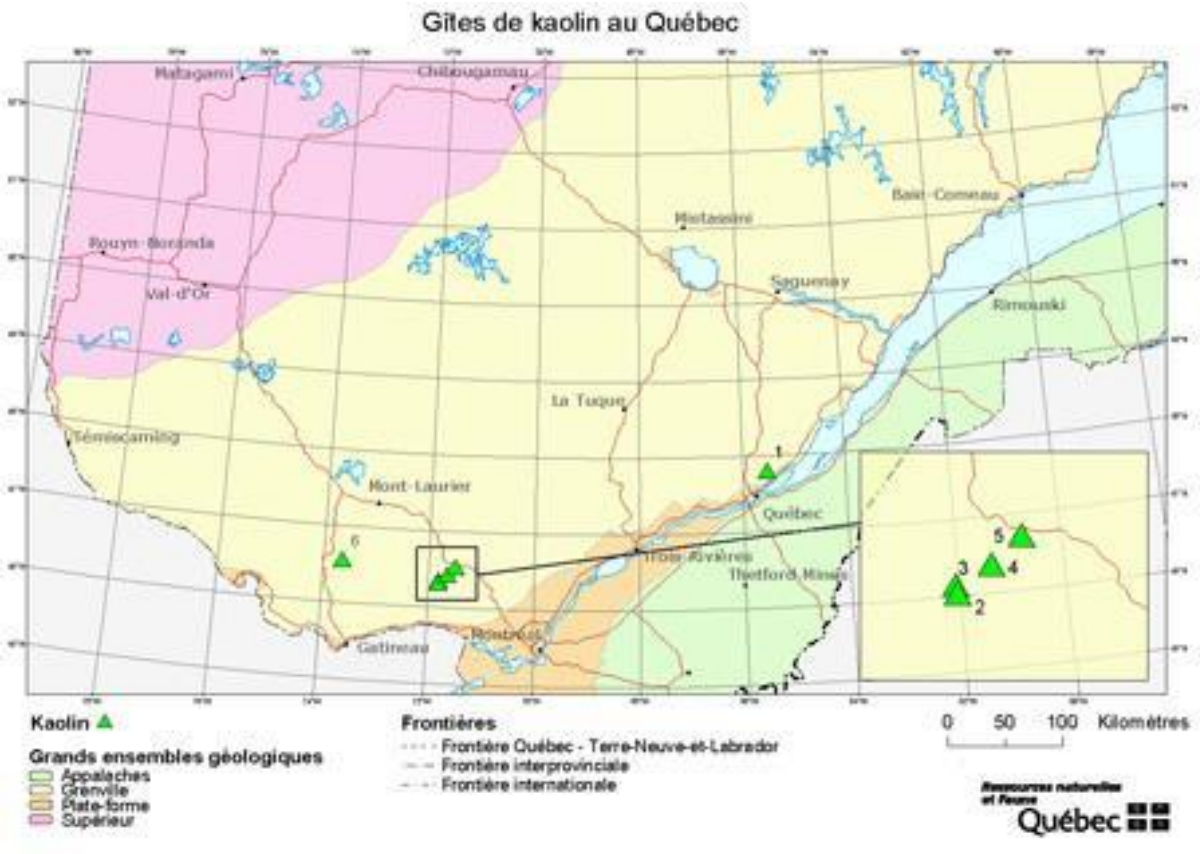


Figure 2.14 Quelques gisements de kaolins au Québec (MRNF, 2024),

Tableau 2.6 Bref portrait des gisements de kaolin au Québec (MRNF, 2024)

Gisement	District/ Localisation	Réserve (tonne)	Étape	Année de découverte	Teneur en kaolinite (%)
Mine Point Comfort	Montréal	788 000	Indice travaillé	-	50
Mine Coupal-Kominik-Kendler	Montréal	400 (extraite)	Mine fermée	1940	20
Lamer	Montréal	-	Indice, aucun travail	-	95
Château Richer	Rivière Laval	612000	Indice travaillé	1938	10 -25
Mine St-Remi	Montréal	16000 (extraite)	Mine fermée	1894	-

- : n’a pas été rapporté

2.5 Calcination des argiles typiques

Cette section vise à résumer les caractéristiques microstructurales des argiles qui influencent leur comportement, notamment lors de la calcination (traitement thermique). Elle met particulièrement l'accent sur les différences entre quatre minéraux courants dans le domaine des ciments : kaolinite, illite, montmorillonite et palygorskite. Ces différences expliquent leurs comportements variés lors du traitement thermique et permettent de cibler les températures de calcination adaptées aux différentes argiles de l'Abitibi-Témiscamingue.

Tout d'abord, la section présente un aperçu des grandes étapes historiques liées à l'évolution de la calcination. Ensuite, elle examine les réactions caractéristiques lors de la calcination de la kaolinite. Enfin, elle résume les avancées scientifiques récentes concernant la calcination de la montmorillonite, de l'illite et de la palygorskite.

2.5.1 Aperçu historique sur la calcination des argiles

Grace à ses caractéristiques techniques remarquables, l'argile est utilisée dans la vie quotidienne depuis l'antiquité (*e.g.* en Chine, au Moyen-Orient). En particulier, elle a été employée dans la céramique depuis la fin de la préhistoire. Cet usage est considéré comme le premier art du feu avant ceux du verre et des métaux (Caillère, 1982). Traditionnellement l'argile est caractérisée par son affinité pour l'eau à l'état sec, par sa plasticité à l'état humide et par ses propriétés absorbantes (Hénin, 1956). L'étude des argiles a suscité une importance majeure grâce à leurs abondance naturelle, à la facilité de leur exploitation et leur nombreuse applications industrielles notamment, en céramique et en papeterie (Harvey et Murray, 1997; Murray, 2002).

Malgré leurs nombreuses applications, la nature et la structure des argiles ont longtemps échappé à la compréhension. Les minéraux argileux, qui composent les argiles et ont des tailles allant du nanomètre au micromètre, sont invisibles à l'œil nu et même au microscope. Ce n'est que grâce au développement de techniques d'investigation spécialisées que ces minéraux ont pu être observés et que les mécanismes de leur comportement ont été compris. Parmi ces techniques figurent la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique, la microanalyse chimique, l'analyse thermique, ainsi que d'autres méthodes plus spécifiques. Ainsi, la longévité de l'intérêt pour les argiles et la difficulté d'identifier ces minéraux en raison de leur petite taille ont conduit à des recherches menées de manière indépendante par différents chercheurs. Chacun a abordé les argiles

selon ses propres méthodes, ce qui a conduit à diverses interprétations qui sont devenues complémentaires. Le Tableau 2.7 présente un résumé de quelques études pionnières qui ont jeté les bases de la compréhension des mécanismes à l'origine du comportement particulier des argiles (Caillere *et al.*, 1982).

Tableau 2.7 Quelques-unes de études pionnières sur les argiles et leurs résultats

Technique	Scientifiques	Année	Résultat
Lévigation	Délafosse	1862	Détermination de la composition chimique de la kaolinite
Analyse thermique différentiel	Le Chatelier	1887	Eau de constitution dans les argiles
Déformation/ Résistance	Zschokke et Le Chatelier	1914	Plasticité de l'argile
Diffraction des rayons X	Debye et Scherrer	1916	Caractère cristallin des argiles (le caractère amorphe était admis avant)
Diffraction des rayons X / Géométrie	L. Pauling	1930	Étude cristallographique

Un des aspects les plus importants des argiles est la compréhension de leur comportement au feu (calcination). La première étude scientifique, proprement dite, sur la calcination des argiles remonte à Le Chatelier en 1887 (Le Chatelier, 1887). Cette calcination s'est ensuite développée grâce à la découverte de la diffraction des rayons X et la loi de Bragg (Authier, 2014). Rinne en 1924 était parmi les premiers à étudier la transformation thermique des minéraux par la DRX; il a étudié la déshydroxylation de la kaolinite à 550 °C (Brindley et Nakahira, 1959b). La compréhension de la calcination des argiles notamment de la kaolinite s'est ensuite avancée par Hyswol et Roksby en1928 (Brindley et Nakahira, 1959b) et Insley et Ewell (1935). Dans les années 50 du siècle dernier, une étude détaillée a été réalisée sur la série de réaction Kaolinite-Mullite afin de comprendre la nature du métakaolin − le produit de déshydroxylation de la kaolinite − et de comprendre la relation entre les phases produites par la calcination à haute température (Brindley et Nakahira, 1959a, b, c; Brindley et McKinstry, 1961).

Le premier rapport sur l'utilisation du métakaolin comme ajout cimentaire dans le béton remonte à 1965 lors de la construction du barrage de Jupia au Brésil; le taux de substitution du ciment par le métakaolin était de 30% en volume (Saad *et al.*, 1982). Au même moment, le métakaolin a été utilisé comme ajout cimentaire en Inde pour la construction du barrage de Bhakra; le métakaolin venait d'une localité appelée Shivalik Hills (Surkhi).

Le développement des techniques d'investigation au cours du dernier quart du vingtième siècle, en particulier la résonance magnétique nucléaire (RMN) appliquée à l'étude des silicates (Engelhardt *et al.*, 1982; Lippmaa *et al.*, 1980a; Müller *et al.*, 1981a) a grandement favorisé les recherches sur la structure des argiles calcinées et leur hydratation, notamment celle du métakaolin (Ambroise *et al.*, 1985a, b; Ambroise *et al.*, 1985c; MacKenzie *et al.*, 1985; Murat, 1983a, b; Murat et Comel, 1983; Rocha et Klinowski, 1990a, b). Ce dernier est utilisé surtout pour le développement des bétons géopolymères et était à l'origine de la découverte des géopolymères par Davidovits (Davidovits, 1982a; Davidovits, 1982b).

Dès 1995, le métakaolin est industrialisé et commercialisé par des compagnies telles que *Engelhard Corporation* (MetamaxTM) et *Advanced Cement Technologies* (PowerpozzTM) aux USA (MKA), ou *British company ECC International Europe* (Metastar, Polestar) en Europe, MKE (De Gutiérrez *et al.*, 2008).

Très récemment, le métakaolin est utilisé dans les ciments composés appelés ciments LC3, *Limestone Calcined Clay Cement (Scrivener et al., 2018a)*. Le métakaolin est utilisé aussi pour la production des ciments géopolymères (Davidovits, 1994). D'autres études visent à utiliser les argiles calcinées plus abondantes pour pallier le manque du GGBFS et du FA (Groslambert *et al.*, 2022). L'utilisation des argiles calcinées dans les remblais miniers en pate cimenté, en tant que liant pouzzolanique, est, toutefois, très peu étudiée dans la littérature (Eshun *et al.*, 2018; Külekçi *et al.*, 2016).

2.5.2 Calcination de la kaolinite

2.5.2.1 Diffraction des rayons X

L'hypothèse de base de Brindley et Nakahira (1959b) repose sur le fait que le métakaolin constitue une phase intermédiaire (se forme vers 750°) dans une série de réactions ordonnées. Ainsi, sa structure devrait permettre, avec l'augmentation de la température, de faciliter la formation des phases qui se développent à des températures supérieures. Ces auteurs ont basé leur étude sur les règles de la cristallographie (de Pauling) et ils ont supposé de ce fait que l'aluminium devrait forcément être en coordination quatre en plus d'une coordination 6. Cette hypothèse a été vérifiée plus tard par les mêmes auteurs en utilisant une technique spéciale inventée (Brindley et McKinstry, 1961). La seule chose qu'ils n'ont pas considéré dans cette longue étude est le fait que

l'aluminium a aussi une coordination 5 et qui est fort probablement la responsable de sa réactivité remarquable en raison de son instabilité (MacKenzie *et al.*, 1985; Rocha et Klinowski, 1990a). Le Tableau 2.8 et la Figure 2.15 présentent la série de réactions Kaolinite-mullite telle que décrite par Brindley et Nakahira (1959a).

Tableau 2.8 Série de réaction kaolinite-mullite (Brindley et Nakahira, 1959a)

Intervalle de température	**Événements/Produits**
425°C-500°C	Réaction endothermique, déshydroxylation de la kaolinite et sa transformation en une phase métastable appelée métakaolinite
925°C-950°C	Phase spinelle bien orientée + métakaolin résiduel + motif faible de poudre de mullite + motif faible de silice résiduelle
925°C-980°C	Réaction exothermique, condensation du métakaolin et formation d'une phase cristalline (spinel) et de la silice amorphe. $$Al_4Si_4O_{14} \rightarrow Al_4Si_3O_{12} + SiO_2$$ $$Métakaolin \rightarrow Spinel + SiO_2$$ Changement mineur dans la structure de motif de la poudre de mullite; aucune structure évidente de cristobalite
925°C -1075°C	La phase cubique est dominante, la mullite devient importante. La cristobalite commence à apparaitre quand la phase cubique est proche de disparaitre,
1050°C – 1100°C	Le spinel se transforme en mullite avec rejection de plus de silice qui apparait clairement sous forme de cristobalite. La cristobalite est vue clairement et amélioration de la structure de la mullite s'améliore
1200°C – 1400° C	Continuité de développement de la cristobalite et de la mullite. Cette dernière apparait sous la formule $3A1_2O_3$ .2SiO. Disparition totale des phases amorphes et une bonne cristallisation de la mullite et de la cristobalite

Selon Provis et Van Deventer (2009), le métakaolin consiste essentiellement en une alternance de couches silicates et aluminates déformées, dont le silicium est en position tétraédrique et l'aluminium a trois degrés de coordination quatre, cinq et six. La coexistence de la silice amorphe et du métakaolin dans l'intervalle [925°C; 980°C] peut être due au fait que le métakaolin est un ensemble en vrac de silice amorphe et de phase alumine amorphe. En effet, la comparaison des diagrammes DRX de la silice et du métakaolin montre une forte ressemblance entre eux (Figure 2.16).

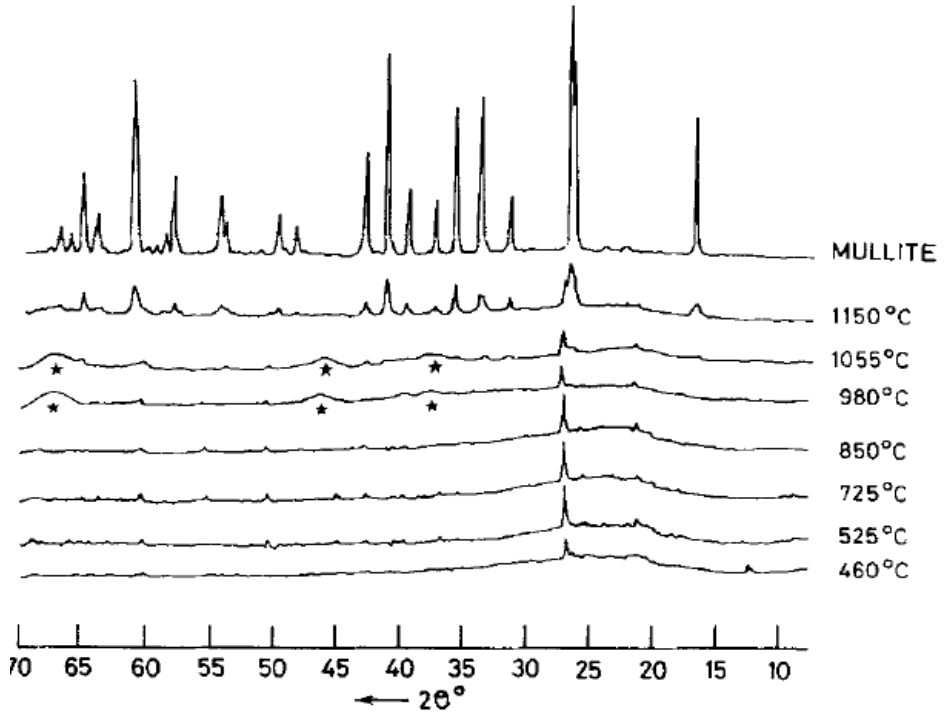


Figure 2.15 Évolution des diagrammes DRX de la kaolinite selon la température de calcination (Sanz *et al.*, 1988)

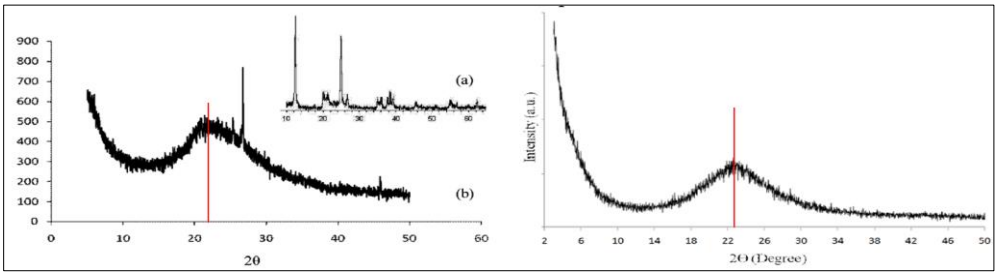


Figure 2.16 Comparaison entre les diffractogrammes DRX du métakaolin (b), de la kaolinite (a), à gauche (Hartati *et al.*, 2016) et de la silice amorphe, à droite (Abou Abou Rida et Harb, 2014)

2.5.2.2 Analyse thermique

Le moyen, couramment utilisé, pour identifier les transformations thermiques des argiles est l'analyse thermique différentiel (DTA). D'ailleurs, c'est le premier moyen utilisé pour ce faire par Le Chatelier en 1887 (Le Chatelier, 1887) et le plus couramment utilisé actuellement (Rouquerol *et al.*, 2013). Cette analyse indique que la transformation de la kaolinite passe par trois

étapes essentielles (Insley et Ewell, 1935). La Figure 2.17 présente le thermogramme d'une kaolinite.

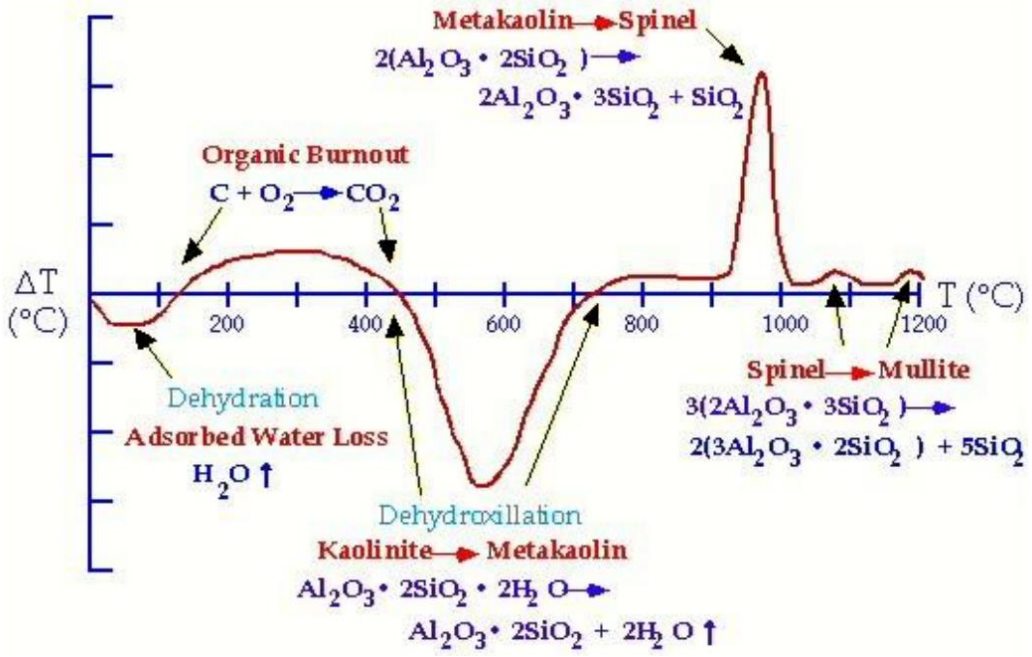


Figure 2.17 Thermogramme ADT de la kaolinite (Justice, 2005)

De ce thermogramme, trois phases essentielles peuvent être distinguées :

Déshydratation : La kaolinite perd son eau adsorbée et ne modifie pas la structure cristalline de l'argile. Cette transformation se fait dans des températures comprises entre 100°C et 200°C.

Déshydroxylation : Durant cette phase, l'argile perd ses groupements hydroxyles qui se transforment en vapeur d'eau (Garn et Anthony, 1969). Cette transformation commence en général entre 400°C/420°C et se termine vers 850°C/900°. La kaolinite se transforme, alors, en une phase métastable appelée métakaolin ou métakaolinite. Cette phase est étudiée extensivement dans la littérature (Rashad, 2013a). Néanmoins, la structure exacte du métakaolin reste encore ambigüe.

Recristallisation : Cette phase commence à partir de 900°C et donne lieu à différentes structures cristallines au fur et à mesure que la température augmente. Le spinelle à 925°C, puis la mullite type 1 : à 1200°C et enfin la mullite 3:2 à 1400°C. Bien que cette plage ne fasse pas partie du champ d'investigation de cette étude, sa compréhension pourrait néanmoins contribuer à mieux appréhender la réactivité du métakaolin.

2.5.2.3 Résonnance magnétique nucléaire

Pour les matériaux amorphes ou peu cristallins, il est difficile de les caractériser uniquement par des techniques conventionnelles telles que la DRX et la microscopie électronique en transmission (TEM) (Davidovits, 2015). Cependant, il est prouvé que la résonance magnétique nucléaire à l'état solide à angle magique (MAS-NMR) est un outil puissant pour étudier la structure des matériaux aluminosilicatés (De Jong *et al.*, 1982; Engelhardt *et al.*, 1982; Klinowski, 1984; Lippmaa *et al.*, 1980a; Müller *et al.*, 1981a). La MAS-NMR est une technique d'analyse locale qui fournit des informations sur l'environnement des noyaux atomiques grâce à leur fréquence de résonance. Les notations Q_n et $Q_n(mAl)$ sont généralement utilisées pour indiquer la configuration des tétraèdres de silicium et des tétraèdres AlO_4 voisins à travers les oxygènes pontants. Ces notations ont été décrites pour la première fois par Engelhardt *et al.* (1982) et ont été universellement adoptées par la suite, notamment dans le domaine des matériaux activés par les alcalins et des géopolymères. Par exemple, Q_0 représente les tétraèdres isolés, Q_1 les tétraèdres aux extrémités des chaînes, Q_2 les groupes intermédiaires, Q_3 les sites de ramification et Q_4 les sites de réticulation dans un réseau tridimensionnel (Richardson *et al.*, 1994). Il existe quinze unités structurales possibles $Q_n(mAl)$ où Q est un groupe SiO_4 relié via quatre oxygènes de liaison à m atomes d'aluminium ou $0 \leq m \leq 4$ (Richardson et al., 1994). Les structures $Q_n(mAl)$ sont déterminées en mesurant les déplacements chimiques par MAS-NMR ^{27}Al et MAS-NMR ^{29}Si, qui dépendent principalement du degré de condensation des tétraèdres silicium-oxygène, du nombre de coordination de l'aluminium et de la deuxième sphère de coordination (De Jong *et al.*, 1982; Lippmaa *et al.*, 1980a; Müller *et al.*, 1981a).

Comme les produits de calcination de la kaolinite sont semi-cristallins, surtout le métakaolin, l'étude de sa structure est difficile par DRX seulement. Le moyen le plus utilisé pour pallier cette insuffisance est la résonnance magnétique (MacKenzie *et al.*, 1985; Rocha et Klinowski, 1990a). Le Tableau 2.9 et les Figure 2.18 présentent les principales transformations atomiques de la kaolinite en métakaolin.

Tableau 2.9 Principales transformation de la kaolinite par ^{27}Al et ^{29}Si MAS-NMR (Rocha et Klinowski, 1990a, b)

Élément	**Température (°C)**	**Déplacement chimique (ppm)**	**Interprétation**
^{27}Al	20	0	Caractéristique de l'aluminium en coordination octaédrique (6)
	400-725	0, 30 et 60	Apparition de deux positions Tétraédrique (4) et pentaédrique (5). L'intensité de signal à 0ppm atteint son minimum à 725°C
	725-850	0, 30 et 60	Aucun changement majeur
	880-980	0 et 42	Un nouveau pic apparait à 42ppm et celui de 0 ppm augmente tandis que 30 ppm disparait
	1055	0 et 42	L'intensité des deux signaux augmentent au fur et à mesure que la température augmente
	1150		Le spectre ressemble à celui de la mullite
^{29}Si	20	-91,5	Associé à Si entouré de trois atomes d'oxygène Q_3
	480-500	91,5 ; 96,7 and -100,5	Caractéristique de l'environnement Q_4
	600	Centré autour de -99 à -101	Le pic devient plus large et plus négatif
	850- 900	-107 à -108	La même valeur trouvée pour la silice. Caractéristique de l'environnement Q_4
	1050	-110 et -88	-110 ppm et attribué à la silice amorphe et -88 ppm attribué à une mullite pauvrement cristallisée

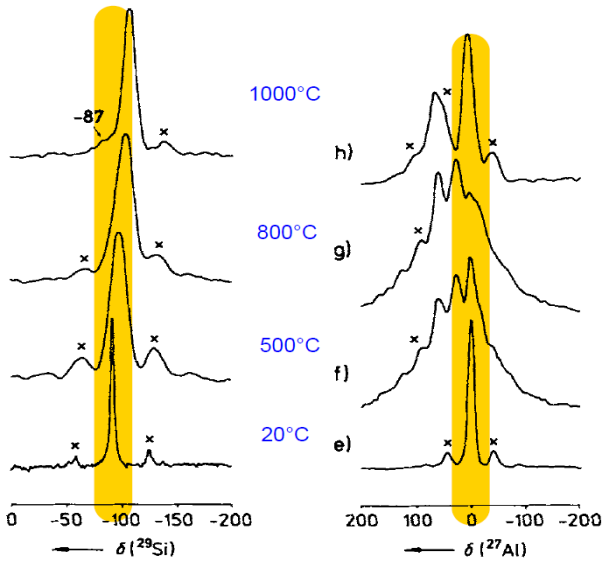


Figure 2.18 Principales transformations de la kaolinite entre 500°C et 1000°C par ^{27}Al et ^{29}Si MAS-NMR (Rocha et Klinowski, 1990b)

2.5.3 Calcination de l'illite et de la montmorillonite et comparaison avec la kaolinite

Cette section présente les différences majeures entre la kaolinite d'une part et l'illite et la montmorillonite d'autre part pour tenter d'expliquer les différences observées lors de la calcination (Fernandez *et al.*, 2011).

2.5.3.1 Structure cristalline de l'illite et la montmorillonite

On rappel ici que la kaolinite est constituée d'une seule couche tétraédrique et d'une seule couche octaédrique. De plus, la liaison hydrogène entre les groupes silicates et aluminates (Figure 2.19) empêche l'eau de pénétrer dans l'espace interfoliaire. Ainsi la kaolinite est une argile non gonflante au contraire de la montmorillonite (Fernandez *et al.*, 2011; Murray, 1991)

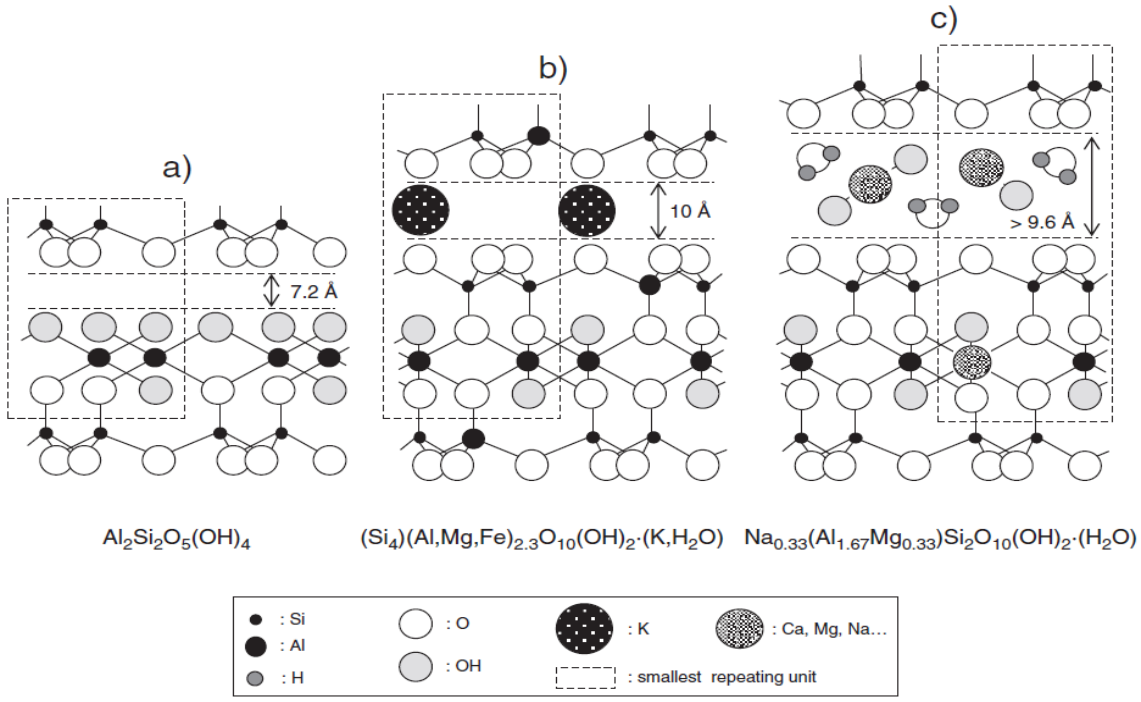


Figure 2.19 Structures et formules idéales de kaolinite (a), illite (b) et montmorillonite (c) (Fernandez *et al.*, 2011)

2.5.3.2 Analyses thermiques

En ce qui concerne la montmorillonite, qu'elle soit de type Na-Montmorillonite ou Ca-Montmorillonite, la déshydroxylation se déroule en deux étapes. Tout d'abord, entre 100 et 200 °C, elle subit une déshydratation endothermique, durant laquelle elle perd l'humidité adsorbée et l'eau libre intercalée. Un point d'inflexion autour de 200 °C (Figure 2.20) indique l'évacuation de l'eau liée aux cations intercalaires. Ensuite, à environ 700 °C, la montmorillonite subit une déshydroxylation endothermique, entraînant la formation d'une phase amorphe de méta-montmorillonite. Entre 850 et 1000 °C, la montmorillonite subit une décomposition structurale de la phase solide et la cristallisation de cordiérite, mullite, Mg-spinelle, de quartz et cristobalite. Des différences mineures peuvent apparaître, telles qu'un troisième pic de déshydroxylation autour de 550 °C, ce qui pourrait être lié à la composition différente des cations octaédriques (Földvári, 2011).

Pour l'illite, la déshydroxylation se déroule également en deux étapes (Figure 2.20). La première étape, entre 100 et 200 °C, est marquée par l'échappement endothermique de l'eau adsorbée et de

l'eau intercalée. La deuxième étape, autour de 550 °C, est caractérisée par une déshydroxylation endothermique. Enfin, vers 900 °C, l'illite subit une destruction du réseau cristallin et la formation de spinelle (Földvári, 2011).

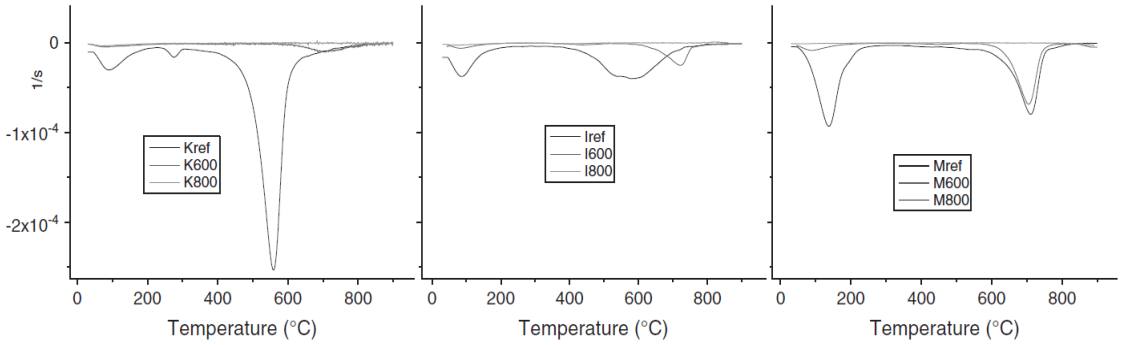


Figure 2.20 Courbes thermogravimétriques des trois minéraux standards et leurs produits de calcination à 600°C et 800°C (K : kaolinite, I : illite, M : montmorillonite) (Fernandez *et al.*, 2011).

Le Tableau 2.10 suivant présente un résumé de comparaison entre les trois argiles vis-à-vis de la calcination

Tableau 2.10 comparaison entre les trois argiles vis-à-vis de la calcination (Földvári, 2011)

Minéral	Pureté dans l'échantillon	Pourcentage de H_2O théorique (%)	Première perte	Deuxième perte
Kaolinite	95%	13,96	13,28 % en une seule perte entre 530 et 590°C	
Montmorillonite	81%	36,09	15,3% entre 100 et 200°C	3,25 autour de 700°C
Illite	52%	12,03	2,05% entre 100 et 200°C	2,25% A environ 550°C

2.5.3.3 Diffraction des rayons X

Comme expliqué précédemment, les trois types d'argile perdent complètement leur eau de constitution à des températures maximales autour de 800°C, bien que la kaolinite perde la sienne dès 600°C. La Figure 2.21 illustre les modifications survenant dans la structure cristalline des trois

argiles. Les diffractogrammes des trois minéraux d'argile typiques et de leurs produits calcinés sont présentés. À 600°C, presque tous les pics correspondant à la kaolinite ont disparu, signalant une perte significative de cristallinité. La calcination à 800°C n'apporte que peu de changements supplémentaires à la structure déjà décomposée; la kaolinite devient amorphe, se transformant en métakaolin.

Les diffractogrammes de l'illite calcinée à 600°C et 800°C montrent peu de modifications par rapport au matériau d'origine. La déshydroxylation n'a presque aucun impact sur la cristallinité de l'illite observée par XRD, avec seulement une légère diminution de l'intensité des plans basaux : 001, 002, 004, 006 (Figure 2.21). Pour la montmorillonite, on observe un effondrement des plans basaux avec l'augmentation de la température, le plan 001 passant de 12,3 Å à 9,6 Å. Ce phénomène est dû à l'élimination de l'eau intercalée initialement présente dans l'échantillon. Cette décomposition ne peut être comparée à celle de la kaolinite, car certains pics subsistent après les traitements thermiques.

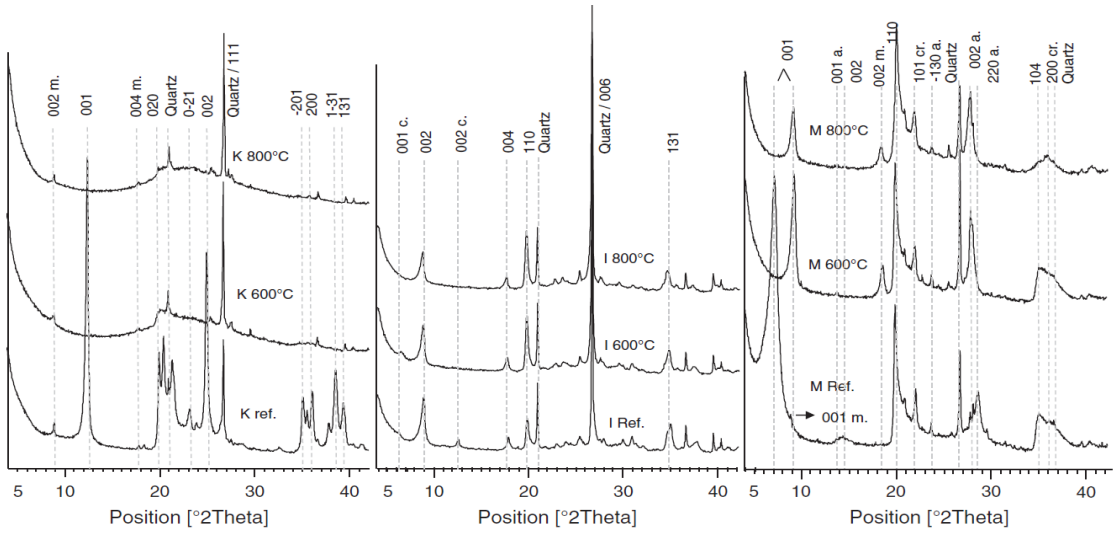


Figure 2.21 Difractogrammes DRX des trois minéraux standards et leurs produits de calcination à 600°C et 800°C (K : kaolinite, I : illite, M : montmorillonite) (Fernandez *et al.*, 2011)

Ce résultat a été attribué à la localisation des groupes hydroxyles dans les trois argiles. En effet, dans la kaolinite, les groupes hydroxyles sont exposés à l'action de la chaleur. Par conséquent après la calcination, les groupes hydroxyles disparaissent et les atomes d'aluminium se retrouvent

exposées et disponibles pour la réaction. Cependant, dans la montmorillonite et l'illite, les atomes d'Al sont piégés à l'intérieur des couches silicates tétraédriques, ce qui empêche leur réaction. L'illite et la montmorillonite semblent conserver l'ordre de leurs couches structurales, même après une déshydroxylassions complète (Fernandez et al., 2011).

2.5.3.4 Résonnance magnétique nucléaire

Les diffractogrammes DRX (Figure 2.21) montrent que l'illite et la montmorillonite calcinées conservent relativement leur structure cristalline, tandis que la structure cristalline de la kaolinite se détériore après calcination. Cela explique en partie pourquoi le métakaolin est plus réactif que la méta-illite ou la méta-montmorillonite, sachant que les matériaux amorphes étant généralement plus réactifs que les matériaux cristallins. Les résultats de la RMN renforcent cette observation et fournissent des explications supplémentaires. En effet, l'analyse de la déshydroxylation par RMN révèle que, contrairement à la montmorillonite et à l'illite calcinées, le métakaolin présente des groupes hydroxyles et aluminates en surface, avec des sites d'aluminium pentahydrique directement exposés aux particules environnantes, ce qui facilite les réactions. La réactivité accrue du métakaolin est attribuée à la présence d'aluminium Al(V), tandis que l'illite et la montmorillonite contiennent principalement des états Al(VI) et Al(IV) après calcination (Figure 2.22).

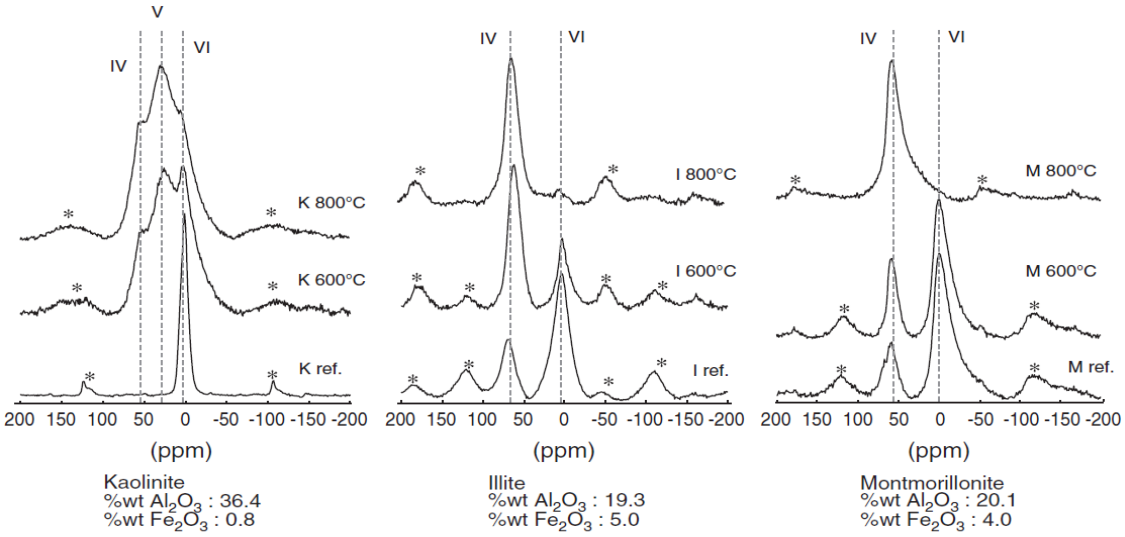


Figure 2.22 Les spectres MAS-NMR de 27Al des trois argiles (kaolinite, Montmorillonite et illite) et leurs produits de calcination à 600°C et 800°C (Fernandez *et al.*, 2011).

2.5.4 Calcination de la palygorskite (attapulgite)

Plusieurs études ont été réalisées sur la calcination de la palygorskite jusqu'à 1200°C (Boudriche *et al.*, 2012; Kuang *et al.*, 2004; Yan *et al.*, 2012). Ils ont utilisé une panoplie de techniques permettant de faire des analyses complémentaires (Figure 2.23). Parmi les points à retenir de ces analyses, on citera :

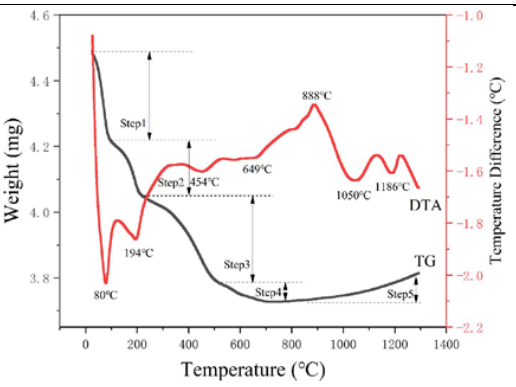
L'augmentation de la densité et la diminution de la surface spécifique avec l'augmentation de la température;

La température de déshydroxylation complète de la palygorskite se situe entre 700°C et 800°C

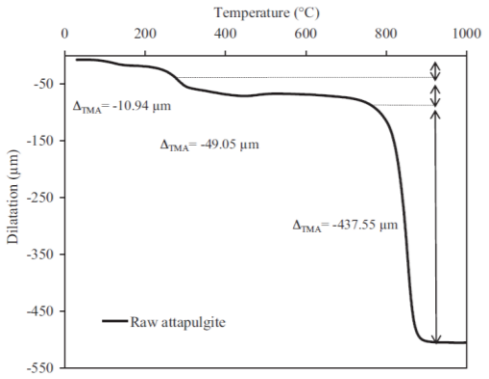
À 1000°, La palygorskite est complètement détruite et certaines phases cristallines telles que la forstérite, l'enstatite, le quartz et la kyanite se forment. La formation de ces différentes phases dépend probablement des impuretés présentes dans la palygorskite (carbonates, etc.). Certaines phases intermédiaires se forment également, puis disparaissent avec l'augmentation de la température.

L'effet de la température sur la palygorskite est un effet de frittage. En effet, la palygorskite devient très compacte à haute température (1000°C)

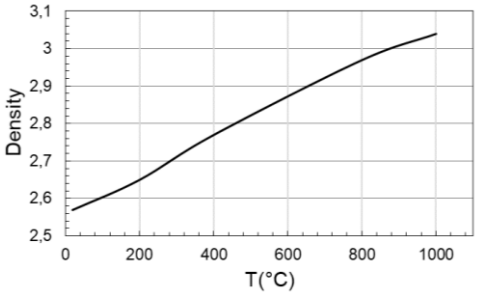
Pour résumer, l'eau dans la palygorskite peut se distinguer en eau hygroscopique, zéolitique et de constitution. Environ 9% disparait entre 30°C et 200°C correspond à l'eau hygroscopique. Entre 200°C et 350°C la palygorskite perd environ 3% d'eau. Celle-ci correspond à une partie de l'eau zéolitique. Ensuite, entre 350°C et 650°C, se produit la perte totale de l'eau zéolitique. La perte totale de l'eau de constitution se produit vers 800°C (Boudriche *et al.*, 2012; Caillère et Hénin, 1964).



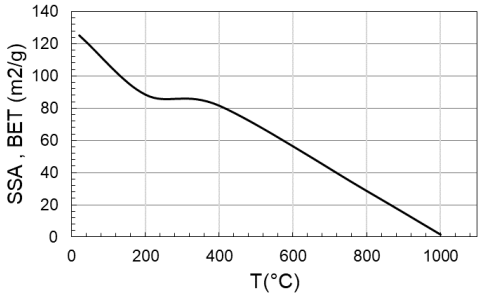
Analyse thermique TGA–DTA



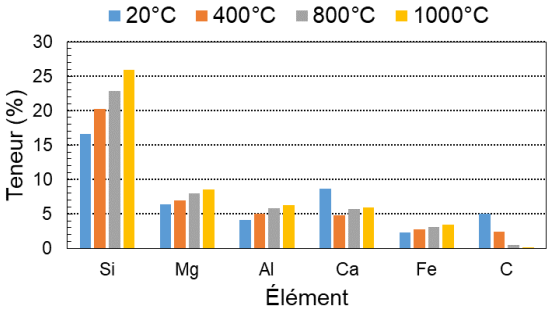
Analyse dilatométrique (initial height: 1.75 mm).



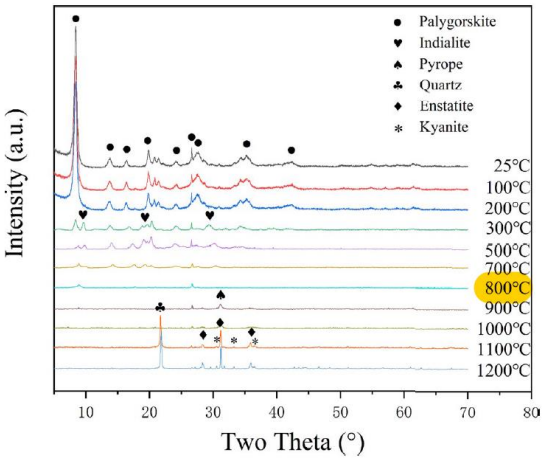
Densité



Surface spécifique (BET)



Analyse chimique



Analyse minéralogique par DRX

Figure 2.23 Effet du traitement thermique (calcination jusqu'à 1200°C) de la palygorskite, adapté de Boudriche et al. (2012) et Wang et al. (2020)

Après avoir présenté les argiles typiques et leur calcination, il est désormais temps de se pencher sur les ciments LC3-50, pour lesquels les argiles calcinées jouent un rôle crucial.

2.6 Ciments LC3

Dans cette section, seront présentés les ciments LC3[1] (*Limestone Calcined Clay Cement*) : leur origine, leurs mécanismes d'hydratation et les facteurs responsables de leurs performances mécaniques et microstructurales ainsi que leur industrialisation. L'accent sera mis sur les ciments LC3 −50, le nombre 50 signifie que le ciment LC3 contient 50% du clinker et les 50% restants sont répartis comme suit : 30% de l'argile calcinée, 15% du calcaire et 5% du gypse (Figure 2.24).

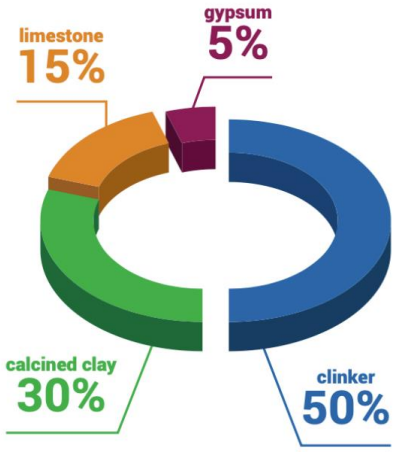


Figure 2.24 Différents constituants du ciment LC3-50 (LC3.CH, 2021)

2.6.1 Origine et définition des ciments LC3

Les ciments LC3 sont une version du ciment portland à empreinte carbone très réduite. C'est le fruit d'un projet de recherche qui a commencé en 2013 et a abouti à la construction des usines pilotes pour la production de ces ciments en Inde et à Cuba (Bishnoi *et al.*, 2014; Emmanuel *et al.*, 2016; Vizcaíno-Andrés *et al.*, 2015). La Figure 2.25 montre l'édifice de l'ambassade Suisse à Delhi (Inde) construite par des matériaux à base du ciment LC3. Les études sur ces ciments ont été déjà commencé en 2005 jusqu'à 2009 (Scrivener et Fernandez, 2011). Le projet a été mené à l'Université Polytechnique Fédérale de Lausanne en collaboration avec l'agence suisse du développement et de la coopération, 1'université Marta Abreu de Las Villas à Cuba, la société

[1] Cet acronyme peut signifier aussi : Low Carbon Cities Canada (LC3).

coopérative TARA à New Delhi, l'institut indien de technologie à Delhi (IIT Delhi) et l'institut indien de technologie à Madras (IIT Madras) (LC3-TRC, 2019).



Figure 2.25 Édifice de l'ambassade suisse à Delhi (LC3-TRC, 2019)

Le ciment LC3-50 est le type de ces ciments qui est le plus étudié. Mais il y a d'autres versions de ces ciments comme le LC3-65 et le LC3-30. 30 et 65 désignent le pourcentage du clinker dans le ciment. Le LC3-50 permet une réduction de CO_2 jusqu'à -30% en considérant uniquement les matériaux (Scrivener *et al.*, 2018a). Si on tient compte des améliorations qui peuvent être introduites dans les procédés de fabrication cette réduction peut aller jusqu'à -70% de CO_2 (Thyssenkrupp, 2021).

2.6.2 Effet du calcaire dans le ciment Portland

2.6.2.1 Définition

Le calcaire, ou la poudre du calcaire (LS pour *Limestone*) telle que rapporté par Wang *et al.* (2018a), est connue pour sa réactivité dans le ciment depuis 1938. Le LS, différent de la dolomite (Kranjc, 2006), est une roche sédimentaire formée à partir d'organismes marins, de milieux de dépôt lacustres (Roeser *et al.*, 2016) et évaporitiques (Trewin et Davidson, 1999). Le calcaire peut également être formé par précipitation chimique de calcite ou d'aragonite. Il est composé de la calcite, l'aragonite, la vaterite et le carbonate de calcium amorphe. Selon le mode de formation, le LS peut être cristallin, clastique, granulaire ou massif. D'après l'analyse réalisée par (Goldscheider *et al.*, 2020), 15,2 % de la surface continentale mondiale libre de glace est caractérisée par la

présence de roches carbonatées (Figure 2.26). Le pourcentage le plus élevé se trouve en Europe (21,8 %).

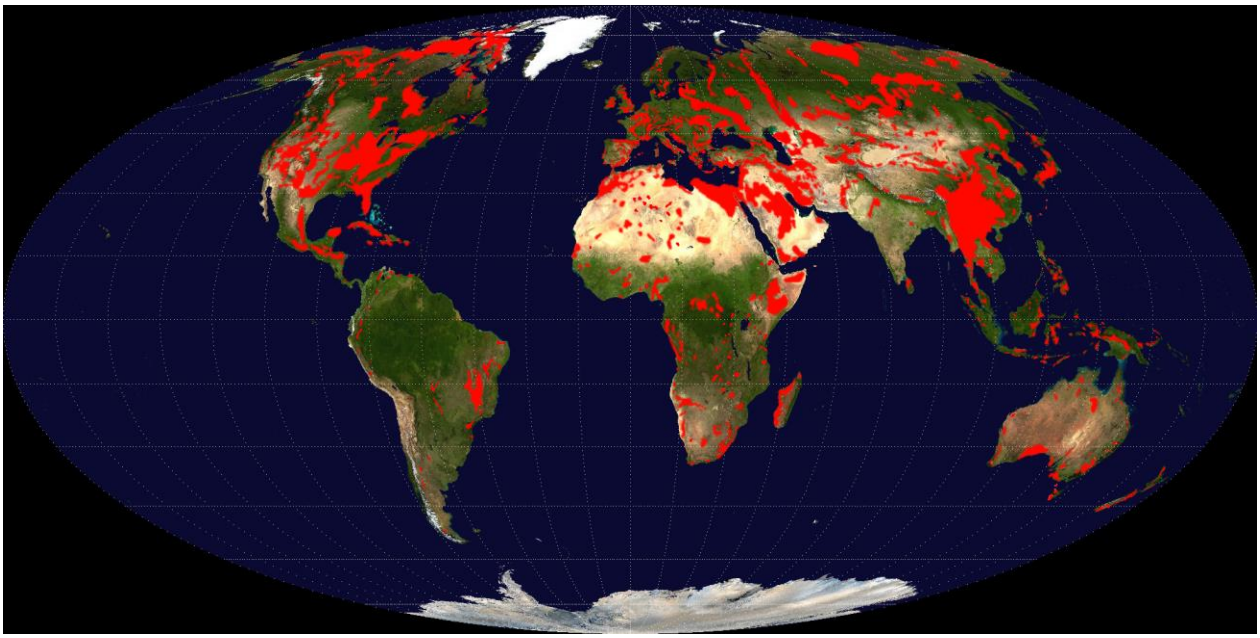


Figure 2.26 Répartition mondiale des roches carbonatées (en rouge), tirée de Ulrichstill (2010); Voir aussi Hollingsworth *et al.* (2008) et Goldscheider *et al.* (2020)

2.6.2.2 Historique de l'utilisation du calcaire dans le ciment Portland

Soroka et Stern (1976) ont rapporté que l'ajout de 10 à 35 % de sable finement broyé, de calcaire ou de roches dolomitiques au ciment Portland a été pratiqué dans certains pays, principalement pour des raisons économiques visant à réduire la consommation de ciment. Ces ciments, parfois appelés « ciments sableux », ont été fabriqués sous diverses marques, telles que le "Bauzement" en Allemagne de l'Est et le ciment "S" en Israël. De plus, les normes hongroises et chinoises permettaient l'incorporation de 10 à 15 % de charges non hydrauliques au ciment Portland. En 1938, il a été rapporté pour la première fois que la calcite ($CaCO_3$) pouvait réagir avec le ciment pour former du carboaluminate de calcium (Cement Concrete Association *et al.* (1962), cité par Soroka et Stern, 1976). En 1948, en Norvège, il a été affirmé qu'une charge calcaire, commercialisée sous le nom de "Aktivitt", augmentait la résistance du béton et sa résistance à l'eau de mer. Cet effet de remplissage (*filler*) a été ultérieurement confirmé par un comité d'experts du gouvernement norvégien et par le laboratoire d'essai de l'État Danois. Soroka et Stern (1976) ont

validé l'effet de remplissage du calcaire et ont noté que son effet accélérateur sur l'hydratation est lié à son rôle de nucléation. Il a également été rapporté que, dès 1965, Heidelberg Cement produisait de grandes quantités de ciments contenant 20 % de calcaire pour des applications spécialisées (Hooton et al., 2007). En 1987, le projet de norme EN 197 prévoyait un ciment appelé PKZ (Portland Kalkstein Zement) composé de 85 ± 5 % de clinker et de 15 ± 5 % de calcaire. En 1990, les ciments contenant 15 ± 5 % de calcaire étaient couramment utilisés en Allemagne. Au Royaume-Uni, la norme BS 7583 autorisait jusqu'à 20 % de calcaire dans le ciment en 1992 (Hooton *et al.,* 2007). En 2000, la norme européenne (EN 197-1) a défini différents types de mélanges de ciment Portland avec du LS, et le niveau de remplacement autorisé a augmenté à 35% (EN British Standard (2000), cité par Lewis *et al.* (2003) et Wang *et al.* (2018a)). Par conséquent, dans la norme européenne EN 197-1, le calcaire peut être ajouté au ciment à trois niveaux de dosage différents. Le niveau (1) est le CEM I, "ciment Portland", qui peut contenir jusqu'à 5% de constituants mineurs supplémentaires, parmi lesquels le calcaire est un matériau possible. Les niveaux (2) et (3) sont pour le CEM II qui peut être appelé "CEM II/A-L et CEM II/B-L", sont appelés "ciment Portland au calcaire", contiennent respectivement 6% à 20% et 21% à 35% de calcaire broyé. La Figure 2.27 montre l'évolution de l'utilisation du ciment Portland au calcaire en Europe pour la période 2000-2021. En 2008, la norme canadienne (CSA A3001-08) a également introduit le ciment Portland au calcaire avec des teneurs en LS inférieures à 15% du liant total. Par la suite, le ciment Portland au calcaire a été désigné comme GUL (*general use limestone cement*) dans la norme CSA A3001-10 (Hooton *et al.,* 2007). Le ciment Portland au calcaire est également connu, au Canada, sous le nom de *Contempra* (Cement Association of Canada, 2021). En 2012, la norme ASTM C595 a également introduit le ciment Portland au calcaire avec une teneur en LS allant jusqu'à 15 % (Hooton *et al.*, 2007).

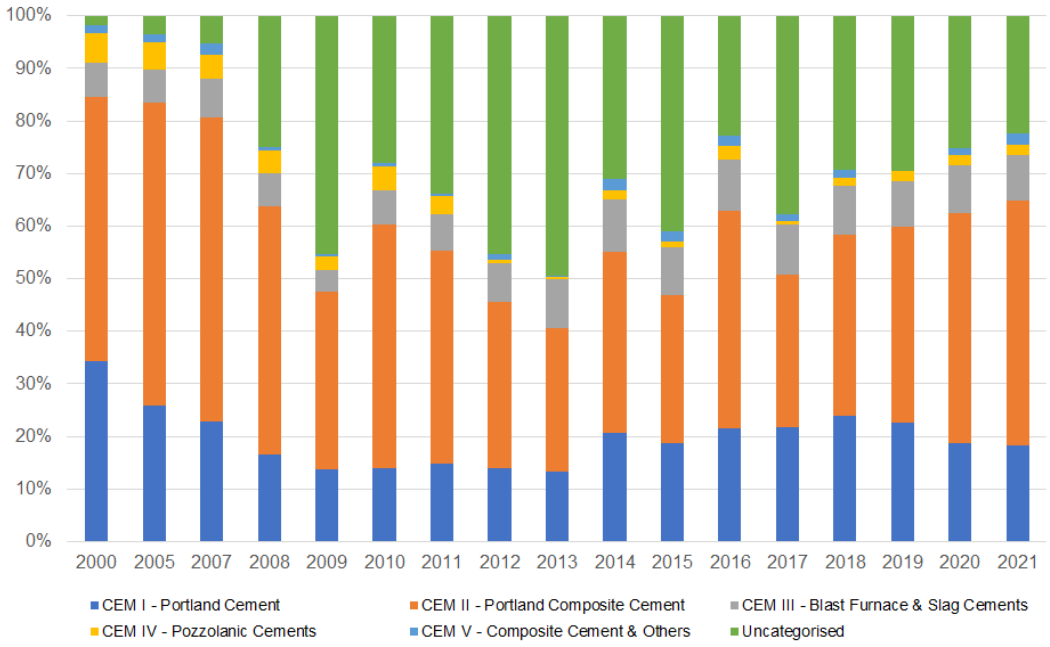


Figure 2.27 Évolution de l'utilisation du ciment Portland au calcaire (CEM II) dans l'union européenne entre 2000 et 2021 (CEMBUREAU, 2023)

L'effet de l'ajout du calcaire au ciment Portland a été largement étudié dans les bétons et les mortiers (Baron et Douvre, 1987). Il est maintenant bien documenté que la présence de LS peut accélérer l'hydratation du ciment (Panesar et Zhang, 2020; Wang *et al.*, 2018a). Les effets du LS sur l'ouvrabilité (Joudi-Bahri *et al.*, 2012), l'hydratation et la résistance (Péra *et al.*, 1999; Yaşar *et al.*, 2004), la stabilité dimensionnelle (Aquino *et al.*, 2010; Guemmadi *et al.*, 2002) et la durabilité (Boubitsas, 2001; Menadi *et al.*, 2009; Sakulich *et al.*, 2009) du béton ont également été étudiés. Dans les remblais miniers, ces aspects restent encore inexplorés, et l'effet du calcaire n'a pas encore été étudié.

2.6.2.3 Réduction de l'empreinte environnementale

L'utilisation du calcaire comme substitut partiel du ciment Portland et des agrégats fins dans les bétons et les mortiers a récemment fait l'objet d'une attention croissante. Son utilisation contribue à la réduction des coûts, par le remplacement du ciment ou du sable, et à la réduction de la pollution environnementale par la réduction des émissions de CO_2 associées à la production du clinker du ciment Portland (Meddah *et al.*, 2014). À part l'eau, le béton est le matériau le plus utilisé sur la

planète, représentant environ 50 % de la masse de tous les matériaux fabriqués par l'homme. Étant donnée ces quantités considérables, des changements, aussi petits qu'ils soient, dans la formulation du ciment peuvent entraîner des conséquences spectaculaires sur l'empreinte carbone annuelle de l'industrie de la construction. Par exemple, si tout le ciment utilisé aux États-Unis en 2019 avait été converti au ciment PLC (*portland-limestone cement* ou type IL), il aurait permis de réduire les émissions de CO_2 de 8,1 millions de tonnes métriques, ce qui, selon l'U.S. EPA (*United States Environnemental Protection Agency*), équivaut à retirer 1,75 million de voitures de la circulation pendant une année entière (America's cement manufacturers, 2021).

2.6.2.4 Effets de l'ajout du calcaire comme substitut au ciment Portland

Dans une revue de littérature récente sur l'utilisation du calcaire comme substitut partiel du ciment portland, Wang *et al.* (2018a) a distingué l'effet du calcaire en quatre composantes résumées dans le Tableau 2.11.

En présence du calcaire, le C_3A réagit avec la calcite (**$C\hat{C}$**) pour former les phases carbo-aluminates selon les équations (2.14) et (2.15). Les carbo-aluminates formés sont : hémi-carbo-aluminate (**Hc**) $C_4AC_{0.5}H_{12}$ et mon-carbo-aluminate (**Mc**) C_4ACH_{11}. De plus l'Ettringite (Ett) reste stable et ne se transforme pas en mono-sulfo-aluminates (Ms).

$$C_3A + 0{,}5C\hat{C} + 0{,}5CH + 11{,}5H \rightarrow C_4AC_{0,5}H_{12} = H_C \quad (2.14)$$

$$C_3A + C\hat{C} + 11H \rightarrow C_4ACH_{11} = M_C \quad (2.15)$$

D'après les calculs thermodynamiques et les résultats expérimentaux, seuls 2 à 5 % du calcaire réagit pendant l'hydratation des ciments Portland. La réaction du calcaire est limitée par l'aluminate provenant du C_3A. Les quantités de Hc et Mc sont liées à la teneur initiale en C_3A du clinker et au rapport initial Al_2O_3/SO_3 dans le système cimentaire (Chowaniec, 2012; Zajac *et al.*, 2014).

Le clinker étant plus dur que le calcaire, l'ajout de celui-ci permet d'économiser l'énergie du broyage, d'avoir une plus grande surface spécifique et une distribution granulométrique plus étalée (Hooton *et al.*, 2007).

Tableau 2.11 Effets de l'ajout du calcaire sur le ciment Portland (Wang *et al.*, 2018a)

Effet	Explication
Effet *filler*	Il est lié directement à la distribution granulométrique et à la densité de remplissage (packing density). L'incorporation d'une charge calcaire plus fine que le ciment Portland réduit la porosité, permet d'augmenter la densité du mélange et réduit la demande en eau. Il peut également réduire la consistance (ouvrabilité) si la finesse est plus grande.
Effet de nucléation	Il accélère l'hydratation des C_3S, augmente la quantité de produits d'hydratation et réduit la porosité des matériaux à base de ciment aux jeunes âges. Cet effet est dû à la similarité entre la configuration planaire des atomes Ca et O dans la calcite et les couches CaO dans le gel C-S-H. En effet, les produits d'hydratation du ciment ont tendance à envelopper la surface des particules LS avec des structures de surface similaires. L'effet de nucléation est contrôlé par la taille des particules, les structures de surface et la quantité de LS dans le mélange.
Effet de dilution	L'incorporation d'une fraction plus importante de LS en substitution au ciment diminue la teneur en clinker (dilution du clinker) de ciment et les produits d'hydratation. Également, comme le LS n'a pas de propriétés cimentaires ou pouzzolaniques, son remplacement du ciment augmente la quantité d'eau libre (dillution) qui peut réagir avec les particules de ciment. Par conséquent, l'incorporation du calcaire fin ou grossier génère moins de C-S-H et de CH.
Effet chimique	Il réagit avec l'aluminate tricalcique (C_3A) dans le ciment pour former du carbo-aluminate de calcium ; il favorise l'hydratation précoce du ciment et interagit avec l'aluminate formé pendant l'hydratation, ce qui entraîne une diminution de la porosité et une augmentation de la résistance acquise du béton à condition d'ajouter une quantité adéquate, dans certaines quantités de calcaire. Il génère du carbo-aluminate, stabilise l'ettringite. Son effet chimique se reflète au troisième pic qui correspond à la formation de carbo-aluminate. Une plus grande quantité de carbo-aluminate se forme aux jeunes âges si une poudre de calcaire fine est incorporée, mais la teneur en carbo-aluminate est similaire aux âges ultérieurs, quelle que soit la taille des particules de poudre de calcaire. La quantité de carbo-aluminate formée est plus importante si la quantité du calcaire augmente ou si des *SCMs* contenant de l'Al_2O_3 sont également incorporés.

2.6.3 Effet de l'argile calcinée dans le ciment Portland

2.6.3.1 Répartition mondiale des argiles

Les argiles, comme les calcaires, sont des matériaux naturels très abondants (Figure 2.28). Cette réalité fait que des ciments LC3 sont les plus potentiellement utilisables dans l'avenir, surtout dans les régions où la qualité de l'argile est meilleure (cas des zones tropicales par exemple, oxisols).

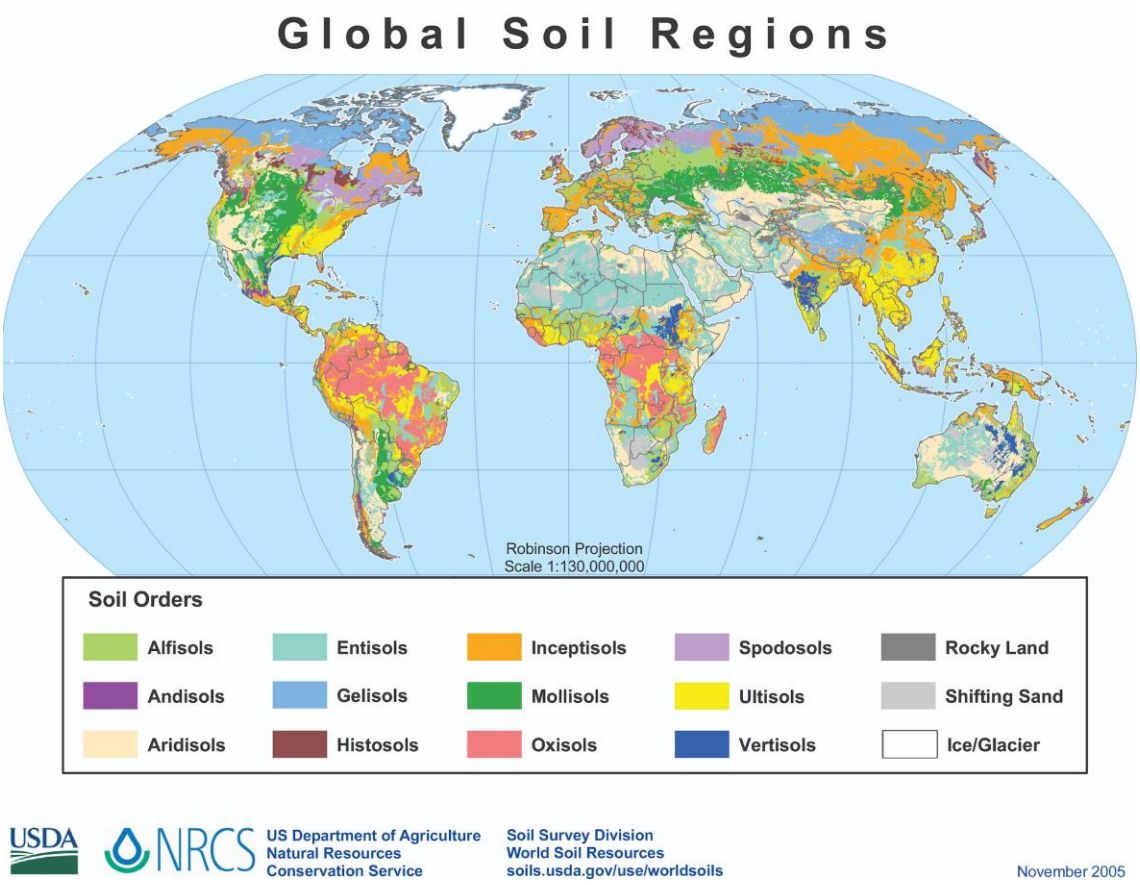


Figure 2.28 Répartition spatiale mondiale des sols par leurs type (Reich, 2005)

2.6.3.2 Effets de l'ajout du métakaolin comme substitut partiel au ciment Portland

Le métakaolin est l'argile calcinée la plus connue et la plus étudiée grâce à ses propriétés pouzzolaniques remarquables (Khatib *et al.*, 2018; Murat, 1983a; Ramezanianpour, 2014b; Rashad, 2013a; Sabir *et al.*, 2001). En effet, l'ajout du métakaolin agit sur le ciment par trois effets résumés ainsi :

Aspet physique : Les particules fines et ultrafines du métakaolin s'incorporent dans les vides du ciment, ce qui rend la microstructure du ciment au métakaolin plus dense. C'est l'effet « *filler* » qui est immédiat.

Aspect cinétique : L'incorporation du métakaolin comme ajout dans le ciment accélère son hydratation. Son effet majeur est remarqué pendant les premières vingt-quatre heures de l'hydratation. C'est l'effet « accélérateur »

Aspect chimique : La réaction pouzzolanique et la formation des hydrates atteint son maximum entre 7 et 14 jours. C'est l'effet « pouzzolanique ».

À cause de sa finesse et de sa réactivité pouzzolanique élevée, le métakaolin a le potentiel de réduire la porosité du matériau cimentaire. Son avantage est que la réaction pouzzolanique devient plus importante dans la zone de transition interfaciale où la porosité est plus élevée, un rapport eau/ciment (w/c) local élevé et une composition chimique et minéralogique différente du reste de la pâte de ciment (Bentz et Garboczi, 1991; Wild et Khatib, 1997). Lors de l'hydratation d'un ciment au métakaolin uniquement, celui-ci (en tant que pouzzolane) réagit avec la portlandite pour former plus de gel CSH, gel CASH et d'autres phases aluminosilicates hydratés telles que la gehlénite hydratée et la stratlingite (Ambroise *et al.*, 1985b; Murat, 1983a) selon les équations (2.16) – (2.18).

$$\boldsymbol{AS_2} \quad + 6\,CH \; + \; 9\,H \quad \rightarrow \quad C_4AH_{13} + \; 2\,C-S-H \tag{2.16}$$

$$\boldsymbol{AS_2} \quad + 5\,CH \; + \; 3\,H \quad \rightarrow \quad C_3AH_6 + \; 2\,C-S-H \tag{2.17}$$

$$\boldsymbol{AS_2} \quad + 3\,CH \; + \; 6\,H \quad \rightarrow \quad C_2ASH_8 + \; C-S-H \tag{2.18}$$

2.6.3.3 Taux de remplacement optimal du ciment Portland par le métakaolin

Dans les bétons, l'optimisation du taux de remplacement du ciment par le métakaolin (Ramezanianpour, 2014b; Vejmelková *et al.*, 2010; Wild *et al.*, 1996) a montré qu'il est de :

- **20%** pour un béton ordinaire (w/c = 0,5; fc = 40 – 50MPa)
- **10%** pour les bétons spéciaux (w/c = 0,3; fc = 80 – 100MPa)

La résistance mécanique augmente de 30% quand le taux de remplacement du ciment est entre 10% et 15% (Curcio *et al.*, 1998; Khatib *et al.*, 2018). Il faut noter que selon les conditions de cure, un

taux de remplacement de 15% peut être équivalent, en terme de résistance en compression simple, à des taux variants entre 30% et 40% dans les conditions de cure ambiantes (Oriol et Pera, 1995).

2.6.3.4 Ajout des autres types d'argiles calcinées

Saad *et al.* (1982), Murat (1983a) et Ambroise *et al.* (1985b) ont été probablement parmi les premiers à publier des études scientifiques sur l'utilisation des argiles calcinées comme remplacement du ciment Portland. Toutefois, la première utilisation du métakaolin a été rapportée en 1965 dans le barrage de Jupia au Brésil (Saad *et al.*, 1982). Murat (1983a) a, en effet, démontré que la kaolinite calcinée ainsi que les argiles kaoliniques calcinées peuvent être utilisées comme remplacement du ciment dans des bétons. Ambroise *et al.* (1985c) ont, également, démontré que les illites et les montmorillonites calcinées ne peuvent être utilisées comme remplacement du ciment que pour des applications requérant de faibles résistances mécaniques. Le remblai minier en pâte cimenté en tant que matériau cimentaire avec de faibles résistances mécaniques, en comparaison aux bétons, peut devenir une destination potentielle pour ces argiles calcinées.

Un étude comparative détaillée a été réalisé sur l'activité des trois types d'argiles à savoir la kaolinite, l'illite et la montmorillonite (Fernandez *et al.*, 2011). Il a été démontré, dans cette étude, que la kaolinite calcinée, encore une fois, présente le potentiel pouzzolanique le plus élevé parmi les trois argiles calcinées.

La palygorskite (attapulgite) est toutefois une argile moins étudiée dans le domaine des ciments. Moukannaa *et al.* (2019) ont montré que la fusion alcaline des déchets phosphatique permet, après traitement thermique, d'obtenir des géopolymères performants. Ces déchets contiennent 21% de palygorskite qui est totalement décomposée après traitement thermique. En effet, les pics caractéristiques de la palygorskite, dans le diffractogrammes DRX, ont disparu après traitement à différentes températures. Étant donné le contenu élevé de palygorskite dans cette étude, on pourra comprendre que ce type de traitement permet de rendre la palygorskite réactive. L'inconvénient de cette méthode est l'ajout des alcalins avant le traitement thermique qui peut, dans le cadre des RPCs, être plus dispendieux.

Une étude récente de Poussardin *et al.* (2020) a investigué la réactivité d'un échantillon de carbonate argileux contenant de la palygorskite, de la smectite et de la dolomite. L'étude a démontré que le traitement thermique par calcination de cet échantillon a permis de transformer

progressivement (en fonction de la température) l'environnement atomique (coordination) de l'aluminium de 6 à 5 et 4. En plus, le calcium issu de la décarbonatation de la dolomite réagit avec le silicium issu de transformation des phases argileuses pour former de la bélite faiblement cristallisée (C_2S). Ce résultat présente un intérêt important quant à la réactivité des argiles dans le ciment autres que la kaolinite. La co-calcination donc des argiles pures (autres que la kaolinite) avec des matériaux calciques comme les sous-produits industriels peut être envisagé. L'amélioration des produits par ce type de traitement peut être faite par trempe rapide, ce qui n'était pas fait dans le cadre de l'étude de Poussardin *et al.* (2020).

Il est rapporté dans la littérature un type d'argile connue sous le nom de « pozzolana clay » qui peut remplacer le ciment portland dans un remblai hydraulique jusqu'à 25% sans perte de performance mécaniques (Eshun *et al.,* 2018). Également, il est rapporté que les résidus de briques (de construction démolie) peuvent remplacer le ciment dans le remblai en pâte, jusqu'à 15%, avec une amélioration nette de la résistance mécanique à différents âges (Külekçi *et al.,* 2016). Sachant que la matière première essentielle pour la fabrication des briques est essentiellement de l'argile, ces deux exemples rapportés dans la littérature montre que les argiles calcinées comme remplacement partiel du ciment GU est une alternative prometteuse.

2.6.4 Ajout combiné du calcaire et de l'argile calcinée : Ciments LC3

Selon l'étude réalisée par Antoni *et al.* (2012), le métakaolin semble réagir plus rapidement dans le système LC3 (avec le calcaire) que dans le système binaire métakaolin−ciment Portland. Selon la même étude, le calcaire aussi réagit plus rapidement dans le système avec le métakaolin que dans le mélange binaire calcaire−ciment Portland. Ces résultats indiquent, d'après les auteurs, qu'il existe de forts effets synergiques avec des substitutions couplées (par le MK et le CĈ) du ciment Portland. Antoni (2013) a montré que les meilleures résistances à la compression simple des mortiers à base du LC3 étaient obtenues en utilisant un rapport argile calcinée/calcaire de 2/1. L'effet de l'ajout conjoint du métakaolin (MK) et du calcaire (CĈ) au ciment portland peut être distingué en deux parties (Antoni *et al.,* 2012):

L'effet physique : Le métakaolin et le calcaire fournissent davantage de sites de nucléation qui permettent la croissance des hydrates. Leur ajout induit cependant de forte demande en eau (w/c plus élevé) à cause de leur finesse notamment pour le métakaolin. Toutefois, à cause de l'augmentation du cisaillement (lors du mélange) entre les particules à cause de la faible distances

inter-particules, l'hydratation est améliorée (Berodier, 2015). Dans la pâte où les particules sont plus proches, l'impact du cisaillement est beaucoup plus important ; le cisaillement croissant génère davantage de sites de nucléation à la surface du ciment (Berodier, 2015).

L'effet chimique : Lorsque le calcaire et l'argile calcinée sont combinés, il y a (en plus des réactions pouzzolaniques) un effet de synergie entre les deux; toutes les réactions qui ont lieu dans le ciment au calcaire et dans le ciment au métakaolin se reproduisent. De plus, grâce à l'aluminium supplémentaire (**A)** provenant du métakaolin, la réaction de synergie avec le calcaire (CC) se produit telle que décrite dans l'équation (2.19).

$$A + C\hat{C} + 3CH + 8H \rightarrow C_4A\hat{C}H_{11} = M_c \qquad (2.19)$$

Cette synergie a été démontrée par les simulations thermodynamiques (Antoni *et al.*, 2012). Cela empêche la décomposition de l'ettringite en mono-sulfo-aluminate et limite ainsi les désordres qui peuvent subvenir dans les structures en béton à cause de la formation de l'ettringite secondaire. Ajoutons que cette synergie favorise aussi le raffinement de la porosité (Figure 2.29), ce qui empêche la pénétration des fluides dans le béton et de ce fait empêche la formation de l'ettringite différée et donne aux bétons une bonne résistances aux chlorures. Au contraire du ciment Portland au calcaire, les ciments LC3 ont de bonnes performances en présence des sulfates**.** Ce raffinement des pores est la caractéristique la plus remarquable des ciments LC3 (Scrivener *et al.*, 2018a).

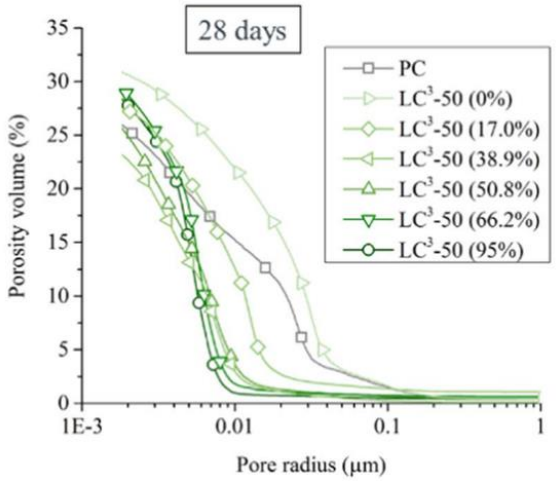


Figure 2.29 Affinement de la porosité des ciments LC3-50 en fonction du pourcentage (chiffre entre parenthèses) de kaolinite dans l'argile initiale avant calcination (Scrivener *et al.*, 2018a)

Concernant les propriétés mécaniques, les ciments LC3-50 conférent aux bétons des résistances mécaniques similaires (Figure 2.30) et parfois supérieures à celles conférées par le ciment portland ordinaire. La résistance en compression simple à 28 jours (qui est caractéristique) est supérieure dans le cas du ciment LC3-50. Concernant la rhéologie, quand la teneur en kaolinite dans l'argile initiale augmente, la demande en eau augmente à cause de la grande surface spécifique des particules argileuses. La quantité des superplastifiant à ajouter augmente, en conséquence, pour atteindre la même consistance du ciment Portland ordinaire (Scrivener *et al.*, 2018a).

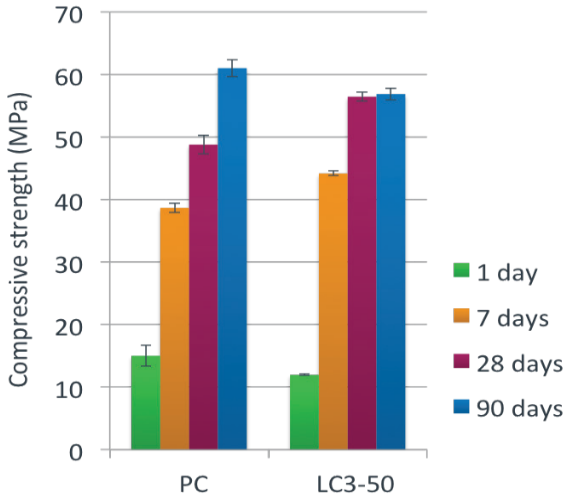


Figure 2.30 Résistances mécaniques des ciments LC3-50 en comparaison au ciments portland PC (Avet, 2017)

Dans des systèmes LC3-50, une argile ayant au minimum une teneur en kaolinite de 40% peut être utilisée sans compromettre significativement les propriétés mécaniques et microstructurales de ces ciments (Figure 2.31).

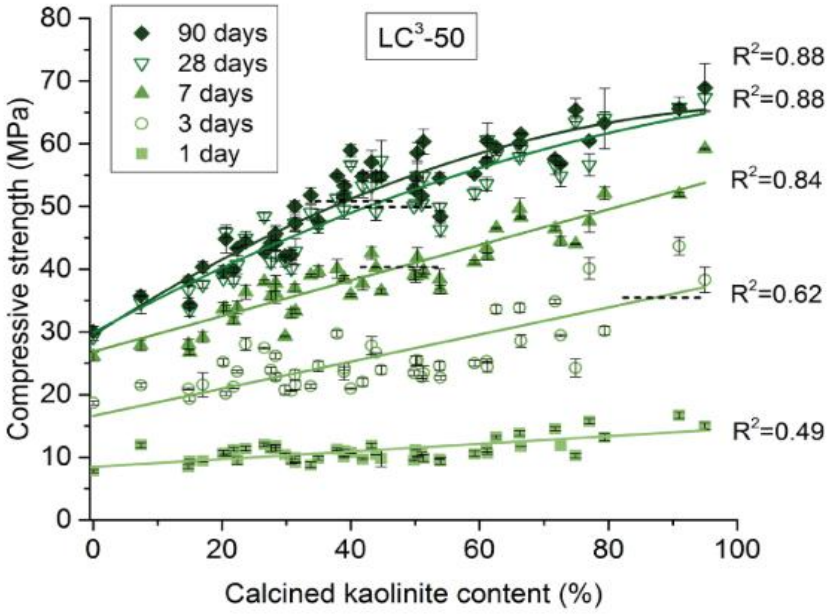


Figure 2.31 Résistances à la compression simple des LC3-50 en fonction de la teneur en kaolinite dans l'argile (initiale) calcinée en comparaison avec les résistances du PC indiquées par lignes en pointillé. 46 échantillons d'argiles de différentes régions du monde ont été utilisée dans cette figure (Avet et Scrivener, 2018).

2.7 Conclusions et perspectives

L'activation alcaline des mélanges de GGBFS (granulats de laitier de haut fourneau) et de FAF (cendres volantes) par NaOH offre des propriétés intéressantes pour le génie civil, notamment dans les bétons et mortiers. Cette combinaison tire parti des avantages respectifs des deux matériaux, permettant de trouver un compromis efficace. En effet, les GGBFS activés seuls par NaOH présentent une réactivité très rapide à court terme, ce qui peut parfois poser des problèmes, tandis que les FAF activées par NaOH réagissent plus lentement à court terme par rapport aux GGBFS, mais favorisent, à long terme, la formation de produits de liaison plus réticulés et d'une microstructure plus dense. L'exploration de ces mélanges pour les remblais miniers pourrait offrir une alternative intéressante au ciment Portland et contribuer à réduire la consommation de GGBFS.

Par ailleurs, l'activation alcaline par $Ca(OH)_2$, combinée à des sulfates, génère des produits d'hydratation stables qui sont responsables des résistances mécaniques. L'activation du laitier avec le CDSD (qui contient à la fois du $Ca(OH)_2$ et des sulfates et sulfites) pourrait donc être prometteuse

pour les remblais miniers. De plus, le caractère de "déchet" du CDSD, ainsi que sa disponibilité au Québec, pourrait permettre de réduire les coûts et l'empreinte carbone associés aux remblais miniers.

L'utilisation des SCMs pour remplacer partiellement le clinker (ciment Portland) est une stratégie efficace pour réduire les émissions de CO_2 de l'industrie du ciment. Cependant, en raison de l'approvisionnement limité en ajouts minéraux classiques comme le GGBFS, il est difficile de pousser cette stratégie plus loin sans de nouveaux types d'ajouts cimentaires. Les matériaux disponibles en quantités suffisantes pour répondre à la demande sont les argiles, qui, comme démontré dans ce chapitre, peuvent être calcinées pour produire des ajouts minéraux efficaces. Les argiles non kaoliniques, en particulier, peuvent offrir des opportunités intéressantes pour les remblais miniers en pâte, où les exigences en matière de résistance ne sont pas aussi élevées que pour les bétons et mortiers. L'Abitibi-Témiscamingue possède d'importantes réserves d'argiles pouvant être utilisées comme ajouts cimentaires pour les ciments LC3. De plus, d'autres régions du Québec, telles que les environs de Montréal, disposent de gisements de kaolin pouvant également servir pour les ciments LC3. Dans ce projet de thèse, les argiles de l'Abitibi-Témiscamingue seront échantillonnées et analysées pour déterminer leur composition minéralogique. Étant donné que la température de déshydroxylation (calcination) complète des argiles typiques se situe entre de 700 et 850 °C, comme indiqué dans cette revue de littérature, des essais de calcination seront réalisés sur ces argiles dans cette plage de températures. L'effet de la calcination sera ensuite évalué en mesurant la résistance mécanique des remblais à base de ciments LC3-50 incorporant ces différentes argiles calcinées.

La co-calcination des argiles non kaoliniques avec des matériaux contenant le di-calcium de silicate (C_2S) comme les scories de four poche peut être une voie intéressante pour élaborer des liants alternatifs.

CHAPITRE 3 ARTICLE 1: A METHODOLOGICAL APPROACH APPLIED TO ELABORATE ALKALI-ACTIVATED BINDERS FOR MINE PASTE BACKFILLS

Noureddine Ouffa[1], Romain Trauchessec[2], Mostafa Benzaazoua[1*], André Lecomte[2], Tikou Belem[1]

[1]Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Research Institute on Mines and Environment, Quebec, Canada

[2]Université de Lorraine, Institut Jean Lamour, UMR CNRS 7198, France

[*]Corresponding atuthor email : mostafa.benzaazoua@um6p.ma

Article soumis le 09 juin 2021 au journal *Cement and Concrete Composite*

La voie de l'activation alcaline est une alternative de plus en plus envisagée dans les remblais miniers en pâte cimentés Aussi, lors de mes travaux de maîtrise en génie minéral à l'UQAT, les premiers résultats ont porté sur la réactivité des minéraux contenus dans les remblais avec des concentrations élevées en soude (Ouffa *et al.*, 2020b). Ensuite, les résultats de mes recherches ont abouti à l'élaboration d'une formulation à base de GGBFS et FA_F activée par NaOH à des concentrations de 0.5Mol/L à 1Mol/L seulement (Ouffa, 2019). Il a été, ainsi, démontré à l'échelle de laboratoire que cette formulation présente des résistances mécaniques satisfaisantes dans le cadre des remblais miniers en pâte cimentés. En complément de ces résultats, lors d'un stage à l'Institut Jean Lamour, les propriétés microstructurales et cinétiques de ce type de formulation ont été investiguées. En conséquence, au début de mon doctorat, les résultats des travaux de ce stage ont été compilés, complétés et valorisés sous forme d'un article de recherche. Cet article décrit, plus particulièrement, une méthodologie appliquée aux RPCs pour trouver des liants alternatifs à activation alcaline. Cette méthodologie, par ailleurs, est appliquée dans le cadre de cette thèse pour la recherche des autres types de liants alternatifs envisagés. Le présent chapitre présente cet article préparé par N. Ouffa, R. Trauchessec, M. Benzaazoua, T. Belem et A. Lecomte. Il est intitulé « *A methodological approach applied to elaborate alkali-activated binders for mine paste backfills* ». Cet article a été publié en mars 2022 dans le journal *Cement and Concrete Composite* (volume 127).

Abstract

In cemented paste backfill (CPB), tailings are commonly bound with Portland cement (GU) blended with ground granulated blast furnace slag (GGBFS) and/or fly ash (FA). Instead of using GU, alkali activation of GGBFS and FA is possible; this alternative has been intensively investigated in the concrete field. However, the development of an alkali-activated binder (AAB) recipe suitable to CPBs is still challenging, especially due to the specificities of the mine tailings. This study presents a methodological approach to formulate suitable AAB for CPB at the laboratory scale. First, potentially reactive mine tailings were substituted with fine siliceous sand to investigate the mechanical properties related to the binders; the new CPB was called simulated cemented paste backfill (S-CPB). Secondly, mixtures and pure pastes were created to investigate reaction kinetics and microstructural properties of such binders by various techniques. This methodological approach allowed the optimization of the binder composition and mechanical properties independently of the mine tailing characteristics. Once satisfactory formulations were elaborated, they were applied to the CPB and were evaluated economically and environmentally in terms of CO_2-eq. Results showed that 75GGBFS/25FA_F activated by NaOH within a [0.5N; 1N] concentration interval can be used as a binder in CPB instead of the traditional GU/GGBFS blended binder. These findings and methodology are promising and could help to promote new eco-friendly binders in CPBs. However, the cost of NaOH and the CO_2-eq footprint are still significant, so further considerations and research are needed to apply AAB in CPB at an industrial scale.

Keywords:

Alkali-activated Binders, Simulated Cemented Paste Backfill, Slag, Fly ash, Tailings, $CO_{2\text{-eq}}$

3.1 Introduction

Cemented paste backfill (CPB) is an engineered mixture of mine tailings, simple (or blended) binder, and water. It contains between 70% and 85% solids by weight. Binder addition rates (B_w) of 2% to 10% by weight of dry tailings are often used to achieve typical strength requirements for CPBs. Portland cement general use type (GU) is the most common binder used for these purposes. In addition to GU, ground granulated blast furnace slag (GGBFS) and fly ash (FA) can be added to the CPB to partially replace GU and thereby decrease backfilling operation costs (Belem et Benzaazoua, 2004, 2008a; Tariq et Yanful, 2013). Fundamentally, CPB is used in underground

hard rock mines to safely provide ground support and to achieve high ore extraction ratios in mining operations (Belem et Benzaazoua, 2004, 2008a; Brackebusch, 1995; Chang *et al.*, 2014). CPB is used also to properly separate tailings from the environment, thus mitigating the risks associated with acid mine drainage, decreasing the surface disposal of tailings and the remediation costs, and improving environmental conditions at mine sites (Benzaazoua *et al.*, 2004c).

Due to the continued escalation of the price of Portland cement (Curry, 2020), its sensitivity to the chemical and mineralogical properties of the tailings, in particular their sulfur content (Benzaazoua *et al.*, 2002), and the resulting problems such as a drop in mechanical strength due to sulphate attack, several studies have been conducted to find low cost and effective binders (Benzaazoua et Belem, 2001; Cihangir *et al.*, 2012; Peyronnard et Benzaazoua, 2012). As a result, the GU/GGBFS blended binder has recently become most commonly used by the mine companies in Abitibi-Temiscamingue (mine region in Quebec, Canada) thanks to its well established mechanical and hydro-geotechnical performance (Belem *et al.*, 2000; Belem *et al.*, 2001; Godbout *et al.*, 2007; Sahi, 2016; Yilmaz, 2010).

The cost of a CPB depends mainly on the type of binder, the price of the binder, and the binder ratio in the CPB. In general, the binder represents about 55% to 75% of the paste backfill cost, while the CPB itself accounts for 10% to 20% of the operating costs for underground mining (Gauthier, 2004; Tariq et Yanful, 2013; Yilmaz et Yumlu, 2017). Concomitantly, the Portland cement industry is one of the largest industrial emitters of CO_2 gas and is the third largest source of CO_2 generation after fossil fuels and land-use change. It is, therefore, a target of criticism among environmentalists (Andrew, 2018). Therefore, it is vital to find other low cost, effective, and eco-friendly binders. GGBFS is commonly used at rate of 80% substitution for GU because it was found to be optimal (Belem *et al.*, 2010; Benzaazoua et Belem, 2001; Sahi, 2016; Sahi *et al.*, 2015). More effort is needed to find a substitute for the remaining 20% of GU in the mixture. Furthermore, GGBFS prices continue to rise due to the demand for concrete; $120 US/ton or more for some GGBFS as compared to $123.50 US/ton for GU (Callaghan, 2024; Curry, 2020). Therefore, it is essential to find alternatives for GU and decrease the GGBFS ratio in CPB.

Alkali-activated binders (AAB), or so called geopolymers, are one of the most innovative binders studied in civil engineering (Bligh et Glasby, 2013; Davidovits, 2015; Glasby *et al.*, 2015; Provis et Van Deventer, 2013; Provis et Van Deventer, 2009). AAB are studied around 1930 and in 1958

by Glukovsky (Brus *et al.*, 2016; Duxson *et al.*, 2007a; Ji et Pei, 2019), but the development of geopolymers and their study really started around the beginning of the 90's of the last century and arouse more and more interest. Indeed, AAB or so called geopolymers, are one of the most innovative binders studied in civil engineering". Geopolymers are a kind of AAB with tridimentionnal framework and amorphous to semi-crystalline characteristics (Davidovit's, 1991; Pacheco-Torgal *et al.*, 2008). Geopolymers have been extensively investigated in the literature (Ji et Pei, 2019); however, most of these geopolymers were intended for civil engineering purposes that required unconfined compressive strengths (UCSs) greater than at least 5 MPa (Kosmatka *et al.*, 2011). To achieve such strengths, high concentrations of alkali hydroxide are required (Azzahran Abdullah *et al.*, 2018; Hakem Aziz *et al.*, 2020; Hamidi *et al.*, 2016; Hashim *et al.*, 2015; Patankar *et al.*, 2014; Phoo-ngernkham *et al.*, 2015; Ravikumar *et al.*, 2010; Sasui *et al.*, 2020). In contrast, in the field of paste backfill the required strength can commonly be lower than 1 MPa and can reach 5 MPa for special applications (Belem et Benzaazoua, 2004, 2008a; Landriault et Lidkea, 1993). AAB are obtained by alkaline activation of aluminosilicate materials (Davidovit's, 1991). According to Ikeda (1998), three main ingredients are needed for AAB preparation: raw aluminosilicate materials including the active filler and the inactive filler, and geopolymer solute. Active filler could be composed of treated aluminosilicate minerals (*e.g.* calined kaolin or metakaolin) or industrial by-products (*e.g.* GGBFS). The inactive filler is mainly composed of kaolinite or aluminosilicate waste powders and may have some dissolution extent (Xu et Van Deventer, 2002a; Xu et Van Deventer, 2000). The geopolymer solute is an alkali hydroxide solution necessary for the dissolution of the raw materials, while the sodium or potassium silicate solution acts as a binder, alkali activator, and dispersant or plasticizer. However, it has been demonstrated that a sodium or potassium silicate solution is not always necessary to produce AAB, even the geopolymer (Fernández-Jiménez *et al.*, 2006). It also has been shown that the addition of kaolinite plays an important role in the geopolymerization of aluminosilicate minerals (Xu et Van Deventer, 2000), but in general it is not obligatory for the formation of geopolymers.

It should be noted that because mine tailings are aluminosilicate materials (Ouffa *et al.*, 2020a), it would be beneficial to activate them without adding supplementary cementitious materials (SCMs; e.g., GGBFS, FA, metakaolin). Indeed, work has been done in this direction (Ouffa *et al.*, 2020a) and has demonstrated that alkaline activation of the tailings alone makes it possible to obtain backfills with low mechanical properties in the long term. The study concluded that to produce

backfills with the required UCS, a quantity of SCMs must be added to enhance the UCSs. Alkali-activated binders containing GGBFS and FA are particulary promising (Bellum *et al.*, 2019; Nath et Sarker, 2014; Shuhua *et al.*, 2017; Xie *et al.*, 2019) for mortars and concrete applications. Therefore, in this paper the alkaline activation by NaOH of GGBFS and fly ash F combinations will be investigated in the paste backfill.

Mine backfill is a material in which the aggregates (mine tailings) are fine (Bussiere, 2007) and reactive, so their chemical inertness is not always guaranteed (Benzaazoua *et al.*, 2004a). For example, the hardening of paste backfill cannot be explained solely by the hydration of the binding agent, but by other factors related on the one hand to the physical, chemical, and mineralogical characteristics of the tailings, and on the other hand to the chemistry of the water, especially when the process water is used (Benzaazoua *et al.*, 2005; Benzaazoua *et al.*, 2004a). Moreover, the water/binder (w/c) ratio in CPBs is much higher than than that of concrete and mortar: in CPB, w/c can range from 2 to 22 while for concrete and mortar w/c is less than 0.5. Thus, by focusing the attention only on the intrinsic parameters of CPB, it can be concluded that the optimisation of the binder recipe in CPBs is difficult; it is related, above all, to the sulphate content from either the tailings or the mixing water, the density and particle size distribution of the tailings, the type of binding agent and its proportion, and, finally, the interactions between the various ingredients (Benzaazoua *et al.*, 2002; Benzaazoua *et al.*, 2000; Benzaazoua *et al.*, 2004b). Although loss of long-term strength is often observed in mine paste backfill due to sulphate attack (Benzaazoua *et al.*, 1999; Cihangir *et al.*, 2012), the choice of recipe must inevitably involve laboratory tests for each type of tailings.

This paper aims to develop AAB suitable for CPBs at the laboratory scale while overcoming the problems particularly associated with mine tailings. It presents a methodological approach to formulate such binders. First, mine tailings were substituted with fine sand to investigate the mechanical properties related to the binders; the new CPB was called simulated cemented paste backfill (S-CPB). Secondly, mixtures and pure pastes were made to investigate reaction kinetics and microstructural properties of such binders. Once these properties were established and satisfactory formulations were elaborated, they were applied to the CPB. Finally, a preliminary evaluation of economic and footprint aspects of the new binders were made in comparison with the reference binder. Several works have been carried out on the alkaline activation of FA/GGBFS

mixtures in the field of civil engineering. However, according to the best of the authors' knowledge, this work is the first of its kind, i.e., the alkaline activation of GGBFS/FA mixtures as a binder for cemented paste mine backfills.

3.2 Materials and Methods

3.2.1 Materials characterizations

The materials used in this study include silica fine sand (sikaisol), reagent grade sodium hydroxide (NaOH, purity: 99.2%), de-ionized water (DW), Portland cement (CSA/ASTM, GU), ground granulated blast furnace slag (GGBFS), and fly ash F type (FA_F). The silica fine sand as given by standard NF EN 13075-1 has the following characteristics: fine natural silica, not ground, SiO_2 content greater than 98%, density of 2650 kg/m^3 ± 20 kg/m^3. The average particle size distribution (PSD) is presented in Table 3.1 . Sodium hydroxide (NaOH) was provided by Fisher scientific, QC, Canada. The GU, GGBFS, and FA_F were supplied by Lafarge Canada Inc. The tailings used here are the same as the Goldex mine tailings in Ouffa *et al.* (2020a). These tailings contain essentially aluminosilicate minerals (feldspar) and quartz. The major oxides are silica (60.50%) and alumina (16.10%). They also contain small amounts of alkali metal oxides and iron oxide.

Table 3.1 Average particle size distribution of fine sand

Diameter (µm)	100	80	63	50
Percentage passing (%)	94 – 100	83 – 93	62 – 79	43 – 68

The density of the materials was measured using the Micromeritics AccuPyc 1330 pycnometer, and the specific surface area (SSA) was measured by a Micromeritics® GEMINI analyzer using the Brunauer, Emmett and Teller (BET) model. For the identification of the particle size distribution (PSD), the Malvern® Laser Diffractometer Mastersizer was used. The chemical characterization of the materials was conducted using X-ray fluorescence (XRF) by SGS Minerals Services, Lakefield. The chemical composition, densities, and SSA are presented in Table 3.2. It shows that GU consisted mainly of calcium and silica oxides, while FA_F consisted mainly of silica and alumina oxides. GGBFS consisted mainly of calcium, silicon, magnesium, and aluminum

oxides. Of the three materials, the GU was most dense, while GGBFS was most fine and GGBFS had the same granulometric distribution. FA_F had a slightly coarser particle size distribution than GU and GGBFS. For the tailings used, the percent passing with a diameter less than 20 μm was 33%. As this value is between 15% and 35%, the tailings used was classified "Coarse" using the Golder Paste Technology tailings classification system (Belem et Benzaazoua, 2008b; Landriault, 1995).

Table 3.2 Chemical and physical characterizations of GU, GGBFS, and FA_F

Analyse		Cement and SCMs		
		GU	GGBFS	FA_F
Major oxides	SiO_2	19.2	37.7	56.7
	Al_2O_3	4.9	9.64	23.6
	CaO	61.7	37.9	9.36
	K_2O	0.78	0.52	0.94
	Na_2O	0.31	0.38	2.51
	Fe_2O_3	3.81	0.47	3.82
	MgO	2.55	10.7	1.07
LOI (%)		2.26	-0.15	0.84
G_s		3.17	2.87	2.04
S.S.A. BET (m^2/kg)		1,380	3,450	2,020

Figure 3.1 presents the granulometric distribution curves for the four materials. It shows that GU

Figure 3.2 presents the X-ray diffractograms of the GU, GGBS, and FA_F obtained on a Bruker A.X.S. Advance D8 diffractometer with CuK1 radiation (k = 1.5405 A°), operating at 40 kV, 30 mA and having a diffraction rate of 5° to 70° (2θ). The diffractograms were interpreted by using Diffract Eva 4.0 and Topas software and the JCPDS-ICDD 2018 database. They show that GGBFS was highly amorphous. FA_F contained crystal compounds consists of quartz and mullite. GU contained several crystalline phases (*e.g.*, alite, belite, anhydrite, brownmillerite).

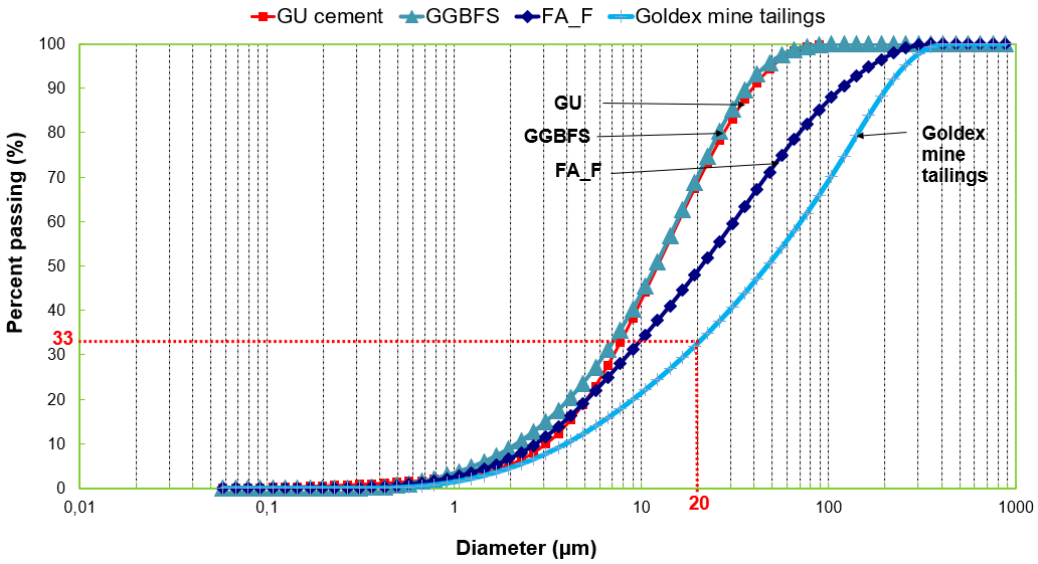


Figure 3.1 Granulometric distribution of GU, GGBFS, FA_F, and Goldex mine tailings

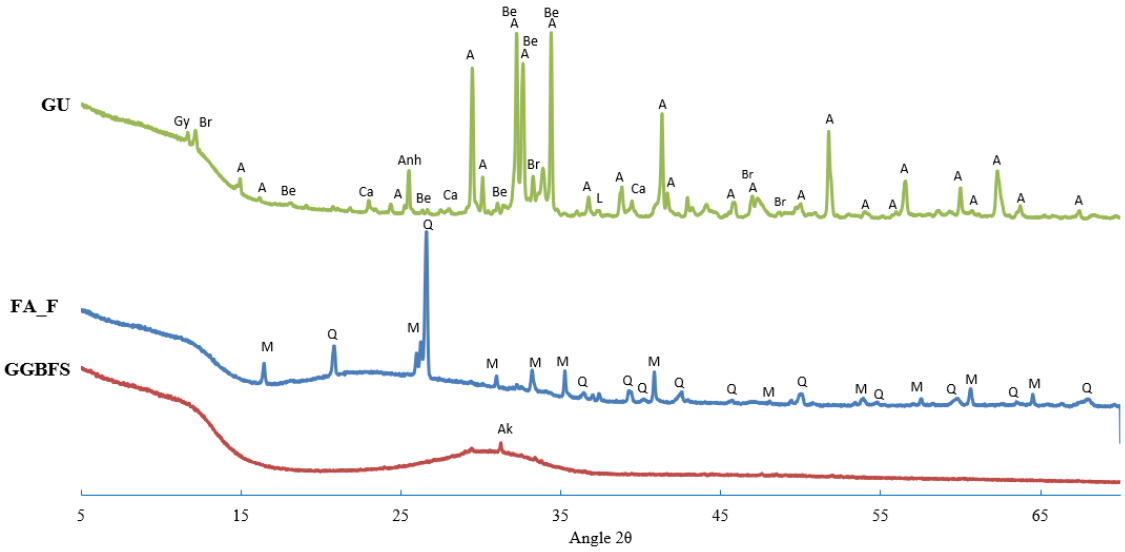


Figure 3.2 X-Ray diffractograms of GU, GGBFS, and FA_F.

A = Alite (C_3S), Belite (C_2S) B_r = Brownmillerite (Si; Mg), Gy = Gypsum, Anh = Anhydrite, L = Lime, Ca = Calcite, Ak = Akermanite.

3.2.2 Methodological approach

The target of the current study was to investigate the mechanical and microstructural properties related to alkali-activated binders (alternative binders) before applying them in mine CPB. To do so, the study consisted, first, of the preparation of so-called simulated cemented paste backfills (S-CPB) where the solid skeleton was a fine silica sand instead of mine tailings (as in the real CPB). Fine sand is considered to be chemically "inert" in contrast to the tailings, which are reactive materials (Benzaazoua *et al.*, 2004a). Consequently, the mechanical properties of S-CPB are not related to the tailings-binder chemical interactions. Different binder mixtures based on GGBFS and FA_F activated by NaOH were tested and compared to the reference recipe, i.e., 20GU/80GGBFS (Belem *et al.*, 2010). Second, a few formulations that offered satisfactory mechanical strength were selected and studied by microcalorimetry. Then, recipes for which the microcalorimetric data confirmed the interest of the formulation were selected for in-depth examination using X-ray diffraction (XRD), a transmission electron microscope (TEM) coupled with microanalysis by energy dispersive spectrometry (EDS) and magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR). TEM-EDS, XRD, and MAS-NMR examinations were conducted on pure pastes. The reason to use the pure pastes instead of S-CPB was to avoid the fine sand (silica) effect that could prevent the observation of the hydrate products. Despite the lower water/cement (w/c) ratio used in the paste (w/c $\approx$ 0.8 in this study instead of $\approx$ 6 –7 in CPB), these tests provided a complementary comparison of the different binder reactivity and hydration products. Finally, one recipe was selected to be applied to real paste backfills and was evaluated economically and environmentally in terms of CO_2-eq. Figure 3.3 summarises this methodological approach.

Based on the practice of using CPBs in Abitibi's mines, the 20GU/80GGBFS blended binder is the most effective with high mechanical, hydro-geotechnical, and microstructural properties. Therefore, it was selected as the "reference binder" (RB) as defined in Belem *et al.* (2010) for comparison with the alkali-activated binders (AAB). Throughout this study, CPBs involving alkaline activation by NaOH are referred to as alkali-activated cemented paste backfills (AACPB). Also, mixtures of FA_F, GGBFS, and NaOH solutions are referred to as alkali-activated binders (AAB). Similarly, CPBs involving RB are referred to as reference CPBs (RCPB).

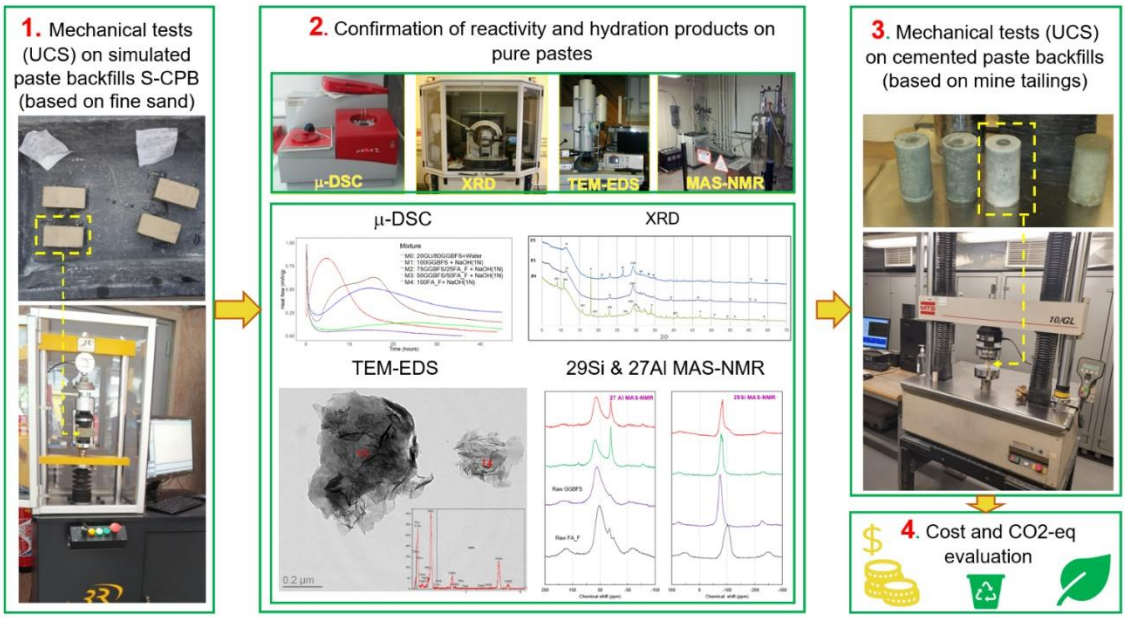


Figure 3.3 The summary diagram of the proposed methodological approach for studying alkali-activated binders to be used in CPB preparation.

3.2.3 S-CPB mixture preparation

To obtain a homogeneous S-CPB, specific quantities of fine sand and cement (GU) or SCMs (GGBFS, FA_F) were first dry mixed. Then, the sodium hydroxide solution (or water) was added, and the combination was mixed for 10 min using a Controlab Perrier automatic mixer for mortar and cement at a speed of 140 rpm until a homogeneous S-CPB was obtained. The resulting 700 g of S-CPB was then transferred into 4 x 4 x16 cm^3 molds and pounded with 25 blows using a metal rod intended for this purpose.

The moulds were then covered with plastic bags to retain moisture before being introduced into a climate chamber at 20°C and RH = 95%. After a specific curing time (7 or 28 days), the samples were demoulded and cut into two specimens using a diamond saw and, finally, both parts were subjected to UCS testing using a 3R REMY research and production press, model UTCM-0121/E. The press machine was operated at a strain rate of 1mm/min. All UCS values of S-CPB presented in this study represent an average of the two parts of each specimen. Table 3.3 presents some interesting (in terms of UCS) recipes of S-CPB. [NaOH] is the NaOH concentration at N unity

(normality = Mol/Litre). Bw is the binder ratio which is defined in percentage (%) as the weight of binder to weight of dry tailings.

Table 3.3 Summary of recipes of simulated paste backfills.

Recipe	Sand (g)	GU (g)	GGBFS (g)	FA_F (g)	B_w (%)	Liquid (g)	[NaOH] (N=mol/L)
R0	490	5.6	22.4	-	5,71	182	DW
-	490	-	22.4	-	4,57	182	1
-	490	-	22.4	-	4,57	182	0.5
-	490	-	22.4	-	4,57	182	0.1
R1	491.5	-	26.5	0	5,39	182	1
R2	491.5	-	19.69	6.56	5,34	182	1
R3	491.5	-	13.25	13.25	5,37	182	1
-	491.5	-	6.56	19.69	5,34	182	1
-	491.5	-	5.25	21	5,34	182	1
-	491.5	-	23.625	2.625	5,34	182	1
R4	491.5	-	0	26.5	5,39	182	1

3.2.4 AACPB and RCPB mixtures preparation

To prepare the CPB mixtures, 75GGBFS/25FA_F (or 20GU/80GGBFS) blended binder and tailings were mixed with a NaOH solution (or deionised water) using a Hobart mixer for 10 min to ensure homogeneity. The CPB was then poured into cylindrical molds with diameters of 30 mm and heights of 60 mm (aspect ratio = 2); each recipe was made in triplicate. The molds were then shaken by hand for 2 min to drive out air bubbles. Each mold was closed with a cap and cured at a temperature of 20 ± 2 °C and at 95% relative humidity.

The resulting UCS was measured in accordance with the ASTM C39 standard using a MTS 10/GL electromechanical press with an axial loading capacity of 50 kN and performed at a deformation rate of 1 mm/min. Table 3.4 presents the adopted experimental design for CPBs. Cc index represent the weight of binder to the weight of dry tailings and binder. The solid content (C_w) of all CPBs mixtures was fixed at 75%.

Table 3.4 Experiment design of CPBs mixtures

[NaOH] (N)	Bw (%) [Cc(%)]	Wet(*) tailings (g)	GGBFS (g)	FA_F (g)	GU (g)	3N NaOH added (g)	DW added (g)
0.5	1.96 [2]	543.75	6.91	2.30	-	28.79	49.28
0.5	4.31 [5]	528.90	15.16	5.05	-	28.88	51.88
0.5	6.57 [7]	513.62	22.96	7.65	-	29.04	54.83
0.75	1.96 [2]	542.81	6.90	2.30	-	42.92	37.19
0.75	4.31 [5]	527.99	15.13	5.04	-	43.07	39.72
0.75	6.57 [7]	512.76	22.93	7.64	-	43.31	42.58
1	1.96 [2]	541.80	6.89	2.30	-	56.93	25.27
1	4.31 [5]	527.02	15.10	5.03	-	57.13	27.74
1	6.57 [7]	511.84	22.88	7.63	-	57.45	30.50
Reference CPB	2 [1.96]	546.33	7.41	-	1.85	-	74.08
	4.5 [4.31]	533.72	16.28	-	4.07	-	76.14
	7 [6.54]	521.68	24.76	-	6.19	-	78.10

(*) Tailings water content = 18% = 100×weight of water in tailings/weight of dry tailings

3.2.5 Calorimetric measurements

A 240 mg solid sample and 200 µL of the NaOH solution at 1N concentration were introduced separately into the mixing «batch» cell, which was comprised of two separate sample chambers. The mixing batch was then closed and introduced into the furnace. After almost an hour, when the temperature was stable at 20°C and the heat flow was close to 0 mW (baseline; in practice, 0.3mW to 0.6 mW), the solid and liquid samples were brought into contact and mixed for 30 seconds using a push rod, the end of which ensures effective stirring of the mix. For the reference mixture M0, the solid mass was 300 mg and the liquid was deionized water (DW). Table 3.5 summarizes all mixtures studied by calorimetric measurement.

Table 3.5 Summary of different mixtures studied in calorimetry.

N°	Solid blended binder	Liquid
M0	20%GU+ 80%GGBFS	Deionised water
M1	100%GGBFS	NaOH ([NaOH]=1N)
M2	75%GGBFS + 25%FA_F	
M3	50%GGBFS + 50%FA_F	
M4	100%FA_F	

3.2.6 Microstructural properties

To examine the hydration products of the various studied binders under the XRD, TEM-EDS, and MAS-NMR, pure pastes were prepared. The protocol followed is described below. Binder powders and liquid (DW or NaOH) were chosen so that the ratio w/c = 0.83 was close to the ratio w/c used in calorimetry.

The binder and liquid were mixed for one minute using a paste mixer. To avoid segregation (supernatant liquid), the paste was shaken slowly for 5 hours before being introduced into the climate chamber. Table 3.6 summarizes the three pure pastes studied using XRD, TEM-EDS, and MAS-NMR.

Table 3.6 Summary of the three pure paste binders

N°	Solid blended binder	Liquid	Curing time (days)	Curing temperature T(°C)
P0	20%GU+ 80%GGBFS	DW	7	20
P1	100%GGBFS	NaOH, [NaOH]=1N	7	20
P2	75%GGBFS + 25%FA_F		7	20

After 7 days of conditioning in a climate chamber (T = 20°C and RH = 95%), the hydration of the pure pastes was stopped using isopropanol (propan-2-ol) and diethyl ether. The resulting powder was dried for two minutes in the open air, finely ground, and sieved to a diameter less than 100

μm. It was then placed in a climate chamber at 40°C for one hour. The final powder was analysed using XRD, TEM-EDS, and MAS-NMR.

For each sample P0, P1, and P2, twenty (20) points were examined by Philips CM200 transmission electron microscope equipped with an X-ray microanalysis system. Regarding nuclear magnetic resonance (NMR) measurements, only samples P2 and P1 were examined by solid-state ^{27}Al and ^{29}Si NMR spectroscopy. The experiments were carried out at room temperature on a Bruker Avance II 400 spectrometer equipped with a 4 mm magic angle spinning (MAS) probe and operating at a nominal ^{1}H frequency of 400.26 MHz. Resonnance frequency of ^{29}Si is 79.5 MHz, and of ^{27}Al is 104.3 MHz. The speed of rotation was 12 kHz. The ^{29}Si spectra were obtained using a 4.75 μs (90 degrees) pulse and a repeat time of 5 s; the number of scans was 4000, chemical shifts are expressed relative to external reference DSS (Sodium trimethylsilylpropanesulfonate). The ^{27}Al spectra were obtained using a 1 μs (30 degrees) pulse and a repetition time of 1s; the number of scans was 1200, chemical shifts are expressed relative to external reference $Al(NO_3)_3$. TopSpin 4.0.6 software was used to process data.

3.3 Results and discussions

3.3.1 Uniaxial compressive strength (UCS)

Figure 3.4 Effect of NaOH concentration on 7-day strength (UCS7d) of S-CPB based on 100%GGBFS with respect to S-CPB R0 based on reference binder (20GU/80GGBFS) 5 present some of the interesting (in terms of UCS), studied recipes of S-CPB with respect to the reference mixture (R0). It is clear in Figure 3.4 that there was a slight difference in strength after 7 days between the GGBFS specimen activated by a NaOH at a concentration of 0.5 N and the one activated by a concentration of 1 N. NaOH at a concentration of 0.1 N, however, did not activate GGBFS after 7 days. This result shows that the [NaOH] can be decreased from 1 N to 0.5 N with no significant drop in strength after 7 days. This result also suggests the existence of an optimal concentration in the range of 0.1 N to 1 N.

It can be seen also that the specimen activated by a NaOH concentration of 0.5 N showed a UCS7d twice that developed by the reference specimen. This means that the alkali activation of GGBFS can potentially replace Portland cement in cemented paste backfill.

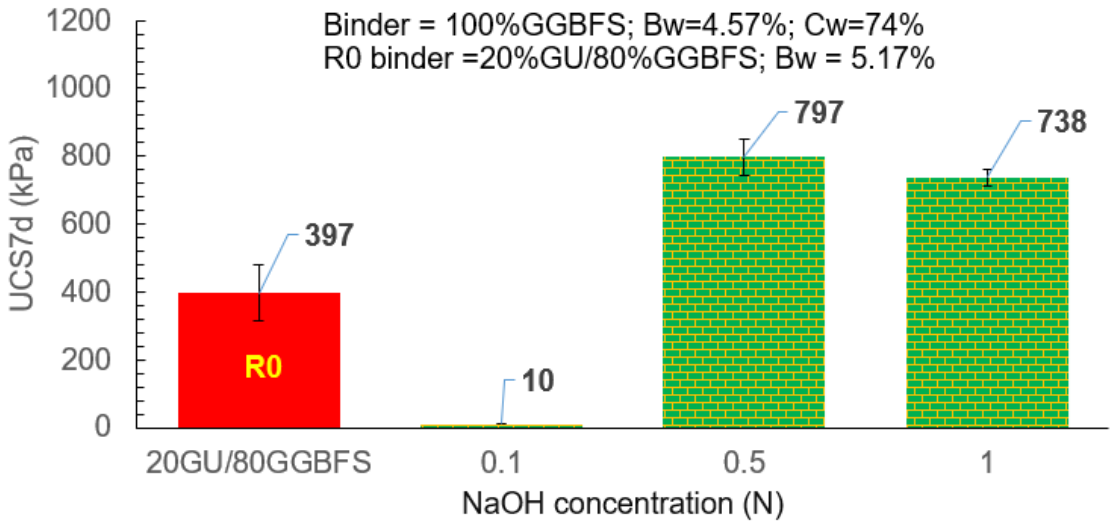


Figure 3.4 Effect of NaOH concentration on 7-day strength (UCS7d) of S-CPB based on 100%GGBFS with respect to S-CPB R0 based on reference binder (20GU/80GGBFS)

It can be seen from Figure 3.5 that all S-CPB specimens based on GGBFS/FA_F mixtures developed significant mechanical strength after 7 days. However, these strengths were below the value reached by the reference specimen R0 when the substitution rate of GGBFS by FA_F was higher than 50%. So only UCS28 of R1, R2 and R3 were presented. When this rate was less than 50%, the developed strengths were greater than the strength developed by R0. The strength developed by R2 (75GGBFS/25FA_F) was 106% greater than that developed by R0.

Figure 3.5 also shows that more than 70% of UCS28d's value of R1 and R2 was reached after 7 days of curing, while only 58% of UCS28d'value of R3 was reached after 7 days. Moreover, R1 and R2 exhibited similar UCSs after 28 days. These trends show that substitution of GGBFS by FA_F up to a certain limit allowed the FA_F to react more with NaOH, and GGBFS can be substituted without any significant loss in strength. However, GGBFS alone reacts rapidly and hydration products likely hinder the diffusion process during longer reaction times with the subsequent delay of later reactions (Puertas *et al.*, 2000). This result is in accordance with the findings of Haha *et al.* (2011) that show that the activation of GGBFS with NaOH leads to a rapid increase in strength for younger ages, but little further development of the compressive strength for older ages.

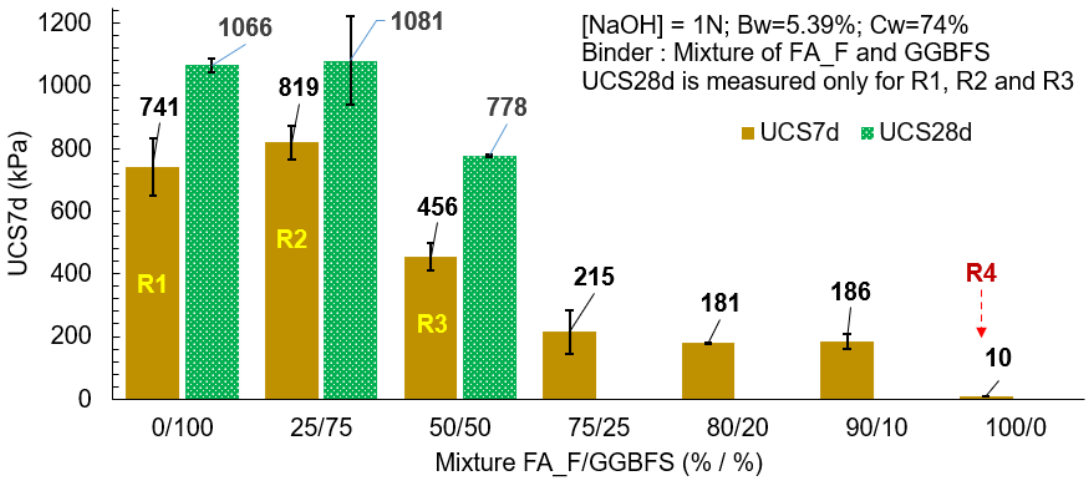


Figure 3.5 Effect of GGBFS substitution rate by FA_F on 7-day strength (UCS7d) of S-CPB with respect to S-CPB R0 based on reference binder (20GU/80GGBFS).

3.3.2 Calorimetric measurement

The Figure 3.6 shows the calorimetric curves of the selected binder mixtures: M0, M1, M2, M3, and M4. Figure 3.7 shows the corresponding cumulative heats of the different mixtures up to 44 hours.

The M0 mixture (20GU/80GGBFS + DW) presents a curve shape closer to the mixture 15PC/85Slag in Gruyaert *et al.* (2010). The difference can be explained by the difference of w/c, as in this study w/c=0.83 and in Gruyaert *et al.* (2010) w/c =0.5. The calorimetric curve contains three distinguishable peaks where the first (Peak1) correspond to the initial rapid reaction during the mixing and second (Peak2) hydration peak correspond to the hydration of Portland cement (C_3S, C_3A, …). The third (Peak3), however, could be attributed to the beginning of the reaction with GGBFS when sufficient amount of portlandite (CH) is liberated by Portland cement (Gruyaert *et al.*, 2010). This means that the activation of GGBFS by Portland cement was slower than its activation with NaOH. Indeed, as can be seen in Figure 3.6, activation of GGBFS by NaOH instead of GU accelerated the hydration, causing larger hydration peaks to appear earlier (case M1).

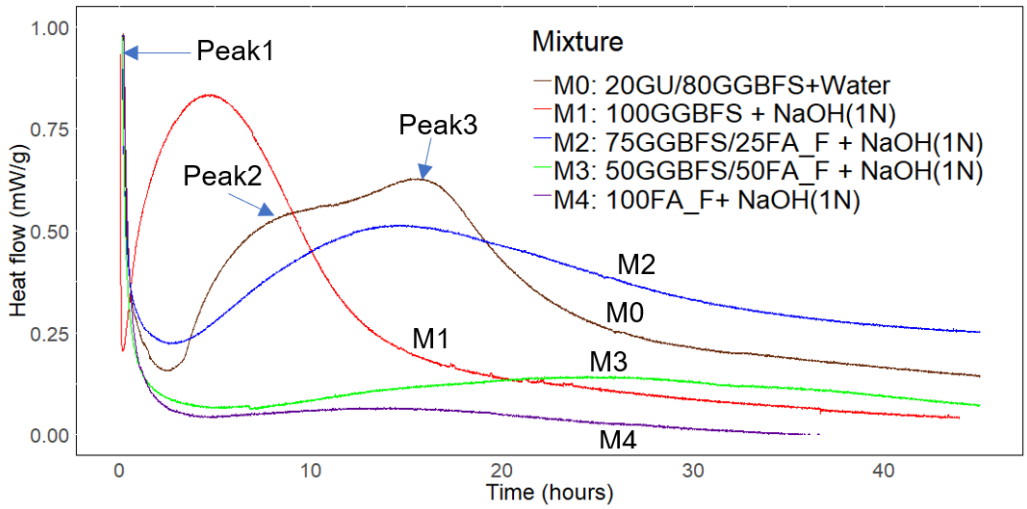


Figure 3.6 Calorimetric curves of studied alkali-activated binders with respect to reference binder

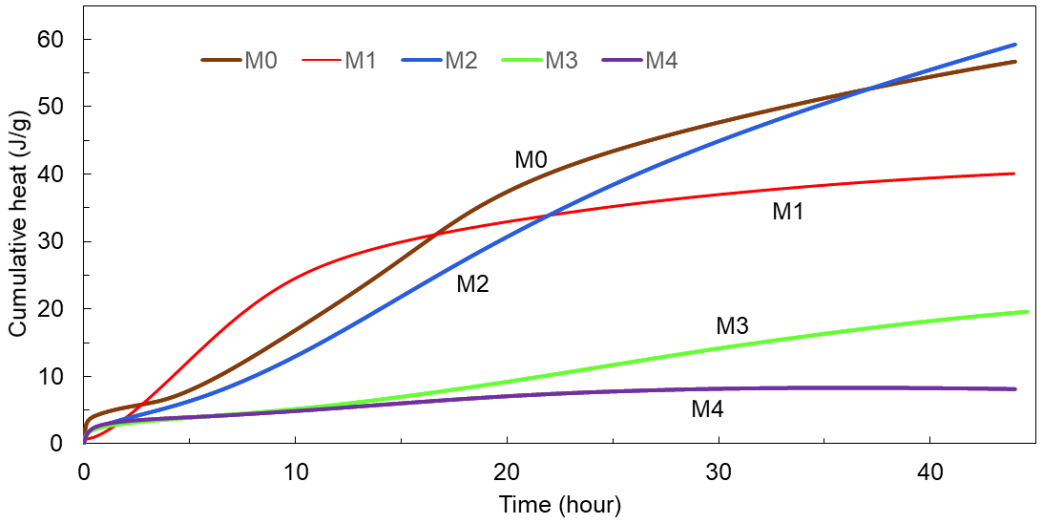


Figure 3.7 Calorimetric cumulative curves of studied alkali-activated binders with respect to reference binder

Moreover, the presence of FA_F significantly influenced the evolution of the heat production rate. The heat released by the blends containing a high proportion of FA_F was low and confirmed the lack of FA reactivity over a short term when activated by caustic soda at room temperature, even at a high NaOH concentration as reported by Puertas *et al.* (2000), Ogundiran et Kumar (2016), and Sun et Vollpracht (2018). However, substitution of GGBFS by FA_F at a low rate (25%)

retarded the appearance of the second exothermic peak and allowed more heat to be released, which can be clearly seen in Figure 3.7. FA, indeed, is effective in controlling the release of exothermic heat (Ogundiran et Kumar, 2016). This result is very important for CPBs because it prevents the pipes from clogging during transport. Additionally, the M2 calorimetric curve exhibited different hydration stages (dormant, acceleration, periods, etc.), which underlines the changes in the slag hydration kinetics.

In conclusion, based on the results of the mechanical tests on S-CPB and calorimetric results, the mixture 75GGBFS/25FA_F can be chosen for application with CPB provided that an optimal NaOH concentration is sought. Further investigations in the current paper (TEM XRD, NMR) on pastes will allow to compare its composition with the blends containing GU or without FA.

3.3.3 XRD analysis

The XRD results after 7d of hydration show the crystalline hydration products of the examined binders (Figure 3.8). The reference sample P0 (20GU/80GGBFS) contained more crystalline phases than the other samples, in particular portlandite and ettringite.

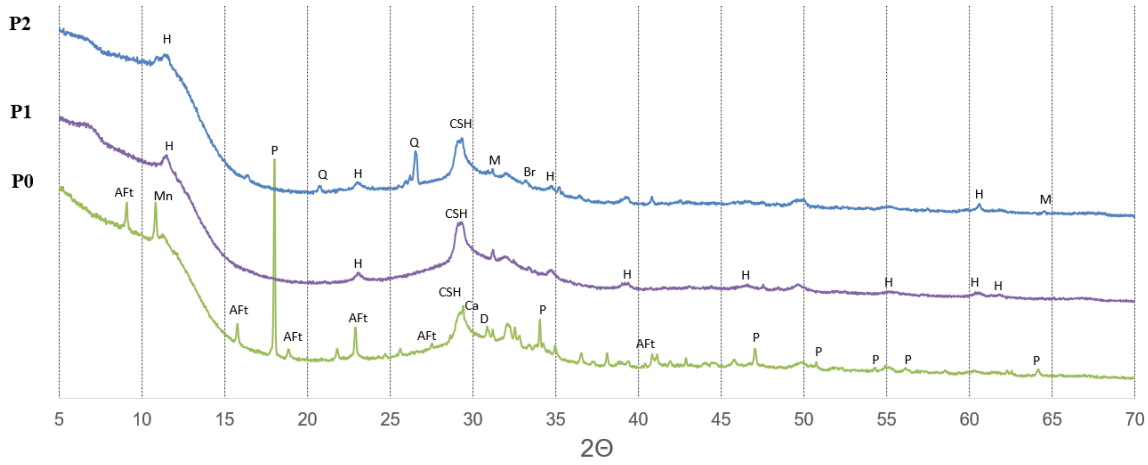


Figure 3.8 Diffractograms of three pastes studied after hydration.

M = mullite, Q = quartz, H = hydrotalcite, Ca = calcite, D = dolomite, P = portlandite, W = wollastonite, Mn = monosulfoluminate, Br = brownmillerite (Si; Mg), AFt = ettringite.

In AAB (GBBFS and 75GGBFS/25FA_F), hydrotalcite was detected in accordance with Puertas et Fernández-Jiménez (2003) and Fernández-Jiménez *et al.* (2003). In all the blends, the large peak

around 28° was attributed to C-S-H formation. This poorly crystalline calcium silicate hydrate (C–S–H) has been previously detected by XRD in alkali-activated GGBFS by Haha *et al.* (2011) and Puertas et Fernández-Jiménez (2003)

It should be noted that XRD results showed the presence of certain minerals such as quartz and mullite in AA 75GGBFS/25FA_F. These are primary minerals, as can be seen in the XRD diffractogram of the raw materials (Figure 3.2). However, the presence of these minerals with high hardness D = 7 on the Mohs scale (Nickel, 1991) may be, in part, the reason for the increase in strength of R2 compared to R1. Indeed, according to Xu et Van Deventer (2002b), the presence of minerals of high hardness in the geopolymer matrix is a very important factor in the development of high mechanical strength.

In GGBFS/FA_F systems activated in highly alkaline solutions, Puertas *et al.* (2000) demonstrated that FA_F partially reacts and participates in hydrated products. The authors also confirmed that curing time has a greater effect on FA_F dissolution than curing temperature, and that GGBFS reacts more in a low FA_F alkali-activated GGBFS/FA_F system than in a alkali-activated pure GGBFS system. Moreover, in these different binders the Ca/Si ratio in C-S-H might change and aluminum can replace silicon in the C-S-H gel (Richardson et Groves, 1993b), which could be the reason behind changes in mechanical strength (Lothenbach *et al.*, 2011b). TEM-EDS analysis can be used to evaluate the change of C-S-H composition and morphology.

3.3.4 TEM-EDS observations

During TEM-EDS analysis, four typical hydrated products were identified (Figure 3.9): ettringite (only occurring in RB), hydrotalcite-like phases and siliceous gel (only occurring in alkali activated GGBFS and 75GGBFS/25FA_F), and C-S-H gel (occurring in RB binder and AABs, but in the later C-S-H gel contains a small percentage of Na (C-N-S-H gel)). Figure 3.9 presents the main atomic ratios and some atomic percentages of important element as derived from TEM-EDS analysis.

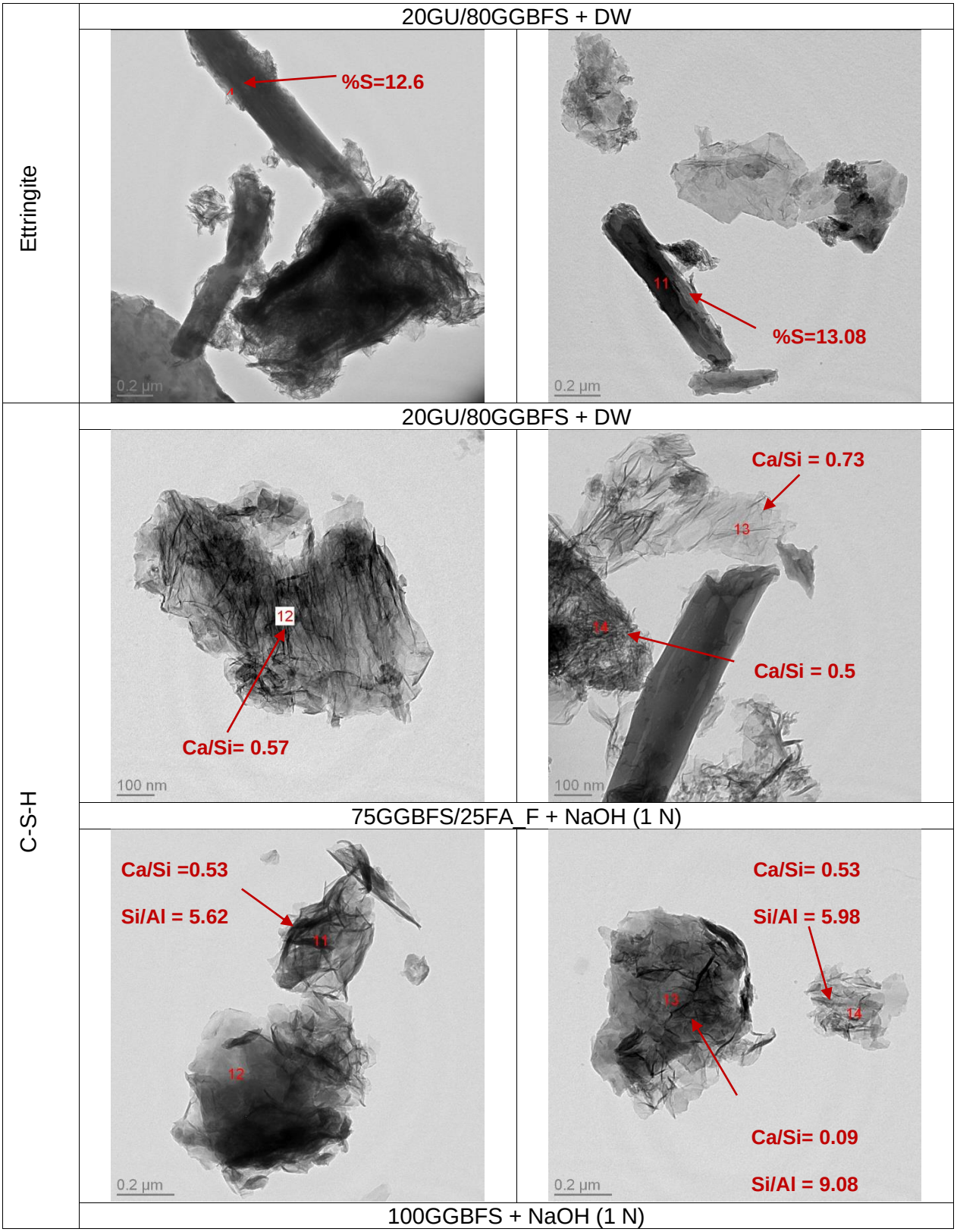
In the 20GU/80GGBFS blend, crystals containing a high percentage of sulfur (at 13%), aluminum, and calcium were observed, such as the needle shown in Figure 3.9 (points 4 and 11). This crystal morphology and composition correspond to ettringite in agreement with the XRD results. Detection of ettringite in the GU/GGBFS blended binders also has been reported in the literature (Song et

Saraswathy, 2006). In all three binders, C-S-H were observed in particles containing calcium, silicon, and a significant proportion of aluminum (between 2-5%). In these C-S-H, the Ca/Si atomic ratio was highly variable (up to 0.7), but it can be noted that the C-S-H in AAB tended to contain less calcium and around 0.8% sodium, referred to as C-N-S-H in Haha *et al.* (2011). This values are very low with respect to those found by Fernández-Jiménez *et al.* (2003) in highly alkaline medium (i.e. 0.9 –1.0). The C-S-H formed in GU/GGBFS had a Ca/Si ratio from 0.35 to 0.89 with a mean value of 0.64, which closely corresponds to the values of conventional C-S-H as reported by Nonat (2004). There was no significant difference among the C-N-S-H gel formed in alkali-activated GGBFS or in 75GGBFS/25FA_F but these gels were characterised by a great value of Si/Al (≥ 5) with respect to the optimum value found for Si/Al in geopolymer field (Si/Al = 1.90) (Duxson *et al.*, 2005). This can be attributed, first, to this ratio in the raw materials: Si/Al =13.27 for GGBFS and Si/Al =10.97 for 25%FA_F/%75GGBFS. But perhaps to the non representativeness of the reported values for hydrated products since there are not enough points analyzed to have good statistics. Finally, these Si/Al values can correspond to the values of mechanical strengths sought in this field of mining backfills, i.e. approximately 1MPa at 28 days. Therefore, analysis of the samples by MAS-NMR was also conducted.

Particles with a high magnesium content associated with aluminum as well as silicon and calcium were also present (Figure 3.9). It can be presumed that these particles correspond to hydrotalcite-like phases associated with C-S-H. In the literature, hydrotalcite has been detected in alkali-activated GGBFS (Haha *et al.*, 2011).

Finally, in alkali-activated GGBFS and 75GGBFS/25FA_F, few highly siliceous particles were observed. These particles contained less than 5% of calcium or aluminium.

It should be noted that only around 20 points were analyzed for each type of paste. Nevertheless, the results agreed with XRD data; only the sample with GU contained ettringite, and a hydrotalcite-like phase was observed in all AAB. TEM-EDS analysis additionally showed that C-S-H contained more silicon and sodium in the alkali-activated binder. Similar tests and results in concrete field have been carried out previously in published literature but comparison between this published literature and this study are not exactly rigorous because it concerns systems with different w/c ratios and NaOH concentrations (Fernández-Jiménez et Palomo, 2003; Fernández-Jiménez *et al.*, 2003; Palomo *et al.*, 2004; Puertas et Fernández-Jiménez, 2003; Puertas *et al.*, 2000).


Ettringite
20GU/80GGBFS + DW
%S=12.6
0.2 µm
11
%S=13.08
0.2 µm
C-S-H
20GU/80GGBFS + DW
12
Ca/Si= 0.57
100 nm
Ca/Si = 0.73
13
14
Ca/Si = 0.5
100 nm
75GGBFS/25FA_F + NaOH (1 N)
Ca/Si =0.53
Si/Al = 5.62
11
12
0.2 µm
Ca/Si= 0.53
Si/Al = 5.98
13
14
Ca/Si= 0.09
Si/Al = 9.08
0.2 µm
100GGBFS + NaOH (1 N)

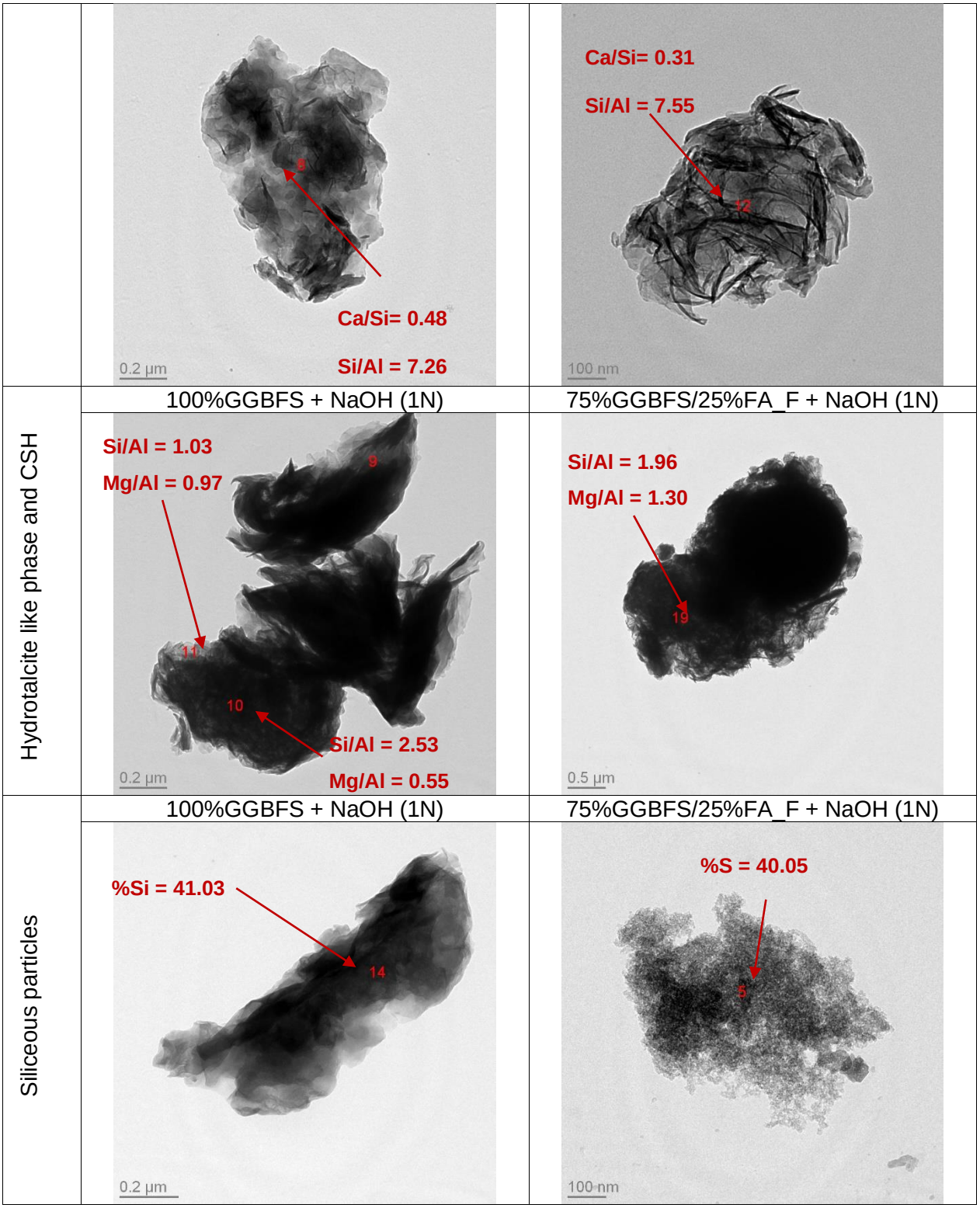


Figure 3.9 Typical electronic images of the two selected alkali-activated binders and reference binder

3.3.5 27Al and 29Si MAS-NMR spectra

Because AAB are poorly crystalline materials, it is difficult to characterize them using conventional techniques such as XRD (Davidovits, 2015). However, it has been proven that magic angle solid state nuclear magnetic resonance (MAS-NMR) is powerful tool to study the structure of aluminosilicate materials (De Jong *et al.*, 1982; Engelhardt *et al.*, 1982; Klinowski, 1984; Lippmaa *et al.*, 1980a; Müller *et al.*, 1981a). MAS-NMR is a local analysis technique that provides information on the environment of atomic nuclei thanks to their resonance frequency.

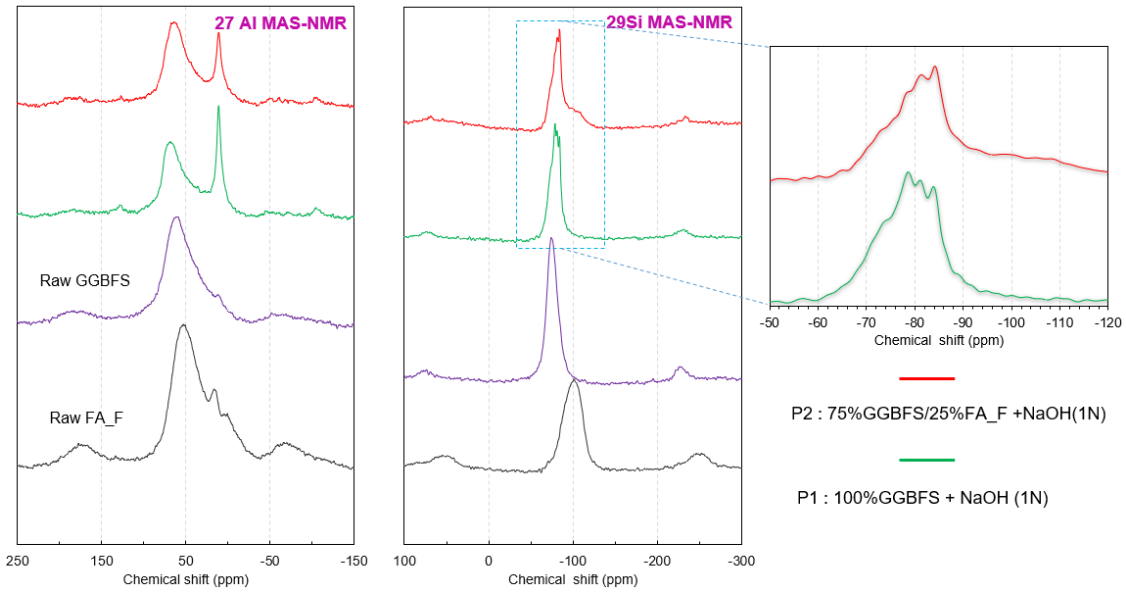


Figure 3.10 29Si MAS-NMR and 27Al MAS-NMR spectrum of raw FA_F, GGBFS, alkali-activated GGBFS and alkali-activated 75GGBFS/25FA_F.

Figure 3.10 shows ^{29}Si MAS-NMR spectra and ^{27}Al MAS-NMR spectra or Raw FA_F, raw GGBFS, activated GGBFS by 1N NaOH (P1), and 75GGBFS/25FA_F activated by 1 N NaOH (P2). Table 3.7 presents different structures of Si and Al environments assigned to the chemical shifts.

The ^{29}Si MAS-NMR of raw FA_F displays one broader peak centered at -101.25 assigned to Q_4 groups and can be attributed to quartz, mullite, and amorphous phases present in the sample (Gao *et al.*, 2017; Gomes et François, 2000; Lippmaa *et al.*, 1980b; Merwin *et al.*, 1991a). The broadening of the peak confirms the presence of amorphous materials in the sample in accordance

with XRD analyses. The ^{27}Al MAS-NMR displays three peaks: one broader with high intensity at 52.88ppm, another small one at 16.01ppm, and a shoulder at 0.89 ppm. These peaks can be attributed to Al (IV) and Al (VI) sites, respectively. The presence of Al (VI) and Al (IV) sites can be attributed to mullite and amorphous phases (Gao *et al.*, 2017; Merwin *et al.*, 1991b; Müller *et al.*, 1981b; Puertas *et al.*, 2000), which is in good agreement with the XRD analyses.

Table 3.7 Chemical shifts assignments of studied product by MAS-NMR.

Sample	δ(27Al)	Structure	Reference	δ(29Si)	Structure	Reference
Alkali-activated 75GBFS/25FA_F	63.71	Al (IV)	(Merwin *et al.*, 1991a)	-81.48	Q_2(1Al)	(Wang et Scrivener, 2003)
	10.87	Al(VI)	(De Jong *et al.*, 1982; Ke *et al.*, 2016)	-84.25	Q_2	(Schilling *et al.*, 1994)
Alkali-activated 100GGBFS	68.22	Al (IV)	(Merwin *et al.*, 1991a)	-78.77	Q_1	(Wang et Scrivener, 2003)
	11.06	Al(VI)	(De Jong *et al.*, 1982; Ke *et al.*, 2016)	-81.19	Q_2(1Al)	(Wang et Scrivener, 2003)
				-83.98	Q_2	(Schilling *et al.*, 1994)
Raw GGBFS	60.56	Al (IV)	(Merwin *et al.*, 1991a)	-74.52	Q_0	(Wang et Scrivener, 2003)
	11.90	Al(VI)	(De Jong *et al.*, 1982)		Or Q1	(Schilling *et al.*, 1994)
Raw FA_F	52.88	Al(IV)	(De Jong *et al.*, 1982)	-101.25	Q_4	(Gao *et al.*, 2017)
	16.01	Al (VI)	(Singh *et al.*, 2005)		Q_4(1Al)	(Engelhardt *et al.*, 1982)
	0.89	Al (VI)	(Merwin *et al.*, 1991a)			

The ^{29}Si MAS-NMR of raw GGBFS displays a broad peak centered at around -74.52 ppm, which can be assigned to Q_0 species in amorphous GGBFS (Davidovits, 2015; Klinowski, 1984). There are, however, some controversies about the assignment of this peak in GGBFS; it is assigned to dimeric Q1units by Schilling *et al.* (1994) and Puertas et Fernández-Jiménez (2003), and to Q2(1Al) and Q2(2Al) by Shimoda *et al.* (2008). The ^{27}Al MAS-NMR displays a broad and decentralized peak with an intense peak at 60.56 ppm and a small one at 11.90ppm. The former can be attributed to four coordinated aluminium and the latter to six coordinated aluminium (Davidovits, 2015; Müller *et al.*, 1981b).

On either side of the main peaks in both ^{29}Si MAS-NMR spectra of raw GGBFS and raw FA_F, minor peaks can be observed. These peaks can be attributed to some different crystalline silica (Fernández-Jiménez et Palomo, 2003).

The ^{29}Si MAS-NMR of alkali-activated GGBFS displays a broad peak with three resonance lines at -78.77, -81.19, and -83.98ppm, and a shoulder at around -74 ppm. The peak lines can be assigned respectively to Q1, Q2(1Al), and Q2 (Schilling *et al.*, 1994; Wang et Scrivener, 2003). The presence of a shoulder around -74 ppm indicates that some amount of raw GGBFS is still unreacted.

The ^{27}Al MAS-NMR displays a broad peak centered at 68.22 ppm and a narrower one at 11.06 ppm. These peaks can be attributed to four coordinated aluminium and six coordinated aluminium, respectively (Davidovits, 2015; Müller *et al.*, 1981b). The six coordinated aluminium is attributed to Al in hydrotalcite-like phase (Ke *et al.*, 2016) which is in accordance with XRD analysis.

The ^{29}Si MAS-NMR of alkali-activated 75GGBFS/25FA_F displays a broad peak with two resonance lines at -81.48 and -84.25ppm and a broad hump with low intensity at around -101ppm. The peak lines can be assigned respectively to Q2(1Al) and Q2 (Schilling *et al.*, 1994; Wang et Scrivener, 2003). The presence of a broad hump around -74 ppm indicates that some amount of FA_F is still unreacted, especially the crystallised part of FA_F (quartz and mullite). The ^{27}Al MAS-NMR displays a broad peak centered at 63.71ppm and a narrower one at 10.87ppm. They can be attributed respectively to four coordinated aluminium and six coordinated aluminium (De Jong *et al.*, 1982; Merwin *et al.*, 1991a). The six coordinated aluminium is attributed to Al in hydrotalcite-like phase (Ke *et al.*, 2016) which is in accordance with XRD analysis.

The most important differences observed between alkali activated GGBFS and alkali-activated 75GGBFS/25FA_F can be summarized as follows:

In ^{29}Si MAS-NMR, the shoulder around -74 ppm observed in GGBFS is not present in 75GGBFS/25FA_F, which means that GGBFS reacted (in P2) more than in alkali-activated GGBFS (P1) in accordance with statistical analysis performed by Puertas *et al.* (2000). Also, in AA 75GGBFS/25FA_F, Q1 sites disappeared, Q2 and Q2(1Al) sites became more intense, and there was some unreacted FA_F as expected because of the crystallised part (quartz and mullite). Moreover, a rise in Q2 silicon values indicates long linear chains. According to Wang et Scrivener (2003), the highest intensity of Q2 and Q2(1Al) suggests that all the aluminum in the C–S–H was incorporated in the silicate chains in bridging sites. Additionally, the chains are at least pentamers and octametric and longer length chains will form at older ages. Finally, the incorporation of aluminum in the bridging sites initially seems to be preferred, with silicon being incorporated later.

In ^{27}Al MAS-NMR 75GGBFS/25FA_F, the spectra are generally the same in appearance but there are some differences in intensities between Al_O (Octahedral Al) sites and Al_T (tetrahedral Al) sites. In the case of AA GGBFS, Al_O is more intense than Al_T, and vice versa in the case of AA 75GGBFS/25AF_F. This suggests that the hydrated product in AA 75GGBS/25FA_F tends to be more dense than in AA GGBFS (Puertas *et al.*, 2000).

3.4 Application to the CPBs

The results of the experimental design presented in Table 3.4 are plotted in Figure 3.11, showing the following general trends:

At a fixed [NaOH] value, both UCS7d and UCS28d increased with B_w;

At a fixed B_w value, both UCS7d and UCS28d were not significatively affected by [NaOH] except when B_w = 6.575% (Cc = 7%). In this case, UCS28d decreased with NaOH.

In order to verify these trends, multiple regression analysis with R software (R Core Team, 2018) was applied to the data in Table 3.4 and results are reported in Figure 3.12. The analysis of variance was applied within a confidence limit of 95%. Effectively, B_w was the most influential parameter on both UCS7d and UCS28d. Both multiple linear regression models were significantly representative: R^2 = 0.99 and p-value = $7.77.10^{-6}$ for UCS7d, and R^2 = 0.93 and p-value = 0.002 for UCS28d; and B_w greatly influenced the UCS (p-value = 0.002<<0.05 for UCS7d and p-value= 0.009<<0.05 for UCS28d). While [NaOH] did not significantly influence UCS7d (p-value = 0.9>0.1), this influence became slightly important for UCS28d (p-value = 0.17). The same thing

can be said about the interaction between [NaOH] and B_w ([NaOH]×Bw); this interaction did not significantly affect UCS but was less important in the case of UCS7 (p-value = 0.23>0.1) than in the case of UCS28d (p-value = 0.11≈ 0.1) (Chesneau, 2017). As can be seen in surface responses in Figure 3.12, the maximum UCS7d was reached at [NaOH] =1N (1 Mol/L) and B_w = 6.57 %, while the maximum UCS28d was reached at [NaOH] =0.5N (0.5 mol/L) and B_w = 6.57%. It has been established for CPBs that the more binder is added, the better the mechanical strength will be for reference CPB (Benzaazoua *et al.*, 2005). The same trend remains true for RCPB in this study (Figure 3.13), but also for AACPB. The effect of NaOH, on the other hand, is still not fully understood. In this case, it can be seen that [NaOH] did not follow the same trend as B_w.

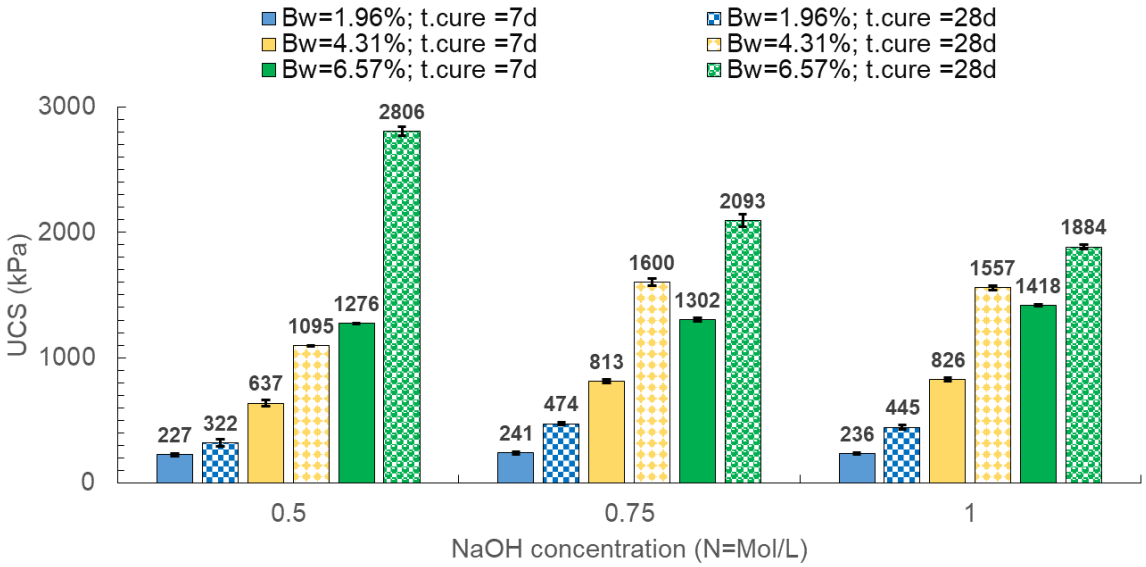
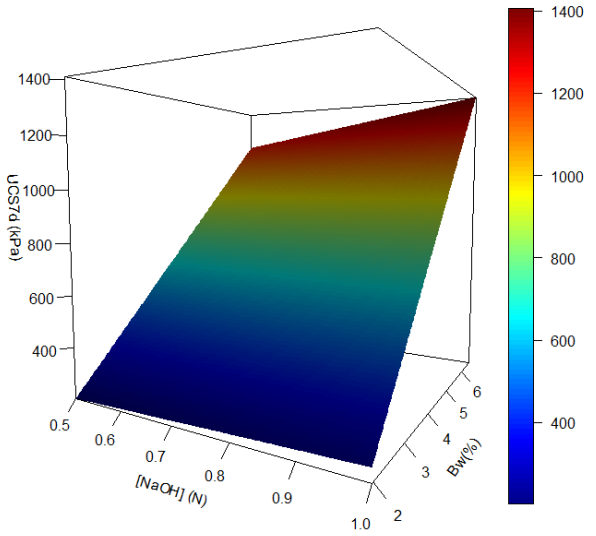
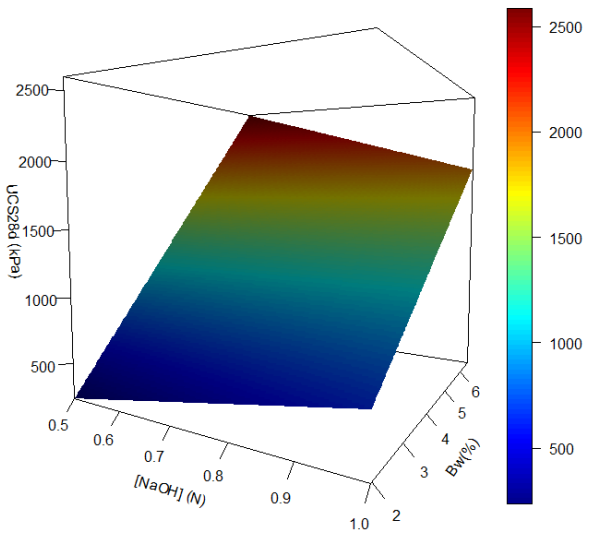


Figure 3.11 Effect of [NaOH] and B_w on UCS7d and UCS28d of AACPBs

For example, the maximum was reached at [NaOH] =0.5N for UCS28d, while for UCS7d the maximum was reached at [NaOH]=1N. The influence of [NaOH] was completely absent at 7 days and was barely detectable at 28 days and with the highest B_w ratios. The truth is that, as revealed by statistical analysis, the interaction [NaOH]*B_w was more important than [NaOH] itself. For AAM and geopolymers intended for civil engineering structures, it is generally accepted that increasing the concentration of NaOH implies an increase in mechanical strength over a certain range. this range depends on the other conditions, namely the curing temperature, the solid / liquid

ratio and the presence or absence of soluble silicates ...*etc* However, this range can be located between 8N and 14N (Azzahran Abdullah *et al.*, 2018; Hakem Aziz *et al.*, 2020; Hamidi *et al.*, 2016; Hashim *et al.*, 2015; Patankar *et al.*, 2014; Rattanasak et Chindaprasirt, 2009; Ravikumar *et al.*, 2010). In the caste of mining paste backfill, however, the effect of NaOH still unclear and required further attention. Therefore, it is believed that in the long term, the most critical key regarding UCS is the concentration of NaOH.





UCS7d = – 225.99 – 23 *[NaOH] +194.18 *Bw + 58.33 *[NaOH]×Bw

```
Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  -225.99     157.89  -1.431  0.21176
NaOH          -23.00     203.13  -0.113  0.91424
Bw            194.18      33.77   5.750  0.00223 **
NaOH:Bw        58.33      43.45   1.343  0.23710
---
Signif. codes:  0 ‘***’ 0.001 ‘**’ 0.01 ‘*’ 0.05 ‘.’ 0.1 ‘ ’ 1

Residual standard error: 50.07 on 5 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9932,    Adjusted R-squared:  0.9891
F-statistic: 243.1 on 3 and 5 DF,  p-value: 7.775e-06
```

UCS28d = –1622.8 + 1647.9*[NaOH]+737.2 *Bw – 448.8 *[NaOH]×Bw

```
Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  -1622.8      844.6  -1.921  0.11274
NaOH          1694.7     1086.7   1.560  0.17962
Bw             737.2      180.7   4.081  0.00953 **
NaOH:Bw       -448.4      232.4  -1.929  0.11156
---
Signif. codes:  0 ‘***’ 0.001 ‘**’ 0.01 ‘*’ 0.05 ‘.’ 0.1 ‘ ’ 1

Residual standard error: 267.9 on 5 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9378,    Adjusted R-squared:  0.9005
F-statistic: 25.13 on 3 and 5 DF,  p-value: 0.001921
```

Figure 3.12 UCS7d and UCS28 response surfaces of real paste backfill as function of NaOH concentration [NaOH] and Bw

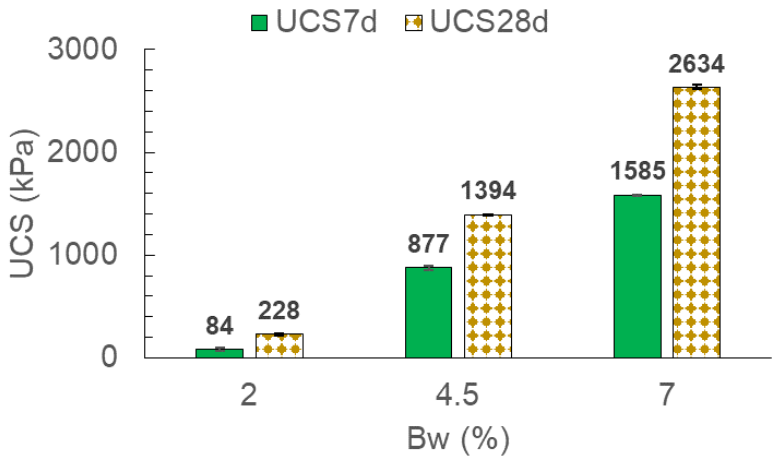


Figure 3.13 Effect of B_w on UCS7d and UCS28d of RCPBs

3.5 Cost estimate and $CO_{2\text{-eq}}$ aspects

Alkali-activated binders (AABs) based on GGBFS and FA are considered as a potential alternative to ordinary Portland cement (GU) and an opportunity to convert wastes into a valuable economic products (Provis et Van Deventer, 2013). It is agreed, indeed, that AABs allow lower costs and carbon footprint of concrete in comparison with GU (Duxson *et al.*, 2007b; Habert *et al.*, 2011; McLellan *et al.*, 2011; Turner et Collins, 2013). Principally, AABs avoid the release of CO_2 associated with the calcination of limestone in the cement kiln. However, there is much debate about their environmental impact. The scientific literature on AABs in concrete shows that the environmental impact varies depending on source location, the energy source, the mode of transport, and some considerations related to allocation attributed to FA, GGBFS, and sodium hydroxide as summarised by the Eq (3.1) as follows (McLellan *et al.*, 2011) :

$$CO_{2_{eq,total}} = \sum_i m_i \times (d_i e_i + p_i) \quad (3.1)$$

Where :

m_i : masse of component i in the cement (tonne or kg);

d_i : transport distance (km), according to the mode of transport considered, and e_i the factor CO_{2eq} associated with this mode of transportation (kg CO_{2eq}/ kg / km);

pi : Factor CO_{2eq} associated with the component i in the cement (kg CO_{2eq} / kg of material).

For example, GGBFS and FA have a lower environmental impact than cement if they are considered as waste from the iron and coal industries, or if their impacts are reduced to the energy and consumption required for their treatment (Dal Pozzo *et al.*, 2019). On the other hand, the environmental impact can be different if impact categories other than global warming are considered (Dal Pozzo *et al.*, 2019; Pacheco-Torgal *et al.*, 2014; Passuello *et al.*, 2017; Petrillo *et al.*, 2016; Provis et Van Deventer, 2009). Moreover, sodium hydroxide is produced concurrently with chlorine and hydrogen through the chlor-alkali process (Althaus *et al.*, 2007); the choice of allocation method for NaOH, Cl_2, and H_2 can significantly decrease the CO2-eq of AAB (Duxson *et al.*, 2007b). Therefore, the choice of an appropriate impact allocation approach in the AAB is a future research challenge (Chen *et al.*, 2010b; Hossain *et al.*, 2018).

For cost calculation, Eq (3.2) is adopted.

$$\text{Cost} = \sum_{i} m_i \times c_i \tag{3.2}$$

Where :

m_i : masse of component i in the cement (tonne or kg);

c_i : is the price of component i in the cement ($CAN/tonne or $CAN/kg).

This study does not present an exhaustive life cycle assessment (LCA) for the alkali-activated binders in CPB as described in Standardization (2006). Instead, a brief comparison is presented in terms of cost and CO2-eq between RB and AAB, elaborated without any consideration of transport (d_i=0 in equation) or another component. The aim is to provide a general idea to better direct further research. To do so, a CPB block with a volume of $1m^3$ was considered. Such a block will have an UCS of 1MPa (1000kPa) at 28 days (UCS28d).

For alkali-activated cemented paste backfill (AACPB) developed in this article, UCS2d is given by the following Eq (3.3) from Figure 3.12:

$$\text{UCS28d(kPa)} = -1622.8 + 1647.9[\text{NaOH}](\text{N}) + 737.2B_w(\%) - 448.8\,[\text{NaOH}]B_w \tag{3.3}$$

Then, for [NaOH] = 0.5N (Mol/L), B_w is estimated at 3.51%. For reference cemented paste backfill (RCPB), the following Eq (3.4) applies (linear regression performed on data reported in Figure 3.13):

$$\mathrm{UC28d\ (kPa)} = 481.2\mathrm{B_w}(\%) - 746.73 \quad (3.4)$$

B_w is estimated to equal 3.63% for an UCS28d of 1000kPa. Note that solid percentage of the two CPBs is fixed at 75%. Table 3.8 summarizes all required quantities of the different ingredients for a CPB block of $1m^3$ with UCS28d=1MPa. Table 3.9 also reports the cost and global warming potential (GWP; CO2-eq) of AAB and RB induced by a $1m^3$ block of CPB (the price and CO2-eq of NaOH are considered constants). If the price and CO2-eq of NaOH are considered variables, Figure 3.14 shows that when the price of NaOH is equal to about 143 $/tonne, the cost of the AAB will be equal to the cost of RB required to make $1m^3$ of CPB with an UCS28d=1MPa. In addition, when the CO2-eq of NaOH is considered equal to 0.88kgCO2-eq/kg (allocation considerations), the CO2-eq of the AAB will be equal to the CO2-eq of RB required to make $1m^3$ of CPB with an UCS28d=1MPa.

Table 3.8 Required quantities of the different ingredients for a CPB block of 1 m^3 with UCS28d = 1 MPa

CPB type	Alkali-activated CPB		Reference CPB	
Ingredient	Volume (Litre)	Masse (kg)	Volume (Litre)	Masse (kg)
Solid NaOH	4.50	9.58		
OPC/GU			3.16	10.01
FA_F	5.88	11.99		
GGBFS	12.53	35.97	13.95	40.03
Water	474.69	474.69	476.14	476.14
Dry tailings	502.40	1366.52	506.76	1378.38
Total	1000	1898.75	1000	1904.55

Table 3.9 Cost and footprint (CO2-eq) of materials to prepare CPB block of $1m^3$ with UCS28d=1MPa

Product	NaOH	GGBFS	FA_F	GU
Price ($CAN/tonne)	571	210	120	195
Reference	(Godage, 2020)	(Belem, 2017)		
tCO_2-eq/t	1.30	0.0188	0.00877	0.844
Reference	Main value from Refs (*)	(Chen *et al.*, 2010b)		
Binder type	Alkali-activated binder (AAB)		Reference binder (RB)	
Cost ($CAN)	14.46		10.36	
Total $kgCO_2$-eq/m^3CPB	13.24		9.20	

(*) : (Turner et Collins, 2013); (Salas *et al.*, 2018); (Yusoff, 2013); (Habert et Ouellet-Plamondon, 2016); (Pacheco-Torgal *et al.*, 2014); (Cristelo *et al.*, 2015); (Park *et al.*, 2010); (Simms *et al.*, 2017).

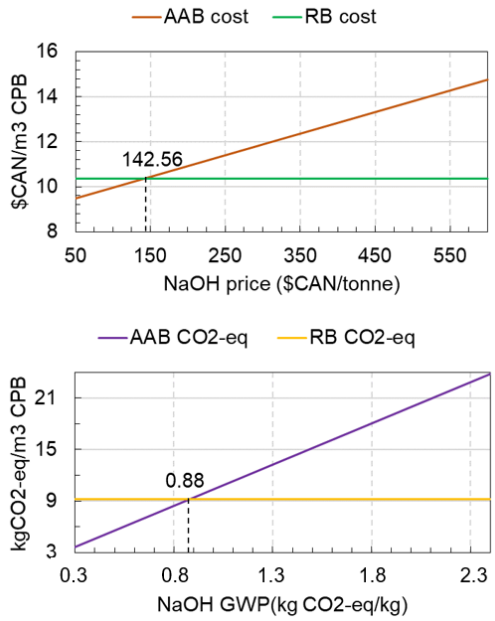


Figure 3.14 Cost and CO_2-eq of AAB corresponding to $1m^3$ of CPB versus price and $CO_{2\text{-eq}}$ of NaOH.

Figure 3.15 presents the contribution of each ingredient to the cost and CO2-eq of the binder in 1m^3 of CPB. It can be clearly seen that for AAB the price of GGBFS is the most important, but the NaOH contributes most to the CO2-eq. In general, the cost and CO2-eq of AAB are still greater than those of RB. However, reconsideration of the price and CO2-eq of NaOH will give a different result (Figure 3.14). In future research, GGBFS will be substituted by Ladle furnace slags (from steelmaking) to decrease the price and footprint of AAB in CPB. Although no sodium silicate solution was used in this study, the use of NaOH still resulted in substantial impacts due to the production of an alkaline solution. There have been attempts to study other alternatives to produce alkaline activators with a lower environmental impact, and other kind of activators (Adesanya *et al.*, 2020; Barbieri *et al.*, 2000; Du *et al.*, 2018; Passuello *et al.*, 2017). This study highlights that future research and development in the field of alkali-activated materials technology should focus on the production of eco-friendly alkaline solutions or reuse of alkaline wastes, such as steel-production, kaolin sludge, or aluminum production (Adesanya *et al.*, 2020; Du *et al.*, 2018; Lv *et al.*, 2020; Passuello *et al.*, 2017). Finally, because waste recycling also avoids sending waste to the land and all associated metal and toxic releases, it is essential to identify other alternatives to the alkaline solutions to decrease alkali-activated binder cost and footprint.

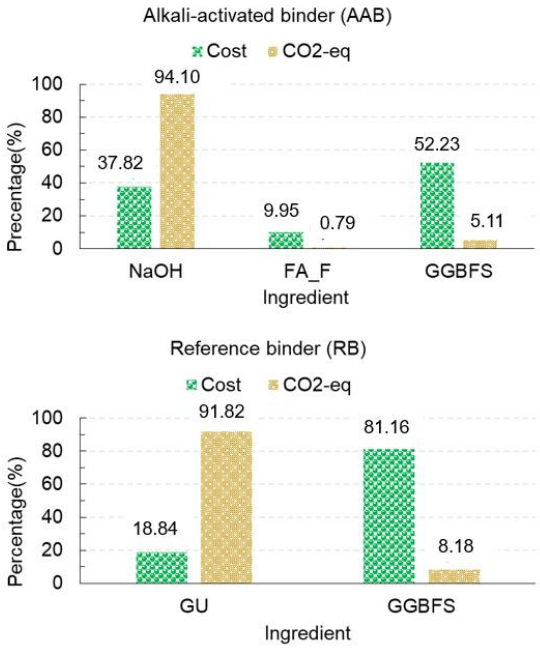


Figure 3.15 Cost and $CO_{2\text{-eq}}$ of the different ingredients in AACPB and RCPB.

3.6 Concluding remarks

This paper focused on a methodological approach applied to formulate AAB and their behaviours in CPBs. Firstly, S-CPBs were prepared by mixing fine sand with GGBFS as well as various FA_F quantities at alkalinity values of 0.1, 0.5, and 1 N. These preliminary tests underlined the beneficial effects of using 25% FA_F and a suitable alkalinity of 0.5 and 1N instead of around 10N typically used in concrete. Following this, isothermal calorimetry conducted on the mixtures confirmed the significance of the FA_F percentage on the blend hydration kinetics in a NaOH solution with a concentration of 1 N. In comparison with the traditional GU/GGBFS blend, the use of AABs modified the phase assemblage (absence of portlandite and ettringite, formation of hydraotalcite-like phases) and changed the C-S-H composition. The FA_F contribution on the strength development and its effect on C-S-H composition require complementary investigations, notably for long term hydration and different NaOH concentrations. Finally, the unconfined compressive strength at 7 and 28 days on CPB proved that 75GGBFS/25FA_F activated by NaOH at concentrations within the interval [0.5 N; 1 N] can be used as a binder in paste backfills to substitute GGBFS/GU. The only condition is to choose the appropriate NaOH concentration according to the B_w ratio.

The substitution of Portland cement by alkaline solution is thus possible in mine backfilling. To lower the costs and environmental impact of the binder, further considerations are needed, including the possibility of recovering other industrial by-products or waste such as alkaline sludge, desulphurization dust from dry circulating scrubber process, incinerated sewage sludge ash and steel slags.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Concrete Infrastructure Research Center (CRIB) and the Quebec Research Fund - Nature and Technology (QRFNT) for a fellowship provided to N. Ouffa for work at the Jean Lamour Institute in Nancy, France. The authors are grateful to Sylvie Migot-Choux for performing the TEM analyses. Also, Regional Centre of NMR spectroscopy (at Université de Montréal) is acknowledged for providing MAS-NMR spectra of studied pastes. Lafarge Inc. is acknowledged for supplying cement GGBFS and FA_F. Finally, the authors would also like to sincerely thank their industrial partners, Agnico Eagles Mines Ltd (Goldex mine, Québec, Canada) for providing tailings samples for this study.

CHAPITRE 4 ARTICLE 2: AN ALTERNATIVE TO NAOH IN THE ALKALI-ACTIVATION OF GROUND GRANULATED BLAST FURNACE SLAG IN THE FORMULATION OF CEMENTED PASTE BACKFILLS

N Ouffa[1], M Benzaazoua[2], T Belem[1*], R Trauchessec[3], A Lecomte[3]

[1]Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Canada

[2]Mohammed VI Polytechnic University (UM6P), Morocco

[3]Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Canada

[*]Corresponding author email : tikou.belem@uqat.ca

Article soumis le 02 janvier 2023 à la conférence *International Conference on Paste, Thickened and Filtered Tailings*

Ce chapitre est la suite logique du chapitre précédent car il présente une solution alternative écologique et économique à la soude ou le ciment Portland pour l'activation alcaline dans les remblais miniers. Il reprend un article de conférence présenté lors de la 25éme édition de la conférence « *International Conference on Paste, Thickened and Filtered Tailings* » tenue du 01 au 03 mai 2023 À Banff, Alberta (Canada). L'article est préparé par Ouffa, N, Benzaazoua, M, Belem, T, Trauchessec, R et Lecomte, A. Il est publié dans le compte rendu de la conférence en question (pp. 112-126).

Ce chapitre constitue une réponse aux questions posée à la fin du chapitre précédent à savoir la recherche d'alternative à NaOH et à la réduction de l'utilisation de laitier de haut fourneau. En effet, ce chapitre propose d'utiliser un déchet industriel : le CDSD comme alternative à NaOH et propose également la poudre fine du verre et les cendres volantes F comme remplacement partiel au laitier de haut fourneau.

Abstract

In the mining district of the Abitibi region (Canada), several underground mines use cemented paste backfill (CPB) for ground support. The binder typically used is a blend of 20% general use

Portland cement (GU) and 80% ground granulated blast furnace slag (GGBFS); it is qualified as the reference binder (RB). Using the RB always allows CPB to achieve the unconfined compressive strengths (UCSs) targets required. Due to its relative high price, limited GGBFS availability, and high carbon footprint attributable to the GU manufacturing, the search for alternative binders becomes imperative.

Alkali-activated binders (AAB) made of GGBFS, and type F fly ash (FAF) activated using NaOH were tested at the laboratory scale. This activation process achieved similar UCSs of CPB prepared with the RB. Unfortunately, the economic and environmental assessment of these AAB suffers from the high costs of NaOH, its high carbon footprint and GGBFS dosage, which is still significant. Consequently, the industrial application of these AAB in mine backfilling becomes challenging.

The proposed alternative to NaOH consists of using circulating dry scrubber dusts (CDSD) from the desulfurization process of Rio Tinto Iron and Titanium operations at Sorel-Tracy (Quebec, Canada). This by-product was successfully tested in a CPB formulation. Moreover, FAF and fine glass powder (FGP) are proposed as partial replacement to GGBFS. The results show that at 28 days the UCS values of CPB prepared with the GGBFS/CDSD mixtures are comparable to the ones of the RB. At 7 days, satisfactory UCS are obtained and can reach the same UCS of the CPB prepared with the RB by adding only 5% clinker to the GGBFS/CDSD mixture. In addition, several mixtures have shown comparable and even higher UCSs to the RB with lower costs and smaller carbon footprints (CO_2eq). The results are promising and encouraging for a future industrial application.

Keywords: *cemented paste backfill, NaOH, alkali-activated binders, circulating dry scrubber dusts, binder cost, carbon footprint*

4.1 Introduction

Cemented paste backfill (CPB) technology has become very popular in underground hard rock mines worldwide. Indeed, CPB represent a very effective method for integrated management of mine tailings. As reported by Benzaazoua *et al.* (1999), CPB allows for the underground placement of up to 50% of the mine tailings through backfilling in stopes. Therefore, CPB facilitates reducing the possible geotechnical and geochemical instabilities that the tailings could cause if they are

stored on the surface (Benzaazoua *et al.*, 2004c; Bowker et Chambers, 2015; Simate et Ndlovu, 2014). In fact, CPB helps stabilize local underground stresses, minimize the rock wall closure, and optimize ore recovery (Grice, 1998). Their mechanical and hydro-geotechnical behaviour have been well-established through research over the last three decades. The main ingredients forming the CPB are filtered mine tailings (up to 70-85wt% solid), a hydraulic binder at dosages varying between 2 and 8wt% (of the dry tailings) and mixing potable or recycled process water (15-30 wt.% of CPB). The required binder rate B_w (binder to dry tailings ratio) depends on the required unconfined compressive strength (UCS) for the ground support. This strength is generally around 1MPa at 28 days. However, it can range from 0.5MPa to 5MPa for specific applications (Belem et Benzaazoua, 2003, 2008a). The binders commonly used are general use Portland cement (GU) alone or GU mixed with a supplement cementitious material (SCM). The latter can usually be ground granulated blast furnace slag (GGBFS), a by-product of cast iron or types F and C fly ashes (FAF, FAC) from thermal power plants (Benzaazoua *et al.*, 2010). The binder supply accounts for 75% on average of the backfill operation's cost (Gauthier, 2004; Grice, 1998). In the mines of the Abitibi region (Quebec, Canada), the commonly used binder is a blend of 20% GU and 80% GGBFS (20GU/80GGBFS). Due to its operational success by always achieving the mechanical strength targets required for ground control, this type of binder has been considered as the reference binder (RB) (Belem *et al.*, 2010).

The acquisition price of GU and SCMs, particularly GGBFS, is increasing. Moreover, because of its wide use in many applications, the GGBFS reserves are limited (Scrivener *et al.*, 2018c). In addition, the carbon emission from GU manufacturing process is very alarming (Andrew, 2018). Indeed, 1 ton of GU generates an average of 0.8 ton of CO_2 (Chen *et al.*, 2010a). In the industrial mining context, it must be emphasized that mining operations are in increasingly remote regions removed from urban areas and conventional transport routes (*e.g.*, northern Quebec). Therefore, significant additional costs are involved, and the carbon footprint is increasing while the mining industry is also evolving towards carbon neutrality. Finding alternative eco-friendly and cost-effective binders therefore becomes necessary. In addition, these alternative binders must be produced locally to avoid transportation issues. The aim is to make mine backfilling operations eco-friendly and economically viable.

To address these issues, many alternative binders have been studied (Peyronnard et Benzaazoua, 2011, 2012). Among these alternatives is the alkaline activation of mine tailings with or without SCMs. In the first case, unsatisfactory CPBs' compressive strengths have been obtained (Ouffa *et al.*, 2020b). High concentrations of alkaline solutions are necessary for achieving satisfactory UCSs values (Falayi *et al.*, 2018; Kiventerä *et al.*, 2016). However, the handling of high concentrations of alkaline solutions is very costly, harmful, and risky because of their corrosiveness. Special equipment (e.g., stainless steel pipeline) and highly qualified personnel are required. Alkaline activation of tailings with SCMs and low concentrated alkaline solutions has been tested at the laboratory scale (Ouffa *et al.*, 2022). The results were promising since the CPBs' UCSs values are comparable or higher than those of the RB. The formulations of 75% GGBFS, and 25% FAF alkali-activated (AA) by 0.5 to 1 Mol/L of concentrated NaOH were elaborated at the laboratory scale. Unfortunately, the economic and environmental evaluation of these alternative binders suffer from the high cost of NaOH, its high carbon footprint and the high dosage of GGBFS (up to 75%). Consequently, the application of these AABs in mine backfilling operations becomes challenging. Further investigations and optimizations are thus needed.

The objective of this paper is to propose an alternative to NaOH in GGBFS based CPB alkali-activation, namely Flue-gas desulfurization (FGD) dust. More specifically, the goal is to propose a circulating dry scrubber dust (CDSD) generated by Rio Tinto Iron and Titanium operations in Sorel-Tracy (Quebec, Canada) to replace NaOH in GGBFS alkali-activation. FGD dusts by-products are produced through three types of industrial processes: wet, semi-wet and dry processes. Thus, three by-products are obtained, and each one is named according to its respective generation process (Galos *et al.*, 2003). FGD gypsum, for example, is the first by-product, obtained by a wet process. As reported by Galos et al. (2003), this industrial gypsum has been recognized as a substitute for natural gypsum. It is utilized in gypsum binders, plasters, and as an additive in the Portland cement production. FGD gypsum was also tested as an activator for fly ashes and steel slags in the CPBs' binder's formulation (Li *et al.*, 2020b). The second and third desulfurization by-products are obtained with dry and semi-dry processes. They display varying mineral phases and chemical compositions. Thus, they do not have any industrial applications (Galos et al., 2003)**.** Recently, in the concrete field, Adesanya *et al.* (2020) presented successful work related to the use of FGD dust from steel processing. The authors did not specify the process type that generates this by-product, which was most probably generated from semi-dry process. A circulating dry scrubber

(CDS) process is a lime-based, semi-solidified FGD process that uses a circulating fluidized bed arrangement to contact a sorbent with the SO-laden flue gas under "cooling" conditions (Neathery, 1996). To the best of our knowledge, there is no available literature about the use of this by-product in mine backfilling. While we refer to the work of Adesanya et al. (2020), the focus is on CPB which is very different from concrete (Benzaazoua et al., 2004b).

4.2 Methodology

The methodology employed in this work is well-described previously in Ouffa et al. (2022). Indeed, to avoid the mineralogical variability of the mine tailings (Ouffa, 2019), Sil-Co-Sil 106 fine pure silica was used (in dry form) as the skeleton of the simulated CPB (SCPB). The solid mass concentration (C_w) of the SCPB ($C_w = M_{solid}/M_{SCPB}$) was set at 75% (the water concentration is 25%) and the binder ratio B_w ($B_w = M_{binder}/M_{Sil\text{-}Co\text{-}Sil106}$) at 7%. B_w ratio correspond to a binder concentration C_c ($C_c = M_{binder}/(M_{Sil\text{-}Co\text{-}Sil106}+M_{binder})$ of 6.54%. Since the goal is to find the formulation of a blended binder, the strategy of mixture design (Cornell, 2002) was adopted. First, NaOH was substituted by CDSD for the alkali-activation of GGBFS. Then, and to reduce GGBFS in the binary GGBFS-CDSD binder mixtures, type F fly ash (FAF) and fine glass powder (FGP) were added respectively as third components. As a follow-up to the results obtained, and to improve the 7-day UCS (UCS7), clinker (CL) was added to the binary GGBFS-CDSD binder mixtures. Statistical analysis was performed to interpret the results and to guide future work.

4.2.1 Material characterizations

The Sil-Co-Sil 106 fine pure silica was supplied by U.S. Silica company. The FAF and FGP were used as SCMs for partial replacement of GGBFS in the binary GGBFS-CDSD binder mixtures. The FAF and GGBFS were supplied by Lafarge Canada Inc., while GU and Clinker (in granular form) were supplied by Cement McInnis at the Port-Daniel–Gascons site (Quebec, Canada). FGP was obtained after collecting and grinding the glass fragments. Its pozzolanic properties are due to the high content of amorphous silica SiO_2 (Chekireb, 2015). This powder, designated as 6×25 (Zidol, 2009), was provided to the Research group on alternative binders at the Civil Engineering Department at the University of Sherbrooke (Quebec, Canada). The GGBFS is a by-product of the cast iron process obtained by rapid quenching and grinding. It is an amorphous product which can contain few crystallized phases such as Akermanite. Chemically, it is composed mainly of calcium,

silicon, magnesium, and aluminium oxides (Matthes *et al.*, 2018). The FAF is a semi-amorphous product from coal-fired power plants. It contains quartz and mullite. It is mainly composed of silicon, aluminium, and calcium oxides (Fernández-Jiménez et Palomo, 2003). The Clinker (CL) is obtained in granular form and ground at the Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) laboratory. Its BET SSA of 520 m^2/kg is less than that of GU (95%CL/5%Gypsum) which is 1460 m^2/kg. This can be explained by the efficiency of industrial grinding compared to grinding in a university laboratory.

Only physical characterisations have been carried out in this work. The chemical and mineralogical analyses presented are taken from the literature and/or the material suppliers. Specific gravity is determined using the UL TRAPYC 1200e helium pycnometer according to ASTM C128. The Brunauer, Emmett and Teller (BET) model specific surface area (SSA) were determined using a GEMINI Surface Analyzer from Micromeritics. Tableau 4.1 presents the physical properties obtained from the materials characterisation.

Tableau 4.1 Specific gravity and specific surface area of the used materials

Material	Specific gravity G_s	BET SSA (m^2/kg)	Estimated Blaine SSA (m^2/kg)
Sil-Co-Sil 106	2.63	880	293
CDSD	2.38	13,440	4,480
GGBFS	2.88	2,230	743
FAF	2.07	1,880	627
FGP	2.49	940	313
CL	3.19	520	173
GU	3.08	1,460	487

The high-grade sand (Sil-Co-Sil 106) has a particle size distribution close to that of tailings generated by metallic hard rock mines (e.g., the LaRonde mine tailings) in Abitibi, Canada (Peyronnard and Benzaazoua, 2011). It is mainly composed of silicon oxide (99.8%) (www.ussilica.com), its specific gravity is 2.63 and its BET SSA is 880 m^2/kg. The CDSD was supplied by Harsco Environmental, who provides environmental management services for RioTinto Iron and Titanium (the CDSD's producer). This by-product contains mostly calcium sulphite ($CaSO_3 \cdot x\,(H_2O)$), unreacted Ca $(OH)_2$ in the process, small amounts of $CaSO_4$ and $CaCO_3$, and other impurities. The material is very fine grained (BET SSA = 13,440 m^2/kg) and has a pH > 12.

4.2.2 SCPB mixture designs

The definition of the mixture component bounds was made based on the CDSD scientific literature (Adesanya et al., 2020) and the blended binders containing GU, GGBFS, FAF (Sahi et al., 2015), and FGP (Zidol, 2009). Table 4.2 presents the set of constraints (bounds) applied to the components of the ternary mixtures. For the GGBFS-CDSD binary mixture, the bounds of CDSD were set as: 20% ≤ %CDSD ≤ 50%.

Table 4.2 Bounds of the different ternary mixture's components

Binder (Mixture) formulation	By-product (Component)	Bounds (%)		Bounds (Proportion)	
		Lower	Upper	Lower	Upper
GGBFS-FAF-CDSD	GGBFS	50	80	0.50	0.80
	FAF	0	45	0.00	0.45
	CDSD	5	30	0.05	0.30
GGBFS-FGP-CDSD	GGBFS	55	80	0.55	0.80
	FGP	0	15	0.00	0.15
	CDSD	5	30	0.05	0.30
GGBFS-CL-CDSD	GGBFS	55	80	0.55	0.80
	CL	5	15	0.05	0.15
	CDSD	5	30	0.05	0.30

Note: in this work, the formulation of the mixtures is presented as two formats, either in proportion or in percentage. For example, for the RB, the following ratios are equivalent: 0.8GGBFS/0.2GU and 80%GGBFS/20%GU or simply 80GGBFS/20GU. The transition from the proportional to the percentage format is done by multiplying the numbers by 100 (see Table 4.2).

The response analysed here is the 28-day unconfined compressive strength (UCS28). Indeed, UCS28 is an important indicator for a mining operation as the ore extraction cycle is about 28 days. The 7-day unconfined compressive strength (UCS7) is also presented to complete the discussion and to get an indication of early strength that is often needed for the design of then barricades.

4.2.3 Economic and environmental assessment

To evaluate the different binders' performances, a global satisfaction index (SI_G) (called also desirability function) was defined in accordance with the method presented by Smith (2005). For mixture B (binder B), this index includes UCS7, UCS28, the purchase price (P) and the carbon

footprint (CO2eq). This global satisfaction index is defined (proposed by the authors) in relation to the RB (20GU/80GBBFS) labelled REF in equation (4.1).

$$SI_{\mathrm{G}}(\mathrm{B}) = \left(\left(\frac{\mathrm{UCS7(B)}}{\mathrm{UCS7_{REF}}} \times \frac{\mathrm{UCS28(B)}}{\mathrm{UCS28_{REF}}}\right) \times \left(1 - \frac{\mathrm{CO2_{eq}(B)}}{\mathrm{CO2_{eq}(REF)}}\right) \times \left(1 - \frac{\mathrm{P(B)}}{\mathrm{P(REF)}}\right)\right)^{1/4} \quad (4.1)$$

This definition of the global satisfaction index is based on the following realistic assumptions:

The carbon footprints of the new binders will be lower than that of the RB (REF).

The prices (P) of the new binders will be lower than that of the RB (REF).

Indeed, these new binders are expected to be industrial by-products/wastes and could contain less GU (or Clinker) and less GGBFS. Therefore, the desirable SI_G value will tend toward a maximum value equal to 1. Parameter SI_G will be used for binders' selections for further experimental investigation. The calculation of parameter SI_G is based on the data presented in Table 4.3 and Table 4.4.

Table 4.3 Carbon footprint of the materials used

Product/By-product	**Carbon footprint (kg CO_{2eq}/kg)**	**Reference**
GGBFS	0.0188	Chen et al. (2010b)
FAF	0.00877	Chen et al. (2010b))
CL, GU	0.8	Chen et al. (2010a) and Davidovit's (1991)
FGP	0.063	(Soliman et Tagnit-Hamou, 2016)
CDSD	0	Considered as waste

Table 4.4 Prices of the cementitious additives used

Product	**CDSD**	**GGBFS**	**FAF**	**GU**	**FGP**
Price ($CAN/tonne)	49* (25%P(GU))	210	120	195	156* (80%P(GU))
Reference	Authors	(Belem, 2017)			(Chekireb, 2015)

*: estimated value

4.2.4 Statistical analysis

The purpose of the statistical analysis performed in this paper is to understand the contribution of each component (in the mixture) to UCS28 value and its trends. Thus, the statistical analysis aims to also explain the interactions between the mixtures' components and their effect on UCS28. Different calculations are performed using R and Minitab software. The statistics are presented with a 95% confidence interval. The p-values were presented with a significance level $\alpha = 0.05$.

The response (UCS28) modelling was complex due to the small number of samples performed for each mixture design (≤ 16). However, modelling was performed. Considering the standard deviations (SD) obtained even for experimental values (see SD in Tables 5, 6, 8 and 9) the calculated values could be considered acceptable. The obtained models will be used for calculations but may be difficult to interpret physically.

Before modelling the response, linear correlation analysis was performed. The studied variables are the terms of the full quadratic model. Indeed, if a mixture design contains three components A, B and C then the terms of the full quadratic model are : A, B, C, A×B, A×C, B×C, A×B×C, A^2×B×C, A×B^2×C, A×B×C^2, A×B×(A-B), A×C× (A-C), B×C× (B-C), A×B× $(A-B)^2$, A×C× $(A-C)^2$ and B×C× $(B-C)^2$.

4.2.5 Unconfined compression tests

For the SCPB mixtures preparation, the components of the dry binders are mixed and homogenised first, then deionized water is added and mixed with a spatula until a homogeneous, single-coloured slurry is obtained. Fine pure silica, simulating the tailings, is then added, and manually mixed with the cementitious grout (binder slurry). Mixing is performed with an Eurodib mixer for a fixed duration of 5 minutes. The mixer is stopped to scrape the sides of the bowl to avoid settlement, then the mixing is continued for another 5 minutes. The total mixing time of 10 minutes is sufficient to obtain a homogeneous paste. The paste is transferred in a single layer into plastic moulds of 30mm diameter and 60mm height (aspect ratio = 2). The paste within the mould is pounded 25 times with a metal rod (15 times at the periphery of the mould and 10 times in the centre). The moulds are hand vibrated and tapped on the edges using a metal rod to remove air bubbles from the paste. The moulds are then placed in a humidity chamber for curing at typical underground mine conditions (20 ± 2°C, RH = 95%) for 7 and 28 days. The moulds were triplicated to ensure

accurate unconfined compressive strength (UCS) mean value. The specimens were tested for UCS determination after they reached the target curing time. The UCS was determined in accordance with ASTM C39/C39M using an MTS 10/GL mechanical press with an axial loading capacity of 50 kN and run at a minimum displacement rate of 1 mm/min.

4.3 Results

In this section, the results of the mechanical characterization, economic and environmental evaluation, statistical analysis, and modelling of the UCS28 are presented. These results will be presented for each mixture design as follows: GGBFS-CDSD; GGBFS-FAF-CDSD; GGBFS-FGP-CDSD and GGBFS-CL-CDSD.

4.3.1 Binary GGBFS-CDSD binder mixture design

Table 4.5 shows the results of the compression tests on the different GGBFS-CDSD binary mixtures. As expected, the CDSD was able to activate the GGBFS. The UCS28 obtained are comparable to the one of the RB (REF) and even higher in the case of the 20CDSD/80GGBFS (M0S1) and 27CDSD/73GGBFS (M0S7). For these two mixtures, UCS28 is equal to 2212±134 kPa and 2263±41 kPa, respectively: the $UCS28_{REF}$ of the RB being equal to 2016±205kPa.

The SCPB's UCS28 corresponding to the binary GGBFS-CDSD binders are higher than the one of RB when CDSD≤35% and vice versa. The UCS7 of the binary GGBFS-CDSD mixtures are always lower than that of the RB. However, if CDSD≤35%, the UCS7 values are acceptable for mine backfill applications because the typical required UCS28 value is only 1000kPa.

Correlation analysis reveals that UCS28 is positively correlated with GGBFS, GGBFS×CDSD×(GGBFS – CDSD) and GGBFS×CDSD× $(GGBFS – CDSD)^2$ with correlation coefficients r of 0.91; 0.94 and 0.86 respectively. Correlation analysis reveals also that UCS28 is negatively correlated with CDSD and GGBFS×CDSD with correlation coefficients of -0.91 and -0.80, respectively.

In terms of SI_G, the optimal mixture to consider for future investigations is M0S3 (70GGBFS/30CDSD). This mixture has a maximum SI_G of 0.612.

Table 4.5 Results of compression tests on SCPB prepared with the binary binder mixtures GGBFS-CDSD solid percentage (C_w)=75%, water content (w')=25%, binder ratio (B_w)=7%, binder concentration (Cc)= 6.54%

N° sample	Proportions		UCS7 (kPa)		UCS28 (kPa)		P ($CAN/ton)	kg CO_{2eq}/kg	SI_G (-)
	GGBFS	CDSD	Mean	Standard deviation	Mean	Standard deviation			
REF (RB)	0.2GU/0.8GGBFS		1430	55	2016	205	207	0.175	-
M0S1	0.80	0.20	856	26	2212	134	178	0.015	0.539
M0S2	0.75	0.25	1002	28	2032	60	170	0.014	0.585
M0S3	0.70	0.30	983	59	2033	41	162	0.013	0.612
M0S4	0.65	0.35	736	28	2060	44	154	0.012	0.596
M0S5	0.60	0.40	594	51	1837	94	146	0.011	0.569
M0S6	0.50	0.50	406	6	1532	39	130	0.009	0.526
M0S7	0.73	0.27	806	31	2263	41	167	0.014	0.581

4.3.2 Ternary GGBFS-FAF-CDSD binder mixture design

Table 4.6 presents the compression test results of the different ternary GGBFS-FAF-CDSD binder mixtures. Apart from M1S1 and M1S8 mixtures, the obtained UCS28 exceeds 1000 kPa. These compressive strengths are appreciable, especially when considering the reduced proportion of GGBFS is considered (<80%). However, the UCS28s values are still lower than those obtained when using the binary binder mixtures (i.e., M1S4, M1S5, and M1S6), and the RB. However, very low UCS7 values are recorded for the case of mixtures prepared with a high proportion of FAF and a low proportion of CDSD (i.e., M1S1, M1S3, M1S8).

Table 4.6 Results of compression tests on SCPB prepared with the ternary binder mixtures GGBFS-FAF-CDSD solid percentage (C_w)=75%, water content (w')=25%, binder ratio (B_w)=7%, binder concentration (Cc)= 6.54%

N° Sample	Proportions			UCS7 (kPa)		UCS28 (kPa)		P ($CAN/ ton)	kg CO2e q/kg	SI_G (-)
	GGBFS	FAF	CDSD	Mean	Standard deviation	Mean	Standard deviation			
REF (RB)	0.8GGBFS/0.2GU			1430	55	2016	205	207	0.175	-
M1S1	0.50	0.450	0.050	121	-	261	10	161	0.013	0.217
M1S2	0.50	0.200	0.300	695	40	1372	56	144	0.011	0.555
M1S3	0.80	0.150	0.050	95	32	1065	64	188	0.016	0.231
M1S4	0.80	0.000	0.200	856	26	2212	134	178	0.015	0.539
M1S5	0.70	0.000	0.300	983	59	2033	41	162	0.013	0.612
M1S6	0.50	0.325	0.175	322	41	831	82	153	0.012	0.388
M1S7	0.75	0.000	0.250	1002	28	2032	60	170	0.014	0.585
M1S8	0.65	0.300	0.050	88	6	577	78	175	0.015	0.223
M1S9	0.80	0.075	0.125	471	22	1774	24	183	0.016	0.418
M1S10	0.60	0.100	0.300	811	33	1726	95	153	0.012	0.587
M1S11	0.66	0.160	0.180	548	11	1358	41	167	0.014	0.464
M1S12	0.58	0.305	0.115	208	9	1114	64	164	0.014	0.352
M1S13	0.58	0.180	0.240	652	34	1363	111	155	0.012	0.517
M1S14	0.73	0.155	0.115	315	5	1544	69	178	0.015	0.385
M1S15	0.73	0.080	0.190	670	29	1783	82	172	0.014	0.503
M1S16	0.68	0.080	0.240	745	28	1673	70	164	0.013	0.536

Correlation analysis between the UCS28 and the different variables are summarized inTable 4.7. As demonstrated, GGBFS, CDSD and their interactions are positively correlated with UCS28. All terms where FAF is involved are negatively correlated to the UCS28 and are all positive except FAF×CDSD×(FAF-CDSD). This term can take negative or positive values depending on the proportions of the components FAF and CDSD. Therefore, its contribution to the UCS28 will be positive when it is negative as the correlation is negative. Consequently, the effect of FAF on the UCS28 of GGBFS-FAF-CDSD mixtures may be positive depending on the other terms. However, it is not clear because all the measured UCS28 are lower than that of the binary GGBFS-CDSD mixtures. To ensure the positive (or negative) short-term effect of FAF on the GGBFS-CDSD binary mixture, it would be relevant to narrow the experimental domain to study only the convex polyhedron defined by $5\% \leq FAF \leq 15\%$ and $15\% \leq CDSD \leq 35\%$.

Table 4.7 Correlation analysis of UCS28 from ternary mixtures GGBFS-FAF-CDSD

Positive correlations		Negative correlations	
Term	**Cor. Coeff. r**	**Term**	**Cor. Coeff. r**
GGBFS	0.61	FAF	-0.96
CDSD	0.66	GGBFS× FAF	-0.97
GGBFS×CDSD	0.85	FAF×CDSD×(FAF-CDSD)	-0.65
GGBFS×CDSD×(GGBFS-CDSD)	0.94	FAF×CDSD×(FAF-CDSD)^2	-0.73
GGBFS×CDSD×(GGBFS-CDSD)^2	0.82	GGBFS×FAF^2 ×CDSD	-0.68

The UCS28 of the ternary GGBFS-FAF-CDSD binder mixtures can be modelled by equation (4.2) (R^2=0.96). The calculated maximum is 2161kPa reached at GGBFS= 0.8, FAF=0, CDSD=0.2. The measured value is 2212±134kPa. The Cox trace plot and ternary diagram using equation (2) is presented in Figure 4.1. As one can observe, FAF addition decreases the UCS28 of the 66GGBFS/16FAF/18CDSD blend.

$$UCS28\ (in\ kPa) = 1140\,X_1 - 1338\,X_2 + 8624\,X_3 - 13915\,X_1X_3 + 18240\,X_1X_3(X_1 - X_3) \quad (4.2)$$

With: GGBFS= X_1, FAF= X_2, CDSD= X_3 (in proportion)

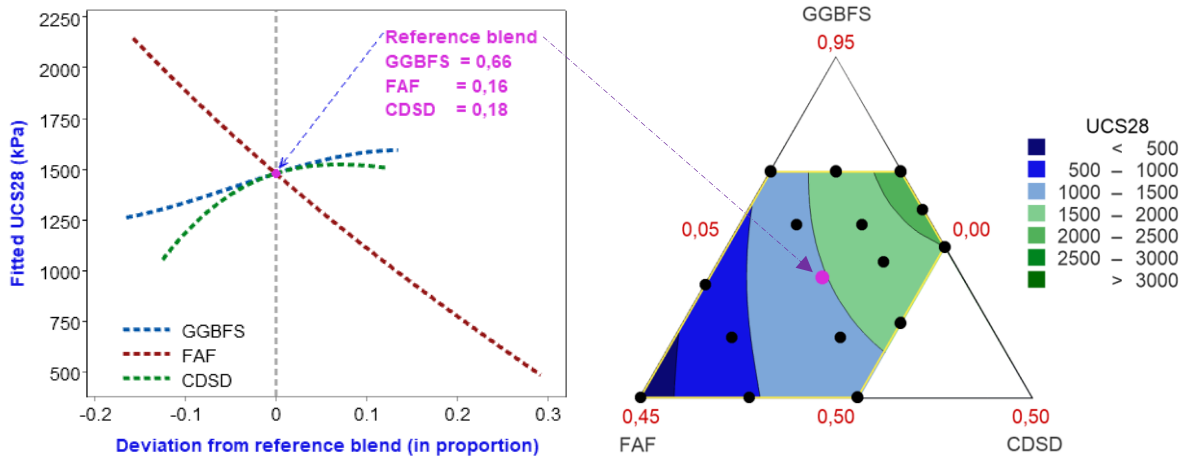


Figure 4.1 Cox trace plot and ternary diagram corresponding to UCS28 (kPa) of the ternary GGBFS-FAF-CDSD binder mixtures

Considering the SI_G, the optimal ternary binder mixture selected for further investigations is M1S10 (30CDSD/10FAF/60GGBFS). This mixture has a maximum SI_G of 0.587. M1S2 mixture (30CDSD/20FAF/50GGBFS) which present an SI_G of 0.555 and incorporate more FAF (20%) can be also considered.

4.3.3 Ternary GGBFS-FGP-CDSD binder mixture design

Table 4.8 presents the compression tests results of the different ternary GGBFS-FGP-CDSD SCPB binder mixtures. For this type of ternary binder, the recorded UCS28 values are comparable to those obtained with the binary binder mixtures (when FGP = 0%).

These mixtures are even equivalent when considering the M2S6 mixture (FGP = 7.5%). All the UCS28 values recorded are again appreciable in the context of the mine backfilling, especially if the proportion of GGBFS (replacement) is considered. The UCS7 values are also appreciable except in the case of the M2S4 mixture which is probably due to the too much low proportion of CDSD (0.05).

Correlations analysis of UCS28 and the different variables reveals that UCS28 is positively correlated with GGBFS and FGP×CDSD×(FGP-CDSD) with a correlation coefficient r= 0.65 for both explanatory terms.

UCS28 is negatively correlated with FGP, GGBFS×FGP×$CDSD^2$, GGBFS×FGP^2×CDSD, $GGBFS^2$×FGP×CDSD, FGP×CDSD, and GGBFS×FGP×CDSD with correlation coefficients of -0.60, -0.73, -0.63, -0.80, -0.75, and -0.78 respectively. The terms negatively correlated to UCS28 are all positive, while the term FGP×CDSD×(FGP-CDSD) positively correlated to the UCS28 can be positive and can also be negative.

Therefore, there may be an optimum at which the contribution of FGP can become either positive or negative. For example, for the mixture M2S6 (FGP= 7.5%) the UCS28 is equivalent to those of the binary binder mixtures M2S5 and M2S3 but GGBFS content is still significant (80%).

Table 4.8 Results of compression tests on SCPB prepared with the ternary binder mixtures GGBFS-FGP-CDSD, solid percentage (Cw) = 75%, water content (w')=25%, binder ratio (Bw)=7%, binder concentration (Cc)= 6.54%

N° Sample	Proportions			UCS7 (kPa)		UCS28 (kPa)		P ($CAN/ ton)	Kg CO_{2eq}/ kg	SI_G (-)
	GGBFS	FGP	CDSD	Mean	Standard deviation	Mean	Standard deviation			
REF (RB)	0.8 GGBFS / 0.2 GU			1430	55	2016	205	207	0.175	-
M2S1	0.550	0.150	0.300	792	55	1641	105	154	0.020	0.567
M2S2	0.800	0.000	0.200	856	26	2212	134	178	0.015	0.539
M2S3	0.700	0.000	0.300	983	59	2033	41	162	0.013	0.612
M2S4	0.800	0.150	0.050	46	12	1896	117	194	0.024	0.202
M2S5	0.750	0.000	0.250	1002	28	2032	60	170	0.014	0.585
M2S6	0.800	0.075	0.125	417	35	2044	126	186	0.020	0.405
M2S7	0.675	0.150	0.175	641	10	1812	36	174	0.022	0.488
M2S8	0.625	0.075	0.300	891	50	1797	87	158	0.016	0.589
M2S9	0.713	0.075	0.213	803	18	1625	97	172	0.018	0.513
M2S10	0.631	0.113	0.256	699	91	1364	26	163	0.019	0.501
M2S11	0.756	0.038	0.206	811	23	1839	55	175	0.017	0.520
M2S12	0.706	0.038	0.256	874	28	1818	65	167	0.016	0.559
M2S13	0.756	0.113	0.131	406	36	1732	91	183	0.021	0.398

The UCS28 of ternary GGBFS-FGP-CDSD binder mixtures can be modelled as a function of GGBFS, FGP and CDSD based on equation (3) (R^2=0.97). The calculated maximum is 2078 kPa achieved by using 80% GGBFS, 0% FGP and 20% CDSD. The measured value is 2212±134kPa. The Cox trace plot and ternary diagram using equation (4.3) is presented in Figure 4.2. As assumed in the study of the correlations, the addition of FGP can improve UCS28 provided that the appropriate concentration is chosen.

$$UCS28\ (in\ kPa) = 4096\,X_1 + 587863\,X_2 + 133289\,X_3 - 922616\,X_1X_2 - 236289\,X_1X_3 - 1298384\,X_2X_3 + 306450\,X_1X_2(X_1 - X_2) + 105239\,X_1X_3(X_1 - X_3) - 302411\,X_2X_3(X_2 - X_3) + 1141646\,X_1X_2X_3 \quad (4.3)$$

With: X_1= GGBFS, X_2= FGP and X_3= CDSD (in proportion).

For future works the M2S8 ternary mixture can be selected. This mixture (30CDSD/7.5FGP/62.5GGBFS) presents the maximum value of SI_G (0.590). M2S1 mixture (30CDSD/15FGP/55GGBFS) which presents an SI_G equal to 0.567 can also be considered.

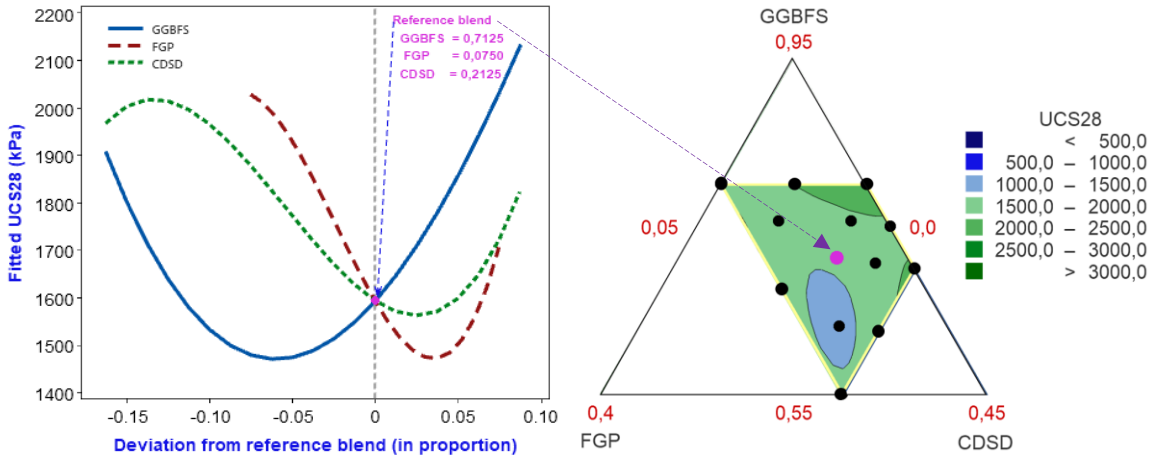


Figure 4.2 Cox trace plot and ternary diagram corresponding UCS28 (kPa) of the ternary GGBFS-FGP-CDSD binder mixtures

4.3.4 Ternary GGBFS-CL-CDSD binder mixture design

As can be seen in Table 4.9, all of the UCS28 values of the ternary GGBFS-CL-CDSD binder mixtures are higher than those of the optimal binary 27CDSD/73GGBFS binder mixture and that of RB (20GU/80GGBFS). Moreover, several mixtures showed UCS7 values equivalent to that of the RB (M13S4, M13S 7, M13S 8, M13S9). Other mixtures showed UCS7 values close to that of the RB (M13S5, M13S6, M13S12, M13S13).

The maximum UCS28 is achieved with the M13S7 mixture where the UCS7 and UCS28 values are higher than those of the RB. M13S7 mixture (67.5GGBFS/15CL/17.5CDSD) is made with less than ≈5% clinker and less than 12.5% GGBFS compared to the RB (20GU/80GGBFS). Other mixtures presented in Table 4.9 also showed UCS close to that of RB with only 5% clinker (M13S5). For the M13S5 recipe, the UCS28 is higher than the one of the RB. In conclusion, the addition of a small amount of clinker (≤10%) in the binder greatly enhance both UC7 and UCS28 of the binary GGBFS-CDSD mixtures.

Correlation analysis between UCS28 and the different explanatory variables reveal that UCS28 is positively correlated with GGBFS×CL^2×CDSD, GGBFS^2×CL×CDSD and GGBFS×CL×CDSD; correlation coefficients r is 0.66, 0.59 and 0.55 respectively. No negative correlation is detected. These results show that the interaction between the three constituents (GGBFS, CL and CDSD) are positive and support the obtained results.

Table 4.9 Results of mechanical tests on ternary mixtures GGBFS-CL-CDSD, solid percentage (Cw) = 75%, water content (w')=25%, binder ratio (Bw)=7%, binder concentration (Cc)= 6.54%

N° Sample	Proportions			UCS7 (kPa)		UCS28 (kPa)		P ($CAN/ ton)	kg CO2eq/ kg	IS_G (-)
	GGBFS	CL	CDSD	Mean	Standard deviation	Mean	Standard deviation			
REF (RB)	0.2GU/0.8GGBFS			1430	55	2016	205	207	0.175	-
M13S1	0.550	0.150	0.300	1077	63	2646	29	159	0.130	0.491
M13S2	0.800	0.050	0.150	849	27	2580	154	185	0.055	0.484
M13S3	0.650	0.050	0.300	1134	57	2286	98	161	0.052	0.612
M13S4	0.800	0.150	0.050	1314	42	2406	82	200	0.135	0.307
M13S5	0.725	0.050	0.225	1270	32	2474	48	173	0.054	0.594
M13S6	0.800	0.100	0.100	1269	76	2416	114	192	0.095	0.430
M13S7	0.675	0.150	0.175	1583	144	2735	53	180	0.133	0.468
M13S8	0.600	0.100	0.300	1343	122	2538	67	160	0.091	0.598
M13S9	0.700	0.100	0.200	1410	67	2479	56	176	0.093	0.538
M13S10	0.625	0.125	0.250	1254	97	2653	118	168	0.112	0.530
M13S11	0.750	0.075	0.175	1120	75	2515	159	181	0.074	0.517
M13S12	0.675	0.075	0.250	1276	56	2242	39	169	0.073	0.573
M13S13	0.750	0.125	0.125	1299	27	2486	22	188	0.114	0.435

The UCS28 of ternary GGBFS-CL-CDSD ternary mixtures can be modelled as a function of GGBFS, CL and CDSD by the following equation (4.4) (R^2= 0.77).

$$UCS28\ (in\ kPa) = 4351\ X_1 + 67135\ X_2 + 10023\ X_3 - 91405\ X_1X_2 - 17558\ X_1X_3 - 163850\ X_2X_3 + 203583\ X_1X_2X_3 \quad (4.4)$$

With: X_1= GGBFS, X_2= CL and X_3=CDSD (in proportion)

The calculated maximum value is 2698 kPa achieved with 55% GGBFS, 15% CL and 30% CDSD. The measured value (2646±29 kPa) (M13S1). The Cox trace plot and ternary diagram using equation (6) are presented in Figure 4.3.

To better direct future investigations, the ternary mixtures M13S3 (30CDSD/5CL/65GGBFS), M13S5 (22.5CDSD/5CL/72GGBFS) and M13S8 (30CDSD/10CL/60GGBFS) could be selected. These mixtures present a SI_G value of 0.612, 0.594, and 0.598 respectively. The maximum value of 0.612 was achieved with M13S3.

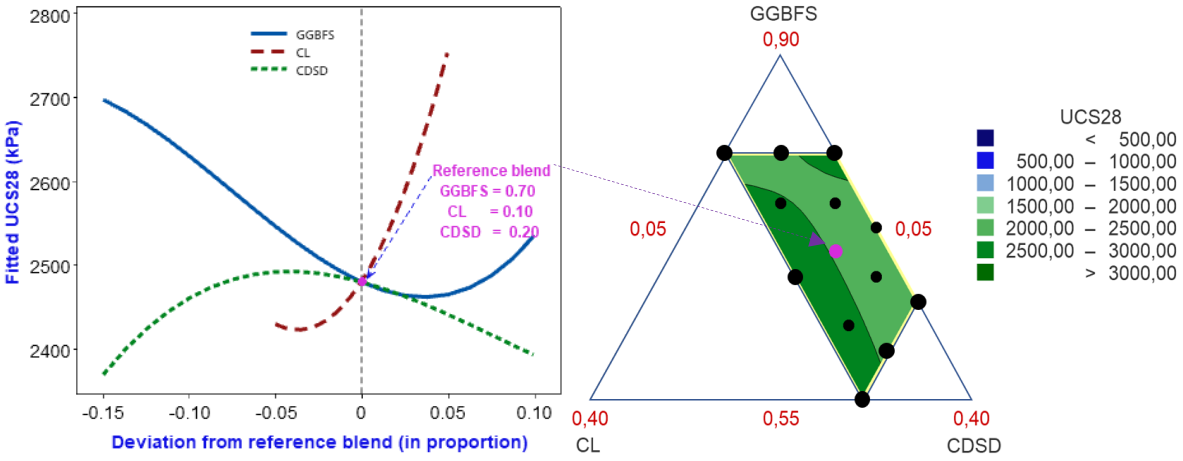


Figure 4.3 Cox trace plot and ternary diagram corresponding to UCS28 (kPa) of the ternary GGBFS-CL-CDSD binder mixtures

4.4 Discussion

The first aim of this paper was to propose an alternative reagent to sodium hydroxide (NaOH) for the alkaline activation of GGBF within underground mine paste backfill. The second aim is to reduce the content of GGBFS (expensive and less available) as much as possible in the formulation of alternative binders.

The results obtained from the uniaxial compression tests show that at UCS28 values of the binary GGBFS-CDSD binder mixtures are comparable to those of the RB. This is due to the alkaline potential of CDSD (pH > 12) which results in the formation of C-S-H gels and hydrotalcite (Adesanya et al., 2020). However, the UCS7 values were lower than those of the RB. In addition, the amount of GGBFS was still significant. For these two reasons, FAF and FGP (by-products) were tested as partial replacement for GGBFS in the binary GGBFS-CDSD binder mixture.

It should be noted that FAF and FGP are pozzolanic materials that contribute to the long-term compressive strength because of their slow reactivity (Zidol, 2009). Despite this, FGP can be added within the binder up to 7.5% and FAF up to 10% without greatly affecting the UCS28 of the binary GGBFS-CDSD binder mixtures. For FAF, a reduction of the investigation range is highly recommended to find the most suitable proportion according to the mixture design strategy. The latter consists in narrowing the domain of mixtures as knowledge is acquired.

The goal is to converge to the optimal value that verifies the maximum satisfaction index (SI_G = 1). The following constraints are suggested: 5% ≤ FAF ≤ 15%, 15% ≤ CDSD ≤ 35%. For both FAF and FGP, it is recommended to study the mixture in the long term (≥ 56 days), with the goal being to quantify the contribution and hydration of FAF and FGP. In mine backfilling, the UCS28 is not always needed, but typically at 90 days depending on the mining sequences. Finally, in this study, clinker was proposed to solve the problem of short-term strength (7 days).

According to the results obtained, 5% clinker is enough to achieve UCS7 value very close to that of the RB and UCS28 higher than that of the RB. It should be noted that the clinker used here is ground at the UQAT university laboratory. Its fineness may be much lower than industrially ground clinker. For example, the BET SSA of GU (95CL/5Gypsum) is 14600 m^2/kg which is more than twice the BET SSA of the clinker used here (520 m^2/kg).

4.5 Conclusions

The objective of this paper is to show the possibility of replacing NaOH with an industrial waste, CDSD, that is less expensive and has a smaller environmental footprint relative to the reference binder (RB). In addition, this waste is available locally in Quebec (Sorel-Tracy). The paper also aims to propose FAF and FGP as partial replacement to GGBFS. From the research that has been carried out, it is possible to conclude that:

UCS values comparable to that of the RB were obtained with less clinker and with lower cost. Thus, the results of the compression tests presented in this article are encouraging.

It is possible to replace NaOH with the CDSD for alkaline activation of GGBFS in the context of mine backfill. It is also possible to partially replace GGBFS with FGP or FAF. However, the hydration and reactivity of FAF and FGP in the long term (≥ 56 days) must be ensured. If the required strength is higher or equivalent to the RB in the short term (≤ 7 days), the addition of 5% of clinker could be a solution.

In the continuation of this work, the new binders will be well characterized by an array of tests to understand the mechanisms responsible for the compressive strength development, to better optimize the formulations and to adapt them according to the availability of by-products and the required compressive strength.

Acknowledgement

The authors are grateful to the Concrete Infrastructure Research Center (CRIB) and Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for financial support. The authors are grateful to Pascal Lemoine and Youssef Benarchid from Centre de transfer technologique en écologie industrielle (CTTÉI) for their assistance to obtain CDSD from Rio Tinto Iron and Titanium and Harsco Environmental. Also, the authors are grateful to Rodrigue Yougbare for helping N Ouffa in his laboratory manipulations. Lafarge Inc. is acknowledged for supplying GGBFS and FAF, McInnis is acknowledged for supplying clinker and Portland cement. The Civil Engineering Department of Sherbrooke University is acknowledged for supplying FGP.

CHAPITRE 5 ARTICLE 3: INVESTIGATING THE FEASIBILITY OF UTILIZING ELECTRICAL ARC FURNACE SLAG AND CIRCULATING DRY SCRUBBER DUST AS BINDER FOR CEMENTED PASTE BACKFILL

Noureddine Ouffa[1], Tikou Belem[1*], Romain Trauchessec[2], André Lecomte[2], and Mostafa Benzaazoua[3]

[1]Research Institute of Mines and Environment, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, Qc, Canada

[2]Université de Lorraine, CNRS, Institut Jean Lamour, Nancy, France

[3]Geology and Sustainable Mining Department, Mohammed VI Polytechnic University, Ben Guerir, Morocco

[*]Corresponding author email : tikou.belem@uqat.ca

Article soumis le 15 janvier 2024 à la conférence *International Symposium on Mining with Backfill : Minefill 2024*

Ce chapitre poursuit l'exploration du précédent en introduisant un autre type de déchet industriel comme substitut partiel au GGBFS dans le système CDSD/GGBFS. Il s'agit des scories de four électrique, traitées par classification granulométrique (tamisage) et broyage.

Le contenu de ce chapitre est un article présenté lors de la 14e édition de la conférence « *International Symposium on Mining with Backfill : Minefill 2024* », qui s'est tenue du 12 au 15 mai 2024 à Vancouver, Colombie-Britannique, Canada. L'article a été rédigé par Noureddine Ouffa, Tikou Belem, Romain Trauchessec, André Lecomte et Mostafa Benzaazoua, et est publié dans les actes de la conférence (pp. 404-417).

Abstract

In the Abitibi Témiscamingue region’s mining sector in Canada, underground mines utilize cemented paste backfill (CPB) for secondary ground support. The conventional CPB formulation employs a binder known as the reference binder (RB), consisting of 20% general use Portland

cement (GU) and 80% ground granulated blast furnace slag (GGBFS). This reference binder (RB = 20GU/80GGBFS) demonstrates excellent mechanical and hydro-geotechnical properties for CPB. However, its high cost, limited availability of GGBFS, and the environmental impact associated with GU production highlight the critical need for research into alternative, cost-effective, and environmentally friendly binders.

This study explores the use of electrical arc furnace slag (EAFS) and circulating dry scrubber dust (CDSD) from the steelmaking industry to partially replace GGBFS and act as a substitute for type GU cement. The EAFS undergoes a processing stage involving screening and grinding, resulting in a product termed ground EAFS (GEAFS). Various formulations of the ternary blended binder GGBFS/GEAFS/CDSD are evaluated for their unconfined compressive strength (UCS) at 7 and 28 days to assess their suitability as binders for CPB.

The result of this study demonstrates the feasibility of completely replacing type GU cement and substituting up to 30% of GGBFS in the reference binder (RB) without compromising the UCS at 28 days (UCS28d). These highly promising findings suggest the potential to lower the cost and carbon footprint of CPB while promoting the recycling of metallurgical waste within the mining industry, aligning with a circular economy approach.

Key Words: Cemented paste backfills, Eco-friendly binders, Ground granulated blast furnace slag, Electric arc furnace slag, Circulating dry scrubber dusts, Binder cost, Carbon footprint reduction.

5.1 Introduction

In Quebec’s economy landscape, the mining sector plays a crucial role by supplying essential metals, valuable minerals, creating employment opportunities, and contributing significantly to government revenue. In 2020, the mining activities in Quebec made a noteworthy impact on the Gross Domestic Product (GDP), amounting to approximately C$12.9 billion, with C$10.5 billion specifically attributed to Quebec. In the Abitibi-Témiscamingue region, these mining activities contributed about 22.8% of total employment and approximately 35.8% of the regional GDP in the same year, as reported by Ecotec Consultants (2022). However, a notable challenge arises from the substantial volume of mine tailings generated by the mining industry. Traditionally, these tailings are managed in storage facilities, incurring economic drawbacks. The associated costs include those related to development, construction, maintenance, monitoring, and rehabilitation of these facilities (Bussière and Guittonny, 2020; Carneiro and Fourie, 2019). Furthermore, this practice

raises environmental concerns, encompassing issues related to land usage and water pollution (Elghali et al., 2023). Additionally, there are geotechnical risks associated with the potential failure of these tailings' storage facilities (Bowker and Chambers, 2015).

The introduction of Cemented Paste Backfill (CPB) technology represents an innovative alternative for handling mine tailings in the mining sector. CPB is composed of filtered mine tailings, constituting 70-85% of the total CPB by weight, hydraulic binders (2-10% by dry tailings weight), and mixing water from sources such as lakes, tap or processed water. This technology provides a comprehensive, secure, and sustainable approach to mine tailings management (Belem and Benzaazoua, 2003; Benzaazoua et al., 2003). In certain instances, additional components like crushed waste rocks (Hane et al., 2017) and additives (Ouattara et al., 2018) are integrated to enhance particle size distribution, consistency, and setting time. These additives may include superplasticizers and set-controlling admixtures, such as accelerators or retarders. The incorporation of such elements contributes to optimizing the overall performance of the CPB technology in tailings management. Commonly employed binders in mine tailings management include Portland cement (GU) either alone or blended with supplementary cementitious materials (SCMs). These SCMs often consist of ground granulated blast furnace slag (GGBFS), a byproduct of cast iron, or various types of fly ashes (FA-F, FA-C) derived from thermal power processes (Tariq and Yanful, 2013).

On average, the expenses related to binders constitute approximately 75% of the costs in backfilling operations, where backfill costs, in turn, make up 10-20% of the total expenses in mining operations (Gauthier, 2004; Grice, 1998). In the Abitibi-Témiscamingue region of Quebec, Canada, a prevalent binder is a blend of 20% GU and 80% GGBFS (20GU/80GGBFS), referred to as the reference binder (RB) (Belem et al., 2010). While the RB consistently meets the mechanical strength and hydro-geotechnical requirements for ground control (Benzaazoua et al., 2002; Godbout et al., 2007; Sahi, 2016; Yilmaz et al., 2010; Yilmaz et al., 2011), challenges arise due to its high cost (Curry, 2020a; Curry, 2020b), limited availability of GGBFS (Scrivener et al., 2018), and environmental impacts associated with GU production (Chen et al., 2010). Consequently, there is a compelling need for research aimed at identifying alternative, cost-effective, and environmentally friendly binders in the field of mine tailings management.

Ouffa et al. (2023) have showcased the effectiveness of utilizing circulating dry scrubber dust (CDSD) as an activator for GGBFS. CDSD, an alkaline waste with a pH exceeding 12, is a finely

textured by-product consisting of calcium sulfites ($CaSO_3.x(H_2O)$), calcium hydroxide or portlandite ($Ca(OH)_2$), and gypsum ($CaSO_4.2H_2O$). This by-product originates from the steel production processes employed at the RioTinto iron and titanium (RTIT) steel works in Sorel-Tracy city, Québec, Canada. CDSD has demonstrated its viability as a substitute for sodium hydroxide (NaOH) and GU in activating GGBFS. Notably, CDSD can function as a complete replacement for GU in the reference binder while still maintaining a relatively comparable unconfined compressive strength at 28 days (UCS_{28d}) when compared to the reference binder.

Specifically, the UCS_{28d} for the blended binder with 20% CDSD and 80% GGBFS reaches 2212±134 kPa. In comparison, the UCS_{28d} for the reference binder with 20% GU and 80% GGBFS stands at 2016±205 kPa. Notably, the unconfined compressive strength at 7 days (UCS_{7d}) for the 20% CDSD/80% GGBFS blend measures at 856±26 kPa, a value considered satisfactory for mining backfill applications, albeit lower than the UCS_{7d} of the reference binder, which achieves 1430±55 kPa. In addressing this, Ouffa et al. (2023) suggest the addition of 5% clinker to the mixture for enhanced UCS_{7d} in mining applications.

Moreover, Ouffa et al. (2023) have recommended considering fly ashes type F and fine glass powders as partial substitutes for GGBFS. This study aims to propose another alternative approach by introducing the utilization of electric arc furnace slag (EAFS), an industrial by-product readily available in Quebec pending appropriate treatment. EAFS is produced in Quebec by RioTinto Iron and Titanium in Sorel-Tracy and by ArcelorMittal Long Product Canada in Contrecœur (Québec, Canada).

Electric arc furnace slag (EAFS) is a byproduct resulting from the steel production process, specifically generated during the refining of steel in an electric arc furnace. This furnace employs high-power electric arcs, facilitated by graphite electrodes, to melt recycled steel scrap and transform it into high-quality steel. Lime is introduced into the scrap materials to facilitate the melting process, and oxygen is injected into the molten metal to oxidize undesirable elements. These oxidized elements then combine with the lime to form slag. As the melting process progresses, liquid steel accumulates at the bottom of the furnace. Once the desired chemical composition of the steel is achieved, the slag and steel are extracted from the furnace. The molten slag is then directed to a specialized slag treatment facility using containers or supports (Shi, 2005; Yildirim and Prezzi, 2011).

The average density of EAFS is 3.35, ranging between 2.8 and 3,9 (Geiseler, 1996; Teo et al., 2020; Thomas et al., 2019). Its chemical composition can vary, primarily composed of oxides such as CaO (2 – 60%), FeO (2 – 52%), SiO_2 (6 – 34%), Al_2O_3 (2 – 14%), and MgO (3 – 15%). Additionally, EAFS contains other oxidized impurities like MnO (1 – 5%), TiO_2 (0 – 1%), SO_3 (0.1 – 2%), and P_2O_5 (0.5 – 2%), along with free lime (f-CaO) and free magnesia (f-MgO) (Thomas et al., 2019; Yildirim and Prezzi, 2011). The primary mineral phases identified in EAFS include Belite, Larnite or dicalcium silicate (β and γ-Ca_2SiO_4), Alite (Ca_3SiO_5), Merwinite ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$), Bredigite ($Ca_7Mg(SiO_4)_4$), Gehlenite ($Ca_2Al_2SiO_7$), Wustite (solid solution of FeO) (Brand and Roesler, 2014; Geiseler, 1996; Shi, 2005; Yildirim and Prezzi, 2011).

Since the 1880s, EAFS has been processed and utilized as phosphate fertilizer (Geiseler, 1996). it serves various purposes, acting as supplementary cementitious materials, aggregates in concrete, contributing to road construction, and participating in cement clinker production (Jiang et al., 2018; Motz and Geiseler, 2001). According to Shi (2005), the cementitious properties of EAFS are associated with the presence of compounds like C_3S ($3CaO.SiO_2$), C_2S ($2CaO.SiO_2$), C_4AF ($4CaO.Al_2O_3.FeO$), and C_2F ($2CaO.FeO$). Additionally, a properly cooled, high-basicity steel slag, as per the same source, can exhibit cementitious properties, albeit generally weaker due to the low C_3S compared to clinker. The limited cementitious properties can be attributed to the high iron oxide content, the highly crystalline nature of EAFS, and the low amounts of SiO_2 and Al_2O (Roslan et al., 2016). As the result, EAFS can only partially substitute Portland cement or blast furnace slag in systems involving GU/GGBFS, GU/FA, or GU/silica fume (SF) (Amin et al., 2015; Cristelo et al., 2023; Shi, 2005). The reported maximum substitution rate stands at 30% (Amin et al., 2015; Muhmood et al., 2009; Ghadimi and Naghipour, 2023; Shi, 2005). Nevertheless, the optimal percentage seems to be 10%, maintaining strengths comparable to those of Portland cement (Amin et al., 2015; Hekal et al., 2013; Roslan et al., 2016; Roslan et al., 2020). Cements containing EAFS demonstrate extended setting times, lower heat release during hydration, enhanced strength development at advanced curing times (beyond 28 days and more), and improved sulfate resistance compared to Portland cement (Cristelo et al., 2023; Roslan et al., 2016; Shi, 2005). Their strengths correlate with increased alkalinity (Muhmood et al., 2009; Shi, 2005), prompting the exploration of various treatments to boost the alkalinity of such slag.

Various strategies have been proposed in scientific literature to enhance the reactivity of EAFS, including rapid pressurized water quenching, chemical composition modification, grinding, CO_2

sequestration, and alkaline activation. Rapid pressurized water quenching has shown potential in improving EAFS reactivity (Muhmood et al., 2009), although it doesn't significantly alter the mineralogical structure compared to other slag types like ladle furnace slags (Tossavainen et al., 2007). Kim et al. (2015) suggested a similar approach, involving chemical composition modification to adjust the CaO/Al_2O_3 ratio and reduce the FeO content to 2-5%, thereby enhancing the reactivity of EAFS. Lu et al. (2019) have proposed a method of modifying the chemical composition of EAFS by incorporating various industrial wastes and by-products to increase the CaO/Al_2O_3 basicity index. This modification has been shown to result in the production of modified slag with favorable cementitious properties. In addition, alkaline activation has been identified to enhance EAFS reactivity when combined with other materials like GGBFS or FAF. Other suggested treatments include carbon sequestration (Mahoutian et al., 2015; Mo et al., 2017) and grinding (Sun et al., 2022). According to Roslan et al. (2020), the fine grains of EAFS play a role in bridging the gap between $Ca(OH)_2$, ettringite, and the hard phase.

To sum up, in concrete field, EAFS offers interesting characteristics, but these have not been detailed for cemented paste backfill. Taking into account economic limitations and the diverse treatments outlined in existing literature, this study suggests a partial substitution of GGBFS with sieved and ground EAFS in a CDSD/GGBFS system used as binder for CPB. The proposed ranges, drawn from literature review and prior laboratory experiments, are as follows: 50%≤GGBFS≤70%; 15%≤CDSD≤30% and 5%≤Sieved and ground EAFS≤20%.

5.2 Materials and Methods

The materials employed in this study encompass Sil-Co-Sil 106® procured from US SILICA, general-use Portland cement (GU) supplied by McInnis Cement, ground granulated blast furnace slag (GGBFS) provided by Lafarge Canada Inc., circulating dry scrubber dusts (CDSD) obtained from Harsco Environmental in Sorel-Tracy (Quebec, Canada) and electric arc furnace slag (EAFS) supplied by ArcelorMittal Long Product Canada in Contrecœur (Quebec, Canada). The EAFS sample under investigation was collected from two furnaces (50% AMOASC + 50% AMEASC). Notably, CDSD is a byproduct resulting from the air desulfurization process at the RioTinto Iron and Titanium metallurgical complex in Sorel-Tracy (Quebec, Canada). CDSD and EAFS were acquired through the collaborative effort of the Technology Transfer Center in Industrial Ecology (CTTÉI) and UQAT.

Sil-Co-Sil 106®, employed as solid skeleton of cemented paste backfill (as a substitute for actual tailings), is a high-purity fine sand consisting of 99.8% silicon oxide (www.ussilica.com). It possesses a relative density (G_s) of 2.65 and a BET specific surface area of 880 m^2/kg. Peyronnard and Benzaazoua (2011) compared the particle size distribution of Sil-Co-Sil 106® with that of a tailings sample from LaRonde (in Abitibi, Quebec, Canada), collected in 2011. This analysis shows that the particle size distribution of Sil-Co-Sil 106® closely mirrors that of tailings from the LaRonde mine

The processing of EAFS involved screening and grinding, as depicted in Figure 5.1. Initially, the EAFS underwent primary crushing using a Géliko laboratory jaw crusher in a closed circuit with screening, employing a SWECO vibrating sieve with a diameter ϕ = 2 mm. A segment of the challenging-to-crush slag (ϕ > 2 mm) was separated and termed as REAFS. Following the screening, the crushed portion that passed through the sieve underwent a secondary crushing process using a Marcy® Gy-Roll Lab Cone Crusher and a grinding process in a laboratory steel rod mill with a 9-liter capacity. The grinding load constitutes approximately 25% the grinder's volume and consists of three types of bars: ½', 3/2' and 5/2'.

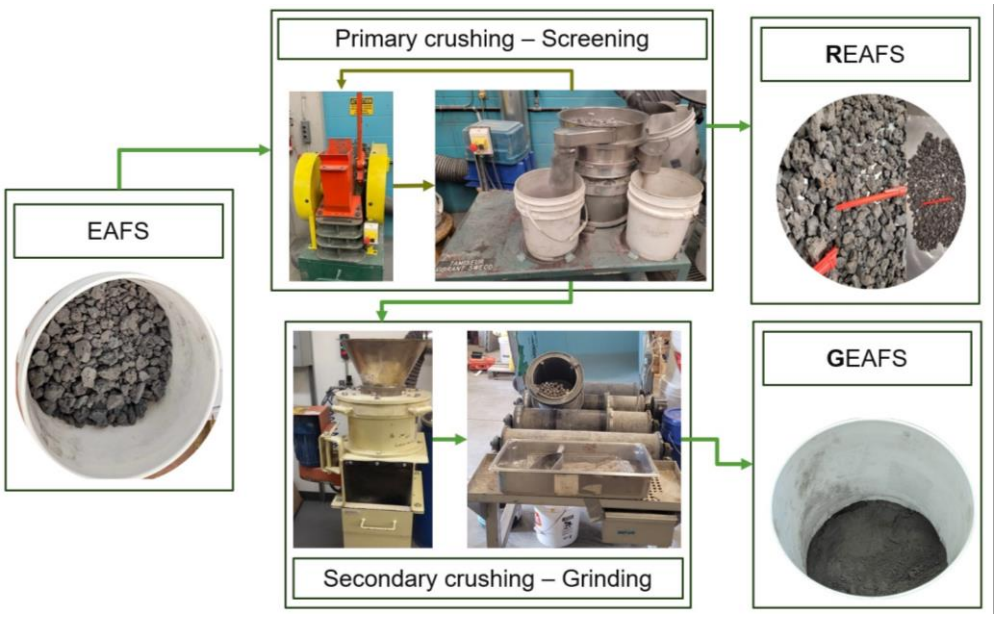


Figure 5.1 Process of treating and preparing EAFS for utilization as a Supplementary Cementitious Material (SCM)

The simulated cemented paste backfill (SCPB) mixture and uniaxial compression tests were conducted on cylindrical specimens with a diameter (d) of 30 mm and a height (h) of 60 mm, resulting in an aspect ratio (h/d) of 2, following the methodology outlined by Ouffa et al. (2023). Notably, the solids mass concentration (C_w) of SCPB was maintained at 75% and the binder ratio (B_w) was set at 7%, equivalent to a binder content (C_c) of 6.54%. The definitions are as follows: $C_w = M_{solid}/M_{SCPB}$, $B_w = M_{binder}/M_{Sil\text{-}Co\text{-}Sil106}$, and $C_c = M_{binder}/(M_{Sil\text{-}Co\text{-}Sil106}+M_{binder}) = B_w/(1+B_w)$. Additionally, statistical analysis of the results, using R and Minitab softwares, and the calculation of environmental footprints and costs followed the methodology detailed by Ouffa et al. (2023).

We conducted comprehensive characterizations on the investigated cementitious materials, encompassing physical, chemical, and mineralogical aspects. Physical characterization involved relative density and specific surface area measurements. Relative density determined using the Micrometrics AccuPyc 1330 helium pycnometer, while specific surface area was assessed via the BET method using the Micrometrics GEMINI surface analyzer, following the approach established by Brunauer, Emmett, and Teller. Chemical characterization comprised sulfur and carbon content measurement using an ELTRA CS-2000 induction furnace with a detection limit of 0.009%, free lime analysis according to the ASTM C 114 standard, and examinations via X-ray fluorescence (XRF) and by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with strong acid digestion. Major elements were determined by X-ray fluorescence using fusion beads method, conducted on a Bruker S8 TIGER spectrometer with fused beads prepared using an automatic fusion machine (Autofluxer®). Minor element analysis was carried out by ICP-MS at SGS Minerals Services Canada in Lakefield, Ontario. Measurements of sulfur and carbon levels, free lime, and ICP-MS were exclusively performed on the GEAFS sample. The alkalinity of GEAFS and the investigated cementitious materials was calculated using the equation (5.1):

$$M_{b3} = \frac{CaO(\%) + MgO(\%)}{SiO_2(\%) + Al_2O_3(\%)} \quad (5.1)$$

Table 5.1 provides the outcomes of both physical and chemical characterization conducted by XRF for the four cementitious materials. Moving on to

Both GEAFS and REAFS showcase nearly identical chemical compositions. GEAFS comprises CaO and Fe_2O_3, with a CaO/Fe_2O_3 ratio of approximately 1, making up 62% of its composition. It also includes SiO_2, MgO, and Al_2O_3, collectively constituting 35%. The primary difference in the XRF chemical compositions of GEAFS and REAFS lies in GEAFS having around -5% Fe_2O_3

relative to REAFS. This indicates a higher iron concentration in the finer fraction, The BET specific surface area of GEAFS exceeds that of GU and closely approaches that of GGBFS. Additionally, GEAFS exhibits an alkalinity index, $Mb_3 > 1$, indicating its potential pozzolanic properties. The free lime (f-CaO) content is 0.12% lower than the specified limit for clinker, which typically ranges from 0.5 to 1.5% f-CaO (Alemayehu and Sahu, 2013).

Both GEAFS and REAFS showcase nearly identical chemical compositions. GEAFS comprises CaO and Fe_2O_3, with a CaO/Fe_2O_3 ratio of approximately 1, making up 62% of its composition. It also includes SiO_2, MgO, and Al_2O_3, collectively constituting 35%. The primary difference in the XRF chemical compositions of GEAFS and REAFS lies in GEAFS having around -5% Fe_2O_3 relative to REAFS. This indicates a higher iron concentration in the finer fraction, The BET specific surface area of GEAFS exceeds that of GU and closely approaches that of GGBFS. Additionally, GEAFS exhibits an alkalinity index, $Mb_3 > 1$, indicating its potential pozzolanic properties. The free lime (f-CaO) content is 0.12% lower than the specified limit for clinker, which typically ranges from 0.5 to 1.5% f-CaO (Alemayehu and Sahu, 2013).

Table 5.1 XRF analysis and physical properties of the cementitious materials

Oxide	**GU**	**CDSD**	**GGBFS**	**GEAFS**	**REAFS**
SiO_2	19.96	2.08	36.84	16.64	18.92
Al_2O_3	4.43	0.64	10.04	6.77	6.24
CaO	64.77	52.60	39.98	29.36	31.25
Fe_2O_3	3.44	0.95	0.69	32.40	27.82
K_2O	0.62	0.05	-	0.10	0.10
MgO	1.78	1.00	11.54	12.01	11.60
MnO	0.06	-	0.22	2.14	3.24
P_2O_5	-	-	0.13	0.86	0.21
Cr_2O_3	-	-	-	0.68	-
SO_3	1.95	32.98	0.56	0.22	0.15
SrO	0.05	0.03	-	-	0.02
TiO_2	0.32	0.45	1.25	1.26	1.42
V_2O_5	-	-	-	0.16	-
ZrO_2	-	-	0.03	-	-
*LOI (950°C)	2.63	9.14	-1.22	-2.69	-3.00
Gs	3.08	2.38	2.88	3.81	-
¶BET SSA (m^2/kg)	1,462.00	13,441.00	2,227.00	1,984.00	-
M_{b3}	-	-	1.10	1.77	1.70

*LOI = loss on ignition; ¶BET SSA = BET method specific surface area

Table 5.2 and Table 5.3 elaborate on the ICP-MS analysis and the assessment of sulfur/carbon and free lime content specific to the GEAFS.

In this investigation, GU and CDSD are classified as activators, while GGBFS and GEAFS fall under the category of activated materials. GU is primarily composed of CaO and SiO_2, making up 85% of its composition, with Al_2O_3 and Fe_2O_3 accounting for 8%. CDSD, on the other hand, is primarily composed of CaO and SO_3, exhibiting a relative density of 2.38, and significant BET specific surface area. As for GGBFS, it predominantly composed of CaO and SiO_2 in nearly equal proportions ($CaO/SiO_2 \approx 1.1$), making up 77% of its composition. Additionally, GGBFS contains nearly equivalent proportions of Al_2O_3 and MgO ($Al_2O_3/MgO \approx 0.9$), constituting 22%.

Table 5.2 ICP-MS analysis of GEAFS

Element	Units	Value	Element	Units	Value
Total Boron	µg/g	66.00	**Manganese**	**%**	**1.40**
Silica	**%**	**7.09**	Molybdenum	µg/g	10.00
Aluminum	**%**	**3.20**	Sodium	µg/g	850.00
Arsenic	µg/g	6.10	Nickel	µg/g	46.00
Barium	µg/g	220.00	Lead	µg/g	14.00
Beryllium	µg/g	1.80	**Sulfur**	**%**	**0.31**
Bismuth	µg/g	0.14	Antimony	µg/g	0.90
Calcium	**%**	**20.00**	Selenium	µg/g	< 0.70
Cadmium	µg/g	0.36	Strontium	µg/g	210.00
Cobalt	µg/g	5.70	Tellurium	µg/g	0.10
Chromium	**%**	**0.20**	Titanium	µg/g	1.00
Copper	µg/g	63.00	Thallium	µg/g	< 0.02
Iron	**%**	**14.00**	Uranium	µg/g	6.10
Potassium	µg/g	280.00	Vanadium	µg/g	360.00
Lithium	µg/g	5.10	Yttrium	µg/g	31.00
Magnesium	**%**	**6.20**	Zinc	µg/g	430.00

Both GEAFS and REAFS showcase nearly identical chemical compositions. GEAFS comprises CaO and Fe_2O_3, with a CaO/Fe_2O_3 ratio of approximately 1, making up 62% of its composition. It also includes SiO_2, MgO, and Al_2O_3, collectively constituting 35%. The primary difference in the XRF chemical compositions of GEAFS and REAFS lies in GEAFS having around -5% Fe_2O_3 relative to REAFS. This indicates a higher iron concentration in the finer fraction, The BET specific surface area of GEAFS exceeds that of GU and closely approaches that of GGBFS. Additionally,

GEAFS exhibits an alkalinity index, $M_{b3} > 1$, indicating its potential pozzolanic properties. The free lime (f-CaO) content is 0.12% lower than the specified limit for clinker, which typically ranges from 0.5 to 1.5% f-CaO (Alemayehu et Sahu, 2013).

Table 5.3 Sulfur/Carbone and free lime of GEAFS

	C_{total}	S_{total}	f-CaO
	wt.%	wt.%	wt.%
DLM*	0.05	0.009	
GEAFS	0.07	0.044	0.12

*DLM = detection limit of the method

The mineralogical analysis was carried out using X-ray diffraction (XRD) with a Bruker A.X.S. Advance D8 apparatus equipped with $Cu_{K\alpha 1}$ radiation (λ = 1.54056 Å). Operational parameters were set at 40 kV and 30 mA, with an increment of 0.54°/min in the 5° to 70° (2θ) range. Diffractograms were indexed using Diffract Eva 6.0 software along with the PDF 2023 database. Figure 5.2 and Figure 5.3 present the indexed diffractograms of the five cementitious materials under investigation.

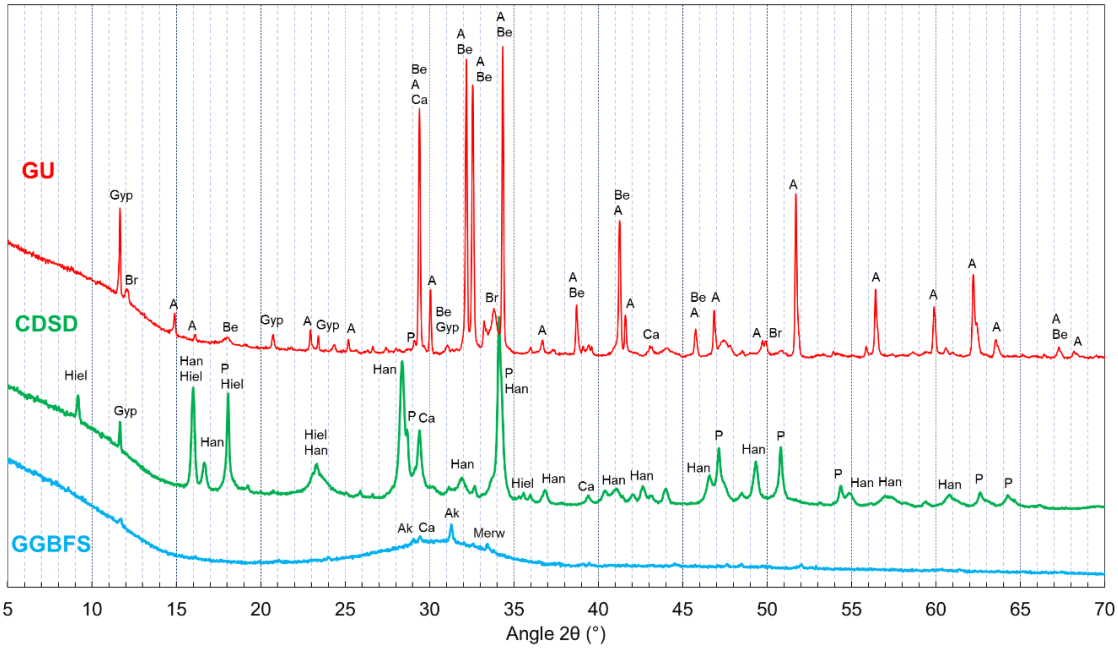


Figure 5.2 X-ray diffractograms of the GU, CDSD and GGBFS

Ak: Akermanite; Ca: Calcite; Merw: merwinite; Per: Periclase; Geh: Gehlinite; Wus: Wustite; Mag: Magnétite; Han: Hannebachite; P: Portlandite; Hiel: Hielscherite; A: Alite, Be: Belite; Gyp: gypse; Br: Brownmerillite

GGBFS primarily exists in an amorphous state, with minor phases including Akermanite ($Ca_2MgSi_2O_7$), calcite, and merwinite $Ca_3Mg(SiO_4)_2$. CDSD is comprises calcium sulphites (Hanebachite $CaSO_3.H_2O$), calcite ($CaCO_3$), calcium hydroxide or portlandite ($Ca(OH)_2$), Hielscherite ($Ca_3Si(SO_4)(SO_3)(OH)_6.11H_2O$), and gypsum ($CaSO_4.2H_2O$). GU is composed of alite ($3CaO.SiO_2$), belite ($2CaO.SiO_2$), Brownmillerite ($Ca_2(Al,Fe)_2O_5$), and gypsum ($CaSO_4.2H_2O$).

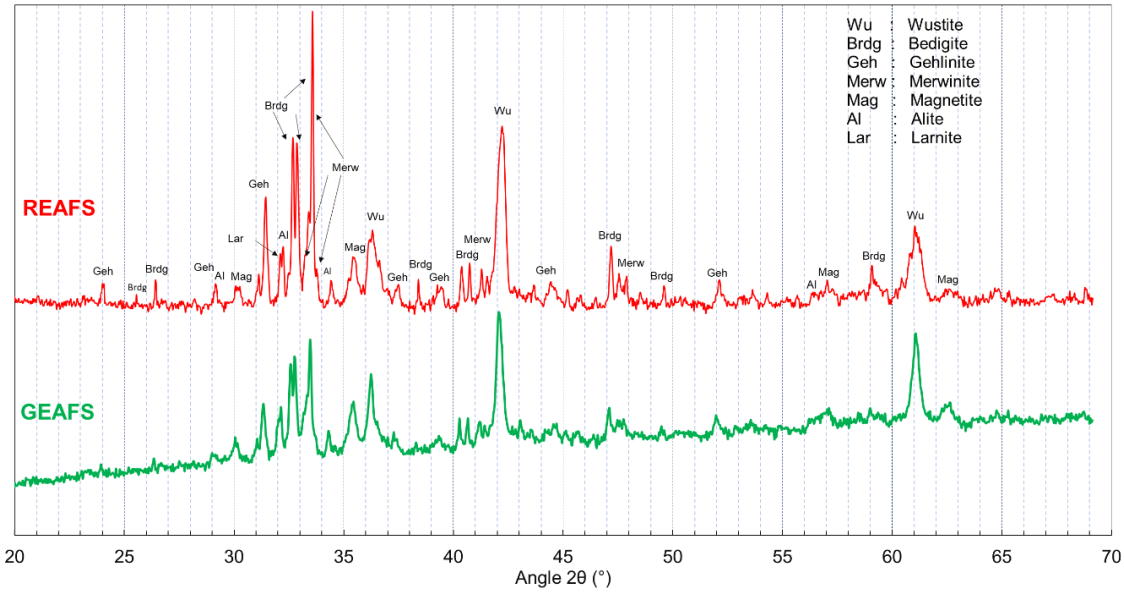


Figure 5.3 X-ray diffractograms of the GEAFS and REAFS

As depicted in Figure 5.3, the diffractograms of the two slags (GEAFS and REAFS) exhibits similarities, displaying nearly identical peaks, indicating the presence of the same phases. The primary distinction lies in the intensity of these peaks, with GEAFS showing less intense peaks compared to REAFS. This variation could be interpreted as a higher concentration of the amorphous phase in GEAFS. Both GEAFS and REAFS predominantly contain Wustite (FeO), Magnetite ($Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$), Bredegite ($Ca_7Mg(SiO_4)_4$), Gehlenite ($Ca_2Al(AlSi)O_7$), Merwenite ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$), Alite (Ca_3SiO_5), and Larnite (Ca_2SiO_4). These phases align with those commonly reported in the literature for EAFS (Teo *et al.*, 2020; Yildirim et Prezzi, 2011).

5.3 Results and Discussion

Table 5.4 displays the results of the UCS_{7d} and UCS_{28d} from the SCPB specimens incorporating diverse formulations of ternary binders, consisting of GGBFS, GEAFS, and CDSD.

Table 5.4 Uniaxial compression test results (UCS) for ternary blends GGBFS-GEAFS-CDSD, with solids mass concentration (C_w) of 75%, binder ratio (B_w) of 7%, binder content (C_c) of 6.54%

N° Sample	Proportions			UCS_{7d} (kPa)		UCS_{28d} (kPa)	
	GGBFS	GEAFS	CDSD	Mean	Standard deviation	Mean	Standard deviation
RB*	0.80	0.00	**0.2 GU**	1430	55	2016	205
M0S1	0.80	0.00	0.20	856	26	2212	134
M14S1	0.65	0.20	0.15	337	7	2169	81
M14S2	0.65	0.05	0.30	923	23	2295	100
M14S3	0.50	0.20	0.30	736	49	1816	117
M14S4	0.70	0.15	0.15	365	22	2212	83
M14S5	0.70	0.05	0.25	779	17	2316	107
M14S6	0.68	0.05	0.28	786	166	2240	49
M14S7	0.68	0.18	0.15	400	15	2326	37
M14S8	0.70	0.10	0.20	623	26	2493	104
M14S9	0.58	0.20	0.23	621	16	2059	71
M14S10	0.58	0.13	0.30	933	98	2077	67
M14S11	0.64	0.13	0.23	652	4	2153	101
M14S12	0.65	0.17	0.19	487	13	2159	68
M14S13	0.65	0.09	0.27	746	23	2083	72
M14S14	0.57	0.17	0.27	692	25	1947	38
M14S15	0.67	0.14	0.19	492	11	2300	80
M14S16	0.67	0.09	0.24	723	14	2264	76

*RB = reference binder = **0.8GGBFS/0.2GU**

As depicted in Table 5.4, the results reveal UCS_{28d} values that are similar, or even slightly superior, to those of the reference binder (RB) across all formulations. The UCS_{28d} ranges from 1816 ± 117 kPa (for M14S3 mixture: 0.5GGBFS/0.2GEAFS/0.3CDSD) to 2493 ± 104 kPa (for M14S8 mixture: 0.7GGBFS/0.1GEAFS/0.2CDSD). Notably, these two formulations enable the complete substitution of GU and a partial replacement of 30% and 10% in the GGBFS content in the RB, respectively.

However, the UCS_{7d} of SCPB specimens based on ternary mixtures GGBFS/GEAFS/CDSD is lower compared to that of the RB, which exhibits a UCS_{7d} of 1430 ± 30 kPa. The UCS_{7d} of the ternary mixtures' ranges from 337 ± 7 kPa (for M14S1 mixture:

0.65GGBFS/0.2GEAFS/0.15CDSD) to 933 ± 98 kPa (for M14S10 mixture: 0.575GGBFS/0.125GEAFS/0.3CDSD). It's noteworthy that most, if not all, of the UCS_{7d} values presented are deemed acceptable in the context of mine backfills.

Within mining sites, the mining operation cycle typically spans approximately one month, representing the duration between the backfilling of primary open stopes and the excavation of secondary stopes. Consequently, UCS_{28d} holds significant importance in this context. In the subsequent part of the study, our aim is to comprehend the impact of each component (i.e., GGBSF, GEAFS, and CDSD) on UCS_{28d}.

The analysis of correlations between the various terms of the full cubic model and UCS_{28d} is succinctly presented in Table 5.5. The table indicates a robust positive correlation between GGBFS and UCS_{28d}. Additionally, it is noteworthy that positive correlations exclusively involve GGBFS, while all negative correlations involve GEAFS. Hence, one could infer that the incorporation of GEAFS might have a negative impact on the UCS_{28d} of GGBFS/CDSD binary mixtures (see M0S1 in Table 5.4).

Table 5.5 Correlation analysis of UCS_{28d} for ternary mixtures GGBFS/GEAFS/CDSD

Positive correlations		**Negative correlations**	
Term	R	Term	R
GGBFS	0.90	GEAFS	-0.52
GGBFS×CDSD×(GGBFS–CDSD)	0.78	GEAFS×CDSD	-0.84
		GGBFS× GEAFS×CDSD	-0.78

To validate this hypothesis, UCS_{28d} was underwent modeling using a full cubic model, as detailed in the materials and methods section, and represented by Equation (5.2) (with a coefficient of determination $R^2 = 0.89$ and $R^2_{\text{-Adjusted}} = 0.79$).

$$UCS28\ (in\ kPa) = -3.02\,X_1 - 3.77\,X_2 + 254.592\,X_3 - 453.148\,X_1X_3 - 452.75\,X_2X_3 + 278.173\,X_1X_3(X_1 - X_3) + 272.034\,X_2X_3(X_2 - X_3) + 538.445\,X_1X_2X_3 \quad (5.2)$$

where X_1 = GGBFS; X_2 = GEAFS, X_3 = CDSD (in proportion)

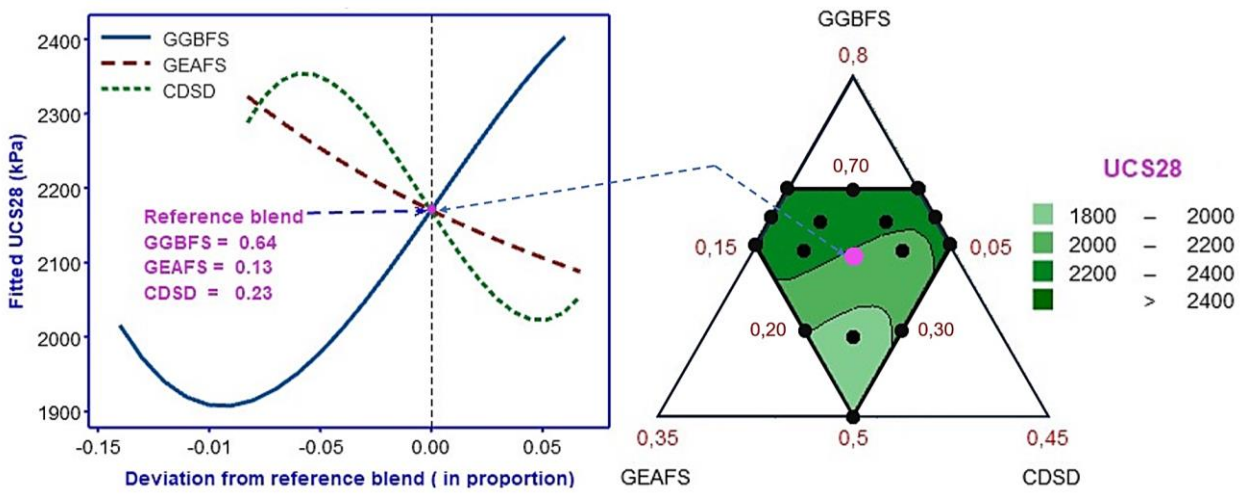


Figure 5.4 Cox trace plot and ternary diagram illustrating UCS_{28d} (kPa) for the ternary GGBFS/GEAFS/CDSD binder mixtures.

By employing Equation (5.2), the construction of ternary diagram and Cox trace plot are depicted in Figure 5.4. The visual representation clearly illustrates that the incorporation of GEAFS results in a decrease in 28-day strength, following an almost linear trend. However, this reduction is limited to around 200 kPa at most, which is not highly significant when considering the economic advantages of substitution. Additionally, literature sources emphasize that EAFS exhibits reactions over the long term (beyond 28 days and more) as detailed in the literature review (see introduction section). Therefore, it becomes crucial to assess these slags over the long term to ascertain their utility.

5.4 Concluding Remarks

The objective of this paper is to showcase the feasibility of utilizing treated electric arc furnace slag (GEAFS) as a partial substitute for ground granulated blast furnace slag (GGBFS) in a CDSD/GGBFS blended binder. CDSD has previously proven successful as an alternative to general-use Portland cement (GU) in activating GGBFS, presenting a cost-effective and environmentally friendly option in comparison to the traditional reference binder (RB). Moreover, both EAFS and CDSD are locally available industrial waste byproducts in Quebec, specifically in Sorel-Tracy and Contrecœur.

Based on the conducted research, the following concluding remarks can be drawn:

Achieving UCS_{28d} values comparable to those of the RB without using general-use Portland cement (GU) and with reduced costs is a promising outcome from the unconfined compression tests presented in this article.

It is viable to completely substitute GU and decrease the GGBFS content in the RB by up to 30% without significantly impacting UCS_{28d}.

Evaluating the long-term reactivity of treated GEAFS in the GGBFS/CDSD system is crucial to determine its suitability as partial replacement for GGBFS on an industrial scale.

The incorporation of GEAFS as a substitute for GGBFS has the potential to lower the costs and decrease the environmental impact of mining with cemented paste backfill (CPB), especially in Quebec, where GGBFS is imported while EAFS is locally available.

Acknowledgments

The authors would like to express their gratitude to Mitacs Accelerate (#IT26385) and the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for their generous financial support. Special appreciation is extended to Pascal Lemoine and Youssef Benarchid from the Centre de Transfert Technologique en Écologie Industrielle (CTTÉI) for their invaluable assistance in obtaining CDSD and EAFS from RioTinto Iron and Titanium, ArcelorMittal Long Products Canada, and Harsco Environmental. A sincere thanks also go to Lafarge Inc. for providing GGBFS and McInnis Cement for supplying GU Portland cement.

CHAPITRE 6 ARTICLE 4: POTENTIAL REUSE OF LADLE FURNACE SLAG AS CEMENTITIOUS MATERIAL: A LITERATURE REVIEW OF GENERATION, CHARACTERIZATION, AND PROCESSING METHODS

Noureddine Ouffa[1], Mostafa Benzaazoua[2*], Romain Trauchessec[3], Tikou Belem[1], Yassine Taha[2], Cécile Diliberto[3]

[1]Research Institute on Mines and the Environment, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Rouyn-Noranda, J9X5E4, QC, Canada

[2]Geology and Sustainable Mining Institute (GSMI), Mohammed VI Polytechnic University, Lot 660. Hay Moulay Rachid, 43150, Ben Guerir, Morocco

[3]Université de Lorraine, CNRS, IJL, 54000 Nancy, France

*Corresponding author email : mostafa.benzaazoua@um6p.ma

Article soumis le 16 octobre 2024 au journal *Mineral*, édité par *Multidisciplinary Digital Publishing Institute* (MDPI)

Le présent chapitre propose une revue de littérature synthétique sur le traitement des scories d'aciéries de four poche (*Ladle Furnace Slag, LFS*) en vue de leur utilisation comme ajout cimentaire. L'objectif principal est d'identifier le traitement le plus approprié pour ces scories, notamment celles provenant d'ArcelorMittal à Contrecœur, Québec, Canada. Les résultats de cette identification et du traitement sélectionné sont détaillés au chapitre 7.

Le sujet du présent chapitre est abordé dans un article intitulé : « *Potential reuse of ladle furnace slag as cementitious material: a literature review of generation, characterization, and processing methods* », rédigé par N. Ouffa, M. Benzaazoua, R. Trauchessec, T. Belem, Y. Taha, et C. Diliberto. Cet article est publié dans le journal "*Minerals*" de *Multidisciplinary Digital Publishing Institute* (MDPI). Il fait partie du numéro spécial « *Metallurgy Waste Used for Backfilling Materials* », qui fait partie de la section « *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* » (ISSN 2075-163X).

Abstract

Ladle furnace slag (LFS), a by-product of steel refining, shows a promising reuse pathway as an alternative additive or substitute for Portland cement due to its high alkalinity and similar chemical composition to clinkers. However, LFS is often stored in large, open surface areas, leading to environmental issues such as dust caused mainly by the transformation of β-C_2S to γ-C_2S during the cooling processes. After drying, particles can therefore easily spread over extensive regions, leading to heightened dust emissions. Moreover, there is also risk of groundwater contamination due to the release of certain elements such as chromium. To tackle waste management challenges, LFS can be recycled for the formulation of concrete, mortars, and other cementitious composites as mine cemented backfills (CPB). The aim is to substitute general use Portland cement (GU) and ground granulated blast furnace slag (GGBFS). However, LFS contains some mineral phases that hinder its reactivity and pose long-term durability issues in the cured cemented final product: free lime (f-CaO), free magnesia (f-MgO), and di-calcium silicate (γ-C_2S). Therefore, LFS needs to be adequately treated to enhance its reactivity and ensure long-term durability in the body of the cementitious materials.

This literature review assesses possible LFS treatments to enhance its suitability for valorization. Traditional reviews are often multidisciplinary and explore all types of iron and steel slags, sometimes including the recycling of LFS in the steel industry. As the reuse of industrial by-products requires a knowledge of their characteristics, this paper focuses first on LFS characterization, then on the obstacles to its use, and finally compiles an exhaustive inventory of previously investigated treatments. The main parameters for treatment evaluation are the mineralogical composition of treated LFS and the unconfined compressive strength (UCS) of the final geo-composite in the short and long term.

This review indicates that the treatment of LFS using rapid air/water quenching at the end-of-refining process is most appropriate, allowing a nearly amorphous slag to be obtained, which is therefore suitable for use as a supplementary cementitious material (SCM). Moreover, the open-air watering treatment leads to an optimal content of treated LFS. Recycling LFS in this manner can reduce GU consumption, solve the limited availability of GGBFS by partially replacing this material, conserve natural resources, and reduce the carbon footprint of cementitious material operations.

Key words: Treatment, Ladle Furnace Slag, GGBFS, GU Portland cement, CO_2 uptake, Alkaline activation

6.1 Introduction

Iron and steel slags are by-products of iron and steel manufacturing processes. They are produced when iron ore and/or scrap metal is melted and combined with lime and other materials. The undesired product is then cooled, either by quenching with water or by air-cooling. The resulting slag exhibits various chemical and mineralogical compositions and can be categorized into different types based on the production process, composition, and properties (Centre Technique et de Promotion des Laitiers, 2019; EUROSLAG, 2023; Jiang *et al.*, 2018; Nippon slag association, 2003; Thomas *et al.*, 2019; Yildirim et Prezzi, 2011).

Basically, there are two major categories of iron slags: blast (or low) furnace slags from cast iron production and steel mill slags from steelmaking and refining. All slags are named according to the process from which they are derived. Figure 6.1 summarizes the types of iron and steel slags.

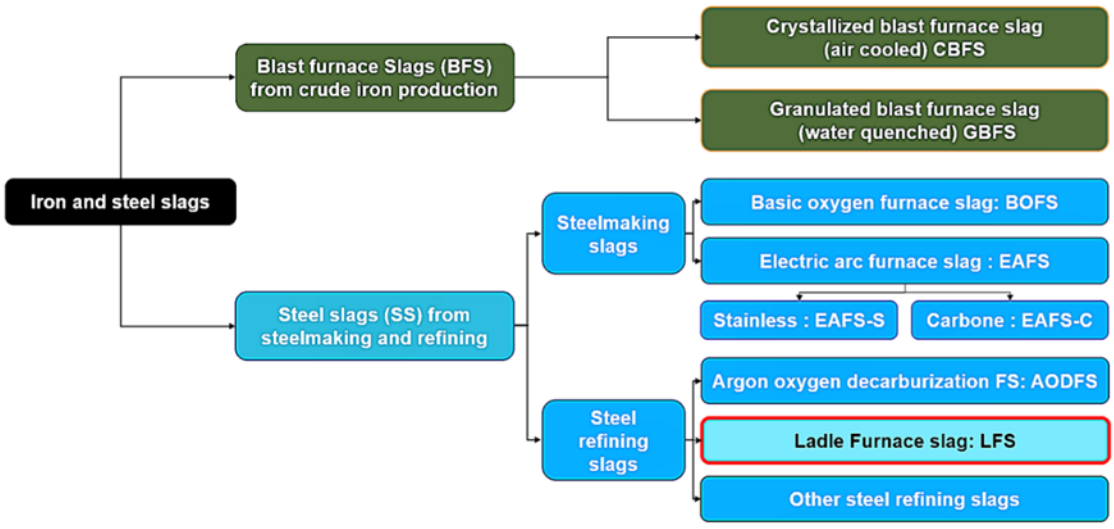


Figure 6.1 Summary diagram illustrating the iron slag typologies.

Blast furnace slag (BFS) is the product that overflows the molten iron in a blast furnace because of the high density of the latter. This mixture of lime and non-metallic iron ore particles is produced at temperatures between 1,400°C and 1,600°C. Depending on the way the slag is cooled, two types can be distinguished. Vitrified BFS or granulated BFS (quenched through pressurized water jet) is

used (in ground form) mainly in the manufacture of certain cements as a substitute for clinker (e.g., in Europe (EN197-1): CEM II, CEM III, and CEM V; in Canada (CSA A3001): SL; in USA (ASTM C595): IS) (Hooton *et al.*, 2007; Tennis, 2016; Tennis *et al.*, 2011). Crystallized BFS (slowly cooled in open air) can be used as an aggregate in concrete roads. These two types of slags have identical chemical compositions but different mineralogical compositions and morphological structures (textures).

Steelmaking and refining slags are products that come from the refining of cast iron and the production of steel. There are four main categories depending on the process and technology used:

Conversion slag or basic oxygen furnace slag (BOFS) resulting from the refining of cast iron. During this process, the cast iron from the blast furnace is burned to remove carbon and oxidize impurities.

Electric arc furnace slag (EAFS) from steel production. These furnaces are fed by recycled scrap but also by cast iron. Depending on the quality of the steel produced, two types of EAFS can be distinguished: EAFS type C (EAFS-C) if the steel is carbon alloyed and EAFS type S (EAFS-S) if the steel is of stainless quality.

Argon oxygen decarburization (AOD) converter resulting from the decarburization and desulfurization of stainless steel in an AOD converter.

Ladle furnace slag (LFS) generated from the refining of steel in a ladle furnace.

Other secondary metallurgical slags including slags from vacuum degassing (VD), vacuum oxygen decarburization (VOD), and some kinds of waste/dusts (Das *et al.*, 2007) classified as slags by Euroslag (EUROSLAG, 2023).

Note that some references (Adesanya *et al.*, 2017a; EUROSLAG, 2023) include desulfurization residues and other steelmaking residues among steelmaking slags. The grouping of these residues among the slags is questionable and contradicts the definition of slags, which are the products that float above the cast iron or the steel in their respective furnaces. Each type of slag has its own characteristics and potential applications, some of which are well known, such as the use of ground granulated blast furnace slag (GGBFS) as a supplementary cementitious material (SCM) (Hooton *et al.*, 2007). In addition, BOFS and EAFS are now being widely used in pertinent application areas related to civil engineering, such as within asphalt mixtures and road base courses (Motz et

Geiseler, 2001). Also, the uses of steel slag as a soil fertilizer date back to 1880 while the use of iron slag dates to the time of Aristotle (Geiseler, 1996).

Ladle furnace slag (LFS) is a more recent by-product of steel refining, compared to other iron and steel slags (Geiseler, 1996). It is stored in open-air yards because of the perceived absence of valorization potential (Pinheiro *et al.*, 2020). Given the significant quantities of this material produced by the iron industry, management using surface storage incurs costs (Sun *et al.*, 2013) and poses major environmental issues. Impacts include the dispersion of dust across wide areas and villages surrounding steel plants, as well as the potential contamination of groundwater with toxic elements such as chromium and other hazardous metals (Branca *et al.*, 2009; Holappa *et al.*, 2021; Loncnar *et al.*, 2016; Pantazopoulou et Zouboulis, 2018; Serjun *et al.*, 2015; Terrones-Saeta *et al.*, 2021; Tossavainen *et al.*, 2007; Wu *et al.*, 2023a).

There is considerable disagreement among authors regarding the exact amount of LFS produced and the quantity produced per tonne of steel. Most figures are estimates based on steel production tonnage. This variability in reported statistics can be attributed to the relative novelty of LFS and the lack of a precise, standardized definition, which often leads to confusion with other types of steel slags. Some researchers (*e.g.*, Kriskova *et al.* (2012); Loncnar *et al.* (2016)) correctly identify LFS, while others conflate it with slags from VD and VOD furnaces (e.g., Rađenović *et al.* (2013); Serjun *et al.* (2013)) or even stainless EAFS (*e.g.*, Shi (2002); Sofilić *et al.* (2013); Sheen *et al.* (2015); Pantazopoulou et Zouboulis (2018)).

For example, Manso *et al.* (2005) reported that 30 kg of LFS is produced per tonne of steel. Based on varying estimates of 10 to 80 kg of LFS per tonne, Sofilić *et al.* (2013) estimated global LFS production between 8.5 and 113 million tons per year from 2000 to 2010, with 1.4 to 16.7 million tons per year produced in the European Union (EU) during the same period. Natali Murri *et al.* (2013) estimated 4 million tons per year in the EU, while Mahoutian et Shao (2016) reported a global production of 30 million tons per year. Assuming 12 to 15 kg of LFS per tonne of steel, Adesanya *et al.* (2017a) estimated 1.9 to 2.4 million tons per year, whereas Nguyen *et al.* (2019) estimated 2.1 to 2.6 million tons per year in Europe. Aponte *et al.* (2020) reported 700,000 tons of LFS generated in the EU in 2016, assuming a production rate of 20 to 30 kg per tonne of steel. Wu *et al.* (2023a) noted that LFS production has now exceeded 20 million tons annually.

Despite the debate over specific numbers, these figures emphasize the urgent need for effective management of LFS (Terrones-Saeta *et al.*, 2020). Moreover, LFS is an alkaline product that possesses interesting activating potential and could consequently be recycled into cementitious composites, such as concretes, mortars, and cemented mine backfills (e.g., cemented paste backfills: CPB), or as a sustainable substitute for general use Portland cement (GU) and GGBFS. Therefore, any valorization trend should help in conserving natural resources and reducing the alarming greenhouse gas emissions of the cement industry. Despite the alkalinity and the cementitious potential, LFS by-products contain some mineral phases that hinder its reactivity and pose long-term issues in the hardened cementitious composites. Among these phases, free lime (f-CaO), free magnesia (f-MgO), and di-calcium silicate (γ-C_2S) must be mentioned. Therefore, LFS needs to be adequately treated to enhance its reactivity and ensure the long-term durability in the bodies of the cementitious materials.

In the past two decades, there has been a significant acceleration in scientific advancements within this field of research, marked by the publication of numerous papers and literature reviews. However, even though some publications describe very interesting treatments (Jacob, 2024; Shi, 2005; Wu *et al.*, 2023a), they require updates and more focus in the specific topics of treatment. Other papers are more general and focus on the use of LFS in concrete and mortars or soil stabilization (Najm *et al.*, 2021; Santamaría *et al.*, 2021), often including all types of iron and steel slags (Brandaleze *et al.*, 2018; Jiang *et al.*, 2018; Piatak *et al.*, 2015; Thomas *et al.*, 2019; Yi *et al.*, 2012; Yildirim et Prezzi, 2011). Some publications highlight the limited recycling of LFS in the steel industry (Guzzon *et al.*, 2007; Varanasi *et al.*, 2019) or focus on some aspect like circular economy (Holappa *et al.*, 2021). The objective of this paper was to assemble an updated and deepened report on the state-of-the-art of LFS. Attention was focused on describing the different characterizations and the various obstacles hindering the use of LFS as an SCM and framing an exhaustive inventory of the treatments already studied in the literature. The unconfined compressive strength (UCS) and the mineralogical composition of the LFS (raw or treated) were the two main criteria used to evaluate the usefulness of the previous investigations and the efficiency of the treatments. The aim of the paper was also to provide a classification of LFS for practical applications, based on a thorough understanding of the diversity of the materials and the respective chemical and mineralogical compositions. At the end, the aim was to provide a decision

tool to help in the choice of an adequate treatment depending on available technologies, energies, and financial support.

6.2 Production and properties of LFSs

6.2.1 Production and use of LFSs

Ladle furnace slags, also known as refining slags, basic slags, or white slags, are by-products of the refining of molten steel. This slag is generated in the ladle furnace (LF) during the iron metallurgy process—generally referred to secondary metallurgy. It should be noted that prior to this stage, steel production first goes through primary metallurgy, which generally includes primary steelmaking in an electric arc furnace (EAF) or a basic oxygen furnace (BOF). Then, it can be further refined, targeting more purifying processes where impurities can be removed to obtain steel with a high standard and desired properties. Refining processes are common in the production of high-quality steels (Väinölä *et al.*, 1995).

The Perrin process technology, a precursor of modern steelmaking, was developed and used from the early 1930s to the mid-1950s. At that time, dephosphorization, deoxidation, and desulfurization were performed by pouring liquid steel over molten synthetic slag that had previously been added to the ladle (Arnold *et al.*, 2006; Perrin, 1957). In the 1950s, vacuum degassing was industrially implemented in steel making plants; the objective was to reduce the hydrogen content (Väinölä *et al.*, 1995) in the reactors. Later, vacuum degassing units were used for denitrogenation, decarburization, and deoxidation, as well as for desulfurization. Then, oxygen blowing devices were introduced and installed in vacuum degassing units (Arnold *et al.*, 2006).

Ladle furnaces reheat the steel from the primary stage (BOF or EAF) at about 1,500–1,600°C using three graphite electrodes connected to an arc-transformer (Branca *et al.*, 2009; He *et al.*, 2012; Tossavainen *et al.*, 2007). Typically, the reactors are also equipped with a pipe connected to the bottom of the furnace (Figure 6.2), through which argon is injected. The aim of the injected argon is to homogenize the temperature and composition of the steel in the reactor, while inducing additional deoxidation and alloying materials through a dedicated hopper (Arnold *et al.*, 2006). This stage of steel refining includes desulfurization by injecting chemical agents, such as calcium (Ca), magnesium (Mg), calcium monosilicide (CaSi), or calcium carbide (CaC_2), to lower the sulfur concentration down to 2 ppm (Väinölä *et al.*, 1995; Yildirim et Prezzi, 2011). It also includes

deoxidation by adding silicon (Si) and aluminum (Al) to form silica (SiO_2) and alumina (Al_2O_3), respectively, nitrogen and hydrogen degassing, removal of impurities, and final decarburization for very low carbon steel (Allertz et Sichen, 2015a, b; Yildirim et Prezzi, 2011). The oxides generated by this refining process are then absorbed within the slag produced at the end of the treatment. Lime and fluorspar fluxes are rarely used due to their tendency to severely corrode ladle linings, their limited foaming capabilities, and associated environmental issues (Sarkar *et al.*, 2022; Zolin *et al.*, 2022).

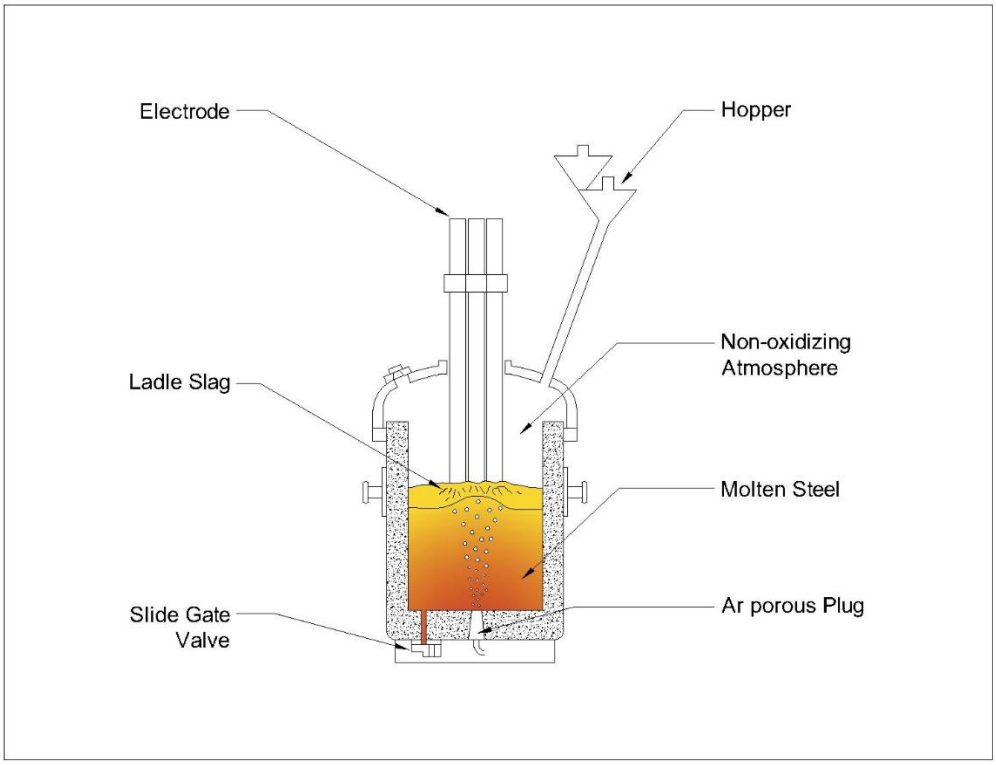


Figure 6.2 Principle of steel refining in a ladle furnace, modified from Yuasa *et al.* (1984).

The advent of basic refining and degassing processes in the European steel industry in the 1980s led to the production of a new by-product: the basic, refining, reduction, or blank slag from secondary metallurgical processes, called ladle furnace slag (Rodriguez *et al.*, 2009). Since the 1980s, ladle furnaces have seen significant construction, marking a notable increase in their numbers (Aminorroaya-Yamini *et al.*, 2004)

Although the emergence of LFS is relatively recent (Rodriguez *et al.*, 2009), many examples of its reuse can be found in aquaculture for the development of fishing blocks (Sasamoto *et al.*, 2003),

in the cement industry as a raw material for the manufacture of Portland cement clinker (Murphy *et al.*, 1997; Young, 1995), in civil engineering (Maghool *et al.*, 2019), in ceramics (Lemougna *et al.*, 2019), or as a synthetic flux in steel plants (Dippenaar, 2005; Sarkar *et al.*, 2022; Varanasi *et al.*, 2019; Zolin *et al.*, 2022). Masonry mortars (Chang *et al.*, 2019b; Manso *et al.*, 2005; Manso *et al.*, 2011) and soil stabilization (Bo et Yi, 2019; Brand *et al.*, 2020; Lopes *et al.*, 2023; Manso *et al.*, 2013; Montenegro-Cooper *et al.*, 2019; Ortega-López *et al.*, 2014; Xu et Yi, 2022b) are also attractive applications; there are only a few examples where "these secondary resources" can be efficiently reused.

6.2.2 Properties of LFSs

6.2.2.1 Physical and morphological properties of LFSs

Regardless of the refining operations, one of the major mineral phases that occurs in LFS is γ-C_2S, which is converted from β-C_2S during the cooling stages. The conversion of β-C_2S to γ-C_2S is accompanied by a nearly 12% volume increase (Kim *et al.*, 1992). Therefore, the solidified slag masses break up and transform into dust due to crystallization pressures resulting from differences in structures and densities between β-C_2S and γ-C_2S. The hardened LFS mass then converts into friable dusty material (Deverill, 1979). According to Groves (1983), γ-C_2S is 14% more voluminous than β-C_2S. LFS is a by-product that usually appears as a white or whitish powder (Figure 6.3). According to Branca *et al.* (2009), after the deposition of the molten slag in open air, it takes only a few hours (approximately three hours) for it to transform into powder.



Figure 6.3 Illustration of the ladle furnace slag pot disintegration phenomenon: (a) immediately after being overturned, and (b) in its final state after cooling (Branca *et al.*, 2009).

When water is present, free lime (f-CaO, hard-burned lime) and free magnesia (f-MgO, periclase) can undergo a reaction to respectively form portlandite ($Ca(OH)_2$) and brucite ($Mg(OH)_2$). As a result, f-CaO and f-MgO expand by 92% and 120%, respectively (Erlin et Jana, 2003). These reactions may also contribute to the disintegration phenomenon.

LFS is characterized by grains of irregular shapes, although more spherical particles may be present depending on the temperature conditions during formation. LFS particles can also appear as individual polyhedral crystals or irregular aggregates composed of polyhedral crystals with sharp contours, which are porous and hollow. LFS slag exhibits an irregular and porous surface with notable cracks. The texture can vary from fibrous to crystalline or flaky. The grains are characterized by sharp and fissured edges, contributing to its rough texture. This texture may also indicate localized crystal growth (Bignozzi *et al.*, 2013; Marinho *et al.*, 2017; Monkman *et al.*, 2009; Natali Murri *et al.*, 2013; Rađenović *et al.*, 2013; Setién *et al.*, 2009; Silva *et al.*, 2022; Sultana et Islam, 2022; Zhao *et al.*, 2021). Figure 6.4 illustrates secondary electron microscope (SEM) images of a sample of LFS obtained from ArcelorMittal's facility in Contrecœur, near Montreal, Canada.

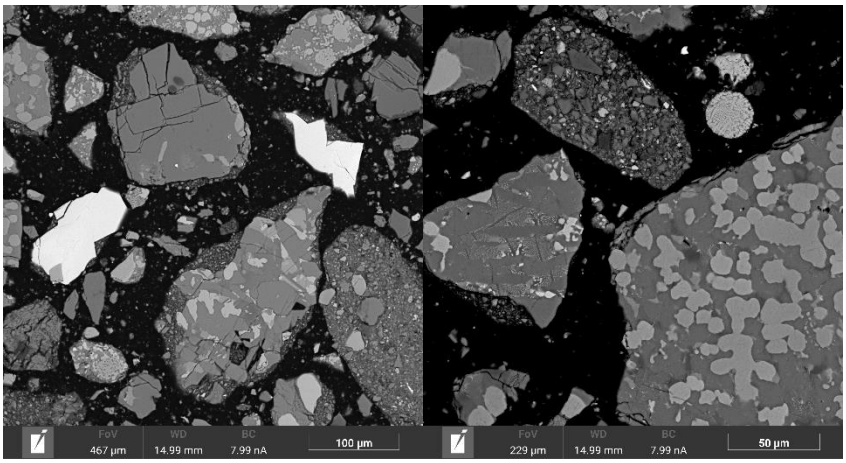


Figure 6.4 Secondary electron microscope (SEM) images of ladle furnace slag (LFS) (in polished section) from ArcelorMittal operation in Contrecœur, Quebec, Canada

LFS is a very fine product caused by the disintegration of dicalcium silicate during the cooling process. However, its granulometric distribution may vary slightly: it contains an agglomerated (coarse) portion that can range from millimeter- to centimeter-sized particles (Manso *et al.*, 2005;

Herrero *et al.*, 2016; Papayianni and Anastasiou, 2012; Monkman *et al.*, 2009). Figure 6.5 presents an example of the appearance of slowly air-cooled LFS.



Figure 6.5 Visual appearance of an as-received ladle furnace slag (LFS) from ArcelorMittal's operations in Contrecœur, Quebec, Canada (with an index finger as a means of comparison)

According to Monkman *et al.* (2009), finely graded LFS powder can mimic the grading of natural sand without the need for additional crushing. Papayianni et Anastasiou (2012) reported that freshly produced LFS typically has grain sizes ranging from 500 to 1,000 µm. Meanwhile, Araos Henríquez *et al.* (2021) stated that LFS particle sizes range from 0 to 2,000 µm. Manso *et al.* (2005) noted that the total LFS particle size range is from 2 to 200 µm, with 50–60 µm sizes being predominant compared to smaller particles ranging between 3 and 10 µm. Nguyen *et al.* (2018) found that the fine fraction smaller than 8 mm had a d_{50} value of approximately 57 µm, while Adesanya *et al.* (2017c) and (Sultana et Islam, 2022) reported a d_{50} of 34 µm and 73.7 µm, respectively, for received LFS. Table 6.1 provides quantifications of the weight of various particle size ranges. Figure 6.6 presents a comparison between particle size distribution of a raw LFS and Portland cement.

Table 6.1 Examples of weight of various particle size ranges from literature.

Size or granulometric range	Weight (%)	Reference
Size < 63 µm	88%	Natali Murri *et al.* (2013)
Fraction ≤ 125 µm	Approximately 90%	Kriskova *et al.* (2012)
Fraction ≤ 45 mm	Constitutes more than 50%	Salman *et al.* (2015),
45 µm sieve	95% passing	Sideris *et al.* (2015)
96 µm sieve	100% passing	
188 µm sieve	90% passing	Sultana et Islam (2022)
16.0 µm sieve	10% passing	

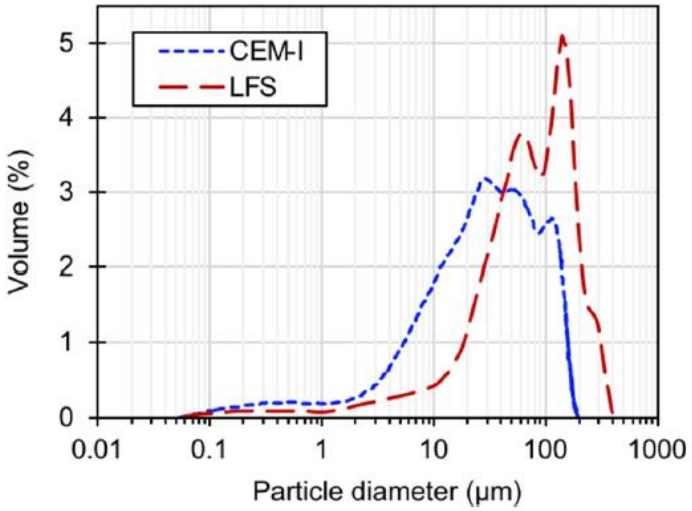


Figure 6.6 Comparison between particle size distribution of a raw ladle furnace slag (LFS) and Portland cement (CEM-I) (Sultana et Islam, 2022; Sultana et Sadiqul Islam, 2023).

The Blaine specific surface area (SSA) of LFS is lower than that of typical Portland cement values, with a value of 206 m^2/kg reported by Manso *et al.* (2005) and 162 m^2/kg reported by Herrero *et al.* (2016) for as-received LFS (not processed). However, the SSA is not generally a reliable measure for characterizing unprocessed LFSs due to the presence of some coarse particles measuring a few centimetres (Herrero *et al.*, 2016; Manso *et al.*, 2005). Therefore, accurately measuring the SSA is challenging. Table 6.2 outlines some reported values for processed LFSs.

Table 6.2 Some reported specific surface area values of ladle furnace slag (LFS).

SSA (m^2/kg)	Type	Processing	Reference
206	Blaine	Not processed	Manso *et al.* (2005)
206–309	Blaine	After removing particles > 1 mm	Rodriguez *et al.* (2009)
350	–	Sieving, magnetic separation, and grinding	Adolfsson *et al.* (2011b)
282	–	Sieved through the 100 µm sieve	Papayianni et Anastasiou (2012)
849		Sieved through the 45 µm sieve	
660		Ground	
700	BET(*)	Sieved at <125 µm	Kriskova *et al.* (2012)
318	Blaine	Crushed and pulverized	Mahoutian *et al.* (2014)
247	Blaine		
282	Blaine	Crushing	Herrero *et al.* (2016)
165	Blaine	Not processed	
346	–	Ground	Fang *et al.* (2021)
2,886	–	–	Wang *et al.* (2023)

: not mentioned; (*) : Brunauer, Emmett and Teller

In general, LFS is a medium dense product with a mean density value of 2.83 and range between 2.45 to 3.22 (Table 6.3).

Table 6.3 Some ladle furnace slag (LFS) densities (or specific gravity) reported in the literature.

Specific gravity	Reference	Value	Reference
2.65	Manso *et al.* (2005)	2.76	Silva *et al.* (2022)
2.59	Papayianni et Anastasiou (2006)	3.07	
3.03	Tossavainen *et al.* (2007)	2.98	
3.00	Bonenfant *et al.* (2008)	2.89	Lopes *et al.* (2023)
2.83	Rodriguez *et al.* (2009)	2.8	López-Ausín *et al.* (2023)
2.75	Herrero *et al.* (2016)	2.59	Naik *et al.* (2023)
3.03		2.88	Peceño *et al.* (2023)
2.85	Wang *et al.* (2016)	2.68	Revilla-Cuesta *et al.* (2023)
3.218	Bocci (2018)	2.74	
3.137		2.79	Skaf *et al.* (2023)
2.45	Sideris *et al.* (2018)	2.83	Mean
2.83	Pasetto *et al.* (2020)	3.22	Max
2.59	Anastasiou (2021)	2.45	Min

The observed variations in density values can be attributed to variations in chemical composition and duration of exposure to weathering (Silva *et al.*, 2022; Yildirim et Prezzi, 2011). For example, calcium oxide, when exposed to moisture, transforms into calcium hydroxide, which has a lower density than CaO. In Herrero *et al.* (2016), the slag taken immediately from the factory was denser than the weathered slag. Furthermore, the presence of metals such as iron or Fe_2O_3 oxide in LFS may also contribute to its high density (Silva *et al.*, 2022; Tossavainen *et al.*, 2007). For example, for aluminosilicate minerals, Ouffa *et al.* (2020b) demonstrated a positive correlation between the percentage of Fe_2O_3 and the density.

6.2.2.2 Chemical composition of LFSs

The chemical composition of LFS varies considerably due to the mix of steel grades produced and the range of fluxes used (Jeong *et al.*, 2022; Kozlov *et al.*, 2019; Sheshukov *et al.*, 2017a; Sheshukov *et al.*, 2017b; Yang *et al.*, 2016). Figure 6.7 illustrates the fluctuations in the primary oxides: CaO, SiO_2, Al_2O_3, MgO, and Fe_2O_3. Typically, these oxides constitute over 90% of the slag. CaO (indispensable for the basicity of the process) predominates, averaging 50% and ranging from 25% to 68%. SiO_2 can peak at 50% but may also be minimal, averaging 18%. Al_2O_3 averages 12%, varying from 0% to 40%. MgO, used to protect the refractory furnace walls (Sheshukov *et al.*, 2016; Tossavainen *et al.*, 2007), fluctuates between 2% and 22%, with an average of 8%. Fe_2O_3 is infrequently found in this type of slag but displays significant variability, averaging 5% with a notable standard deviation of 7%; Fe_2O_3 is more prevalent in EAFS and BOFS. According to Vlcek *et al.* (2013), liquid-sampled slags contain no iron, in contrast to samples from specific points or final storage sites, which contain iron. This distinction arises from the transportation of the ladle, uncast steel, and slag to processing facilities post-casting, where water-cooling often occurs and iron in the steel oxidizes, integrating iron-containing phases into the slag. For further illustration, various slag samples have been plotted on different ternary diagrams (Figure 6.8).

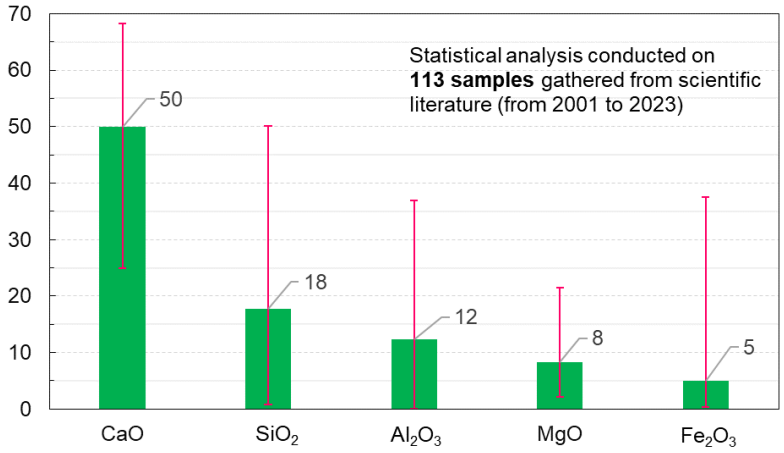


Figure 6.7 Average chemical composition of ladle furnace slag (LFS) with variation margins of main oxides; data from Table 6.6

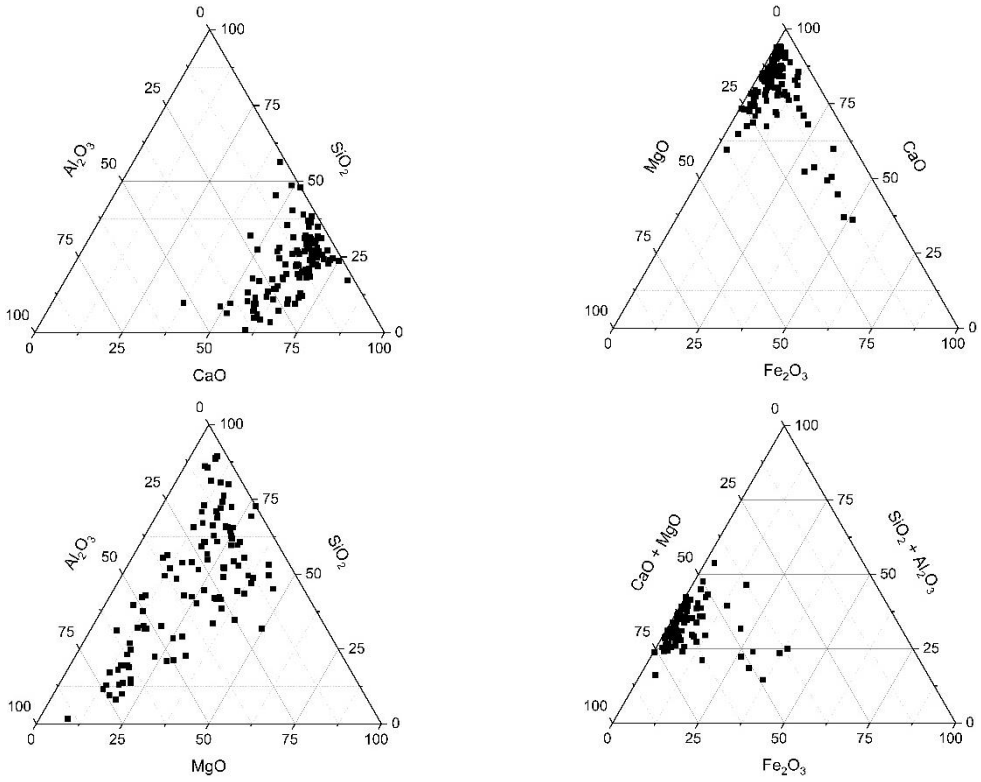


Figure 6.8 Representation of ladle furnace slag (LFS) samples in a ternary diagram.

Table 6.4 presents the minor compounds found in LFS, including MnO, P_2O_5, S (from the steel desulfurization process), TiO_2, Na_2O, K_2O, Cr_2O_3, and F. Additionally, other less significant oxides/elements may also be present in LFS, such as Cl, SrO, ZnO, ZrO_2, V_2O_5, CuO, NiO, PbO, Nb_2O_5, MoO_3, Co_3O_4, SeO_2, B_2O_3, BaO, and SeO_2 (Terrones-Saeta *et al.*, 2020; Tossavainen *et al.*, 2007). Sulfur originates from the desulfurization process, while F may result from the occasional use of CaF_2 as a flux. It is noteworthy that Yong-Jie *et al.* (2023) reported a value of $Sc_2O_3 \approx 11\%$.

Table 6.4 Minor oxides and element in ladle furnace slag (LFS); data from Table 6.6.

Oxide/ Element (%)	Number of values	Mean	Standard deviation	Max	Min
MnO	65	1.01	1.24	7.28	0.05
P_2O_5	20	0.25	0.60	2.73	0.01
Fe (*)	10	0.98	0.87	3.00	0.19
S	68	0.66	0.41	2.23	0.01
TiO_2	43	0.60	0.51	2.51	0.10
FeO	28	4.91	6.40	21.80	0.57
Na_2O	24	0.36	0.44	1.60	0.02
K_2O	27	0.11	0.20	1.00	0.01
Cr_2O_3	21	0.82	1.79	7.59	0.01
f-CaO	13	5.42	5.93	19.00	0.00
f-MgO	6	8.17	3.71	14.00	3.00
F	7	1.84	0.95	3.65	0.59
CO_2	13	1.11	1.42	5.57	0.15
LOI(**) (%)	33	6.52	5.68	26.20	–1.30

(*): Fe metal; (**): Loss On Ignition

Alkalinity is a parameter often calculated to characterize slag: one of the mass concentrations presented by equations (6.1), (6.2), and (6.3) is often used (Kriskova *et al.*, 2012; Shi, 2005; Tossavainen *et al.*, 2007).

$$M_{b1} = \frac{CaO(\%) + MgO(\%)}{SiO_2(\%)} \tag{6.1}$$

$$M_{b2} = \frac{CaO(\%)}{SiO_2(\%)} \tag{6.2}$$

$$M_{b3} = \frac{CaO(\%) + MgO(\%)}{SiO_2(\%) + Al_2O_3(\%)} \tag{6.3}$$

Equation (6.4) has also been employed to characterize the hydraulic activity (HI) of LFSs (Marinho *et al.*, 2017; Najm *et al.*, 2021).

$$HI = \frac{SiO_2(\%) + Al_2O_3(\%) + Fe_2O_3(\%)}{CaO(\%) + MgO(\%)} \quad (6.4)$$

Table 6.5 summarizes some statistics about the values of M_{b1}, M_{b2}, M_{b3}, and HI of the 113 samples from literature (see Table 6.6).

Table 6.5 Alkalinity coefficient and hydraulic activity (HI) index of ladle furnace slags (LFSs); data from Table 6.6.

Statistic	M_{b1}	M_{b2}	M_{b3}	HI
Mean	4.96	4.33	2.04	0.63
Standard deviation	7.83	7.35	0.58	0.25
Minimum	0.83	0.75	0.81	0.26
Maximum	81.18	76.52	4.91	1.73

Based on Table 6.5, all the coefficients (M_{b1}, M_{b2}, M_{b3}) are greater than 1, which indicates that LFSs are alkaline and have good hydraulic activity (Matthes *et al.*, 2018; Pal *et al.*, 2003). The value of HI is between 0.26 and 1.73, which indicates that LFSs fall into three categories: moderately hydraulic, standard hydraulic, and highly hydraulic (Marinho *et al.*, 2017; Najm *et al.*, 2021).

6.2.2.3 Mineralogical composition of LFSs

Due to significant variations in the chemical composition of LFS across different sources, it is reasonable to expect considerable differences in its mineralogical composition as well. In fact, at least 50 minerals have been identified in this type of slag (Table 6.7). This variation is attributed not only to differences in chemical composition but also to exposure and cooling conditions (Manso *et al.*, 2005). For instance, resembling clinker in composition, the mineralogical composition of slag will differ depending on whether it is water- or air-cooled, primarily due to hydration of the cement phases. Nevertheless, the preponderant minerals are: dicalcium silicates (γ/ β -$2CaO.SiO_2$

or γ /β -C_2S)[20/23[2]], periclase (free MgO) [20/23], mayenite ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) [17/23], portlandite $Ca(OH)_2$ [11/23], tricalcium aluminate (C_3A))[9/23], tricalcium silicate or alite ($3CaO.SiO_2$)[8/23], calcio-olivine ($2CaO.SiO_2$ or C_2S)[7/23], fluorite (CaF_2))[7/23], and merwinite ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$) [7/23] (see Table 6.7). A typical diffractogram of air-cooled slag is shown in Figure 6.9.

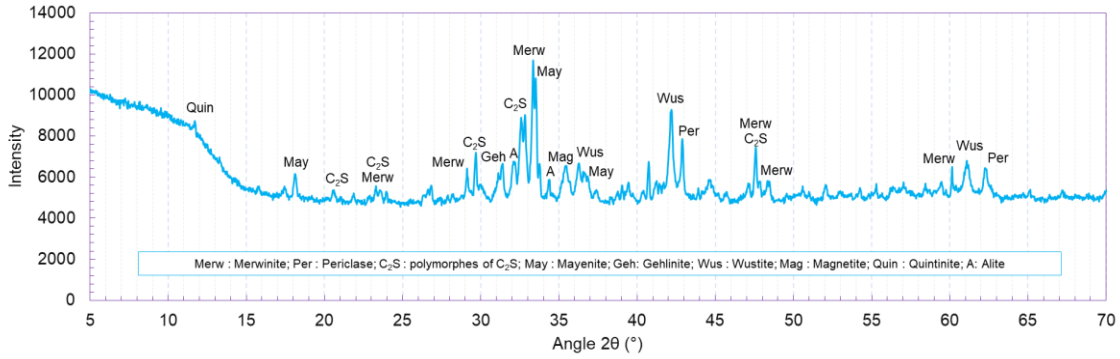


Figure 6.9 X-ray diffractogram of a ground air-cooled ladle furnace slag (LFS) from ArcelorMittal operation at Contrecœur, Quebec, Canada.

The most significant mineral in slowly air-cooled silicon-rich slag is γ-C_2S; β-C_2S and C_3S represent a minority (Kriskova *et al.*, 2012; Papayianni et Anastasiou, 2012; Shi, 2002; Vlcek *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2021). LFS may, indeed, contain C_3S since the process temperature could exceed 1,500°C (Mahoutian *et al.*, 2014). If the LFS is rapidly air quenched, it may contain a significant amount of C_3S and β-C_2S (Lee *et al.*, 2018).

Metasilicate CS and anorthite have been found in LFS by Yi *et al.* (2022). Marinho *et al.* (2017) found montmorillonite in LFS, prompting consideration of whether clays are naturally present in LFS or if they are solely a result of contamination. In an LFS sample used by Monkman *et al.* (2009), there was no indication of the presence of calcium silicate phases C_2S or C_3S.

The most important minerals in Al-rich LFS are mayenite ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ or $C_{12}A_7$) and tricalcium aluminate ($3CaO{\cdot}Al_2O_3$ or C_3A) (Adolfsson *et al.*, 2011b; Herrero *et al.*, 2016; Lee *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2023). Mineral phases like portlandite ($Ca(OH)_2$ or CH), brucite ($Mg(OH)_2$ or MH),

[2] : x/y in brackets represents the ratio where x is the number of occurrences of the mineral and y is the total number of specific studies consulted.

katoite ($Ca_3Al_2(OH)_{12}$), hydrotalcite ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}•4(H_2O)$), and Sjögrenite ($Mg_6Fe^{3+}{}_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$) are found in hydrated LFS (Herrero *et al.*, 2016; Moliné *et al.*, 2018; Setién *et al.*, 2009). Minerals like cuspidine ($Ca_4Si_2O_7(F,OH)_2$) are found in slag through the addition of CaF_2 during refining (Kriskova *et al.*, 2012).

Table 6.6 Chemical compositions of different ladle furnace slags (LFSs) collected from the literature.

N°	Oxides (%)						References
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Others, f-CaO, f-MgO, and LOI(*)	
1	40.7	22.2	18.4	0.27	14.5	MnO = 0.4; P_2O_5 = 0.1; T-Fe = 0.19; TiO_2 = 0.23; CaF_2 = 1.57; f-CaO = 0.1	Iguchi *et al.* (2001)
2	52.49	28.2	9.22	0.93	5.46	TiO_2 = 0.77	Sun *et al.* (2001)
3	39.84	7.52	30.65	13.1	5.54	others = 3.35	Cho *et al.* (2002)
4	26	6.8	36.3	14.56	9.1	FeO = 13.1; S = 0.01	Posch *et al.* (2002)
5	39.2	6.9	34.3	6	9.2	FeO = 5.4; S = 0.02	
6	50.9	4.2	29.5	4.22	8.3	FeO = 3.8; S = 0.21	
7	55.1	9.6	23.3	1.11	9.9	FeO = 1.0; S = 0.35	
8	50	6	29	3.11	9	FeO = 2.8; MnO = 1.8; P_2O_5 = 0.4; S = 0.5	Aminorroaya-Yamini *et al.* (2004); Varanasi *et al.* (2019)
9	49	6.4	28	5.45	8.6	FeO = 4.9; MnO = 1.9	
10	56.25	9.65	14.01	4.81	5.88	Fe = 1.68; FeO = 0.57; MnO = 0.13; P_2O_5 = 0.086; S = 0.87; f-CaO = 0.205	Mihok *et al.* (2006)
11	56.34	9.31	18.58	4.78	13.04	Fe = 1.67; FeO = 1.29; MnO = 0.277; P_2O_5 = 0.036; S = 0.583; f-CaO = 0.002	
12	54.1	32.5	2.5	1.91		FeO = 1.72; Na_2O = 0.34; K_2O = 0.04; Cl^- = 0.03; SO_4^{2-} = 0.21; LOI (950°) = 3.19	Papayianni et Anastasiou (2006)
13	42	21	12	1.11	6	MnO = 4; FeO = 1; others = 6	Cavallotti *et al.* (2007)
14	42.5	14.2	22.9	2.23	12.6	FeO = 0.5; Fe = 0.4; MnO = 0.2; (Cr = 2,700; Mo = 280; Zn = 370; Ni = 70; Cu = 20; K = 80; Ti = 840; V = 280 in ppm)	Tossavainen *et al.* (2007)
15	58.1	26.4	4.6	4.78	6.2	FeO = 4.30. MnO = 2.18; P_2O_5 = 0.05; TiO_2 = 0.74; S = 0.15; K_2O = 0.03	Bonenfant *et al.* (2008)
16	51	17.65	11.36	0.71	13.2	Na_2O = 0.63; SO_3 = 2.30; K_2O = 0.42; TiO_2 = 2.51	Branca *et al.* (2009)
17	58.09	9.52	15.71	0.86	4.83	TiO_2 = 1.15; MnO = 0.10; Na_2O = 0.04; K_2O = 0.01; SO_3 = 1.79; CO_2 = 0.3; LOI = 6.67	Monkman *et al.* (2009)

The gray cells contain calculated values derived from FeO, Fe, or both; (*) : Loss On Ignition

Table 6.6 Chemical compositions of different ladle furnace slags (LFSs) collected from the literature (continuation).

N°	Oxides (%)						References
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Others, f-CaO, f-MgO, and LOI	
18	56	17	11	2	10	∑others ($MnO+TiO_2+SO_3+Na_2O+K_2O$) = 4; f-CaO+$Ca(OH)_2$ = 12; f-MgO = 6; LOI = 5	Manso *et al.* (2005); Rodriguez *et al.* (2009); Manso *et al.* (2011); Prieto *et al.* (2019)
19	55	15	12.5	2.1	7.5	MnO = 0.36; K_2O = 0.02; Na_2O = 0.03; Cr_2O_3 = 0.01; P_2O_5 < 0.001; TiO_2 = 0.33; S = 0.9; LOI = 5.5; C = 0.12; f-CaO = 19; f-MgO = 3	Setién *et al.* (2009)
20	57.5	19.8	4.3	3.3	11.6	MnO = 0.42; K_2O = 0.015; Na_2O = 0.065; Cr_2O_3 = 0.1; P_2O_5 < 0.01; TiO_2 = 0.18; S = 1.04; LOI = 1.2; C = 0.05; f-CaO = 3.5; f-MgO = 10	
21	50.5	12.6	18.6	1.6	11.9	MnO = 0.52; K_2O = 0.012; Na_2O = 0.055; Cr_2O_3 = 0.01; P_2O_5 < 0.001; TiO_2 = 0.89; S = 1.5; LOI = 2.1; C = 0.04; f-CaO = 9.5; f-MgO = 8	
22	37.4	50.1	1.62	2.63	4.25	FeO = 2.37; f-CaO = 0.8; reactive SiO_2 = 20.4; SO_3 = 0.2; Na_2O_{eq} = 0.39; LOI = 2.06	Papayianni et Anastasiou (2010)
23	40	5	32.5	5.33	5.9	FeO = 4.8; Mn_2O_3 = 8.1; K_2O = 0.1; TiO_2 = 0.6; LOI = 2	Adolfsson *et al.* (2011b)
24	51.5	28.3	1.2		11.3	Cr_2O_3 = 3.9; others = 3.8	Kriskova *et al.* (2012)
25	55.7	26.1	2	1.5	4.3	f-CaO = 0.8; reactive SiO_2 = 20.5; K_2O = 0.2; Na_2O = 0.9; SO_4^{2-} = 0.25	Papayianni et Anastasiou (2012)
26	54	9	30.2	1.04	8.2	FeO = 0.94	Wcisło *et al.* (2012)
27	54.5	16.4	11.1	8.7	4	MnO = 2; ZnO = 0.6; K_2O = 1; TiO_2 = 0.3; others =1.4; LOI = 9.8	Bignozzi *et al.* (2013)
28	56.7	17.7	6.6	2.2	9.6	K_2O+Na_2O = 0.1; TiO_2 = 0.34; C = 0.35; S = 0.2; LOI = 4	Manso *et al.* (2013); Skaf *et al.* (2016); Pasetto *et al.* (2020)
29	56.7	17.7	6.67	2.19	9.73	K_2O = 0.02; C = 0.35; S = 0.76; LOI = 5.35; f-CaO = 12; f-MgO = 8	Montenegro *et al.* (2013)
30	54	14.3	10.3	1.77	16.5	K_2O < 0.1; C = 1.52; S = 0.61; LOI = 5.40; f-CaO = 5; f-MgO = 14	
31	42.1	17.9	13	7.1	6.1	others = 3.8; LOI = 10	Natali Murri *et al.* (2013)
32	48.37	15	14.3	1.71	15.25	FeO = 1.54; Na_2O = 0.43; K_2O = 0.36; TiO_2 = 0.2; P_2O_5 = 2.73; Cr_2O_3 = 0.92	Rađenović *et al.* (2013)

Table 6.6 Chemical compositions of different ladle furnace slags (LFSs) collected from the literature (continuation).

N°	Oxides (%)						References
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Others, f-CaO, f-MgO, and LOI	
33	53.9	18.6	11.3	1.1	14		Vlcek *et al.* (2013)
34	62.7	24.1	2.4	2.8	6.8		
35	34.4	24.1	16.9	1.8	21.5		
36	47	16.3	6.2	26.59	5	Fe_{met} = 0.4; FeO = 16.1	
37	40.7	14.7	4.1	30.88	10.9	Fe_{met} = 0.5; FeO = 16	
38	38.7	37.9	7	3.15	12.8	Fe_{met} = 0.5; FeO = 1.8	
39	36.9	27.8	4.3	21.59	10.3	Fe_{met} = 0.5; FeO = 12	
40	38.9	12.8	2	37.17	11	Fe_{met} = 0.6; FeO = 21.8	
41	28.7	18.7	5.3	37.6	11.4	Fe_{met} = 0.8; FeO = 21.6	
42	50.65	32.41	1.36	2.66	2.77	SO_3 = 2.30; K_2O = 0.06; Na_2O = 0.78; LOI = 6.72	Anastasiou *et al.* (2014); Anastasiou (2021)
43	65.23	12.35	16.55	0.79	3.96	Na_2O = 0.08; CO_2 = 1.1; f-CaO = 7.2	Mahoutian *et al.* (2014); Mahoutian et Shao (2016)
44	57.55	6.21	23.17	3.55	5.04	Na_2O = 0.16; CO_2 = 0.2; f-CaO = 10.8	
45	58.4	18.9	7.1	2.36	10.2	TiO_2 = 0.36; MnO = 0.31; SO_3 = 0.92; CO_2 = 1.4	Ortega-López *et al.* (2014); Santamaria *et al.* (2019)
46	51.2	15	11.9	2.57	8.4	TiO_2 = 0.39; MnO = 0.56; SO_3 = 1.93; CO_2 = 7.59	
47	50.7	10	23.3	0.53	13.6	TiO_2 = 0.1; MnO = 0.15 ; C = 0.2; S = 0.2	
48	59.2	21.3	8.27	1	7.92	TiO_2 = 0.17; MnO = 0.26; C = 0.13; S = 1.39	
49	57.8	3	27.3	2.9	7.1	TiO_2 = 0.1; MnO = 0.12; C = 0.36; S = 0.98	
50	55.79	23.5	4.29	1.69	6	Others = 8.70	Sáez-de-Guinoa Vilaplana *et al.* (2015)
51	44.5	10.9	26.6	4.3	6.6	MnO = 0.6	Choi *et al.* (2016)
52	53.96	3.77	28.82	3.82	6.36	MnO = 0.29; TiO_2 = 0.14; P_2O_5 = 0.04; LOI = 26.2	Herrero *et al.* (2016)
53	61.64	22.94	4.42	1.01	5.99	MnO = 0.22; TiO_2 = 0.34; P_2O_5 = 0.01; LOI = 3	
54	48.6	23.7	4.2	1.21	8.1	Cr_2O_3 = 0.01	Wang *et al.* (2016)

Table 6.6 Chemical compositions of different ladle furnace slags (LFSs) collected from the literature (continuation).

N°	Oxides (%)						References
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Others, f-CaO, f-MgO, and LOI	
55	46.3	8.6	28.3	5	7.4	Others = 4.4; LOI = –1.3	Adesanya et al., (2017b, c)
56	49.8	10.1	27.1	1.1	6.4	SO_3 = 1.1; others = 4.4	Adesanya *et al.* (2017a)
57	24.899	22.934	0	35.233	8.633	P_2O_5 = 0.466; SO_3 = 0.498; K_2O = 0.059; TiO_2 = 0.498; Cr_2O_3 = 0.954; Mn_2O_3 = 5.827	Maghool *et al.* (2017)
58	50.9	8.3	27.8	1.1	6.3	SO_3 = 0.8; others = 4.8; LOI = –0.9	Adesanya *et al.* (2018)
59	48.77	20.21	8.92	2.18	16.42	TiO_2 = 1.82; FeO = 1.96; S = 1.37; MnO = 0.37; Na_2O = 0.07; Cr_2O_3 = 0.06; P_2O_5 = 0.03; K_2O = 0.01	Bocci (2018)
60	50.36	21.64	9.36	1.63	13.06	TiO_2 = 2.04; FeO = 1.47; S = 1.63; MnO = 0.32; Na_2O = 0.07; Cr_2O_3 = 0.02; P_2O_5 = 0.03; K_2O = 0.01	
61	46.3	8.6	28.3	5	7.4	SO_3 = 0.5; others = 3.9; f-CaO = 0	Nguyen *et al.* (2018)
62	55	17	9	5.5	7	MnO = 2; others = 1.8; LOI = 2.7	Pantazopoulou et Zouboulis (2018)
63	39.18	38.78	1.74	2.19	3.33	SO_3 = 0.12; Na_2O = 0.63; K_2O = 0.04; LOI = 11.4; f-CaO = 1.59	Papayianni *et al.* (2018)
64	40.2	18.74	4.94	3.64	14.81	SO_3 = 1.06; MnO = 0.66; K_2O = 0.09; ZnO = 1.21; PbO = 0.06; Cr_2O_3 = 0.06; CuO = 0.02; TiO_2 = 0.43; others = 0.60; LOI = 13.48	Bo et Yi (2019)
65	68.27	21.56	1.15	0.36	4.21	MnO = 0.53; Cr_2O_3 = 1.71; TiO_2 = 0.44	Chang *et al.* (2019a)
66	52.2	11.8	23.2	7.23	2.9	FeO = 2.2; S = 0.52; MnO = 2; TiO_2 = 0.13; Fe = 3; P_2O_5 = 0.36; Na_2O = 0.065	Kapusuz *et al.* (2019)
67	51	18	11.1	1.76	14.2		Montenegro-Cooper *et al.* (2019)
68	60.2	23.2	6.3	1.6	5.1	SO_3 = 2.5	
69	51	8.3	27.9	1.1	6.3	SO_3 = 0.8; others = 4.6	Nguyen *et al.* (2019)
70	55.86	0.73	36.91	1.16	3.4	K_2O = 0.01; SO_3 = 0.40	Wang et Suraneni (2019)
71	52.76	21.58	5.07	2.37	5.86	SO_3 = 1.37; MnO = 0.91; TiO_2 = 0.33; Cr_2O_3 = 0.08; K_2O = 0.05; ZnO = 0.04; P_2O_5 = 0.03; others = 1.74; LOI = 7.81	Aponte *et al.* (2020)

Table 6.6 Chemical compositions of different ladle furnace slags (LFSs) collected from the literature (continuation).

N°	Oxides (%)						References
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Others, f-CaO, f-MgO, and LOI	
72	45.9	21.6	4.2	2.57	8.6	Total-Fe = 1.8; MnO = 0.3; S = 0.867	Li *et al.* (2020a)
73	50.2	11.7	19.9	3.00	4.9	Total-Fe = 2.1; MnO = 0.3; S = 0.727	
74	44.1	17.5	3.4	3.29	17.9	Total-Fe = 2.3; MnO = 0.6; S = 0.567	
75	55.4	27.2	2.7	2.14	5.8	Total-Fe = 1.5; MnO = 0.4; S = 0.547	
76	52.1	19.3	14.8	1.00	4.9	Total-Fe = 0.7; MnO = 0.1; S = 0.994	
77	52.3	5.1	28.9	0.71	5.4	Total-Fe = 0.5; MnO = 0.1; S = 0.911	
78	46.4	21.1	3.9	2.29	7	Total-Fe = 1.6; MnO = 0.5; S = 0.772	
79	52.6	23.6	4.2	0.43	8.8	Total-Fe = 0.3; MnO = 0.2; S = 0.828	
80	40.3	15.9	4.8	6.43	13.1	Total-Fe = 4.5; MnO = 0.6; S = 0.542	
81	47.7	21.8	4.3	3.15	10.4	Total-Fe = 2.2; MnO = 0.7; S = 0.69	
82	53.5	23.6	9.9	1.59	9.58	TiO_2 = 0.73; FeO = 1.43; MnO = 0.4; P_2O_5 = 0.05; S = 0.27	Gollapalli *et al.* (2020)
83	54.9	23.5	6.6	1.1	8.5	MnO = 0.4	Pinheiro *et al.* (2020)
84	40.19	12.49	7.29	2.38	19.38	MnO = 0.936; S = 0.548; TiO_2 = 0.486; BaO = 0.240; Na_2O = 0.118; Cr_2O_3 = 0.11; others (Cl; SrO; ZnO; K_2O; ZrO_2; V_2O_5; P; CuO; NiO; PbO; Nb_2O_5; MoO_3; Co_3O_4; SeO_2) = 0.3837	Terrones-Saeta et al., (2021a, b) Nebreda-Rodrigo *et al.* (2021);
85	40.2	18.74	4.94	3.64	14.81	SO_3 = 1.6; TiO_2 = 0.43; K_2O = 0.09; MnO = 0.66; ZnO = 1.21; PbO = 0.06; Cr_2O_3 = 0.06; CuO = 0.02; LOI = 13.48	Xu et Yi (2020)
86	57.09	16.18	18.46	0.65	3.66	TiO_2 = 0.44; SO_3 = 1.09; MnO = 0.08; others = 2.35	Zhao et al., (2020, 2021); Fang *et al.* (2021)
87	45.6	19.3	6.7	10.8	5.8	SO_3 = 1.8; MnO = 1.7; TiO_2 = 0.5; Cr_2O_3 = 0.8; BaO = 0.2; others = 0.6; LOI = 6.7	Araos Henríquez *et al.* (2021)
88	48.1	20.7	5.6	7.2	6.6	SO_3 = 1.9; MnO = 1.3; TiO_2 = 0.4; Cr_2O_3 = 0.4; BaO = 0.2; others = 0.5; LOI = 7.1	
89	54.86	16.33	21.46	0.62	3.41	SO_3 = 0.89; others = 2.43	Fang *et al.* (2021)

Table 6.6 Chemical compositions of different ladle furnace slags (LFSs) collected from the literature (continuation).

N°	Oxides (%)						References
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Others, f-CaO, f-MgO, and LOI	
90	63.59	21.3	2.3	8.08	2.6	TiO_2 = 0.5; others = 1.63	Hui-Teng et al., (2021); Hui-Teng et al., (2022a, b, c); Yong-Sing *et al.* (2021); Yong-Sing *et al.* (2022).
91	51	21.7	11.18	2	7.3	LOI = 6.82	Parsaei *et al.* (2021)
92	53.4	27.8	5.7	3.57	4.6	MnO = 2.8; B_2O_3 = 0.1; Fe(T) = 2.5	Sahoo *et al.* (2021)
93	51.86	12.1	20.12	1.93	5.92	SO_3 = 5.57; FeO_{total} = 1.74; F = 1.26; Na_2O = 0.89; TiO_2 = 0.24; K_2O = 0.10; Cl = 0.07; P_2O_5 = 0.07; MnO = 0.05; Cr_2O_3 = 0.02	Yi *et al.* (2021)
94	46.5	23.3	4.02	7.71	11	MnO = 1.2; Na_2O = 0.04; K_2O = 0.01; TiO_2 = 0.9; P_2O_5 = 0.05; LOI = 3.53	Zhang *et al.* (2021)
95	46.14	31.42	2.95	0.88	2.13	Na_2O = 1.27; K_2O = 0.07; TiO_2 = 0.79; MnO = 1.49	Islam *et al.* (2022)
96	53.4	23.2	6.7	1	12.9	P_2O_5 = 0.1; Cr_2O_3 = 0.01; K_2O = 0.02; Na_2O = 0.02; MnO = 0.05; TiO_2 = 0.50; F_{etot} = 0.7; FeO = 0.9; S = 1.10	Roberto *et al.* (2022)
97	54.2	11.5	1.32	3.4	8.8	MnO = 2.68; SO_3 = 1.93; F = 0.59; LOI = 14.5	Silva *et al.* (2022)
98	35.6	18	4.13	26.8	8.03	MnO = 1.89; SO_3 = 2.11; F = 1.52	
99	52.3	16.5	3.28	14.5	6.82	MnO = 1.12; SO_3 = 1.78; F = 1.93	
100	47.4	29.4	2.6	0.7	2.3	Na_2O = 1.6; K_2O = 0.1; TiO_2 = 0.9; MnO = 1.6	Sultana and Islam, (2022); Sultana and Islam, (2023)
101	44.89	21.42	13.87	0.89	15.62	FeO = 0.8; MnO = 0.86; P_2O_5 = 0.2; S = 0.3	Varanasi *et al.* (2022)
102	58.57	8.15	20.13	0.78	10.66	FeO = 0.7; MnO = 0.52; P_2O_5 = 0.23; S = 0.34	
103	40.2	18.7	4.94	3.64	14.8	MnO = 0.66; ZnO = 1.21; PbO = 0.06; Cr_2O_3 = 0.06; Others = 2.2; LOI = 13.5	Xu et Yi (2022c)
104	58.66	22.68	5.31	1.92	4.02	SO_3 = 3.01; K_2O = 0.06; others = 4.34	Xu and Yi (2022a, b)

Table 6 Chemical compositions of different ladle furnace slags (LFSs) collected from the literature (continuation).

N°	Oxides (%)						References
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Others, f-CaO, f-MgO, and LOI	
105	62.32	8.45	18.64	0.746	4.26	F = 3.65; TiO_2 = 0.81; Na_2O = 0.083; MnO = 0.2; others = 0.83	Yi *et al.* (2022)
106	55.68	26.05	3.79	1.65	6.33	TiO_2 = 0.25; MnO = 0.36; Na_2O = 0.13; P_2O_5 = 0.01; SO_3 = 3.81; F = 1.76; Cl = 0.04	Elwan *et al.* (2023)
107	61.82	16.52	10.59	2.62	2.65	SO_3 = 1.91; TiO_2 = 0.81; Na_2O = 0.11; MnO = 0.71; LOI = 10.78	Fang *et al.* (2023)
108	50.24	14.86	16.26	6.84	3.58	MnO = 1.25; TiO_2 = 0.87; SO_3 = 1.22; Cl = 0.16; Cr_2O_3 = 0.27	Lopes *et al.* (2023)
109	59.39	16.89	10.12	4.62	2.91	SO_3 = 1.77; TiO_2 = 1.18; MnO = 0.85; LOI = 2.27	Ma *et al.* (2023)
110	45.2	15.03	6.23	3.53	13.35	FeO = 1.08; MnO = 1.48; LOI = 14.16; minor elements in ppm (S = 133.56; Cr = 28.25; P = 4.31; Zn = 293; Ti = 41.74; Sr = 3.05; Cu = 180; Cl = 22.61; Ba = 292; Pb = 72)	Peceño *et al.* (2023)
111	51.7	29.6	3.6	2.8	6.7	F = 2.2; SO_3 = 1.5; others = 1.9; LOI = 4.7	Skaf *et al.* (2023)
112	46.73	14.35	22.97	6.13	6.4	MnO = 0.83; SO_3 = 0.76; TiO_2 = 0.50	Wu *et al.* (2023b)
113	47.07	17.1	5.85	9.07	5.18	Sc_2O_3 = 10.50; SO_3 = 2.18; LOI = 3.05	Yong-Jie *et al.* (2023)

Table 6.7 Mineralogical phases detected in ladle furnace slag (LFS), collected from the literature.

N°	Mineral name	Chemical formula	Posch *et al.* (2002)	Shi (2002)	Manso *et al.* (2005)	Guzzon *et al.* (2007)	Tossavainen *et al.* (2007)	Setién *et al.* (2009)	Adolfsson *et al.* (2011a)	Kriskova *et al.* (2012)	Bignozzi *et al.* (2013)	Manso *et al.* (2013)	Radenović *et al.* (2013)	Mahoutian *et al.* (2014)	Salman *et al.* (2014)	Choi *et al.* (2016)	Mahoutian et Shao (2016)	Adesanya *et al.* (2017c)	Mariinho *et al.* (2017)	Lee *et al.* (2018)	Bo et Yi (2019)	Češnovar *et al.* (2019)	Chang *et al.* (2019a)	Montenegro-Cooper *et al.* (2019)	Nguyen *et al.* (2019)
1	Larnite/Belite	γ/ β -2CaO.SiO_2 (γ/β -C_2S)	×	×	×	×	×	×	×	×	×		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×		×
2	Alite, hatrurite	3CaO.SiO_2 (C_3S)	×	×	×	×								×			×			×	×				
3	Calcio-Olivine	Ca_2SiO_4			×			×			×	×						×	×					×	
4	Mayenite	$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ($C_{12}A_7$)	×				×	×	×		×	×	×	×		×	×	×	×	×	×	×		×	×
5	Periclase	MgO	×		×		×	×	×	×		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
6	Portlandite	$Ca(OH)_2$		×	×			×			×	×		×			×			×	×		×	×	
7	Brucite	$Mg(OH)_2$						×													×	×			
8	Fluorite	CaF_2		×				×		×		×			×				×					×	
9	Tricalcium aluminate	$Ca_3Al_2O_6$ (C_3A)	×			×		×	×				×					×		×				×	×
10	Katoite	$Ca_3Al_2(OH)_{12}$						×	×			×												×	
11	Merwinite	$Ca_3MgSi_2O_8$						×		×					×		×		×			×		×	
12	Gehlenite	$Ca_2Al(AlSiO_7)$									×		×				×			×				×	
13	Calcite/Vaterite	$CaCO_3$						×				×									×	×		×	
14	Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$		×					×		×											×			
15	Bregidite	Ca_2SiO_4			×			×		×					×										
16	Spinel	Al_2O_4Mg	×		×			×																	
17	Jasmundite	$Ca_{11}(SiO_4)_4O_2S$						×				×												×	
18	Solution solide	(Fe,Mg,Mn)O	×			×			×																
20	Dicalcium ferrite	$Ca_2Fe_2O_5$ (C_2F)							×					×			×								
19	Diopside/Pyroxène	Si_2O_6CaMg			×			×																	
20	Wollastonite	$CaSiO_3$						×		×									×						
21	Pleochroite/Q-phase	$Ca_{20}Al_{26}Mg_3Si_3O_{68}$							×					×											
22		2CaO·Al_2O_3·SiO_2 (C_2AS)					×							×											

Table 6.7 Mineralogical phases detected in ladle furnace slag (LFS), collected from the literature (continuation).

N°	Mineral name	Chemical formula	Posch *et al.* (2002)	Shi (2002)	Manso *et al.* (2005)	Guzzon *et al.* (2007)	Tossavainen *et al.* (2007)	Setién *et al.* (2009)	Adolfsson *et al.* (2011a)	Kriskova *et al.* (2012)	Bignozzi *et al.* (2013)	Manso *et al.* (2013)	Radenović *et al.* (2013)	Mahoutian *et al.* (2014)	Salman *et al.* (2014)	Choi *et al.* (2016)	Mahoutian et Shao (2016)	Adesanya *et al.* (2017c)	Marinho *et al.* (2017)	Lee *et al.* (2018)	Bo et Yi (2019)	Češnovar *et al.* (2019)	Chang *et al.* (2019a)	Montenegro-Cooper *et al.* (2019)	Nguyen *et al.* (2019)
23	Cuspidine	$Ca_4Si_2O_7(F, OH)_2$								×					×										
24	Rutile	TiO_2																×							×
25	Quartz	SiO_2																				×		×	
26		$54CaO.MgO.Al_2O_3.16SiO_2$		×																					
27		$11CaO.7Al_2O_3.CaF_2$		×																					
28		$3CaO.MgO.3SiO_2$		×																					
29		3CaO.MgO.2SiO2												×											
33	Anhydrite	$CaSO_4$			×																				
31	Magnetite	Fe_2O_3							×											×					
32	Diopside/pyroxene	$CaMg(SiO_3)_2$			×														×						
33	Ingesonite	Ca_2SiO_4						×																	
34	Calcium aluminate	$CaAl_2O_4$ (CA)						×																	
35	Akermanite	$Ca_2MgSi_2O_7$ (C_2MS_2)							×																
36		$CaO.Al_2O_3.SiO_2$ (CAS)	×																						
37		$CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$ (CAS_2)				×																			
38	Forsterite	$2MgO{\cdot}SiO_2$				×																			
39	Amakinite	$(Fe,Mg)(OH)_2$						×																	
40	Magnesiochromite	$MgCr_2O_4$								×															
41	Oldhamite	CaS									×														
42	Franklinite	$ZnFe_2O_4$																			×				
43	Litharge	PbO																			×				
44	Zinc oxide	ZnO																			×				
45	Ankerite	$Ca(Fe,Mg,Mn)(CO_3)_2$																				×			
46	Corundum	Al_2O_3																				×			
47	Perovskite	$CaTiO_3$																				×			

6.3 Different treatments of LFSs

Based on the literature on LFSs and the associated challenges—discussed in the previous sections—there is clear consensus on the necessity of treating these materials before they can be used as SCMs. A thorough analysis of the reported literature was therefore essential to be able to determine the effectiveness of each treatment. According to the literature examined, the authors suggest categorizing the methods for treating LFS for its utilization as an SCM or cement precursor into the following three primary classes (Figure 6.10):

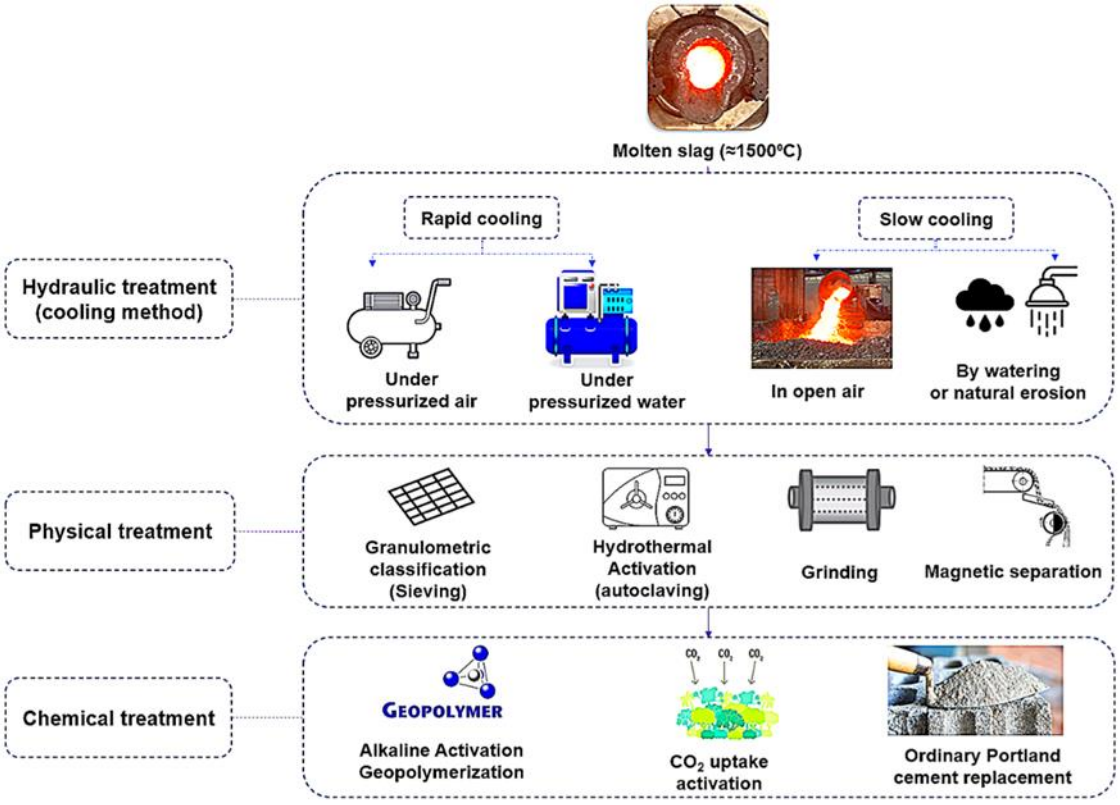


Figure 6.10 Proposed classification of reported ladle furnace slag (LFS) treatments.

Hydraulic treatment (cooling): by watering and slow cooling in open air (Manso *et al.*, 2005), rapid cooling under pressurized water (Tossavainen *et al.*, 2007), or rapid cooling under pressurized air (Choi *et al.*, 2016). LFSs cooled in open air without weathering are considered "untreated".

Physical treatment: by magnetic separation, grinding (Adesanya *et al.*, 2017b; Kriskova *et al.*, 2012), sieving or granulometric classification (Shi, 2002), and thermal or hydrothermal activation (Shi et Hu, 2003).

Chemical treatment: by alkaline activation (Shi, 2002), Portland cement replacement (Papayianni et Anastasiou, 2006), or CO_2 uptake activation (Mahoutian *et al.*, 2014).

It is important to note that chemical treatment encompasses various practices, including the incorporation of specific additives and SCMs during cement blending, such as fly ash types F or C (FAF, FAC), fine silica (FS), GGBFS, metakaolin (MK), waste glass (WG), fibers, and gypsum (GYP). Additionally, chemical treatment involves adding fly ash to enhance grindability or fine glass powder before cooling to achieve a precise chemical composition (Mahoutian *et al.*, 2014; Mahoutian et Shao, 2016; Pioro et Pioro, 2004; Zong *et al.*, 2009). However, discussing these treatments separately is challenging since they are integral to practically all the treatment types mentioned. Furthermore, certain chemical treatments aim to mitigate slag pulverization by introducing stabilizers into the molten slag, such as Al_2O_3, SiO_2, and boron trioxide (Dash *et al.*, 2022; Gollapalli *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2020a; Sahoo *et al.*, 2021; Varanasi *et al.*, 2019). This section will primarily focus on presenting the main outcomes of each treatment, with an emphasis on UCS and mineralogical structure.

6.3.1 Hydraulic treatment

6.3.1.1 Treatment by watering and cooling in open air

During the cooling process, when the slag is exposed to air and weather conditions (or watering), alteration is primarily induced by water vapor (humidity or water in the case of watering) and carbon dioxide. Various compounds within the slag, such as f-CaO, f-MgO, tricalcium aluminate (C_3A), and mayenite ($C_{12}A_7$), undergo different successive reactions to form new compounds that are more voluminous, such as $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$, Calcium Aluminate Hydrates (CAH), etc. As a result, the slag is pulverized and becomes dusty. Theoretical aspects of treatment by weathering are well explained by Moliné *et al.* (2018). Manso *et* al. (2005) applied this treatment by exposing LFS to weathering for several days. It was observed after this treatment that all the free lime and a portion of the periclase had been transformed into hydroxides (portlandite and brucite). Additionally, the authors demonstrated that the expansivity of this slag was ≈ 0.22%,

below the 0.5% limit value recommended by ASTM D2940 standard. The authors also confirmed that LFS can be used in masonry mortars, providing mixtures with good properties such as compressive strength (Figure 6.11), setting, workability, reduced shrinkage, and improved durability.

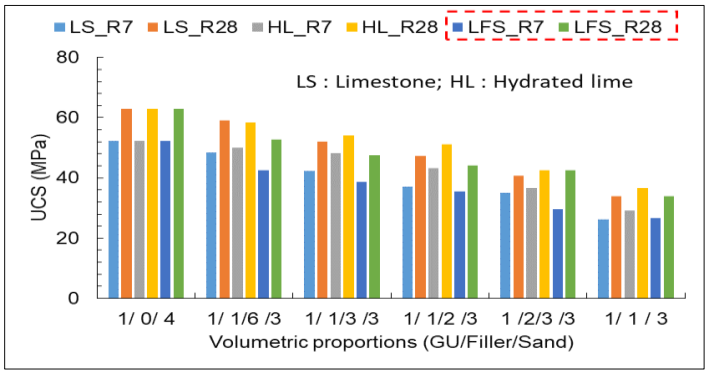


Figure 6.11 Unconfined compressive strength at seven (R7) and 28 (R28) days for mortars with ladle furnace slag (LFS) compared to limestone and hydrated lime; data from Manso *et al.* (2005).

It was found that the simultaneous replacement of 30 wt.% of Portland cement and 25 wt.% of sand (about 22 wt.% of the mortar) by the same treated LFS was optimal (Rodriguez *et al.*, 2009). This replacement rate leads to high-quality mortars that meet the standard criteria for masonry mortar regarding density, strength (Figure 6.12), porosity, and permeability (Manso *et al.*, 2011; Rodriguez *et al.*, 2009) and does not compromise the mortar's performance with respect to steel reinforcement corrosion (Prieto *et al.*, 2019; Rodríguez *et al.*, 2015).

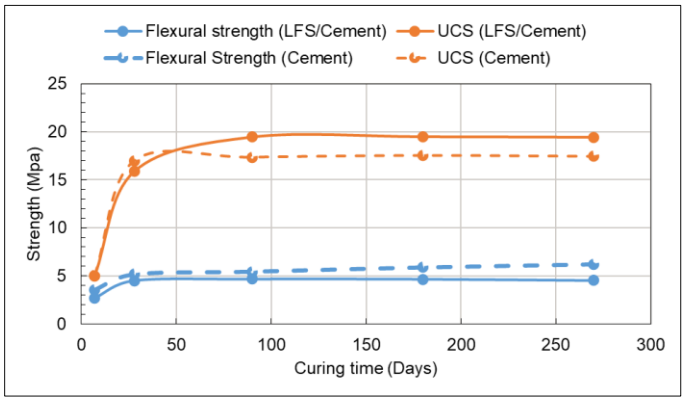


Figure 6.12 Strength of masonry mortars using ladle furnace slag (LFS) as a replacement for cement (30%) and sand (25%); data from Rodriguez *et al.* (2009).

Although free lime can be removed by weathering, the chemical interaction between free MgO and the surrounding environment occurs at a slower rate compared to the interaction involving CaO. Observations have shown that this process can take several years (Montenegro *et al.*, 2013; Ortega-López *et al.*, 2014). Therefore, the determining factor for this type of treatment (i.e., in the absence of free CaO due to weathering processes) is the free MgO content (Araos Henríquez *et al.*, 2021). According to Setien *et al.* (2009), LFS slag can be considered unstable when the amount of periclase present is significant; the authors reported a threshold value of 5%. This threshold was also adopted for other slags (Motz et Geiseler, 2001). Models and methods have also been developed to predict the expansion of LFS based on the magnesium oxide content (Montenegro-Cooper *et al.*, 2019).

In conclusion, this type of treatment (i.e., weathering and cooling in open air) is suitable for LFS to be used as a partial replacement for Portland cement in building materials. However, if serious problems of dimensional stability are of concern or if volumetric expansion is not allowed, as in precision concretes, another type of treatment should be considered (Manso *et al.*, 2005; Rodriguez *et al.*, 2009; Setién *et al.*, 2009). This type of treatment is suitable for use in porous materials such as civil engineering backfill.

Although this treatment is easy to implement, it has disadvantages compared to other methods. Indeed, when slag meets water, it can lead to the hydration of certain phases (e.g., $C_{12}A_7$ and C_2S), reducing its reactivity as a cementitious material. Additionally, this treatment also results in a low level of the amorphous phase, which is a crucial indicator of reactivity (Choi et Kim, 2020). Finally, this treatment may cause the dissolution of toxic elements and their infiltration into the natural environment (Loncnar *et al.*, 2016).

6.3.1.2 Treatment by rapid cooling under pressurized water

According to Vlcek *et al.* (2013), ladle slag utilization remains unfulfilled due to its propensity to disintegrate. On the other hand, Tossavainen *et al.* (2007) noted that silicate melts exhibit high viscosity attributed to elongated molecular chains, with crystalline rearrangement occurring slowly. If cooling is swift, the slag transitions from liquid to solid without crystalline structure development. Thus, the objective of rapid cooling is to hinder silicate mineral formation, stabilizing the slag for use as a cementing agent. Shi (2005) suggests that steel slag, particularly LFS with high basicity and proper cooling, can display cementing properties. Although rapid water

quenching is commonly employed in blast furnace slag treatment, its application to steel slag remains limited. This limitation is attributed to the higher viscosity of molten steel slag compared to blast furnace slag, rendering it susceptible to water entrapment and potential explosions. Nonetheless, Shi (2005) cites instances where steel mills have adopted water quenching methods, with the Qiangtao steel mill in China continuing to employ this technique. Only a few studies in the literature have explored this treatment for LFS (Adolfsson *et al.*, 2007; Andersson *et al.*, 2024; Islam *et al.*, 2022; Silva *et al.*, 2022; Tossavainen *et al.*, 2007; Vlcek *et al.*, 2013).

Tossavainen *et al.* (2007) applied this treatment and observed a substantial reduction in Brunauer, Emmett and Teller (BET) specific surface area in granular particles, mainly due to the decrease in the amount of fines. Density also decreased, and the content of the amorphous phase increased from 18% in the original LFS to 98% in the water granulated LFS. Vlcek *et al.* (2013) also applied the same treatment and found a reduction in density, with the resulting sample being almost amorphous. Tossavainen *et al.* (2007) and Vlcek *et al.* (2013) noted that a portion of the periclase (f-MgO) was not converted into the amorphous phase. According to thermodynamic calculations, the crystallization of MgO from liquid slag begins at around 1,800°C. Only about 38% of the total MgO content is present in the liquid slag at 1,400°C: the remaining 60% has already crystallized as pure periclase (pure MgO) (Tossavainen *et al.*, 2007).

Shi (2005) cites Zhu *et al.* (1989), who found that water-quenched steel slag typically consists of small particles measuring 3 to 5 mm. Conversely, according to Vlcek *et al.* (2013), samples of quickly cooled slags were characterized by the presence of larger aggregates of β-C_2S compared to slowly cooled slags that disintegrated into dust. Similarly, in the sample treated by Silva *et al.* (2022), grain sizes were very large (not in granular form).

Islam *et al.* (2022) and Silva *et al.* (2022) applied the same treatment; however, unlike Tossavainen *et al.* (2007) and Vlcek *et al.* (2013), the obtained slag was not amorphous. X-ray diffraction (XRD) reported no characteristic halo of the amorphous phase in their samples. Vlcek *et al.* (2013) suggested that the glass-forming capacity of steel slag is considerably constrained when compared to blast furnace slag, primarily due to its relatively elevated CaO content and reduced SiO_2 content.

Despite the constraint imposed by the limited number of samples, an analysis of variance (ANOVA) was conducted, highlighting the significant role of Al_2O_3 (in addition to CaO) in the formation of the amorphous phase following rapid cooling. Note that to expand the number of

samples (Table 6.8) and ensure the required degree of freedom, this variance analysis included two samples of air-quenching from (Choi *et al.*, 2016) and Fang *et al.* (2022). Furthermore, the hypothesis regarding the importance of aluminum in the genesis of the amorphous phase deserves further detailed examination. This could be one of the explanations, among others, for the maintenance of the crystallinity of EAFS and BOFS after rapid cooling (Tossavainen *et al.*, 2007).

Table 6.8 Review of studies conducted on the water quenching of ladle furnace slag (LFS).

Reference	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Amorphous	Major phases
Tossavainen *et al.* (2007)	42.5	14.2	22.9	2.23	12.6	Almost amorphous (98%)	Periclase
Vlcek *et al.* (2013)	34.4	24.1	16.9	1.79	21.5	Almost amorphous	Periclase
Islam *et al.* (2022)	46.14	31.42	2.95	0.88	2.13	No amorphous halo	Calcio olivine, åkermanite and low quartz
Silva *et al.* (2022)	52.30	16.50	3.28	15.50	6.82	No amorphous halo	Calcium silicate, portlandite, calcite, quartz, periclase and cuspidine
Authors of this paper (not yet published)	38.66	18.63	9.39	22.16	13.23	Almost amorphous	Periclase, merwinite, di-calcium silicate, iron

According to the findings of Islam *et al.* (2022), replacing Portland cement with rapidly cooled LFS in high-performance self-compacting concrete improves the mechanical strength at 28 days up to a replacement rate of 25% and the mechanical strength at seven days up to a replacement rate of 15%. The same trend was observed for split tensile strength. The optimum for both strengths at 28 days is 15%. Overall, the fresh properties yielded promising results by meeting international standard requirements. Durability properties such as water absorption and voids were found to be within the standard range. In contrast, Silva *et al.* (2022) showed that replacing Portland cement in cement pastes with 30% LFS resulted in a slight reduction or similar compressive and tensile strength at 28 days of curing compared to the reference paste. The hydration heat curves of the pastes with LFS replacement exhibited lower values compared to the curve of the reference paste.

The 30LFS/70PC paste at seven days fell below the maximum expansibility value but still presented a higher value than the reference paste (100% Portland cement).

Furthermore, it is essential to emphasize that water quenching could generate leachates at the landfill site. This can lead to the release of environmentally harmful elements depending on the chemistry of the LFS. Therefore, the implementation of this type of treatment must be carried out with caution and with special equipment.

6.3.1.3 Treatment by rapid cooling under pressurized air

Shi (2005) cited Ye et Liao (1999), who documented that the air quenching technique was pioneered by Chongqing Iron and Steel Co. Ltd prior to 1999 and has since been adopted by multiple steel mills across China. The compressed air pressure typically ranges between 0.35 and 0.6 MPa, causing the quenched slag to fragment into small particles measuring 3 to 5 mm before descending into a water-filled basin. Choi et Kim (2020) also noted that rapid cooling of LFS under pressurized air (or air quenching) disperses the slag into the atmosphere, forming fine aggregates with over 90% exhibiting a spherical shape and measuring 5 mm in diameter. According to Zhao *et al.* (2021), air-quenched LFS predominantly consists of spherical vitreous particles with porous structures, ranging from 3 mm to 10 mm for larger grains and 0.5 mm to 3 mm for smaller grains. Although the air quenching process, as described by Shi (2005), is relatively straightforward and lacks secondary environmental concerns, it does have the drawback of oxidizing most metals during the process, resulting in air-quenched slag being more challenging to grind compared to air-cooled or water-sprayed steel slag. Zhao *et al.* (2021) disagree with this, as they found that most of the spherical particles of air quenched LFS had a loose and porous structure, making them easy to grind. However, it appears that hard grindability is often encountered during the grinding of air-quenched LFS. Zong *et al.* (2009) subsequently suggested the addition of 5% molten LFS to overcome this issue.

There have been few studies addressing this topic in the literature, so any conclusions drawn at this stage would be premature. It is important to note that the three samples examined in these studies are aluminum-rich LFSs; hence, the conclusions drawn here are specific to these materials (Choi *et al.*, 2016; Choi et Kim, 2020; Fang *et al.*, 2022; Kim *et al.*, 2016; Lee *et al.*, 2018; Zhao *et al.*, 2020; Zhao *et al.*, 2021).

Choi *et al.* (2016) demonstrated that air quenching treatment effectively converts LFS into predominantly amorphous material. This treatment led to a substantial increase in the proportion of amorphous content, rising from 6.5% for slowly cooled slag to 92% for air quenched. The crystallized portion mainly comprises mayenite, with a minor fraction of periclase. However, Zhao *et al.* (2020), Zhao *et al.* (2021), Fang *et al.* (2022), and Lee *et al.* (2018) observed that their samples did not undergo complete transformation into amorphous material, suggesting potential differences in processing techniques or experimental conditions. While Choi *et al.* (2016) reported a 92% amorphous phase, Fang *et al.* (2022) found it to be 57%. In Zhao *et al.* (2020), Zhao *et al.* (2021), and Fang *et al.* (2022), certain phases persisted, with indicative halos of an amorphous phase corresponding to mayenite in the XRD diffractogram. These phases included $C_{12}A_7$, β-C_2S, γ-C_2S, C_3S, CaO, MgO, and CaF_2, with the majority exhibiting reactivity. Almost all phases identified in the air quenched LFS by Lee *et al.* (2018) are reactive (e.g., $C_{12}A_7$, β-C_2S, C_3S). However, the free periclase and lime remained present in the treated slag.

Zhao *et al.* (2020) and Zhao *et al.* (2021) emphasized a significant enhancement in the volume stability of LFS due to air quenching. The size of f-MgO was reduced by approximately an order of magnitude, from 30–45 μm to 2.5–3.5 μm, while f-CaO displayed a leaf-like morphology with smaller sizes ranging from 15 to 20 μm. Additionally, Choi *et al.* (2016) noted the absence of expansion caused by f-CaO or f-MgO. Comparative analysis revealed that blended cement incorporating 20% air-quenched LFS experienced a reduction in volume expansion of over 10% compared to pure LFS, indicating a significant improvement in volume stability (Zhao *et al.*, 2020). Therefore, air quenching effectively addresses issues related to free CaO or free MgO, thereby mitigating expansion concerns. An interesting finding by Zhao *et al.* (2021) is that air quenching disrupts the high-polymerization structure of six-coordinated aluminum, converting it into a state of low polymerization; this may explain the enhancement in the reactivity of air-quenched LFS compared to slowly air-cooled LFS (Fang *et al.*, 2022).

Choi *et al.* (2016) investigated the suitability of air-quenched LFS as a cementitious material and found it to exhibit high reactivity, leading to rapid hydration at an early age. Similarly, Fang *et al.* (2022) also observed this high reactivity when they utilized air-quenched LFS as a partial replacement for Portland cement in their study.

Choi *et al.* (2016) noted that mortar made with air-quenched LFS exhibited lower compressive strength compared to GU-based mortars, along with significant shrinkage. They attributed this to the formation of CAH-type hydration products, particularly C_3AH_6, which forms an impermeable membrane, hindering further hydration of the slag particles. Additionally, the matrix contained a high percentage of relatively large pores (macro pores), and the total porosity did not decrease with curing time. To address these issues, Kim *et al.* (2016), from the same research team, proposed adding gypsum to the air-quenched LFS to form ettringite (Ett). Laboratory tests showed that adding 30% gypsum allowed the desired compressive strength to be achieved. Analysis of the hydration products confirmed the formation of Ett, and hydration reactions continued. According to Fang *et al.* (2022), replacing 5–10% of Portland cement with air quenched LFS resulted in slightly higher strengths than the reference (100% Portland cement) for pastes. However, when the content of air-quenched LFS exceeded 10%, the presence of hydration products decreased, leading to an increase in the sizes of macropores due to slow hydration in later stages. This could negatively impact the mechanical properties and durability of the hardened paste in later stages. Fang *et al.* (2022) attributed the decrease in strength to the rapid reaction of aluminate phases ($C_{12}A_7$) and the precipitation of phases such as C_3AH_6, $Al(OH)_3$, and AFm on the cement grain surface, which prevented the hydration of Portland cement silicate minerals such as C_3S and C_2S.

Among the treatments reported in the literature, it is believed that rapid quenching by pressurized air is the most effective method for amorphizing LFS without consuming water, avoiding environmental concerns, and maintaining reactivity with water (Choi *et al.*, 2016; Kim *et al.*, 2016). However, its industrial application may be costly due to the energy required for pressurized air generation and grinding the treated LFS.

6.3.2 Physical treatment

6.3.2.1 Treatment by granulometric classification or sieving

The treatment of LFS by particle size classification is a method frequently employed by researchers. The goal is to remove the coarse fraction, which may vary depending on the objectives of each researcher. Table 6.9 summarizes various examples of sieves used accordingly.

Only a few studies have investigated the effect of this treatment (i.e., sieving) on the properties of LFS. It should be noted that this treatment is not applied to use LFS directly as cement but rather

as an ingredient in a cementitious system: for example, it is applied in the context of alkaline activation (Shi, 2002), autoclaving (Shi et Hu, 2003), or replacement of Portland cement by LFS (Papayianni et Anastasiou, 2012), or even in the context of CO_2 uptake by LFS (Monkman *et al.*, 2009; Yi *et al.*, 2022). In general, these studies suggest that increasing the fineness of LFS through sieving enhances their reactivity in cementitious systems. However, the mechanical properties obtained are not sufficient to determine whether this treatment is effective because these properties also depend on the cementitious system itself: for example, alkaline activation system, cement-LFS system, or other.

Regarding chemistry and mineralogy, it has been observed that sieving LFS does not significantly alter its chemical and mineralogical composition. This indicates that the same chemical elements and mineral phases are present in various grain sizes with similar percentages (Papayianni et Anastasiou, 2012; Shi, 2002). Papayianni et Anastasiou (2012) found similar densities for two LFS samples obtained by sieving through 100 µm and 45 µm sieves. However, the specific surface area was notably higher for the sample passing through the 45 µm sieve, measuring 849 m^2/kg compared to 282 m^2/kg for the sample passing through the 100 µm sieve. This means that the specific surface area for the sample passing through the 45 µm sieve was three times greater than that of the sample passing through the 100 µm sieve (Papayianni et Anastasiou, 2012). On the other hand, (Adolfsson *et al.*, 2011a) demonstrated that fineness affects chemistry and, consequently, mineralogy. However, it is important to note that the fractions studied by Adolfsson *et al.* (2011a) originated from three different samples from the same pile, rather than originating from the same sample. There were also some differences in aluminium, silicon, and calcium reported by Monkman *et al.* (2009). In line with these observations, Moliné *et al.* (2018) found that for slags undergoing erosion, calcium aluminates concentrate in the finest granulometric fractions.

Table 6.9 Various examples of sieves used in the literature for granulometric classification of ladle furnace slags (LFSs).

Size	Intended purpose	References
<63 µm	Alkali-activated materials	(Natali Murri *et al.*, 2013)
<75 µm	Carbonation and alkali-activation Cement-stabilized expansive clay Coating and lying mortars	Hui-Teng *et al.* (2021, 2022a,b,c;); Yong-Sing *et al.* (2021, 2022); Parsaei *et al.* (2021); Fang *et al.* (2023); Marinho *et al.* (2017)
<100 µm	Filler in concrete Cement replacement in paste	Anastasiou *et al.* (2014); Anastasiou (2021)
0.125–0.063 mm	For potential use as adsorbent	Rađenović *et al.* (2013)
<0.125 mm	Cement replacement in pastes	(Araos Henríquez *et al.*, 2021)
<0.063 mm	Cement replacement in concrete	Parron-Rubio *et al.* (2018); Aponte *et al.* (2020)
0.5 mm	Magnetic separation in the coarser fraction	Adolfsson *et al.* (2011b)
<0.3 mm	Stabilization/solidification of lead-contaminated soil Immobilization of lead and carbon dioxide sequestration	Xu and Yi, (2022a, b)
<600 µm	Cement replacement for masonry mortars	Chang *et al.* (2019a)
<1 mm	Alkali-activated materials Soil stabilization Use as filler in bituminous mixtures Filler and fine aggregate for asphalt mixtures	Bignozzi *et al.* (2013); Manso *et al.* (2013); Skaf *et al.* (2016); Pasetto *et al.* (2020)
<2 mm	Construction of embankments Mixture with natural soils	Montenegro *et al.* (2013), Montenegro-Cooper *et al.* (2019)
<5 mm	Flue gas carbonation Cement replacement in pastes	Zhang *et al.* (2021); Araos Henríquez *et al.* (2021)
0–25 mm	Alkali-activated mortar	Aponte *et al.* (2020)
30–50 mm	Recycling LFS as flux on steel desulfurization in steel making	Varanasi *et al.* (2022)

Shi (2002) employed sieved LFS in an alkaline activated system composed of 60% LFS and 40% GGBFS. The study revealed that the fineness of the LFS significantly influences its reactivity, with compressive strength increasing as particle size decreases (fineness increases). Shi et Hu (2003) also conducted a study on autoclaved binders comprising cement mixtures containing LFS. The mixture consisted of 50% ladle slag fines, 25% ground quartz (passing 50 μm), and 25% Portland cement. After, autoclaving, it was observed that the fineness of the LFS played a crucial role in affecting the compressive strength of formulations containing LFS. Specifically, samples containing ladle slag fines passing through the 16 mesh sieve exhibited cracking and numerous surface spalling possibly due to the presence of free CaO, as noted in the finer fraction by Papayianni et Anastasiou (2012). Both Shi (2002) and Shi et Hu (2003) noted that there was no discernible difference in strength between samples made with ladle slag fines passing through the 100 and 325 mesh sieves. This suggests a fineness limit (74 μm) beyond which its impact becomes less significant.

In the case of Shi et Hu (2003), it was observed that the sample passing through the 325 mesh sieve exhibited a strength of 61.2 MPa, which is relatively close to the reference (50% Portland cement + 50% ground quartz) with a strength of 76.2 MPa. However, in the case of Shi (2002), regardless of the fineness of LFS, the achieved strengths were far from the reference (100% Portland cement). This indicates that while particle size classification affects mechanical strength, formulation and activation method are equally crucial.

Papayianni et Anastasiou (2012) also explored the impact of sieving as a treatment method to enhance the cementitious properties of LFS. They tested the cementitious properties of LFS in LFS-cement mortars, where LFS replaced 20% of the cement. The sample containing LFS passed through a 45 μm sieve exhibited 86.4% and 87.1% of the UCS of the reference blend (containing 100% Portland cement) at seven and 28 days, respectively. In contrast, the sample containing LFS passed through a 100 μm sieve had 77.2% and 75.9% of the UCS of the reference blend at seven and 28 days, respectively. The results for LFS-cement mortars confirmed that sieving LFS enhances its mechanical strength. However, the rate of cement replacement was low, and the UCS developed was below that of the reference. The compressive strength developed by cement composites incorporating different LFS fractions remained lower than that of the sample with 100% Portland cement, indicating that while sieving enhances reactivity, it is not sufficient on its own.

Sultana et Sadiqul Islam (2023) conducted a comparative study between raw and sieved LFS (passed through a 75 μm sieve) incorporated into mortars as partial replacements for cement, ranging from 5% to 50%. Their findings revealed that mortars containing sieved LFS generally exhibited improved workability compared to those with raw LFS. Moreover, mortars with sieved LFS demonstrated flow values comparable to the reference (made with 100% Portland cement). Overall, sieved LFS displayed superior strength performance compared to raw LFS, particularly showing notable enhancements at an early age (seven days). However, it is crucial to acknowledge that even with sieved LFS, the compressive strength remained lower than that of the reference material (mortars with 100% Portland cement). This emphasizes the significance of formulation and curing methods, which play equally, if not more, critical roles in determining the properties of cementitious composites incorporating LFS, despite the improvements achieved through sieving. Similar conclusions were drawn by (Sultana et Sadiqul Islam, 2023) when investigating the mechanical and durability properties of both low- (C35) and high-grade (C40) concrete using the same LFS samples.

Yi *et al.* (2022) investigated the hydration and carbonation processes of LFS in cementitious materials. They varied the particle sizes by sieving the ground LFS through sieves of different pore sizes: 180 μm, 96 μm, 48 μm, and 38 μm. By utilizing slurries containing LFS particles ranging from 96–180 μm, 48–96 μm, 38–48 μm, and <38 μm, they examined the impact of particle size. Their results revealed that the most significant degrees of hydration and carbonation reactions occurred with LFS particle sizes smaller than 38 μm. Additionally, they observed that the polymerization degree of the C–S–H gel decreased progressively with larger particle sizes, highlighting the limited effectiveness of larger particles in facilitating optimal hydration and carbonation reactions.

In conclusion, fineness is an important parameter that affects the reactivity of LFS: the finer the slag, the more reactive it is. However, it should be noted that while fineness plays a significant role, the activation method also remains crucial. This includes alkaline activation, replacement of Portland cement, autoclaving, and other methods. Additionally, Papayianni et Anastasiou (2012) found that grinding is more effective than sieving in terms of slag reactivity. Since the chemistry and mineralogy are not affected by sieving—meaning that certain more reactive phases are not concentrated in specific particle size fractions—and considering that sieving involves handling

dust, it is preferable to opt for grinding over sieving. Grinding also allows for the complete utilization of LFS slag without discarding the coarse fraction.

6.3.2.2 Treatment by magnetic separation and grinding

Magnetic separation aims to extracting metallic particles from slag and serves, among other purposes, to facilitate grinding. The latter, a physical (mechanical) treatment, aims to increase the specific surface area and thereby enhance the reactivity of the material being processed. The effectiveness of magnetic separation has not been extensively explored in the literature, mainly due to its frequent combination with other treatments. Sometimes, magnetic separation is coupled with grinding and granulometric classification, i.e., sieving (Adolfsson *et al.*, 2011b; Marinho *et al.*, 2017; Rađenović *et al.*, 2013), or with sieving alone (Aponte *et al.*, 2020). Alternatively, grinding and sieving are occasionally performed together (Fang *et al.*, 2023; Kriskova *et al.*, 2012; Naik *et al.*, 2023; Yi *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2021). Marinho *et al.* (2017) demonstrated that the LFS-processing method, involving metallic separation together with milling and sieving, exhibited satisfactory performance. This resulted in a material possessing hydraulic binder characteristics without expansive properties, suitable for mortar use, albeit with a longer setting time. Aponte *et al.* (2020) observed the removal of steel content from their samples using magnetic separation, although they did not specify the method. Adolfsson *et al.* (2011b) indicated that particles larger than 0.5 mm underwent magnetic separation to eliminate metal droplets, constituting approximately 6% of the total coarse fraction by weight. The effectiveness of grinding may vary depending on particle morphology, crystalline structure of the minerals, and other factors (Kriskova *et al.*, 2012). Despite the widespread use of grinding in the literature, the exploration of its effect remains limited. Table 6.10 summarizes ten studies and their respective objectives for utilizing grinding of LFS.

After magnetic separation, Adolfsson *et al.* (2011b) determined the grindability index of the LFS, which was found to be 68 kWh/ton at a d_{80} level of approximately 50 μm. The compressive strength developed by the mortars based on treated LFS decreased at 28 days. This result shows that magnetic separation followed by grinding did not overcome the obstacle of the expansion caused by the free lime and magnesia or the unstable hydrated calcio-aluminate products often found in Al-rich LFSs. Mixing the treated LFS with GGBFS (50%/50%) did, however, stabilize the compressive strengths and overcome the expansion problem at 28 days. According to the author,

this is probably due to the formation of C_2ASH_8, which, according to XRD, started within 24 hours of curing time. However, the authors did not present the results regarding unprocessed LFS for comparison. Naik *et al.* (2023) also reported that the grinding process, enhanced the reactivity of LFS. Additionally, the authors reported some reduction in the levels of free CaO and MgO. Like Adolfsson *et al.* (2011b), the authors did not present the results regarding unprocessed LFS.

Papayianni et Anastasiou (2012) explored the impacts of grinding versus sieving. Despite the sieved slag exhibiting a higher specific surface area, grinding produced a more uniform particle size distribution. The apparent specific density remained relatively consistent across both sieved and ground samples, with minimal changes observed in the chemical composition. Grinding resulted in a slight increase in reactive SiO_2 and a decrease in magnesium oxide content, potentially aiding in mitigating the long-term expansion of the ground slag. Mineralogically, both samples contained the same phases, although differences in proportions were noted for portlandite, calcium carbonate, and brucite. Although the amorphous content varied between the samples, it was not quantified. According to Papayianni et Anastasiou (2012), grinding appears to enhance mechanical properties more effectively than sieving, attributed to the increased presence of reactive constituents in the ground material due to grain crushing.

Only two studies have been identified in the literature that extensively examined the effect of grinding on the cementitious properties of LFS (Adesanya *et al.*, 2017b; Kriskova *et al.*, 2012). Kriskova *et al.* (2012) explored the impact of prolonged grinding time in an ethanol suspension on the structure and hydration of LFSs. They discovered that this treatment significantly altered the physical properties and mineralogical structure of LFSs. Indeed, a drastic decrease in the d_{50} was observed after six hours of milling: it decreased from approximately 19 μm in the as-received LFS to 2 μm after milling. Also, around 70% of particles were smaller than 10 μm after milling, compared to only 30% in the as-received state. The specific surface area was enhanced by a factor of eight after two hours of grinding and by a factor of 14 after six hours. Mineralogically, the study found that milling led to a decrease in the amounts of γ-C_2S, merwinite, bredigite, periclase, fluorite, and wollastonite, while increasing the amount of amorphous phase. γ-C_2S exhibited a relatively higher degree of amorphization (30%) compared to merwinite and bredigite. Wollastonite was particularly susceptible to amorphization, with 77%. The authors demonstrated the enhanced reactivity with grinding, leading to the formation of hydrated products such as C–S–

H gel, CH, and MH. Despite significant enhancement in the hydraulic properties of LFS with grinding, the developed strengths were still considerably lower than those of Portland cement. At 90 days, the compressive strength of LFS mortars reached only 20% of that of an OPC mortar, while the flexural strength of mortars with activated LFS reached 35% of OPC mortar strength. While this slag may hold promise for cementitious materials requiring low compressive strengths, such as cemented paste backfill, the energy and ethanol consumption associated with the proposed grinding process could make it economically unviable. Indeed, in the study, a very small quantity (10%) of the LFS was ground in ethanol suspension.

As γ-C_2S is a constituent of Si-rich LFS, Kriskova *et al.* (2014) examined the impact of grinding γ-C_2S on its reactivity. They found that the reactivity of ground γ-C_2S was notably enhanced compared to the initial γ-C_2S. While the hydraulic properties of the initial γ-C_2S were negligible, the compressive strength of the mortar based on ground γ-C_2S powder reached 9.1 MPa at 90 days.

Adesanya *et al.* (2017b) examined how grinding affects the alkali activation of LFS, used as a binder for mortars, by employing a tumbling ball mill. They ground as-received LFS samples, each weighing 1 kg, for 0, 10, 30, 60, and 120 minutes. The resulting samples had d_{50} values of 33.84, 24.27, 23.55, 20.80, and 14.19 μm, respectively. Grinding led to a reduction in initial setting time from 50 to 15 minutes and final setting time from 80 to 30 minutes, attributed to the increased surface area of the slags. A slight difference in compressive strength was noted with grinding within the 0- to 30-minute range, with an optimal strength achieved at 60 minutes of grinding, resulting in a UCS of 48 MPa. However, at 120 minutes of grinding, the UCS dropped to 30 MPa, indicating a negative impact on compressive strength with prolonged grinding time. Nevertheless, the strength gain relative to the unground sample (38 MPa) should be evaluated in consideration of the grinding energy expended.

Table 6.10 Review of studies employing grinding as a ladle furnace slag (LFS) processing method and their respective objectives.

Grinding characteristics	Intend of use	Reference
The grinding process consisted of two steps: Firstly, performed using a rod mill for 20 minutes followed by another 20 minutes, then followed by a second step in a ball mill for 20 minutes followed by an additional 120 minutes.	Mortars made with 50%LFS/50 %GGBFS(*)	Adolfsson *et al.* (2011b)
–	Potential adsorbent	Rađenović *et al.* (2013)
The received LFS had a d_{50} of 34 µm and was ball milled to achieve d_{10}, d_{50}, and d_{90} of 1.32, 8, and 34.58 µm, respectively.	Alkali activation	Adesanya *et al.* (2017c)
The LFS underwent processing in a modified Los Angeles test machine for two consecutive periods of four hours each, resulting in at least 50% of the particles ≤ 40 mm.	Alkaline activation	Pinheiro *et al.* (2020)
The initial LFS was pulverized using a ring-and-puck mill for a duration of two minutes.	Carbonation for use as cementing material	Zhang *et al.* (2021)
–	Cement replacement	Fang *et al.* (2021)
–	Hydration and carbonation	Yi *et al.* (2022)
A MA500 mill, equipped with an alumina ceramic jar (1 L capacity) and 40 ceramic balls measuring 20 mm in diameter, was employed. The grinding process involved cycles of 15 minutes at a speed of 200 rpm for every 400 g of LFS.	Partial replacement of cement	Silva *et al.* (2022)
–	Carbonation and geopolymerization	Fang *et al.* (2023)
LFS was ground in a ball mill for 30 min.	Cement replacement in concrete	Naik *et al.* (2023)

–: Not mentioned; (*) : Ground granulated blast furnace slag

As proposed by Adesanya *et al.* (2017b) and as observed by Adolfsson *et al.* (2011b), mechanical treatment alone is not sufficient to reach the target mechanical characteristics of cementitious composites using ground LFS. The addition of some SCMs together with treated LFS is highly recommended. These SCMs may be gypsum, blast furnace slag, fly ashes, silica fume, diatomaceous earth, or others. These SCMs should exhibit synergistic effects with LFS. Concerning grinding vs sieving, the authors of this review propose adopting grinding based on the work of (Papayianni et Anastasiou, 2012). Sieving seems easy and economic; however, it can introduce dust into the environment. Despite significantly increasing costs, grinding could include all the available material and enhance reactivity.

6.3.2.3 Thermal or hydrothermal treatment

Thermal or hydrothermal treatment serves as a method for curing, categorizing it as a "downstream" treatment compared to upstream cooling techniques. Only one study has been identified in the literature regarding this matter (Shi et Hu, 2003). This treatment involves heating using an autoclave. Results indicated that samples comprising 100% LFS displayed cracks, attributed to volume expansion caused by the presence of free lime in the LFS (Shi, 2002). To address this issue, siliceous materials such as silica flour and type F fly ash were utilized alongside LFS to consume lime and facilitate the formation of CSH gels. Furthermore, Portland cement and hydrated lime were introduced to enhance the compressive strength of the ternary systems. The inclusion of fly ash and silica flour during processing helped mitigate volumetric expansion. Silica flour demonstrated superior effectiveness compared to fly ash, likely due to an excess of aluminum from the fly ash and the LFS (Shi et Hu, 2003). This observation was reaffirmed when comparing Portland cement and hydrated lime in ternary systems containing LFS and silica flour. A maximum strength of 72.4 MPa was achieved for the formulation comprising 65% LFS, 10% hydrated lime, and 25% fine silica. This value closely aligns with that of the typical commercial production formulation for autoclaved concrete blocks (76.2 MPa). This formulation comprises 50% Portland cement and 50% fine silica. It is recommended to maintain the treatment temperature between 175°C and 200°C, with the duration not exceeding four hours (Shi et Hu, 2003).

6.3.3 Chemical treatment

6.3.3.1 LFS as partial replacement of Portland cement

Due to their alkaline nature and chemical composition similar to that of PC clinker, there is a growing number of studies exploring the possibility of substituting LFS for PC in various cementitious composites such as masonry mortars, ordinary mortars, ordinary concretes, high-performance concretes, and self-placing concretes (Anastasiou, 2021; Anastasiou *et al.*, 2014; Araos Henríquez *et al.*, 2021; Chang *et al.*, 2019a; Fang *et al.*, 2021; Fang *et al.*, 2022; Herrero *et al.*, 2016; Islam *et al.*, 2022; Manso *et al.*, 2005; Manso *et al.*, 2011; Naik *et al.*, 2023; Papayianni et Anastasiou, 2006; Papayianni et Anastasiou, 2012; Parron-Rubio *et al.*, 2019; Parron-Rubio *et al.*, 2018; Prieto *et al.*, 2019; Revilla-Cuesta *et al.*, 2023; Rodriguez *et al.*, 2009; Santamaria *et al.*, 2019; Sideris *et al.*, 2018; Silva *et al.*, 2022; Souza *et al.*, 2023; Sultana et Islam, 2022; Sultana et Sadiqul Islam, 2023; Wang et Suraneni, 2019). This substitution is conceivable provided certain parameters and conditions are considered: notably, the replacement rate, the cooling method, and the chemical composition of the LFS, especially the Al and Si content, as well as the f-CaO and f-MgO content. The literature suggests that LFS could be valued as an alternative to PC for masonry mortars and in the construction of temporary structures or limited-life buildings due to the long-term expansive character linked to f-MgO (Araos Henríquez *et al.*, 2021; Herrero *et al.*, 2016). The expansive character of LFS depends on its particle size distribution, specific surface area and curing environment (Araos Henríquez *et al.*, 2021). However, according to Herrero *et al.* (2016), it is important to note that long-term swelling could partially compensate for mortar shrinkage, which can be beneficial if the replacement rate is not excessive. Furthermore, the impact of LFS on cement volume stability is not only due to the action of f-CaO and f-MgO, but also to the volume expansion caused by the hydration and hardening processes of $C_{12}A_7$ in the system (Moliné *et al.*, 2018). A small amount of LFS has a micro-expansion effect on the cement system. However, when the LFS content is ≥ 30%, this can be unfavorable to the volume stability of the cement system, requiring special attention in applications (Fang *et al.*, 2021).

Generally, the replacement of PC by LFS leads to a reduction in the mechanical strength of mortars, concretes, or pure cement pastes (Anastasiou, 2021; Chang *et al.*, 2019a; Herrero *et al.*, 2016; Papayianni et Anastasiou, 2006; Papayianni et Anastasiou, 2012; Parron-Rubio *et al.*, 2019; Parron-Rubio *et al.*, 2018; Silva *et al.*, 2022; Wang et Suraneni, 2019). However, a few exceptions

and remarks are worth mentioning. It should also be noted that varying replacement rates can be accepted depending on the type of cementitious composite and LFS (Table 6.11).

It is thought that the discrepancies found between different studies can be attributed mainly to the aluminum and silicon content. According to the findings of Santamaria *et al.* (2019), replacing cement with 10% to 30% LFS results in a reduction in the mechanical strength of mortars. However, the strengths recorded for silicon-rich LFS are higher than those for aluminum-rich LFS, up to a replacement rate of 30%. This trend is reversed at a replacement rate of 40%. In contrast, the results of Herrero *et al.* (2016) show an opposite trend. Indeed, alumina-rich LFS shows similar or better physico-mechanical performance than silica-rich LFS for replacement rates of 10% and 20% in masonry mortars and pastes.

In addition, the replacement of cement by silicon-rich (aluminum-poor) LFS leads to a decrease and delay in the peak of C_3S hydration. This peak is considered to be the highest point in the heat flux of the calorimetric curves of PC (Araos Henríquez *et al.*, 2021; Silva *et al.*, 2022). This phenomenon is associated with the dilution effect of cement replacement by LFS, which reduces the total amount of C_3S. The filler effect and nucleation effect are also reported by Anastasiou *et al.* (2014), Anastasiou (2021), Sultana et Islam (2022), and Sultana et Sadiqul Islam (2023) for silicon-rich (and aluminum-poor) LFS. As a result, the early formation of C-S-H gel and portlandite is reduced. However, β-C_2S reacts at an advanced stage, contributing to mechanical strength. The filler effect of LFS acts as a nucleation site in hydration reactions. In addition, the increased shear conditions resulting from the non-reactive solid particles of LFS during mixing favor the formation of C-S-H gel in the space between particles rather than on cement particles. It has been confirmed that cement hydration reactions play a decisive role in the hydration process of cementitious systems based on silicon-rich LFS (Araos Henríquez *et al.*, 2021). In addition, silica-rich (aluminum-poor) LFS exhibits certain latent hydraulic and pozzolanic properties. Indeed, reactive silica has been observed in LFS and the possibility of C-S-H formation in the hardened paste of LFS has been identified (Papayianni et Anastasiou, 2012).

Table 6.11 Acceptable replacement rate of Portland cement (PC) by ladle furnace slag (LFS) in cement composites.

Replacement rate and remarks	Cement composite	Reference
25% as cement replacement and 25% sand replacement are acceptable considering all short- and long-term physical and mechanical properties	Masonry mortars	Manso *et al.* (2005); Rodriguez *et al.* (2009); Manso *et al.* (2011); Prieto *et al.* (2019)
10–20% LFS seems acceptable in terms of physical–mechanical performance, durability, and microstructure	Masonry mortars	Herrero *et al.* (2016)
30% is recommended when the LFS is silicon-rich, while a substitution rate of 20% can be considered for aluminate-rich LFS	Mortars	Santamaria *et al.* (2019)
20–30% offers interesting strengths, although they remain lower than those of the reference (100% PC); however, replacement rates of 20% may be acceptable	Mortars	Araos *et al.* (2023)
10% or less by aluminum-rich LFS shows slightly higher strengths than the reference (100% PC)	Cement pastes	Fang *et al.* (2021);Fang *et al.* (2022)
Incorporating up to 15% silicon-rich LFS (water-quenched) as replacement of CEM I improves the compressive and tensile strength	High-performance self-compacting concrete	Islam *et al.* (2022)
5–10% replacement has better or similar strengths than the reference; the replacement of PC with LFS up to 15% would be appropriate 25% replacement would be suitable for concrete in non-structural work	Mortars, ordinary concretes, and self-placing concretes	Sultana et Islam (2022); Sultana et Sadiqul Islam (2023); Naik *et al.* (2023)

Aluminum-rich LFS ($Al_2O_3 \geq 20\%$) plays a crucial role in the initial phase of cement hydration due to the presence of its mineral component $C_{12}A_7$ (mayenite), which accelerates the hydration rate. This replacement also leads to an increase in peak C_3A hydration (Araos Henríquez *et al.*, 2021). Aluminum-rich LFS with a high replacement (10% to 30%) exerts a significant set-accelerating effect on the cement system (LFS–PC) due to the rapid hydration of the aluminate

phases $C_{12}A_7$ and C_3A (Fang *et al.*, 2021; Fang *et al.*, 2022). It has also been observed that when LFS is aluminum-rich, the hydration process of the LFS–OPC system can be divided into two distinct stages: early hydration of aluminate minerals, such as $C_{12}A_7$ and C_3A, and later hydration of silicate minerals, such as C_3S. As a result, the cement system exhibits the hydration characteristics of aluminate minerals. As a supplementary cementitious material, alumina-rich LFS exhibits excellent early hydration reaction activity (Fang *et al.*, 2021; Fang *et al.*, 2022).

When the aluminum content is very high (Al_2O_3 = 37%), LFS reactivity becomes very rapid. The poor strength-gaining behavior of LFS is probably due to the presence of large amounts of $C_{12}A_7$, resulting in instant setting and delayed cement hydration (Wang et Suraneni, 2019).

As a result, a drop in strength can be observed due to the rapid reaction of aluminate phases ($C_{12}A_7$) and the precipitation of phases such as C_3AH_6, $Al(OH)_3$, and AFm on the cement grain surface, preventing the hydration of PC silicate minerals such as C_3S and C_2S. Furthermore, the mechanical strength provided by C_3AH_6 is very low compared to hydrated products such as AFt and C-S-H. Increasing the content of alumina-rich LFS leads to an increase in the volume of macropores in the concrete structure, with the pore volume for pore sizes between 20 and 100 nm accounting for more than 50% of the volume. At high replacement, the degree of hydration of LFS–PC is low, and the structure of the hydration products is scattered (not dense), resulting in numerous large pores in the system, affecting subsequent mechanical properties (Fang *et al.*, 2021; Fang *et al.*, 2022).

In this section, some twenty studies have been reviewed and analyzed. The results show that the partial replacement of PC by LFS is a controversial subject, probably due to its novelty, as there are not yet enough studies to draw absolute conclusions. The reported discrepancies can be explained by differences in the chemical and mineralogical composition of the LFS used. The mineralogical differences are due to the chemistry and type of cooling. Indeed, LFS shows significant chemical and mineralogical variability. However, there is a certain consensus that a replacement rate of 10 to 30% may be acceptable in masonry mortars, temporary construction, and concretes that do not require too much precision. Finally, two distinct behaviors of LFS can be distinguished: rapid initial reaction if the LFS is aluminum-rich or a long-term strength contribution if the slag is silicon-rich.

Rather than substituting PC, Revilla-Cuesta *et al.* (2023) have shown that replacing limestone sand in ordinary concrete by 5–20% (by volume) achieves strengths similar to those of reference

concretes. Rodriguez *et al.* (2009) also substituted 25% of the sand in the masonry mortars. Therefore, replacing filler with LFS slag in concrete could also be beneficial (Revilla-Cuesta *et al.*, 2023; Rodriguez *et al.*, 2009; Seco *et al.*, 2020; Sideris *et al.*, 2015). Furthermore, it is important to stress that replacing cement with LFS alone is not an effective strategy. Instead, we propose replacing PC with LFS along with GGBFS and gypsum, forming a quaternary PC–GGBFS–LFS–GYP system. The addition of gypsum (GYP) is highly recommended, particularly when LFS is aluminum-rich, as it promotes the formation of ettringite with the reactive aluminates in LFS (Abdelrahim *et al.*, 2022; Choi et Kim, 2020; Gijbels *et al.*, 2019; Kim *et al.*, 2016; Nguyen *et al.*, 2019; Peceño *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2023; Wang et Suraneni, 2019), while GGBFS promotes the formation of CSH, ettringite (Bo et Yi, 2019), and calcium aluminates phases (Adolfsson *et al.*, 2011b). In addition to GGBFS, it could be advantageous to incorporate LFS as a third component, either with rice husk ash (Souza *et al.*, 2023), fly ash (Anastasiou, 2021), or silica flour (Shi et Hu, 2003). It is anticipated that the volumetric expansion above will be less critical as free MgO becomes diluted in the blend.

(Adolfsson *et al.*, 2011), studied the influence of mineralogy on the hydraulic properties of LFS mortar and propose the treatment of LFS at the steelmaking stage. Indeed, it is recommended to consider the possibilities of increasing the content of calcium aluminates in LFS and decreasing the content of phases belonging to the $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}MgO\text{-}SiO_2$ assemblage, which crystallizes before the calcium aluminates in a slowly cooled LFS. Based on the aforementioned study, the authors recommended decreasing as much as possible the contents of silicon and magnesium and favoring the use of aluminum during the refining of steel. Knowing that calcium aluminates react instantaneously with water, it is important to reconsider the method of LFS treatment to avoid contacting these materials with water, within the limits of practice (Adolfsson *et al.*, 2011).

6.3.3.2 Activation by CO_2 uptake

The concept of accelerated carbonation (CO_2 binding) was first proposed by Seifritz (1990). Carbon dioxide sequestration is a completely different treatment from the others described in this paper. Its uniqueness lies in directly reducing CO_2 emissions by using it to enhance the reactivity of LFS, whereas the other treatments involve using LFS as an alternative to Portland cement to reduce its production and consequently lower CO_2 emissions. According to Monkman *et al.* (2009), carbonation of LFS has two aims: eliminating any free lime (f-CaO) present in LFS and binding

CO_2 into $CaCO_3$. This is achievable because, as noted by Setién *et al.* (2009) and Moliné *et al.* (2018), LFS exhibits spontaneous reactivity at room temperature with atmospheric moisture and carbon dioxide. Carbonation can effectively consume f-CaO, with up to a 95% reduction in extractable CaO content compared to uncarbonated conditions (Monkman *et al.*, 2009). Yi *et al.* (2021) and Fang *et al.* (2023) observed that the f-CaO in the original LFS was eliminated after carbonation. Monkman *et al.* (2009) suggested that the carbonation process of LFS may primarily involve the reaction between $Ca(OH)_2$ and carbon dioxide in the presence of moisture, resulting in the formation of calcium carbonate as described by equation (6.5).

$$Ca(OH)_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O \quad (6.5)$$

It should be noted that the reaction described by equation (6.6) is implied to occur before that described by equation (6.5).

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \quad (6.6)$$

On the other side, Mahoutian *et al.* (2014) highlighted that the aim of CO_2 activation in LFS is to stimulate the dicalcium silicate C_2S (particularly γ-C_2S) and tricalcium silicate (C_3S) compounds within the LFS. The carbonation of C_3S and β-C_2S was explored by Young *et al.* (1974) and Fang et Chang (2017), while the carbonation of γ-C_2S was investigated by Liu *et al.* (2016). Young *et al.* (1974) observed rapid strength development in compacted mortars of both C_3S and β-C_2S when exposed to CO_2, noting the precipitation of a C–S–H gel and calcite. They achieved mortars with approximately 7 MPa after 81 minutes of carbonation. Furthermore, Fang et Chang (2017) reported that the carbonation of compacted β-C_2S cubes resulted in a compressive strength of 85.7 MPa after six hours of carbonation, with the formation of calcite, vaterite, and an amorphous silica-rich phase during carbonation. According to thermogravimetric analysis performed by Fang et Chang (2017), the carbonation reaction was rapid in the first hour. Meanwhile, Liu *et al.* (2016) found that accelerated carbonation significantly activated γ-C_2S, leading to a compressive strength of 71.3 MPa after eight hours of carbonation. During this process (i.e., carbonation), they observed the precipitation of amorphous calcium carbonate and highly polymerized silica gel. The principle underlying the C_2S and C_3S carbonation activation is described by equations (6.7) and (6.8) (Young *et al.*, 1974) or equations (6.9) and (6.10) (Mahoutian *et al.*, 2014).

$$C_3S + (3-x)\bar{C} + yH \rightarrow C_xSH_y + (3-x)C\bar{C} \quad (6.7)$$

$$C_2S + (2-x)\bar{C} + yH \rightarrow C_xSH_y + (2-x)C\bar{C} \quad (6.8)$$

$$2(2CaO.SiO_2) + CO_2 + 3H_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2.3H_2O + CaCO_3 \quad (6.9)$$

$$2(3CaO.SiO_2) + 3CO_2 + 3H_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2.3H_2O + 3CaCO_3 \quad (6.10)$$

According to these equations, CO_2-activated LFS-based binders and materials are formed by combining LFS powder and water. The carbonation reactions of dicalcium silicate (γ/β–C_2S) and tricalcium silicate (C_3S) produce a cementitious binder in the form of a hybrid of calcium silicate hydrates (C–S–H) and calcium carbonates ($CaCO_3$). It is important to note that according to the results of Yi *et al.* (2022) the CSH produced in this case is different from that typically encountered during Portland cement hydration. Indeed, during the initial reaction phases, C_2S and C_3S undergo hydration, resulting in the formation of C–S–H gel typically encountered in Portland cement. This gel then undergoes decalcification and condensation, leading to the production of $CaCO_3$ and Ca-deficient C–S–H gel, with a higher degree of polymerization of Q_3 and Q_4 units (identified using ^{29}Si Nuclear magnetic resonance (NMR) analysis) and silica gel. These results are consistent with those of Young *et al.* (1974) and Fang et Chang (2017). Additionally, both hydration and carbonation reactions mutually promote and influence each other (Yi *et al.*, 2022), consistent with the findings of Fang et Chang (2017), who studied the carbonation of β-C_2S.

However, carbonation alone cannot prevent expansiveness caused by excess f-CaO, as demonstrated by Mahoutian *et al.* (2014). Compacts based on Al-rich LFS with a high f-CaO content (11%) and low SiO_2 content (6%) exhibited cracking similar to pure CaO. The authors anticipated the poor reactivity of this LFS, which they associated with its poor content of calcium silicate phases. They found that modifying the LFS by adding waste glass powder to LFS, at a glass-to-slag ratio of 20% by mass at 1,100°C, was beneficial. The authors suggested adding glass powder to molten LFS at 1,500°C to form more C_3S. Additionally, Mahoutian et Shao (2016) demonstrated that mixing LFS with fly ash at 30% FA at a temperature of 1,250°C can prevent the f-CaO issue and enhance the reactivity of LFS to carbonation. Wang *et al.* (2023) also demonstrated that addition of 10% desulfurization gypsum enhanced the carbonation reactivity of Al-rich LFS and contributed to obtain more stable carbonate products.

The carbonation of LFS can lead to the formation of various products depending on the reactants involved, particularly the mineral phases present in the LFS. Among these products, CAH and katoite may be encountered, particularly in the case of Al-rich LFS containing mayenite and C_3A (Mahoutian *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2023). However, katoite demonstrates very low carbon reactivity, thereby limiting the potential of LFS for CO_2 sequestration. Addition of waste containing gypsum, such as desulfurization gypsum, is recommended to facilitate the formation of highly carbon-reactive species like hemicarbonate. This, in turn, promotes the generation of other products such as calcite, vaterite, and aragonite (Wang *et al.*, 2023). (Xu et Yi, 2022c) detected the presence of $CaCO_3$ and nesquehonite ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$) following the carbonation of LFS. They also observed the peak corresponding to hydromagnesite ($4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$). Additionally, Xu et Yi (2022c) identified carbonated LFS peaks for $PbCO_3$ and $ZnCO_3$ in XRD diffractograms, whereas those of ZnO, $ZnFe_2O_4$, and PbO vanished upon carbonation.

As suggested by Monkman *et al.* (2009), in carbonated LFS there is formation of calcite and spurrite ($Ca_5(SiO_4)_2CO_3$) and consumption of hydrogarnet and calcium hydroxide from the slag. Products such as $MgCO_3$ and $FeCO_3$ can form if Mg^{2+} and Fe are available, respectively, under favorable conditions (Humbert et Castro-Gomes, 2019). Magnesian calcite could also form in the presence of Mg^{2+} ions, which are incorporated into the $CaCO_3$ structure (Humbert et Castro-Gomes, 2019). According to Yi *et al.* (2021) and Wang *et al.* (2023), unstable vaterite can also initially form; eventually it transforms into stable calcite and aragonite crystals with increased carbonation time. According to Zhang *et al.* (2021), regardless of the curing temperature, the main product precipitated during carbonation of the LFS matrix is calcite. However, they noted that an elevated temperature of 55°C also facilitated the precipitation of aragonite crystals.

The carbonation of LFS is a current and highly interesting topic. However, carbonation experiments constitute solid–liquid–gas three-phase reactions involving interactions between different mineral phases and CO_2 and are dependent on many conditions. The exact reaction mechanisms are not yet fully elucidated; some theoretical aspects can be found in Bonenfant *et al.* (2008). The subject was also reviewed by Humbert et Castro-Gomes (2019) for all types of steel slags. The authors delved into numerous theoretical and experimental aspects of this topic, finding that the carbonation reaction is influenced by several parameters including the chemical composition of the slag, humidity, water content of the mixture, carbon dioxide concentration,

partial pressure, compacting pressure, slag fineness, temperature, and duration of carbonation. The current paper will specifically focus on LFS, highlighting interesting results from previous research.

Numerous studies in the literature have delved into LFS CO_2 uptake, categorizing carbonation experiments into two main types: slurries focused solely on CO_2 absorption (Bonenfant *et al.*, 2008; Fang *et al.*, 2023; Monkman *et al.*, 2009; Yi *et al.*, 2022) and compacts designed for both compressive strength enhancement and CO_2 uptake of CO_2-activated LFS-based binders (Mahoutian *et al.*, 2014; Mahoutian et Shao, 2016; Wang *et al.*, 2023). The effectiveness of compacts hinges on LFS properties, carbonation conditions, and mixture design procedures. The latter offer diverse options to improve performance. The robust compressive strength of this material renders it suitable for precast building applications, potentially replacing a substantial portion of ordinary Portland cement in the construction materials industry. Monkman *et al.* (2009) also employed carbonated LFS as a fine aggregate in compact mortar samples and compared their strength with those made using regular river sand. They found that the mortars crafted with carbonated LFS exhibited comparable compressive strength to those made with standard river sand, achieving 15 MPa after two hours of carbonation and 28 days of curing. Carbonated LFS is also used in geopolymerization (Fang *et al.*, 2023) and has proven to be a more effective precursor compared to uncarbonated LFS. Significantly improved compressive strength was observed in geopolymer-based carbonated LFS, reaching 22.6 MPa at 28 days, whereas geopolymer-based uncarbonated LFS achieved only 8.0 MPa. Furthermore, carbonated LFS resulted in prolonged initial and final setting times, extending by 15 minutes and 20 minutes, respectively, compared to uncarbonated LFS. Additionally, geopolymer structures based on carbonated LFS exhibited increased crystallinity, increased compactness, and reduced water content. The denser structure of carbonated LFS displayed superior chemical resistance. Finally, carbonated LFS can efficiently immobilize heavy metals such as Pb and Zn by incorporating them into carbonated phases like $PbCO_3$ and $ZnCO_3$ (Xu et Yi, 2022a, b, c).

Theoretically, the CO_2 uptake can be estimated based on the average oxide content (Yi *et al.*, 2021), as shown by equation (6.11).

$$ThCO_2 = 0.785(\%CaO - 0.56\%CaCO_3 - 0.7\%SO_3) + 1.091\%MgO + 0.71\%Na_2O + 0.468\%K_2O \quad (6.11)$$

Based on the averages of the oxides calculated from Table 6.6 and considering LFS as non-carbonated (i.e., $\%CaCO_3 = 0$), $ThCO_2 \approx 48\%$. Monkman *et al.* (2009), citing Steinour (1959), proposed that the theoretical maximum LFS carbon dioxide absorption rate at a 100% carbonation level is approximately 50% by weight. In other words, if all the carbonatable compounds in the LFS undergo successful reactions with CO_2, approximately half a ton of CO_2 could be sequestered into calcium carbonate solids by 1 ton of slag. However, Bonenfant *et al.* (2008) reported a saturation value of only 25%.

There is not yet a consensus in the literature on all the parameters governing carbonation. However, many studies have indicated that reducing particle size enhances CO_2 sequestration in both LFS slurries and compacts (Bonenfant *et al.*, 2008; Monkman *et al.*, 2009; Wu *et al.*, 2023b; Yi *et al.*, 2021). Regarding accelerated conditions compared to natural conditions, Monkman *et al.* (2009) investigated the effects of accelerated exposure treatment using gas under 500 kPa pressure for two hours, compared to treating the LFS with carbon dioxide at atmospheric pressure for 56 days. They discovered that prolonged exposure but low-pressure carbonation provides an efficient method for carbonating LFS and sequestering carbon dioxide. Based on powder size, Monkman *et al.* (2009) found that LFS powder subjected to accelerated carbonation exhibited CO_2 uptake ranging from 4% to 13%, whereas atmospheric carbonation and accelerated carbonation resulted in uptake ranging from 4.4% to 15.6%. Another approach to carbonating LFS involves the use of sodium bicarbonate, as demonstrated by (Wu *et al.*, 2023b).

The authors of the current paper believe the CO_2 concentration should mimic industrial conditions, such as those found in steel plants in China, where CO_2 levels typically range from 15% to 25% (Wang *et al.*, 2023). Several authors (Bonenfant *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2021) utilized approximately 23% CO_2, while others (Fang *et al.*, 2023; Mahoutian *et al.*, 2014; Yi *et al.*, 2021) used 100% CO_2.

Zhang *et al.* (2021) conducted an optimization study to improve the strength and carbon sequestration of LFS compacts by varying parameters including CO_2 concentration (20% and 100%), duration (2, 6, 12, and 24 h), pressure (0.5, 1.5, and 3 bar), and temperature (23, 40, 55, and 70°C). Optimal conditions were determined as follows: 100% CO_2, 55°C, 24 h, and 3 bar pressure, resulting in compacts with a compressive strength of 92 MPa and a CO_2 uptake of 15%. Reducing the CO_2 concentration to 20% still yielded compacts with a significant strength of 48

MPa and a CO_2 uptake of 12%. In comparison, hydrated LFS paste exhibited a compressive strength of 5 MPa, while hydrated ordinary Portland cement reached 31 MPa after one day of conventional curing. It was observed that carbonating LFS at higher temperatures led to a finer pore structure compared to ambient temperature, despite a similar cumulative pore volume (Zhang *et al.*, 2021).

In accelerated carbonation experiments, Monkman *et al.* (2009) employed liquid-to-solid (L/S) ratios ranging from 0.080 to 0.175. They noted that mass gain and CO_2 content increased as the L/S ratio decreased to 0.09, thus selecting a ratio of 0.10 for their study. Bonenfant *et al.* (2008) utilized an L/S ratio of 0.1 for slurries, while Yi *et al.* (2022) and Fang *et al.* (2023) prepared LFS slurries with an L/S ratio of 5. For compacts, Wang *et al.* (2023) used L/S ratio of 0.6, while Mahoutian *et al.* (2014) employed an L/S ratio of 0.1. Zhang *et al.* (2021) utilized an L/S ratio of 0.18. Xu et Yi (2022c) explored the impact of three parameters on the UCS of compacted carbonated LFS. These parameters included L/S ratios (0.05, 0.1, and 0.15), CO_2 pressures (0.5, 1, and 1.5 bar), and carbonation durations (0.5, 2, 24, and 56 h). They achieved a maximum CO_2 uptake of 10% at an L/S ratio of 0.1 and a CO_2 pressure of 1 bar (approximately 1 atm). It was noted that CO_2 absorption increased over time, with a significant rise observed within the initial eight hours. Under optimal conditions, the UCS of carbonated LFS reached 3.23 MPa, contrasting starkly with 0.05 MPa recorded for uncarbonated LFS after 56 hours of carbonation.

Yi *et al.* (2021) explored various parameters affecting the carbonation of LFS slurries, including the solid-to-liquid ratio (0.33; 2.20; 0.14 and 0.11), particle size (250, 160, 150, 125, and <88 µm), aeration rate (300, 400, 500, and 600 mL/min), and temperature (20, 40, 60, and 80°C). They identified the optimal reaction conditions for slurries as a temperature of 20°C, a solid-to-liquid ratio of 1/5 (0.2), an aeration rate of 600 mL/min, and a stirring speed of 700 rpm, resulting in the highest degree of carbonation at 40%. In a subsequent study, Yi *et al.* (2022) noted that increasing temperature hindered hydration carbonation efficiency in slurries, confirming the optimal reactions at 20°C found by Yi *et al.* (2021). Conversely, Zhang *et al.* (2021) observed that for compacts, a higher temperature of 55°C facilitated the precipitation of aragonite crystals. Monkman *et al.* (2009) experimented with various temperatures ranging from 70.7 to 129.6°C and ultimately selected 138°C, indicating vigorous carbonation for humid LFS powder.

Mahoutian *et al.* (2014) explored the influence of the chemical composition on the compressive strength of LFS compacts, highlighting the significance of the f-CaO and SiO_2 content as primary controlling parameters. Their findings also indicated that carbonation reactivity is not solely dictated by the chemical composition of the material, but rather by the constituent mineralogical phases. Specifically, the C_2S and C_3S phases, rather than the total CaO content, were identified as key determinants of the carbonation reactivity of LFS. Calcium-containing phases like merwinite and gehlenite exhibited no reactivity to CO_2 and did not contribute to strength through carbon activation. Mahoutian *et al.* (2014) recorded a compressive strength of 40 MPa for compacts after 24 hours, followed by hydration for 35 days. On the other hand, Wang *et al.* (2023) discovered that the CO_2 absorption of Al-rich LFS samples subjected to carbonation curing for three, seven, and 28 days remained relatively stable, ranging from 9.4 to 13.3%, respectively. However, when LFS was modified with an addition of 10% industrial gypsum, a significant improvement in CO_2 absorption was observed. The CO_2 sequestration capacity increased and ranging from 18 to 23% for curing periods of three, seven, and 28 days, respectively. Furthermore, the modified LFS compacts achieved a compressive strength of 35 MPa after three days.

Based on the chemical and mineralogical compositions of LFS, it is suggested that among steel slags, LFS holds the greatest potential for CO_2 sequestration. Research conducted by (Bonenfant *et al.*, 2008) revealed that the CO_2 sequestration capacity of LFS suspension surpasses that of EAFS suspension by a factor of 14. However, it appears that Si-rich slags (Bonenfant *et al.*, 2008; Mahoutian *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2021) exhibit higher reactivity to carbonation and demonstrate better performance compared to Al-rich slags; the latter require pretreatment before undergoing carbonation experiments (Lee *et al.*, 2018; Mahoutian *et al.*, 2014; Mahoutian et Shao, 2016; Wang *et al.*, 2023).

Given the multitude of parameters governing LFS carbonation reactions, conducting experimental designs that adequately address variable interactions poses a serious challenge. To mitigate the inherent uncertainties of trial-and-error approaches, we advocate for the initial fixation of certain parameters: for example, the concentration of CO_2, a factor dictated by industrial processes. In terms of chemical composition, we suggest that exclusive consideration of silica-rich LFS is warranted due to its inherent capacity to contain highly reactive silicate phases such as C_3S and C_2S in carbonation experiments. Additionally, focusing on ambient conditions for temperature and

pressure is highly recommended to minimize CO_2 emissions and avoid extra energy consumption. It is imperative to underscore the necessity of grounding analytical frameworks in industrial pragmatism prior to embarking on laboratory experimentation. Subsequently, when confronted with a constrained variable landscape, the adoption of experimental designs accommodating variable interactions, such as Taguchi arrays and response surface methodology, becomes indispensable. It is noteworthy that many experimental designs documented in the literature overlook variable interactions, potentially leading to reported optimal conditions that deviate from reality. However, this is entirely understandable given the novelty of the topic.

6.3.3.3 Alkaline activation treatment

LFSs, especially those that are Si-rich, consist predominantly of γ-C_2S when cooled slowly in open air. When conventionally hydrated, this mineral does not demonstrate significant compressive strengths. Shi (2002), citing Krivenko (1994), reports that the potential binding properties of γ-C_2S can be greatly enhanced through alkaline activation under ambient curing conditions. Alkaline activation, indeed, significantly improves the strength of the material at all curing times (up to 360 days), while γ-C_2S normally hydrated does not demonstrate significant compressive strengths. It was also observed that periclase disappears during the alkali activation of LFS (Aponte *et al.*, 2020). The treatment of LFS by alkaline activation has been studied and reported in the literature by several authors (Table 6.12). In these studies, several alkaline solutions have been used: namely, NaOH, Na_2SO_3, Na_2SO_4, KOH, etc. According to Xu et Yi (2020), alkaline activation of LFS alone using individual solutions does not achieve the standard compressive strength regardless of the type of alkaline solution. The measured compressive strength, even at 28 days, was less than 2 MPa. However, some differences have been reported depending on the type of alkaline solution. Indeed, Na_2SiO_3 is more efficient among the three alkaline solutions. This activation efficiency is only slightly higher than that of NaOH. In general, the compressive strength of LFS activated with NaOH, Na_2SO_4, or Na_2SiO_3 increases with the concentration of the activators and the curing time (Xu et Yi, 2020). In contrast to individual alkaline solutions, the use of mixtures resulted in relatively improved compressive strengths of LFS-based mortars. Indeed, by mixing sodium silicates and sodium hydroxide at a 1:1 mass ratio, Bignozzi *et al.* (2013) obtained a compressive strength of 10 MPa at seven days. Furthermore, the ratio of alkali hydroxide to sodium silicates has a significant impact on the hydration and compressive strength development of LFSs (Salman *et*

al., 2015). In terms of early compressive strength, increased levels of alkali silicate led to higher strength. Moreover, mortars activated by Na alkali silicate showed higher strength compared to those activated by K alkali silicate. Long-term strength, however, was found to be independent of the type of alkaline solution used (Na or K). These results suggest that mixing soluble silicates and alkali hydroxides at appropriate proportions appears to be effective in activating LFS (Salman *et al.*, 2015).

In addition to the mixtures of alkaline solutions, mixing LFS with metakaolin (MK), fly ashes (FA) or waste glass (WG) have significantly improved the compressive strength of LFSs (Bignozzi *et al.*, 2013; Gaibor *et al.*, 2020; Natali Murri *et al.*, 2013; Yong-Sing *et al.*, 2021). According to Bignozzi *et al.* (2013), the characteristic crystalline phases of LFS did not react completely and remained as dispersed fractions in the amorphous matrix. This result suggests that the contribution of LFSs to compressive strength may occur through mechanisms other than those involving hydration products. Indeed, the high hardness (in Mohs scale) of non-hydrated minerals in geopolymers is an important parameter that positively affects the compressive strength (Xu et Van Deventer, 2002b). Yong-Sing *et al.* (2021) also found that the geopolymerization of LFS with FA resulted in the formation of C-S-H gel, which coexisted with the geopolymer gel and contributed with its filler effect. Hui-Teng *et al.* (2021), however, reported that the filler effect of LFS is predominant and contributes significantly to enhancing the compactness of the FA geopolymer.

In the study carried out by Shi (2002), a mixture of GGBFS and LFS was activated by sodium silicates only: the recorded 28-day compressive strengths were appreciable (between 15 and 25 MPa), while the seven-day strengths were between 7 and 15 MPa. Considering the substitution rate of LFS (60%LFS/40%GGBFS), these strength values were very low compared to those recorded by (Bignozzi *et al.*, 2013) for 60%LFS/40%MK. This is probably due to two reasons: firstly, because Shi (2002) only used an individual activator and, secondly, because MK is more reactive than GGBFS in alkaline activation (Panagiotopoulou *et al.*, 2007). As mentioned earlier, the use of individual activators has indeed been shown to be inefficient for the activation of LFSs (Xu et Yi, 2020). Furthermore, the type of SCM (MK, GGBFS, FA, WG, etc.) added as well as the rate of substitution of LFSs by these SCMs are important parameters to consider during alkaline activation of LFSs (Gaibor *et al.*, 2020; Natali Murri *et al.*, 2013; Papayianni *et al.*, 2018).

In addition to mixing alkaline solutions and replacement of LFS by SCMs, the addition of some fibers is found to be effective in alkali-activated LFS-based mortars. Nguyen *et al.* (2018) added different polypropylene (PP) fibers as a reinforcement in the cementitious matrix to improve the mechanical performance of alkali-activated LFS composites (AALFS). The study revealed that the AALFS composite could gain very high ductility with appropriate fiber reinforcement. The energy and fracture toughness of PP fiber-reinforced AALFS-based mortars increased by about 150 and 7.6 times, respectively, compared to the unreinforced material. In addition, the flexural strength of the composite increased by about 300%. SEM images confirmed the local bridging effect of the fibers, resulting in high mechanical performance of the PP-reinforced AALFS. Also, Gaibor *et al.* (2020) investigated the impact of polyacrylonitrile (PAN) fiber on the properties of mortar based on an alkali-activated mixture of LFS and ceramic waste. They reported a 20% improvement in UCS for reinforced mortars compared to non-reinforced mortars. After 90 days of curing, compressive values of up to 47 MPa were achieved. The increase in mechanical strength of the mortar was attributed to the attachment of hydrated particles to the surface of PAN fibers, as highlighted by SEM images.

The curing system and conditions are also significant factors to consider in the alkaline activation of LFS alone. Wang *et al.* (2016) showed that curing in lime-saturated water improves the compressive strength of alkali-activated LFS. Specifically, the compressive strength of LFS increases by 5–59% (Wang *et al.*, 2016). Češnovar *et al.* (2019) studied the influence of curing time (1, 3, 7, and 28 d) and curing temperature (room temperature, 50, 70, and 90°C). The influence of curing time at room temperature on early-age compressive strength was found to be almost linear. Furthermore, it was shown that the specimens cured at 70°C for three days achieved almost the same strength (flexural/compressive) as those cured at room temperature for 28 days. It seems that like in conventional geopolymer (Hardjito *et al.*, 2004; Mo *et al.*, 2014), temperatures of 60–70°C could be considered optimal (Aponte *et al.*, 2020; Češnovar *et al.*, 2019; Yong-Sing *et al.*, 2022). Curing at excessively at high temperatures (80 and 100°C) results in a negative effect on physical properties. According to Mo *et al.* (2014), this can be explained by the fact that rapid gel setting, facilitated by high temperature, hinders the continuous dissolution of amorphous phases. This explanation could be extended to geopolymer-based LFSs. However, it is important to mention that subjecting geopolymers to thermal treatment at elevated temperatures (e.g., 1,100°C)

after 28 days of standard curing could promote phase transformation and improve strength (Yong-Sing *et al.*, 2022).

It is interesting to note that, as Al-rich LFSs contain alumino-calcic phases, a certain drop in strength can be observed momentarily due to the formation of certain metastable CAH phases. The compressive strength continues to increase as the meta-stable phases CAH_{10} (and C_2AH_8) transform into stable phases (C_3AH_6) (Adesanya *et al.*, 2017c; Moliné *et al.*, 2018).

Table 6.12 Review of the studies carried out on alkaline activation of ladle furnace slags (LFSs) with important parameters.

supplementary cementitious materials (SCMs)	Replacement rate	Alkaline solution type	Concentrations	Compressive strength	References
Ceramic waste (CW) and polyacrylonitrile fibers (PF)	PF (0%, 0.5%, and 1% by volume)	Sodium silicate: SS (Na_2SiO_3)	CW + LFS/SS = 0.72:0.28/0.48	The maximal value obtained in optimal conditions was 47 MPa at 90 curing time	Gaibor *et al.* (2021)
Fly ashes type F (FAF)	10–40%	Na_2SiO_3 and NaOH with Na_2SiO_3/NaOH (2–4.5)	Sodium silicate (Na_2SiO_3: 30.1 wt.% of SiO_2, 9.4 wt.% of Na_2O and 60.5 wt.% of H_2O, with modulus SiO_2/Na_2O of 3.2) and NaOH (6–12 M)	Flexural strength and Young Modulus were measured and depend on NaOH concentration, S/L ratio, and Na_2SiO_3/NaOH ratio	Yong-Sing *et al.* (2021, 2022)
FAF	10–40%	Na_2SiO_3 and NaOH	Sodium silicate (Na_2SiO_3: 30.1 wt.% of SiO_2, 9.4 wt.% of Na_2O and 60.5 wt.% of H_2O, with modulus SiO_2/Na_2O of 3.2) and NaOH (8M)	39 MPa at optimal conditions	Hui-Teng *et al.* (2021)
–	–	Na_2SiO_3 and NaOH with Na_2O (7%)	Sodium silicate (Na_2SiO_3: 22.99 wt.% of SiO_2, 7.01 wt.% of Na_2O and 70 wt.% of H_2O, with modulus SiO_2/Na_2O of 3.2)	After 56 days (at 20 and 40°C), 15 MPa, and 22 MPa (at 70°C).	(Aponte *et al.*, 2020)
Ceramic waste (CW)	25%, 50%, 75% and 100%	Na_2SiO_3 and NaOH	NaOH concentration = 8 M. Sodium silicate has an SiO_2/Na_2O weight ratio of 2.0 and a Na_2O concentration in the solution of 13.0%	60 MPa at 90 days of curing for 75%CW/25%LFS with sodium silicate only.	(Gaibor *et al.*, 2020)
–	–	NaOH, Na_2SO_4 and Na_2SiO_3	1, 2, and 4 M	< 2 MPa	Xu et Yi (2020)
Electric arc furnace slag (EAFS)	Ratios EAFS/LFS : 1/0, 3/1, 1/1, 1/3 and 0/1	K_2SiO_3	Solid percentage is 48.5 %, and weight ratio between K_2O and SiO_2 is 0.62 (K_2O = 18.46 %, SiO_2 = 30.00 %)	≈57 MPa at 28 days for the sample 50/50 at room temperature	Češnovar *et al.* (2019)
Polypropylene fibers	2% in volume	Na_2SiO_3 and KOH	Ms = 3.5 for Na_2SiO_3	Between ≈80 and ≈100 MPa at 28 days	Nguyen *et al.* (2018)
Fly ashes type C (FAC)	80% and 50% (glass cullet (G) replaces 60% of sand)	Na_2SiO_3 and NaOH	10 M for NaOH and (wt.%: 8.9 Na_2O, 28.7 SiO_2, 62.4 H_2O) for sodium silicate. The alkaline solution is composed of 18% NaOH solution, 18% Na_2SiO_3 solution, and 64% water.	≈15 MPa at 28 days	Papayianni *et al.* (2018)

–: not reported or not mentioned;

Table 6.12 Review of the studies carried out on alkaline activation of ladle furnace slags (LFSs) with important parameters (continuation).

supplementary cementitious materials (SCMs)	Replacement rate	Alkaline solution type	Concentrations	Compressive strength	References
–	–	Na_2SiO_3, KOH	Ms = SiO_2/Na_2O = 3.5	Between 30 and 48 MPa at 64 days	Adesanya *et al.* (2017b)
Diatomite (Kieselguhr) DE	–	Na_2SiO_3, KOH	Ms = SiO_2/Na_2O = 3.5	Between 45 and 67 MPa at 28 days	Adesanya *et al.* (2017c)
Diatomite (Kieselguhr) DE	–	Na_2SiO_3, KOH	Ms = SiO_2/Na_2O = 3.5	65 MPa at 28 days (optimal formulation)	Adesanya *et al.* (2017a)
Curing in water saturated with lime		NaOH and sodium silicates	10 M for NaOH and SiO_2/Na_2O = 1 for soluble silicate	Between ≈10 and ≈150 MPa at 28 days (depending on the L/S ratio and curing conditions)	Wang *et al.* (2016)
–	–	NaOH, sodium silicate, KOH, and potassium silicate	5 M for NaOH and KOH and different proportions for soluble silicates	Between 7 and 35 MPa at 28 days	Salman *et al.* (2015)
Metakaolin (MK)	30 and 40%	NaOH and sodium silicate	8 M for NaOH and SiO_2/Na_2O = 3 for sodium silicate	–	Lancellotti *et al.* (2014)
MK and FAF	Different rates according to Si/Al desired	NaOH and sodium silicate	8 M for NaOH and sodium silicate with a composition: 14.7% Na_2O, 29.4% SiO_2, and 55.9% H_2O (by weight)	Between 11 and 46 MPa at seven days	Natali Murri *et al.* (2013)
MK	0, 20, 30, 40, 50, 75, and 100%	NaOH and sodium silicate with a mass ratio of 1:1	–	Between ≈10 and 50 MPa depending on the metakaolin replacement rate	Bignozzi *et al.* (2013)
Ground granulated blast furnace slag (GGBFS)	40%	Na_2SiO_3	–	Between 15 and 25 MPa at 28 days	Shi (2002)

-: not reported or not mentioned

Based on the literature reviewed, alkaline activation of LFSs is a promising route provided that the parameters affecting the system are well controlled (Table 6.13): specifically, the accuracy of the resulting chemical composition of SCM/LFS mixtures as well as the concentrations and ratios between the mixed alkaline solutions. Table 6.13 shows the most important parameters that affect the final mechanical properties of geopolymers based SCMs/LFS.

Table 6.13 Factors affecting strength of alkaline-activated materials (or geopolymers) based on ladle furnace slag (LFS).

Factors affecting the unconfined compressive strength (UCS)	Some references
Type of alkaline solution, their mixtures, and their concentrations	Salman *et al.* (2015) and Xu et Yi (2020); Yong-Sing *et al.* (2021); Hui-Teng *et al.* (2021)
Fineness of ladle furnace slag (LFS)	Shi (2002)
SCMs type: métakaolin (MK), fly ashes (FAF), …	Natali Murri *et al.* (2013); Papayianni *et al.* (2018)
Fiber addition	Nguyen *et al.* (2018); Gaibor *et al.* (2020)
Replacement rate of LFS	Bignozzi *et al.* (2013); Yong-Sing *et al.* (2021); Hui-Teng *et al.* (2021); Gaibor *et al.* (2020)
Na_2Oeq (%) SiO_2 (%)	Adesanya *et al.* (2017a)
Liquid-to-solid (L/S) ratio and curing conditions	Salman *et al.* (2015); Češnovar *et al.* (2019); Yong-Sing *et al.* (2021)
Si/Al, CaO (%)	Natali Murri *et al.* (2013)

6.4 Classification of LFS

One of the most important conclusions of this review lies in the dependence of LFS reactivity in the cementitious system on aluminum and silicon concentrations in LFS. Consequently, any classification envisaged for these slags with a view to their use in cement must take these two key elements into consideration, with particular emphasis on aluminum due to its contribution to short-term reactivity and its role in the long-term expansive character of the slag via aluminate hydration (Marinho *et al.*, 2017). For future research, it is therefore highly recommended to distinguish each

LFS type to better find an effective recycling approach. Two classifications are found in literature: the first is based on aluminum content, proposed by Varanasi *et al.* (2019), for recycling of LFS as flux in the steelmaking process; the second and more interesting in the cement field was proposed by (Wu *et al.*, 2023a). According to this classification, LFSs can be distinguished in four types:

- $CaO–SiO_2–MgO$: characterized by their low reactivity and are suitable for soil stabilizer roadbed material,
- $CaO–Al_2O_3–MgO$: suitable for garnet- or ettringite-like alkali-activated or gypsum-activated materials,
- $CaO–SiO_2–Al_2O_3–MgO$: alkali-activated materials, and
- $CaO–SiO_2–Al_2O_3–FeO–MgO$: suitable for CO_2 uptake activated materials.

We propose that MgO may not significantly contribute to the classification due to its consistent association with low-reactive compounds such as periclase. Moreover, the relatively low quantity of MgO allows for its dilution through the addition of other SCMs with LFS. Iron oxides are infrequently encountered, thus suggesting magnetic separation as a viable treatment method for Fe_2O_3-containing LFS (i.e., in the form of Fe, Fe_3O_4). In our assessment, the pivotal elements for classification are Al_2O_3, SiO_2, and CaO. Initially, we proposed employing LFS with a high alumina content ($Al_2O_3 \geq 10$) for cementitious materials, while advocating for the utilization of LFS with a high silica content ($SiO_2 \geq 10$) for carbonation activation (Figure 6.13). LFS with a high silicon content is favorable for containing silicate phases such as C_3S and C_2S, which react well with carbonation.

Consequently, our classification can be described as follows (Figure 6.13):

- Class1 (number 1 in Figure 13): $SiO_2 \geq 10\%$: carbon uptake
- Class2 (number 2 in Figure 13): $Al_2O_3 \geq 10\%$: cement replacement

For additional subclassifications, we suggest employing the Ca/Al and Ca/Si ratios.

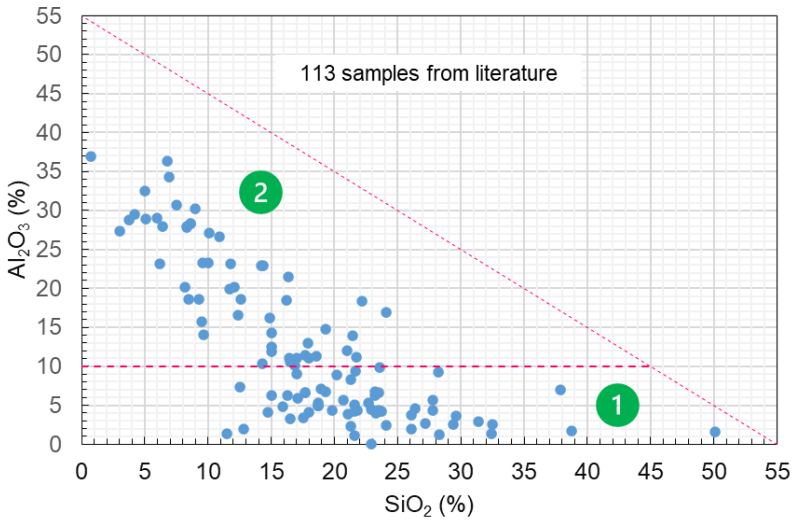


Figure 6.13 Classification of ladle furnace slag (LFS).

6.5 Summary and conclusions

Ladle furnace slags, also known as refining slags, basic slags, or white slags, are by-products of the refining of molten steel. This slag is generated in a ladle furnace, the last stage of finished steel production during the process generally referred to as secondary metallurgy. LFS is a more recent by-product stored in open-air yards because it is not fully recoverable. Unfortunately, precise data regarding the exact tonnages produced are not readily available in the literature reviewed. Nevertheless, the estimates provided urge us to focus our attention on these products, particularly due to the challenges associated with their surface storage and the potential for their utilization.

LFS exhibits characteristics of medium density and medium fineness with irregular and rough grain shapes. It consists essentially of oxides of calcium, aluminum, silicon, magnesium, and, less importantly, iron. This composition is supplemented by a wide variety of chemical compounds depending on the production conditions of basic refining steelworks.

The chemical composition of LFSs suggests that they are alkaline in nature and possess significant hydraulic activity, indicating a high cementitious potential. However, the presence of expansive minerals (free lime (CaO), free magnesia or periclase (MgO)), and low reactive γ-bi-calcium silicate (γ-C_2S) may diminish their cementitious potential and result in soundness and dimensional instabilities in cementitious materials. Additionally, as LFSs contain certain calcic-aluminate phases, specific metastable CAH phases may form during hydration, leading to volume changes.

In this paper, several methods for treating LFSs to mitigate or even eliminate these issues to a tolerable extent were reviewed. The main compounds targeted by the treatments are free lime (f-CaO), free magnesia or periclase (f-MgO), γ-C_2S, and calcio-aluminate compounds.

From this literature review, it is possible to conclude the following regarding the reported treatments:

Air treatment is the most efficient way to amorphize LFS. However, LFS treated in this manner is much more difficult to grind than open air-cooled LFS or LFS treated by weathering.

Water quenching is the second most effective treatment for amorphization of LFS. However, it presents the risk of explosion due to water entrapment; this problem is related to the high viscosity of the LFS. It presents the inconvenient difficulty of controlling the amount of water needed and the hydration of treated slag in the treatment process. In addition, this treatment requires water and its management.

Water cooling in open air is also an efficient way for eliminating the lime and part of the periclase, provided that the necessary time is taken (several days or even several months). LFS treated in this manner can be used in masonry mortars and temporary construction to partially replace Portland cement. It cannot be used in precision concrete because periclase can cause long-term instabilities. This treatment is adequate in rainy environments. However, it may present risks of contamination if the LFS contains toxic elements.

Hydrothermal treatment and milling are promising options, provided that the formulation is well calculated.

Granulometric classification is an easy treatment to implement and allows complete recycling for various uses (the fine part for cements, the coarse part for other uses). However, it has the disadvantage of dust management and may suggest rejection of the largest fraction if it is not recycled. In contrast, grinding includes all material and can reach very high fineness. On other hand, magnetic separation is an effective way to separate metallic particles from the LFS and enhance the reactivity of the slag. Moreover, grinding, and magnetic separation can always be combined with other treatments.

Treatment by alkaline activation and CO_2 uptake are promising approaches, provided that the right parameters are controlled. However, in the case of alkaline activation, the gain sought through the

recycling of LFSs can be lost by using alkaline solutions, in addition to the difficulty of handling alkaline solutions at an industrial scale.

It is suggested for cement to utilize alumina-rich LFS as a substitute for PC, integrating it into a GU-GGBFS-LFS-GYP quaternary blend, where GGBFS can be substituted with other alternative SCMs such as FA, FS, MK, WG, or other waste materials.

When selecting one of these methods for industrial application, it is essential to first consider the environmental impact because the goal of LFS treatment emanates first and foremost from an environmental concern. Then, the method must be economically evaluated according to the available technologies, energies, and resources, focusing especially in water if it is involved.

Aknowledgement

The authors sincerely thank Mitacs Accelerate (#IT26385) for funding this project. They also extend their appreciation to the Centre de recherche sur les infrastructures en béton (CRIB) and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for their financial support.

CHAPITRE 7 ARTICLE 5: WATER QUENCHING AND GRINDING OF LADLE FURNACE SLAG FOR USE AS SUPPLEMENTARY CEMENTITIOUS MATERIAL IN CEMENTED MINE BACKFILLS.

Noureddine Ouffa[1,2], Tikou Belem[1], Romain Trauchessec[2], Cécile Diliberto[2], Pascal Lemoine[3], Youssef Benarchid[3], Mostafa Benzaazoua[4]

[1]Institut de Recherche en Mines et Environnement, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, QC, J9X 5E4, Canada

[2]Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54 000 Nancy, France

[3]Centre de transfert technologique en écologie industrielle, Sorel-Tracy, Québec, Canada

[4]Geology and Sustainable Mining Institute, Mohammed VI Polytechnic University, Ben Guerir, Morocco

Corresponding author email : tikou.belem@uqat.ca

Article soumis le 16 octobre 2024 à la revue *Cement and Concrete Composite*

À la suite de la revue de littérature présentée dans le chapitre précédent (chapitre 6), le traitement par eau sous pression a été sélectionné comme la méthode la plus efficace pour amorphiser les scories LFS. Bien que le traitement par air sous pression soit également une option valable, le manque d'équipement approprié pour cette méthode a conduit à la concentration uniquement sur le traitement par eau sous pression. Le présent chapitre expose les résultats de ce traitement, ainsi que les propriétés mécaniques, cinétiques et microstructurales des liants composés à base des scories traitées.

Le contenu de ce chapitre fait l'objet d'un article intitulé : « *Water quenching and grinding of ladle furnace slag for use as supplementary cementitious material in cemented mine backfills* », rédigé par Noureddine Ouffa, Tikou Belem, Romain Trauchessec, Cécile Diliberto, Pascal Lemoine, Youssef Benarchid et Mostafa Benzaazoua. Cet article est soumis pour publication dans le journal *Cement and Concrete Composites*.

Abstract

In the Abitibi mining region of Quebec, Canada, where cemented paste backfill (CPB) is utilized for mine backfill operations, the binder commonly used is composed of 20% general use Portland cement (GU) and 80% ground granulated blast furnace slag (GGBFS). This called reference binder (REF) always allows CPB to achieve the unconfined compressive strengths (UCSs) targets required. However, the binder's acquisition cost increases and typically accounts for an average of 75% of the total backfilling operation expenses in Quebec mines. In addition, the use of GU increases the carbon footprint of CPB and GGBFS availability is limited due to its heavy use in concrete and other applications. Thus, efforts are increasing to substitute GU and find out GGBFS alternative in CPBs formulation.

Ladle Furnace Slag (LFS) available in Quebec (Canada) is proposed as partial replacement to both GU and GGBFS due to its alkalinity and its chemical composition. However, LFSs's mineralogical composition presents low reactivity and long-term issues in the cementitious materials' bodies (chemical and volume changes). Therefore, LFSs needs an adequate treatment to be more reactive and to be used without fearing short and long-term instabilities.

The present paper investigates the suitability of the ground granulated under pressurized water LFSs (GGLFS) as a supplementary cementitious material (SCM) in CPB. An extensive experimental program of GGBFS-GGLFS mixtures activated with GU (≤ 20%) and circulating dry scrubber dust (CDSD) showed very satisfactory UCSs in the simulated CPB at 7 and 28 days. The physical and chemical properties of the raw material and pure cement pastes are used to discuss the CPB properties. The paper shows that treated LFS (GGLFS) is reactive and presents an interesting potential as SCM in CPB. The finding is promising and can lead to save natural resources and reduce dramatically the cost and the footprint of mine backfilling operations. Moreover, GGLFS can be used in other fields, such as civil engineering, to address the limited availability of GGBFS.

Keywords: Cemented Paste Backfill, Ladle Furnace Slag, quenching, GU, GGBFS, Circulating Dry Scrubber Dusts, SCM

7.1 Introduction

Cemented paste backfill (CPB) is a vital structural element in underground mining, particularly in deep mining operations. The increased depth of these mines leads to higher underground pressures, which requires additional secondary support to improve mine safety. Essentially, CPB is employed to ensure the safety of mining operations and to extend the exploitable reserves. (Grice, 1998). In addition, CPB is an engineered material that allows integrated management of mine tailings (Benzaazoua *et al.*, 1999). In fact, this cement composite is composed of filtered mine tailings, mixing water and a small amount of a hydraulic binder (Belem et Benzaazoua, 2008b). The binder commonly used in Abitibi mine region (Quebec, Canada) is composed of 20% general use Portland cement (GU) and 80% ground granulated blast furnace slag (GGBFS). This binder (20GU/80GGBFS) is called reference binder (Belem *et al.*, 2010). The advantages and performance of CPB are well established and proven in many practical cases such as in Glodex mine (Genest *et al.*, 2012). However, CPB is currently facing various problems requiring real actions. First, the acquisition price of GGBFS and GU are increasing. Consequently, CPB's backfill operations is becoming more expensive. Indeed, the acquisition price of the binder alone constitutes on average 75% of the total cost of the backfill operation (Grice, 1998). Secondly, the polluting nature of GU (Chen *et al.*, 2010b) increases the carbon footprint of CPB. In addition, the supply of GGBFS is limited due to its heavy use in concrete (Scrivener *et al.*, 2018a). Finally, current mines are increasingly distant from urban areas and conventional transportation routes, which necessitates transportation of binders to these mines, resulting in higher costs and an increased carbon footprint for CPB. Thus, efforts must be multiplied to find economical binders with a reduced carbon footprint and locally available raw material.

Ladle furnace slag (LFS), a by-product of steel refining, possesses cementitious properties. Due to its non fully used nature, it is typically stored in open stockpiles. The exact produced quantities of LFS are not available in the consulted literature. Nevertheless, the available estimates (Kriskova *et al.*, 2012; Loncnar *et al.*, 2016; Mahoutian et Shao, 2016; Manso *et al.*, 2005; Natali Murri *et al.*, 2013; Nguyen *et al.*, 2019; Rađenović *et al.*, 2013; Serjun *et al.*, 2013; Sofilić *et al.*, 2013) strongly urge us to pay special attention to these products, considering the challenges posed by their surface storage and the potential for their utilization. The management of surface storage presents significant environmental concerns over time. LFS can be effectively recycled in various

applications such as concrete, mortars, and CPB, acting as a sustainable substitute for GU and a replacement for GGBFS. The recycling of LFS can lead to a reduction in GU consumption, preservation of natural resources, and a decrease in the carbon footprint associated with backfilling operations. However, despite the alkaline nature and significant hydraulic activity of LFS indicated by its chemical composition, it contains expansive minerals like free lime (f-CaO), free magnesia or periclase (f-MgO), and minerals with low reactivity like γ-dicalcium silicate (γ-C_2S) (Najm *et al.*, 2021; Shi, 2005). f-CaO and f-MgO limit its cementitious potential and can cause dimensional instabilities in cementitious materials. Additionally, the presence of calcic-aluminate phases in LFS can lead to the formation of certain metastable CAH phases during hydration, resulting in volume changes (Adesanya *et al.*, 2017c).

The scientific literature has delved into several approaches to replace Portland cement with Ladle Furnace Slag (LFS) (Araos Henríquez *et al.*, 2021; Fang *et al.*, 2021; Manso *et al.*, 2005; Manso *et al.*, 2011; Papayianni et Anastasiou, 2012; Prieto *et al.*, 2019; Rodriguez *et al.*, 2009; Sultana et Sadiqul Islam, 2023; Wang et Suraneni, 2019). These studies have consistently concluded that LFS can substitute a maximum of 30% of GU in civil engineering mortars. They suggest the use of LFS as a replacement for GU in masonry mortars and temporary structures, but not in precision concretes or long-life buildings. The presence of periclase is identified as the primary obstacle preventing widespread use of these products. Numerous treatments have been proposed to improve the utilization of these slags in larger quantities. These treatments include open-air spraying (Manso *et al.*, 2005), quenching with pressurized water (Tossavainen *et al.*, 2007) or air (Choi *et al.*, 2016), sieving (Papayianni et Anastasiou, 2012; Shi, 2002), grinding and magnetic separation, (Adesanya *et al.*, 2017b; Kriskova *et al.*, 2012; Lizarazo-Marriaga *et al.*, 2011), hydrothermal treatment (Shi et Hu, 2003), alkaline activation (Adesanya *et al.*, 2017a, c; Adesanya *et al.*, 2018; Bignozzi *et al.*, 2013; Češnovar *et al.*, 2019; Natali Murri *et al.*, 2013; Nguyen *et al.*, 2018; Papayianni *et al.*, 2018; Salman *et al.*, 2015; Shi, 2002; Wang *et al.*, 2016; Xu et Yi, 2020) , and CO_2 uptake treatment (Mahoutian *et al.*, 2014; Yi *et al.*, 2021). Among these treatments pressurized air or water treatment appears to be the most effective based on the studies conducted. However, even with these effective treatments, the use of these slags alone is not feasible, and the addition of additives like gypsum (Kim *et al.*, 2016) and GGBFS (Adolfsson *et al.*, 2011b) or others is always necessary because of reactive calcio-aluminate phases. Among the industrial wastes that could replace gypsum, Flue Gaz Desulfurization from circulating dry scrubber process (CDSD) stands out as a promising candidate

for activating slags. This residue is already studied by Ouffa *et al.* (2023) to activate GGBFS. It appears to be capable of performing the role of natural gypsum by primarily stabilizing highly reactive calcium-aluminate phases in GGLFS, thus preventing dimensional instabilities caused by these phases. Furthermore, CDSD is an alkaline product that increases the alkalinity of the cement paste, in addition to the alkalinity provided by the LFS.

This paper aims to investigate the impact of pressurized water treatment (quenching) and grinding on the primarily mineralogical properties of LFS and explore the possibility of substituting GU and GGBFS with these treated slags in CPB. Standard mixture designs were employed to determine the optimal proportions of GGLFS to be used. Mixtures of GGBFS-GGLFS with GU or CDSD (Terence et Anthony, 2011) as a third component were evaluated (GU and CSDS acting as activators) by unconfined compressive strength (UCS) at 7 (UCS7) and 28 days (UCS28). Various characterization techniques such as Brunauer, Emmett, and Teller surface specific area (BET-SSA), specific gravity (Gs), X-ray fluorescence (XRF), Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), conductivity, pH, microcalorimetry measurement (µ-DSC), thermogravimetrical analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), and X-ray diffraction (XRD) were employed to analyze both the raw materials and pure cement pastes.

7.2 Materials and methods

7.2.1 Materials

7.2.1.1 Raw Materials and LFS treatment

The materials used in this research include Sil-Co-Sil 106® fine sand, acquired from U.S. Silica company; ground granulated blast furnace slag (GGBFS) from Lafarge Canada Inc; air-cooled ladle furnace slag (LFS) from three ArcelorMittal ladle furnaces in Contrecœur city, Quebec, Canada; desulfurization dust from circulating dry scrubber provided by Harsco Environmental; and general use Portland cement (GU) from the McInnis Cement site in Port Daniel-Gascons, Quebec, Canada. The desulphurization dust from the Circulating Dry Scrubber (CDSD) process was supplied by Harsco Environmental via *centre de transfert technologique en écologie industrielle* (CTTÉI). Harsco Environmental, in fact, provides environmental management services to Rio Tinto Iron and Titanium (Sorel-Tracy, Quebec, Canada), the producer of CDSD.

The initial ladle furnace slags (LFS) are obtained by slow cooling in the open air. They come from three ladle furnaces 1/3 each (1/3 AMPSC + 1/3 Pit AB + 1/3 Pit CD). After receiving these slags, they are divided into two samples: a first sample was directly subjected to a grinding process (GLFS), while the second sample was remelted, then granulated under pressurized water, and ground; the resulting product is called ground granulated ladle furnace slag (GGLFS). Approximately 1 kg of GGLFS is obtained, while around 3 kg of GLFS is produced. The diagram in the Figure 7.1 shows the pattern of samples preparation.

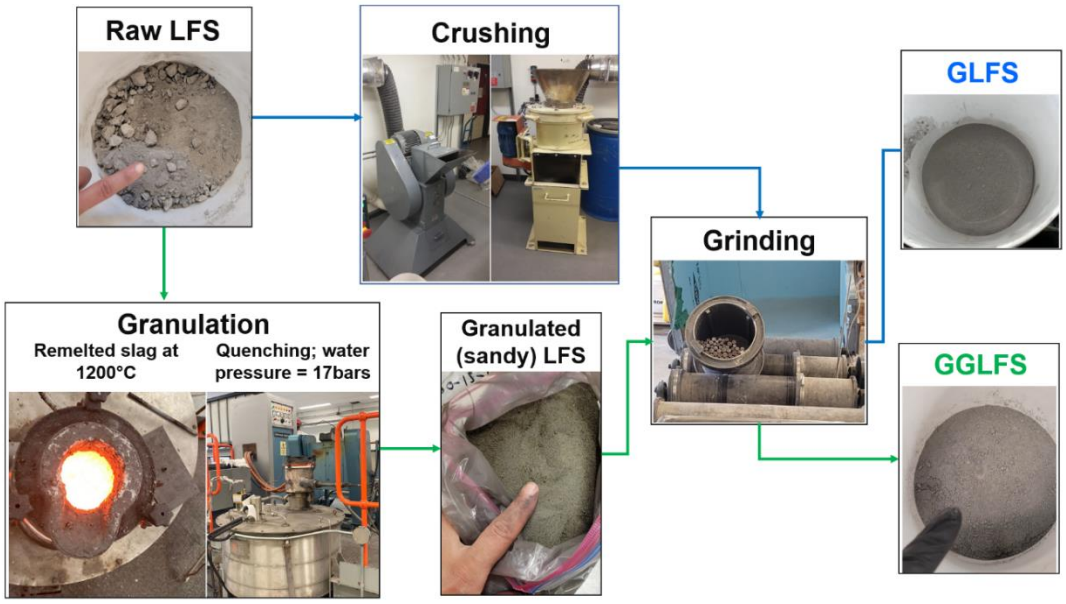


Figure 7.1 Treatment of Ladle Furnace Slag samples

The remelting of LFS was carried out in a graphite crucible, where an induction with a power between 20 and 30 kW (depending on the progress of the melting) was applied. The initial goal was to reach a remelting temperature of 1600°C, as previously achieved by Tossavainen *et al.* (2007). However, the equipment at our disposal does not allow us to reach this temperature. The maximum temperature that can be reached in the distribution basket is 1200°C. The re-melting and granulation of the slag were carried out under an argon atmosphere. The only presence of air occurred when the molten slag crucible was poured into the atomizer. As for the water pressure used for granulation, it is maintained at 17 bars. All the processing was carried out by *Centre de Métallurgie du Québec*, at Laval University. After granulation, the slag was grinded in a laboratory

steel rod mill with a capacity of 9 liters. The grinding load represents approximately 25% of the volume of the grinder and is made up of three types of bars: ½', 3/2' and 5/2'.

7.2.1.2 Raw materials characterization

The physical characterization of materials includes the measurement of their density and their specific surface area (SSA). The densities were measured using the Micromeritics ® AccuPyc 1330 helium pycnometer. The specific surfaces area was determined using the GEMINI analyzer from Micromeritics ®, according to the method of Brunauer, Emmett and Teller (BET).

Chemical characterization includes determination of sulfur and carbon content using an ELTRA CS-2000 induction furnace, with a detection limit of 0.009%. Free lime, in accordance with ASTM C 114 (NH_4Cl method (Mao *et al.*, 2015)), was measured by Lafarge Canada Inc. In addition, analysis by X-ray fluorescence (XRF) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) using strong acid digestion was carried out. Major elements were quantified through XRF by the fusion bead method using a Bruker® S8 TIGER spectrometer. Minor elements were analyzed by ICP-MS at SGS Minerals Services Canada in Lakefield, Ontario. Sulfur, carbon, free lime, and ICP-MS measurements were carried out exclusively on GGLFS and GLFS. The hydroxide potential (pH) and conductivity (σ) of the materials were measured using a portable device (Knick Portavo) equipped with multiparameter probes for pH, and conductivity (Memosens). The solid/liquid ratio used for these measurements was 1/1000 (250 mg of solid material to 250 mL of deionized water). The solution is kept under stirring during the measurements.

The microstructure of GLFS and GGLFS was examined using a TESCAN TIMA scanning electron microscope (SEM) equipped with an Energy Dispersive X-ray Analysis (EDAX Element 30). The beam energy is 25keV, beam current 7.99nA, spot size 69.59 and the working distance is 15.20mm. The analysis of the SEM images was conducted using the TESCAN Essence software.

The mineralogical analysis was carried out by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker® A.X.S. Advance D8, using CuKα1 radiation (λ = 1.54056 Å). The operating conditions were 40 kV and 30 mA, with a step of 0.54°/min in the range of 5° to 70° (2θ). Diffractograms were indexed using Diffract Eva© 6.0 software and the PDF 2023 database.

Sil-Co-Sil 106® is pure silica fine sand with 99.8% silicon oxide (www.ussilica.com), its density is 2.65, its BET SSA is 880 m^2/kg. It has a particle size distribution curve closely like that of the hard rock mine tailings from Abitibi, Quebec, Canada (Figure 7.2).

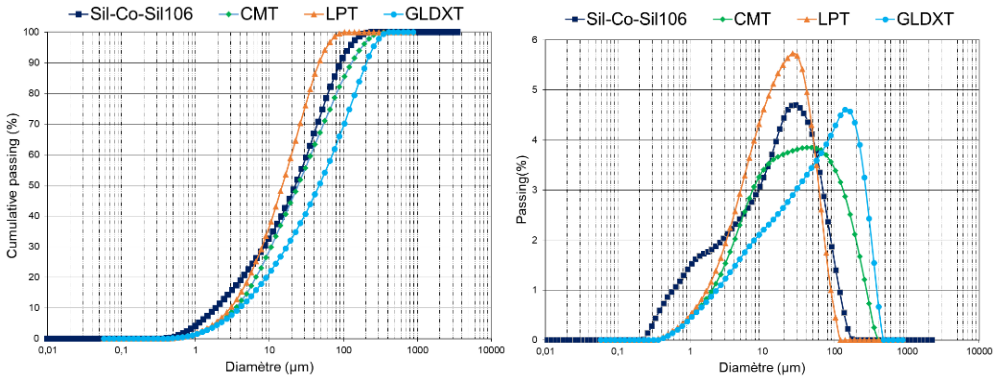


Figure 7.2 Comparison of the particle size distribution of Sil-Co-Sil 106® with that of three Abitibi mine tailings, these mine tailings are the same in Ouffa *et al.* (2020b).

The results of the physical and chemical characterizations by XRF of the raw materials are presented in the Table 7.1. The results of the GLFS and GGLFS characterization by sulfur/carbon, free lime and ICP-MS are presented in Table 7.2 and Table 7.3 respectively. GU is mainly composed of CaO (65%) and SiO_2 (20%) oxides. CDSD is mainly composed of CaO (53%) and SO_3 (33%) oxides. Its fineness is remarkable, with a BET specific surface area nine times that of GU. GGBFS is mainly composed of CaO (40%), SiO_2 (37%), MgO (12%) and Al_2O_3 (10%) oxides. GLFS and GGLFS show closely similar chemical compositions in XRF, with major oxides mainly of CaO (~37%), Fe_2O_3 (~21%), SiO_2 (~18%), MgO (~13%) and Al_2O_3 (~ 9%). However, different values of mass in loss on ignition (LOI) are observed for the two slags: about 0.7% for GLFS and about -6% for GGLFS, which indicates reduction and/or the formation of new components during the granulation process, leading to a change in composition of these slags.

Table 7.1 XRF and physical properties of the raw materials

Oxide (%)	GU	CDSD	GGBFS	GGLFS	GLFS
SiO_2	19.96	2.08	36.84	18.63	17.68
Al_2O_3	4.43	0.64	10.04	9.39	8.05
CaO	64.77	52.60	39.98	38.66	36.60
Fe_2O_3	3.44	0.95	0.69	22.16	20.19
K_2O	0.62	0.05	–		0.04
MgO	1.78	1.00	11.54	13.23	12.81
MnO	0.06	–	0.22	1.48	1.87
NiO	–	–	–	0.12	–
P_2O_5	–	–	0.13	–	–
Cr_2O_3	–	–	–	0.56	0.65
SO_3	1.95	32.98	0.56	0.46	0.26
SrO	0.05	0.03	–	0.03	0.02
TiO_2	0.32	0.45	1.25	0.91	0.93
V_2O_5	–	–	–	0.10	–
ZnO	–	–	–	–	0.05
ZrO_2	–	–	0.03	–	–
LOI (950°C)	2.63	9.14	-1.22	-5.86	0.68
Gs	3.08	2.38	2.88	3.21	3.35
BET SSA (m^2/kg)	1,462	13,441	2,227	825	1,984
M_{b1}	–	–	1.40	2.79	2.79
M_{b2}	–	–	1.09	2.08	2.07
M_{b3}	–	–	1.10	1.85	1.92

*LOI = loss on ignition; ¶BET SSA = BET method specific surface area; Gs : specific gravity

Generally, to characterize the alkalinity of the slags, one of the ratios presented in equations (7.1), (7.2) and (7.3) can be used. From these formulations, the ratios are calculated for the slags. The results of these calculations are shown in Table 7.1.

$$M_{b1} = \frac{CaO(\%) + MgO(\%)}{SiO_2(\%)} \tag{7.1}$$

$$M_{b2} = \frac{CaO(\%)}{SiO_2(\%)} \tag{7.2}$$

$$M_{b3} = \frac{CaO(\%) + MgO(\%)}{SiO_2(\%) + Al_2O_3(\%)} \tag{7.3}$$

All ratios are greater than 1 for all slags materials, especially for GLFS and GGLFS. This indicates that their basicity is high and that they have potential for use as supplementary cementitious materials (Pal *et al.*, 2003).

Sulfur/carbon (s/c) analysis also shows similarity for the two slags (GLFS and GGLFS), with 0.5% C and 0.2% S. The free lime (f-CaO) content is 0.52% in GLFS and passed to 0.065 in GGLFS. This value is very lower than the specified limit for clinker, which typically ranges from 0.5 to 1.5% f-CaO (Alemayehu et Sahu, 2013).

In ICP-MS, the two slags also show similar compositions, with %Si + %Al + %Ca + %Fe + %Mg = 50.5% for GLFS and %Si + %Al + %Ca + %Fe + %Mg = 56.4% for GGLFS. Slight differences are observed for minor and trace elements such as potassium (K), sodium (Na), molybdenum (Mo), nickel (Ni), lead (Pb) and zinc (Zn).

Table 7.2 Sulfur/Carbone and free lime of GLFS and GGLFS

Element	Ctotal	Stotal	f-CaO
	wt.%	wt.%	wt.%
DLM*	0,05	0,009	
GLFS	0,50	0,18	0.52
GGLFS	0,57	0,19	0.06

*DLM = detection limit of the method

Table 7.3 ICP-MS results of GLFS and GGLFS

Element	**Units**	**Value**		**Element**	**Units**	**Value**	
		GLFS	**GGLFS**			**GLFS**	**GGLFS**
Total Boron	µg/g	66	75	**Manganese**	**%**	1.40	1.10
Silica	**%**	7.09	7.57	Molybdenum	µg/g	10	740
Aluminum	**%**	3.20	4.00	Sodium	µg/g	850	410
Arsenic	µg/g	6.1	6.7	Nickel	µg/g	46	880
Barium	µg/g	220	210	Lead	µg/g	14	1.3
Beryllium	µg/g	1.8	1.9	**Sulfur**	**%**	0.31	0.38
Bismuth	µg/g	0.14	< 0.09	Antimony	µg/g	0.9	1.2
Calcium	**%**	20.00	22.00	Selenium	µg/g	< 0.7	< 0.7
Cadmium	µg/g	0.36	0.14	Strontium	µg/g	210	230
Cobalt	µg/g	5.7	15	Tellurium	µg/g	0.1	0.2
Chromium	**%**	0.20	0.23	**Titanium**	**%**	**0.51**	**0.54**
Copper	µg/g	63	100	Thallium	µg/g	< 0.02	< 0.02
Iron	**%**	14.00	16.00	Uranium	µg/g	6.1	6.5
Potassium	µg/g	280	60	Vanadium	µg/g	360	430
Lithium	µg/g	5.1	6.3	Yttrium	µg/g	31	32
Magnesium	**%**	6.20	6.80	Zinc	µg/g	430	13

Regarding pH and conductivity (σ), Figure 7.3 show that GU and CDSD have similar pH, however conductivity is higher for GU. These results indicate that CDSD is alkaline product like GU but ionic activity (or rate of dissolution) is higher in the GU. Among the studied materials, GGBFS presents the lowest pH and conductivity values, however its pH always remains alkaline, with a value of about 10 and a conductivity lower than 100 µS/cm. GLFS and GGLFS have almost similar pH and conductivities, with a basic pH of about 11 and a conductivity of about 300 µS/cm. This indicates that the treatment of LFS did not greatly affect the alkalinity or ionic activity in the solution of these slags.

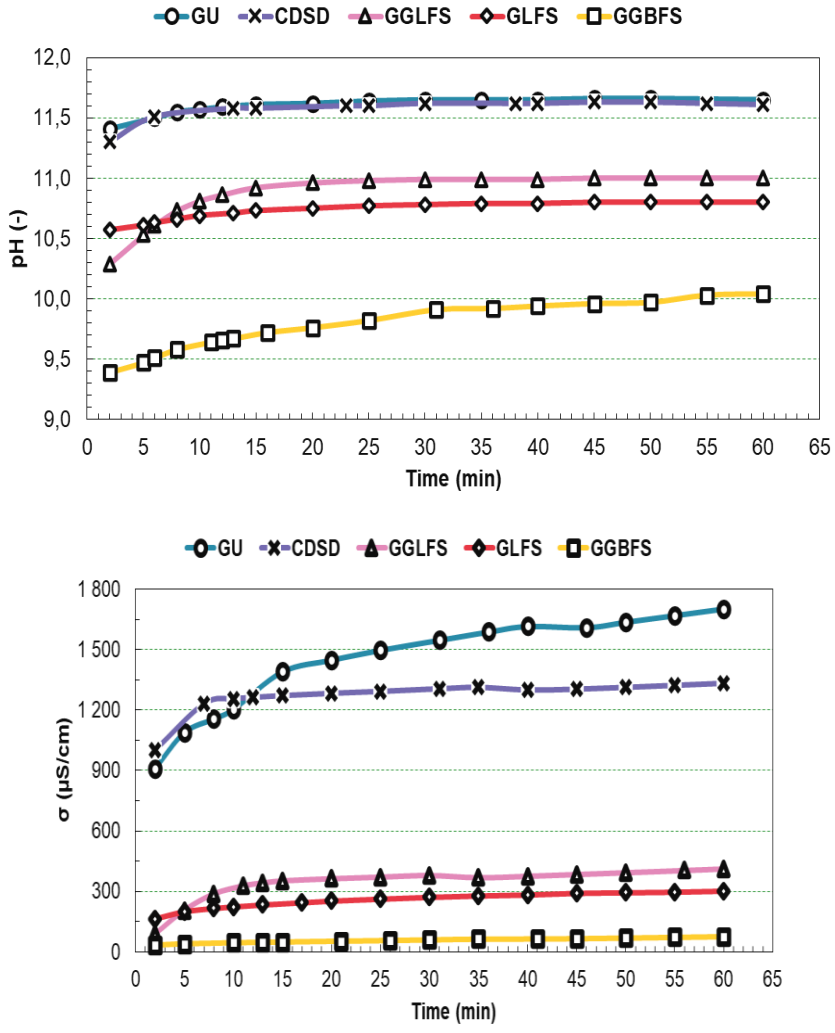


Figure 7.3 pH and conductivity of raw materials in a solution of Solid/Liquide=1/1000

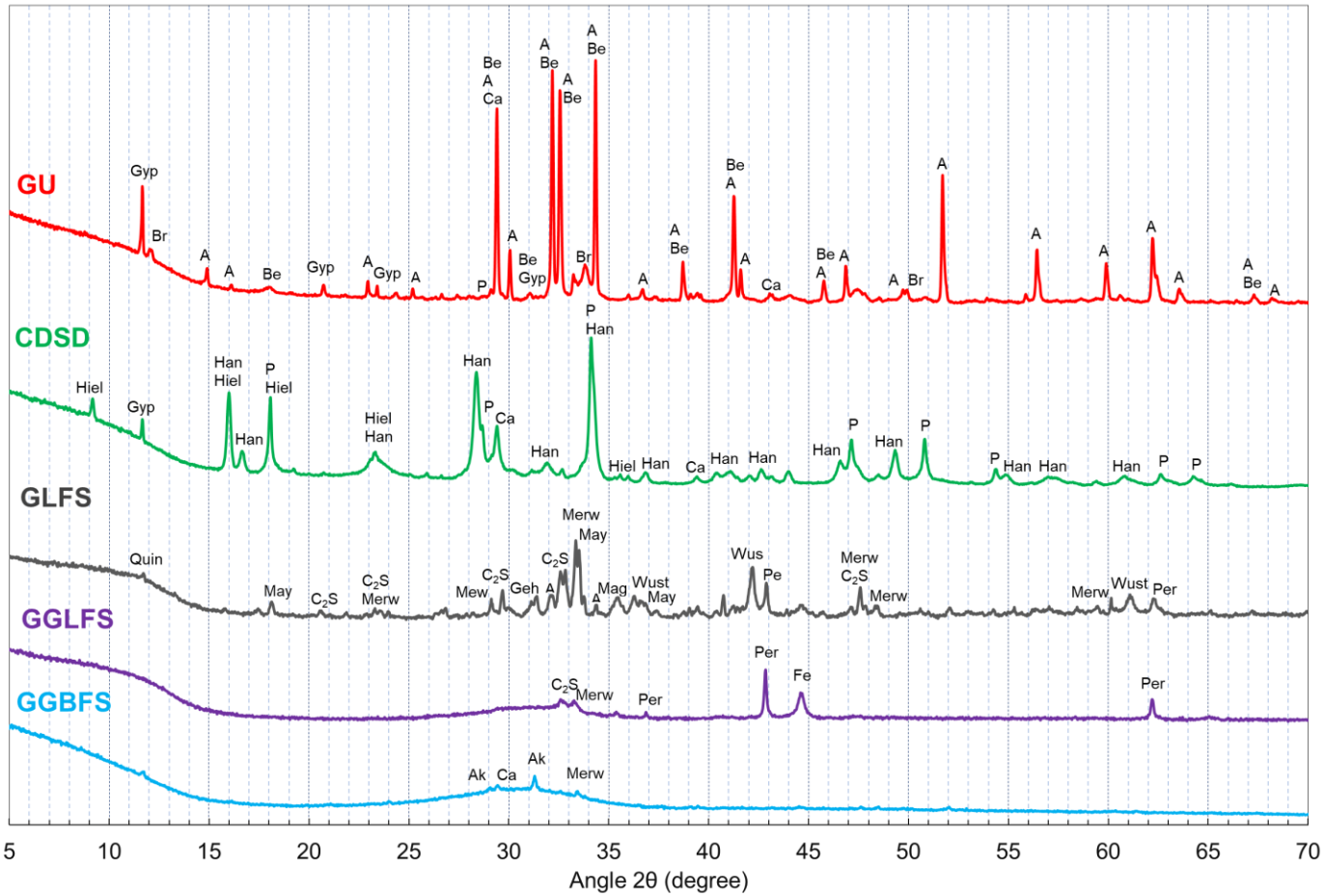


Figure 7.4 DRX of the raw materials

Ak : Akermanite ($Ca_2MgSi_2O_7$); Ca: Calcite ($CaCO_3$); Merw: Merwinite ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$) Per : Periclase (MgO); Fe : Iron (Fe) ; C_2S : polymorphes de C_2S; May : Mayenite ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$); Geh: Gehlinite ($Ca_2Al(AlSi)O_7$); Wus : Wüstite (FeO); Mag : Magnetite ($Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$); Quin : Quintinite ($Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3{\cdot}H_2O$); Han: Hannebachite ($2CaSO_3{\bullet}(H_2O)$); P : Portlandite ($Ca(OH)_2$); Hiel: Hielscherite ($Ca_3Si(OH)_6(SO_4)(SO_3){\bullet}11H_2O$); A: Alite ($Ca_3SiO_5$ or C_3S), Be: Belite (Ca_2SiO_4 or C_2S); Gyp: gypse ($CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$); Br : Brownmiillerite ($Ca_2(Al,Fe^{3+})_2O_5$

Figure 7.4 presents the X-ray diffractograms of the raw materials, from bottom to top: GGBFS, GGLFS, GLFS, CDSD and GU. GGBFS is essentially amorphous, with some minor phases such as Akermanite, calcite and merwinite. CDSD is composed of calcium sulphites (Hannebachite), calcite, portlandite and Hielscherite in accordance with design of reaction process of circulating dry scrubber (Terence et Anthony, 2011). GU cement is composed of alite, belite, gypsum, brownmillerite and a small amount of portlandite.

The GLFS shows a crystal structure with several phases, including periclase, mayenite, merwinite, gehlinite, polymorphs of C_2S, alite, wüstite, magnetite and quintinite. The detected phases in GLFS are in accordance with literature (Choi *et al.*, 2016; Manso *et al.*, 2005; Nguyen *et al.*, 2019; Posch *et al.*, 2002; Salman *et al.*, 2015; Shi, 2002; Tossavainen *et al.*, 2007). While GGLFS (treated LFS) exhibits an amorphous structure like GGBFS, however some crystalline phases remain after treatment, including periclase, iron, merwinite, C_3S, (alite) and some polymorphs of C_2S (calcio-olivine). The results obtained are in line with expectations, since the melting temperature only reaches 1200°C. The periclase remains present because its crystallization begins from 1800°C, while the polymorphs of C_2S, C_3S and merwinite would have disappeared if the melting temperature had been 1600°C (Tossavainen *et al.*, 2007). The effect of rapid quenching under pressurized water is observed, which amorphized a large part of these slags.

It is essential to emphasize that treated slag (GGLFS) was very challenging during the grinding stage. Indeed, the BET SSA of untreated slag (GLFS) reaches 1.984 m^2/kg after 4.5 hours of grinding, whereas that of treated slag (GGLFS) only reaches only 825 m^2/kg after 8 hours of grinding. This moderate BET SSA value could be due to the change of mineralogy or particles porosity. Moreover, re-agglomeration of slag particles is illustrated in the Figure 7.5 and could be supported by Figure 7.6. Furthermore, the difficulty of grinding rapidly cooled LFS is a phenomenon already documented in the literature, linked to the amorphous phase (glass) as well as to the presence of metallic particles and hard oxides in the slag (Zhao *et al.*, 2016) . To alleviate this problem and facilitate the grinding of treated slag, it is recommended to delve deep into the Granulation-Grinding process. Some solutions suggested in the literature for such problems include among others: magnetic separation, the use of organic grinding aids (Zhao *et al.*, 2016), the addition of fly ash to molten slag (Zong *et al.*, 2009) or wet grinding (Zhu *et al.*, 2021).

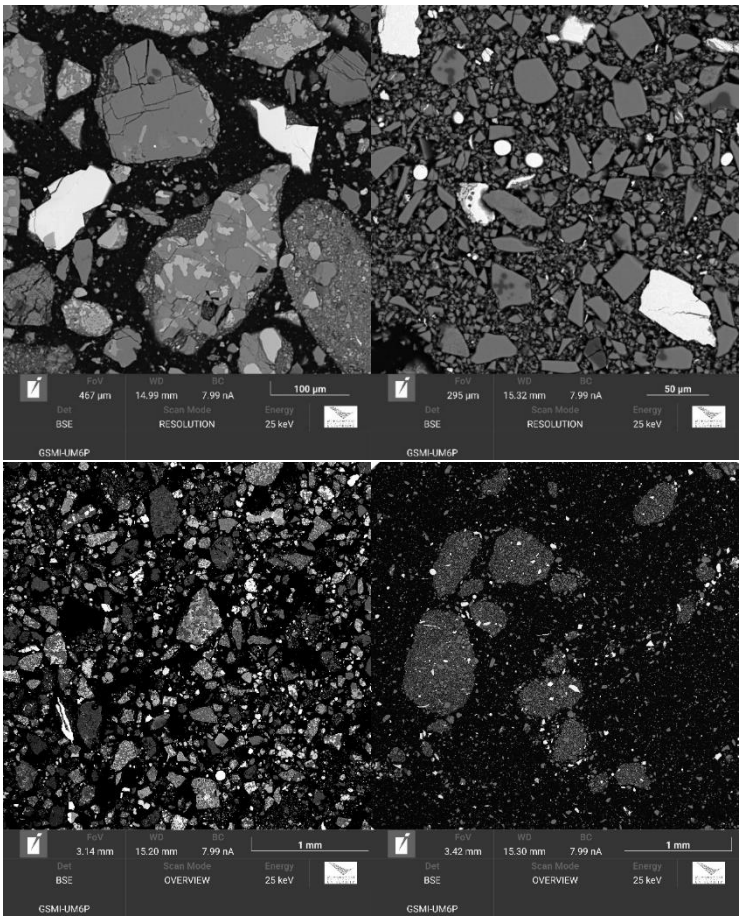


Figure 7.5 BSE images of GLFS (left) and GGLFS (right)

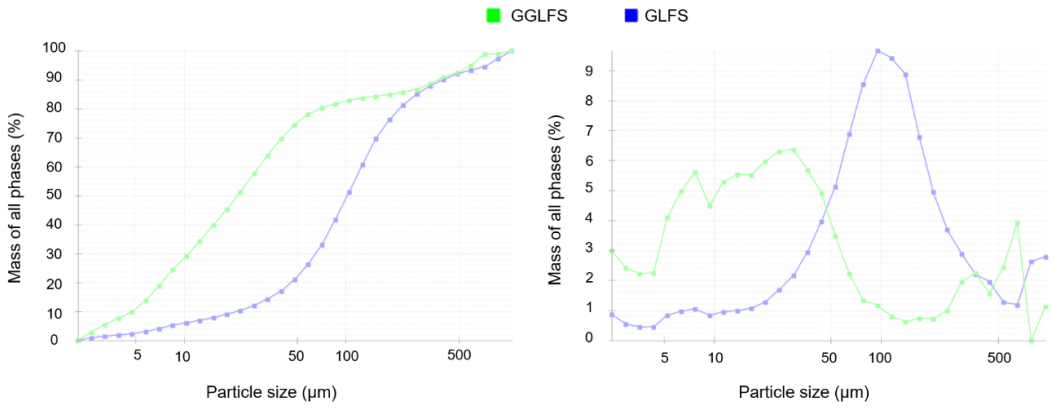


Figure 7.6 Granulometric distribution of GLFS and GGLFS obtained by SEM-EDAX

Iron particles (often associated with other metals such as chromium) are originally present in the untreated slag, as illustrated in the Figure 7.7. It is likely that these particles have agglomerated

during the remelting process due to their high density, an operation like that carried out during steelmaking and refining. Iron particle could be modified from the quenching and grinding process (grinding load), which lasted an extended period of 8 hours. This hypothesis could be supported by the chemical analysis obtained by XRF and ICP-MS, revealing that GGLFS has a different LOI, Fe_2O_3 and iron content. (Table 7.1 and Table 7.3)

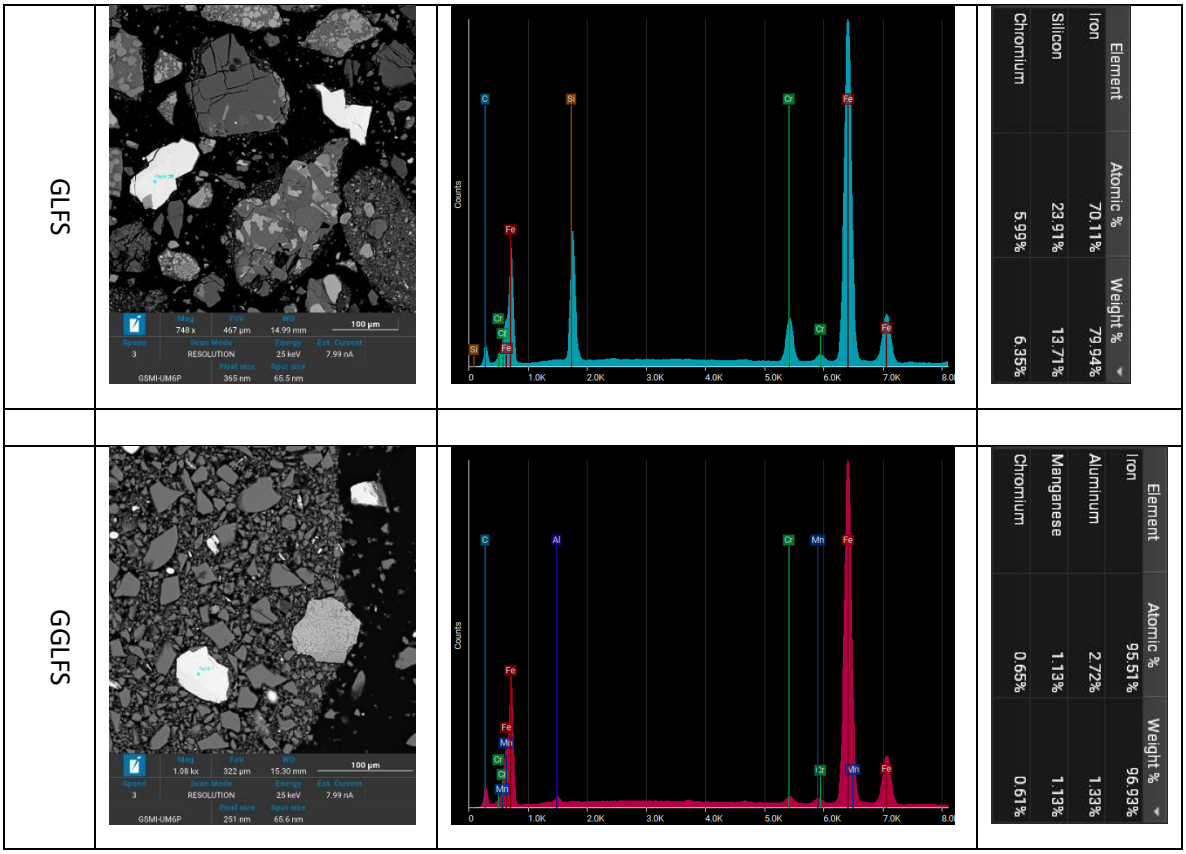


Figure 7.7 highlighting iron particles using BSE images and MEB-EDS analysis.

7.2.2 Methods

7.2.2.1 Mixture designs and statistical analysis on UCS

In this study, Sil-Co-Sil 106®, a fine sand composed mainly of SiO_2 (approximately 100%), was used as CPB skeleton instead of actual mine tailings. The aim was to avoid any chemical influence from the tailings on the binder hydration. The new CPB is then called simulated cemented paste backfill (SCPB). The solid percentage (Cw) of the SCPB was established at 75% (with the water concentration at 25%). The binder ratio (Bw), defined as the mass of binder divided by the mass of Sil-Co-Sil106, was set at 7%. This Bw ratio corresponds to a binder concentration (Cc),

calculated as the mass of binder divided by the sum of the masses of Sil-Co-Sil106 and the binder, of 6.54%.

First, the objective is to evaluate the cementitious potential of GGLFS alone and with two activators, namely GU and CDSD. These first tests aim also to make a comparison between the two slags GG**B**FS and GG**L**FS alone and with the two activators with a substitution rate of 20%.

Secondly, the mixture designs methodology goal is to find the proportions corresponding to the different components that maximize the UCS of the SCPB. Table 7.4 shows the set of bounds applied on the constituents of the two ternary mixtures CDSD-GGBFS-**GGLFS** and GU-GGBFS-GGLFS. Figure 7.8 shows the simplex designs plots of the two ternary mixtures.

Table 7.4 Bounds of the two ternary mixture's components

Binder (Mixture) formulation	**Product/ By-product (Component)**	**Bounds (%)**		**Bounds (Proportion)**	
		Lower	**Upper**	**Lower**	**Upper**
CDSD-GGBFS-GGLFS	CDSD	20	30	0.20	0.30
	GGBFS	50	70	0.50	0.70
	GGLFS	05	20	0.05	0.20
GU-GGBFS-GGLFS	GU	00	20	0.00	0.20
	GGBFS	00	60	0.00	0.60
	GGLFS	20	80	0.20	0.80

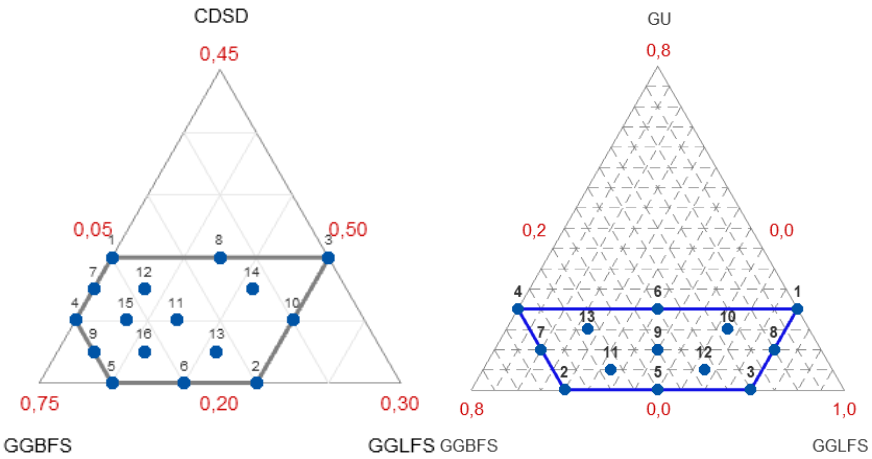


Figure 7.8 simplex designs plots of CDSD-GGBFS-GGLFS and GU-GGBFS-GGLFS ternary mixtures

The method of mixtures preparation, the curing conditions as well as the unconfind compressive strength (UCS) tests are already described in Ouffa *et al.* (2023). It is important to remember, however, that the UCS tests were performed in triplicate at 7 days and 28 days on molds with a diameter of 30 mm and a height of 60 mm (aspect ratio = height/diameter = 2).

To understand the contribution of each component to UCS28 value and its trends, the statistical analysis was performed. The aim is to explain the interactions between the mixtures' components and their effect on UCS28. The calculation performed are based on Minitab21 and R software. The statistics are presented with a 95% confidence interval. The p-values were presented with a significance level α = 0.05. The response (UCS28) modelling was performed for each mixture design using full cubic model for mixtures described by the equation (7.4).

$$UCS28\ (in\ kPa) = \alpha_1 X_1 + \alpha_2 X_2 + \alpha_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_1 + \beta_{23} X_2 X_3 + \gamma_{12} X_1 X_2 (X_1 - X_2) + \gamma_{13} X_1 X_3 (X_1 - X_3) + \gamma_{23} X_2 X_3 (X_2 - X_3) + \delta_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (7.4)$$

Where X1, X2 and X3 (in proportion) are the three components of the mixture and subjected to the fundamental constraint of mixtures described by the equation (7.5) and (7.6).

$$X_1 + X_2 + X_3 = 1 \quad (7.5)$$

or in percentage

$$X_1(\%) + X_2(\%) + X_3(\%) = 100\% \quad (7.6)$$

7.2.2.2 Reaction kinetics (early hydration)

To study the reaction and hydration kinetics, six binder mixtures were prepared:

M1 (reference binder or REF): 20GU/80GGBFS, **M2**: 20GU/80GGLFS, **M3**:20CDSD/80GGBFS, **M4**: 20CDSD/80GGLFS, **M5**: 20GU/20GGLFS/60GGBFS and **M6**: 20CDSD/20GGLFS/60GGBFS.

Early hydration of the six mixtures were assessed in two different ways: first by dissolution tests and second by µ-calorimetric measurements. **The first method** consists in mixing the solid binder with deionized water at a w/c (water/cement) ratio of 5.1, the same ratio in SCPB (˜10g solid binder and ˜51ml of deionised water). The mixture then leaved to stir for 5 hours under room conditions (temperature of 20°C) in polypropylene vessels. Then, these mixtures were filtered using an

Acrodisc® Syringe Filters filter with a pore diameter of 45 µm. The hydroxide potential (pH) and electrical conductivity (σ) of these solutions were measured.

The same protocol was used, but this time to examine dissolved elements. Although the W/C ratio was maintained, the masses of the mixtures were adjusted. For mixtures M1-M6, the amount of solid was 2 g, while the amount of deionized water was 10.2 ml. For the base materials (GU, CDSD, GGLFS, GGBFS), the amount of solid was 1 g and the amount of water was 5.1 ml. Solutions were stirred for 5 hours in polypropylene tubes on a VARIOMAG Poly stirrer table, using magnetic stirring rods. The solutions were then filtered through a 0.45 µm Durapore® filter. Finally, the solutions were acidified to a pH below 2. The concentrations of dissolved elements were subsequently measured by Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) using PerkinElmer Avio® 200 ICP Optical Emission Spectrometer. The element measured are calcium (Ca), silicon (Si), aluminum (Al), sulfur (S), magnesium (Mg), potassium (K), sodium (Na) and iron (Fe).

The second method consists in measuring the heat flux by isothermal microcalorimetry using µDSCevo Calvet 3D inside microcalorimeter. The mass of the dry binder is 300 mg, and the mass of deionized water is of 200 µL (w/c ratio = 0.67). The total duration of the experience is three days (72 hours). The experimental procedure followed has already been described by Ouffa *et al.* (2022).

7.2.2.3 Hydration products (medium- and long-term hydration)

To examine the hydrated products of the hydrated binders six pure pastes were produced with a w/c ratio of 0.5. The paste formulations are the same as the mixtures studied in the early hydration. The only difference is the w/c ratio. These pastes are:

P1: 20GU/80GGLFS (corresponding to REF), **P2**: 20GU/80GGLFS, **P3**:20CDSD/80GGBFS, **P4**: 20CDSD/80GGLFS, **P5**: 20GU/20GGLFS/60GGBFS and **P6**: 20CDSD/20GGLFS/60GGBFS.

These pastes correspond respectively to the mixtures M1, M2, M3, M4, M5 and M6. After curing for 28 and 112 days in well-sealed plastic bottles at T=20°C, the pastes were ground and passed through a 160 µm sieve, then 6 grams were taken and immersed in 200mL acetone for 24 hours. The samples are then filtered dried and re-ground with agate mortar and then passed through a 100

µm sieve. Samples were stored in tightly closed plastic bottles until analysis. Fine powders have been analysed by thermogravimetric analysis TGA/DSC and XRD (same as for the raw materials). TGA/DSC analysis was carried using STA 449 F5 Jupiter® of NETZSCH using open 70 µL platinum oxide vessel filled with approximately 30 mg solid powder. Samples were heated with a temperature gradient of 10°C/min from 20°C to 1000°C in an inert nitrogen (N_2) atmosphere with a flow of 50 mL/min.

7.3 Results and discussions

7.3.1 Unconfined compressive strength tests

7.3.1.1 Binary mixtures

Figure 7.9 shows the unconfined compressive strengths at 7 (UCS7) and 28 days (UCS28) of the SCPB based on the binary binders studied.

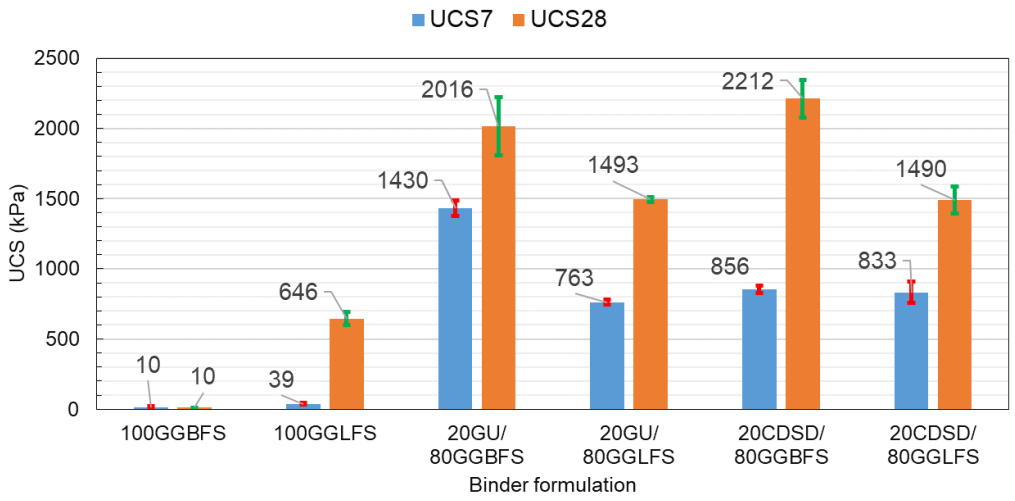


Figure 7.9 Compressive strength of the binary mixtures

UCS28 developed by the 100% GGLFS-based SCPB was 646 ± 45 kPa, while the 100% GGBFS-based SCPB was still soft at 28 days (10kPa is a symbolic value, not measured). However, the UCSs developed by GGLFS alone remains low compared to other mixtures with GU and CDSD. It's also worth noting that the UCS28/UCS7 ratio for the 100% GGLFS-based SCPB is 16, while it doesn't exceed 2.6 for the other binary mixtures. This suggests that, although GGLFS has intrinsic cementitious properties, its reactivity is relatively slow in SCPB system. When 20% of GGLFS is substituted by GU, the UCS7 and UCS28 have improved (UCS7=763 ±19 kPa, UCS28

= 1493 ±17 kPa) but remain lower than those of the reference binder (20GU/80GGBFS). However, these strengths remain very significant in the context of mining backfill. When 20% GGLFS is substituted with CDSD, the UCSs are almost like the case where 20% of the GGLFS is substituted with GU. Therefore, the effect of GU and CDSD on GGLFS at 20% substitution remains the same at the UCS7 and UCS28 of the SCPB. The GGBFS, however, shows a different behavior. On its own, it cannot develop any strength either at 7 or at 28 days. By substituting it with 20% of the GU (reference binder) it develops UCS7 of 1430 ± 55 kPa and UCS28 of 2016 ±205 kPa. When substituted with 20% CDSD, the UCS28 remains similar with a value of 2212 ±134 kPa while the UCS7 is almost half with a value of 856 ±26 kPa.

It can be seen from Figure 7.9 that, the GGLFS has binding properties only at 28days. Its activation can be improved by GU and by CDSD in the SCPB. However, the UCSs developed with the binary mixtures incorporating GGLFS remain lower than those incorporating GGBFS. This may be associated with the nature of the hydrated products generated by the GGLFS or the GGLFS degree of reaction. It is likely that these products are mainly calcium aluminate hydrate (CAH) compounds (Choi *et al.*, 2016). These products are characterized by their high porosity and lower density than those developed in the case of GGBFS. Combining the GGLFS and the GGBFS could generate synergistic reactions, and this is precisely the aim of the next sections.

7.3.1.2 Ternary mixtures CDSD-GGBFS-GGLFS

Table 7.5 presents the unconfined compressive strengths at 7 (UCS7) and 28 days (UCS28) of ternary binder mixtures GGBFS-GGLFS-CDSD. As can be seen, these mixtures are all made from industrial waste/by-products, which shows their interest. UCS7 ranges from 625 ± 30kPa for 65GGBFS/15GGLFS/20CDSD (M16S7) to 938 ± 63 kPa for 65GGBFS/05GGLFS/30CDSD (M16S1). The UCS28 varies from 1539 ±71 kPa for 17.5GGBFS/60GGLFS/22.5CDSD (M16S19) to 2345 ± 62kPa for 70GGBFS/05GGLFS/25CDSD (M16S4). These strengths are very significant in the CPB's context, especially since these formulations are totally based on industrial waste/by-products.

Table 7.5 Results of compression tests on SCPB prepared with the ternary binder mixtures GGBFS-GGLFS-CDSD,

N° Sample	Proportions			UCS7 (kPa)		UCS28 (kPa)	
	CDSD	GGBFS	GGLFS	Mean	Standard Deviation	Mean	Standard Deviation
REF	0.20GU / 0.80GGBFS			1430	55	2016	205
M16S1	0.300	0.650	0.050	938	63	2031	34
M16S2	0.200	0.600	0.200	660	18	1917	71
M16S3	0.300	0.500	0.200	832	15	1704	113
M16S4	0.250	0.700	0.050	727	51	2345	62
M16S5	0.200	0.700	0.100	630	8	2238	79
M16S6	0.275	0.675	0.050	818	35	2068	126
M16S7	0.200	0.650	0.150	625	30	1933	95
M16S8	0.225	0.700	0.075	668	24	2225	165
M16S9	0.250	0.550	0.200	803	13	1788	61
M16S10	0.300	0.575	0.125	882	9	1948	83
M16S11	0.250	0.630	0.120	794	36	1970	44
M16S12	0.275	0.640	0.085	845	22	2126	28
M16S13	0.225	0.615	0.160	731	31	1893	45
M16S14	0.275	0.565	0.160	824	11	1877	102
M16S15	0.250	0.665	0.085	754	23	2217	58
M16S16	0.225	0.665	0.110	724	35	2170	173
M16S17*	0.275	0.525	0.200	871	28	1878	60
M16S18*	0.250	0.350	0.400	712	38	1601	90
M16S19*	0.225	0.175	0.600	663	22	1539	71

*: complementary mixtures

Now, the focus will be solely on UCS28, which is most crucial factor for mine backfilling operations. The analysis of the correlation between the UCS28 and the different terms of the full cubic model (Table 7.6) shows that: UCS28 is positively correlated with GGBFS with a correlation coefficient of r=0.52 and with GGBFS×CDSD× (GGBFS-CDSD) with r=0.57. UCS28 is negatively correlated with GGLFS (r=-0.62), GGBFS×GGLFS (r=-0.62), GGLFS×CDSD (r=-0.55) and GGBFS×GGLFS×CDSD (r=-0.56). Therefore, all negative correlations involve GGLFS whereas positive correlations involve only GGBFS and CDSD. This suggests that in the study area (convex polyhedron in Figure 7.8), increasing GGLFS decreases UCS28.

Table 7.6 Correlation analysis of UCS28 from ternary mixtures GGBFS-GGLFS-CDSD

Positive correlations		Negative correlations	
Term	Cor. Coef. r	Term	Cor. Coef. r
GGBFS	0.52	GGBFS×GGLFS	-0.62
GGBFS×CDSD× (GGBFS-CDSD)	0.57	GGLFS×CDSD	-0.55
		GGBFS×GGLFS×CDSD	-0.56

Equation (7.7) presents a model of the UCS28 of the GGBFS-GGLFS-CDSD mixture design (mixtures M16S17, M16S18, and M16S19 are not included). The model has a coefficient of determination $R^2 = 0.88$ and an adjusted coefficient of determination of $R^2_{adj} = 0.85$. The maximum calculated UCS28 with this equation is reached at 70GGBFS/05GGLFS/25CDSD with a calculated value of UCS28 = 2255 kPa. The measured value is UCS28 = 2345±62 KPa. From this model, cox trace plot and ternary diagram were drawn and presented in Figure 7.10. It is clearly seen on the Box trace plot that, indeed, the addition of GGLFS from 5% to 20% decreases the UCS28. This means that it is possible to add 5% GGLFS without losing the UCS28 of the 20CDSD/80GGBFS binder. To always keep a UCS28 higher than 2000kPa (REF: 0.20GU / 0.80GGBFS), it is always necessary to remain in the domain of 5% ≤ GGLFS ≤15%, 60% ≤ GGBFS ≤70% and 20% ≤ CDSD ≤30%.

$$\boldsymbol{UCS28}\ (\boldsymbol{in\ kPa}) = 3556\ GGBFS - 4102\ GGLFS - 1018\ CDSD + 18007\ GGLFS \times CDSD \quad (7.7)$$

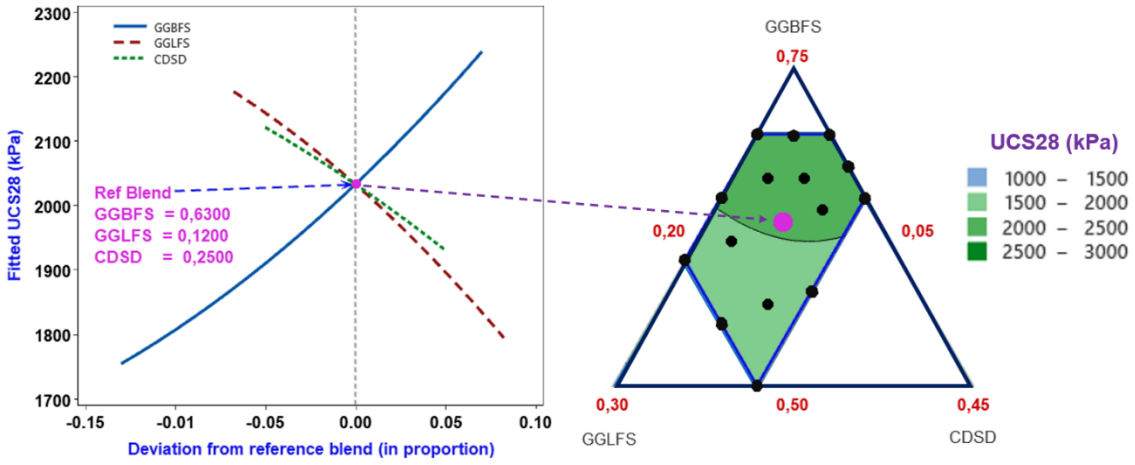


Figure 7.10 Cox trace plot and ternary diagram corresponding to UCS28 (kPa) of the ternary GGBFS-GGLFS-CDSD binder mixtures.

7.3.1.3 Ternary mixtures GU-GGBFS-GGLFS

Table 7.7 presents the results of compressive strength (UCS) tests of SCPBs based on GU-GGBFS-GGLFS ternary binders. From Table 7.7, UCS7 ranges from 184±8kPa developed by the 60GGBFS/40GGLFS (M17S2) mixture to 1442±26kPa developed by the 10GU/60GGBFS/30GGLFS (M17S4) mixture. This last value is like that developed by the reference binder REF (1430±55kPa). Furthermore, 10% of GU and 20% of GGBFS are substituted by 30% of the GGLFS compared to the formulation of REF. In the other hand, UCS28 ranges from 1295±24kPa developed by the 20GGBFS/80GGLFS (M17S2) mixture to 2762±96kPa developed by the 15GU/47.5GGBFS/37.5GGLFS mixture. This last value is higher than that developed by the REF (2016±205kPa). Moreover, 5% of the GU and 32.5% of the GGBFS are substituted by 37.5% of the GGLFS compared to the REF.

Table 7.7 Results of compression tests on SCPB prepared with the ternary binder mixtures GU-GGBFS-GGLFS,

Sample	Proportions			UCS**7**(kPa)		UCS**28**(kPa)	
	GU	GGBFS	GGLFS	Mean	Standard Deviation	Mean	Standard Deviation
REF	0.2 GU / 0.8 GGBFS			1430	55	2016	205
M17S1	0.20	0.00	0.80	763	19	1493	17
M17S2	0.00	0.60	0.40	184	8	1372	57
M17S3	0.00	0.20	0.80	207	32	1295	24
M17S4	0.20	0.60	0.20	1438	19	2648	24
M17S5	0.00	0.40	0.60	297	41	1299	60
M17S6	0.20	0.30	0.50	971	66	2380	37
M17S7	0.10	0.60	0.30	1442	26	2203	68
M17S8	0.10	0.10	0.80	685	37	1730	38
M17S9	0.10	0.35	0.55	959	33	2469	118
M17S10	0.150	0.175	0.675	786	17	1921	75
M17S11	0.050	0.475	0.475	1130	41	2001	23
M17S12	0.050	0.275	0.675	865	39	2381	160
M17S13	0.150	0.475	0.375	1304	65	2762	96

The GGBFS/GGLFS binary mixtures (M17S2, M17S3 and M17S5) have developed very appreciable UCSs at 28 days (>1000kPa). However, their UCSs at 7 days remains low (<300kPa).

This fact shows that there is a synergy between GGBFS and GGLFS, but the reaction kinetics is slow. This result is noteworthy because it demonstrates that GGLFS, a processed waste product, can activate an industrial by-product, enabling the production of a Portland-free cement. This approach could result in a drastic reduction in carbon footprint. Furthermore, the addition of GU to GGBFS/GGLFS mixtures improves their reactivity especially in the short term.

The correlation analysis between the terms of the full cubic model and the UCS28 is summarized in the Table 7.8. The term GU×GGBFS×GGLFS is strongly correlated with UCS28 which mains that the three components are synergistic. However, the term GGLFS is negatively correlated with UCS28, which indicates that the evoked synergy still exists but at well-calculated intervals. GGLFS alone contributes negatively to UCS28 but its interaction with GU and GGBFS is positive. Concerning GU and GGBFS, there is a strong synergy between the two components but the negative correlation of GU×GGBFS×(GU-GGBFS) with UCS28 may mean that the synergy is limited to certain intervals to be determined.

Table 7.8 Correlation analysis of UCS28 from ternary mixtures GGBFS-GGLFS-CDSD

Positive correlations		Negative correlations	
Term	Cor. Coef. r	Term	Cor. Coef. r
GU×GGBFS×GGLFS	0.89	GGLFS	-0.57
GU×GGBFS	0.81	GU×GGBFS×(GU-GGBFS)	-0.67

Equation (7.8) presents a full cubic model (calculated using multiple linear regression) of UCS28 as a function of the three components (GU, GGBFS and GGLFS). The model has a coefficient of determination of $R^2 = 0.89$ and an adjusted coefficient of determination $R^2_{adj} = 0.81$. Therefore, the model explains a large part of the variability. Given the standard deviations recorded by the measurements of the UCS28 (from 17kPa to 160kPa), this model can be considered sufficient at this stage. The maximum calculated by this model is reached at 18GU/50GGBFS/32GGLFS with a value of 2671kPa. This value is like that reached experimentally at 15GU/47.5GGBFS/37.5GGLFS which is 2762±96kPa. The compositions of the two mixtures (measured and calculated) are also close.

$$UCS28\ (in\ kPa) = -\ 26{,}973\ GU - 288\ GGBFS\ +\ 775\ GGLFS + 49{,}344\ GU \times GGBFS + 38{,}419\ GU \times GGLFS\ + 4{,}802\ GGBFS \times GGLFS \quad (7.8)$$

Using Equation (7.8), the Box trace plot and the ternary diagram were plotted and presented in the Figure 7.11. From the Cox trace plot, it can be seen, as assumed by the correlation analysis, that there is an optimum for each component which gives an optimal value of the UCS28. For GGLFS, this value is around 10%, for GU 15% and for GGBFS 55%.

On the ternary diagram, four UCS28 zones can be distinguished. As the project objective is to substitute Portland cement and GGBFS in the formulation of the REF while keeping the same orders of magnitude of UCS28, it may be recommended to focus on the area where the UCS28 is between 2000 and 2500kPa and defined by: 5%≤GU≤10%, 15≤GGBFS≤35% and 20%≤GGLFS≤50%.

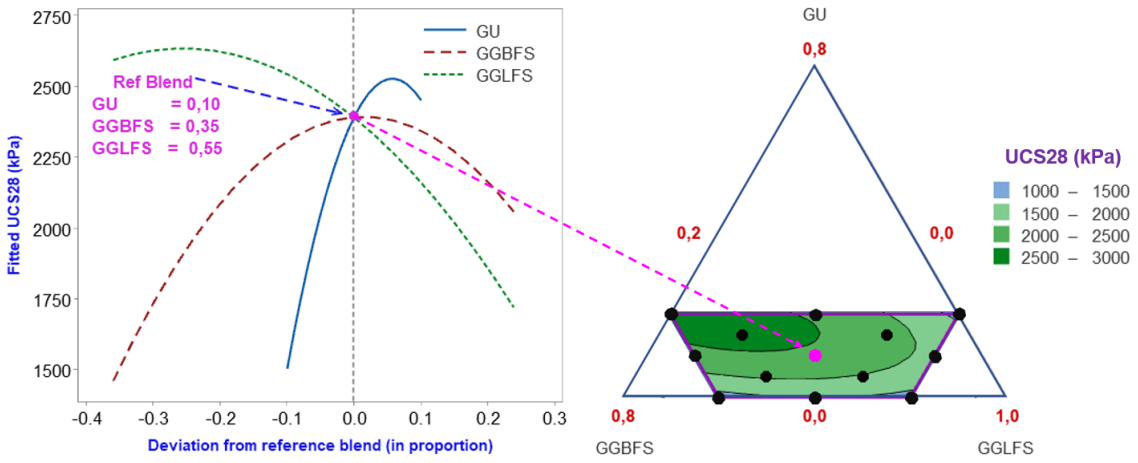


Figure 7.11 Cox trace plot and ternary diagram corresponding to UCS28 (kPa) of the ternary GU-GGBFS-GGLFS binder mixtures.

7.3.2 Binders' kinetics reactions

7.3.2.1 Dissolution tests

Figure 7.12 shows pH and conductivities of filtered solutions after 5 hours of stirring with a w/c ratio= 5.1 of binary and ternary mixtures studied. It can be seen from this figure that pH and conductivity have the same trend. Moreover, whether it is GGGLFS or GGBFS, the conductivity and pH are higher in the case of mixtures with GU compared to the case of mixtures with CDSD. Finally, whether it is GU or CDSD, the pH and the conductivity are higher in the case of GGLFS than in the case of GGBFS. These trends can be explained by the basicity and the conductivities of the raw materials as presented in Figure 7.3.

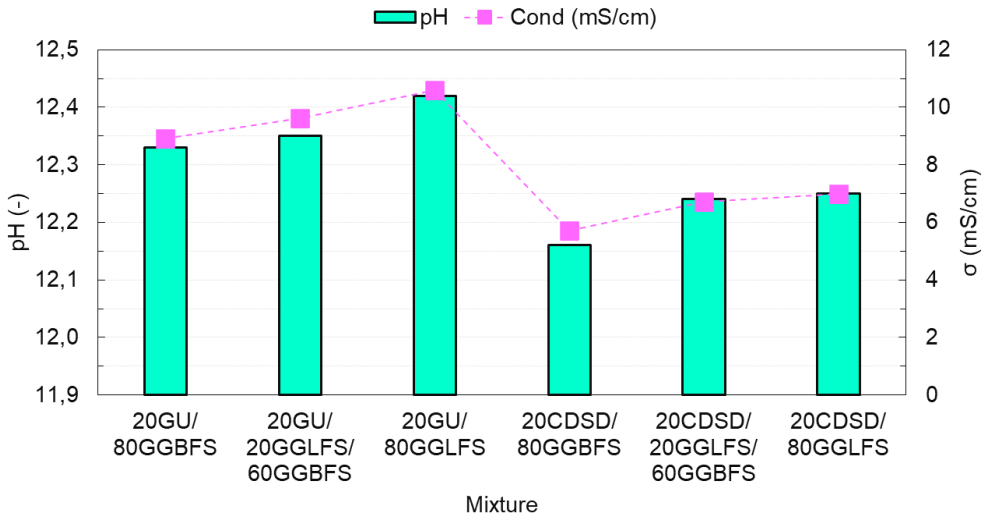


Figure 7.12 pH and conductivity of the filtered solutions (with w/c = 5.1) from different binder mixtures

Figure 7.13 illustrates the concentrations of the various dissolved elements as a function of mixture and raw material, in particular Si, Ca, Na, K and S. Over five hours of dissolution tests, calcium has the highest solubility of all the elements examined, irrespective of raw material or mixture. It is followed by potassium (K), then sulfur (S), sodium (Na), silicon (Si), and finally aluminum (Al), magnesium (Mg) and iron (Fe).

It should be noted that Fe, Mg, Al) were not included in the graphical representation. In fact, measured Fe concentrations were below the limit of quantification. For Mg, all measured concentrations were below the limit of quantification for all mixtures and raw materials, except for M4:20CDSD/80GGLFS (1.3 mg/L) and CDSD (1.3 mg/L). Similarly, for Al, all concentrations were below the limit of quantification, except for CDSD (1.8 mg/L) and GGLFS (1.5 mg/L).

Calcium (Ca)

Firstly, in terms of raw materials, GU and CDSD respectively release 10 and 9 times the concentration released by GGBFS, and 6 and 5 times that released by GGLFS. For mixtures, on the other hand, concentrations of Ca follow the same trend as pH and conductivity (see Figure 7.12): the concentration are slightly higher for GU than CDSD. However, it should be noted that the concentrations in the mixtures are significantly higher than those released by the raw materials, whether for the activators (GU and CDSD) or the activated (GGBFS and GGLFS).

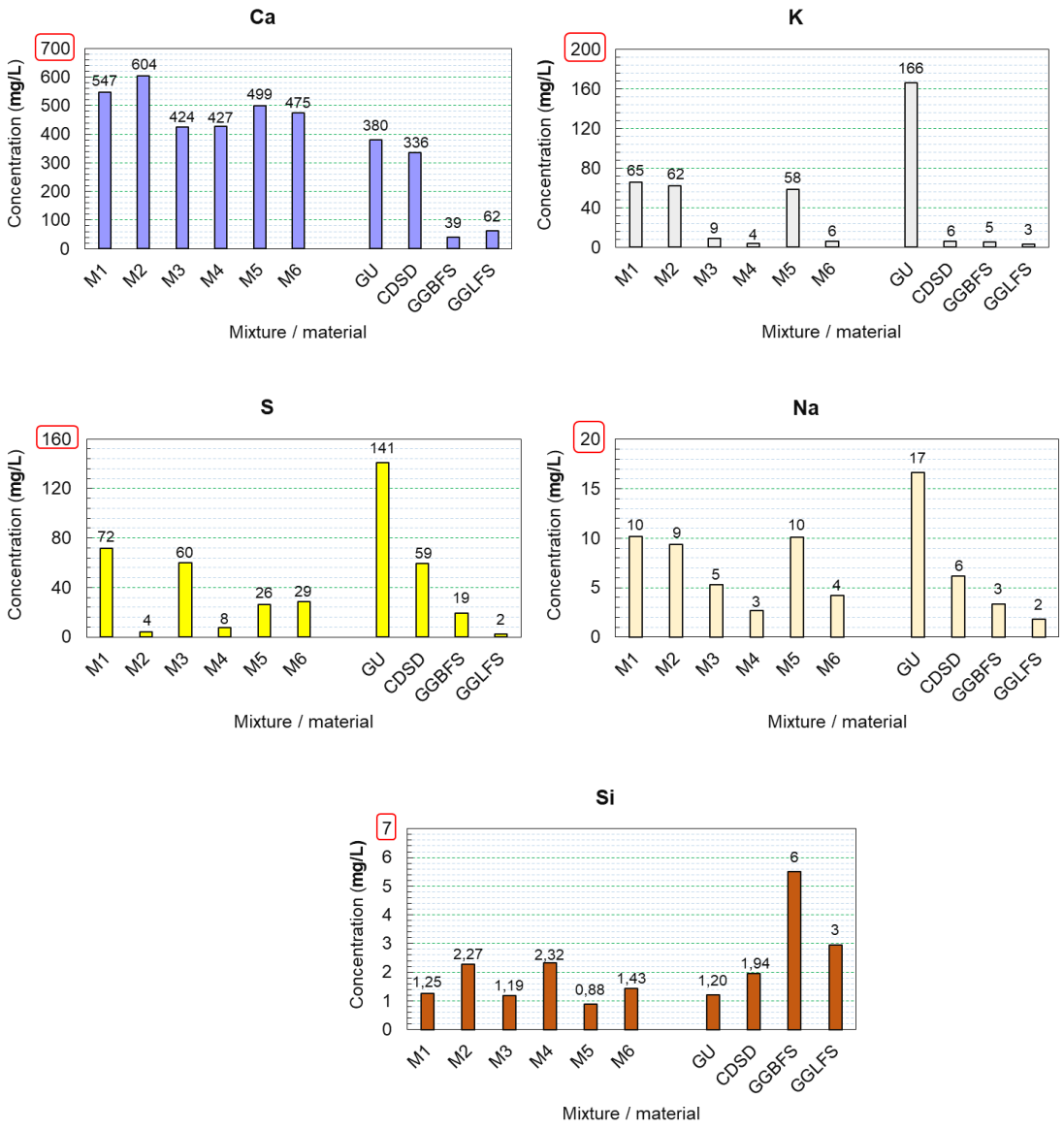


Figure 7.13 dissolution rate of various mixtures (M1 – M6) in 10ml solution and raw materials (GU, CDSD, GGBFS and GGLFS) in 5 ml solution (W/C = 5.1)

Potassium (K)

The measured potassium (K) concentrations appear to correspond to the amounts of K present in the raw materials. Potassium is present to a greater extent in GU, with a potassium oxide (K_2O) content of 0.62%, while for the other materials, it is ≤0.5%. In mixtures containing GU, namely M1, M2, and M5, the concentrations are relatively equivalent, at 65, 62, and 58 mg/L. In the other hand, mixtures that do not contain GU, the concentrations are below 10 mg/L. Thus, K released from mixtures is mainly associated with GU

Sulfur (S)

As far as sulfur is concerned, it is clearly observed that GU releases more sulfur, followed by CDSD, with an S(GU)/S(CDSD) ratio of 2.38. This ratio is 0.06 for the raw materials (Table 1), indicating the difficulty of dissolving sulfur in CDSD during the first few hours. On the other hand, it is relevant to note that released Ca concentrations are of similar magnitude in GU and CDSD, with a Ca(GU)/Ca(CDSD) ratio of 1.13, equivalent to that of the raw materials (Table 1), which is 1.23. On the other hand, Ca in CDSD is found in portlandite, sulfites (Hannebachite), calcite and gypsum (Figure 7.4). A first observation can thus be made on the difficulty of dissolving calcium sulfites (hannebachite) in CDSD in opposite to calcium sulfates (gypsum) in GU.

Sodium (Na)

During the first few hours of hydration, sodium (Na) solubility is limited. It is also present in minimal quantities in all raw materials and was not detected by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) (Table 1). Sodium follows almost the same trend as potassium, with a correlation coefficient of 0.9 between dissolved K and Na concentrations.

Silicon (Si)

Silicon (Si) shows very low concentration during the first few hours of hydration. For raw materials, the order of concentration is as follows: GGBFS>GGLFS>CDSD>GU, while for mixtures, the order is as follows: M4≥M2>M6>M1≥M3>M5. Variations between the various mixtures remain low, but it can be observed that in mixtures containing GGLFS, the concentration of Si is higher than in mixtures containing GGBFS (Figure 7.13).

7.3.2.2 Microcalorimetry results

Cement hydration reactions generate heat (exothermic reactions). The two Figure 7.14 (blends with GU) and Figure 7.15 (blends with CDSD) illustrate the variations in heat flux released during the reaction of the different cement studied. The heat flux peaks represent the transitions that define a cement's short-term reaction. Indeed, Portland cement is generally known to react in five phases: the dissolution phase, the dormant phase, the acceleration phase, the deceleration phase, and the continuous slow reaction phase (Pratt *et al.,* 1983). The same phases are observed in the M1, M2 and M5 mixtures (Figure 7.14). More specifically, the reference mixture M1 (20GU/80GGBFS) displays all five phases in a clearly distinct manner. The curve for M1 resembles to those presented

previously by (Richardson et Groves, 1992), Gruyaert *et al.* (2010) and Ouffa *et al.* (2022). However, some differences in the intensity of the peaks (Peak1, Peak2 and Peak3) can be noted, which can be explained by the different characteristics of the cements (GU), slags (GGBFS), w/c ratio and GU/GGBFS ratio used. In this study, the w/c ratio is 0.67, whereas in the study by Gruyaert *et al.* (2010), it is 0.5. The calorimetric curve of P1 shows three distinct peaks: the first (Peak1) corresponds to the dissolution reaction, the second (Peak2) corresponds to the hydration of the Portland cement (C_3S, C_3A, ...) and the third (Peak3) is attributed to the start of the reaction with the GGBFS, when sufficient portlandite (CH) is released by the Portland cement (Gruyaert *et al.*, 2010). According to Richardson et Groves (1992), the third (Peak3) correspond to the AFt formation.

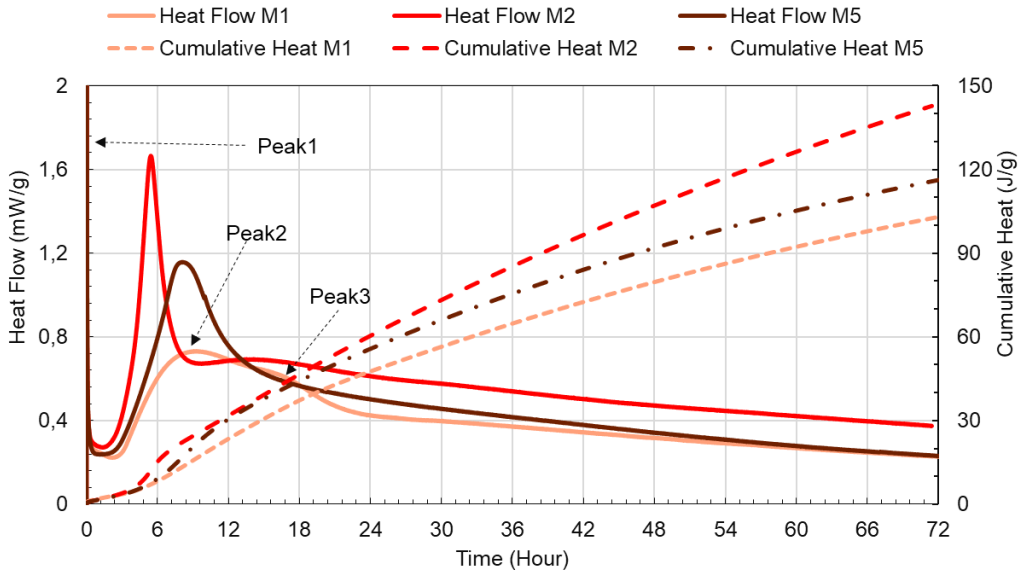


Figure 7.14 Heat flow and cumulative heat of M1, M2 and M5 mixtures

In the case of mixture M5, which corresponds to a 20% substitution of GGBFS by GGLFS in the reference mixture M1, the second peak appears faster, becomes narrower and the cumulative heat increases (Figure 7.14). As for mixture M2, which corresponds to total substitution of GGBFS by GGLFS in mixture M1, the second peak appears even faster, is narrower and more intense than those of mixtures M1 and M5; cumulative heat also increases. Consequently, substituting GGLFS for GGBFS in the reference mix (20GU/80GGBFS) accelerates the initial hydration reactions, reduces the dormant period, and increases the heat of hydration. This phenomenon has already been observed in the case of LFS treated by rapid cooling, either with pressurized water or pressurized

air (Choi *et al.*, 2016; Fang *et al.*, 2022). However, reducing the dormant period is not beneficial for mining backfill, as rapid setting does not allow sufficient time for the backfill to consolidate under its own weight.

For the M3 blend (20CDSD/80GGBFS), three hydration phases are observed. The first phase corresponds to initial dissolution, followed by a relatively long period of dormancy (around 7 hours) compared with the 20GU/80GGBFS mixture. The last phase corresponds to continuous slow hydration, suggesting a prolonged reaction and diffusion effect. For mixture M6, which corresponds to 20% substitution of GGBFS by GGLFS in mixture M3, a peak in heat release (peak 2) emerges, unlike P3 where it was absent. After this peak, the heat flux continues to decrease and becomes lower than that released by P3. Heat release seems to pick up slightly at around 40 hours. Total cumulative heat corresponding to P6 is low compared with the other mixtures studied. It seems that the rapid hydration of GGLFS at the beginning doesn't accelerate the hydration reaction of CDSD with GGBFS. For mixture M4, which corresponds to total substitution of GGBFS by GGLFS in mixture M3, we observe a curve like mixture M6, but with a second, more intense and narrower peak (Peak2), showing that the addition of GGLFS also accelerates the initial reaction. After this peak, the flow of heat continues almost constantly. Cumulative heat is also significantly higher in the M4 mixture than in the M3 mixture.

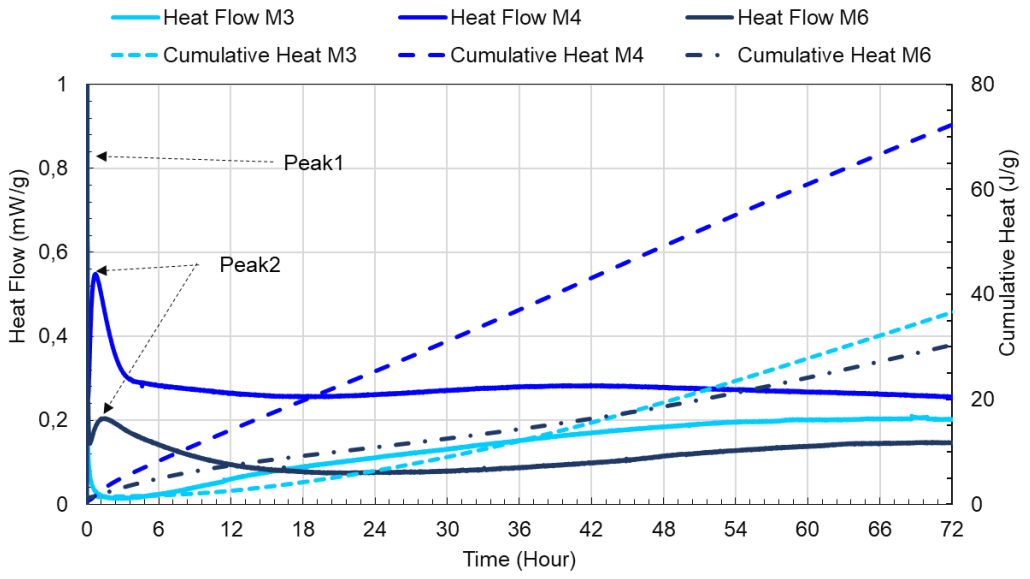


Figure 7.15 Heat flow and cumulative heat of M3, M4 and M6 mixtures

We observe that mixtures activated by CDSD (Figure 7.15) exhibit lower heat release compared to those reacting with GU (Figure 7.14). It is important to note the intentional difference in scale between the two figures (Figure *7*.14 and Figure 7.15) to enhance the visibility of the curves with CDSD.

Additionally, binary mixtures containing GGLFS release more heat than mixtures containing GGBFS, whether activated by GU (Figure 15) or CDSD (Figure 16). The substitution of GGBFS with GGLFS, regardless of the activator being CDSD or GU, significantly impacts initial reactions, leading to a rapid and intense heat release.

There might be a synergy between GGLFS and the GU-GGBFS blend, while an antagonistic relationship may exist between GGLFS and the CDSD-GGLFS blend, aligning with the UCS testing results.

7.3.3 Hydration products

7.3.3.1 XRD analysis

Figure 7.16 shows diffractograms of hydrated pastes after 28 and 112 days of curing. These diffractograms highlight various hydrated products as well as certain phases from the raw materials that have not fully reacted or remain unreactive. Significant distinctions are observed between hydrated products depending on the system considered, i.e., the GU/GGBFS/GGLFS system or the CDSD/GGBFS/GGLFS system. Distinctions are also noted according to GGBFS and GGLFS content.

GU/GGBFS/GGLFS system

For paste P1: 20GU/80GGBFS (reference binder), analysis revealed the presence of four main hydrated products. These include calcium hydroxide (Portlandite), calcium silicate hydrate (C-S-H), identifiable by a broad peak at around 29.5° and 49.8° (in 2θ) (Durdziński *et al.*, 2017; Hunnicutt, 2013), ettringite, hydrotalcite, as well as an AFm phase (monosulfoaluminate), discernible by a peak between 10 and 11° (in 2θ)(Baquerizo *et al.*, 2015; Durdziński *et al.*, 2017). These observations concur with earlier results reported by Richardson et Groves (1993a) and Ouffa *et al.* (2022). Furthermore, phases such as akermanite and merwinite, present in the GGBFS as primary phases, remain unreactive.

When GGBFS is partially replaced by 20% GGLFS in P1 (i.e. P5), the same hydrated products present in P1 are observed, although their quantity varies compared to P1. P5 shows an increase in AFm products and hydrotalcite, while the amount of ettringite is significantly reduced (or even absent). Diffractograms of P5 also reveal the presence of phases such as periclase and iron, components of GGLFS, which remain unreactive.

With total substitution of GGBFS by GGLFS (P2), the portlandite peaks are more pronounced. The ettringite observed in P1 is absent, and the peak associated with C-S-H is less intense. On the other hand, P2 shows an increase in AFm and CAH products, as illustrated in the 2θ angle range from 8 to 12° (Baquerizo *et al.*, 2015).

Therefore, the replacement of GGBFS by GGLFS in the GU/GGBFS/GGLFS system seems to modify the hydrated products, favoring increased portlandite formation. while inhibiting ettringite formation and promoting the production of AFm phases. These effects result from the difference of reactive silicates and aluminates in GGLFS and GGBFS. and a deficiency of sulfates GU/GGBFS/GGLFS system. Replacement may also generate different CAH/CSH proportions.

CDSD/GGBFS/GGLFS system

For paste P3 (20%CDSD/80%GGBFS), analysis reveals the presence of five main hydrated products. These include calcium silicate hydrate (C-S-H), identifiable by a board peak at around 29.5° and 49.8° in 2θ (Hunnicutt, 2013), ettringite, hydrotalcite and AFm phase as a monosulfoaluminate, discernible by a peak between 10 and 11° in 2θ (Baquerizo *et al.*, 2015). In addition, phases such as hannebachite and hielscherite associated with CDSD (Figure *7*.4) are present in the paste as primary phases, not fully reactive. This shows that the reactivity of CDSD is slow, confirming the observations made by isothermal calorimetry. Calcium hydroxide (Portlandite) is not detected the corresponding peaks are very not clearly visible showing that the Portlandite in CDSD is depleted.

When GGBFS is partially replaced by 20% GGLFS (P6), the same hydrated products present in P3 are observed, although their quantity varies compared to P3. In particular, P6 shows an increase in calcium hydroxide (Portlandite) and AFm products. The diffractogram of P6 also reveals the presence of phases associated with CDSD.

With a complete substitution of GGBFS by GGLFS (P4, i.e., 20%CDSD/80%GGLFS), the portlandite and AFm phase peaks are more pronounced than in P6 and P3. The peaks associated with CDSD (hannebachite) are also weaker than in P6 and P3. This points to a synergy between CDSD and GGLFS. In other words, CDSD is more reactive with GGLFS than with GGBFS in agreement with short-term results by isothermal microcalorimetry. The peak between 10° and 11° (in 2θ) associated with CAH and Hemi-carbonate phases (Georget *et al.*, 2022) is more pronounced. These phases result from the hydration of GGLFS and the reaction of GGLFS with the calcite present in CDSD, in accordance with the observations of Wang *et al.* (2023).

It is thus observed that the replacement of GGBFS by GGLFS in the CDSD/GGBFS/GGLFS system modifies the hydrated products, favoring increased production of portlandite and AFm phases. This trend can be explained by the cementitious properties of GGLFS, which itself generates portlandite during hydration (of CaO). There is also the formation of CAH phases and the co-presence of AFt and AFm phases. These effects result from the presence of reactive aluminates in GGLFS and GGBFS and sulfur in CDSD.

XRD analysis shows that the proportions and nature of the hydrates vary depending on the type of slag (GGLFS or GGBFS) and the activator type (GU or CDSD). For the GU-GGBFS-GGLFS blends, the maximum strengths reached are higher than those obtained with the CDSD-GGBFS-GGLFS blends. These results suggest that there is an optimal mixture between P3 and P6, which leads to more hydrated products and a maximum UCS28 surpassing that of the reference binder and the two other ternary blends.

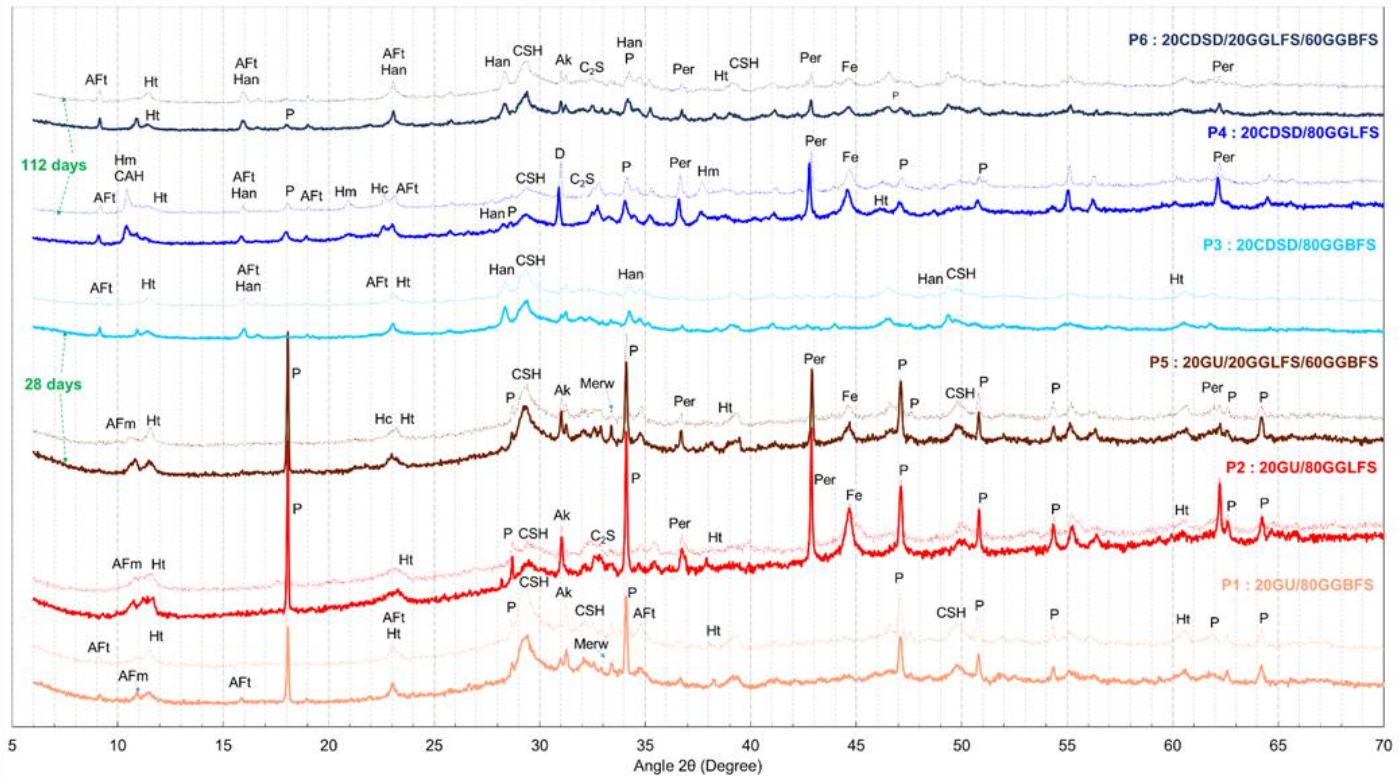


Figure 7.16 XRD patterns of pure pastes P1, P2, P3, P4, P5 and P6 at 28 days (solid line) and 112 days (dotted line) of curing

P: Portlandite, CSH: calcium silicate hydrate, AFt : ettringite, Ht: Hydrotalcite, AFm : AFm phases like sulfoaluminate or carboaluminte phases, Hm: Hemicarbonate, CAH: Calcium aluminum hydrate;, Han: Hannibachite

Caution: The intensities of the diffractograms have been enhanced (amplified) for better visibility on the graph. Please avoid interpreting them in terms of intensity at this point. The elucidations provided in the text rely on direct observations made on the diffractograms using the Diffract Eva software.

7.3.3.2 Thermogravimetric and thermal analysis

The DSC curve can provide insights into the hydration behavior and thermal characteristics of the blended cement system. Figure 7.17 illustrates the TG/DSC curves of P1, P2 and P5 (paste with GU as activator) at 28 and 112 days of curing time.

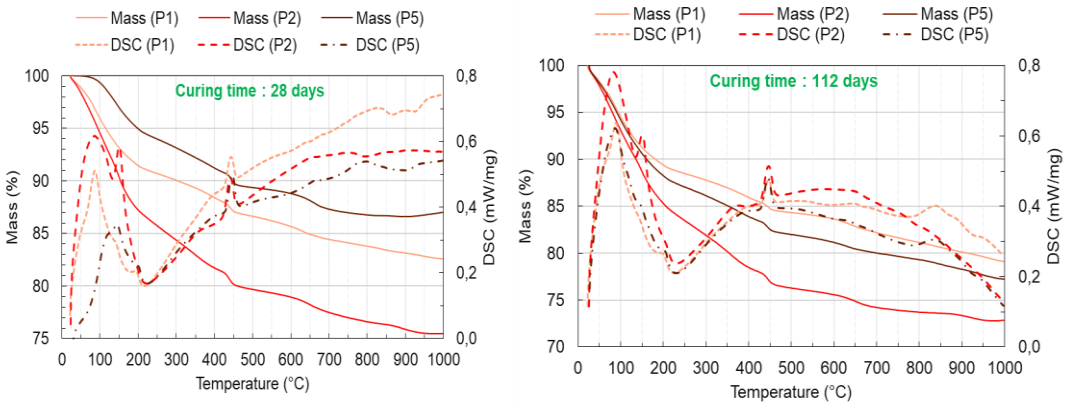


Figure 7.17 TGA/DSC thermogram of blends P1, P2 and P5 pastes containing slags (GGBFS and/or GGLFS) activated with GU at 28 days (left) and 112 days (right)

In P1, the reference binder (20% GU /80% GGBFS), after 28 days of curingthe first bump, observed at temperatures around 100°C (50-150°C, concerns the C-S-H (and/or C-A-S-H) phases and ettringite. Three other shoulder-shaped peaks appear at around ~150°C, 200°C and ~400°C. These peaks are probably linked to the dehydration of the AFm (monosulfoaluminate) and hydrotalcite phases. The fifth narrow peak, associated with the dehydroxylation of calcium hydroxide (portlandite), appears around ~450°C (Collier, 2016; Scrivener *et al.*, 2018b). The sixth, very slight rise (visible by a moderate decrease in the corresponding mass loss curve), is associated with the decarbonation of calcium carbonate beyond650°C. This $CaCO_3$ could result from carbonation during stopping hydration and powder storage. At 112 days of curing, the same peaks were observed, with an increase in the intensity of peaks associated with CSH and a decrease in peaks associated with portlandite. There was also an increase in mass loss compared with 28 days of curing. This suggests an increase in hydration products and consumption of portlandite by the pozzolanic reaction associated with GGBFS (Collier, 2016; Scrivener *et al.*, 2018b; Sun *et al.*, 2022). In P2 (20GU/80GGLFS), the mass loss at 28 days of curing is more pronounced in the latter (24.5% for P2 compared to 17.4% for P1), suggesting that GGLFS promotes the formation of more hydrated products at 28 days. Although P2 exhibits roughly the same peaks as P1, some notable differences are observed. The bump associated with a temperature ≤150 °C is more pronounced,

as is the one linked to AFm phases at 150 °C; the latter is also sharper and more distinct. Additionally, the shoulder around 200°C present in P1 is absent. At 112 days of curing, two major transformations are detected in the DSC curve of paste P2 compared to that at 28 days. Firstly, the bump corresponding to temperatures ≤150 °C becomes more intense, suggesting an increase in the formation of hydrated products. This is confirmed by a more significant mass loss (24.5% at 28 days compared to 27.2% at 112 days of curing).

In the slags blend P5 (20GU/20GGLFS/60GGBFS), the total mass loss at 28 days of curing is lower compared to P1, indicating reduced formation of hydrated products. The portion of the DSC curve corresponding to temperatures ≥200 exhibits a similar trend to that of P1 but is less pronounced. However, a notable difference is observed in the temperature range ≤200°C of the P5 curve compared to that of P1. The bump corresponding to CSH and ettringite is shifted to a temperature near 200 °C, suggesting the absence of ettringite and an increase in the formation of AFm phases. This observation is supported by X-ray diffraction (XRD) results and could be attributed to an excess of aluminates from GGLFS and a deficiency of sulfates. It is also noteworthy that this bump is less intense than those of P1 and P2 in the temperature range ≤200 °C, however, at 112 days, the DSC curve of paste P5 is almost identical to that of P1.

Figure 7.18 presents TGA/DSC thermograms of P3, P4 and P6 (pastes with CDSD as activator) at 28 and 112 days respectively.

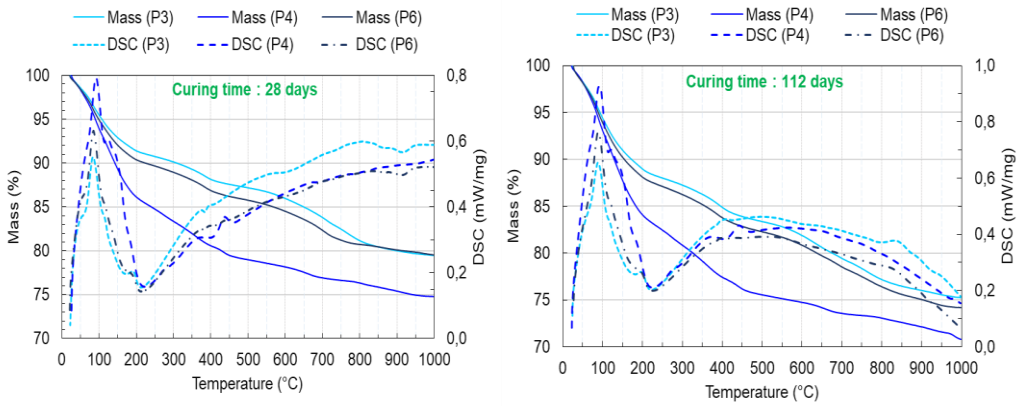


Figure 7.18 TGA/DSC thermogram of P3, P4 and P6 pure pastes containing slags (GGBFS and/or GGLFS) activated with CDSD at 28days (left) and 112 days (right)

Pastes P3, P4, and P6 correspond, respectively, to the totally substitution of GU with CDSD in pastes P1, P2, and P5. Generally, it is observed that pastes P3, P4, and P6, whether at 28 or 112

days, exhibit similar DSC curves, sometimes nearly identical, compared to pastes P1, P2, and P5. However, some differences are notable (see Figure 19).

The main distinction lies in the disappearance of the peak associated with portlandite around 450°C, except in the case of P4 (20CDSD/80GGLFS) where a small peak and weigh loss are observed. This latter peak is attributable to portlandite from GGLFS, which also acts as an activator. For paste P4, an additional peak at 125°C is also observed, possibly associated with carboaluminate phases in accordance with X-ray diffraction (XRD) results. Indeed, it is probable that aluminates from GGLFS reacted with the calcite from CDSD to form carboaluminates.

The presence of ettringite at 28 days in paste P6, unlike paste P5, is also noted. This difference is likely due to the sufficient presence of sulfates from CDSD in paste P6, in contrast to paste P5, which incorporate GU.

It is worth noting that pastes P3, P4, and P6 exhibit similar mass loss curves (TG) to those of P1, P2, and P5, whether at 28 or 112 days. However, a slight superiority in mass loss is observed for pastes P3, P4, and P6. This indicates that, whether using CDSD or GU, the quantity of hydrated products is nearly similar. Nevertheless, a slight mass loss may be associated with incompletely hydrated minerals, such as hannebachite from CDSD, as indicated by X-ray diffraction (XRD) analyses where this mineral does not appear to be fully reacted.

7.4 Conclusions and recommendations

This paper discusses the application of granulation by water under pressure (quenching) and grinding on ladle furnace slag (LFS). The results highlight a significant efficiency of this treatment in the amorphization of LFS, consistent with previous research. However, the grinding process presents a major challenge, where despite extended grinding time, the specific surface area remains moderate, likely due to particle re-agglomeration. The technical challenge related to the available laboratory equipment, limiting the melting temperature to approximately 1200°C, has contributed to maintaining some crystalline phases in the GGLFS. In practice, the temperature of molten slag is around 1600°C, eliminating any potential issues related to maintaining these amorphous phases. Future investigations are suggested to explore the granulation-grinding process (with separation of metallic particles) to minimize energy consumption. Additionally, the challenge of the

heterogeneity of LFS, with its variable chemical composition, remains a practical issue to be addressed.

The GGLFS exhibits interesting cementitious properties (high pH, release of calcium), with mixtures containing 100% GGLFS demonstrating significant strengths at 28 days. Evaluated in GU/GGBFS/GGLFS and CDSD/GGBFS/GGLFS systems, the GGLFS demonstrates reactivity in both systems. Unconfined compressive strength (UCS) test results indicate that the maximum values of UCS7 and UCS28 are obtained in the system with GU when appropriate proportions are chosen. On the other hand, increasing the percentage of GGLFS in the CDSD/GGBFS/GGLFS system decreases mechanical strength at 28 days. However, it is essential to evaluate strengths beyond 28 days before drawing conclusions.

Analyses on pure cement pastes for GU/GGBFS/GGLFS and CDSD/GGBFS/GGLFS systems reveal that GGLFS accelerates hydration reactions in the short term and complex phase assemblage in the medium and long term. The addition of CDSD has allowed the production of ettringite. However, the choice of GU or CDSD as activators also impacts the cement system in terms of heat of hydration and hydration products. The authors recommend combining these two systems to benefit from their respective advantages, proposing the GU/CDSD/GGLFS/GGBFS system, with the option to use gypsum instead of CDSD.

Treating LFS can reduce the import of GGBFS and reduce the use of GU, leading to lower costs and lower carbon footprint. The promising results of this study indicate that it is possible to preserve more natural resources, manage metallurgical and mining waste in an integrated manner, within the perspective of a circular economy.

Acknowledgement

The authors would like to express their deep gratitude to Mitacs Accelerate (#IT26385) for funding this project. They would also like to thank the Centre de recherche sur les infrastructures en béton (CRIB) and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for their financial support. Special thanks go to Pascal Lemoine and Youssef Benarchid from the Centre de transfert technologique en écologie industrielle (CTTÉI) for their exceptionally fruitful collaboration. Thanks to the CTTÉI, the slag was supplied by ArcelorMittal, and the CDSD by Harsco Environmental, a by-product of Rio Tinto Fer et Titane's production. Furthermore, it was through the CTTÉI that we were brought

into contact with the Centre de métallurgie du Québec (CMQ), which provided slag treatment services to Université Laval. The authors would like to express their sincere gratitude to all collaborators and contributors involved in this project. They would also like to thank student Rodrigue Yougbare for his assistance with preparatory laboratory work, and Sébastien Diliberto and Stéphanie Michel for their DRX and ICP-AES analyses respectively, carried out at the Institut Jean Lamour. Finally, many thanks to Nouhaila Ettalir of GSMI-UM6P (Morocco) for the SEM-EDS analyses of the slag.

CHAPITRE 8 ARTICLE 6: EXPLORING THE POTENTIAL OF LC3 CEMENT INCORPORATING CALCINED CLAY FROM ABITIBI-TÉMISCAMINGUE (CANADA) FOR CEMENTED PASTE BACKFILL APPLICATIONS: A PRELIMINARY STUDY

Noureddine Ouffa[1,2], Romain Trauchessec[2*], Tikou Belem[1], André Lecomte[2], Mostafa Benzaazoua[1,3]

[1]Research Institute of Mines and Environment, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, PQ, Canada

[2]Université de Lorraine, CNRS, Institut Jean Lamour, Nancy, France

[3]Geology and Sustainable Mining Department, Mohammed VI Polytechnic University, Ben Guerir, Morocco

[*]Corresponding author : romain.trauchessec@univ-lorraine.fr

Article soumis le 15 janvier 2024 à la conférence *International Symposium on Mining with Backfill : Minefill 2024*

Comme le titre l'indique, ce chapitre propose une étude exploratoire sur la faisabilité d'utiliser des argiles abitibiennes calcinées comme ajout cimentaire dans les ciments LC3. Plus précisément, il présente les résultats des tests effectués sur une argile échantillonnée à Rouyn-Noranda. Le contenu du chapitre est un article présenté lors de la 14e édition de la conférence « *International Symposium on Mining with Backfill : Minefill 2024* », qui s'est tenue du 12 au 15 mai 2024 à Vancouver, Colombie-Britannique, Canada. L'article, rédigé par Noureddine Ouffa, Romain Trauchessec, Tikou Belem, André Lecomte et Mostafa Benzaazoua, et est publié dans les actes de la conférence (pp. 418-430).

Abstract

In the Abitibi-Témiscamingue mining region, underground mining operations extensively employ cemented paste backfill (CPB) as a crucial secondary support method in stopes following ore extraction. This method has become indispensable and widely adopted. However, its utilization of binders encompassing basically Portland cements and blast furnace slag contribute to elevated costs and an increased carbon footprint. These challenges are further exacerbated by the logistical

complexities of transporting binders to remote mining sites. Consequently, there is a pressing need to explore alternative, cost-effective, and environmentally friendly binders that leverage locally available manufacturing materials.

This study explores the potential application of Limestone Calcined Clay Cement (LC3) in CPB using the calcined Abitibi-Témiscamingue clays. The Abitibi-Témiscamingue region in Canada is endowed with extensive clay reserves, presenting a valuable source to produce supplementary cementitious material (SCM). A recent preliminary investigation study has been conducted to assess the viability of utilizing a specific clay from Rouyn-Noranda city in Abitibi-Témiscamingue region as a precursor of a SCM. The clay sample underwent calcination within the temperature range of 700 to 850°C for LC3 production. Numerous CPB specimens were manufactured using this new type of LC3, as well as the conventional LC3 based on metakaolin. Subsequently, these specimens underwent uniaxial compression tests to determine the unconfined compressive strength (UCS) after curing periods of 7 and 28 days. The results reveal comparable UCS values at 28 days between the new type of LC3 and the conventional LC3 incorporating metakaolin.

The obtained results show promising UCS at 28 days. However, additional samples are imperative to ascertain the quality of clays in Abitibi-Témiscamingue region and their suitability for incorporation into LC3 cements for CPB. The effectiveness of these binders is anticipated to yield significant economic and environmental benefits for the Abitibi-Témiscamingue mining region. Furthermore, this project promotes the local supply of cements with a minimized carbon footprint.

Keywords: cemented paste backfills, eco-friendly binders, Limestone calcined clay cement, Abitibi clay, binder cost, carbon footprint reduction.

8.1 Introduction

CPB is an engineered paste used for secondary support in underground mines, ensuring safe operations and increased ore extraction. CPB is a mixture with a solid percentage of 70-85%, a slump range of 6in to 10in, and usual unconfined compressive strength (UCS) of approximately 1MPa after 28 days of curing. CPB comprises filtered fine tailings, mixing water and a hydraulic binder (Belem and Benzaazoua, 2008). Acquiring binders represents most expenses in the backfilling operation (Benzaazoua et al., 2005). In the Abitibi-Témiscamingue region of Quebec, a common binder is a blend of general use Portland cement (GU) and ground granulated blast

furnace slag (GGBFS). However, the escalating costs of these binders (Curry, 2020a, b) significantly raise the overall expenses for backfilling. Moreover, the use of GU contributes to a high carbon footprint. Transporting these binders to remote mines adds extra costs and further amplifies the backfilling operation's carbon footprint. In such a scenario, exploring locally accessible, cost-effective binders with lower carbon footprints stands as a promising alternative.

LC3, short for Limestone Calcined Clay Cement, is part of the Portland cement family. What sets it apart is its significantly lower clinker content, leading to a noteworthy reduction in carbon footprint. Within the LC3 category, different compositions exist, and they are collectively referred to as LC3-X, where X represents the clinker percentage in the cement. For instance, there's LC3-50, comprised of 50% clinker, 30% calcined clay, 15% limestone, and 5% gypsum. While LC3-65 and LC3-30 are also part of this cement family, LC3-50 has received more attention and thorough examination in the literature (Sharma et al., 2021). LC3 represents a cement blend that merges the pozzolanic reaction of calcined clay with the filler effect of limestone, creating a synergistic relationship among clinker, calcined clay, and limestone. LC3 presents two distinct advantages compared to regular Portland cement: a diminished clinker content without compromising mechanical performance and enhanced durability and resistance owing to refined porosity. This porosity refinement is attributed to the simultaneous formation of C-A-S-H gel, ettringite, and additional carbo-aluminates during the synergetic reaction (Antoni et al., 2012).

For LC3 production, clays with a minimum of 40% kaolinite are required (Avet and Scrivener, 2018). The most of LC3 research has predominantly focused on kaolin type clays, neglecting exploration into other varieties like montmorillonite, illite, and vermiculite, as indicated by the consulted literature (Sharma et al., 2021). These alternative clays have been employed in replacing Portland cement but not in the LC3 context. Studies suggest that their reactivity is comparatively lower than that of kaolinite (Fernandez et al., 2011). Ambroise et al. (1985) demonstrated that illites and montmorillonites are suitable only for applications requiring low mechanical strength when used as cement replacements. Furthermore, Ambroise et al. (1985) noted that thermal activation at 750°C of well-crystallized micas and micaceous minerals, such as muscovite, lacks significance in the domain of supplementary cementitious materials. However, an intriguing avenue emerges through prolonged grinding, known as mechanochemical activation, for these clays (e.g. muscovite), vermiculites, and montmorillonites. Mechanochemical activation induces

dehydroxylation, amorphization, an increase in aluminum concentration on the mineral surface, and a reduction in bonding forces between silicon and aluminum elements. This process contributes to enhancing pozzolanic reactivity (Baki et al., 2022).

For mining paste backfills, the need for a high percentage of kaolinite in LC3 might be reconsidered, especially considering the lower strength requirements support in underground mines (Belem and Benzaazoua, 2008) for secondary support comparatively to civil engineering (Kosmatka et al., 2011). Diverse clays sourced from various countries, originating from rock weathering (Akindahunsi et al., 2020; Lin et al., 2021), marine deposits (Dixit et al., 2021), kaolin residues (Huang et al., 2020), along with limestone derived from marble dust (Krishnan et al., 2018) or stone waste (Lin et al., 2021), have been employed in LC3 production. This opens the possibility of utilizing mine tailings containing clays or clays found near mines, which can be calcined and employed in mine backfill applications. In mine tailings, indeed, there are a clay fraction (<2µm) which ranges from 5 to 14% (Bussiere, 2007).

It is reported in the literature a type of clay known as "pozzolana clay" can replace Portland cement in hydraulic fill up to 25% without loss of mechanical performance (Eshun *et al.*, 2018). Also, it is reported that brick and marble residues can replace Portland cement in paste backfill up to 15% with a net improvement in mechanical strength at different ages (Ercikdi *et al.*, 2015; Külekçi *et al.*, 2016). Knowing that the essential raw material for making bricks is essentially clay, these two examples reported in the literature show that calcined clays as a partial replacement for Portland cement is a promising alternative in CPB. A recent study evaluated two varieties of LC3 cements in CPB (Dhers *et al.*, 2023). These were LC3-35 (composed of 40% calcined clay and 20% limestone) and LC3-65 (composed of 15% calcined clay and 15% limestone). Both types of cement demonstrated significant UCS up to 56 days. However, a decrease in strength was observed for both cements after this period (at 91 and 182 days). This phenomenon due to sulphide tailings was also observed by Külekçi *et al.* (2016) when replacing Portland cement with a calcined clay-based waste (brick waste) at rates higher than 15%. The same trend was also noted by Eshun *et al.* (2018) when the replacement of Portland cement by calcined clay (Pozzolana clay) reached 40%. According to Külekçi *et al.* (2016) and Eshun *et al.* (2018), the resistance of cement containing calcined clays to sulfate attack is related to the proportion of calcined clay in the cement, the nature of the natural clay, the calcination temperature and the proportion of the amorphous phase in the

calcined clay. It is therefore essential to note that the proportions of calcined clay, clinker, and limestone, as well as gypsum, are of extreme importance, particularly in the case of sulphide tailings based CPB.

The mining region of Abitibi-Témiscamingue in Quebec, Canada, abounds substantial quantities of clays that can be utilized in the production of LC3. The average thickness of the clay layer in Abitibi-Témiscamingue is approximately 10m for a regional volume exceeding 100 km^3 (Cloutier et al., 2016). It seems that in the reports by Cloutier et al. (2016), the characterization of clays wasn't determined by their mineralogical composition; instead, the focus was on their hydrogeological and geotechnical properties, such as permeability and particle size. Some studies on the mineralogy of clays in the Barlow-Ojibway Lake, which includes Abitibi-Témiscamingue (Vincent and Hardy, 1977), indicate that these clays contain trace amounts of kaolinite. The abundant minerals in these studies are primarily illites and chlorite, but they also contain varying amounts of smectites and vermiculites, along with quartz, feldspars, and carbonates (calcite and dolomite), as well as hornblende in the non-clay fraction. These results align with geological reasoning. Illites are characteristic of glacial and desert climates, while kaolinites are typical of lateritic, tropical, and subtropical climates (Al Ani and Sarapää, 2008; Carroll, 1970).

Based on the soil classification by the United States Department of Agriculture (Baillie, 1999), there are generally five soil types in Quebec: "Gelisols" in the extreme north, "Inceptisols" in the north, "Spodosols" in the south, and "Histosols" and "Alfisols" in the southeast. Among these soil types, alfisols are the soils where kaolinite can be occurred (Lal, 2006), predominantly located in Abitibi-Témiscamingue and the James Bay. Considering that kaolin deposits have already been discovered in Quebec, there is a probability of finding more, especially in Abitibi-Témiscamingue. This hypothesis is reinforced by the discovery of ceramic artifacts related to an ancient ceramic industry in the region, as the production of these artifacts requires specific clays, preferably rich in kaolin (Beaulieu, 2020; Côté and Inksetter, 2001). Furthermore, Laverdiere and De Kimpe (1984) conducted a characterization of six soil samples in Abitibi for agricultural use and showed that these clays contain illites, chlorite, and vermiculites in the clay fraction, as well as quartz, feldspars, hornblende, and carbonates in the non-clay fraction.

To the best knowledge of the authors, this research represents the inaugural application of LC3-50 cements in cemented paste backfill. It seeks to assess the suitability of a clay (ATC1) collected in

the city of Rouyn-Noranda (Esker d'Évain) in the Abitibi-Témiscamingue region as a supplementary cementitious material in the formulation of LC3-50. Initially, the clay was characterized, followed by calcination tests. The calcined samples were then used to produce LC3-50, which, in turn, were utilized to create simulated paste backfill specimens. These specimens underwent subsequent mechanical compression tests. Additionally, two methods were assessed to enhance the reactivity of the calcined clay in LC3-50.

8.2 Materials and methods

Since this study focuses solely on assessing the UCS of the LC3-50 formulation, Sil-Co-Sil 106® was chosen instead of mine tailings. The aim is to prevent any influence from the mineralogy of mine tailings on the UCS of the CPB. This formulated CPB is designated as Simulated Cemented Paste Backfill (SCPB). Sil-Co-Sil 106® is a high-purity fine sand comprises 99.8% silicon oxide and can be sourced from US SILICA (www.ussilica.com). With a density of 2.65 and a BET specific surface area measuring 880 m^2/kg. Peyronnard and Benzaazoua (2011) compared the particle size distribution of Sil-Co-Sil 106® with that of a tailings sample from LaRonde (in Abitibi, Quebec, Canada), collected in 2011. This analysis shows that the particle size distribution of Sil-Co-Sil 106® closely mirrors that of tailings from the LaRonde mine

The production of LC3-50 cement requires four components: clinker CL (50%), limestone LS (15%), gypsum GYP (5%) and metakaolin (MK) or calcined clay (30%). In this study, calcined ATC1 (Abitibi-Témiscamingue clay N°1) under various calcination and treatment (Grinding, concentration) conditions was used, while MK served as the reference. The ATC1 is sourced from the city of Rouyn-Noranda (at Esker of Évain) in Abitibi-Témiscamingue. MK is supplied by WhiteMud Inc in Saskatchewan (Canada), while CL, LS, and GYP are provided by Ciment McInnis in Port-Daniel-Gascon, Quebec, in granular form. These materials were ground using a laboratory rod mill with a capacity of 9 liters. The grinding charge constitutes approximately 25% of the mill volume and consists of three types of rods: ½', 3/2', and 5/2'.

Three distinct types of analysis on the cementitious materials in question were conducted: physical, chemical, and mineralogical. Physical characterization involved measuring density and specific surface area. Density measurements were performed using the Micrometrics AccuPyc 1330 helium pycnometer, while specific surface area was determined via the BET method using the Micrometrics GEMINI analyzer, following the method established by Brunauer, Emmett, and

Teller. Chemical characterization involved X-ray fluorescence (XRF) analysis using a Bruker S8 TIGER spectrometer on fused beads prepared using an automatic fusion machine (autofluxer®). For mineralogical analysis, X-ray diffraction (XRD) was carried out using a Bruker A.X.S. Advance D8 instrument with CuKα1 radiation (λ = 1.54056 Å). The operational parameters were set at 40 kV and 30 mA, with an increment of 0.54°/min within the 5° to 70° (2θ) range. Diffractograms were indexed using Diffract Eva 6.0 software along with the PDF 2023 database.

Table 8.1 presents the results of physical and chemical characterizations on the materials used in this study. As we can see, clinker, mainly made up of CaO and SiO_2 which represents approximately 87% of its composition.

Table 8.1 Results of physical and chemical characterizations

Materials		CL	LS	MK	GYP	ATC1
Oxides (in %)	SiO_2	21.99	4.38	63.21	1.45	60.10
	Al_2O_3	5.08	1.17	28.90	0.5	15.43
	CaO	65.03	51.22	1.95	44.97	3.24
	Fe_2O_3	4.15	0.32	1.17	0.24	5.98
	MgO	1.29	0.70	0.45	0.10	3.18
	MnO	-	-	-	<0.01	0.09
	K_2O	0.43	-	1.81	0.08	2.76
	Na_2O	-	0.27	-	<0.01	3.36
	P_2O_5		-	-	<0.01	0.14
	SO_3	0.87	0.13	-	46.76	0.06
	TiO_2	0.47	-	0.70	<0.01	0.61
	Cr_2O_3	-	-	-	<0.01	-
	BaO		-	-	0.49	-
	ZnO	-	-	-	-	-
	SrO	0.05	0.04	-	-	0.04
	ZrO_2	-	-	-	-	-
	V_2O_5	-	-	-	-	-
LOI* 950 °C (%)		0.49	41.66	1.69	5.29	3.38
Gs		3.19	2.70	2.71	2.32	2.66
SSA BET (m^2/kg)		518.00**	2,078.00	15,279.00	17,543.00	25,658.00
SSA Blaine (m^2/kg)		180.00**	562.00	604.00	140.00	-

*LOI = loss on ignition; ¶BET SSA = BET method specific surface area, Gs : gravité spécifique ou densité

**: Portland cement GU (General Use) type used in the thesis project associated with this study has a BET specific surface area (SSA) of 1,462.00 m^2/kg and a Blaine fineness of 354.00 m^2/kg.

Its Blaine specific surface area of 182m^2/kg is lower than that commonly reported in the literature (Laurent, 1999) : 280-500m^2/kg. Limestone is primarily composed of CaO and CO_2 (manifested by approximately 42% loss on ignition at 950°C). As for MK, it is mainly made up of SiO_2 and Al_2O_3, distinguished by its fineness with a BET surface area of 15279 m^2/kg. Gypsum is mainly made up of CaO and SO_3, displaying a very high BET specific surface area of 17543m^2/kg.

Regarding ATC1 clay, the predominant oxides are silicon (SiO_2, 60%), aluminum (Al_2O_3, 15%) and iron (Fe_2O_3, 6%). There is also calcium oxide (CaO, 3.24%) and magnesium oxide (MgO, 3.18%). These five oxides represent 88% of the chemical composition of this clay.

Figure 8.1 shows the X-ray diffraction patterns (from bottom to top) LS, GYP, MK, CL and ATC1. The main phases of the clinker include alite, belite, and Brownmillerite. Within the metakaolin, the prominent phases are an amorphous phase (52.6%), quartz (20.7%), and muscovite (25.1%), accompanied by traces of kaolinite (0.9%) and rutile (0.6%). The gypsum is almost entirely pure, while the limestone is predominantly made up of calcite, with quartz present as an impurity.

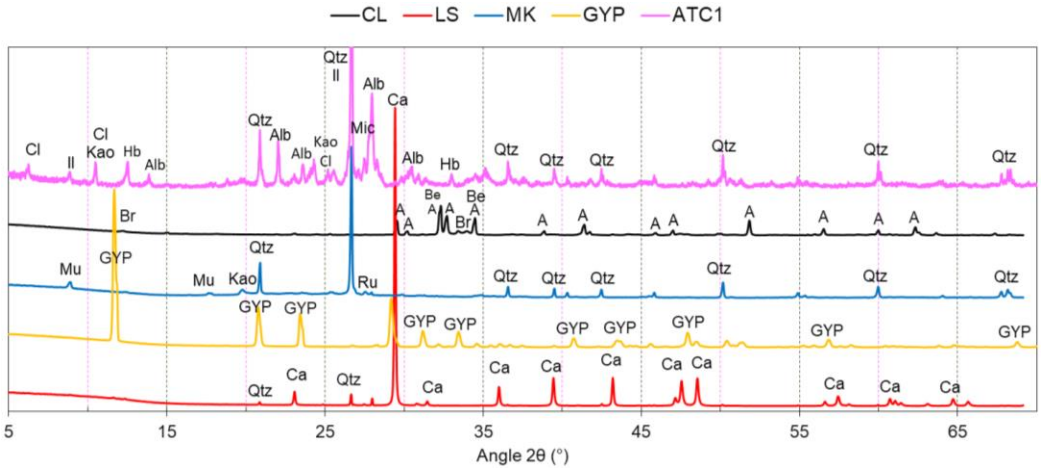


Figure 8.1 X-ray Diffractogrammes of materials used in LC3-50 cement

A : Alite, Be : Bélite, Br : Brownmérillite, Mu : Muscovite, Qtz : Quartx, Kao: Kaolinite, Ru : Rutile, GYP: gypse, Ca: calcite

Cl : Clinochlore-1MIIb, Fe2+ bearing; Alb : Albite Ca-bearing; Hb: Magnesio-ferri-hornblende, Il : Illite

Preliminary analysis of ATC1 revealed the presence of minerals such as quartz, feldspars (albite and microcline), Magnesio-ferri-hornblende, and dolomite in the non-clay fraction. As for the clay fraction, the potential minerals identified were clinochlore, illite, and kaolinite. To try to verify the clay minerals in ATC1, two treatments were carried out: one sample was placed in an ethylene

glycol environment for 12 hours and another sample was hated at 550°C for an hour. Another sample third was natural (non treated) as used as reference. These treatments were applied to three glass slide-oriented samples (natural sample, ethylene glycol-treated sample, and sample calcined at 550°C). To prepare these slides, initially, a gram of clay was introduced into a beaker containing 20ml of deionized water. This mixture was stirred for an hour. Then, using a pipette, a few drops were taken from the top of the mixture and poured onto the glass slide. The aim of this process is to separate the clay fraction as much as possible. All three slides were air dried. Then, one was heated to 550°C for one hour, another was left in ethylene glycol medium for 12 hours, and the third did not undergo any treatment. The results of these treatments are shown in Figure 8.2, where the three diffractograms can be seen. On the figure, the correspondents' peaks to the (001) and (002) planes of the kaolinite at 7Å (12.61°) and 3.5Å (25.21°), respectively, have disappeared after calcination at 55°C. However, it should be noted that certain types of iron chlorite can be affected by heat treatment (Thiry et al., 2013), which seems to be the case here. The ATC1 clay does, in fact, contain a significant concentration of Fe2O3 (≈6%) although distinct iron minerals were not detected. The probable mineral is Clinochlore-1MIIb, Fe2+ bearing, as shown in Figure 8.2.

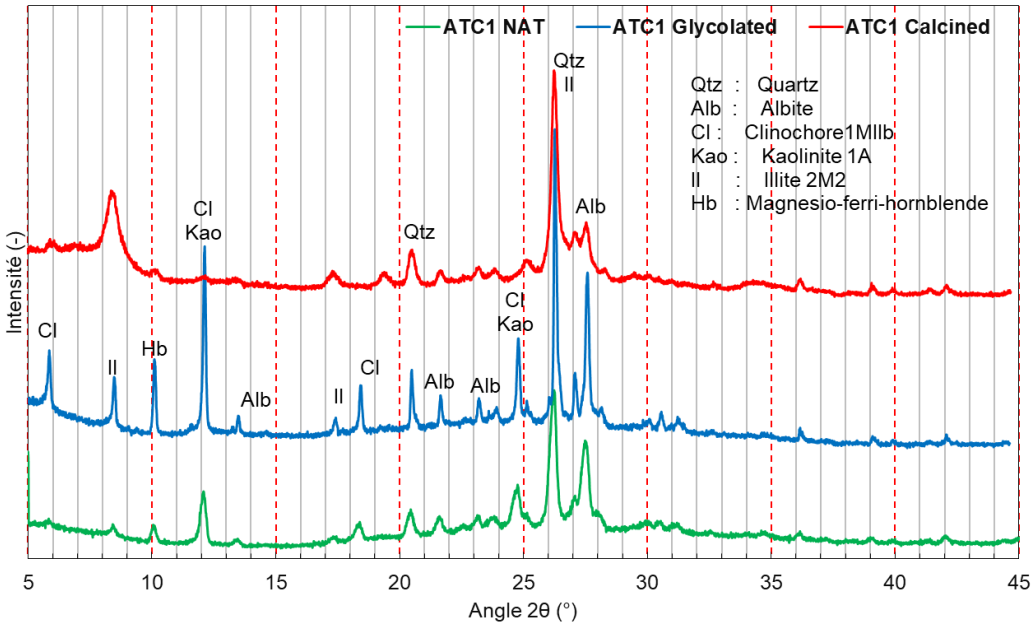


Figure 8.2 Diffractogram of natural ATC1 (NAT) and after treatment by calcination (C) and glycolates (G), the samples are oriented with glass slides.

The ATC1 calcination was carried out in a Nabertherm LT/9/13/P330 muffle furnace. Its impact was assessed on the unconfined compressive strengths of SCPB at 7 and 28 days. LC3-50 type cements based on calcined ATC1 under various conditions defined via a Taguchi array detailed in Table 8.2. Parameters explored encompass temperature (T in °C) ranging from 700°C to 850°C, temperature gradient (Gr) set at 5 and 10 °C/min, and calcination time (t in h) representing the duration at the specified temperature level, as depicted in Figure 8.3.

The calcination of ATC1 was carried out in a Nabertherm LT/9/13/P330 muffle furnace. The effect of this calcination was evaluated on the simple compressive strengths of the SCPB at 7 and 28 days. The cements used are LC3-50 type where calcined clay used are calcined ATC1 under various conditions. These conditions were defined using a Taguchi array presented in Table 8.2. The parameters studied include the temperature (T in °C) between 700°C and 850°C, the temperature gradient (Gr) of 5 and 10 °C/min, as well as the calcination time (t in h), corresponding to the duration of the level once the temperature is reached as shown in Figure 8.3.

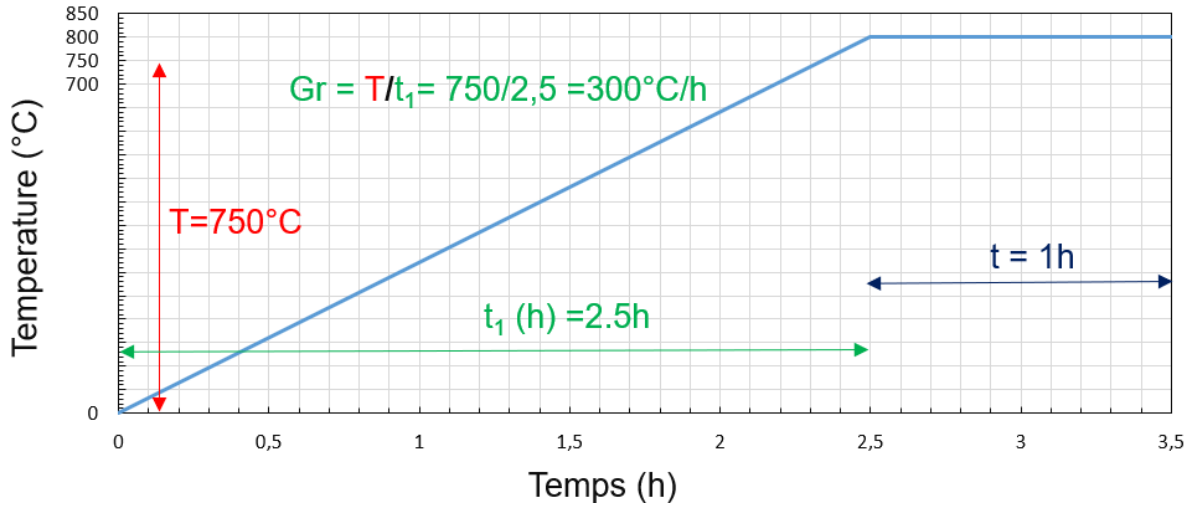


Figure 8.3 Schematic representation with example of the different calcination factors studied (T°, Gr and t)

Table 8.2 Design of experiment using Taguchi array L_{16} ($4^1 2^2$) for ATC1 calcination

N° Experiment	Factor				Calcined sample (from ATC1)
	T° (°C)	Gr (°C/h)	Gr (°C/min)	t (h)	
1	700	300	5	0.5	CATC1-1
2	700	300	5	1	CATC1-2
3	700	600	10	0.5	CATC1-3
4	700	600	10	1	CATC1-4
5	750	300	5	0.5	CATC1-5
6	750	300	5	1	CATC1-6
7	750	600	10	0.5	CATC1-7
8	750	600	10	1	CATC2-8
9	800	300	5	0.5	CATC1-9
10	800	300	5	1	CATC1-10
11	800	600	10	0.5	CATC1-11
12	800	600	10	1	CATC1-12
13	850	300	5	0.5	CATC1-13
14	850	300	5	1	CATC1-14
15	850	600	10	0.5	CATC1-15
16	850	600	10	1	CATC1-16

The selection of optimal calcination conditions was made according to the satisfaction index presented by Equation (8.1).

$$IS_{UCS} = \sqrt{\frac{UCS7}{UCS7_{REF}} \times \frac{UCS28}{UCS28_{REF}}} \tag{8.1}$$

UCS7 and UCS28 are respectively the 7-day and 28-day unconfined compressive strength of the SCPB specimens with LC3-50 binder based on calcined ATC1. $UCS7_{REF}$ and $UCS28_{REF}$ are respectively the UCS at 7-day and 28-day of the reference SCPB made with LC3-50 based on MK. Protocol of unconfined compressive strength test was previously described in Ouffa *et al*. (2023).

8.3 Results and discussions

Table 8.3 presents the results of the UCS tests carried out on the SCPBs using LC3-50 cements. The variation between these cements lies in the calcined ATC1, produced under various conditions. To evaluate the reactivity of these calcined clays (from ATC1), a blank sample, called M5SB, was

created. It has the same composition as the other specimens, except that an equivalent amount of fine sand Sil-Co-Sil106® was integrated to replace the corresponding amount of calcined clay.

From Table 8.3, the overall average UCS7 of SCPBs incorporating LC3-50 with calcined ATC1 across various conditions is $UCS7_{mean}$ = 507 kPa. The recorded standard deviations for UCS7 values range from 3 to 74 kPa, averaging at 35 kPa. Consequently, UCS7 does not exhibit significant variations; The maximum UCS7 value is 584 ± 29 (i.e., +77 kPa compared to $UCS7_{mean}$), while the minimum value is 422 ± 3 kPa (i.e., -85 kPa compared to $UCS7_{mean}$). Upon comparing the UCS7 values of SCPB specimens incorporating calcined ATC1 with that of the blank specimen, we observe minimal differences, ranging from -96 kPa to 66 kPa. The UCS7 values vary from 82% to 113% compared to the blank specimen. On the other hand, the reference specimen displays a $UCS7_{REF}$ = 792 ± 16 kPa. The UCS7 of SCPB specimens incorporating calcined ATC1 varies between 53% and 74% of $UCS7_{REF}$. The comparison of SCPB specimens containing calcined ATC1 with the blank and the reference specimens indicates low reactivity at 7 days under different calcination conditions.

Table 8.3 Results of UCS tests of SCPB according to the calcination conditions of ATC1

N° specimen	Calcined clay type	UCS7(kPa)		UCS28(kPa)		IS_{UCS}
		Mean	Standard deviation	Mean	Standard deviation	
REF	MK	792	16	1088	83	1.00
M5SB	Sil-Co-Sil	518	47	990	54	0.77
M5S1	CATC1-1	474	8	958	54	0.73
M5S2	CATC1-2	475	49	986	65	0.74
M5S3	CATC1-3	473	35	958	24	0.73
M5S4	CATC1-4	488	25	1028	42	0.76
M5S5	CATC1-5	422	3	1008	15	0.70
M5S6	CATC1-6	518	38	1040	70	0.79
M5S7	CATC1-7	484	29	1037	50	0.76
M5S8	CATC1-8	488	55	1083	8	0.78
M5S9	CATC1-9	528	27	1211	127	0.86
M5S10	**CATC1-10**	**584**	**58**	**1163**	**64**	**0.89**
M5S11	CATC1-11	440	25	1043	9	0.73
M5S12	CATC1-12	568	32	1156	46	0.87
M5S13	CATC1-13	526	62	1203	72	0.86
M5S14	CATC1-14	549	34	1152	55	0.86
M5S15	CATC1-15	542	74	1238	36	0.88
M5S16	CATC1-16	557	11	1207	20	0.88

By analyzing Table 8.3, we can also note that the UCS28 of the SCPBs produced with LC3-50 based on calcined ATC1 clays have a general average of $UCS28_{mean}$ = 1092 kPa, with a maximum value of 1238 kPa and a minimum value of 958 kPa. The extreme deviations (maximum and minimum) from the general average are +146 kPa and -134 kPa respectively. Considering the standard deviations recorded, which reach a maximum of 127 kPa, it can be concluded that the variations in UCS28 of SCPBs based on LC3-50 with calcined ATC1 clays are not significant. The different UCS28 values of SCPBs based on LC3-50 with calcined ATC1, in comparison with the blank specimen, reveal slight variations, ranging from 100% to 130% compared to the blank specimen. On the other hand, the reference specimen shows a $UCS28_{REF}$ = 1088 ± 83 kPa. The UCS28 of SCPBs based on LC3-50 with calcined ATC1 vary between 90% and 110% of $UCS28_{REF}$. Comparison with the blank and the reference specimens indicates a slight reactivity at 28 days of the calcined ATC1 under different calcination conditions. This reactivity is comparable to that of industrial metakaolin at 28 days in SCPB.

Given the significance of UCS28 within the mining context, attributable to the mining cycle enduring approximately one month, our analysis will focus on UCS28. Figure 8.4 illustrates the main effects plot for UCS28; the dotted line represents the average of the whole experiment (Table 8.3), i.e., $UCS28_{mean}$.

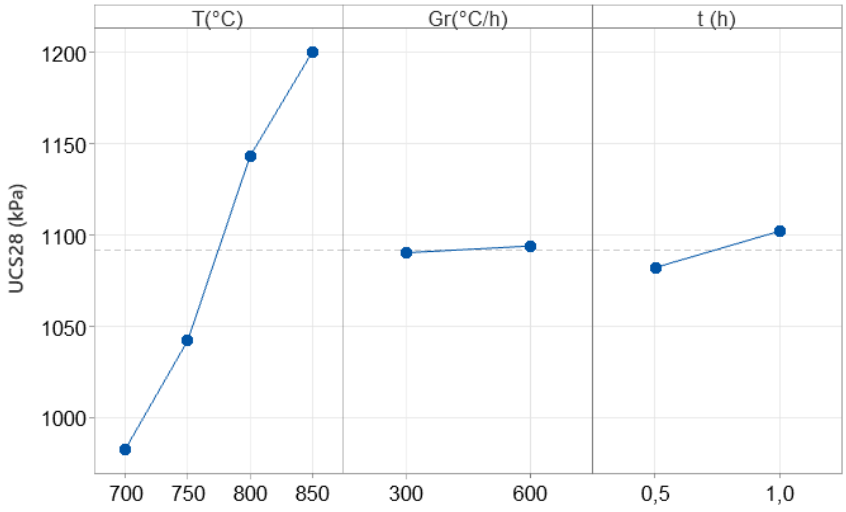


Figure 8.4 Diagram of the main effects on the UCS28 of SCPB based on LC3-50 with CATC1-x calcined clays (x = 1, …, 16)

It is observed that the temperature gradient (Gr) has almost no effect (a line identical to the dotted line), and the calcination time (t) has a weak effect (a slight inclination compared to the dotted line). Only temperature has a significant effect. On average, calcination tests at 850°C show high UCS28. Nevertheless, through the examination of potential interactions among distinct factors (T, Gr, and t) and guided by the satisfaction index formulated in equation (4.1), condition 10 emerged as the optimal calcination condition (T=800°C, Gr=5°/min, t=1h). Therefore, the selected sample is **CATC1-10**.

In conclusion, the results of UCS tests conducted (Table 8.3) in accordance with the adopted calcination experimental design reveal that the calcined ATC1 exhibit negligible reactivity with respect to UCS7. Indeed, the UCS7 values are comparable to those of the blank specimen (fine sand) and, notably, lower than those of the reference sample (MK). After 28 days, a slight increase in reactivity is observed as the corresponding UCS28 values slightly surpass those of the blank specimen and are comparable to those of the reference specimen (MK). It is important to highlight that the materials, excluding metakaolin (Clinker, limestone, gypsum), are ground using a laboratory grinder. Their physical properties, particularly specific surface area and particle size distribution, may differ from industrially ground materials. Consequently, the observed UCS may be lower than those anticipated. Furthermore, the study aims to conduct a comparative analysis between calcined ATC1 and industrial metakaolin, justifying the selection of LC3-50 with MK (LC3-50 (MK)) as the reference for this investigation.

To enhance the reactivity of the **CATC1-10**, two approaches were considered: the first consists of grinding CATC1-10 at variable durations, while the second involves the concentration of the ATC1 (uncalcined) before its calcination. For the first method, equivalent masses of calcined clay (100 grams) were pulverized for distinct durations (1 to 12 minutes).

The second method was applied by concentrating the clays using a 90 µm diameter mechanical sieve for half an hour prior to calcination. Due to the difficulty of concentrating these clays by sieving, the ratio between pass and reject was not evaluated. The sieving time was determined so as to obtain a sufficient quantity of material for the tests. It should be noted that in the industrial context, hydrocyclones are used, while sieving is carried out in the laboratory.

Figure 8.5 shows the UCS7 and UCS28 results of the SCPB specimens based on LC3-50 with the different ground CATC1-10. The specimens are denoted GCATC1-10-x (x is the grinding time).

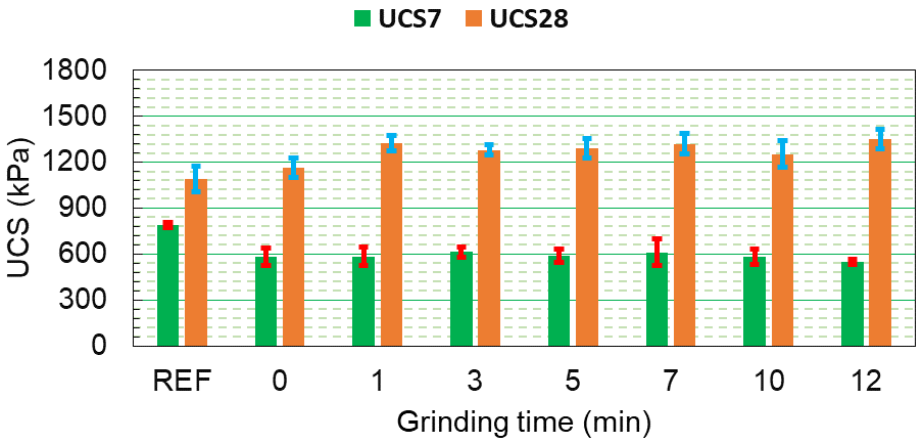


Figure 8.5 Effect of grinding time on the reactivity of calcined clay CATC1-10

At 7 days, the grinding process had little impact on the reactivity of CATC1-10 (GCATC1-10-0). Indeed, the UCS7 of SCPB based on LC3-50 incorporating the different ground calcined clays shows practically no change. At 28 days, slight increases are observable, varying from +8% to +16% in the UCS28 of the unground specimen (GCATC1-10-0). These increases do not follow any notable trend. It should be noted that grinding of clays, often referred to as "mechanochemical treatment" in the literature, is particularly effective in increasing the pozzolanic activity of 2:1 clay, such as muscovite, vermiculite, and montmorillonite, which are often difficult to activate effectively by calcination. Furthermore, this treatment leads to the amorphization of clay, the enrichment of the aluminum particle surface, and a decrease in the binding energy between Si and Al elements, thereby making a substantial contribution to enhancing pozzolanic reactivity (Baki et al., 2022; Balek et al., 2007). However, the result obtained here can be attributed to insufficient grinding time or to the specific types of clays present in the ATC1 sample, notably chlorites (clinochlore), which may exhibit different behavior due to the grinding process.

Figure 8.6 presents the results of the UCS7 and UCS28 of the SCPB based on LC3-50 produced with calcined concentrated ATC1 (CCATC1-10), in comparison with calcined clay without concentration (CATC1-10) and MK.

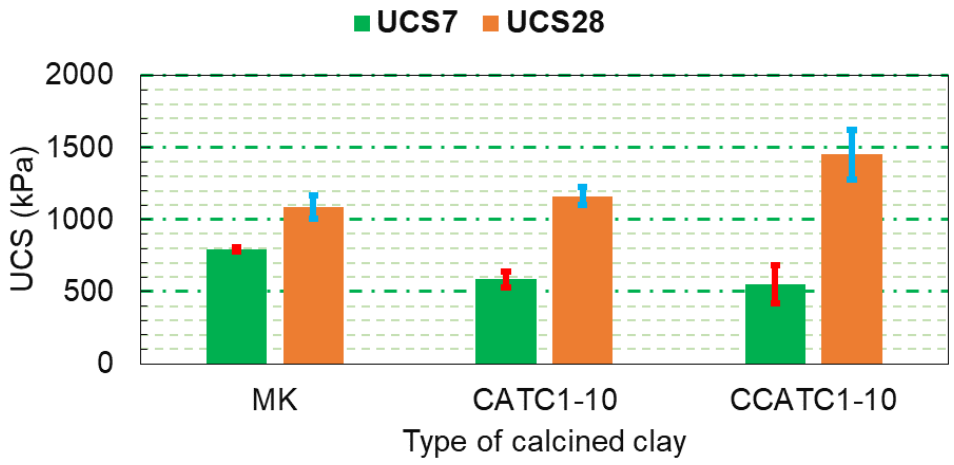


Figure 8.6 Effect of ATC1 concentration before calcination on its reactivity in SCPB based LC3-50 with CCATC1-10

Figure 8.6 shows that the concentration before calcination has no significant impact on the reactivity of the CATC1-10 at 7 days. Indeed, the UCS7 of the SCPB based on calcined concentrated ATC1 (CCAT1-10) is 584±58 kPa, while that of the SCPB based on calcined without prior concentration of ATC1 (CATC1-10) is 551±133 kPa. However, at 28 days, the UCS28 of the SCPB based on CCATC1-10 reached 1451±172 kPa, representing a 25% increase compared to the SCPB based on the calcined ATC1 (without concentration of ATC1), which had a UCS28 of 1163±64 kPa. This value also represents an increase of 33% compared to the reference (SCPB based on MK). Thus, the concentration demonstrates its effectiveness in improving the reactivity of the clay at 28 days. Furthermore, it should be noted that this technique is already used on an industrial scale for example by WhiteMud Ressources Inc, the supplier of metakaolin used in this study. It should be noted that the selection of the concentration diameter was exclusively intended to assess the impact of concentration. Other diameters have been tested previously but producing insufficient quantities for testing proved very difficult. On an industrial scale, more sophisticated equipment such as hydro cyclones can be used to carry out the concentration of fine fractions.

8.4 Concluding remarks

This study seeks to assess the applicability of MK and a calcined clay from Abitibi-Témiscamingue, collected in the city of Rouyn-Noranda, as a SCM in LC3-50 cements intended for cemented paste backfills. Specifically, the study aimed to conduct a preliminary characterization of this clay to determine its potential to contain clay minerals of interest, especially

kaolinitic minerals. Unconfined compressive tests were also performed on simulated paste backfill specimens based on LC3-50 cements containing this calcined clay under various conditions.

X-ray fluorescence (XRF) chemical analysis revealed that this clay is rich in silicon (SiO_2 , 60%) aluminum (Al_2O_3 , 15%), and iron (Fe_2O_3 , 6%). It also contains calcium oxide (CaO, 3.2%) and magnesium oxide (MgO, 3.2%). These five oxides constitute 88% of the chemical composition of this clay. Although iron minerals were not detected by X-ray diffraction (XRD), iron oxide represents 6%. It is believed that iron is concentrated in various clay minerals.

The results of mineralogical characterization, along with data available in the scientific literature, indicate that this clay is rich in chlorites and illite. It may contain kaolinite in minor concentration, which requires confirmation through specific treatments. In the non-clay fraction, this clay contains quartz, feldspars, carbonates (calcite, dolomite), and hornblende.

Unconfined compression tests on simulated backfill specimens showed that this calcined clay is minimally reactive, especially at 7 days. At 28 days, the unconfined compressive strengths under different calcination conditions are like those of MK. Concentration treatment before calcination or grinding after calcination of this clay does yield significant improvements.

The obtained results show promising UCS at 28 days. The effectiveness of these binders could bring significant economic and environmental benefits to the mining region of Abitibi.

However, additional samples are imperative to verify the quality of clays in the Abitibi region and their suitability for incorporation into LC3 cements for CPB. Studies are ongoing by the same authors to achieve these objectives. Additionally, this study paves the way for the exploration of the calcination of mine tailings, as they contain a significant clay fraction and are finely ground. Eventually, the clay fraction can be concentrated by centrifugation of tailings before deposition.

Acknowledgements

The authors would like to extend their gratitude to the Concrete Infrastructure Research Center (CIRC), Mitacs Accelerate (#IT17823), and the Engineering Research Council of Canada (NSERC) for their generous financial support. Appreciation is also conveyed to Professor Josée Duschenes from Laval University and Professor Arezki Tagnit-Hamou from Sherbrooke University for their invaluable assistance in securing financial support for the LC3 project at CIRC.

CHAPITRE 9 INVESTIGATION PRÉLIMINAIRE DES ARGILES DE L'ABITIBI TÉMISCAMINGUE POUR LEUR UTILISATION DANS DES LIANTS DESTINÉS AUX REMBLAIS MINIERS EN PÂTE CIMENTÉS

Le chapitre 2 (Revue de littérature) de ce mémoire a détaillé l'intérêt des ciments au calcaire et aux argiles calcinées (LC3). Il y est également mentionné que l'objectif initial de l'étude sur les argiles était de créer des cartes minéralogiques des concentrations des différents minéraux argileux en Abitibi-Témiscamingue, afin d'identifier les zones d'argiles adaptées aux ciments LC3. Cependant, en raison de ressources insuffisantes, ce projet n'a pas pu être mené à bien. En conséquence, cette étude préliminaire cherche à démontrer la nécessité d'une investigation plus poussée. À ce propos, le chapitre 09 a présenté une étude préliminaire sur l'utilisation d'une argile collectée à Rouyn-Noranda (ATC1) pour les ciments LC3.

Ce chapitre 9 se divise en deux parties : la première décrit l'échantillonnage et la caractérisation préliminaire de 33 échantillons provenant de l'Abitibi-Témiscamingue, dont l'échantillon ATC1. Parmi ces 33 échantillons, 9 ont été sélectionnés pour des analyses chimiques et minéralogiques plus approfondies. Dans la seconde partie, une argile spécifique (ATC2) parmi les 9 échantillons a été choisie pour les tests de calcination et d'utilisation dans les remblais simulés. La calcination en laboratoire de cette argile a permis la confection d'un liant LC3-50 destiné aux remblais miniers. La réactivité de cette argile locale a été examiné par le test R3 et a été comparée à celle d'un métakaolin commercial. De plus, deux méthodes ont été proposées pour améliorer la réactivité de l'argile ATC2 calcinée : soit par tamisage avant calcination (pour concentrer l'argile initiale), soit par broyage après calcination.

9.1 Échantillonnage et caractérisation prélminaires

9.1.1 Méthodologie d'échantillonnage

En se basant sur la classification des sols par le département américain de l'agriculture, USDA (Baillie, 1999), l'échantillonnage a été réalisé en Abitibi-Témiscamingue sur deux zones colorées en vert sur la carte de la Figure 9.1. Ces deux zones sont caractérisées par les sols de type *Alfisols.* Parmi les minéraux couramment présents dans ce type de sols, on trouve la kaolinite, l'illite, les smectites, la calcite et la dolomite (Lal, 2006).

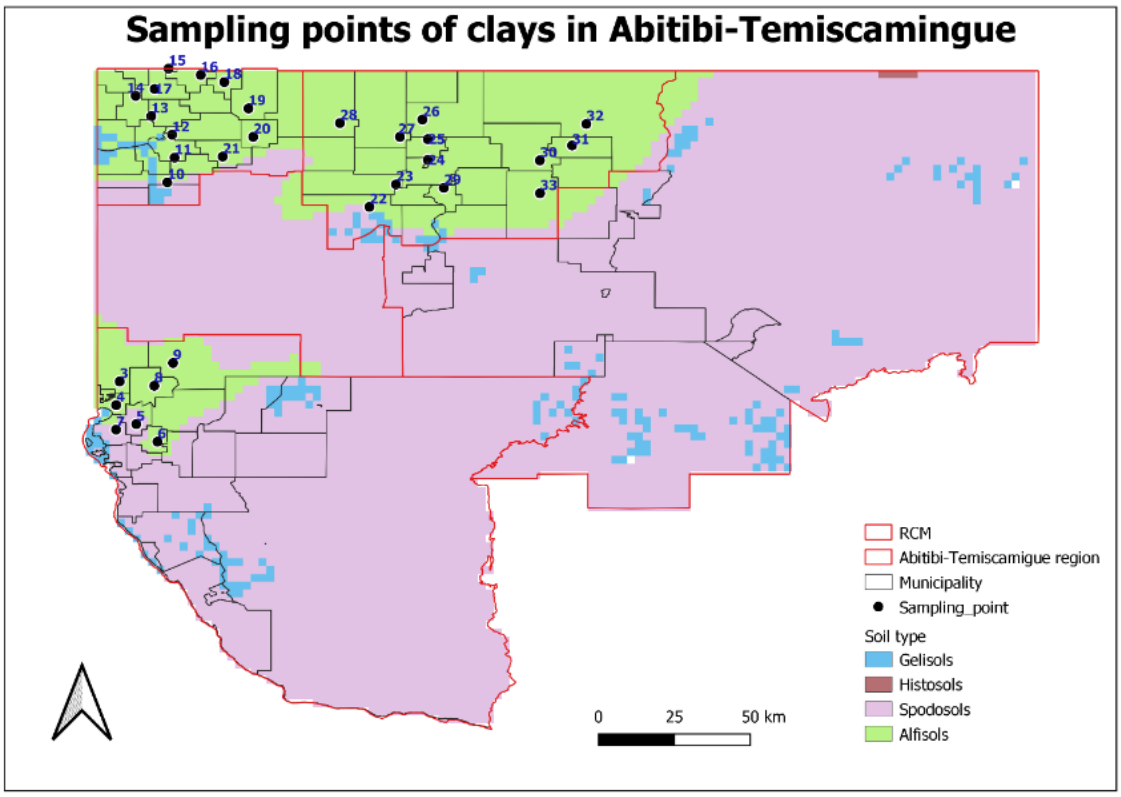


Figure 9.1 Points (bleus) d'échantillonnage des argiles en Abitibi-Témiscamingue

Au total, 33 échantillons de 0,5 à 1kg ont été prélevés à l'aide d'une tarière manuelle. Un GPS Garmin a été utilisé pour renseigner les coordonnées des points d'échantillonnage (Figure 9.2). Le tableau A-1 (ANNEXE A) présente les coordonnées des échantillons prélevés qui sont répartis comme suit :

Témiscamingue (Témis) : **7** échantillons

Abitibi-Ouest (AbO) : **13** échantillons

Abitibi : (Ab) : **12** échantillons dont un échantillon a été prélevé à Rouyn-Noranda (RN)



Figure 9.2 Photographies de l'opération d'échantillonnage (A) et des outils utilisés : tarière manuelle (B), GPS Garmin (C).

Selon Baillie et al., (1999) : « Les sols se terminent à leur frontière inférieure par une roche dure ou des matériaux terreux presque dépourvus d'animaux, de racines ou d'autres signes d'activité biologique. Toutefois, la profondeur exacte de l'activité biologique est difficile à déterminer et

souvent progressive. Pour les besoins de la classification (de l'USDA), la limite inférieure du sol est arbitrairement fixée à 200 cm. »

La profondeur de l'échantillonnage réalisé dans le cadre de cette thèse est d'environ 1,5 mètre. Cependant, à cette profondeur, il est difficile de garantir que l'échantillonnage est représentatif, car l'épaisseur de la couche argileuse en Abitibi-Témiscamingue peut atteindre environ 66 mètres par endroits (Cloutier *et al.*, 2015). Le choix de 1,5 mètre est dicté par les moyens disponibles et par le caractère « préliminaire » de la présente étude.

Une autre question légitime concerne la représentativité horizontale de l'échantillonnage, en raison de la quantité limitée d'argile collectée, oscillant entre 0,5 et 1 kg. Cette situation est attribuée à la nécessité d'accéder à des terrains privés pour prélever des échantillons plus importants, ce qui requiert des autorisations et implique des délais considérables. Afin de contourner cette contrainte, des autorisations ont été sollicitées auprès des différentes municipalités de l'Abitibi-Témiscamingue ainsi que du ministère des Transports du Québec pour échantillonner dans des terrains publics naturels (non remaniés) situés en bordure des routes. En conséquence, la collecte de petits échantillons a été la seule option autorisée dans ces zones.

Les échantillons collectés ont été séchés dans une étuve à 60°C (Figure 9.3, A et B), puis désagrégés et homogénéisés selon la méthode des quatre coins (Figure 9.3, C). Des sous-échantillons ont été prélevés (Figure 9.3, D) et broyés à l'aide d'une pulvérisette planétaire (Figure 9.3, E et F). Ces sous-échantillons ont ensuite été analysés à l'aide de diverses techniques décrites dans les sections suivantes. À titre de comparaison, une argile kaolinique (kaolinite) provenant du sud de Saskatchewan (Canada) a été fournie par WhiteMud Ressources Inc., le seul fournisseur de métakaolin au Canada.



Figure 9.3 Différentes étapes du traitement et de préparation des échantillons

9.1.2 Caractérisations préliminaires des 33 prélèvements

9.1.2.1 Analyse de la composition chimique

Pour les 33 échantillons argileux ainsi que la kaolinite de référence, la teneur en eau a été mesurée à 105°C, et la perte au feu a été déterminée à 550°C et à 1 000°C à l'aide d'un four de calcination CWF 11/13 équipé d'un programmateur de température CC-T1 CARBOLITE GERO 30-3000°C (Figure 9.4, B). Un dessiccateur (Figure 9.4, D) et une balance SI-234 Denver Instrument (Figure 9.4, E) ont également été utilisés. Les Figure 9.4, A et C illustrent respectivement les échantillons argileux avant et après calcination. On peut observer le changement de couleur en ocre, signe de l'oxydation du fer après la calcination.

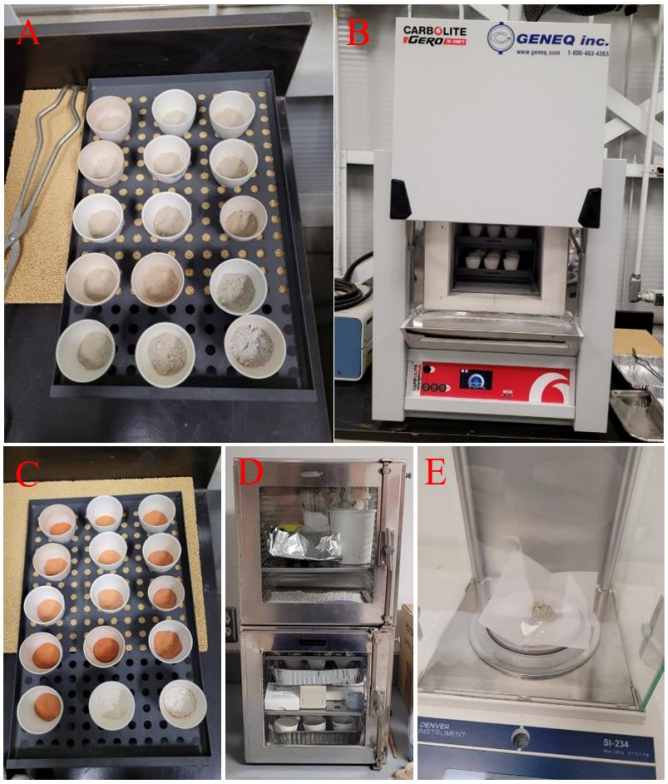


Figure 9.4 Différents matériels utilisés pour la mesure de perte au feu

La mesure de la teneur en soufre et carbone (S/C) a été réalisé en utilisant un déterminateur/analyseur Eltra CS 2000 contrôlé par ordinateur (Figure 9.5). Des creusets en céramique et des standards de calibration AR 4007 (%C=7,62; %S=3,25) et AR 878 (%C=0,25-0,35; %S=0,015-0,025) ont été également utilisés.



Figure 9.5 Analyseur Eltra CS 2000 contrôlé par ordinateur

Les tableaux A 2 et A 3 (ANNEXE A) présentent les résultats des pertes au feu et du soufre carbone (S/C) pour les 33 échantillons d'argile ainsi que pour la kaolinite (Kao) utilisée comme référence. Ces résultats sont résumés dans la Figure 9.6. La perte au feu à 550°C varie de 1,3 % (ATC8) à 5,3 % (ATC2), tandis qu'à 1 000°C, elle oscille entre 2,2 % (ATC8) et 14,4 % (ATC11).

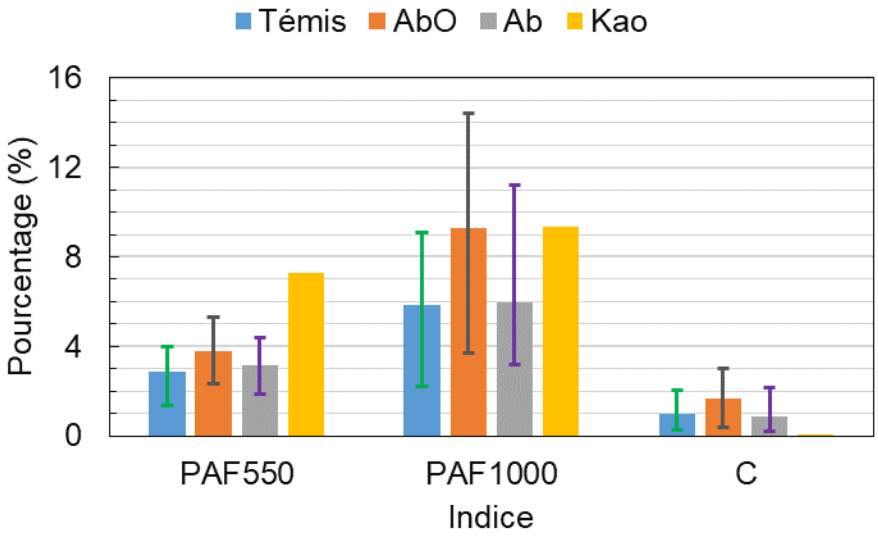


Figure 9.6 Statistiques sur les pertes au feu et la teneur en carbone des argiles témiscabitibiennes selon la sous-région

La teneur en soufre est très faible (<0,04 %), tandis que la teneur en carbone varie de 0,19 % (ATC22) à 3 % (ATC11). En moyenne, les pertes au feu et la teneur en carbone sont similaires par région, avec des plages de variations comparables pour le Témiscamingue et l'Abitibi. Cependant, les pertes au feu et les teneurs en carbone pour la région d'Abitibi-Ouest présentent des valeurs plus élevées et des variations plus marquées (Figure 9.6).

L'analyse par fluorescence des rayons X (FRX) des 33 échantillons d'argiles naturelles (non calcinées) et de la kaolinite a été effectuée à l'aide d'un spectromètre Bruker S2 Ranger. Les pastilles, préparées avec environ 50 ml d'argile, ont été formées à l'aide d'une presse automatique SpectroPress® (force de 30 tonnes) de Cheplex® Industries Inc. Le processus d'analyse se déroule en trois étapes, illustrées de gauche à droite sur la Figure 9.7. Ces étapes sont :

- Préparation des pastilles et pesée (mesure des masses) (Figure 9.7, A)
- Introduction des pastilles dans le spectromètre avec identification (Figure 9.7, B)
- Collecte des concentrations des éléments chimiques (Figure 9.7, C)

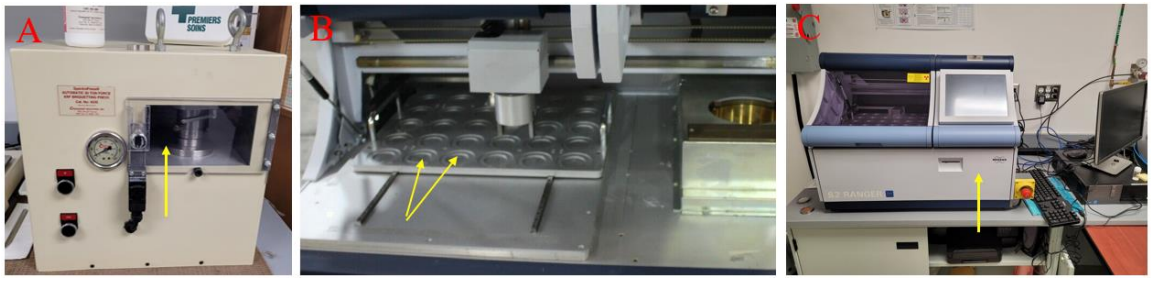


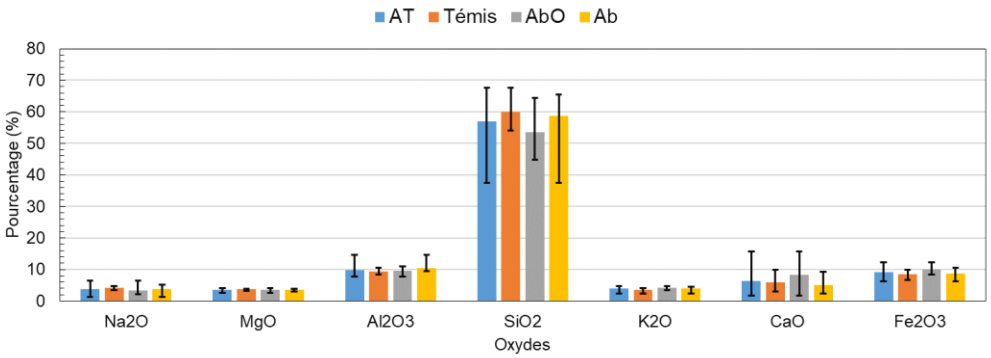
Figure 9.7 Étapes de l'analyse XRF des échantillons d'argiles

Les résultats de cette analyse « semi-quantitative » sont détaillée dans le Tableau 9.1 et résumés dans la Figure 9.8. Cette analyse (FRX) révèle que les échantillons sont très riches en silicium, tout en contenant également de l'aluminium, du calcium et du fer. Les pourcentages de SiO_2 varient de 45 % à 68 %, ceux d'Al_2O_3 de 8 % à 15 %, de CaO de 2 % à 16 %, et de Fe_2O_3 de 6 % à 12 %.

Les échantillons renferment aussi du MgO, avec des pourcentages variants entre 3 % et 4 %, ainsi que les éléments alcalins Na_2O et K_2O, avec des pourcentages respectifs allant de 1 % à 7 % et de 2 % à 5 %.

D'autres oxydes en quantités moins significatives sont également présents, tels que TiO_2, MnO, P_2O_5, SO_3, et d'autres. En moyenne, des différences importantes sont observées entre les sous-

régions (Témiscamingue, Abitibi, Abitibi-Ouest) pour le SiO_2, le CaO et l'Al_2O_3. En revanche, les variations pour les autres éléments ne sont pas très marquées (Figure 9.8).



AT : Abitibi-Témiscamingue; Témis : Témiscamingue; AbO : Abitibi Ouest; Ab : Abitibi

Figure 9.8 Variations du poids des oxydes majeurs des échantillons d'argiles selon la sous-région

Tableau 9.1 Caractérisation chimique semi-quantitative par XRF

Secteur	Échantillon	CO_2	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl	K_2O	CaO	TiO_2	V	Cr	MnO	Fe_2O_3	Ni	Cu	ZnO	Rb	SrO	ZrO_2	BaO	PbO
Rouyn-Noranda	ATC1	1,74	4,63	3,53	9,49	63,61	0,1	0,2	0,1	3,49	3,84	0,78	0,01	0,02	0,13	8,1	0,01		0,02	0,02	0,05	0,02	0,1	0,01
Témiscamingue	ATC3	4,7	3,93	3,75	9,19	57,79	0,09	0,05	0,13	3,72	6,7	0,8	0,01	0,03	0,15	8,79	0,01		0,02	0,03	0,04	0,02	0,05	0,01
	ATC4	3,03	4,29	3,96	10	58,24	0,07		0,23	4,16	4,77	0,87	0,01	0,02	0,15	9,97	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,02	0,09	0,01
	ATC5	7,4	3,54	3,84	8,43	54,05	0,06		0,11	3,52	9,82	0,77		0,02	0,14	8,2	0		0,01	0,02	0,04	0,02		
	ATC6	1,2	4,33	3,51	9,89	62,83	0,12		0,03	3,82	3,33	0,85	0,01	0,03	0,16	9,67	0,01	0,01	0,02	0,03	0,05	0,02	0,08	0,01
	ATC7	6,41	3,92	3,67	8,4	56,72	0,11	0,04	0,08	3,16	9,28	0,76	0,01	0,02	0,12	7,2	0	0,01	0,01	0,02	0,04	0,02		0,01
	ATC8	1,12	4,78	3,22	8,87	67,58	0,09		0,12	2,41	4,02	0,79		0,03	0,12	6,73	0,01	0,01	0,01	0,01	0,05	0,02		
	ATC9	0,88	4,54	3,9	10,6	62,48	0,05		0,02	3,85	2,99	0,84	0,01	0,02	0,15	9,49	0	0,01	0,02	0,03	0,05	0,02	0,04	0,01
Abitibi Ouest	ATC2	4,46	2,89	3,38	10,5	59,5	0,07		0,04	4,77	1,67	1,04		0,04	0,17	11,23	0,01	0,01	0,03	0,04	0,03	0,02	0,1	0,01
	ATC10	10,69	2,85	3,89	8,37	47,33	0,08	0,08	0,09	3,81	13,15	0,76	0,01	0,02	0,12	8,46	0	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01
	ATC11	11,01	3,57	3,73	7,82	44,9	0,09	0,04	0,1	3,54	15,81	0,74		0,02	0,12	8,41	0	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02		0,01
	ATC12	2,37	2,25	3,66	11,06	58,61	0,1		0,12	4,72	3,49	0,96	0,02	0,03	0,15	12,22	0,01	0,01	0,02	0,04	0,03	0,03	0,09	0,01
	ATC13	4,26	2,27	2,58	10,75	56,14	0,09		0,1	4,61	5,78	0,93	0,02	0,02	0,07	11,84	0,01	0,01	0,02	0,04	0,04	0,02	0,12	0,01
	ATC14	4,64	3,93	3,72	9,99	55,42	0,09		0,23	4,36	5,74	0,89	0,01	0,02	0,16	10,6	0,01	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02	0,05	0,01
	ATC15	5,02	3,8	3,93	9,73	54,22	0,1		0,11	4,24	7,98	0,84	0,01	0,02	0,13	9,7	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,02	0,03	0,01
	ATC16	6,26	3,29	3,9	9,31	51,3	0,11		0,03	4,26	9,99	0,84	0,01	0,02	0,15	10,28	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,02	0,1	0,01
	ATC17	9,1	3,02	3,92	8,5	48,07	0,07	0,02	0,02	3,89	13,23	0,78	0,01	0,02	0,13	9,11	0	0,01	0,01	0,03	0,03	0,02		0,01
	ATC18	1,3	4,35	3,16	9,93	64,46	0,09		0,1	3,89	3,16	0,78	0,01	0,03	0,14	8,33	0,01	0,01	0,02	0,03	0,05	0,02	0,13	0,01
	ATC19	8,77	2,68	3,85	8,81	48,64	0,08	0,02	0,02	4,25	11,49	0,82	0,02	0,03	0,14	10,1	0,01	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02	0,13	0,01
	ATC20	9,73	2,6	3,7	8,47	47,58	0,07	0,01	0,06	3,96	13,01	0,82	0,01	0,02	0,14	9,69	0	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02		0,01
	ATC21	1,29	6,55	4,04	10,36	59,12	0,12		0,04	4,38	2,79	0,81		0,03	0,15	10,06	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,02	0,12	0,01
Abitibi	ATC22	0,71	4,54	3,28	10,3	63,59	0,06		0,07	4,01	3,25	0,82	0,01	0,03	0,17	8,89	0,01	0,02	0,02	0,03	0,05	0,02	0,13	0,01
	ATC23	1,61	4,59	3,3	9,85	64,47	0,06		0,06	3,66	3,26	0,79	0,01	0,03	0,14	7,96	0,01	0,01	0,02	0,03	0,05	0,02	0,08	0,01
	ATC24	0,99	5,09	3,19	9,69	65,39	0,04		0,1	3,49	3,08	0,76	0,02	0,03	0,13	7,77	0,01	0,01	0,02	0,02	0,05	0,02	0,09	0,01
	ATC25	5,05	3,71	3,86	9,69	54,79	0,09		0,05	4,31	7,57	0,84	0,01	0,03	0,14	9,67	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,02	0,06	0,01
	ATC26	3,33	4,25	3,87	9,97	57,54	0,1		0,09	4,44	5,64	0,82	0,02	0,03	0,15	9,46	0,01	0,01	0,02	0,03	0,05	0,02	0,14	0,01
	ATC27	5,62	3,42	3,96	9,59	54,18	0,09		0,1	4,3	8,25	0,76	0,01	0,02	0,13	9,37		0,01	0,02	0,03	0,04	0,02	0,06	0,01
	ATC28	7,97	1,36	3,42	14,72	37,5	0,05			2,47	6,84	0,25		0,01	0,09	6,32					0,02		0,07	
	ATC29	6,79	3,01	3,79	9,48	51,89	0,08		0,05	4,34	9,25	0,8		0,03	0,14	10,22		0,01	0,02	0,03	0,04	0,02		0,01
	ATC30	1,87	3,5	3,1	10,43	63,54	0,05	0,02	0,03	4,06	3,07	0,89		0,03	0,14	9,12	0,01	0,01	0,02	0,03	0,05	0,02		0,01
	ATC31	1,94	4,11	3,52	10,48	61,4	0,04		0,02	4,42	2,26	0,9	0,01	0,03	0,15	10,48	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,02	0,08	0,01
	ATC32	1,36	4,19	3,27	9,66	65,16	0,11		0,04	3,82	4,02	0,74	0,01	0,02	0,11	7,28	0	0,01	0,01	0,02	0,05	0,02	0,09	0,01
	ATC33	1,13	4,31	3,21	10,25	63,56			0,12	3,87	3,44	0,81	0,01	0,01	0,12	9	0	0,01	0,02	0,03	0,05	0,02	0,03	0,01
Saskatchewan	Kao	1,45	2,01	1,72	**19,7**	**68,85**		0,46	0,04	2,54	0,36	1,02	0,01	0,02	0,02	1,71	0	0,01	0,02	0,02	0,01	0,03		0,01

9.1.2.2 Analyse de la composition minéralogique

L'analyse minéralogique préliminaire et semi-quantitative des 33 échantillons d'argile et de la kaolinite de référence a été réalisée sur poudre à l'aide d'un diffractomètre PaNalystical X'Pert3 Powder, utilisant un rayonnement CuKα1 (λ = 1,5405 Å), fonctionnant à 30 kV et 10 mA. La plage de diffraction couvrait de 2° à 70° (2θ) avec un pas de 0,01°/s, pour un total d'environ 2 heures par échantillon. L'acquisition des diffractogrammes et leur analyse semi-quantitative (pour les minéraux majeurs) ont été effectuées à l'aide du logiciel HighScore Plus.

- L'analyse minéralogique s'est déroulée en trois étapes :
- Préparation des pastilles à partir des échantillons pulvérisés (Figure 9.9, A)
- Analyse des échantillons avec le PaNalystical X'Pert3 Powder (Figure 9.9, B)
- Acquisition des diffractogrammes et leur analyse à l'aide de HighScore Plus (Figure 9.9, C):

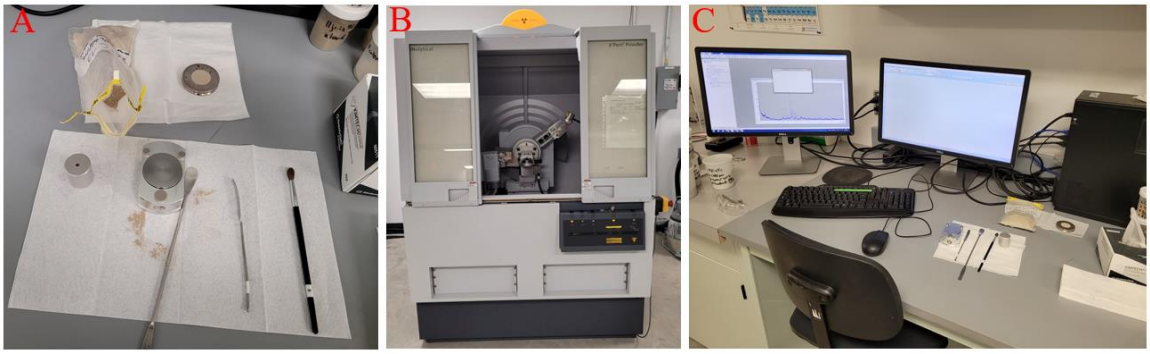


Figure 9.9 Préparation et analyse des échantillons par DRX

Les diffractogrammes interprétés sont présentés dans l'ANNEXE B, et les résultats sont résumés dans le Tableau 9.2 Ces résultats révèlent que les échantillons contiennent principalement des minéraux argileux, notamment l'illite, la kaolinite et la vermiculite, ainsi que des minéraux non argileux tels que le quartz, les feldspaths, la muscovite, des carbonates (calcite et dolomite) et le magnésio-hornblende.

La proportion de la fraction argileuse (somme des minéraux argileux) varie de 7 % (ATC8 : Témis) à 68 % (ATC12 : AbO). En raison des difficultés liées à l'identification et à la quantification des minéraux argileux, ces pourcentages peuvent ne pas refléter exactement

la réalité et doivent être interprétés avec prudence. Néanmoins, les minéraux détectés correspondent aux observations de la littérature et aux hypothèses de cette étude. En effet, le contexte géologique de la région témiscabitibienne, influencé par la période glaciaire, suggère que l'illite est un minéral argileux majeur pour cette région (Al Ani et Sarapää, 2008; Carroll, 1970). De plus, les sols de type Alfisols, échantillonnés dans cette étude, sont connus pour contenir des minéraux tels que la kaolinite, l'illite, les smectites, la calcite et la dolomite (Lal, 2006).

En ce qui concerne la répartition des minéraux dans les sous-régions de l'Abitibi-Témiscamingue, une distribution généralement équivalente est observée, à l'exception des minéraux argileux et des carbonates. Les minéraux argileux sont particulièrement concentrés dans les sous-régions d'Abitibi Ouest et d'Abitibi, tandis que les carbonates montrent une concentration plus élevée dans la sous-région d'Abitibi Ouest (Figure 9.10).

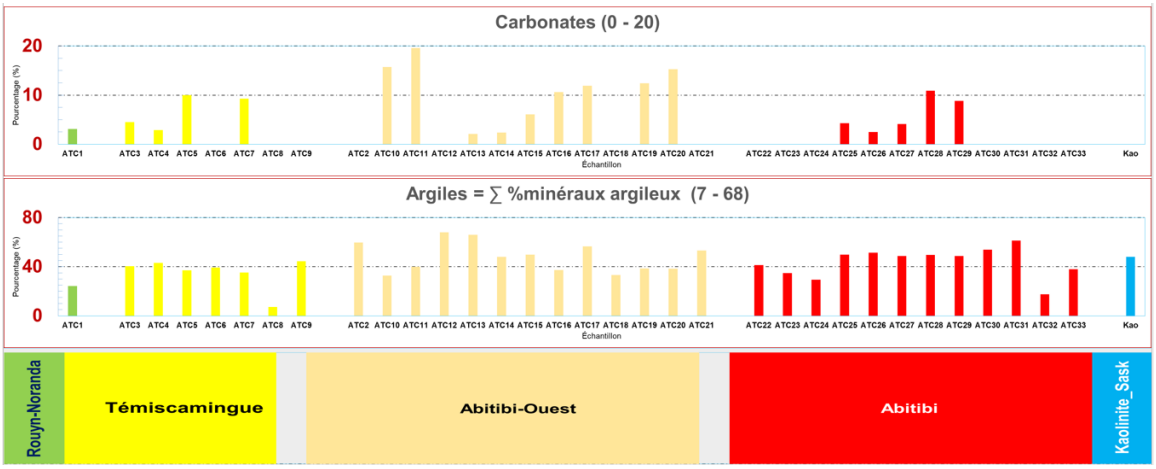


Figure 9.10 Concentrations des minéraux argileux et des carbonates en Abitibi-Témiscamingue

Tableau 9.2 Caractérisation minéralogique semi-quantitative par DRX

Secteur	Échantillon	Kaolinite (K)	Vermiculite (V)	Illite (I)	Argiles (K+V+I)	Muscovite	Feldspaths	Quartz	Calcite (C)	Dolomie (D)	Carbonates (D+C)	Mg-horneblende
Rouyn-Noranda	ATC1	+	+	++	+++	+	+++++	++		+	+	+
Témiscamingue	ATC3	++	+	++	+++++	+	++++	++	+	+	+	+
	ATC4	++	+	++	+++++	+	++++	++		+	+	+
	ATC5	++	+	++	++++	+	++++	++	+	+	+	+
	ATC6	+	+	++	++++	+	++++	++				+
	ATC7	++	+	++	++++	+	++++	++	+	+	+	+
	ATC8	+	+		+	+	+++++	+++				+
	ATC9	++	+	++	+++++	+	++++	++				+
Abitibi Ouest	ATC2	++	+	++++	+++++	+	++	++				+
	ATC10	+	+	++	++++	++	+++	++	++	+	++	+
	ATC11	+	+	+++	+++++		+++	++	++	+	++	+
	ATC12	++	++	+++++	+++++		+++	++				+
	ATC13	++	++	+++++	+++++		+++	++	+		+	+
	ATC14	++	++	+++	+++++	+	+++	++	+		+	+
	ATC15	++	+	++++	+++++	+	+++	++	+	+	+	+
	ATC16	++	++	++	++++	+	+++	+	+	+	++	+
	ATC17	+++	++	++	+++++		+++	+	+	+	++	+
	ATC18	+	+	++	++++	+	++++	++				+
	ATC19	++	+	++	++++	+	+++	+	+	+	++	+
	ATC20	+	+	+++	++++	+	+++	+	++	+	++	+
	ATC21	++	++	++++	+++++	+	+++	++				+
Abitibi	ATC22	++	+	++	+++++	+	++++	++				+
	ATC23	++	+	++	++++	2	++++	++				+
	ATC24	+	+	++	+++	+	+++++	++				+
	ATC25	++	+	+++	+++++	+	+++	++	+	+	+	+
	ATC26	+++	+	+++	+++++	+	++++	+	+	+	+	+
	ATC27	++	+	+++	+++++	+	++++	++	+	+	+	+
	ATC28	+++	++	++	+++++	+	+++	+	+	+	++	+
	ATC29	++	+	+++	+++++	+	+++	+	+	+	+	+
	ATC30	++	+	++++	+++++	+	+++	++				+
	ATC31	+++	+	+++	+++++	+	+++	++				+
	ATC32	+	+	++	++	+	+++++	+++				+
	ATC33	++	+	++	++++	+	++++	++				+
Saskatchewan	Kao	+++++			+++++	+++		+++				

+ : 0%≤P<10%; ++ : 10%≤P<20%; +++ : 20%≤P<30%; ++++ : 30%≤P<40%; +++++ : 40%≤P

9.1.3 Sélection des échantillons pour d'autres analyses

Sur la base des résultats de perte au feu à 500°C et à 1000°C, ainsi que de la teneur en carbone, certains échantillons parmi les 33 collectés ont été sélectionnés pour une étude plus approfondie. La kaolinite a été utilisée comme référence pour le calcul du critère de sélection (CS), défini par l'équation (9.1) et représente par la Figure 9.11. L'objectif est de privilégier les échantillons présentant une teneur plus élevée en eau de constitution et une moindre présence de carbonates, afin de minimiser le risque de formation de chaux libre. Cette formation se produit lors de la calcination à environ 900°C (Kumar *et al.*, 2007).

$$CS = \left(\frac{\%PAF_{500°C}}{\%PAF_{500°C,kao}}\right) \times \left(\frac{\%PAF_{1000°C}}{\%PAF_{1000°C,kao}}\right) \times \left(\frac{\%C_{Kao}}{\%C}\right) \quad (9.1)$$

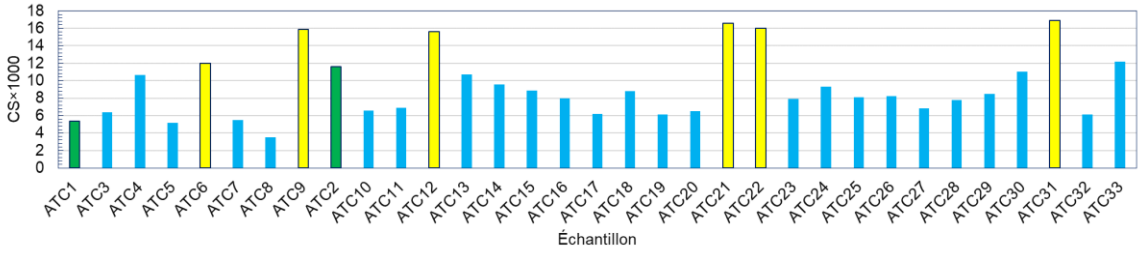


Figure 9.11 Critère de sélection des argiles pour l'étude complémentaire

Dans chaque sous-région de la région témiscabitibienne, deux échantillons ayant des critères de sélection (CS) plus élevés ont été choisis. De plus, l'échantillon ATC1 a été sélectionné car il est le seul échantillon collecté à Rouyn-Noranda et a déjà été étudié au chapitre 09. L'échantillon ATC2 a également été retenu en raison de ses caractéristiques chimiques et minéralogiques intéressantes et représentatives des prélèvements en termes de CS (environ la moyenne). Pour tous les échantillons sélectionnés, les carbonates (calcite et dolomite) n'ont pas été détectés par DRX ou sont présents en quantités très faibles (Tableau 9.2).

9.1.4 Caractérisation des 9 échantillons sélectionnés

9.1.4.1 Caractérisation par FRX

Afin de mieux quantifier les oxydes présents dans les argiles, l'analyse par FRX sur perles fondues a été réalisée sur les échantillons sélectionnés en utilisant un spectromètre S8 TIGER de Bruker. La préparation des perles est réalisée à l'aide d'un appareil autofluxer®.

Le Tableau 9.3 présente le résultat des analyses FRX des échantillons d'argiles sélectionnés. Comme on peut le constater, les oxydes les plus importants (90% en masse) sont ceux du silicium (54-60%, SiO_2), de l'aluminium (15-18%, Al_2O_3) du fer (6-8%, Fe_2O_3) du calcium et du magnésium (2-3%, CaO et MgO). Ces valeurs des oxydes sont en accord avec les valeurs rapportées par Laverdière et De Kimpe (1984) pour des échantillons de sols en Abitibi-Témiscamingue.

Tableau 9.3 Analyse XRF des échantillons d'argiles sélectionnées

Échantillon	ATC1	ATC2	ATC6	ATC9	ATC12	ATC21	ATC22	ATC31	KaO
SiO_2(%)	60,1	58,07	59,42	59,44	54,35	58,78	59,93	57,71	60,86
Al_2O_3 (%)	15,43	17,14	16,46	17,46	17,95	17,59	16,67	17,28	27,15
Fe_2O_3	5,98	7,93	6,9	7,58	8,21	7,52	6,42	7,3	1,21
CaO (%)	3,24	1,46	2,75	2,67	2,64	2,38	2,62	1,89	0,36
MgO (%)	3,18	3,09	3,36	3,48	3,39	3,42	2,96	3,01	0,19
SO_3(%)	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Na_2O (%)	3,36	1,38	2,91	2,52	1,99	2,61	3,29	2,28	0,22
K_2O (%)	2,76	3,68	3,04	2,82	3,56	3,53	3,11	3,39	1,74
TiO_2 (%)	0,61	0,79	0,67	0,61	0,71	0,7	0,62	0,69	0,65
P_2O_5 (%)	0,14	0,15	0,12	0,1	0,15	0,13	0,13	0,11	0,02
MnO (%)	0,09	0,12	0,13	0,1	0,1	0,11	0,11	0,09	0,01
SrO (%)	0,04	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,04	0,03	0,01
PAF (1000°C)	3,38	5,88	3,56	4,78	6,59	4,03	4,06	7,25	9,33
Somme (%)	98	100	99	102	100	101	100	101	102

Comme indiqué dans le Tableau 1 pour les 33 échantillons d'argile, les résultats du Tableau 3 confirment l'ordre d'importance des oxydes majeurs et leur présence dans les argiles. Cependant, des écarts entre les analyses effectuées sur perles fondues et celles réalisées sur pastilles ont été calculés et sont détaillés dans l'ANNEXE A. En général, la méthode utilisant des pastilles (S2 RANGER) tend à surestimer la teneur en SiO_2, avec un écart moyen de 3,5 %, pouvant atteindre jusqu'à 7 %. Elle sous-estime également la teneur en Al_2O_3, avec un écart moyen de -7 %, pouvant aller jusqu'à 9 %. Les écarts sont également significatifs pour Fe_2O_3 et K_2O, qui sont surestimés par la méthode des pastilles, tandis que les écarts pour les autres oxydes sont faibles en raison de leurs faibles concentrations. Néanmoins, les écarts relatifs restent notables. Il convient de noter que les pastilles permettent une meilleure détection des éléments mineurs (Pb, Cu, Ni). De plus, les échantillons analysés sur perles ont été calcinés, contrairement aux échantillons analysés sur pastilles, qui sont naturels. Cette différence peut introduire une imprécision en raison de la présence de molécules d'eau dans les argiles naturelles (OH). En effet, l'eau, ayant une faible densité atomique, peut absorber les rayons X, ce qui réduit la précision de l'analyse et génère des pics de fond dans le spectre XRF, compliquant ainsi l'interprétation des éléments. Malgré ces limitations, la méthode des pastilles présente l'avantage d'être rapide et fournit des ordres de grandeur relativement proches de la réalité.

9.1.4.2 Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée à l'aide d'un appareil STA 449 F5 Jupiter® de NETZSCH. Les échantillons ont été chauffés à un taux de 10°C/min, de 25°C à 1000°C, dans une atmosphère d'azote inerte.

La Figure 9.12 illustre les thermogrammes (courbes de perte de masse) des différentes argiles sélectionnées. La perte totale de masse est observée autour de 850°C pour toutes les argiles. Il est noté qu'à l'exception de la kaolinite, qui présente une perte de masse notable entre 400°C et 650°C, toutes les courbes suivent un schéma similaire, avec des différences uniquement dans le pourcentage de masse perdue à différentes plages de température. Ces observations suggèrent que les échantillons contiennent divers et mêmes minéraux (tels que kaolinite, illites, chlorite, etc.) en quantités variables, comme le confirment les résultats de l'analyse DRX (Tableau 9.2).

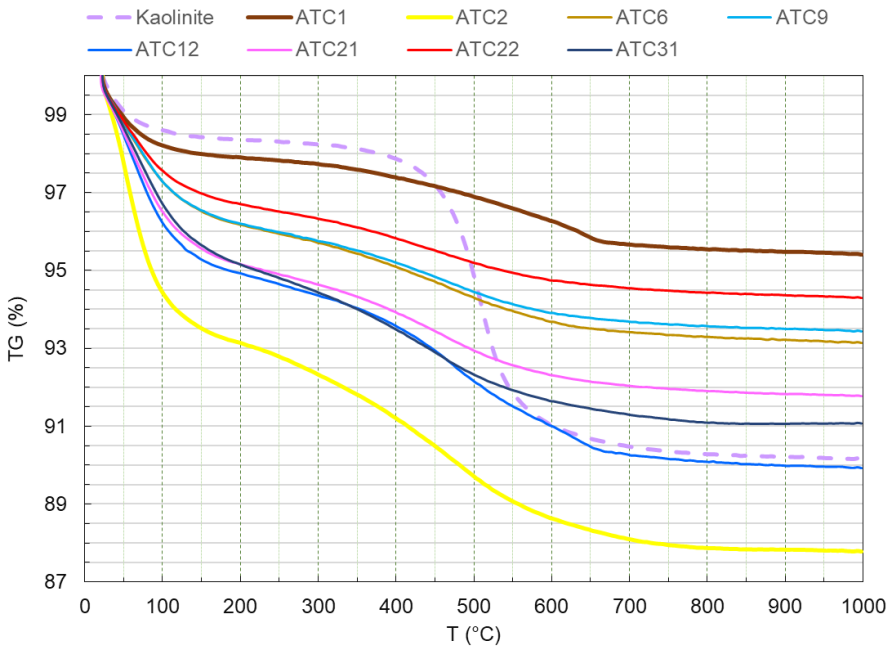


Figure 9.12 Thermogrammes des argiles neuf (9) échantillons argileux sélectionnées

Les pourcentages de perte de masse observés entre 400°C et 650°C permettent de déterminer (Tableau 9.4) le pourcentage de kaolinite dans les échantillons, sous l'hypothèse que l'eau libérée dans cette plage de température provient exclusivement de la déshydroxylation de la kaolinite. Ainsi, le pourcentage calculé est qualifié de « maximal », car il est impossible de trouver une valeur supérieure à celle-ci.

Tableau 9.4 Résultats du calcul du pourcentage maximal de la kaolinite dans les argiles

Échantillon	Perte de masse entre 25°C et 400°C (%)	Perte de masse entre 400°C et 650°C (%)	Pourcentage maximal de kaolinite (%)	Pourcentage de kaolinite estimé par DRX semi-quantitatif (%)
ATC1	2,61	1,88	13,48	9,7
ATC2	8,78	3,38	24,22	19,7
ATC6	4,89	1,84	13,20	9,1
ATC9	4,80	1,68	12,02	18,7
ATC12	6,41	3,56	25,47	12,3
ATC21	6,06	2,08	14,89	11,6
ATC22	4,17	1,44	10,29	16,4
ATC31	6,50	2,43	17,37	24,4
Kaolinite	2,17	7,63	54,68	47

Les résultats du calcul sont « relativement » concordants avec ceux obtenus par DRX. La caractérisation à l'aide de lames minces permettra de confirmer de manière plus précise l'hypothèse concernant la présence de kaolinite dans ces argiles.

9.1.4.3 Caractérisation par DRX des échantillons orientés (lames minces)

Cette analyse complémentaire a pour but de vérifier la composition minéralogique de la fraction argileuse (minéraux argileux) des échantillons d'argile, telle que déterminée initialement sur poudre. Pour les argiles sélectionnées, cette analyse a été effectuée sur des échantillons orientés déposés sur des lames de verre, en utilisant les trois essais « classiques » : échantillon naturel, échantillon traité avec de l'éthylène glycol, et échantillon calciné à 550°C (Figure 9.13).

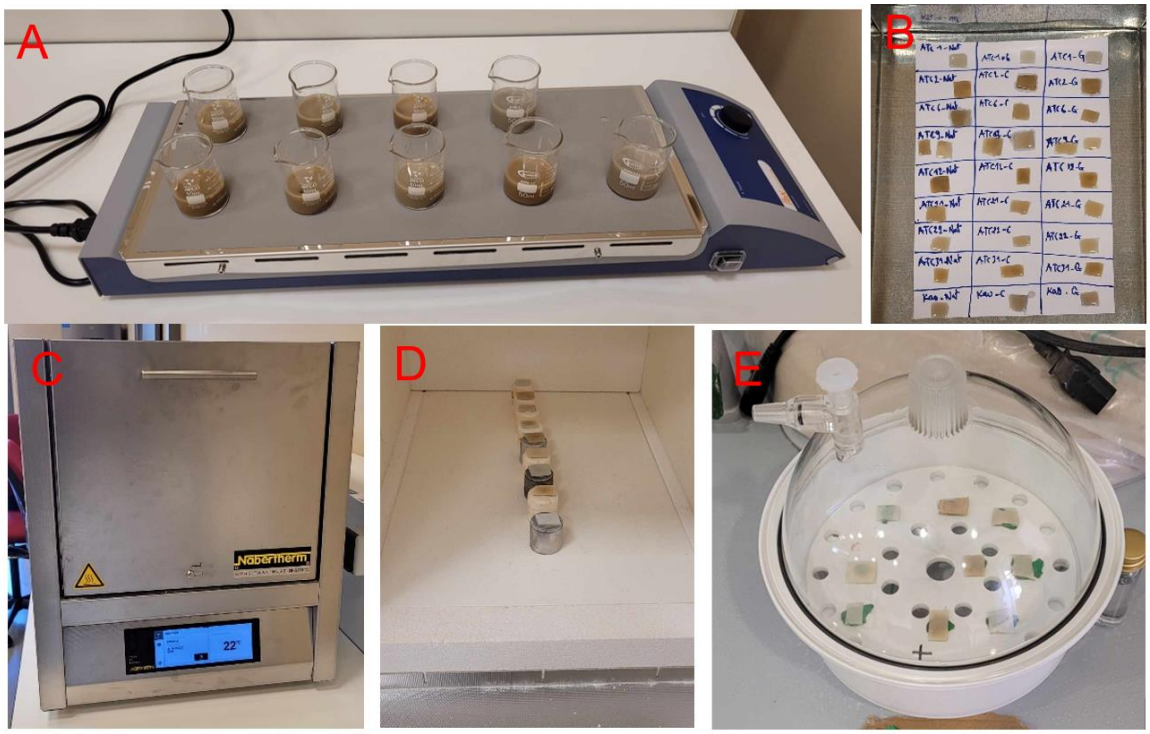


Figure 9.13 Argiles orientées en lames de verre; trois lames ont été produites pour chaque échantillon : Naturel (B), calcinée à 550°C (C, D) et à l'éthylène glycol (E)

Pour préparer les lames, un gramme d'argile a d'abord été introduit dans un bécher contenant 20 ml d'eau déionisée. Ce mélange a été agité pendant une heure (Figure 9.13, A). Ensuite, à l'aide d'une pipette, quelques gouttes prélevées dans la partie supérieure du mélange ont été déposées sur une

lame de verre (Figure 9.13, B). Cette procédure vise à séparer autant que possible la fraction argileuse. La séparation de la fraction argileuse (<2 µm) facilite grandement l'identification en réduisant la contamination par des minéraux non argileux tels que le quartz et les feldspaths.

L'analyse minéralogique a été effectuée par DRX à l'aide d'un appareil Bruker A.X.S. Advance D8, utilisant le rayonnement CuKa1 (λ = 1,54056 Å). Les conditions opératoires étaient de 40 kV et 30 mA, avec un pas de 0,54°/min dans la plage de 0° à 45° (2θ) pour les argiles sélectionnées. Les diffractogrammes ont été indexés avec le logiciel Diffract Eva 6.0 et la base de données PDF 2023.

Les traitements appliqués incluent la calcination pendant 1 heure à 550°C (Figure 9.13, C et D) et le traitement à l'éthylène glycol pendant 12 heures (Figure 9.13, E). Les diffractogrammes de la kaolinite (muscovite et quartz comme impuretés) et de l'argile ATC2 sont présentés dans les Figure 9.14, 15 et 16. Les diffractogrammes des échantillons ATC6, ATC9, ATC12, ATC21, ATC22, et ATC31 sont fournis en ANNEXE C.

Comme illustré dans la Figure 9.14, les deux pics caractéristiques de la kaolinite (2$\theta \approx 12°$ et 24,5°) disparaissent après calcination à 550°C. Les autres petits pics à grands angles (2$\theta \geq 34°$) disparaissent également après calcination, tandis que les pics correspondant à la muscovite et au quartz restent inchangés. Il est également noté que les pics de la kaolinite deviennent plus intenses après traitement à l'éthylène glycol.

Concernant l'argile ATC2, la Figure 9.15 montre que les deux pics à 2$\theta \approx 12°$ et 2$\theta \approx 24,5°$, correspondant respectivement aux plans 001 et 002 de la kaolinite, disparaissent après une calcination à 550°C. Cela pourrait suggérer la présence de kaolinite dans l'échantillon. Cependant, ces pics sont également présents dans la vermiculite/chlorite. De plus, d'autres pics caractéristiques de la vermiculite/chlorite, à savoir ceux à 2$\theta \approx 6,5°$ et 2$\theta \approx 19°$, disparaissent également après calcination à 550°C. Ces pics correspondent aux plans 001 et 003 respectivement de la vermiculite/chlorite.

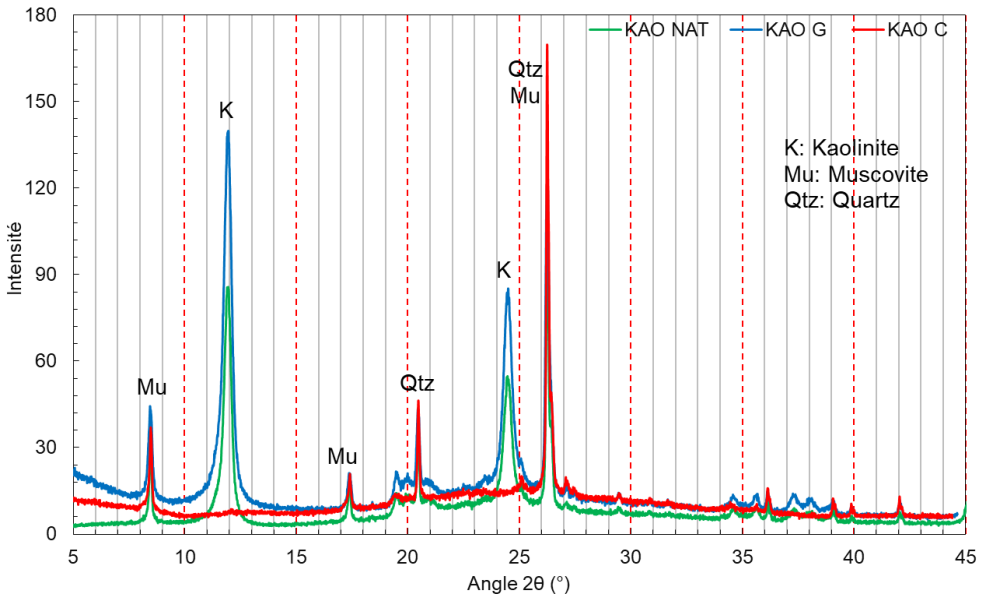


Figure 9.14 Diffractogramme d'une kaolinite naturelle (KAO NAT) et après traitement par calcination à 550°C (KAO C) et a glycolées (KAO G), les échantillons sont orientés en lames de verre.

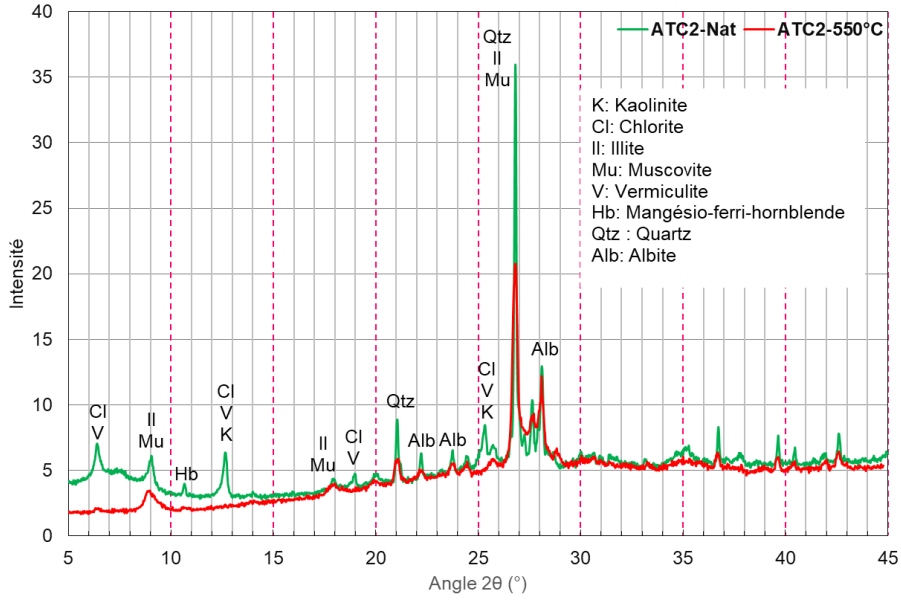


Figure 9.15 Diffractogramme de l'argile ATC2 naturelle (ATC2-NAT) et calcinées à 550°C (ATC2- 550°C), les échantillons sont orientés en lames de verre.

Ainsi, il est difficile de confirmer la présence de kaolinite dans l'échantillon. En effet, selon Thiry *et al.* (2013), les pics de certaines chlorites ferrifères disparaissent également à cette température de calcination. Des essais supplémentaires sont donc nécessaires pour établir avec certitude la présence ou l'absence de kaolinite dans les échantillons argileux.

En raison de contraintes de temps et de divers inconvénients, il n'a pas été possible de réaliser ces tests supplémentaires. Pour les travaux futurs, il est recommandé de procéder à une saturation en calcium (Ca) et magnésium (Mg), ainsi qu'à une calcination après saturation au potassium (K) à des températures de 100, 300 et 550°C. Ces analyses permettront de mieux distinguer la kaolinite de l'illite et de la muscovite, d'une part, et de la chlorite et de la vermiculite, d'autre part. Ces méthodes recommandées ont déjà été appliquées à des échantillons argileux et sont documentées dans la littérature, notamment par Laverdière et De Kimpe (1984).

En ce qui concerne les minéraux gonflants, comme la montmorillonite, la Figure 9.16 montre qu'il n'y a pas signe de leur présence dans l'échantillon ATC2 (déplacement des raies).

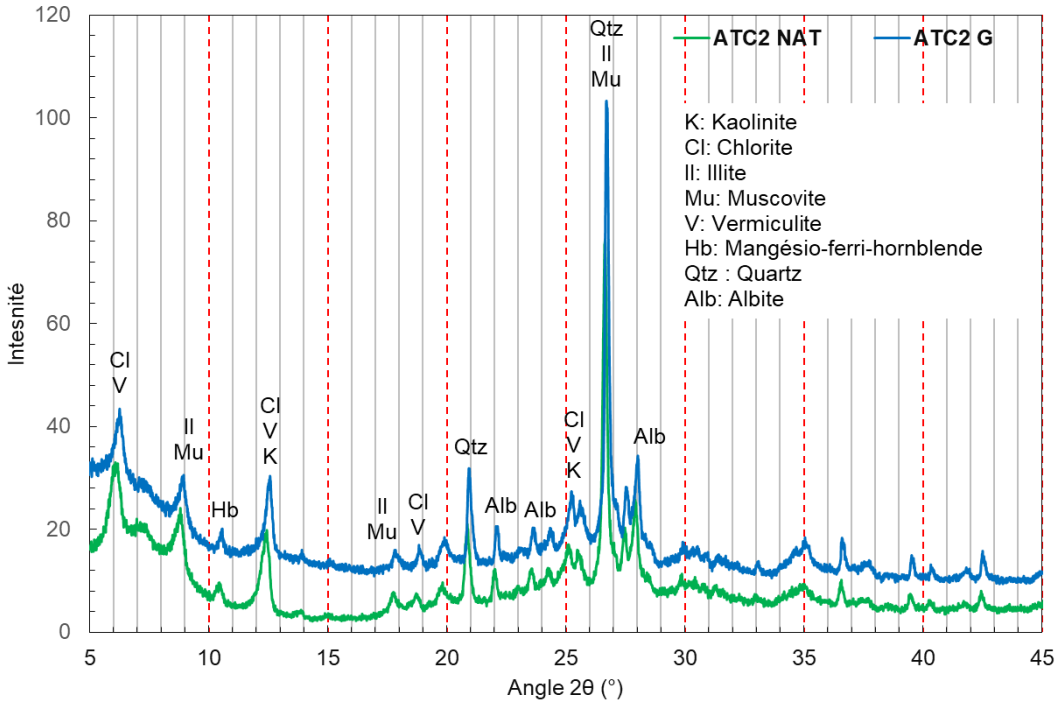


Figure 9.16 Diffractogramme de l'argile ATC2 naturelle (ATC2 Nat) et après traitement par calcination (ATC2-550°C), les échantillons sont orientés en lames de verre.

Il est important de noter que la méthode des lames de verre utilisée ici présente certaines limitations. Parmi celles-ci, on peut citer l'altération possible de l'argile sur les bords de la lame due à la manipulation, ainsi que le phénomène de ségrégation. Par conséquent, il est nécessaire de préparer la pâte argileuse conformément à la méthode décrite par Thiry *et al.* (2013) pour garantir une analyse adéquate.

Il est également important de souligner que certains minéraux non argileux, tels que le quartz, les feldspaths, la dolomite, et la calcite, peuvent être présents dans la fraction argileuse (c'est-à-dire < 2 µm) (Carroll, 1970). La présence de ces minéraux est attendue en raison du contexte géologique des échantillons argileux. Cette observation est confirmée par l'analyse des lames minces, où le quartz est clairement visible (Figure 9.14, 9.15, et 9.16).

Enfin, il est à noter que les minéraux argileux interstratifiés sont courants dans les sols et les sédiments (Carroll, 1970), ce qui représente un domaine d'investigation supplémentaire si nécessaire. Les résultats des essais (fluorescence X, lames orientées, *etc*.) pour les échantillons prélevés à moins de deux mètres de profondeur, ainsi que les données de la littérature, indiquent fortement la présence, dans le contexte abitibien, de sols peu carbonatés contenant une proportion significative (>20%) de minéraux argileux divers (kaolinite, chlorite, muscovite, interstratifiés), mélangés principalement avec du quartz et des feldspaths.

En raison de sa représentativité et de la quantité disponible, seul l’échantillon ATC2 a été utilisé pour les tests de calcination et de compression simple des remblais en pâte cimentée simulés. Contrairement aux autres échantillons, l'ATC2 provient d'un terrain privé. Les sections suivantes présentent les résultats des essais effectués sur cet échantillon.

9.2 Tests de calcination de l’échantillon ATC2 et essais mécaniques

9.2.1 Caractérisation des autres matériaux

Pour confectionner du ciment LC3-50, quatre matériaux sont nécessaires : le clinker CL (50%), le calcaire LS (15%), le métakaolin MK ou l’argile calcinée (30%) et le gypse GYP (5%). Le MK est utilisé comme référence; l’argile calcinée (ATC2) est présentée dans les sections précédentes. Le MK vient de WhiteMud Ressources Inc à Saskatchewan alors que le CL, LS et GYP sont fournis par la compagnie McInnis (Port-Daniel-Gascon, Québec) et ont été reçus sous frome granulaire tel que le montre la Figure 9.17. Ils ont été broyés par un broyeur a barre (de laboratoire) de capacité

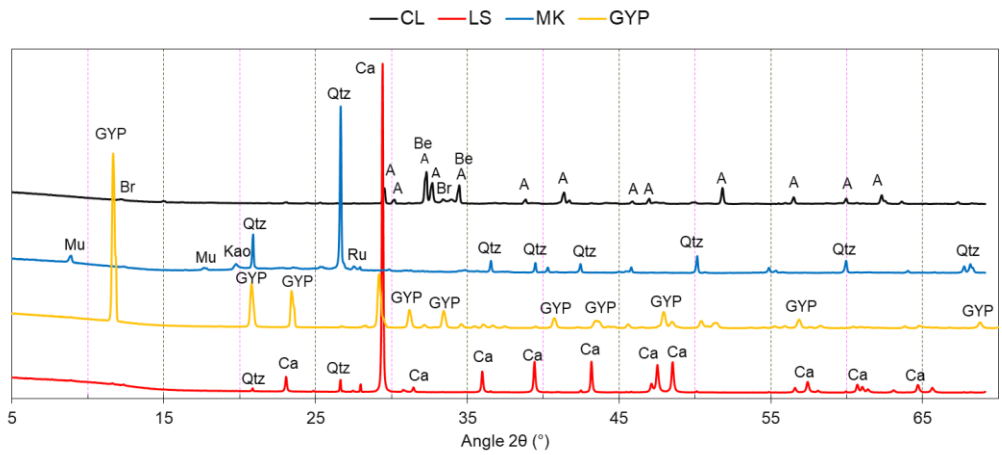
9 litres. La charge broyante représente environ 25% du volume du broyeur et est composée de trois types de barres : ½’, 3/2' and 5/2'.



Figure 9.17 Clinker, calcire et gypse tels que recu de la compagnie Mcinnis

La Figure 9.18 présente les diffractogrammes DRX de ces matériaux. Le clinker est composé essentiellement d’alite et de bélite en plus de Brownmerillite. Le métakaolin est composé essentiellement de phase amorphe (52,6%), de quartz (20,7%) et de muscovite (25,1%) en plus de kaolinite (0,9%) et rutile (0,6%). Le gypse est quasiment pur. Le calcaire est composé essentiellement de calcite avec du quartz comme impureté.

Le Tableau 9.5 présente la caractérisation chimique par XRF ainsi que les densités et les surfaces spécifiques Blaine et BET des quatre matériaux utilisés dans cette section (CL, LS, MK et GYP). Le clinker est principalement constitué de CaO et de SiO_2, qui représentent environ 87 % de sa composition totale. Sa surface spécifique Blaine est de 182 m²/kg, ce qui est inférieur aux valeurs couramment rapportées dans la littérature (Laurent, 1999), qui varient de 280 à 500 m²/kg. Cela est principalement dû à la difficulté de son broyage en laboratoire, contrairement au clinker industriel où des agents de mouture sont ajoutés pour faciliter le processus. Le calcaire est principalement composé de CaO et de CO_2, comme en témoigne une perte d'environ 42 % à la calcination à 950°C. Le métakaolin (MK) est essentiellement constitué de SiO_2 et d'Al_2O_3, et se distingue par sa finesse, avec une surface BET de 15 279 m²/kg. Le gypse est principalement constitué de CaO et de SO_3, et présente une surface spécifique BET très élevée de 17 543 m²/kg.



A : Alite, Be : Bélite, Br : Brownmérillite, Mu : Muscovite, Qtz : Quartx, Kao: Kaolinite, Ru : Rutile, GYP: gypse, Ca: calcite

Figure 9.18 Diffractogrammes DRX des matériaux utilisés pour ciments LC3-50

Tableau 9.5 Caractérisation physique et chimique du CL, LS, MK et GYP

Matériaux		CL	LS	MK	GYP(*)	ATC2
Oxydes (en %)	SiO_2	21,99	4,38	63,21	1,45	58,07
	Al_2O_3	5,08	1,17	28,90	0,5	17,14
	CaO	65,03	51,22	1,95	44,97	1,46
	Fe_2O_3	4,15	0,32	1,17	0,24	7,93
	MgO	1,29	0,70	0,45	0,10	3,09
	MnO	-	-	-	<0,01	0,12
	K_2O	0,43	-	1,81	0,08	3,68
	Na_2O	-	0,27	-	<0,01	1,38
	P_2O_5		-	-	<0,01	0,15
	SO_3	0,87	0,13	-	46,76	0,06
	TiO_2	0,47	-	0,70	<0,01	0,79
	Cr_2O_3	-	-	-	<0,01	-
	BaO		-	-	0,49	-
	ZnO	-	-	-	-	-
	SrO	0,05	0,04	-	-	0,02
	ZrO_2	-	-	-	-	-
	V_2O_5	-	-	-	-	-
PAF 950 °C (%)		0,49	41,66	1,69	5,29	5,88
Gs		3,19	2,7	2,71	2,32	2,42
SS BET (m^2/kg)		518	2078	15279	17 543	25 536
SS Blaine (m^2/kg)		180	562	604	140	-

(*), l'analyse XRF a été réalisé par un appareil RIGAKU sur perle.

9.2.2 Plan d'expériences

La réactivité de l'argile ATC2 après divers programmes de calcination a été mesurée à partir de résistance mécanique à 7 et à 28 jours des remblais en pates simulées. Les facteurs étudiés sont :

La température (T en °C),

Le gradient de température (Gr en °C/h),

Le temps de calcination (t en h). Ce temps t est définie par la période du plateau; c'est-à-dire quand la température atteint la valeur désirée comme le montre la Figure 9.19.

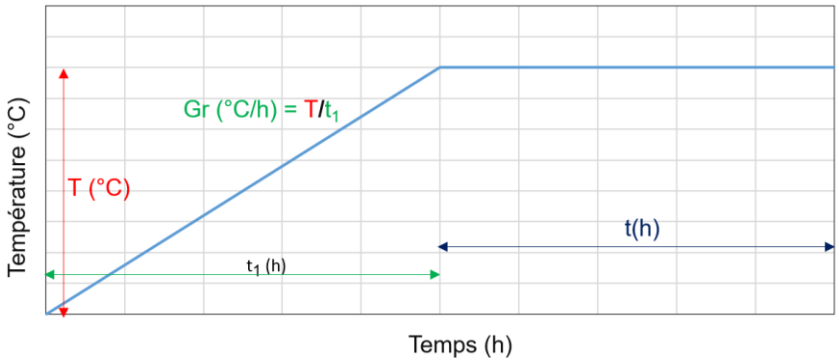


Figure 9.19 Représentation schématique des différents facteurs de calcination étudiés

Le Tableau 9.6 résume les niveaux des facteurs étudiés et le

Tableau 9.7présente le plan d'expériences de Taguchi L_{16} (4^1 2^2) correspondant à ces niveaux de variations des trois facteurs.

Tableau 9.6 Niveaux des facteurs étudiées pour la calcination des argiles

Niveaux	T(°C)	Gr (°C/min)	Gr (°C/h)	T(h)
1	700	5	300	0,5
2	750	10	600	1
3	800	-	-	-
4	850	-	-	-

Tableau 9.7 Plan d'expérience de Taguchi L_{16} **(4^1 2^2)** pour la calcination des argiles

N° d'expérience	Facteurs				Échantillon calciné de ATC2
	T° (°C)	Gr (°C/h)	Gr (°C/min)	t (h)	
1	700	300	5	0,5	CATC2-1
2	700	300	5	1	CATC2-2
3	700	600	10	0,5	CATC2-3
4	700	600	10	1	CATC2-4
5	750	300	5	0,5	CATC2-5
6	750	300	5	1	CATC2-6
7	750	600	10	0,5	CATC2-7
8	750	600	10	1	CATC2-8
9	800	300	5	0,5	CATC2-9
10	800	300	5	1	CATC2-10
11	800	600	10	0,5	CATC2-11
12	800	600	10	1	CATC2-12
13	850	300	5	0,5	CATC2-13
14	850	300	5	1	CATC2-14
15	850	600	10	0,5	CATC2-15
16	850	600	10	1	CATC2-16

9.2.3 Tests mécaniques en compression simple

La sélection des conditions de calcination optimales a été fait selon l'indice de satisfaction présenté par l'équation (9.2).

$$IS_{UCS} = \sqrt{\frac{UCS7}{UCS7_{RÉF}} \times \frac{UCS28}{UCS28_{RÉF}}} \tag{9.2}$$

UCS7 et UCS28 sont respectivement les résistances à 7 jours et à 28 jours du liant. $UCS7_{RÉF}$ et $UCS28_{RÉF}$ sont respectivement les résistances à 7 jours et à 28 jours du liant de référence qui est ici LC3-50 au MK. Pour éviter les répétitions et alourdir le texte, il convient de préciser que, dans ce contexte, la résistance du liant fait référence à celle du remblai qui intègre ce liant.

Pour l'échantillon blanc, le SilCoSil®106 qui est employé comme squelette a remplacé l'argile calcinée. Pour l'échantillon de référence, le métakaolin est utilisé comme argile calcinée. Le

Tableau 9.8 présente les masses de différents ingrédients utilisées pour les mélanges. Le but étant de faire trois moules à 7 jours et trois moules à 28 jours (3 essais par échéance : essais en triplicata). Le moule a un volume de 42,41mL avec un diamètre de d=30mm et une hauteur de h=60mm (élancement λ= h/d=2). Le Tableau 9.9 et la Figure 9.20 présentent les résultats des tests mécaniques en compression simple sur les remblais en pâte simulés (SCPB : *Simulated Cemented Paste Backfill*) à base des ciments LC3-50.

Tableau 9.8 Masses des différents ingrédients utilisés dans les mélanges de remblais simulés

Ingrédient	SilCoSil®106	Clinker	Calcaire	Argile calcinée	Gypse	Eau
Masse (g)	451,03	15,79	4,74	9,47	1,58	160,87

Tableau 9.9 Résultats des tests en compression simple des SCPB selon les conditions de calcination de l'argile ATC2

N° d'échantillon	Type d'argile calcinée	UCS7(kPa)		UCS28(kPa)		IS_{UCS}
		Moyenne	Écart type	Moyenne	Écart type	
RÉF2	MK	792	16	1088	83	1,00
M6SB	Sil-Co-Sil	518	47	990	54	**0,77**
M6S1	CATC2-1	509	47	1031	45	0,78
M6S2	CATC2-2	523	39	1164	125	0,84
M6S3	CATC2-3	500	12	1230	78	0,84
M6S4	CATC2-4	537	34	1177	81	0,86
M6S5	CATC2-5	516	53	1074	20	0,80
M6S6	CATC2-6	457	17	1019	29	0,73
M6S7	CATC2-7	538	15	1080	42	0,82
M6S8	CATC2-8	495	11	1082	32	0,79
M6S9	**CATC2-9**	**568**	**18**	**1134**	**52**	**0,86**
M6S10	CATC2-10	520	41	1131	30	0,83
M6S11	CATC2-11	493	16	1082	31	0,79
M6S12	CATC2-12	497	20	1107	23	0,80
M6S13	CATC2-13	511	17	1126	20	0,82
M6S14	CATC2-14	508	16	1152	40	0,82
M6S15	CATC2-15	493	31	1109	34	0,80
M6S16	CATC2-16	436	35	1057	45	0,73

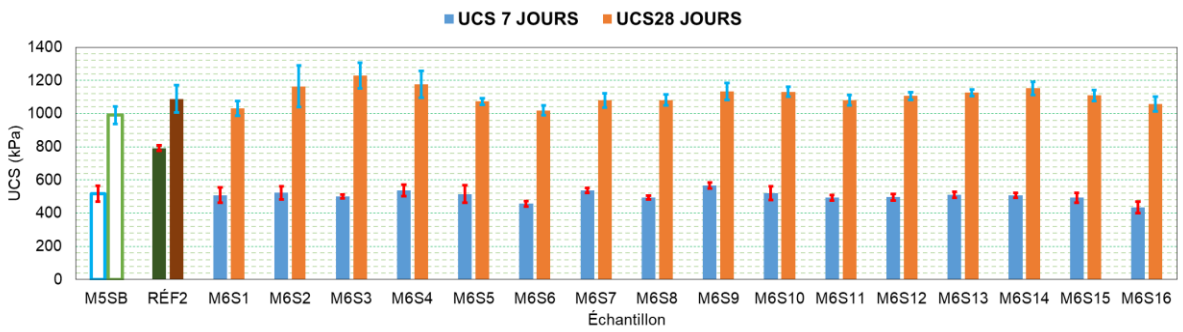


Figure 9.20 Résultats des tests mécaniques sur les SCPBs avec liant LC3-50 à base de l'argile ATC2 calcinée a différentes conditions

9.2.3.1 Résistance en compression simple à 7 jours (UCS7)

À partir du Tableau 9.9, les résistances mécaniques à 7 jours (UCS7) ne présentent pas de très grandes variations (en tenant compte de l'écart-type). La moyenne générale est de 507 kPa avec un écart type de 46kPa. Les écart-type varient de 11kPa à 53 kPa avec une moyenne de 26kPa. La valeur maximale de l'UCS7 est de 584±29 (+77 kPa par rapport à la moyenne générale) et la valeur minimale est de 422±3 kPa (-85 kPa par rapport à la moyenne générale).

En comparant, les différents échantillons à l'échantillon blanc, on peut constater que les différences de l'UCS7 sont faibles. Les valeurs varient de 80% jusqu'à 110% par rapport à l'échantillon blanc. D'un autre côté, l'échantillon de référence présente une résistance de 792±16 kPa. Les UCS7 des échantillons varient entre 50% à 70% de cette résistance de référence. La comparaison des échantillons par rapport à l'échantillon blanc et l'échantillon de référence indique une faible réactivité à 7 jours des échantillons de l'argiles ATC2 pour les différentes conditions de calcination.

9.2.3.2 Résistance en compression simple à 28 jours

Les résistances mécaniques (Tableau 9.9) en compression simple à 28 jours (UCS28) présentent de légères variations (en tenant compte de l'écart-type). La moyenne générale de l'UCS28 est de 1092 kPa avec un écart type de 97 kPa. Les écart-type varient de 8 kPa à 127 kPa avec une moyenne de 47 kPa. La valeur maximale de l'UCS28 est de 1238±36 (+146 kPa par rapport à la moyenne générale) et la valeur minimale est de 958±54 kPa (-134 kPa par rapport à la moyenne générale).

En comparant, les différents échantillons à l'échantillon blanc, on peut constater qu'il y a de légères différences entre les différentes valeurs de l'UCS28. Les valeurs varient de 100% jusqu'à 130%

par rapport à l'échantillon blanc. D'un autre côté, l'échantillon de référence présente une résistance de 1088±83 kPa. Les UCS28 des échantillons varient entre 90% à 110% de cette résistance. La comparaison des échantillons par rapport à l'échantillon blanc et l'échantillon de référence indique une légère réactivité à 28 jours des échantillons d'argiles à différentes conditions de calcination. Cette réactivité est comparable à celle du métakaolin industriel.

La Figure 9.21 présente le digramme des effets principaux pour l'UCS28; la ligne en pointillé correspond à la moyenne générale du pan d'expériences (moyenne sur 16 valeurs). Le Gr présente un effet très faible et le temps de calcination un effet quasiment nul (droites presque horizontales). Seule la température présente un effet significatif jusqu'à 800. Au-delà de 800, l'effet est très faible. En moyenne les tests de calcination à 700°C présentent des résistances élevées. On remarque toutefois, une baisse de résistance (en moyenne) entre 700 et 750°C.

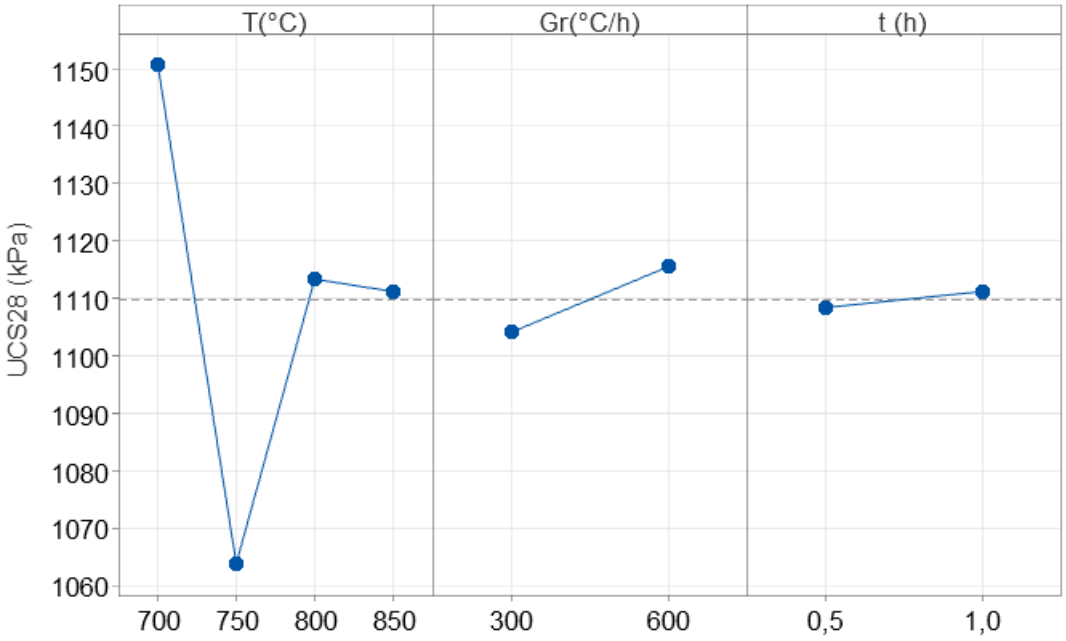


Figure 9.21 Diagramme des effets principaux sur l'UCS28 des SCPB a base des LC3-50 aux argiles calcinées CATC2-x (x : numéro d'expérience de calcination)

Le Tableau 9.10 présente les valeurs moyennes de chaque facteur à ses différents niveaux de variation avec le rang et les deltas. Delta est la différence entre la moyenne caractéristique maximale et minimale pour un facteur donné. Le rang est un classement des facteurs selon delta.

La classe 1 est donnée à la valeur supérieure de delta et ainsi de suite. On voit bien que la température est le facteur le plus influent suivi du gradient et finalement le temps de calcination.

Tableau 9.10 Ordre d'influence des facteurs sur l'UCS28 des SCPB à base des LC3-50 aux argiles calcinées CATC2-x (x : numéro d'expérience de calcination)

Niveaux	T(°C)	Gr (°C/h)	T(h)
1	1151	1104	1108
2	1064	1115	1111
3	1113	-	-
4	1111	-	-
Delta	87	11	3
Rang	1	2	3

Le diagramme des interactions entre les facteurs est présenté par la Figure 9.22. Ce diagramme montre que les interactions entre le temps de calcination et le gradient ne peuvent pas être négligées comme pour le cas de l'UCS7. Par conséquent, même si les facteur Gr et t ne sont pas très influents, leurs interactions peuvent l'être.

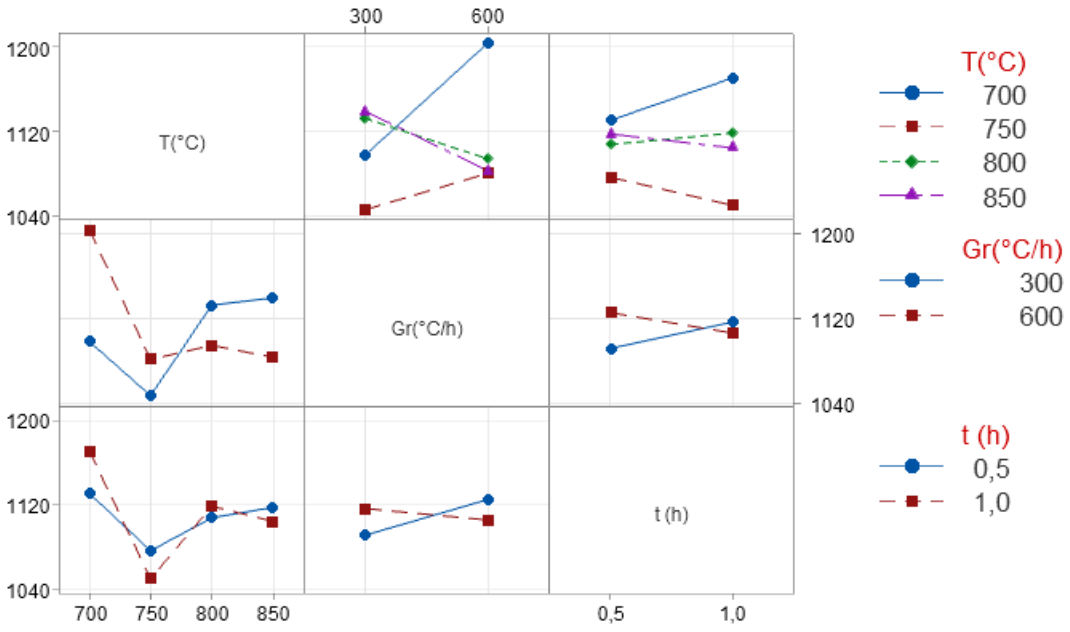


Figure 9.22 Diagramme des effets des interactions des facteurs sur l'UCS28 des SCPB a base des LC3-50 aux argiles calcinées CATC2-x (x : numéro d'expérience de calcination)

9.2.3.3 Conclusions sur les tests de calcination

Les tests de calcination selon le plan d'expériences adopté (Tableau 9.9) montrent que les argiles calcinées ne montrent pas de réactivité significative à 7j. En effet les UCS7 sont comparables à celle de l'échantillon blanc où l'argile est remplacée par du quartz (silcolsil). De plus, ces résistances sont inférieures à celle de l'échantillon de référence contenant un métakaolin. À 28 jours, l'argile ATC2 montre cependant une réactivité car les UCS28 correspondantes sont légèrement supérieures à celle de l'échantillon blanc et comparables à celle de l'échantillon de référence.

Parmi les facteurs étudiés, la température de calcination est le paramètre le plus influent. La condition de calcination, sélectionnée selon le facteur de satisfaction (IS_{UCS}) est la condition de l'expérience 9 dans le tableau de Taguchi (Tableau 9.7). Soit **T = 800 °C, Gr= 300 °C/h (5°C/min) et t = 0,5h (30min).** De ce fait, l'échantillon sélectionnée pour les traitements ultérieurs et l'échantillon CATC2-9.

Il faut noter que les matériaux utilisés, autres que les argiles (Clinker, calcaire, gypse) ont été broyés par un broyeur de laboratoire. Leur propriétés physique (notamment la surface spécifique et la distribution granulométrique) peuvent être différentes de celles des matériaux broyés industriellement. Par conséquent, les résistances peuvent être faibles comparativement à ce qui est attendu. Par ailleurs, l'objectif est de faire une étude comparative entre les argiles calcinées de l'AT et le métakaolin industriel. D'où le choix de la référence pour cette étude qui est le LC3-50 au MK (LC3-50 (MK)).

9.3 Amélioration de la réactivité des argiles

Les tests de calcination ont montré que l'argile ATC2 est peu réactive par rapport au métakaolin (MK) industriel. La faible réactivité est très visible particulièrement dans les remblais avec un temps de cure de 7 jours. Deux approches ont été donc explorées pour améliorer la réactivité de cette argile dans le ciment LC3-50. Ces approches sont : le broyage des argiles préalablement calcinées et la concentration des argiles avant leur calcination.

Pour la première approche (Figure 9.23), des échantillons d'argiles calcinées CATC2-9 (100 g chacun) ont été broyés pendant des durées allant de 1 à 12 minutes à l'aide d'une pulvérisette

planétaire. Les échantillons broyés ont ensuite été incorporés dans le remblai en tant que composantes du ciment LC3-50.



Figure 9.23 Différentes étapes de l'approche d'amélioration de la réactivité de l'argile calcinée par broyage

Pour la deuxième approche (Figure 9.24), l'argile ATC2 a été concentrée avant calcination par tamisage (à sec) à l'aide d'un tamis de 90 µm. Divers tamis de diamètres inférieurs à 90 µm ont été testés, mais il a été difficile d'obtenir des quantités suffisantes pour les essais. Le tamisage avec un diamètre de 90 µm a été arrêté lorsque la quantité obtenue était jugée suffisante pour les tests. En conséquence, aucune analyse n'a été effectuée concernant la masse des particules passant au tamis par rapport à celles retenues. L'objectif étant uniquement de déterminer si cette concentration influence la réactivité. Les particules passant au tamis de 90 µm ont été calcinées et utilisées dans le remblai en tant que composantes du ciment LC3-50.



Figure 9.24 Différentes étapes de l'approche d'amélioration de la réactivité de l'argile calcinée par concentration

9.3.1 Broyage des argiles après leur calcination

9.3.1.1 Effets du broyage après calcination sur les propriétés physiques et minéralogiques

La Figure 9.25 montre les valeurs de surfaces spécifiques BET des argiles calcinées CATC2-9 en fonction du temps de broyage. On observe que la surface spécifique BET augmente avec le broyage jusqu'à environ 1,5 minutes. Par la suite, elle diminue légèrement, puis se stabilise entre 2,5 et 6,5 minutes de broyage. Au-delà de ce point, elle continue de diminuer de manière linéaire jusqu'à 12 minutes. Après 12 minutes de broyage, la valeur de la surface spécifique est pratiquement identique à la valeur initiale avant le broyage.

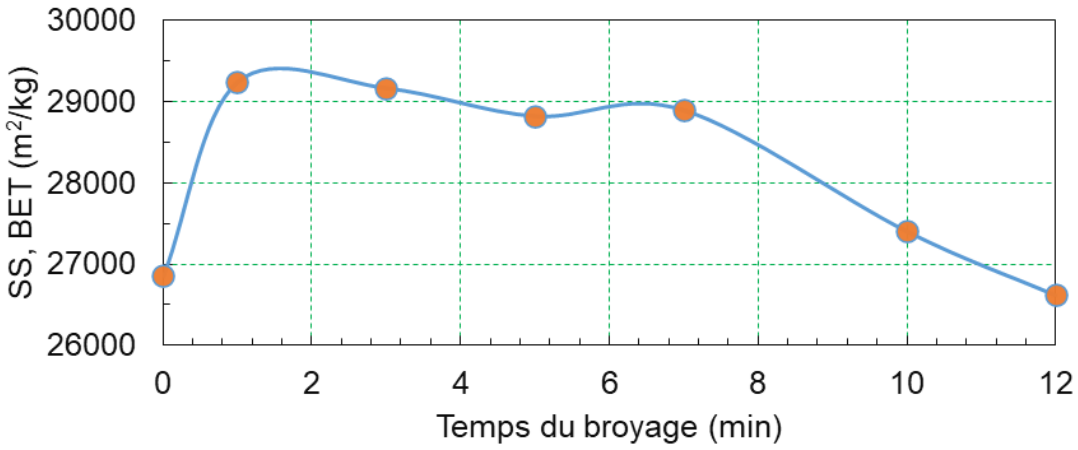


Figure 9.25 Évolution de la surface spécifique de CATC2-9 en fonction de temps du broyage

Concernant la distribution granulométrique, la Figure 9.26 montre qu'après 1 minute de broyage, la courbe granulométrique se déplace de manière significative vers des diamètres plus fins. Après 3 minutes de broyage, ce déplacement devient plus léger, puis au-delà de 3 minutes, la courbe de distribution granulométrique se stabilise dans une zone restreinte, avec des variations minimes. Contrairement à la surface spécifique, la courbe de distribution granulométrique ne revient pas à sa position initiale après 12 minutes de broyage. Cette tendance est également visible dans la courbe granulométrique du passant (non cumulé), qui présente une distribution trimodale qui se renforce avec le temps de broyage (Figure 9.27).

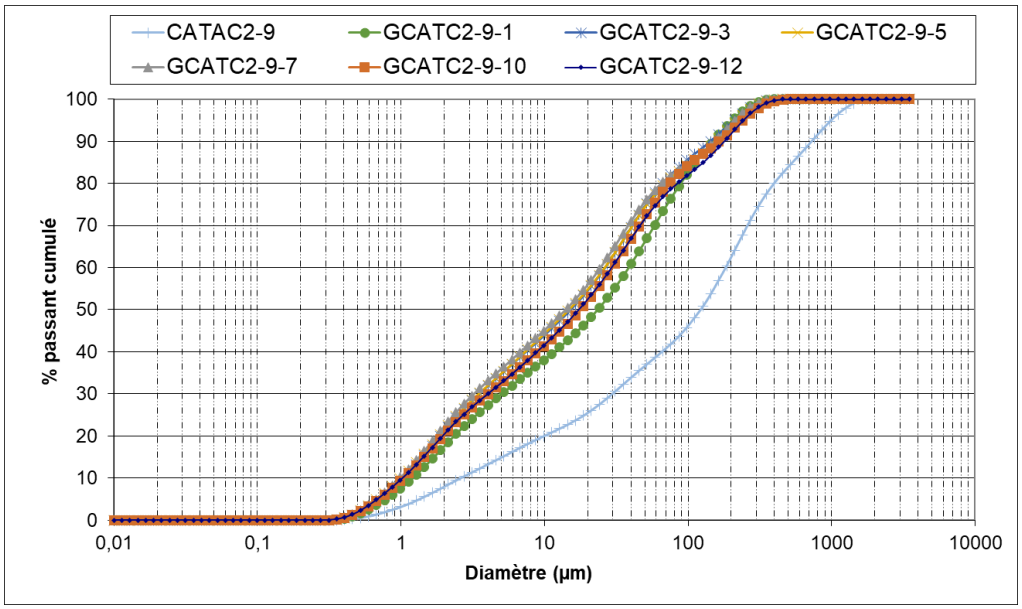


Figure 9.26 Distribution granulométrique (passant cumulé) de l'argile calcinée CATC2-9 selon le temps du broyage

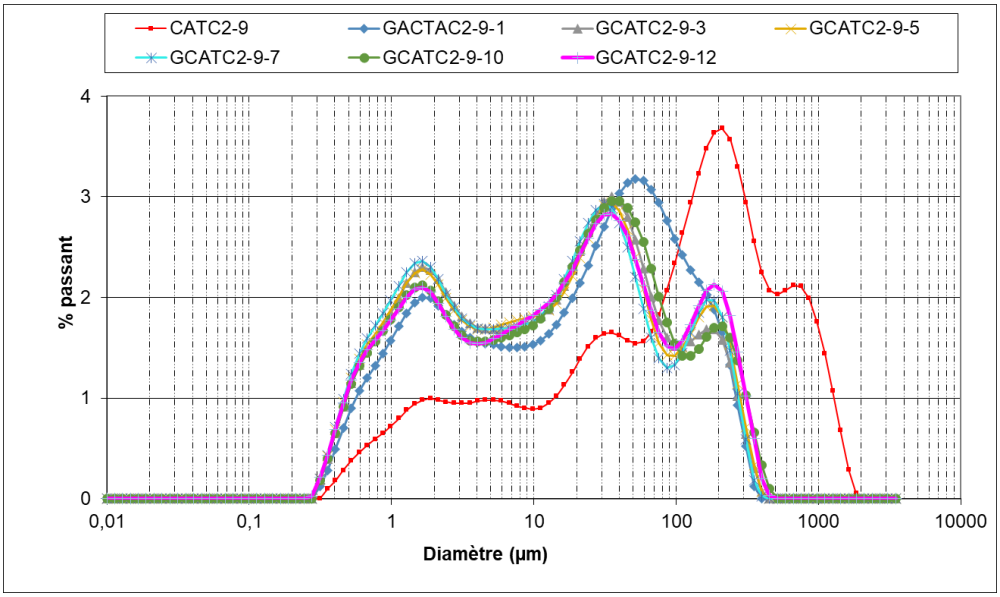


Figure 9.27 Distribution granulométrique (passant) de l'argile calcinée CATC2-9 selon le temps du broyage

L'analyse minéralogique n'indique pas de changement significatif lié au broyage, car les diffractogrammes restent presque identiques quel que soit le temps de broyage. Cependant, après 12 minutes de broyage, une diminution du pic autour de 8,5° en 2θ, correspondant à la

vermiculite/chlorite, est observée (Figure 9.28). Il est démontré en effet, dans la littérature que le broyage affecte la structure de la vermiculite et peut la rendre amorphe (Balek *et al.*, 2007).

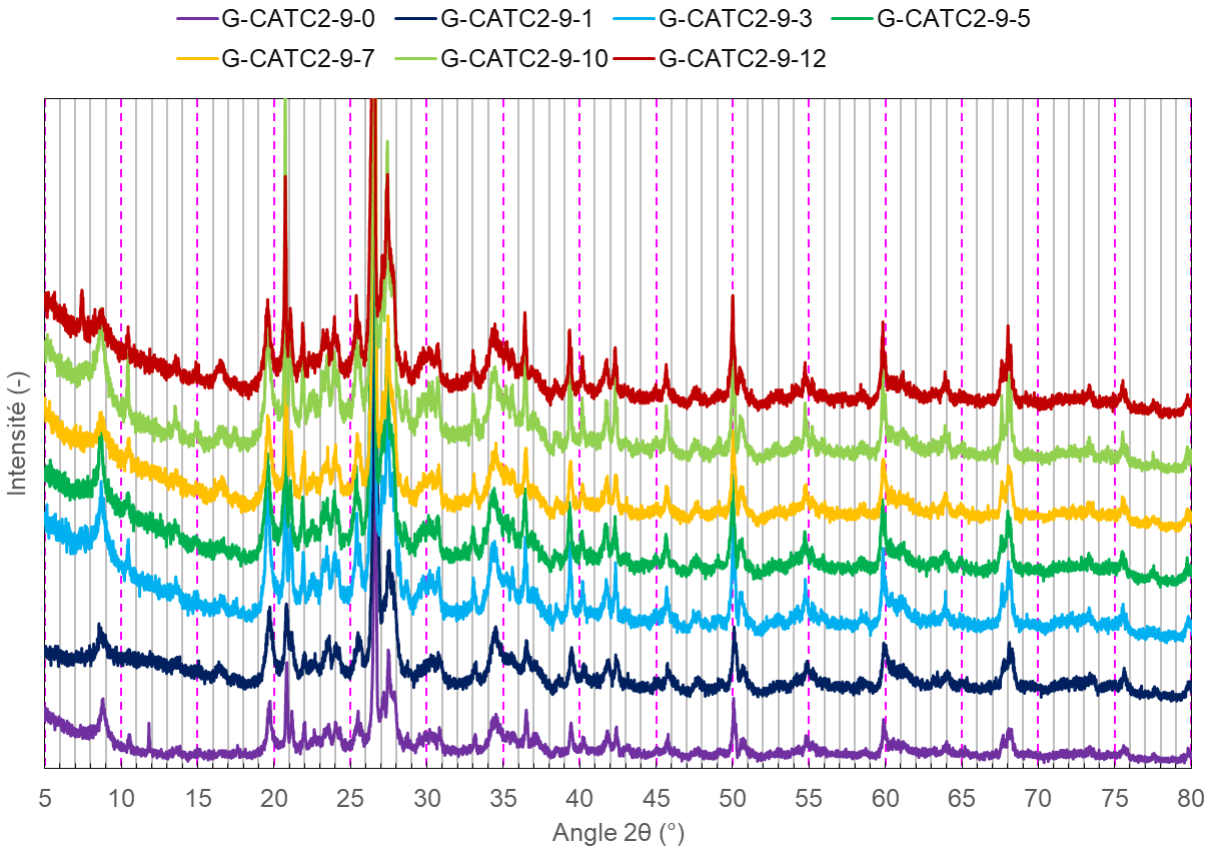


Figure 9.28 Effet du broyage sur la distribution granulométrique sur la composition minéralogique de l'argile calcinée CATC2-9

9.3.1.2 Effets du broyage après calcination sur les performances mécaniques

La Figure 9.29 montre le résultat des tests mécaniques en compression simple à 7 et à 28 jours des remblais simulés à base de LC3-50 aux différentes argiles calcinées broyées.

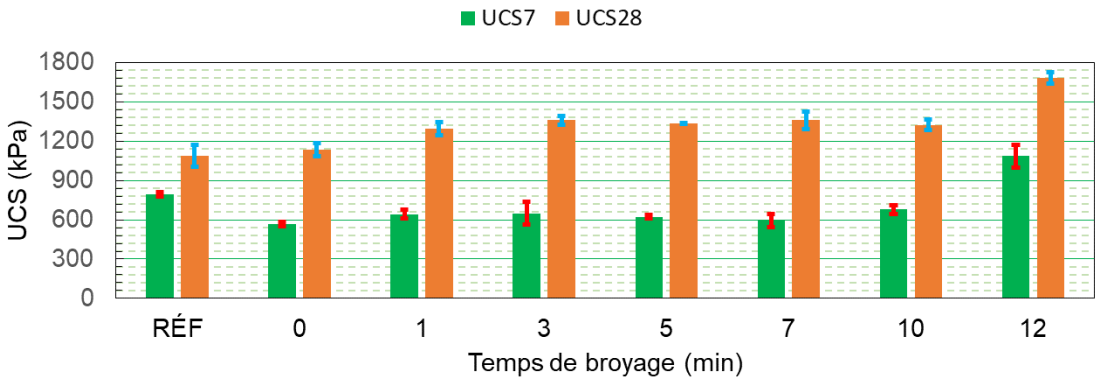


Figure 9.29 Effet du temps de broyage sur la réactivité de l'argile calcinée CATC2-9

À 7 jours, le broyage a un léger effet pour les temps de broyage de 1, 3, 5, 7 et 10 min. Cet effet se traduit par une augmentation respectivement de l'UCS7 de 13%, 14%, 10%, 4% et 19%. Quand le temps de broyage est 12 min de broyage, la réactivité est grandement améliorée avec une augmentation de 91% par rapport à l'argile calcinée non broyée. À cette période, l'argiles calcinée CATC2-9 devient plus réactive que le métakaolin industriel avec une résistance de 1086±87kPa. Cette valeur constitue 130% de la valeur obtenue en utilisant le MK.

À 28 jours les temps de broyage de 1, 3, 5, 7 et 10 min présentent de légère augmentation (de l'ordre de 18%) de l'UCS28 par rapport à celle de l'échantillon non broyé. Cette augmentation est très significative à 12 min de broyage ou la valeur de l'UCS28 est de 1685±44 kPa. Cette valeur constitue 155% de la valeur obtenu en utilisant le métakaolin industriel et 150% en utilisant l'échantillon non broyé.

Le broyage des argiles est communément appelé "traitement mécanochimique" dans la littérature. Ce type de traitement se révèle particulièrement efficace pour augmenter l'activité pouzzolanique des argiles de type 2:1, comme la muscovite et la montmorillonite, qui sont souvent difficiles à activer de manière efficace par calcination. En plus de l'amorphisation des argiles, ce traitement entraîne également un enrichissement de la surface des particules en aluminium et une réduction de l'énergie de liaison entre les éléments Si et Al, ce qui contribue à améliorer la réactivité pouzzolanique de manière significative (Baki *et al.*, 2022). Le broyage est également connu pour amorphiser la vermiculite (Balek *et al.*, 2007).

9.3.2 Concentration des argiles par tamisage suivie de leur calcination

9.3.2.1 Effet de la concentration avant calcination sur les propriétés physiques et minéralogiques

On observe sur la Figure 9.30 que la surface spécifique de l'échantillon d'argile concentrée (CATC2) est environ deux fois (1,7 fois) celle de l'échantillon non concentré (ATC2). Cependant, la surface spécifique de l'échantillon calciné après concentration (CCATC2-9) est pratiquement équivalente (0,98 fois ≈ 1 fois) à celle de l'échantillon calciné directement sans concentration (CATC2-9). Ainsi, en se basant uniquement sur la surface spécifique, on peut conclure que la concentration n'a pas d'impact sur l'argile calcinée finale.

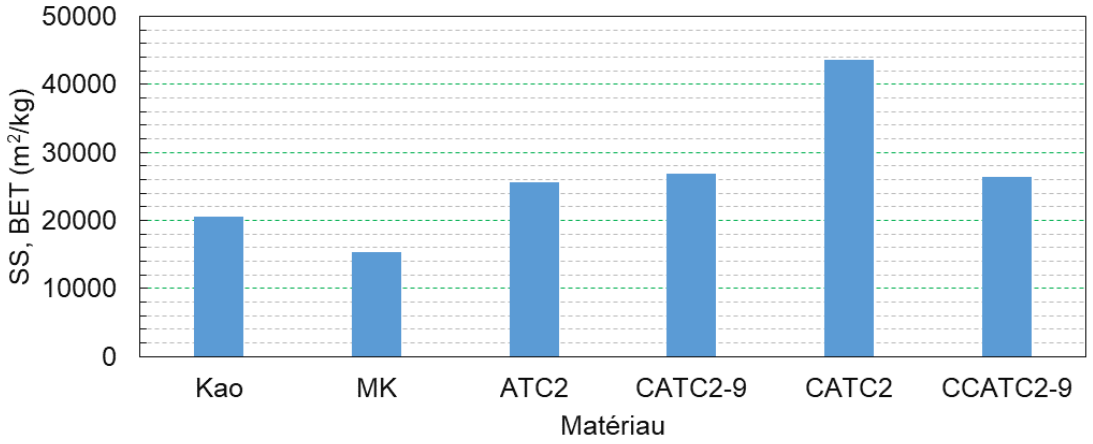


Figure 9.30 Surface spécifique BET de l'argile concentrée comparativement à d'autres argiles

Toutefois, lorsqu'on examine la distribution granulométrique (Figure 9.31 et Figure 9.32), on constate que la concentration a un effet significatif sur la distribution granulométrique de l'argile calcinée finale. En effet, la courbe de l'argile calcinée après concentration se déplace davantage vers des diamètres plus petits, contrairement à l'argile calcinée sans concentration. Pour illustrer cela, le D_{50} de chaque échantillon peut être comparé. Le D_{50} de l'échantillon calcinée sans concentration (CATC2-9) est de 122 µm alors que celui de l'échantillon calcinée après concentration (CCATC2-9) est de 38 µm. Sur la courbe granulométrique du passant non cumulé (Figure 9.31), les particules de l'argile calcinée après concentration se regroupent autour de la tranche centrée sur ≈ 60µm, montrant une tendance vers une distribution unimodale. En revanche,

l'argile calcinée sans concentration présente une distribution trimodale, avec le mode le plus élevé à 200µm.

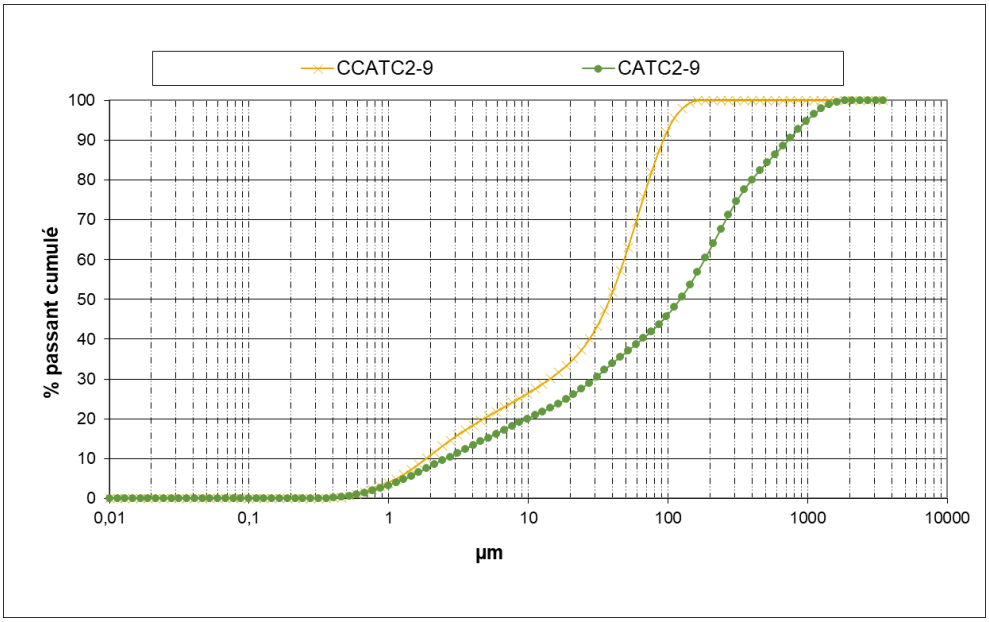


Figure 9.31 Distribution granulométrique (passant cumulé) de l'argile concentré avant calcination (CCATC2-9) comparativement à l'argile calcinée sans concentration (CATC2-9)

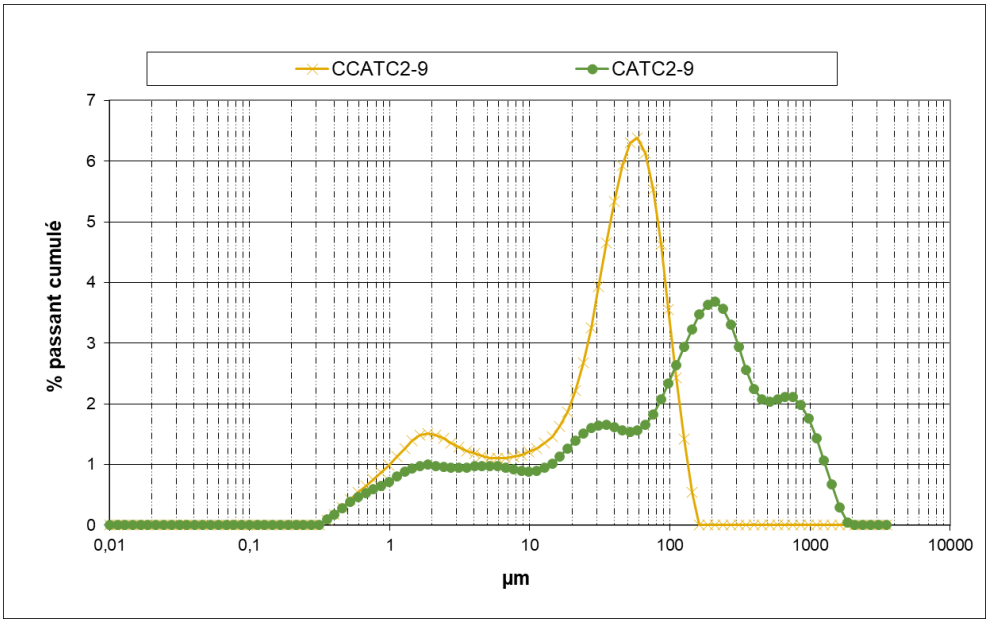


Figure 9.32 Distribution granulométrique (passant) de l'argile concentré avant calcination (CCATC2-9) comparativement à l'argile calcinée sans concentration (CATC2-9)

En ce qui concerne l'effet de la concentration sur la composition minéralogique, on observe que l'échantillon calciné après concentration affiche des pics plus intenses que ceux de l'échantillon calciné sans concentration, notamment dans la région des faibles angles qui concerne plus la partie argileuse (Figure 9.33). Cette différence est due à la concentration des minéraux argileux qui n'ont pas été amorphes lors de la calcination.

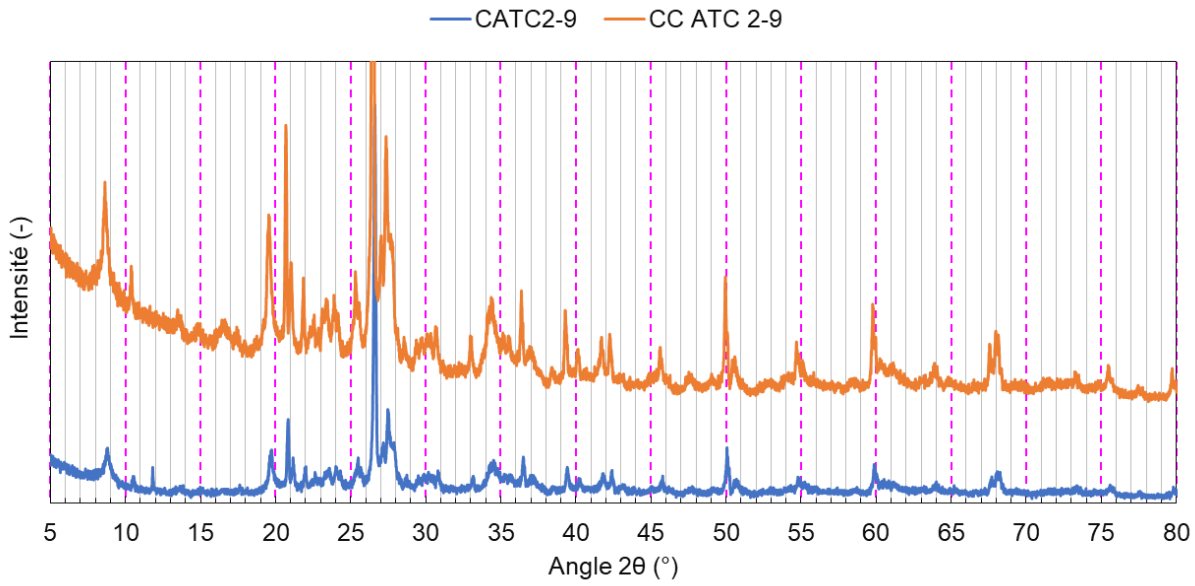


Figure 9.33 Diffractogrammes de l'argile calcinée CATC2-9 et de l'argile concentrée calcinée CCATC2-9

9.3.2.2 Effet de la concentration avant calcination sur les performances mécaniques

La Figure 9.34 montre le résultat des tests mécaniques en compression simple à 7 et à 28 jours des remblais simulés à base de LC3-50 de l'argile concentrée calcinée (CCATC2-9) comparativement à l'argile calcinée sans concentration (CATC2-9) et au MK.

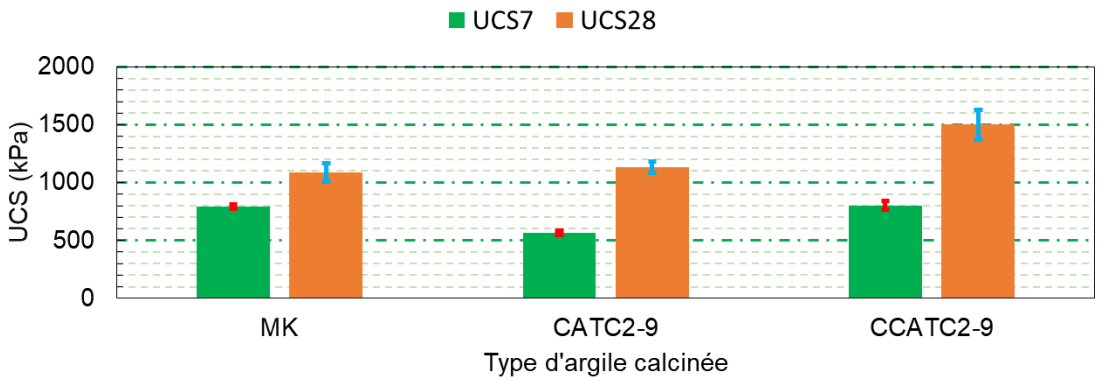


Figure 9.34 Effet de concentration de l'argile ATC2 avant calcination sur leur réactivité après leur calcination dans le ciment LC3-50

On peut voir que la concentration avant calcination a un effet significatif sur la réactivité de l'argile ATC2. En effet, l'UCS7 est de 804±35 kPa ce qui représente une augmentation de 41% par rapport à l'échantillon non concentré. Cette valeur est similaire à celle obtenue en utilisant le MK. À 28 jours, l'UCS28 est de 1501±128 kPa ce qui représente une augmentation de 32% par rapport à l'échantillon non concentré. Cette valeur représente également 38% d'augmentation par rapport à la référence (MK). Par conséquent la concentration est efficace pour améliorer la réactivité de l'argile. Par ailleurs cette technique est utilisée à l'échelle industrielle (par la compagnie WhiteMude Ressources Inc. qui a fourni le MK pour cette recherche).

9.4 Test de pouzolancité R3

Le test de pouzzolnaicité rapide pertinent et fiable R3 (*Rapid, Relevant and Reliable*) est un essai de réactivité pouzzolanique développée pour prédire l'activité pouzzolanique des argiles calcinées dans un ciment de type LC3 (Avet *et al.*, 2016). Ce test se fait par deux méthodes. La première méthode consiste à quantifier l'évolution de la chaleur d'hydratation en continu jusqu'à 7 jours par calorimétrie isotherme à 40°C. La deuxième méthode (essai ponctuel) consiste à quantifier l'eau liée par suite de la réaction pouzzolanique des argiles calcinées dans un milieu simulant un ciment de type LC3. Seul cette deuxième méthode sera présentée ici. En plus du métakaolin (MK) considéré comme référence, trois échantillons sont testés. Un échantillon de base calciné directement (CATC2-9) et un échantillon concentré puis calciné (CCATC2-9) et un autre échantillon calciné et broyé pendant 12 minutes (G(CATC2-9)-12). Pour préparer la pâte du ciment

LC3 « simulé », 5g de l'argile calcinée, 15g de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$, 2,5g de carbonate de calcium (calcite) $CaCO_3$ et 27g de solution potassium ont été mélangés. La solution potassium a été préparée 24h avant le mélange en dissolvant 4 g d'hydroxyde de potassium (KOH) et 20 g de sulfate de potassium (K_2SO_4) dans 1 L d'eau déionisée. Le test a été réalisé selon la norme ASTM C1897–20.

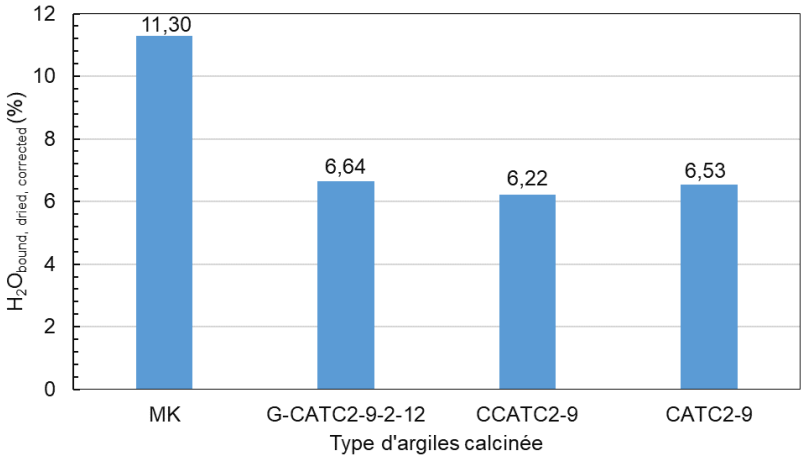


Figure 9.35 Eau liée des pâtes de ciments LC3 «simulé»selon la norme ASTM C1897–20 après 7 jours d'hydratation à l'étuve a 40°C

CATC2-9 : Calcined ATC2 according to condition 9 in Taguchi array. CCATC2-9 : Calcined Concentrated ATC2 according to condition 9 in Taguchi array. G-CATC2-9-12 : Ground CATC2-9 for 12 minutes.

La Figure 9.35 présente les résultats de calcul de l'eau liée par suite de la réaction pouzzolaniques des quatre argiles calcinées. Comme on peut le voir, les trois argiles calcinées à base de l'argile ATC2 présentent à peu près les mêmes valeurs indépendamment des traitements effectués (concentration avant calcination ou broyage après calcination). Ces valeurs sont respectivement de 6.64%, 6.22% et 6.53% pour GCATC2-9-12, CATC2-9 et CCATC2-9. Toutefois, la réactivité de l'argile calcinée broyée GCATC2-9-12 ainsi que l'argile calcinée directement sans traitement CATC2-9 présentent des valeurs légèrement supérieures à l'argile concentrée calcinée CCATC2-9. D'un autre côté, les valeurs de l'eau liée correspondantes aux GCATC2-9-12, CATC2-9 et CCATC2-9 représentent respectivement 59%, 55% et 58% de l'eau liée pour le ciment à base du métakaolin. Cette valeur de l'eau liée est quasi-similaire aux valeurs rapportées dans la littérature pour le métakaolin (Ram *et al.*, 2023; Yoon *et al.*, 2022). Une étude extensive (Londono-Zuluaga *et al.*, 2022) a été réalisé sur la réactivité de 52 ajouts cimentaires y compris 10 différentes argiles

kaoliniques calcinées avec des teneurs variables en phase amorphe entre 43% et 85%. Le résultat montre que l'eau liée pour ces argiles calcinées se situe entre ≈6,5% et ≈14,5%, celui de quartz (inerte) est de 1.1%. Ces résultats (>4,6% et <7,9%) montrent que les trois types d'argiles étudiés ici sont «modérément réactives» (Londono-Zuluaga *et al.*, 2022). Noter bien que la teneur en phase amorphe estimée (par le fournisseur) pour le métakaolin utilisé ici comme référence est de 52,6%.

9.5 Conclusions

L'objectif de cette étude était d'évaluer d'une manière préliminaire l'applicabilité des argiles de l'Abitibi-Témiscamingue calcinées en tant qu'ajout cimentaire dans les ciments LC3-50 destinés pour les remblais miniers en pâte cimentés. Plus spécifiquement, l'étude visait à effectuer une caractérisation préliminaire de ces argiles pour déterminer leur potentiel à receler des minéraux argileux d'intérêt, notamment kaoliniques.

Pour ce faire, 33 échantillons d'argile ont été collectés dans trois municipalités de la région, à savoir le Témiscamingue, l'Abitibi, et l'Abitibi-Ouest. Des tests mécaniques de compression simple ont également été réalisés sur des échantillons de remblais simulés à base de ciments LC3-50 contenant une argile calcinée sélectionnée dans l'Abitibi-Ouest.

L'analyse chimique par fluorescence des rayons X (XRF) a révélé que ces argiles sont riches en silicium (SiO_2), en aluminium (Al_2O_3), et fer (Fe_2O_3). Elles contiennent également des oxydes de calcium (CaO) et de magnésium (MgO). Ces cinq oxydes représentent en moyenne 90% de la composition chimiques de ces argiles. L'oxyde du silicium seul représente en moyenne 59%, tandis que l'oxyde d'aluminium représente en moyenne 18%. Bien que des minéraux de fer n'aient pas été détectés par DRX, l'oxyde de fer représente en moyenne 7%. Les oxydes de magnésium et de calcium représentent en moyenne 3% et 2%, respectivement. Les autres oxydes mineurs tels que Na_2O, K_2O, TiO_2, P_2O_5, MnO, et SrO représentent ensemble 10% en moyenne.

Les résultats de la caractérisation minéralogique, ainsi que les données disponibles dans la littérature scientifique, indiquent que ces argiles sont riches en illite, chlorites et vermiculites. Ils contiennent également de la kaolinite par endroits, bien que cela nécessite une confirmation par des traitements spécifiques. Dans la fraction non argileuse, ces argiles contiennent du quartz, des feldspaths, des carbonates (calcite, dolomite) et de l'hornblende.

Les tests mécaniques en compression simple sur des éprouvettes de remblais simulés ont montré que les argiles calcinées sont peu réactives, en particulier à 7 jours. À 28 jours, leurs résistances en compression simple sont similaires à celles du MK. Cependant, des traitements tels que la concentration avant calcination ou le broyage après calcination peuvent permettre à ces argiles d'atteindre des résistances supérieures à celles du MK. Le test de réactivité pouzzolanique R3 a montré que l'argile ATC2 calcinée présente une réactivité modérée, ce qui est un résultat encourageant, notamment pour des remblais miniers qui ne requièrent pas de grandes résistances mécaniques.

Bien que les résultats de cette étude soient préliminaires, ils indiquent un potentiel significatif pour l'utilisation de ces argiles comme ajouts cimentaires dans les remblais miniers. Cependant, des recherches ultérieures plus approfondies sont nécessaires pour affiner la composition minéralogique de la fraction argileuse de ces échantillons. Les auteurs recommandent de mener des investigations plus poussées dans la région de l'Abitibi-Ouest, où il existe une grande possibilité de trouver de la kaolinite.

En outre, cette étude ouvre la voie à l'exploration de la calcination des résidus miniers, étant donné que ces résidus contiennent une fraction argileuse importante et sont finement broyés. Éventuellement, la fraction argileuse peut être concentrée par centrifugation des résidus avant déposition.

CHAPITRE 10 DISCUSSION GÉNÉRALE

Il s'agit, dans la présente thèse, d'explorer plusieurs types de liants alternatifs afin d'identifier ceux qui sont, potentiellement, à la fois économiques, respectueux de l'environnement, et dont les matières premières sont disponibles localement, ou du moins à l'échelle de la province du Québec. Cette proximité des matières premières permettrait d'éviter le transport et les surcoûts associés, tout en réduisant l'empreinte carbone. Les nouveaux liants devront, également, préserver le plus possible les propriétés mécaniques (*e.g.* la résistance en compression simple) et hydro-géotechniques du liant de référence, à savoir le 20GU/80GGBFS (RÉF).

Dans ce chapitre de discussion les différents liants seront examinés sous un angle commun : prix, empreinte carbone, disponibilité et transport. Il est important de noter que les prix des liants (ciments) relèvent souvent du domaine confidentiel et ils sont sujet à des fluctuations qui dépendent, en plus des facteurs économiques, du contexte géopolitique. Par exemple, la guerre en Ukraine a entraîné une hausse de près de 38 % du prix du ciment Portland pour la mine Kitilla, propriété d'Agnico Eagles Mines Ltd. Cette augmentation est due aux sanctions économiques de l'Union européenne contre la Russie, d'où provenait l'approvisionnement du ciment pour la mine Kitilla. Contrairement, le prix du ciment Portland a chuté pour la mine Pinos Altos, également détenue par Agnico Eagles Mines Ltd., en raison de la chute de la demande due à la fermeture de plusieurs mines voisines. Par conséquent, une analyse rigoureuse devra être effectuée au cas par cas, car les prix dépendent généralement des accords contractuels entre les compagnies minières et les cimentiers. Dans ce contexte, l'analyse sera concentrée sur l'exemple d'une mine abitibienne. De plus, une analyse semi-quantitative sera réalisée. Les hypothèses et chiffres présentés dans cette analyse seront à titre indicatif afin de pouvoir comparer les divers liants étudiés mais ils devront être adaptés au contexte de chaque mine. Les produits finis seront examinés à la sortie de la cimenterie, avec mention de l'origine des matières premières.

Ce chapitre constitue également la continuité méthodologique des chapitres précédents. La démarche expérimentale a été uniforme, utilisant le même type de remblai simulé, les mêmes tailles de moules, le même protocole de mélange, les mêmes conditions de conservation et la même presse mécanique. Cette cohérence méthodologique facilite la sélection des liants et permet une analyse comparative, objectif principal de ce chapitre.

Il est toutefois important de noter une légère différence : dans le chapitre 3, le liant activé par des alcalins était constitué d'un résidu réel de la mine Goldex. Ce résidu, composé principalement de quartz (28%) et d'albite (25%) (voir Ouffa, 2020), présente une granulométrie proche de celle du Silcolsil utilisé ailleurs dans la thèse. Malgré cette variation, les autres conditions expérimentales demeurent identiques. Par conséquent, la comparaison reste acceptable pour ce type de liant.

10.1 Éléments d'analyse

Les éléments à prendre en compte dans cette analyse, communs à tous les types de liants, sont :

Fabrication : Prix d'acquisition et empreinte carbone.

Transport : Coût et empreinte carbone.

Utilisation : Maintien ou modification des composantes de l'usine de remblai et du réseau de transport (*pipelines*).

Matières premières : L'origine des matières premières en termes de coût et d'empreinte carbone liée éventuellement à l'extraction et au transport avant fabrication sera également mentionnée, au besoin. La disponibilité aussi de ces matières importe grandement.

Nous nous efforcerons de :

- Identifier les données nécessaires et évaluer les émissions de CO_2 générées par le processus de fabrication. Le coût d'acquisition à la sortie de l'usine sera également identifié. Nous essayons de nous approcher au mieux de la réalité industrielle avec nos connaissances.
- Définir les aspects considérés dans l'analyse en fonction de la disponibilité des données sur le CO_2 et les prix. Des hypothèses seront formulées pour combler le manque de certaines données.
- Indiquer les sources d'information utilisées ainsi que la procédure suivie pour établir les hypothèses. Certaines données seront citées sans référence pour garder l'anonymat. Ces données sont généralement venues des discussions avec les industriels.
- Analyser les résultats, identifier les points de comparaison, discuter de la signification des résultats et des perspectives environnementales en fonction des propriétés connues des matériaux cimentaires étudiés et de leurs divers objectifs d'utilisation.

Le travail proposé à travers ce chapitre n'est qu'une composante de l'analyse du cycle de vie (ACV) concernant les nouveaux ciments/liants. Il s'agit plus spécifiquement d'identifier l'empreinte carbone (CO_{2eq}) de ces matériaux depuis l'extraction des matières premières (en mines ou en carrière), au transport vers l'usine de transformation (cimenterie, incinérateur, fours de calcination, …), ensuite le transport des produits finis pour leur utilisation finale (distribution, mélange dans les remblais, …) et finalement jusqu'au stade où le matériau arrive à la fin de son utilisation (fin de vie et recyclage) (Finnveden *et al.*, 2009). C'est ce qui est appelé : du « berceau à la tombe ». Des études peuvent ne pas considérer tout le cycle et on parle alors « du berceau à la porte » ou « de la porte à la porte ». Les analyses partielles tels que ces deux dernières sont utiles pour les matériaux de génie civil comme le béton, car celui-ci peut être inclus dans des produits finis ayant des cycles de vie différents. En effet, 1 m^3 de béton peut être utilisé dans une structure, un mur, un pont ou une route. Il est donc tout à fait intéressant d'avoir quantifié les impacts environnementaux en fournissant des résultats pour 1 m^3 de béton (Pacheco-Torgal *et al.*, 2014). La démarche consisterait normalement (dans ce cas particulier) d'identifier à chacune des phases la quantité de CO_2 associé à 1 kg ($kgCO_2eq/kg$) de ces produits. Ensuite de calculer l'empreinte résultante en tenant compte de la quantité nécessaire de chaque matériau initial pour fabriquer un mètre cube de matériau considéré (Sauvé *et al.*, 2016). La formule de calcul (McLellan *et al.*, 2011) est donnée par l'équation (10.1) la même équation que celle donnée au chapitre 3 (équation (3.1)). Étant donné la similitude entre le béton/mortier et le remblai en pâte cimentée, la même approche sera appliquée par analogie au remblai minier en pâte cimentée. En effet, les liants considérés peuvent être utilisés dans les différents types de remblais miniers cimenté et pour la stabilisation des résidus en surface.

$$CO_{2_{eq,total}} = \sum_i m_i \times (d_i e_i + p_i) \qquad (10.1)$$

Où :

m_i : masse de la composante i du mélange;

d_i : Distance de transport, selon le mode de transport considéré, et

e_i : facteur CO_{2eq} associé au mode de transport; On prend par exemple un ensemble articulé 40 tonnes PTRA – Marchandises diverses/longue distance avec un coefficient de 0,086 kg CO_{2eq} $.km^{-1}.tonne^{-1}$ (Renoux, 2024).

pi : Facteur CO_{2eq} associé à la composante i de mélange.

Pour évaluer le cout, l'équation (10.2) sera adoptée. Cette équation ressemble à l'équation (3.2) avec ajout du terme du transport ($m_i d_i t_i$).

$$Coût = \sum_i m_i \times (c_i + d_i t_i) \quad (10.2)$$

Où :

mi : masse du composant i dans le ciment considéré (tonne ou kg);

c_i : prix du composant i dans le ciment ($CAN/tonne ou $CAN/kg).

ti : Prix du transport d'une tonne du matériau par km ($CAN.km^{-1}.tonne^{-1}) ou $CAN.km^{-1}.kg^{-1}). Si on prend un exemple de transport de 15.225$/tonne en 2024 pour la région de l'Abitibi à partir de Montréal c'est-à-dire une distance de 632km, t_i= 0,0241$CAN.km^{-1}. tonne^{-1} .

d_i : Distance de transport (km). Trois distances seront prises en compte : d(Contrecœur-Montréal) = 63 km, d(Sorel-Tracy-Montréal) = 85 km et d(Montréal-Rouyn-Noranda) = 632 km (données de *Google Maps*). Les différentes villes concernées sont indiquées sur la carte de la Figure 10.1. Cette carte montre qu'il n'y a pas de routes conventionnelles dans le nord du Québec, où se situent plusieurs mines.

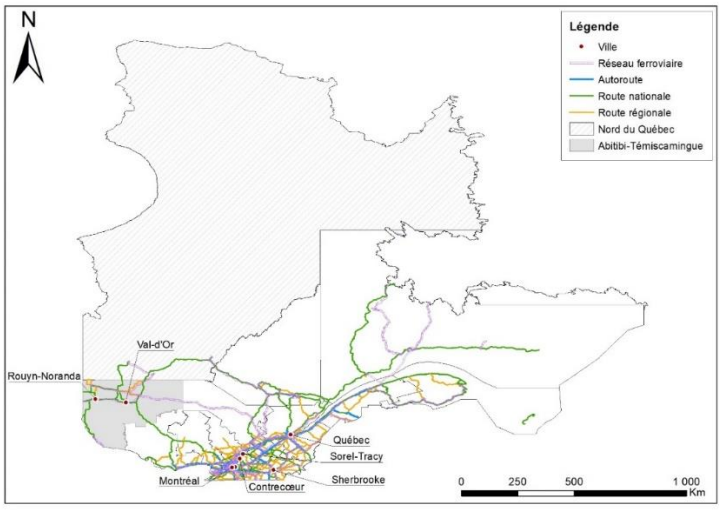


Figure 10.1 Carte du Québec montrant le réseau de transport et les villes d'origine des différents matériaux utilisés dans la thèse ou concernées par l'étude

En ce qui concerne l'ACV, à noter qu'en 2002, celle-ci, est devenue une approche reconnue (par le Sommet mondial sur le développement durable) scientifiquement valable pour la création et le développement des produits et services dans un cadre respectueux de l'environnement et de la santé humaine (Sauvé *et al.*, 2016). Elle est standardisée par les normes ISO 14040 et 14044 (Finnveden *et al.*, 2009; Standardization, 2006). Contrairement à l'économie circulaire qui vise une boucle fermée, l'ACV présente des moyens pour évaluer les scénarios possibles afin d'en retenir les meilleurs (Sauvé *et al.*, 2016). Dans notre cas par exemple, il s'agira d'évaluer pour une mine et une cimenterie données les formulations possibles et de retenir la meilleure en considérant le maximum des aspects.

Étant donné que le ratio de liant (B_w = masse de liant/masse de résidu sec) adopté dans cette thèse est fixé à 7%, les résistances en compression simple à 28 jours de cure (UCS28) obtenues par les formulations d'intérêt peuvent largement dépasser 1 MPa, la valeur généralement visée pour la pratique minière courante. Pour une formule d'intérêt, il serait normalement nécessaire de tester plusieurs ratios de liant et de calculer la valeur de B_w correspondant à 1 MPa par régression linéaire (voir l'exemple du liant de référence dans le chapitre sur l'activation alcaline : chapitre 3). Ainsi, pour combler ce manque, les formulations d'intérêt seront sélectionnées et l'équation (10.3) sera utilisée pour estimer le B_w correspondant à une UCS28 de 1 MPa.

$$B_W(liant\ considéré\ \text{à}\ UCS28 = 1MPa) = B_{W,RÉF}(UCS28 = 1MPa) \times \frac{UCS28(liant\ de\ référence\ \text{à}\ Bw = 7\%)}{UCS28(liant\ considéré\ \text{à}\ Bw = 7\%)} \quad (10.3)$$

Les formulations d'intérêt privilégient l'incorporation maximale de déchets et sous-produits industriels tout en réduisant l'utilisation de GGBFS et de GU. Bien entendu, les UCS28 de ces formulations doivent être comparables à la référence. Le Tableau 10.1 présente les formulations sélectionnées et leurs B_w estimés respectivement.

La formulation LC3-50 à base d'argiles abitibiennes n'est pas incluse dans le tableau et sera discutée séparément. En effet, le clinker utilisé dans cette formulation n'est pas suffisamment broyé, rendant les résistances obtenues non comparables à la référence 20GU/80GGBFS. La formulation LC3-50 à base d'argile abitibienne sera comparée à la même formulation LC3-50 à base de métakaolin industriel. La quantité de gypse sera ajustée en tenant compte des 5 % de gypse déjà présents dans le ciment Portland. Cependant, il est possible que les résultats de ces essais ne

soient pas inclus dans la thèse. Par conséquent, seul une analyse qualitative sera considérée pour ce type de liants LC3-50.

Tableau 10.1 Formulations sélectionnées et leurs B_w estimés correspondant à un UCS28 de 1MPa

Classe de liant	Formulation	Identifiant	UCS28 (Bw=7%)	Bw (1MPa)
Liant de référence	20GU/80GGBFS	RÉF	2016	3,63
CDSD et remplacement du GGBFS par FAF	50GGBFS/20FAF/30CDSD	M1S2	1372	5,33
	60GGBFS/10FAF/30CDSD	M1S10	1726	4,24
	50GGBFS/32,5FAF/17,5CDSD	M1S6	831	8,81
CDSD et remplacement du GGBFS par FGP	55GGBFS/15FGP/30CDSD	M2S1	1641	4,46
	67.5GGBFS/15FGP/17.5CDSD	M2S7	1812	4,04
	63GGBFS/11FGP/26CDSD	M2S10	1364	5,37
GGBFS/CDSD	20CDSD/80GGBFS	M0S1	2212	3,31
	30CDSD/70GGBFS	M0S3	2023	3,62
GGBFS/CDSD et ajout du CL	65GGBFS/5CL/30CDSD	M13S3	2286	3,20
	60GGBFS/10CL/30CDSD	M13S8	2538	2,88
CDSD et remplacement du GGBFS par GLFS	50GGBFS/20GLFS/30CDSD	M9bisS3	1630	4,49
	56,5GGBFS/16GLFS/27,5CDSD	M9bisS14	2059	3,55
	70GGBFS/7,5GLFS/22,5CDSD	M9bisS8	2574	2,84
CDSD et remplacement du GGBFS par GEAFS	70GGBFS/10GEAFS/20CDSD	M14S8	2493	2,94
	57,5GGBFS/12,5GEAFS/30CDSD	M14S10	2077	3,52
	50GGBFS/20GEAFS/30CDSD	M14S3	1816	4,03
CDSD et remplacement du GGBFS par GGLFS	66,5GGBFS/11GGLFS/22,5CDSD	M16S16	2170	3,37
	50GGBFS/20GGLFS/30CDSD	M16S3	1704	4,29
	57,5GGBFS/12,5GGLFS/30CDSD	M16S10	1877	3,90
	35GGBFS/40GGLFS/25CDSD	M16S18	1601	4,57
	17,5GGBFS/60GGLFS/22,5CDSD	M16S19	1539	4,76
Remplacement du GGBFS et GU par GGLFS	20GU/60GGBFS/20GGLFS	M17S4	2648	2,76
	10GU/60GGBFS/30GGLFS	M17S7	2203	3,32
	15GU/47,5GGBFS/37,5GGLFS	M17S13	2762	2,65
	10GU/10GGBFS/80GGLFS	M17S8	1730	4,23
	5GU/27,5GGBFS/67,5GGLFS	M17S12	2381	3,07
	5GU/47,5GGBFS/47,5GGLFS	M17S11	2001	3,66

Les données environnementales sont recueillies de différentes sources comme le montre le Tableau 10.2. Pour les matériaux qui sont considérées comme déchets, les valeurs des empreintes carbones sont nulles. Toutefois, à l'avenir, ces valeurs peuvent changer car une part de CO_2 généré par le

produit principal (*e.g.* acier) peut être alloué pour le déchet. De ce fait, leur valorisation peut changer leurs statuts de « déchets » au « sous-produits » (*e.g.* Laitier de haut fourneau dont le produit principal est la fonte).

Tableau 10.2 Empreintes carbones des différents matériaux utilisés

Matériaux/produit	**Empreinte carbone (kg CO_{2eq})**	**Référence**
Ciment Portland	0,844	Chen *et al.* (2010b)
Laitier de haut fourneau granulé broyé (GGBFS)	0,0188	
Cendres volantes type F (FAF)	0,00877	
Calcaire (LS)	0,0351	Pacheco-Torgal *et al.* (2014)
Métakaolin (MK)/argile calcinée (CC)	0,0924	
Clinker (CL)	0.94	Estimée/calculée (Davidovit's, 1991)
Gypse (GYP)	0,1402	Fořt et Černý (2018)
NaOH solide	1,3	Moyenne de plusieurs valeurs de : Turner et Collins (2013); Salas *et al.* (2018); Yusoff (2013); Habert et Ouellet-Plamondon (2016); Pacheco-Torgal *et al.* (2014); Cristelo *et al.* (2015); Park *et al.* (2010); Simms *et al.* (2017).
Poudre fine de verre (FGP)	0,063	Soliman et Tagnit-Hamou (2016)
CDSD, GLFS, GEAFS, GGLFS		0 (considéré comme déchets) Utilisation d'hydroélectricité au Québec pour le broyage et la granulation

Les prix des produits ont été recueillis à partir de diverses sources, y compris des discussions avec les industriels locaux. Les scories de four poche granulées broyées (GGLFS) ont été estimées par comparaison avec le GGBFS, en tenant compte des données de l'USGS (Callaghan, 2024). Selon ces données, on pense que le coût du broyage des GGBFS peut être estimé à environ 40 % de leur coût total. Étant encore abondantes et sous-utilisées, le prix des GGLFS a été estimé à titre indicatif à 70 % de celui du GGBFS. Les prix des scories de four poche broyées (GLFS) et de four à arc électrique broyées (GGLFS) sont basés sur quelques chiffres rapportés par Anastasiou *et al.* (2017) et Esther *et al.* (2020). Ceux des poudres fines de verre (FGP) sont basés sur l'estimation rapportée par Chekireb (2015). Finalement les prix du GU, CL, GGBFS et FAF proviennent de Belem (2017). Le Tableau 10.3 présente les prix adoptés pour cette analyse.

Tableau 10.3 Prix estimés des différents matériaux utilisés

Produit	Prix ($CAN/tonne)	Références	Produit	Prix estimés ($CAN/tonne)	Références
NaOH	571	(Godage, 2020)	CDSD	49	Estimés Esther *et al.* (2020); Anastasiou *et al.* (2017); Chekireb (2015); Callaghan (2024); Sultana et Islam (2022); Islam *et al.* (2022)
GGBFS	210	(Belem, 2017)	FGP	156	
FAF	120		GLFS	75	
GU	195		GEAFS	75	
CL	195		GGLFS	147	

10.2 Résultats d'analyse

Le Tableau 10.4 présente les masses des différents matériaux pour chaque formulation en considérant un remblai de pourcentage solide 75% avec une densité de 2,72 pour les résidus miniers (*e.g.*, Résidu de la mine Goldex en Abitibi). Ces masses sont requises pour fabriquer un mètre cube de remblai avec une UCS28 de 1MPa. À partir de ces masses, les prix et les empreintes carbones sont estimées et sont présentés dans le Tableau 10.5.

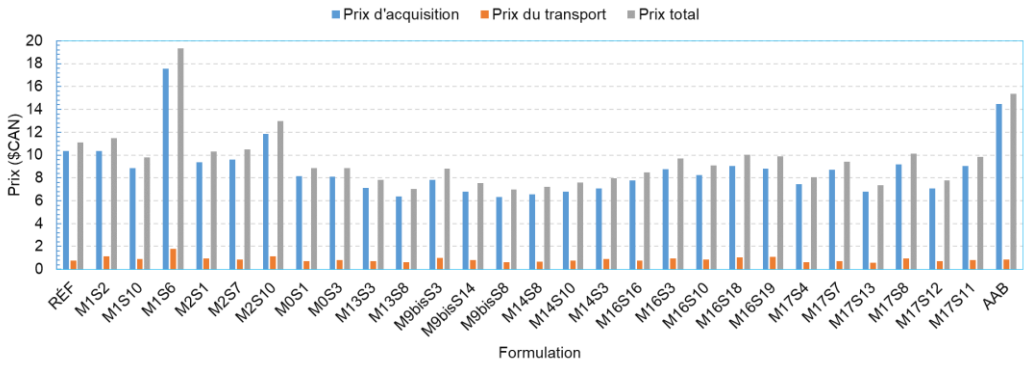


Figure 10.2 Prix estimés des formulations cimentaires sélectionnées

Il peut être remarqué que les prix sont, pour la plupart des formulations, inférieurs à la référence, avec quelques exceptions notées, à savoir : M1S2, M1S6, M2S10, et AAB (Figure 10.2). En moyenne le prix total est réduit de 22% allant d'un minimum de 6% (M2S7) jusqu'à un maximum de 37% (M13S8 et M9bisS8). Les formulations M1S2, M1S6, M2S10, et AAB ne sont pas prise

en compte dans ce calcul. Les prix sont principalement contrôlés par le prix d'acquisition, tandis que le prix de transport ne constitue que 9 % en moyenne, allant de 6 % à 11 % (Tableau 10.5).

Concernant l'empreinte carbone, il est observé que celle des nouveaux liants est très inférieure à la référence, à l'exception du liant AAB (Figure 10.3). En moyenne, la réduction est de 60% allant de 24% (M17S4) jusqu'à 77% (M9bisS8). Contrairement aux prix, l'empreinte carbone liée au transport est prépondérante, avec une moyenne de 67 %, variant de 19 % à 95 % (Tableau 10.5).

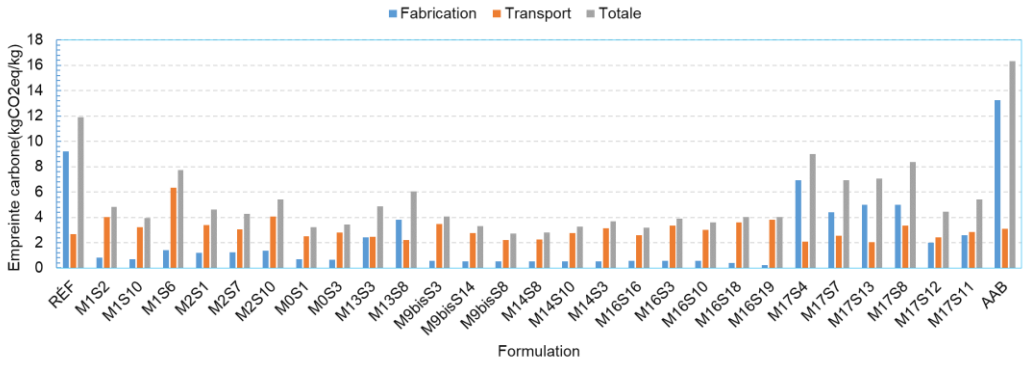


Figure 10.3 Empreintes carbone estimées des formulations cimentaires sélectionnées

Les résultats présentés dans ce chapitre concernant les coûts et les empreintes carbone des formulations cimentaires sélectionnées montrent que les coûts d'acquisition représentent une part significative du coût total. En revanche, pour les empreintes carbone, les émissions liées au transport sont prédominantes.

Les données indiquent également que l'intérêt économique à moyen terme sera modéré, voire faible. La réduction du prix total varie de 6 à 37 %, mais des investissements à court terme sont nécessaires, tels que le changement de fournisseur, le stockage de divers produits, la gestion des problèmes de qualité des déchets, et la recherche pour ajuster les formulations. En revanche, l'impact en termes d'empreinte carbone peut être très significatif à moyen terme, avec une réduction potentielle allant de 24 à 77 %.

Par ailleurs, l'orientation vers le recyclage des déchets industriels, qui sont moins coûteux que les produits naturels et disponibles localement pour réduire les distances de transport, apparaît comme une stratégie pertinente.

À présent, une discussion suivra pour chaque type de liant.

Tableau 10.4 Masses requises estimées pour les différentes formulations sélectionnées (Cw de remblai = 75% et densité de résidu = 2,72)

Formulation	Masse (kg) requise pour un mètre cube de remblai ayant une USC28=1MPa									
	NaOH	GU	GGBFS	CDSD	FAF	FGP	CL	GLFS	GEAFS	GGLFS
20GU/80GGBFS		10,01	40,02							
50GGBFS/20FAF/30CDSD			36,02	21,61	14,41					
60GGBFS/10FAF/30CDSD			34,80	17,40	5,80					
50GGBFS/32,5FAF/17,5CDSD			57,51	20,13	37,40					
55GGBFS/15FGP/30CDSD			33,48	18,26		9,13				
67,5GGBFS/15FGP/17,5CDSD			37,40	9,70		8,31				
63GGBFS/11FGP/26CDSD			46,00	19,00		8,00				
20CDSD/80GGBFS			36,58	9,14						
30CDSD/70GGBFS			35,00	15,00						
65GGBFS/5CL/30CDSD			28,75	13,27			2,21			
60GGBFS/10CL/30CDSD			23,96	11,98			3,99			
50GGBFS/20GLFS/30CDSD			30,67	18,40				12,27		
56,5GGBFS/16GLFS/27,5CDSD			27,64	13,45				7,83		
70GGBFS/7,5GLFS/22,5CDSD			27,58	8,87				2,96		
70GGBFS/10GEAFS/20CDSD			28,54	8,15					4,08	
57,5GGBFS/12,5GEAFS/30CDSD			27,90	14,56					6,07	
50GGBFS/20GEAFS/30CDSD			27,66	16,59					11,06	
67GGBFS/11GGLFS/23CDSD			30,94	10,47						5,12
50GGBFS/20GGLFS/30CDSD			29,35	17,61						11,74
57,5GGBFS/12,5GGLFS/30CDSD			30,79	16,07						6,69
35GGBFS/40GGLFS/25CDSD			21,84	15,60						24,96
17,5GGBFS/60GGLFS/22,5CDSD			11,36	14,61						38,96
20GU/60GGBFS/20GGLFS		7,67	23,02							7,67
10GU/60GGBFS/30GGLFS		4,59	27,55							13,77
15GU/47,5GGBFS/37,5GGLFS		5,53	17,52							13,83
10GU/10GGBFS/80GGLFS		5,81	5,81							46,45
5GU/27,5GGBFS/67,5GGLFS		2,13	11,71							28,74
5GU/47,5GGBFS/47,5GGLFS		2,52	23,97							23,97
75GGFS/25FAF +NaOH (0,5N)	10		35,97		11,99					

Tableau 10.5 Coûts et empreintes carbone estimés des différentes formulations de liants sélectionnées

Formulation	Prix acquisition ($CAN)	%	Prix de transport ($CAN)	%	Prix total ($CAN)	Empreinte carbone de fabrication ($kgCO_{2eq}$)	%	Empreinte carbone de transport ($kgCO_{2eq}$)	%	Empreinte carbone totale ($kgCO_{2eq}$)
20GU/80GGBFS	10,36	93	0,76	7	11,12	9,20	77	2,69	23	11,89
50GGBFS/20FAF/30CDSD	10,35	90	1,14	10	11,49	0,80	17	4,03	83	4,83
60GGBFS/10FAF/30CDSD	8,86	91	0,92	9	9,78	0,71	18	3,24	82	3,95
50GGBFS/32,5FAF/17,5CDSD	17,55	91	1,79	9	19,34	1,41	18	6,33	82	7,73
55GGBFS/15FGP/30CDSD	9,35	91	0,96	9	10,31	1,20	26	3,40	74	4,61
67,5GGBFS/15FGP/17,5CDSD	9,63	92	0,86	8	10,49	1,23	29	3,05	71	4,27
63GGBFS/11FGP/26CDSD	11,84	91	1,15	9	12,99	1,37	25	4,06	75	5,43
20CDSD/80GGBFS	8,13	92	0,72	8	8,84	0,69	21	2,52	79	3,21
30CDSD/70GGBFS	8,09	91	0,79	9	8,88	0,66	19	2,79	81	3,45
65GGBFS/5CL/30CDSD	7,12	91	0,70	9	7,82	2,41	49	2,47	51	4,88
60GGBFS/10CL/30CDSD	6,40	91	0,63	9	7,03	3,82	63	2,23	37	6,05
50GGBFS/20GLFS/30CDSD	7,83	89	0,99	11	8,82	0,58	14	3,49	86	4,07
56,5GGBFS/16GLFS/27,5CDSD	6,78	90	0,78	10	7,56	0,52	16	2,77	84	3,29
70GGBFS/7,5GLFS/22,5CDSD	6,35	91	0,62	9	6,97	0,52	19	2,20	81	2,72
70GGBFS/10GEAFS/20CDSD	6,56	91	0,64	9	7,20	0,54	19	2,27	81	2,81
57,5GGBFS/12,5GEAFS/30CDSD	6,82	90	0,78	10	7,59	0,52	16	2,74	84	3,27
50GGBFS/20GEAFS/30CDSD	7,06	89	0,89	11	7,96	0,52	14	3,15	86	3,67
67GGBFS/11GGLFS/23CDSD	7,76	91	0,74	9	8,50	0,58	18	2,60	82	3,18
50GGBFS/20GGLFS/30CDSD	8,75	90	0,95	10	9,70	0,55	14	3,34	86	3,90
57,5GGBFS/12,5GGLFS/30CDSD	8,24	91	0,86	9	9,10	0,58	16	3,03	84	3,61
35GGBFS/40GGLFS/25CDSD	9,02	90	1,02	10	10,04	0,41	10	3,60	90	4,01
17,5GGBFS/60GGLFS/22,5CDSD	8,83	89	1,08	11	9,91	0,21	5	3,80	95	4,02
20GU/60GGBFS/20GGLFS	7,46	93	0,60	7	8,05	6,91	77	2,10	23	9,01
10GU/60GGBFS/30GGLFS	8,70	92	0,72	8	9,42	4,39	63	2,54	37	6,93
15GU/47,5GGBFS/37,5GGLFS	6,79	92	0,58	8	7,37	5,00	71	2,06	29	7,05
10GU/10GGBFS/80GGLFS	9,18	91	0,95	9	10,13	5,01	60	3,37	40	8,38
5GU/27,5GGBFS/67,5GGLFS	7,10	91	0,69	9	7,79	2,02	45	2,44	55	4,46
5GU/47,5GGBFS/47,5GGLFS	9,05	92	0,81	8	9,85	2,58	48	2,84	52	5,42
75GGFS/25FAF +NaOH (0,5N)	14,46	94	0,88	6	15,34	13,24	81	3,09	19	16,33

10.2.1 Liant de référence 20GU/80GGBFS

Il convient de rappeler que le liant composé de 20 % de ciment GU et de 80 % de GGBFS (20GU/80GGBFS) est couramment utilisé dans la région minière de l'Abitibi-Témiscamingue en raison de ses performances mécaniques et hydro-géotechniques satisfaisantes, ainsi que de la compréhension de ses mécanismes d'hydratation. Cependant, son coût d'acquisition est élevé et continue d'augmenter. Pour produire 1 m^3 de remblai en pâte ayant une UCS28 de 1 MPa, environ 50 kg de ce liant sont nécessaires (Tableau 10.4), ce qui correspond actuellement à un coût estimé de 11 $CAN. Le coût d'acquisition de cette quantité représente 93 % du coût total, tandis que le transport depuis Montréal jusqu'à une mine en Abitibi représente 7 % du coût total (Tableau 10.5). L'empreinte carbone totale de cette quantité de liant est estimée à 12 $kgCO_{2eq}$, dont 77 % est attribuée au processus de fabrication et 23 % au transport depuis Montréal pour une mine Abitibienne (Tableau 10.5). De plus, le GGBFS utilisé pour fabriquer ce liant est importé de l'Ontario et n'est pas disponible au Québec (Bouzoubaâ et Fournier, 2005). Le gypse utilisé pour fabriquer le ciment Portland est également importé, par exemple d'Espagne pour une compagnie cimentière Québécoise, ce qui ajoute des coûts supplémentaires et augmente l'empreinte carbone du liant. Pour les mines situées dans le nord du Québec, ces coûts et l'empreinte carbone augmentent encore et requiert le transport par voie non conventionnelle comme la voie maritime à cause de l'absence du réseau routier dans cette région (Voir carte de la Figure 10.1).

Par ailleurs, le GGBFS est de plus en plus utilisé en génie civil pour ses propriétés hydrauliques, la très bonne résistance des ciments qui le contient aux environnements chimiques agressifs ainsi que son aspect blanc, qui donne au béton une couleur blanche contrairement au ciment Portland pur. Cette popularité croissante réduit sa disponibilité (Scrivener *et al.*, 2018c). De plus, l'industrie s'oriente de plus en plus vers le recyclage de l'acier. Par exemple, selon l'USGS, la majorité de la production de laitier d'acier aux États-Unis provient des fours à arc électrique, qui représentaient environ 71 % de la production d'acier en 2023 (Callaghan, 2024), ces fours étant principalement alimentés par de la ferraille et peu de fonte (Yildirim et Prezzi, 2011). Par conséquent, la disponibilité du GGBFS sera probablement très limitée à l'avenir et serait réservée pour des constructions esthétiques.

10.2.2 Liant à activation alcaline (AAB)

L'analyse des coûts et de l'empreinte carbone de ce liant a été abordée dans l'article présenté au chapitre 3 (ouffa et al, 2022). Les principaux points seront succinctement rappelés ici. L'activation alcaline, en effet, est une technologie dont les origines remontent aux années 50, voire à l'époque égyptienne selon certaines théories. Depuis les travaux de Davidovit's (1991), cette technologie gagne en popularité de plus en plus dans le domaine du génie civil. Cependant, la manipulation des solutions alcalines représente un défi majeur en termes de sécurité et de faisabilité opérationnelle. C'est pourquoi une nouvelle génération de liants à activation alcaline est actuellement en développement, notamment le liant «One part alkali-activated binders» (Luukkonen et al., 2018). Ce dernier consiste à créer un liant solide incorporant les produits alcalins solides qui acquiert des propriétés cimentaires une fois mélangé à l'eau, similairement au ciment Portland, ce qui permettrait d'éviter la manipulation de solutions alcalines hautement corrosives. Dans le contexte du remblai minier en pâte cimenté, l'utilisation des solutions alcalines hautement concentrées n'est pas envisageable actuellement en raison de leur coût élevé. Dans le cadre de cette thèse, un liant composé de 75% de GGBFS et de 25% de FAF activé par une solution de NaOH à faible concentration ([NaOH] = 0,5N = 0,5mol/L) a été testé avec succès en laboratoire.

Cependant, son coût d'acquisition et son empreinte carbone restent relativement élevés comparativement au liant de référence. Pour produire 1 m^3 de remblai en pâte ayant une UCS28 de 1 MPa, environ 58kg de ce liant sont nécessaires, dont 10kg de NaOH solide (Tableau 10.4), ce qui correspond à un coût total estimé de 15 $CAN. Le coût d'acquisition de cette quantité représente 94 % du coût total, tandis que le transport depuis Montréal jusqu'à une mine en Abitibi représente 7 % du coût total (Tableau 10.5). L'empreinte carbone totale de cette quantité de liant est estimée à 16 $kgCO_{2eq}$, dont 81 % est associée au processus de fabrication; 94% de cette empreinte de fabrication est associé pour NaOH seulement. L'empreinte carbone liée au transport de ce liant est de 19 % du transport depuis Montréal pour une mine Abitibienne (Tableau 10.5). Comparativement au liant de référence, cela fait une augmentation de 38% du cout total et une augmentation de 37% de l'empreinte carbone totale.

Il convient de noter que le NaOH est un coproduit du chlore, produit en proportions fixes. Les deux produits ont des dynamiques de marché distinctes, et il est rare que la demande pour les deux coïncide. Selon la demande prédominante, l'un ou l'autre peut être considéré comme le produit

principal, et le prix varie en conséquence. Les fluctuations de prix peuvent être extrêmes. Par exemple, à la mi-2008, un pic de près de 1 000 $US par tonne de NaOH a été atteint, suivi d'une chute à environ 15 $US par tonne au quatrième trimestre de 2009 (Althaus *et al.*, 2007; Brinkmann *et al.*, 2014). Par conséquent, il est à garder à l'esprit que le prix du NaOH mentionné dans cette analyse est toujours donné à titre indicatif.

L'empreinte carbone du NaOH peut varier considérablement en fonction de plusieurs facteurs, le plus important étant le type d'énergie utilisé : hydroélectrique, gaz, ou fuel (Habert et Ouellet-Plamondon, 2016; Hong *et al.*, 2014; Salas *et al.*, 2018; Yusoff, 2013). Cette empreinte dépend moins du type de procédé : cellule à diaphragme, cellule à membrane, ou cellule à mercure (Habert et Ouellet-Plamondon, 2016). L'empreinte carbone du NaOH dépend également de l'origine des matières premières : évaporation de l'eau de mer, extraction minière du sel gemme ou halite, ou extraction en solution ou *mining solution* (Salas et al., 2018). La méthode de calcul (allocation) de l'empreinte carbone peut aussi influencer la valeur finale, selon qu'elle est calculée en fonction des considérations économiques, i.e. : le prix de vente, ou le rapport massique, sachant que le NaOH est un coproduit du chlore «et de l'hydrogène » (Althaus *et al.*, 2007; Brinkmann *et al.*, 2014). La situation géographique est un autre facteur très important, qui comprend, entre autres, les moyens et les distances de transport : par exemple, pour le même procédé, l'empreinte carbone en Europe est de 0,991, tandis qu'elle est de 1,434 hors Europe (Habert et Ouellet-Plamondon, 2016). En Chine, elle a été évaluée à 1,59 (Hong *et al.*, 2014), et en Malaisie, à 0,6329 (Yusoff, 2013). Park *et al.* (2010) ont rapporté une valeur de 1,18. Pacheco-Torgal *et al.* (2014), basé sur la base de données Ecoinvent v2, a rapporté une valeur de 2,24, la plus élevée trouvée dans le cadre de cette recherche. Dans la présente thèse, une moyenne de 1,3 a été considérée.

Dans le contexte de cette étude, le Québec bénéficie d'une infrastructure de production de NaOH grâce à l'abondance d'énergie électrique et de matières premières. Le NaOH est produit dans la province par électrolyse, notamment par des entreprises telles que Olin Canada ULC (à Bécancour) et Chemtrade Logistics (à Beauharnois). L'utilisation de l'énergie électrique abondante au Québec peut jouer un rôle crucial dans la viabilité économique de l'activation alcaline. L'évaluation des coûts et de l'empreinte carbone du NaOH dans le contexte québécois est un sujet qui mérite d'être approfondi.

Concernant le GGBFS, une quantité importante est toujours contenue dans le liant à activation alcaline AAB, avec une réduction de seulement 5 % par rapport au liant de référence. Par conséquent, les défis associés au GGBFS sont également transférés au liant AAB. Les cendres volantes F (FAF) représentent 25 % de la composition du liant (précurseur). Les mêmes considérations s'appliquent aux FAF en termes d'importation, de distances de transport, ainsi que des coûts et de l'empreinte carbone associée. Les FAF ne sont pas disponibles au Québec et doivent être importées de l'Ontario et des États-Unis (Bouzoubaâ et Fournier, 2005). Les FAF se distinguent, cependant, du GGBFS par leur faible réactivité, mais aussi par leur résistance aux sulfates, notamment dans le cas des résidus hautement sulfureux où le GGBFS montre une moindre résistance (Benzaazoua *et al.*, 2002). Les FAF sont relativement plus abondantes que le GGBFS (Scrivener *et al.*, 2018c) et leurs coûts sont relativement moindres (Tableau 10.3).

Le liant AAB présente des résistances en compression simples intéressantes à 7 et 28 jours, dans le contexte des remblais miniers. Ces résistances sont comparables à celles de la référence et peuvent être obtenues avec des concentrations de NaOH très faibles (0,5 N), bien inférieures aux concentrations courantes en génie civil (qui peuvent atteindre 14 N ou plus). Le microcalorimétrie isotherme révèle que le GGBFS seul est très réactif lorsqu'il est activé avec du NaOH, et que l'ajout de 25 % de FAF est crucial pour stabiliser et uniformiser le dégagement de chaleur, tout en améliorant les résistances mécaniques. Ces résistances dépendent de la nature et de la quantité des produits hydratés, ainsi que de leur agencement. Ces produits sont principalement constitués du gel CSH (calcium silicate hydrate) et de phases semblables à l'hydrotalcite.

Bien que le liant AAB présente de bonnes résistances en compression simple à l’échelle de laboratoire, ainsi que des performances cinétiques (hydratation à court terme) et microstructurales (produits d’hydratation stables), son applicabilité industrielle nécessite encore davantage de recherche et de considérations. Premièrement, une investigation du comportement à long pour examiner, notamment, les résistances au cours du temps. Les propriétés rhéologiques doivent également être étudiées. Il est essentiel d'appliquer ce liant à d'autres types de résidus miniers, notamment les phyllosilicates et les sulfureux (autres que le résidu alcalin de Goldex). Ensuite, une évaluation du coût et de l’empreinte carbone du NaOH dans le contexte québécois est requise. La faisabilité opérationnelle nécessite la mise en place d’une usine de remblai et d’un réseau de tuyauterie en acier inoxydable pour prévenir les risques associés à la corrosivité du NaOH. Des

bacs pour dissoudre le NaOH solide avant son utilisation sont nécessaires, car l'ajout direct du NaOH solide ne confère pas les propriétés mécaniques désirables (seuls quelques essais ont été réalisés dans ce sens). De plus, la main-d'œuvre doit être formée à la manipulation des solutions alcalines. Enfin, la lixiviation du remblai doit être étudiée. Après la fermeture de la mine, les chantiers remblayés seront noyés, et il pourrait y avoir un risque de recombinaison du Na avec les eaux minières, entraînant une contamination des nappes phréatiques voisines par cette solution alcaline. En résumé, l'activation alcaline est une technologie prometteuse, mais elle reste actuellement un sujet de recherche ouvert. Il serait prématuré de parler de son applicabilité industrielle proprement dite.

10.2.3 Alternative à NaOH

10.2.3.1 Résidu CDSD

Le rôle principal du résidu CDSD est de remplacer le NaOH tout en conservant la capacité d'activation alcaline du GGBFS. Le CDSD est un déchet industriel issu de la désulfuration des gaz émis par les quatre fours rotatifs de l'usine d'enrichissement du minerai d'hémo-Ilménite (provenant de Havre-Saint-Pierre) et faisant partie du complexe métallurgique de Rio Tinto Fer et Titane (RTFT) à la ville de Sorel-Tracy au Québec. Les émissions de dioxyde de soufre SO_2 contribuent à la formation de pluies acides et de smog photochimique. Pour remédier à ce problème, en 2012, RTFT a lancé un projet majeur représentant un investissement de 85 millions de dollars pour la construction d'une usine de récupération du SO_2 utilisant la technologie du *Circulating Dry Scrubber* (CDS). L'usine, opérationnelle depuis 2014, permet de réduire les émissions de SO_2 jusqu'à 60 %. En plus du SO_2, la technologie CDS est couramment utilisée pour éliminer d'autres acides présents dans les gaz de combustion des centrales électriques au charbon. RTFT est pionnier dans l'application de cette technologie dans le secteur métallurgique au Canada. Selon les données disponibles, RTFT génère entre 30 000 et 40 000 tonnes de CDSD par an. La valorisation de ce résidu dans un liant présente un double avantage en réduisant les sites de stockage, les coûts associés et les problèmes environnementaux potentiels. Grâce à sa classification actuelle comme déchet, son empreinte carbone est considérée comme nulle, tandis que son prix est estimé à 15-25 % de celui du ciment Portland. Dans cette thèse, un prix de 49 $CAN, soit 25 % du GU, a été adopté. Ce résidu a été testé avec succès comme activateur alcalin du GGBFS en remplacement du NaOH et du ciment Portland GU.

En particulier, les liants 20CDSD/80GGBFS et 30CDSD/70GGBFS sont très prometteurs, surtout en termes de résistance à la compression à 28 jours (UCS28) et d'empreinte environnementale (Tableau 10.5). En raison de leurs caractéristiques proches en teneur de GGBFS et de CDSD, seul le liant 20CDSD/80GGBFS sera discuté ici. Pour fabriquer un m³ de remblai avec une UCS28 de 1 MPa, 46 kg de ce liant sont nécessaires, pour un coût de 9 $CAN et une empreinte carbone de 3,21 kgCO_{2eq}. Cela représente une réduction de 20 % du coût total et de 73 % de l'empreinte carbone totale par rapport au liant de référence. Le coût du transport constitue 8 % du coût total de cette quantité de liant, alors que l'empreinte carbone liée au transport représente 79 % de l'empreinte carbone totale.

Le liant 20CDSD/80GGBFS a été étudié pour ses résistances mécaniques, son flux de chaleur dégagé par son hydratation mesurée par calorimétrie isotherme et ses propriétés microstructurales par DRX et ATG (article 6 du chapitre 7). La cinétique est relativement lente à très court terme (microcalorimétrie) et à court terme (résistances à 7 jours), ce qui explique les résistances faibles à 7 jours par rapport au liant de référence. À 28 jours, les résistances sont similaires à celles du liant de référence. Les produits d'hydratation à 28 jours et 112 jours sont stables et responsables du développement des résistances mécaniques. Ces produits sont principalement des gels CSH, de l'ettringite et l'hydrotalcite. Toutefois, vu la quantité limitée de portlandite dans le CDSD, il est préférable d'ajouter jusqu'à 5-10 % de ciment Portland à ce liant afin de garantir la disponibilité de la portlandite (à long terme > 112 jours), suffisamment pour que le GGBFS réagisse (hydraulicité latente).

Enfin, l'application du CDSD à différents résidus abitibiens est nécessaire pour évaluer son applicabilité à l'échelle industrielle. Bien que les quantités de ce résidu produites au Québec par RTFT soient limitées, les normes environnementales strictes poussent les industries à adopter de plus en plus de procédés de purification des gaz émis. Par conséquent, il est anticipé que ce résidu sera de plus en plus disponible. Le séchage du CDSD peut être nécessaire pour son transport afin d'éviter son tassement dans les camions. Il semble que son séchage à 40 °C ne modifie pas significativement sa structure (voir Figure 10.4), seul le gypse (qui est un composé est mineur) se déshydrate.

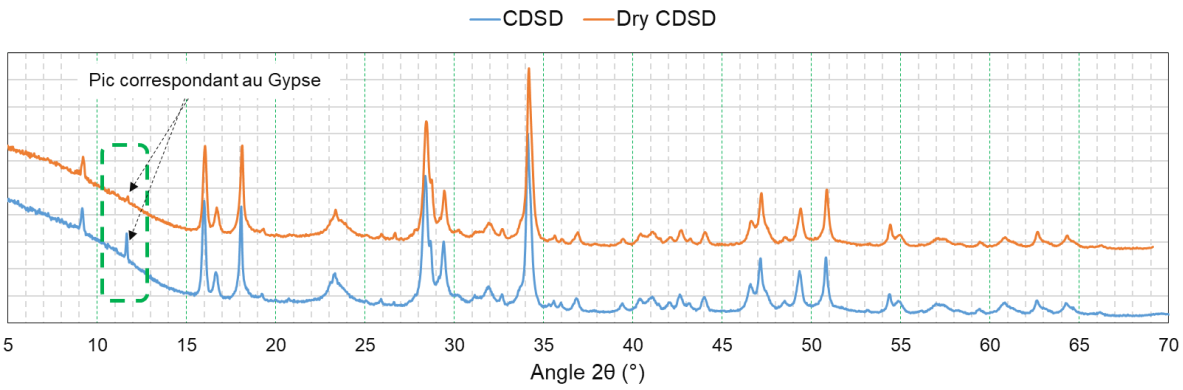


Figure 10.4 Effet du séchage à 40°C sur la structure cristalline du CDSD

10.2.3.2 Alternatives au GGBFS

Pour résoudre le problème de la haute teneur de GGBFS dans le liant 20CDSD/80GGBFS, il est proposé d'ajouter des cendres volantes type F (FAF), de la poudre fine du verre (FGP), des scories de four poche broyées (GLFS) et des scories de four à arc électrique tamisées et broyées (GEAFS). Ces différents ajouts cimentaires (SCM) peuvent être ajoutés de 5 à 20 % maximalement pour garantir les bonnes UCS28 comme détaillé dans le chapitre 4 (article de conférence Paste 2023) et le chapitre 5 (article de conférence Minefill 2024). L'utilisation combinée du CDSD et de ces ajouts cimentaires permet de remplacer totalement le ciment GU et de réduire le GGBFS de 10-30 % par rapport au liant de référence tout en conservant des UCS7 et UCS28 satisfaisantes. L'empreinte carbone de ces liants ternaires CDSD/GGBFS/SCM est considérablement réduite par rapport au liant de référence (Figure 10.5 et Tableau 10.5). Les prix sont légèrement réduits dans le cas de la FAF et de la FGP, et grandement réduits dans le cas du GLFS et du GEAFS (Figure 10.5 et Tableau 10.5).

L'un des aspects les plus importants des ajouts cimentaires est leur réactivité à long terme et leur rôle dans la densification des produits hydratés, notamment des gels CSH. Cela renforce la résistance chimique des composites cimentaires contenant ces ajouts face aux diverses agents agressifs environnementaux. L'ajout de 5-10 % de clinker à ces liants ternaires est recommandé pour pallier le manque de portlandite et assurer la continuité de l'hydratation long terme.

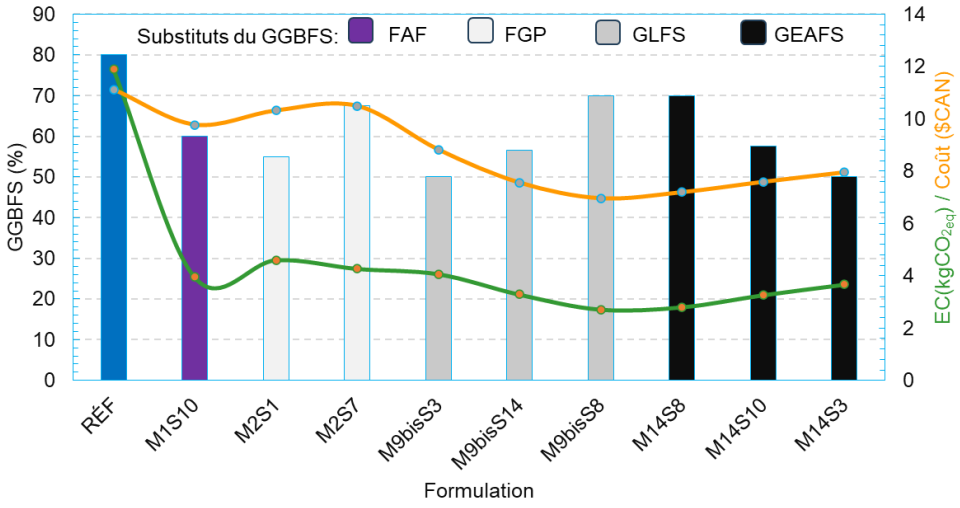


Figure 10.5 Taux de remplacement du GGBFS dans le système CDSD/GGBFS par divers ajouts cimentaires et empreintes carbones et coûts associés des formulations dans un 1m^3 de remblai

10.2.4 Scories LFS traitées

La littérature indique que certains traitements peuvent améliorer la réactivité des scories LFS dans les composites cimentaires (*e.g.* mortiers, béton). Une revue de littérature présentée au chapitre 6 (article 5) a examiné ces traitements et permis de sélectionner deux types offrant les meilleurs résultats en termes de réactivité des scories. Parmi ces traitements, le refroidissement rapide à l'eau sous pression a été appliqué à un type de scories LFS.

Le refroidissement rapide par eau sous pression est un moyen efficace en terme de vitrification (Tossavainen *et al.*, 2007) et d'amélioration de la réactivité (Islam *et al.*, 2022) des scories de four poche (LFS). Dans le cadre de cette thèse (chapitre 7), ce traitement a été appliqué sur des scories provenant des aciéries d'ArcelorMittal à Contrecœur, au Québec. Effectivement, les résultats montrent que ce traitement est efficace pour la vitrification de ces scories. Le MgO reste non amorphisé, cependant il est rapporté que, même non amorphisé, la taille des cristaux du périclase devient plus petite et le MgO plus réactifs (Zhao *et al.*, 2020; Zhao *et al.*, 2021). La littérature démontre également la synergie entre les LFS et le GGBFS (Adolfsson *et al.*, 2011b), d'une part, et avec le gypse (Kim *et al.*, 2016; Nguyen *et al.*, 2019), d'autre part. La synergie entre LFS et le GGBFS est liée, entre autres, à la teneur en CaO qui se transforme en $Ca(OH)_2$ lors de l'hydratation, mais aussi à la présence de MgO. En effet, il a été démontré que le MgO est un excellent activateur

du GGBFS (Jin et Al-Tabbaa, 2014; Sarkkinen *et al.*, 2019). Concernant le gypse, la synergie est due à la formation de l'ettringite par réaction des aluminates contenus dans les LFS avec les sulfates du gypse. Pour ces raisons, dans cette thèse, le LFS a été traité par granulation à l'eau sous pression suivi du broyage et utilisé dans deux systèmes ternaires : GU/GGBFS/GGLFS et CDSD/GGBFS/GGLFS.

Plusieurs formulations prometteuses ont été sélectionnées en raison de leurs UCS28 (et UCS7) satisfaisantes (chapitre7). Une évaluation sommaire de leurs coûts et de leur empreinte carbone a été réalisée sur la base d'un m³ de remblai ayant une UCS28 de 1 MPa. L'objectif était de réduire l'utilisation de GGBFS et de substituer le ciment GU en utilisant ces scories traitées. La Figure 10.6 et la Figure 10.7 présentent respectivement le taux de réduction du GGBFS (et du GU), ainsi que les coûts et les empreintes carbone correspondants pour les deux systèmes ternaires.

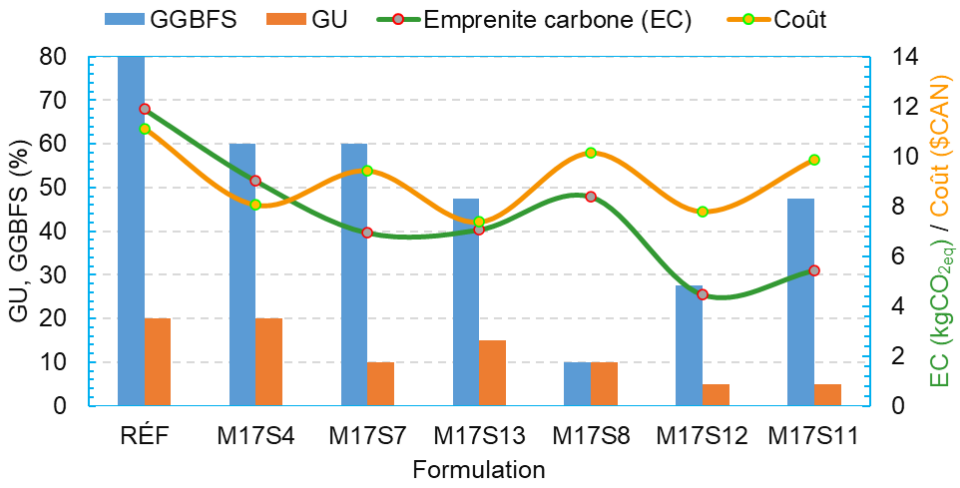


Figure 10.6 Taux de remplacement du GGBFS et GU dans le système GU/GGBFS par GGLFS et empreintes carbones et coûts associés des formulations dans un 1m3 de remblai

Dans le système GU/GGBFS/GGLFS (Figure 10.6), la diminution de l'utilisation de GU est passée de 20% dans le liant de référence à seulement 5% dans les formulations M17S11 et M17S12. En parallèle, la réduction de l'utilisation de GGBFS est passée de 80% dans le liant de référence à 27,5% dans la formulation M17S12. Les empreintes carbones sont considérablement réduites par rapport au liant de référence, avec des taux de réduction allant de 24 à 63%. Les prix sont également

réduits, bien que de manière moindre comparativement aux réductions des empreintes carbone; les taux de réduction varient entre 9% et 34%.

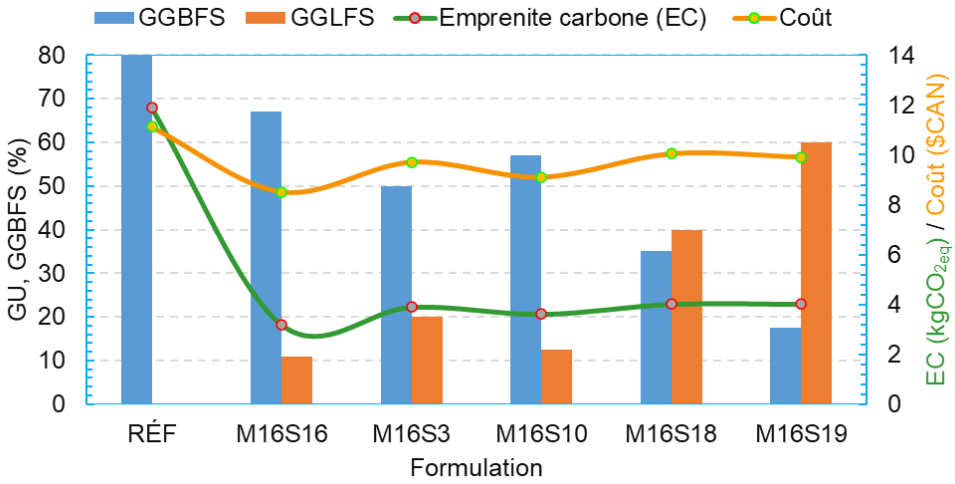


Figure 10.7 Taux de remplacement du GGBFS dans le système CDSD/GGBFS par GGLFS et empreintes carbones et coûts associés des formulations dans un 1m^3 de remblai

Dans le système CDSD/GGBFS/GGLFS (Figure 10.7), le GU a été substitué totalement. Le GGBFS est réduit de 80% dans le liant de référence à 17,5% dans la formulation M16S19. Les empreintes carbones sont considérablement réduites par rapport au liant de référence, avec des taux de réduction allant de 66 à 73%. Les prix sont également réduits, bien que de manière moindre comparativement aux réductions des empreintes carbone; les taux de réduction varient entre 10% et 24%.

Les résultats de cette analyse relativement sommaire semblent prometteurs et indiquent que le GGLFS présente un fort potentiel. Cependant, contrairement au GGBFS, la composition chimique des scories LFS est très variable, ce qui peut poser des défis pour une application à grande échelle. Une classification de ces scories pourrait être une solution à ce problème, en particulier l'utilisation des scories avec une teneur en aluminium (Al2O3 ≥ 10%) comme matériau cimentaire est recommandé. De plus, contrairement au GGBFS qui peut être massivement utilisé (jusqu'à 80%), les GGLFS peuvent être utilisés (en combinaison avec d'autres ajouts cimentaires) jusqu'à 30% seulement tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques et microstructurales. Pour les futurs

travaux de recherche, il est recommandé d'optimiser le broyage des scories LFS granulées et les paramètres de granulation, notamment la pression d'eau.

10.2.5 Ciments au calcaire et argiles calcinés LC3

Les ciments LC3 représentent une variante au ciment Portland à empreinte carbone considérablement réduite. Le LC3-50, par exemple, permet une diminution des émissions de CO_2 pouvant atteindre jusqu'à -30% (voire -40%), par rapport au ciment Portland ordinaire. Ceci en tenant compte uniquement des matériaux constitutifs : clinker (50%), calcaire (15%), métakaolin (30%) et gypse (5%) (Scrivener *et al.*, 2018a). Avec des améliorations potentielles dans les procédés de fabrication, cette réduction pourrait atteindre jusqu'à -70% de CO_2 (Thyssenkrupp, 2021).

Le développement des LC3 a débuté effectivement avec un projet de recherche initié en 2013, qui a conduit à la mise en place d'usines pilotes pour la production de ces ciments en Inde et à Cuba (Bishnoi *et al.*, 2014; Emmanuel *et al.*, 2016; Vizcaíno-Andrés *et al.*, 2015). Cependant, les études sur ces ciments avaient déjà commencé entre 2005 et 2009 (Scrivener et Fernandez, 2011). Récemment, en juin 2024, le groupe immobilier multinational indien Lodha a annoncé sur sa page LinkedIn la signature d'un protocole d'accord (MoU) avec l'Indian Institute of Technology Delhi (IIT Delhi) et la Fondation Rocky Mountain Institute India (RMI India) pour lancer la première utilisation commerciale du LC_3. Cela illustre les efforts déployés pour accélérer la décarbonation de l'industrie du ciment et du béton. Une caractéristique notable de ces ciments est le raffinement remarquable de leur porosité par rapport au ciment Portland ordinaire, ce qui les rend plus résistants aux attaques chimiques dans divers environnements (Antoni, 2013). Dans le domaine du génie civil, en particulier pour les mortiers et le béton, il a été démontré que des argiles kaoliniques contenant au moins 40% de kaolinite sont nécessaires pour atteindre des performances mécaniques similaires à celles du ciment Portland ordinaire (Avet *et al.*, 2016).

Pour les remblais miniers, où des résistances plus faibles sont acceptables comparativement aux mortiers et bétons, une teneur en kaolinite plus basse pourrait être envisagée. D'autres types d'argiles peuvent également être considérés (Ambroise *et al.*, 1985c; He *et al.*, 1995). C'est dans ce contexte que les argiles de l'Abitibi-Témiscamingue ont été étudiées. Les résultats préliminaires de cette thèse montrent que ces argiles sont prometteuses, notamment en termes de leur réactivité

moyenne dans les tests de pouzzolanicité (par exemple, ASTM C1897 – 20). Ainsi, ces argiles pourraient être utilisées dans les ciments LC3 destinés aux remblais miniers, bien que des études supplémentaires soient nécessaires pour confirmer ces résultats, notamment sur la minéralogie des argiles. En effet, des tests plus spécifiques sont requis pour distinguer la chlorite de la kaolinite dans ces argiles (Laverdière et De Kimpe, 1984).

Par ailleurs, les sites miniers tels que la mine Éléonore sont entourés de dépôts argileux abondants. Le métakaolin industriel coûte environ trois fois plus cher que le ciment GU (Scrivener *et al.*, 2018a), donc l'utilisation des argiles locales près des mines pourrait réduire considérablement les coûts et l'empreinte carbone, notamment en diminuant les besoins de transport (NLK, 2002). Cependant, cela nécessiterait des installations pour la calcination de ces argiles. À cet égard, une entreprise régionale comme Blais Industries Inc. a manifesté un engagement sérieux à développer des usines mobiles pour calciner les argiles locales et les résidus miniers très fins dans le cas où ces matériaux seront utilisables par les mines. Les résidus fins nécessitent une séparation par des techniques telles que l'hydrocyclonage afin de séparer la partie argileuse.

Il est important de noter que la source d'énergie utilisée influence grandement l'empreinte carbone de l'argile calcinée, comme le métakaolin (Berriel *et al.*, 2016; Habert et Ouellet-Plamondon, 2016). Cette empreinte est également affectée par le procédé d'extraction de l'argile et la distance de transport entre la mine et l'usine de calcination. La calcination de l'argile requiert aussi des opérations de concentration et de séchage, qui peuvent augmenter la consommation d'énergie et de matériaux (Heath *et al.*, 2014). En Abitibi-Témiscamingue, l'empreinte carbone est prévue faible grâce à l'accès au réseau hydroélectrique. Toutefois, les argiles de cette région contiennent une part importante de quartz et feldspaths, nécessitant une concentration. De plus, leur contexte humide impose un séchage, ce qui pourrait augmenter les coûts de production. Pour les mines éloignées, l'absence de réseau hydroélectrique oblige à utiliser d'autres types d'énergie, potentiellement polluantes. L'utilisation du bois pourrait cependant pallier ce problème.

10.3 Points à retenir

Dans ce chapitre de discussion, les différents liants ont été analysés sommairement à la lumière de leur empreinte carbone, de leurs coûts, de leur transport, de leur disponibilité ainsi que des modifications potentielles de l'usine de remblai que pourrait entraîner leur application. Il apparaît

qu'il n'existe pas de méthode d'évaluation universellement applicable à tous les liants et à toutes les mines. Chaque mine doit évaluer les options en fonction des énergies, des technologies et des ressources disponibles. Tous les liants développés dans cette thèse sont prometteurs et ouvrent des perspectives de recherche intéressantes. Ils devront être appliqués aux remblais miniers réels à court et à long terme avant de faire des conclusions. Cependant, certains points sont à retenir :

Activation alcaline : Cette méthode est intéressante, mais les coûts et l'empreinte carbone du NaOH doivent être évalués spécifiquement pour le contexte Québécois. L'application de cette technologie entraînera des modifications de l'usine de remblai en raison de la nature corrosive des solutions alcalines. Il faudra étudier la lixiviation des remblais basés sur l'activation alcaline à long terme pour prévenir la contamination des eaux minières en cas de noyage de la mine (après la fermeture).

Résidu de désulfuration (CDSD) : Cette option est trés prometteuse, mais à court terme, elle peut être limitée par la disponibilité limité du CDSD. À long terme (quelques années), cette ressource devrait être plus accessible en raison des normes environnementales de plus en plus strictes, qui exigent la purification des gaz émis par les procédés industriels.

Traitement des scories de four poche : Cette ressource est très intéressante, mais la variabilité chimique de ce matériau pourrait poser un problème. Pour résoudre ce défi, il faudra classer ces scories et trouver un traitement adapté à chaque type. La modification de leur chimie lorsqu'elles sont en état fondu dans l'aciérie, par l'ajout de cendres volantes par exemple, pourrait améliorer leur broyabilité une fois granulées. D’ailleurs, l'optimisation du broyage et de la granulation de ces scories devra être étudiée.

Argiles de l'Abitibi-Témiscamingue : Les argiles de l'Abitibi-Témiscamingue, les argiles à proximité des sites miniers ainsi que la partie très fine des résidus miniers sont des matériaux très prometteurs et constituent des voies de recherche intéressantes. Leur application nécessitera des recherches plus poussées.

Ces éléments montrent que, bien que chaque liant présente des avantages potentiels et des limites. Des études supplémentaires sont nécessaires pour optimiser leur utilisation et examiner leur comportement géochimique et hydro-géotechnique dans des contextes spécifiques.

CHAPITRE 11 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Les mines souterraines deviennent de plus en plus profondes dans leur quête de minerai afin de satisfaire la demande croissante en métaux et en minéraux divers. Cette profondeur accrue entraîne des pressions de plus en plus importantes sur les infrastructures souterraines, augmentant le risque d'effondrements si des mesures préventives ne sont pas prises. Le remblai minier en pâte cimenté (CPB) est spécifiquement conçu pour prévenir ces effondrements et garantir la sécurité et la stabilité des mines souterraines tout en permettant l'accès aux zones minéralisées inaccessibles sans support secondaire des terrains. Ce matériau innovant offre des avantages économiques, sécuritaires et environnementaux notables. Cependant, le coût du remblayage par CPB augmente en raison de la hausse continue du prix du liant, qui représente en moyenne 70 % du coût total de cette opération dans les mines québécoises. De plus, les émissions de gaz à effet de serre liées à la production du ciment Portland et au transport des liants vers les mines éloignées entraînent des surcoûts et alourdissent le bilan carbone de l'industrie minière. Par ailleurs, la disponibilité limitée du GGBFS, en raison de son utilisation dans d'autres secteurs, notamment en génie civil, constitue un défi. Le GGBFS est crucial pour les CPB, notamment ceux traitant des résidus sulfureux, en raison de sa résistance aux attaques sulfatiques. Ce projet de doctorat vise à contribuer au développement des liants alternatifs pour les CPB. Ces nouveaux liants devront être plus économiques que ceux actuellement en usage et plus respectueux de l'environnement en réduisant leur empreinte carbone. En outre, les matières premières nécessaires devront être disponibles localement, idéalement dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue ou à l'échelle régionale du Québec, afin de limiter les coûts et l'empreinte carbone associés au transport.

Plus spécifiquement, quatre options alternatives ont été explorées :

- Activation alcaline des mélanges binaires FAF/GGBFS avec l'hydroxyde de sodium (NaOH) qui remplace totalement le GU.
- Utilisation du résidu de désulfuration de l'air provenant du procédé Circulating Dry Scrubber (CDSD) de RioTinto Fer et Titane à Sorel-Tracy comme alternative au NaOH et au GU pour activer le GGBFS.
- Examen de divers déchets et sous-produits industriels, tels que les cendres volantes F (FAF), la poudre fine de verre (FGP) et les scories de four à arc électrique (EAFS) comme remplacements partiels du GGBFS dans les mélanges CDSD/GGBFS.

- Traitement des scories d'aciérie, notamment celles de four poche, par granulation rapide à l'eau sous pression, pour les utiliser comme ajout cimentaire dans les systèmes GU/GGBFS et CDSD/GGBFS en remplacement partiel du GGBFS.
- Enfin, les ciments LC3 (*Limestone Calcined Clay Cement*) ont été évalués comme une quatrième alternative, en utilisant les argiles de l'Abitibi-Témiscamingue calcinées comme ajout cimentaire.

Conclusions

La première alternative a été explorée à travers une approche méthodologique en quatre étapes. L'objectif est de développer un liant à activation alcaline et de présenter cette méthodologie comme base pour d'autres liants alternatifs. D'abord, un plan d'expérience a été réalisé avec des remblais simulés en sable fin, en utilisant des mélanges binaires de GGBFS/FAF activés par NaOH à des concentrations de 0,5 à 1 N. La cinétique d'hydratation à court terme et la microstructure des produits hydratés ont été analysées par µ-DSC, DRX, MET et MAS-RMN. Une formulation prometteuse de 25 % FAF et 75 % GGBFS activée par NaOH à faible concentration (25FAF/75GGBFS+NaOH, [0,5N; 1N]) a été testée sur des remblais réels avec des résidus de la mine Goldex en Abitibi. Une évaluation économique et environnementale sommaire a suivi. La calorimétrie isotherme a montré l'impact du pourcentage de FAF sur la cinétique d'hydratation. Les analyses ont révélé une absence de portlandite et d'ettringite, remplacées par des phases similaires à l'hydrotalcite et des C-S-H distincts de ceux du ciment Portland. La résistance à la compression des CPB a montré que le mélange 75% GGBFS/25% FAF activé par NaOH est une alternative viable au GGBFS/GU. Cependant, le coût et l'empreinte carbone du NaOH, comme évalués dans cette thèse, demeurent élevés. Il est donc crucial d'explorer d'autres options, telles que la récupération de sous-produits ou de déchets industriels alcalins. Une réévaluation du coût et de l'empreinte carbone du NaOH dans le contexte spécifique du Québec est également nécessaire, en tenant compte de la disponibilité et de l'empreinte carbone de l'énergie hydroélectrique dans la province.

La deuxième option alternative a été examinée en suivant la même méthodologie, mais cette fois à travers des plans de mélanges utilisant uniquement du sable fin silicosil comme squelette du remblai, sans application sur les résidus miniers. Les résultats ont démontré avec succès la possibilité de remplacer le NaOH (et le GU) par un déchet industriel, le CDSD, qui est moins

coûteux et présente une empreinte environnementale plus faible. Ce déchet est disponible localement à Sorel-Tracy, Québec. Des sous-produits industriels tels que les FAF, la FGP et les EAFS ont également été testés avec succès comme remplacements partiels du GGBFS dans le système CDSD/GGBFS jusqu'à 20%. Le liant composé de 20% CDSD et 80% GGBFS présente les mêmes résistances mécaniques à 28 jours que le liant de référence, mais seulement 60% de cette résistance à 7 jours, indiquant une cinétique de réaction plus lente du CDSD, confirmée par microcalorimétrie isotherme. Les produits d'hydratation observés sont principalement les CSH et l'ettringite, soutenant l'hypothèse que le CDSD, contenant majoritairement des sulfites de calcium (Hannebachite comme minéral), favoriserai la formation d'ettringite en réaction avec le GGBFS. Parmi les produits d'hydratation également on trouve l'hydrotalcite ainsi que le monosulfoaluminate. Ces produits sont les mêmes trouvées dans le liant de référence. Cependant leur quantité ainsi que leurs microstructures pourraient être différentes. Pour compenser la faible réactivité du CDSD à court terme (≤ 7 jours) et atteindre une résistance équivalente ou supérieure à celle du liant de référence, l'ajout de 5% de clinker est recommandé, comme démontré dans cette thèse.

La troisième option alternative explorée dans ce projet de thèse concerne la valorisation des scories d'aciérie, en particulier celles issues des fours poche (Ladle Furnace) d'ArcelorMittal à Contrecœur (Québec). Ce sous-produit industriel, dont la composition chimique est proche à celle du clinker, suscite un intérêt croissant en tant qu'ajout cimentaire. Toutefois, il présente des défis en raison de la présence de phases minérales problématiques telles que la chaux et la magnésie libres, ainsi que certains aluminates calciques métastables qui se forment au cours de l'hydratation de ces scories. Toutes ces phases peuvent altérer la stabilité dimensionnelle des matériaux cimentaires à long terme. Les scories de four poche, particulièrement celles riches en silicium, contiennent principalement du di-calcium silicate sous sa forme Beta (β-C_2S), une phase faiblement réactive. Par conséquent, un traitement adéquat est nécessaire avant leur utilisation comme matériau cimentaire.

En se basant sur la littérature scientifique, un traitement par granulation rapide à l'eau sous pression (*water quenching*) suivi de broyage a été appliqué; Le produit ainsi obtenu est dénommé GGLFS (*Ground Granulated Blast Furnace Slag*). Ces GGLFS ont ensuite été intégrées dans deux systèmes cimentaires ternaires : GU/GGBFS/GGLFS et CDSD/GGBFS/GGLFS, selon des plans

de mélanges bien calculés. Les essais mécaniques en compression simple, effectués à 7 et 28 jours sur des éprouvettes de remblais simulés avec du sable fin SilCoSil106, ont révélé des synergies positives entre les GGLFS et avec chacune des autres composantes : CDSD, GU et GGBFS. Les GGLFS possèdent des propriétés cimentaires intrinsèques (latentes) et peuvent également servir d'activateur pour le GGBFS. Le remblai constitué de 100% GGLFS a montré une résistance de 646 kPa à 28 jours, tandis que celui composé de 80% GGLFS et 20% GGBFS a présenté une résistance de 1295 kPa, proche de celle de la formulation 20%GU/80%GGLFS à 1493 kPa.

En plus des tests mécaniques, certaines formulations binaires et ternaires ont été analysées par des tests cinétiques de dissolution et par microcalorimétrie isotherme. Les résultats montrent que le GGLFS est très réactif à court terme, elles améliorent la réactivité des mélanges et augmentant la chaleur d'hydratation. Elles ont également un impact positif sur le pH et la conductivité électrique des mélanges. L'analyse des produits d'hydratation à 28 et 112 jours, réalisée par diffraction des rayons X et analyses thermogravimétriques, a montré que les GGLFS améliore les produits d'hydratation, notamment par ses phases aluminates réactives. En l'absence d'ajouts de sulfates, comme dans le système GU/GGBFS/GGLFS, les scories traitées ne forment pas d'ettringite mais plutôt des monosulfoaluminates. En revanche, dans le système CDSD/GGBFS/GGLFS, l'ettringite se forme, ainsi que des phases AFm. Le GGLFS favorise la formation de produits de type C-A-H et C-A-S-H en raison de sa teneur élevée en calcium et en aluminates réactifs.

Des techniques d'investigation supplémentaires ont été appliquées pour caractériser les scories traitées et non traitées, comprenant XRF, ICP-MS, analyse de surface spécifique par Blaine et BET, densité, analyse granulométrique, et microscopie électronique à balayage (MEB-EDS). Bien que les GGLFS présentent un fort potentiel en tant qu'ajout cimentaire, l'optimisation du processus de granulation et de broyage est nécessaire pour une application industrielle, notamment en ajustant la pression d'eau de granulation et en contrôlant le contenu en oxydes de fer par séparation magnétique. De plus, il est crucial d'étudier le comportement à long terme des formulations prometteuses et leur application sur des remblais utilisant des résidus réels. La grande variabilité chimique des scories LFS constitue un défi majeur pour leur application à grande échelle. Ainsi, une classification des scories, similaire à celle des cendres volantes des centrales thermiques, est nécessaire. Cette thèse propose une classification, recommandant les scories ayant une teneur en Al_2O_3 supérieure ou égale à 10% pour une utilisation comme ajout cimentaire.

La quatrième et dernière alternative explorée concerne la valorisation des argiles provenant de la région minière de l'Abitibi-Témiscamingue comme ajout cimentaire pour les ciments LC3. En raison du manque d'informations sur la minéralogie de ces argiles, une étude préliminaire a été menée pour évaluer leur composition minéralogique. Au total, 33 échantillons ont été prélevés dans la région et préparés pour obtenir des échantillons analytiques. Plusieurs techniques ont été employées, notamment la perte au feu, l'XRF, la DRX et l'analyse soufre carbone. Les résultats montrent que les argiles sont composées de minéraux tels que l'illite, la muscovite, la chlorite, la vermiculite et, dans certains cas, la kaolinite. La fraction non argileuse contient du quartz, des feldspaths et de la magnésio-hornblende, en accord avec les quelques études réalisées dans le même contexte géologique que celui de L'Abitibi-Témiscamingue. Toutefois, des analyses supplémentaires sont nécessaires pour confirmer la présence de kaolinite, un minéral d'intérêt particulier pour les ciments LC3. Il est également nécessaire d'examiner le comportement de la chlorite en tant qu'ajout cimentaire dans les ciments LC3 (au lieu du métakaolin).

Deux échantillons ont été choisis et soumis à des tests de calcination selon un plan d'expérience de Taguchi, avec des températures variant de 700°C à 850°C, un gradient de température de 5 à 10 °C/min, et des temps de calcination de 30 minutes et une heure. Les performances ont été évaluées en mesurant la résistance mécanique en compression simple à 7 et 28 jours des éprouvettes de remblais simulés à base de ciments LC3-50 incorporant ces argiles calcinées. L'argile grise de la région de Rouyn-Noranda s'est montrée faiblement réactive, tandis que l'argile brune d'Abitibi-Ouest a montré une réactivité modérée. Cette modération de réactivité de l'argile brune a été confirmé par le test de pouzzolanicité R3. Deux processus ont été testés pour améliorer la réactivité des deux argiles : le broyage après calcination et la concentration (par tamisage) avant calcination. Ces processus ont significativement amélioré la réactivité de l'argile d'Abitibi-Ouest, mais pas celle de l'argile de Rouyn-Noranda. Bien que cette étude soit préliminaire, les résultats sont prometteurs. Des travaux supplémentaires sont nécessaires pour développer une application industrielle, notamment en approfondissant l'étude minéralogique des argiles d'Abitibi-Ouest et en testant leur utilisation dans des remblais réels dans la région de l'Abitibi.

Ce projet de recherche appliquée, principalement axé sur le contexte québécois, propose des alternatives utilisant de nouveaux matériaux disponibles dans la province. Cependant, les résultats

sont également applicables à d'autres régions du monde, notamment dans les pays à forte activité minière, car les matériaux concernés y sont également disponibles.

Les quatre alternatives explorées montrent un potentiel prometteur et offrent une gamme de solutions adaptées à diverses situations. Les résistances mécaniques des liants alternatifs sont particulièrement satisfaisantes pour les remblais miniers et leur empreinte carbone est généralement réduite grâce à l'intégration de différents déchets et sous-produits industriels. Cependant, des études spécifiques sont nécessaires pour chaque application. Les exploitations minières devront sélectionner le liant le plus approprié en fonction de leurs besoins spécifiques et de leur situation géographique. En effet, la distance de transport au sein du Québec peut affecter l'empreinte carbone et le coût des nouveaux liants. Une évaluation préliminaire a été réalisée dans cette thèse, aboutissant à une liste de formulations à étudier plus en détail, notamment à travers des tests sur des remblais réels (voir le chapitre Discussion). Une fois le liant choisi, il sera crucial d’évaluer ses performances à long terme dans des conditions réelles de remblais miniers utilisant des résidus spécifiques. Le nombre d'ingrédients que contiennent les différentes formulations, limité à quatre au maximum, est comparable à celui des ciments écologiques tels que les ciments LC3, ce qui est considéré comme acceptable.

Recommandations

Parmi les options proposées dans cette thèse, la valorisation des résidus CDSD apparaît particulièrement prometteuse, car elle ne nécessite ni traitement spécifique ni modification des procédés de remblayage ou des infrastructures de stockage de ciment dans les mines.

L’étude des argiles ouvre des perspectives intéressantes pour l’utilisation des argiles locales dans la production de ciment, ainsi que pour l’emploi de la fraction argileuse des résidus miniers comme ajout cimentaire. La concentration, la calcination et le broyage post-calcination de cette fraction argileuse pourraient être intégrés dans le ciment LC3-50. Toutefois, une réoptimisation de la formulation du LC3 est nécessaire pour les remblais miniers, car une teneur excessive en argile risque de compromettre la résistance mécanique à long terme (au-delà de 56 jours). Par ailleurs, le remplacement du gypse naturel par le CDSD doit également être envisagé.

La co-calcination (à T ≤ 1200 °C) des argiles ou des résidus miniers (riches en aluminium et silicium) avec des scories de fer (riches en calcium) est une alternative prometteuse, recommandée dans le chapitre 2 (revue de littérature). Cependant, cette piste n'a pu être explorée dans cette thèse en raison de contraintes de temps. Il est donc fortement conseillé d'investiguer cette approche dans le futur, avec pour objectif le développement de liants bélitiques (β-C2S).

- Au terme de cette thèse, les recommandations suivantes sont également formulées :
- Étudier à long terme les performances des liants sélectionnés dans des remblais miniers réels.
- Réaliser une évaluation économique et environnementale de l'utilisation du NaOH dans le contexte québécois.
- Optimiser le processus de granulation et de broyage des scories LFS par l'ajout d'autres déchets aux scories fondues, tels que les cendres volantes, afin d'améliorer leur broyabilité et leur réactivité.
- Étudier l'influence de la granulation à l'eau sous pression sur les cristaux de périclase (MgO) et déterminer si ce procédé peut résoudre les problèmes d'expansion volumique.
- Évaluer l'impact de la variabilité de la composition chimique des scories LFS sur la microstructure et la réactivité des scories granulées.
- Effectuer une caractérisation approfondie des argiles de l'Abitibi-Témiscamingue (minéralogie, volume disponible) pour estimer leur potentiel dans la production de ciments LC3.
- Examiner la possibilité de séparer et de calciner la fraction argileuse des résidus miniers afin de l'utiliser comme ajout cimentaire dans les remblais miniers.

RÉFÉRENCES

Abdelrahim, A., Nguyen, H., Omran, M., Kinnunen, P., Iljana, M., Illikainen, M., and Fabritius, T. (2022). Development of Cold-Bonded Briquettes Using By-Product-Based Ettringite Binder from Ladle Slag. *Journal of Sustainable Metallurgy, 8*(1), 468-487. doi:10.1007/s40831-022-00511-1

Abou Abou Rida, M., and Harb, F. (2014). Synthesis and characterization of amorphous silica nanoparitcles from aqueous silicates uisng cationic surfactants. *Journal of Metals, Materials and Minerals, 24*(1).

Adesanya, E., Ohenoja, K., Di Maria, A., Kinnunen, P., and Illikainen, M. (2020). Alternative alkali-activator from steel-making waste for one-part alkali-activated slag. *Journal of cleaner production, 274*, 123020. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123020

Adesanya, E., Ohenoja, K., Kinnunen, P., and Illikainen, M. (2017a). Alkali Activation of Ladle Slag from Steel-Making Process. *Journal of Sustainable Metallurgy, 3*(2), 300-310. doi:10.1007/s40831-016-0089-x

Adesanya, E., Ohenoja, K., Kinnunen, P., and Illikainen, M. (2017b). *Effect of fine grinding on the durability properties of alkali activated ladle slag*.

Adesanya, E., Ohenoja, K., Kinnunen, P., and Illikainen, M. (2017c). Properties and durability of alkali-activated ladle slag. *Materials and structures, 50*(6), 255. doi:10.1617/s11527-017-1125-4

Adesanya, E., Sreenivasan, H., Kantola, A. M., Telkki, V.-V., Ohenoja, K., Kinnunen, P., and Illikainen, M. (2018). Ladle slag cement – Characterization of hydration and conversion. *Construction and Building Materials, 193*, 128-134. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.179

Adolfsson, D., Engstrom, F., Robinson, R., and Björkman, B. (2011a). Cementitious Phases in Ladle Slag. *steel research international, 82*, 398-403. doi:10.1002/srin.201000176

Adolfsson, D., Menad, N., Viggh, E., and Björkman, B. (2007). Hydraulic properties of sulphoaluminate belite cement based on steelmaking slags. *Advances in Cement Research, 19*(3), 133-138. doi:10.1680/adcr.2007.19.3.133

Adolfsson, D., Robinson, R., Engström, F., and Björkman, B. (2011b). Influence of mineralogy on the hydraulic properties of ladle slag. *Cement and Concrete Research, 41*(8), 865-871. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.04.003

Al Ani, T., and Sarapää, O. (2008). Clay and clay mineralogy. *Geological Survey of Finland, Report M19/3232/2008/41, Espoo*.

Alemayehu, F., and Sahu, O. (2013). Minimization of variation in clinker quality. *Advances in Materials, 2*(2), 23-28.

Allertz, C., and Sichen, D. (2015a). Possibility of Sulfur Removal from Ladle Slag by Oxidation in the Temperature Range 1373–1673 K. *Journal of Sustainable Metallurgy, 1*(3), 229-239. doi:10.1007/s40831-015-0018-4

Allertz, C., and Sichen, D. (2015b). Sulfide Capacity in Ladle Slag at Steelmaking Temperatures. *Metallurgical and Materials Transactions B, 46*(6), 2609-2615. doi:10.1007/s11663-015-0444-5

Althaus, H., Chudacoff, M., Hischier, R., Jungbluth, N., Osses, M., and Primas, A. (2007). Life cycle inventories of chemicals. *Ecoinvent report, 2*.

Ambroise, J., Murat, M., and Pera, J. (1985a). Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals V. Extension of the research and general conclusions. *Cement and Concrete Research, 15*(2), 261-268.

Ambroise, J., Murat, M., and Pera, J. (1985b). Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. IV. Experimental conditions for strength improvement on metakaolinite minicylinders. *Cement and Concrete Research, 15*(1), 83-88.

Ambroise, J., Murat, M., and Péra, J. (1985c). Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals V. Extension of the research and general conclusions. *Cement and Concrete Research, 15*(2), 261-268. doi:https://doi.org/10.1016/0008-8846(85)90037-7

America's cement manufacturers. (2021). Portland-Limestone Cement and Sustainability. Retrieved from https://www.cement.org/sustainability/portland-limestone-cement

Aminorroaya-Yamini, S., Edris, H., Tohidi, A., Parsi, J., and Zamani, B. (2004). Recycling of ladle furnace slags.

Anastasiou, E., Liapis, A., and Papachristoforou, M. (2017). Life cycle assessment of concrete products for special applications containing EAF slag. *Procedia Environmental Sciences, 38*, 469-476.

Anastasiou, E. K. (2021). Effect of High Calcium Fly Ash, Ladle Furnace Slag, and Limestone Filler on Packing Density, Consistency, and Strength of Cement Pastes. *Materials, 14*(2), 301. doi:10.3390/ma14020301

Anastasiou, E. K., Papayianni, I., and Papachristoforou, M. (2014). Behavior of self compacting concrete containing ladle furnace slag and steel fiber reinforcement. *Materials & Design, 59*, 454-460. doi:https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.03.030

Andersson, A., Isaksson, J., Lennartsson, A., and Engström, F. (2024). Insights into the Valorization of Electric Arc Furnace Slags as Supplementary Cementitious Materials. *Journal of Sustainable Metallurgy, 10*(1), 96-109. doi:10.1007/s40831-023-00778-y

Andrew, R. M. (2018). Global CO 2 emissions from cement production. *Earth System Science Data, 10*(1), 195.

Antoni, M. (2013). *Investigation of cement substitution by blends of calcined clays and limestone*. Retrieved from

Antoni, M., Rossen, J., Martirena, F., and Scrivener, K. (2012). Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. *Cement and Concrete Research, 42*(12), 1579-1589.

Aponte, D., Soto Martín, O., Valls del Barrio, S., and Barra Bizinotto, M. (2020). Ladle Steel Slag in Activated Systems for Construction Use. *Minerals, 10*(8), 687. Retrieved from https://www.mdpi.com/2075-163X/10/8/687

Aquino, C., Inoue, M., Miura, H., Mizuta, M., and Okamoto, T. (2010). The effects of limestone aggregate on concrete properties. *Construction and Building Materials, 24*(12), 2363-2368. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.05.008

Araos Henríquez, P., Aponte, D., Ibáñez-Insa, J., and Barra Bizinotto, M. (2021). Ladle furnace slag as a partial replacement of Portland cement. *Construction and Building Materials, 289*, 123106. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123106

Araos, P., Uribarri, A., Barra, M., and Aponte, D. (2023, 2023//). *The Effect of Ladle Furnace Slag (LFS) Content Replacement as a Supplementary Cementitious Material in Portland Cement-Based Systems.* Paper presented at the International RILEM Conference on Synergising Expertise towards Sustainability and Robustness of Cement-based Materials and Concrete Structures, Cham.

Arliguie, G., and Grandet, J. (1990). Influence de la composition d'un ciment portland sur son hydration en presence de zinc. *Cement and Concrete Research, 20*(4), 517-524. doi:https://doi.org/10.1016/0008-8846(90)90096-G

Arnold, H., Schrade, C., Talhoff, D., Vollmers, A., Huellen, M., and Zulhan, Z. (2006). *Secondary metallurgy for BOF steelmaking.* Paper presented at the HKM-Iron & Steelmaking Conf.

Association minière du Québec. (2024, 2024). Quelles sont les étapes du processus de développement minéral ? Retrieved from https://amq-inc.com/quelles-sont-les-etapes-du-processus-de-developpement-mineral/

Authier, A. (2014). Une découverte qui a changé le monde: la diffraction des rayons X. *Reflets de la physique*(39), 24-29.

Avet, F., and Scrivener, K. (2018). Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3). *Cement and Concrete Research, 107*, 124-135.

Avet, F., Snellings, R., Diaz, A. A., Haha, M. B., and Scrivener, K. (2016). Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. *Cement and Concrete Research, 85*, 1-11.

Avet, F. H. (2017). *Investigation of the grade of calcined clays used as clinker substitute in Limestone Calcined Clay Cement (LC3)*. Retrieved from

Awad, M. E., Amer, R., López-Galindo, A., El-Rahmany, M. M., del Moral, L. F. G., and Viseras, C. (2018). Hyperspectral remote sensing for mapping and detection of Egyptian kaolin quality. *Applied Clay Science, 160*, 249-262.

Azzahran Abdullah, S. F., Yun-Ming, L., Al Bakri, M. M., Cheng-Yong, H., Zulkifly, K., and Hussin, K. (2018). Effect of Alkali Concentration on Fly Ash Geopolymers. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 343*, 012013. doi:10.1088/1757-899x/343/1/012013

Baillie, I. (1999). Soil survey staff 1999, soil taxonomy: a basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys, agricultural handbook 436, Natural Resources Conservation Service, USDA, Washington DC, USA, pp. 869. In: Wiley Online Library.

Baki, V. A., Ke, X., Heath, A., Calabria-Holley, J., Terzi, C., and Sirin, M. (2022). The impact of mechanochemical activation on the physicochemical properties and pozzolanic reactivity

of kaolinite, muscovite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research, 162*, 106962. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106962

Balek, V., Pérez-Rodríguez, J., Pérez-Maqueda, L., Subrt, J., and Poyato, J. (2007). Thermal behaviour of ground vermiculite. *Journal of Thermal Analysis and calorimetry, 88*, 819-823. doi:10.1007/s10973-005-7462-5

Ballivy, G., Pouliot, G., and Loiselle, A. (1971). Quelques Caractéristiques Géologiques et Minéralogiques des Dépôts d'Argile du Nord-Ouest du Québec. *Canadian Journal of Earth Sciences, 8*(12), 1525-1541.

Baquerizo, L. G., Matschei, T., Scrivener, K. L., Saeidpour, M., and Wadsö, L. (2015). Hydration states of AFm cement phases. *Cement and Concrete Research, 73*, 143-157. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.011

Barbieri, L., Corradi Bonamartini, A., and Lancellotti, I. (2000). Alkaline and alkaline-earth silicate glasses and glass-ceramics from municipal and industrial wastes. *Journal of the European Ceramic Society, 20*(14), 2477-2483. doi:https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00124-2

Baron, J., and Douvre, C. (1987). Technical and economical aspects of the use of limestone filler additions in cement. *World cement, 18*(3), 100-104.

Belem, T. (2017). [Cours remblais miniers].

Belem, T., and Benzaazoua, M. (2003). *Utilisation du remblai en pâte comme support de terrain. Partie I : de sa fabrication à sa mise en place sous terre*. Paper presented at the Symp. Int. Après-mines 2003, "Impacts et gestion des risques : besoins et acquis de la recherche., Nancy, France.

Belem, T., and Benzaazoua, M. (2004). *An overview on the use of paste backfill technology as a ground support method in cut-and-fill mines.* Paper presented at the Proceedings of the 5th Int. Symp. on Ground support in Mining and Underground Construction. Villaescusa & Potvin (eds.).

Belem, T., and Benzaazoua, M. (2008a). Design and application of underground mine paste backfill technology. *Geotechnical and Geological Engineering, 26*(2), 147-174.

Belem, T., and Benzaazoua, M. (2008b). *Predictive models for prefeasibility cemented paste backfill mix design.* Paper presented at the The 3rd international conference on post-mining, Nancy, France.

Belem, T., Benzaazoua, M., and Bussière, B. (2000). *Mechanical behaviour of cemented paste backfill.* Paper presented at the Proc. of 53rd Canadian Geotechnical Conference, Montreal.

Belem, T., Bussière, B., and Benzaazoua, M. (2001). *The effect of microstructural evolution on the physical properties of paste backfill.* Paper presented at the Proc. of Tailings and Mine Waste.

Belem, T., Peyronnard, O., and Benzaazoua, M. (2010, 29 sept – 1st oct. 2010). *A model of formulation of blended binders for use in cemented mine backfills.* Paper presented at the Proceedings of the First International Seminar on the Reduction of Risk in the Management of Tailings and Mine Waste – Mine Waste'10, Perth, WA, Australia.

Bellum, R. R., Nerella, R., Madduru, S. R. C., and Indukuri, C. S. R. (2019). Mix Design and Mechanical Properties of Fly Ash and GGBFS-Synthesized Alkali-Activated Concrete (AAC). *Infrastructures, 4*(2), 20.

Bentz, D. P., and Garboczi, E. J. (1991). Simulation studies of the effects of mineral admixtures on the cement paste-aggregate interfacial zone (SP-105). *Materials Journal, 88*(5), 518-529.

Benzaazoua, M., and Belem, T. (2001). *Investigation de l'effet de la chimie des liants et des résidus miniers sur les propriétés des remblais en pâte*. Retrieved from Colloque Contrôle de terrains 2001 de l'Association Minière du Québec: http://docplayer.fr/80697355-Investigation-de-l-effet-de-la-chimie-des-liants-et-des-residus-miniers-sur-les-proprietes-des-remblais-en-pate.html

Benzaazoua, M., Belem, T., and Bussière, B. (2002). Chemical factors that influence the performance of mine sulphidic paste backfill. *Cement and Concrete Research, 32*(7), 1133-1144. doi:https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00752-4

Benzaazoua, M., Belem, T., and Jolette, D. (2000). *Investigation de la stabilité chimique et son impact sur la qualité des remblais miniers cimentés*: Institut Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail du Québec.

Benzaazoua, M., Bois, D., Belem, T., Gauthier, P., Ouellet, S., Fall, M., and St-Onge, J.-F. (2005). *Remblais souterrains, évolution des connaissances et de la pratique.* Paper presented at the 20th Colloque Contrôle de terrains.

Benzaazoua, M., Fall, M., and Belem, T. (2004a). A contribution to understanding the hardening process of cemented pastefill. *Minerals Engineering, 17*(2), 141-152. doi:https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.10.022

Benzaazoua, M., Fall, M., and Ouellet, S. (2004b). Étude pluridisciplinaire visant à mettre au point un outil expert pour la prédiction du comportement des remblais en pâte.

Benzaazoua, M., Marion, P., Picquet, I., and Bussière, B. (2004c). The use of pastefill as a solidification and stabilization process for the control of acid mine drainage. *Minerals Engineering, 17*(2), 233-243. doi:https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.10.027

Benzaazoua, M., Ouellet, J., Servant, S., Newman, P., and Verburg, R. (1999). Cementitious backfill with high sulfur content Physical, chemical, and mineralogical characterization. *Cement and Concrete Research, 29*(5), 719-725. doi:https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00023-X

Benzaazoua, M., Peyronnard, O., Belem, T., Fried, E., Stephant, A., and Dublet, G. (2010). *Key issues related to behaviour of binders in cemented paste backfilling.* Paper presented at the Proceedings of the Thirteenth International Seminar on Paste and Thickened Tailings.

Berodier, E. M. J. (2015). *Impact of the supplementary cementitious materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration*. Retrieved from

Berriel, S. S., Favier, A., Domínguez, E. R., Machado, I. S., Heierli, U., Scrivener, K., Hernández, F. M., and Habert, G. (2016). Assessing the environmental and economic potential of Limestone Calcined Clay Cement in Cuba. *Journal of cleaner production, 124*, 361-369.

Bich, C. (2005). *Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin: évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique.* Lyon, INSA,

Bignozzi, M. C., Manzi, S., Lancellotti, I., Kamseu, E., Barbieri, L., and Leonelli, C. (2013). Mix-design and characterization of alkali activated materials based on metakaolin and ladle slag. *Applied Clay Science, 73*, 78-85. doi:https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.015

Bishnoi, S., Maity, S., Mallik, A., Joseph, S., and Krishnan, S. (2014). Pilot scale manufacture of limestone calcined clay cement: the Indian experience. *Indian Concr. J, 88*(6), 22-28.

Bligh, R., and Glasby, T. (2013). *Development of geopolymer precast floor panels for the Global Change Institute at University of Queensland.* Paper presented at the Proceedings Concrete Institute of Australia Biennial Conference, Concrete.

Bo, X., and Yi, Y. (2019). Soft clay stabilization using ladle slag-ground granulated blastfurnace slag blend. *Applied Clay Science, 178*. doi:10.1016/j.clay.2019.105136

Bocci, E. (2018). Use of ladle furnace slag as filler in hot asphalt mixtures. *Construction and Building Materials, 161*, 156-164. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.120

Bonenfant, D., Kharoune, L., Sauvé, S., Hausler, R., Niquette, P., Mimeault, M., and Kharoune, M. (2009). Molecular analysis of carbon dioxide adsorption processes on steel slag oxides. *International Journal of Greenhouse Gas Control, 3*(1), 20-28. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2008.06.001

Bonenfant, D., Kharoune, L., Sauve´, S., Hausler, R., Niquette, P., Mimeault, M., and Kharoune, M. (2008). CO2 Sequestration Potential of Steel Slags at Ambient Pressure and Temperature. *Industrial & engineering chemistry research, 47*(20), 7610-7616. doi:10.1021/ie701721j

Boubitsas, D. (2001). Replacement of Cement by Limestone Filler or Ground Granulate Blast Furnace Slag: the Effect on Chloride Penetration in Cement Mortars. *Nordic Concrete Research, 45*(36), 65-77.

Boudriche, L., Calvet, R., Hamdi, B., and Balard, H. (2012). Surface properties evolution of attapulgite by IGC analysis as a function of thermal treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 399*, 1-10.

Bouzoubaâ, N., and Fournier, B. (2005). Current situation with the production and use of supplementary cementitious materials (SCMs) in concrete construction in Canada. *Canadian Journal of Civil Engineering, 32*(1), 129-143.

Bowker, L. N., and Chambers, D. M. (2015). The risk, public liability, & economics of tailings storage facility failures. *Earthwork Act, 24*, 1-56.

Brackebusch, F. (1995). *Basics of paste backfill systems.* Paper presented at the International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences and Geomechanics Abstracts.

Branca, T. A., Colla, V., and Valentini, R. (2009). A way to reduce environmental impact of ladle furnace slag. *Ironmaking & steelmaking, 36*(8), 597-602. doi:10.1179/030192309X12492910937970

Brand, A. S., Singhvi, P., Fanijo, E. O., and Tutumluer, E. (2020). Stabilization of a Clayey Soil with Ladle Metallurgy Furnace Slag Fines. *Materials, 13*(19), 4251. Retrieved from https://www.mdpi.com/1996-1944/13/19/4251

Brandaleze, E., Benavidez, E., and Santini, L. (2018). Treatments and recycling of metallurgical slags. In *Recovery and Utilization of Metallurgical Solid Waste*: IntechOpen.

Bresson, A. (2006). *Influence de la minéralogie sur le comportement des mortiers de ciment au jeune âge.* (Master). Retrieved from https://api.semanticscholar.org/CorpusID:134877897

Brindley, G., and Nakahira, M. (1959a). The KaoIinite-MuIIite Reaction Series: Ill, The High-Temperature Phases. *Journal of the American Ceramic Society, 42*(7), 319-324.

Brindley, G., and Nakahira, M. (1959b). The kaoIinite-mullite reaction series: I, a survey of outstanding problems. *Journal of the American Ceramic Society, 42*(7), 311-314.

Brindley, G., and Nakahira, M. (1959c). The kaolinite-mullite reaction series: II, metakaolin. *Journal of the American Ceramic Society, 42*(7), 314-318.

Brindley, G. W., and McKinstry, H. A. (1961). The Kaolinite-Mullite Reaction Series: IV, The Coordination of Aluminum. *Journal of the American Ceramic Society, 44*(10), 506-507.

Brinkmann, T., Santonja, G. G., Schorcht, F., Roudier, S., and Sancho, L. D. (2014). Best available techniques (BAT) reference document for the production of chlor-alkali. *JRC (Joint Research Center EU), JRC91156*.

Brus, J., Abbrent, S., Kobera, L., Urbanova, M., and Cuba, P. (2016). Advances in 27Al MAS NMR studies of geopolymers. In *Annual reports on NMR spectroscopy* (Vol. 88, pp. 79-147): Elsevier.

Brydon, J., and Patry, L. (1961). Mineralogy of Champlain Sea sediments and a Rideau clay soil profile. *Canadian Journal of Soil Science, 41*(2), 169-181.

Bullard, J. W., Jennings, H. M., Livingston, R. A., Nonat, A., Scherer, G. W., Schweitzer, J. S., Scrivener, K. L., and Thomas, J. J. (2011). Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research, 41*(12), 1208-1223. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011

Bussiere, B. (2007). Colloquium 2004: Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposal approaches. *Canadian Geotechnical Journal, 44*(9), 1019-1052.

Caillère, S. (1982). MINERALOGIE DES ARGILES. II: CLASSIFICATION ET NOMENCLATURE.

Caillère, S., and Hénin, S. (1964). Minéralogie des argiles. *Soil Science, 98*(3), 208.

Caillere, S., SIMONE, C., STEPHANE, H., and MICHEL, R. (1982). MINERALOGIE DES ARGILES. I: STRUCTURES ET PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES.

Callaghan, R. M. (2024). Iron and Steel Slag Statistics and Information. Retrieved from https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/iron-and-steel-slag-statistics-and-information

Cao, J.-S., Wang, C., Fang, F., and Lin, J.-X. (2016). Removal of heavy metal Cu (II) in simulated aquaculture wastewater by modified palygorskite. *Environmental Pollution, 219*, 924-931.

Carroll, D. (1970). *Clay minerals: a guide to their X-ray identification* (Vol. 126): Geological Society of America.

Cavallotti, P., Mapelli, C., Memoli, F., and Pustorino, M. (2007). *Recycling of LF-white slag*. Paper presented at the la metallurgia italiana, Seminar on Metallurgical Fundamentals.

CEMBUREAU. (2023). *CEMBUREAU KEY FACTS & FIGURES*. Retrieved from chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://cembureau.eu/media/lfqjyve5/key-facts-figures-2021.pdf

Cement Association of Canada. (2021). Canada's cement industry. Retrieved from https://www.cement.ca/

Cement Concrete Association, Ingenjörsvetenskapsakademien, and cementföreningen, S. (1962). *Proceedings of the Symposium on the Chemistry of Cements, Stockholm, 1938*: Cement and Concrete Association.

Centre Technique et de Promotion des Laitiers. (2019). Les laitiers sidérurgiques. Retrieved from https://www.ctpl.info/les-laitiers-siderurgiques/

Češnovar, M., Traven, K., Horvat, B., and Ducman, V. (2019). The potential of ladle slag and electric arc furnace slag use in synthesizing alkali activated materials; the influence of curing on mechanical properties. *Materials, 12*(7), 1173.

Chang, Q., Chen, J., Zhou, H., and Bai, J. (2014). Implementation of paste backfill mining technology in Chinese coal mines. *The Scientific World Journal, 2014*.

Chang, S. Y., Chen, C. S., Tu, C. H., and Tseng, Y. W. (2019a). Ladle furnace slag as a sustainable binder for masonry mortars. *Key Engineering Materials, 801*, 385-390.

Chang, S. Y., Chen, C. S., Tu, C. H., and Tseng, Y. W. (2019b). *Ladle furnace slag as a sustainable binder for masonry mortars.* Paper presented at the Key Engineering Materials.

Chekireb, S. (2015). *valorisation de la poudre de verre dans le béton autoplaçant.* Université de Sherbrooke,

Chen, C., Habert, G., Bouzidi, Y., and Jullien, A. (2010a). Environmental impact of cement production: detail of the different processes and cement plant variability evaluation. *Journal of cleaner production, 18*(5), 478-485. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2009.12.014

Chen, C., Habert, G., Bouzidi, Y., Jullien, A., and Ventura, A. (2010b). LCA allocation procedure used as an incitative method for waste recycling: An application to mineral additions in concrete. *Resources, Conservation and Recycling, 54*(12), 1231-1240. doi:https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.04.001

Chen, J. J., Thomas, J. J., Taylor, H. F., and Jennings, H. M. (2004). Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research, 34*(9), 1499-1519.

Chen, T.-M., Kuschner, W. G., Gokhale, J., and Shofer, S. (2007). Outdoor Air Pollution: Nitrogen Dioxide, Sulfur Dioxide, and Carbon Monoxide Health Effects. *The American Journal of the Medical Sciences, 333*(4), 249-256. doi:https://doi.org/10.1097/MAJ.0b013e31803b900f

Chesneau, C. (2017). Modèles de régression.

Cho, M.-K., Hong, G.-G., and Lee, S.-K. (2002). Corrosion of spinel clinker by CaO–Al2O3–SiO2 ladle slag. *Journal of the European Ceramic Society, 22*(11), 1783-1790. doi:https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00509-X

Choi, S., Kim, J.-M., Han, D., and Kim, J.-H. (2016). Hydration properties of ladle furnace slag powder rapidly cooled by air. *Construction and Building Materials, 113*, 682-690.

Choi, S., and Kim, J. (2020). Hydration reactivity of calcium-aluminate-based ladle furnace slag powder according to various cooling conditions. *Cement and Concrete Composites, 114*, 103734. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103734

Chowaniec, O. (2012). *Limestone addition in cement*. Retrieved from

Cihangir, F., Ercikdi, B., Kesimal, A., Turan, A., and Deveci, H. (2012). Utilisation of alkali-activated blast furnace slag in paste backfill of high-sulphide mill tailings: effect of binder type and dosage. *Minerals Engineering, 30*, 33-43.

Cloutier, V., Rosa, E., Nadeau, S., Dallaire, P.-L., Blanchette, D., and Roy, M. (2015). *Projet d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines de l'Abitibi-Témiscamingue (partie 2)*. Retrieved from https://www.environnement.gouv.qc.ca/_PACES/rapports-projets/Abitibi/ABI-scientif-UQAT-201503.pdf

Cloutier, V., Rosa, É., Roy, M., Nadeau, S., Blanchette, D., Dallaire, P.-L., Derrien, G., and Veillette, J. (2016). *Atlas hydrogéologique de l'Abitibi-Témiscamingue*: PUQ.

Collier, N. C. (2016). Transition and decomposition temperatures of cement phases–a collection of thermal analysis data. *Ceramics-Silikaty, 60*(4).

Cornell, J. A. (2002). *Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixture data*: John Wiley & Sons.

Cristelo, N., Miranda, T., Oliveira, D. V., Rosa, I., Soares, E., Coelho, P., and Fernandes, L. (2015). Assessing the production of jet mix columns using alkali activated waste based on mechanical and financial performance and CO2 (eq) emissions. *Journal of cleaner production, 102*, 447-460.

Curcio, F., Deangelis, B. A., and Pagliolico, S. (1998). Metakaolin as a pozzolanic microfiller for high-performance mortars. *Cement and Concrete Research, 28*(6), 803-809. doi:10.1016/s0008-8846(98)00045-3

Curry, K. C. (2020). Cement Statistics and Information. Retrieved from https://www.usgs.gov/centers/nmic/cement-statistics-and-information

Dal Pozzo, A., Carabba, L., Bignozzi, M. C., and Tugnoli, A. (2019). Life cycle assessment of a geopolymer mixture for fireproofing applications. *The International Journal of Life Cycle Assessment, 24*(10), 1743-1757.

Das, B., Prakash, S., Reddy, P. S. R., and Misra, V. N. (2007). An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources, Conservation and Recycling, 50*(1), 40-57. doi:https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2006.05.008

Dash, A., Chanda, P., Tripathy, P. K., and Kumar, N. (2022). A Review on Stabilization of Ladle Furnace Slag-Powdering Issue. *Journal of Sustainable Metallurgy, 8*(4), 1435-1449. doi:10.1007/s40831-022-00597-7

Davidovit's, J. (1991). Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis and calorimetry, 37*(8), 1633-1656.

Davidovits, J. (1982a). Mineral polymers and methods of making them. In: Google Patents.

Davidovits, J. (1982b). The need to create a new technical language for the transfer of basic scientific information. *Transfer and Exploitation of Scientific and Technical Information, EUR, 7716*, 316-320.

Davidovits, J. (1994). *Properties of geopolymer cements.* Paper presented at the First international conference on alkaline cements and concretes.

Davidovits, J. (2013). Geopolymer cement. *A review. Geopolymer Institute, Technical papers, 21*, 1-11.

Davidovits, J. (2015). *Geopolymer Chemistry and Applications* (Vol. 171).

De Gutiérrez, R. M., Torres, J., Vizcayno, C., and Castelló, R. (2008). Influence of the calcination temperature of kaolin on the mechanical properties of mortars and concretes containing metakaolin. *Clay Minerals, 43*(2), 177-183.

De Jong, B. H. W. S., Chramm, C., M.,, and Eparziale, V. E. (1982). Polymerization of silicate and aluminate tetrahedra in glasses, melts, and aqueous solutions -IV. Aluminum coordination in glasses and aqueous solutions and comments on the aluminum avoidance principle. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 47*(14), 1223-1236.

Deb, P. S., Nath, P., and Sarker, P. K. (2014). The effects of ground granulated blast-furnace slag blending with fly ash and activator content on the workability and strength properties of geopolymer concrete cured at ambient temperature. *Materials & Design (1980-2015), 62*, 32-39.

Deverill, R. J. (1979). Dicalcium silicate: An investigation into the dusting phenomenon and its control. *Ann Arbor, 1050*, 48106-41346.

Dippenaar, R. (2005). Industrial uses of slag (the use and re-use of iron and steelmaking slags). *Ironmaking & steelmaking, 32*(1), 35-46.

Douglas, E., and Malhotra, V. (1989). Ground granulated blast-furnace slag for cemented mine backfill: production and evaluation. *CIM bulletin, 82*(929), 27-36.

Du, F., Warsinger, D. M., Urmi, T. I., Thiel, G. P., Kumar, A., and Lienhard V, J. H. (2018). Sodium hydroxide production from seawater desalination brine: process design and energy efficiency. *Environmental science & technology, 52*(10), 5949-5958.

Du, L., Wang, P., Li, X., and Tan, Z. (2019). Effect of attapulgite colloids on uranium migration in quartz column. *Applied Geochemistry, 100*, 363-370.

Durdziński, P. T., Ben Haha, M., Zajac, M., and Scrivener, K. L. (2017). Phase assemblage of composite cements. *Cement and Concrete Research, 99*, 172-182. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.05.009

Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., and Van Deventer, J. (2007a). Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science, 42*(9), 2917-2933.

Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., Mallicoat, S. W., Kriven, W. M., and Van Deventer, J. S. (2005). Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 269*(1-3), 47-58.

Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., and Van Deventer, J. S. (2007b). The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'. *Cement and Concrete Research, 37*(12), 1590-1597.

EcoTec Consultants. (2022). *Retombées économiques de l'industrie minière au Québec en 2020*. Retrieved from https://amq-inc.com/contenu/

Elghali, A., Benzaazoua, M., Taha, Y., Amar, H., Ait-khouia, Y., Bouzahzah, H., and Hakkou, R. (2023). Prediction of acid mine drainage: Where we are. *Earth-Science Reviews, 241*, 104421. doi:https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2023.104421

Elwan, R. L., El-Kheshen, A. A., Youness, R. A., and Taha, M. A. (2023). Exploitation of ladle furnace iron slag for semiconductor borosilicate glass production. *Ceramics International, 49*(23, Part A), 37680-37690. doi:https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.094

Emmanuel, A. C., Haldar, P., Maity, S., and Bishnoi, S. (2016). Second pilot production of limestone calcined clay cement in India: the experience. *Indian Concr. J, 90*, 57-64.

EN British Standard. (2000). 197-1, Cement-Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements. *British Standards Institution*.

Engelhardt, G., Hoebbel, D., Tarmak, M., Samoson, A., and Lippmaa, E. (1982). 29Si-NMR-Untersuchungen zur Anionenstruktur von kristallinen Tetramethylammonium-alumosilicaten und-alumosilicatlösungen. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 484*(1), 22-32.

Ercikdi, B., Kesimal, A., Cihangir, F., Deveci, H., and Alp, İ. (2009). Cemented paste backfill of sulphide-rich tailings: Importance of binder type and dosage. *Cement and Concrete Composites, 31*(4), 268-274. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.01.008

Erlin, B., and Jana, D. (2003). Forces of hydration that can cause havoc in concrete. *Concrete International, 25*(11), 51-57.

Eshun, S., Gidigasu, S. S. R., and Gawu, S. (2018). The Effect of Clay Pozzolana-Cement-Composite on the Strength Development of a Hydraulic Backfill. *Ghana Mining Journal, 18*(1), 32-38.

Esther, L.-A., Pedro, L.-G., Irune, I.-V., and Gerardo, F. (2020). Comprehensive analysis of the environmental impact of electric arc furnace steel slag on asphalt mixtures. *Journal of cleaner production, 275*, 123121. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123121

EUROSLAG. (2023). FERROUS SLAG – GENERAL INFORMATION. Retrieved from https://www.euroslag.com/products/

Falayi, T., Ntuli, F., and Okonta, F. (2018). Synthesis of a paste backfill geopolymer using pure acidic gold mine tailings. *The Journal of Solid Waste Technology and Management, 44*(4), 311-320.

Fang, K., Wang, D., Zhao, J., and Zhang, M. (2021). Utilization of ladle furnace slag as cement partial replacement: Influences on the hydration and hardening properties of cement. *Construction and Building Materials, 299*, 124265. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124265

Fang, K., Zhao, J., Wang, D., Wang, H., and Dong, Z. (2022). Use of ladle furnace slag as supplementary cementitious material before and after modification by rapid air cooling: A comparative study of influence on the properties of blended cement paste. *Construction and Building Materials, 314*, 125434. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125434

Fang, M., Yi, Y., Ma, W., Lin, Y., Li, J., and Liu, W. (2023). Performance analysis of coagulation hardening effect of geopolymer prepared from high calcium-based ladle furnace slag. *Construction and Building Materials, 374*, 130963. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130963

Fang, Y., and Chang, J. (2017). Rapid hardening β-C2S mineral and microstructure changes activated by accelerated carbonation curing. *Journal of Thermal Analysis and calorimetry, 129*(2), 681-689. doi:10.1007/s10973-017-6165-z

Faucon, P., Delagrave, A., Petit, J., Richet, C., Marchand, J., and Zanni, H. (1999). Aluminum incorporation in calcium silicate hydrates (C− S− H) depending on their Ca/Si ratio. *The Journal of Physical Chemistry B, 103*(37), 7796-7802.

Fernández-Jiménez, A., and Palomo, A. (2003). Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements☆. *Fuel, 82*(18), 2259-2265. doi:https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00194-7

Fernández-Jiménez, A., and Palomo, A. (2005). Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cement and Concrete Research, 35*(10), 1984-1992.

Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Sobrados, I., and Sanz, J. (2006). The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous and Mesoporous Materials, 91*(1–3), 111-119. doi:https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.11.015

Fernández-Jiménez, A., Puertas, F., Sobrados, I., and Sanz, J. (2003). Structure of calcium silicate hydrates formed in alkaline-activated slag: influence of the type of alkaline activator. *Journal of the American Ceramic Society, 86*(8), 1389-1394.

Fernandez, R., Martirena, F., and Scrivener, K. L. (2011). The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research, 41*(1), 113-122. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.013

Finnveden, G., Hauschild, M. Z., Ekvall, T., Guinée, J., Heijungs, R., Hellweg, S., Koehler, A., Pennington, D., and Suh, S. (2009). Recent developments in Life Cycle Assessment. *Journal of environmental management, 91*(1), 1-21. doi:https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.06.018

Földvári, M. (2011). *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice* (Vol. 213): Geological Institute of Hungary Budapest.

Fořt, J., and Černý, R. (2018). Carbon footprint analysis of calcined gypsum production in the Czech Republic. *Journal of cleaner production, 177*, 795-802. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.002

Foscal-Mella, G. (1976). Analyse minéralogique des argiles glaciaires. *Memoire de maitrise. Departement de genie mineral. Ecole polytechnique de Montreal*.

Gaibor, N., Coelho, J., Leitão, D., Miranda, T., Tavares, P., and Cristelo, N. (2020). Alkali activation of recycled ceramic aggregates from construction and demolition wastes. *Materiales de Construcción, 70*(339), 222. doi:10.3989/mc.2020.13619

Gaibor, N., Leitão, D., Miranda, T., Cristelo, N., Pereira, E. N. B., and Cunha, V. M. C. F. (2021). Effect of polyacrylonitrile fiber on the properties of alkali-activated ceramic/slag-based mortar. *Journal of Building Engineering, 44*, 103367. doi:https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103367

Galán, E. (1996). Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay Minerals, 31*(4), 443-453.

Galos, K. A., Smakowski, T. S., and Szlugaj, J. (2003). Flue-gas desulphurisation products from Polish coal-fired power-plants. *Applied energy, 75*(3), 257-265. doi:https://doi.org/10.1016/S0306-2619(03)00039-4

Gao, X., Yu, Q., and Brouwers, H. (2017). Apply 29Si, 27Al MAS NMR and selective dissolution in identifying the reaction degree of alkali activated slag-fly ash composites. *Ceramics International, 43*(15), 12408-12419.

Garn, P., and Anthony, G. (1969). The questionable kinetics of kaolin dehydroxylation. *Journal of thermal analysis, 1*(1), 29-33.

Gauthier, P. (2004). *Valorisation des liants et des rejets industriels dans les remblais miniers.* (Rapport DESS). Université du Québec en Abitbi-Témiscamingue Rouyn-Noranda, Canada.

Geiseler, J. (1996). Use of steelworks slag in Europe. *Waste management, 16*(1), 59-63. doi:https://doi.org/10.1016/S0956-053X(96)00070-0

Genest, R., Lagueux, J.-F., Robichaud, F., and Boily, S. (2012). *Technical Report on Production of the M and E Zones at Goldex Mine*. Retrieved from chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://s21.q4cdn.com/374334112/files/doc_downloads/operations/goldex/October14-Goldex-TechnicalReport-2010_v001_u8i51l.pdf

Georget, F., Lothenbach, B., Wilson, W., Zunino, F., and Scrivener, K. L. (2022). Stability of hemicarbonate under cement paste-like conditions. *Cement and Concrete Research, 153*, 106692. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106692

Geowiki.fr. (2010). Palygorskite Retrieved from https://www.geowiki.fr/index.php?title=Palygorskite

Gijbels, K., Nguyen, H., Kinnunen, P., Schroeyers, W., Pontikes, Y., Schreurs, S., and Illikainen, M. (2019). Feasibility of incorporating phosphogypsum in ettringite-based binder from ladle slag. *Journal of cleaner production, 237*, 117793. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117793

Glasby, T., Day, J., Genrich, R., and Aldred, J. (2015). EFC geopolymer concrete aircraft pavements at Brisbane West Wellcamp Airport. *Concrete, 2015*, 1-9.

Glukhovsky, V. (1959). Gruntosilikaty (soil silicates) Gosstroyizdat. *Kiev, Ukraine*.

Godage, L. (2020, December, 2020). Global Sodium Hydroxide (Caustic Soda) Market. Retrieved from https://www.adsdone.org/2020/global-sodium-hydroxide-caustic-soda-market

Godbout, J., Bussière, B., and Belem, T. (2007). *Evolution of cemented paste backfill saturated hydraulic conductivity at early curing time*. Paper presented at the Proceedings of 60th Canadian Geotechnical Conference and the 8th Joint CGS/IAH-CNC Groundwater Conference, Ottawa

Goldscheider, N., Chen, Z., Auler, A., Bakalowicz, M., Broda, S., Drew, D., Hartmann, J., Jiang, G., Moosdorf, N., Stevanovic, Z., and Veni, G. (2020). Global distribution of carbonate rocks and karst water resources. *Hydrogeology Journal, 28*, 1-17. doi:10.1007/s10040-020-02139-5

Gollapalli, V., Tadivaka, S. R., Borra, C. R., Varanasi, S. S., Karamched, P. S., and Venkata Rao, M. B. (2020). Investigation on Stabilization of Ladle Furnace Slag with Different Additives. *Journal of Sustainable Metallurgy, 6*(1), 121-131. doi:10.1007/s40831-020-00263-w

Gomes, S., and François, M. (2000). Characterization of mullite in silicoaluminous fly ash by XRD, TEM, and 29Si MAS NMR. *Cement and Concrete Research, 30*(2), 175-181.

Graf, R. (1986). First operating experience with a dry flue gas desulfurization (fgd) process using a circulating fluid bed (FGD - CFB). In P. Basu (Ed.), *Circulating Fluidized Bed Technology* (pp. 317-327). Oxford: Pergamon.

GRES-UQAT. (2017). *Évaluation de solutions de traitement et d'évacuation des eaux usées et des eaux ménagères par infiltration dans les sols argileux, Rapport P012.R2.* Groupe de recherche sur l'eau souterraine, Institut de recherche en mines et en environnement. Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue. Rapport final déposé au Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques.

Grice, T. (1998). Underground mining with backfill. *2nd Annual Summit œ Mine Tailings Disposal Systems, Brisbane, Nov*, 24-25.

Groslambert, S., Chantrain, G., Ka, M., Courard, L., and Léonard, A. (2022). Analyse du cycle de vie de nouveaux mortiers contenant des argiles calcinées comme additions: le projet CO2REDRES. *Academic Journal of Civil Engineering, 40*(2).

Groves, G. W. (1983). Phase transformations in dicalcium silicate. *Journal of Materials Science, 18*(6), 1615-1624. doi:10.1007/BF00542054

Gruyaert, E., Robeyst, N., and De, B. N. (2010). Study of the hydration of Portland cement blended with blast-furnace slag by calorimetry and thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and calorimetry, 102*(3), 941-951.

Guemmadi, Z., Toumi, B., and Houari, H. (2002). *Behaviour of limestone sand based concrete with variable filler content.* Paper presented at the Challenges of Concrete Construction:

Volume 5, Sustainable Concrete Construction: Proceedings of the International Conference held at the University of Dundee, Scotland, UK on 9–11 September 2002.

Guggenheim, S., and Krekeler, M. (2011). The Structures and Microtextures of the Palygorskite–Sepiolite Group Minerals. *Developments in Clay Science, 3*. doi:10.1016/B978-0-444-53607-5.00001-3

Guzzon, M., Mapelli, C., Memoli, F., and Marcozzi, M. (2007). Recycling of ladle slag in the EAF: Improvement of the foaming behaviour and decrease of the environmental impact. *Revue de Métallurgie, 104*, 171-178. doi:10.1051/metal:2007144

Habert, G., d'Espinose de Lacaillerie, J. B., and Roussel, N. (2011). An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends. *Journal of cleaner production, 19*(11), 1229-1238. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.03.012

Habert, G., and Ouellet-Plamondon, C. (2016). Recent update on the environmental impact of geopolymers. *RILEM technical Letters, 1*, 17-23.

Haha, M. B., Le Saout, G., Winnefeld, F., and Lothenbach, B. (2011). Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. *Cement and Concrete Research, 41*(3), 301-310.

Hakem Aziz, I., Mustafa Al Bakri Abdullah, M., Arif Anuar Mohd Salleh, M., and Victor Sandu, A. (2020). The Incorporation of Sodium Hydroxide (NaOH) Concentration and CaO-Si Components on Ground Granulated Blast Furnace Slag Geopolymers. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 864*, 012005. doi:10.1088/1757-899x/864/1/012005

Hamidi, R. M., Man, Z., and Azizli, K. A. (2016). Concentration of NaOH and the Effect on the Properties of Fly Ash Based Geopolymer. *Procedia Engineering, 148*, 189-193. doi:https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.568

Hardjito, D., Wallah, S. E., Sumajouw, D. M., and Rangan, B. V. (2004). On the development of fly ash-based geopolymer concrete. *ACI Materials Journal-American Concrete Institute, 101*(6), 467-472.

Hartati, H., Widati, A., Setyawati, H., and Fitri, S. (2016). Preparation of hierarchical ZSM-5 from indonesian kaolin by adding silica.

Harvey, C. C., and Murray, H. H. (1997). Industrial clays in the 21st century: a perspective of exploration, technology and utilization. *Applied Clay Science, 11*(5-6), 285-310.

Hashim, A. N., Hussin, K., Begum, N., Al Bakri Abdullah, M. M., Razak, K. A., and Ekaputri, J. J. (2015). Effect of Sodium Hydroxide (NaOH) Concentration on Compressive Strength of Alkali-Activated Slag (AAS) Mortars. *Applied Mechanics and Materials, 754-755*, 300-304. doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.754-755.300

Hassani, F., Ouellet, J., and Hossein, M. (2001). Strength development in underground high-sulphate paste backfill operation. *CIM bulletin, 94*.

He, C., Osbaeck, B., and Makovicky, E. (1995). Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: activation, reactivity assessments and technological effects. *Cement and Concrete Research, 25*(8), 1691-1702.

He, F., Xu, A., Wang, H., He, D., and Tian, N. (2012). End temperature prediction of molten steel in LF based on CBR. *steel research international, 83*(11), 1079-1086.

Heath, A., Paine, K., and McManus, M. (2014). Minimising the global warming potential of clay based geopolymers. *Journal of cleaner production, 78*, 75-83. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.04.046

Hénin, S. (1956). Classification des minéraux argileux. *Bulletin du Groupe français des Argiles, 8*(3), 29-35.

Herrero, T., Vegas, I. J., Santamaría, A., San-José, J. T., and Skaf, M. (2016). Effect of high-alumina ladle furnace slag as cement substitution in masonry mortars. *Construction and Building Materials, 123*, 404-413. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.014

Hewlett, P., and Liska, M. (2019). *Lea's chemistry of cement and concrete*: Butterworth-Heinemann.

Holappa, L., Kekkonen, M., Jokilaakso, A., and Koskinen, J. (2021). A Review of Circular Economy Prospects for Stainless Steelmaking Slags. *Journal of Sustainable Metallurgy, 7*(3), 806-817. doi:10.1007/s40831-021-00392-w

Hollingsworth, E., Brahana, V., Inlander, E., and Slay, M. (2008). Karst regions of the world (KROW): global karst datasets and maps to advance the protection of karst species and habitats worldwide. *US Geol. Surv. Karst Interest Group Proc*.

Hong, J., Chen, W., Wang, Y., Xu, C., and Xu, X. (2014). Life cycle assessment of caustic soda production: a case study in China. *Journal of cleaner production, 66*, 113-120. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.10.009

Hooton, R., Nokken, M., and Thomas, M. (2007). Portland-limestone cement: state-of-the-art report and gap analysis for CSA A 3000. *Cement Association of Canada. University of Toronto*.

Hossain, M. U., Poon, Chi S., Dong, Ya H., and Xuan, D. (2018). Evaluation of environmental impact distribution methods for supplementary cementitious materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82*, 597-608. doi:https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.048

Hui-Teng, N., Cheng-Yong, H., Yun-Ming, L., Abdullah, M. M. A. B., Ern Hun, K., Razi, H. M., and Yong-Sing, N. (2021). Formulation, mechanical properties and phase analysis of fly ash geopolymer with ladle furnace slag replacement. *Journal of Materials Research and Technology, 12*, 1212-1226. doi:https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.065

Humbert, P. S., and Castro-Gomes, J. (2019). CO2 activated steel slag-based materials: A review. *Journal of cleaner production, 208*, 448-457. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.058

Hunnicutt, W. (2013). Characterization of calcium-silicate-hydrate and calcium-alumino-silicate-hydrate.

Iguchi, Y., Narushima, T., and Izumi, C. (2001). Calorimetric study on hydration of CaO-based oxides. *Journal of Alloys and Compounds, 321*(2), 276-281. doi:https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)00970-7

Ikeda, K. (1998). Consolidation of Mineral Powders by the Geopolymer Binder Technique for Materials Use. *Shigen-to-sozai, 114*, 497-500.

Insley, H., and Ewell, R. H. (1935). Thermal behavior of the kaolin minerals. *J. Res. Natl. Bur. Stand, 14*(5), 615-627.

Isabella, C., Lukey, G. C., Xu, H., and van Deventer, J. S. (2003). The effect of aggregate particle size on formation of geopolymeric gel.

Islam, G. M. S., Akter, S., and Reza, T. B. (2022). Sustainable high-performance, self-compacting concrete using ladle slag. *Cleaner Engineering and Technology, 7*, 100439. doi:https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100439

Ismail, I., Bernal, S. A., Provis, J. L., San Nicolas, R., Hamdan, S., and van Deventer, J. S. J. (2014). Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash. *Cement and Concrete Composites, 45*, 125-135. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.006

Jacob, L. (2024). Ladle Furnace Slag: Synthesis, Properties, and Applications. *ChemBioEng Reviews, 11*(1), 60-78.

Jain, R., and Sharma, R. U. (2019). Airborne hyperspectral data for mineral mapping in Southeastern Rajasthan, India. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation, 81*, 137-145. doi:https://doi.org/10.1016/j.jag.2019.05.007

Jeong, T. S., Cho, J. H., Heo, J. H., and Park, J. H. (2022). Desulfurization behavior of Si-killed 316L stainless steel melt by CaO-SiO2-CaF2-Al2O3-MgO slag. *Journal of Materials Research and Technology, 18*, 2250-2260. doi:https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.048

Ji, Z., and Pei, Y. (2019). Bibliographic and visualized analysis of geopolymer research and its application in heavy metal immobilization: A review. *Journal of environmental management, 231*, 256-267.

Jiang, Y., Ling, T.-C., Shi, C., and Pan, S.-Y. (2018). Characteristics of steel slags and their use in cement and concrete—A review. *Resources, Conservation and Recycling, 136*, 187-197.

Jin, F., and Al-Tabbaa, A. (2014). Evaluation of novel reactive MgO activated slag binder for the immobilisation of lead and zinc. *Chemosphere, 117*, 285-294. doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.027

Joudi-Bahri, I., Lecomte, A., Ouezdou, M. B., and Achour, T. (2012). Use of limestone sands and fillers in concrete without superplasticizer. *Cement and Concrete Composites, 34*(6), 771-780. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.02.010

Justice, J. M. (2005). *Evaluation of metakaolins for use as supplementary cementitious materials.* Georgia Institute of Technology,

Kapusuz, H., Güvenç, M. A., and MISTIKOĞLU, S. (2019). A review study on ladle slag detection technologies in continuous casting process. *International Advanced Researches and Engineering Journal, 3*(3), 144-149.

Ke, X., Bernal, S. A., and Provis, J. L. (2016). Controlling the reaction kinetics of sodium carbonate-activated slag cements using calcined layered double hydroxides. *Cement and Concrete Research, 81*, 24-37. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.11.012

Khatib, J., Baalbaki, O., and Elkordi, A. (2018). Metakaolin, Chapter 15 in “Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete”. In (pp. 493-511).

Kim, J.-M., Choi, S.-M., and Han, D. (2016). Improving the mechanical properties of rapid air cooled ladle furnace slag powder by gypsum. *Construction and Building Materials, 127*, 93-101. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.102

Kim, Y. J., Nettleship, I., and Kriven, W. M. (1992). Phase transformations in dicalcium silicate: II, TEM studies of crystallography, microstructure, and mechanisms. *Journal of the American Ceramic Society, 75*(9), 2407-2419.

Kiventerä, J., Golek, L., Yliniemi, J., Ferreira, V., Deja, J., and Illikainen, M. (2016). Utilization of sulphidic tailings from gold mine as a raw material in geopolymerization. *International Journal of Mineral Processing, 149*, 104-110. doi:http://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.02.012

Klinowski, J. (1984). Nuclear magnetic resonance studies of zeolites. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 16*, 237-309. doi:https://doi.org/10.1016/0079-6565(84)80007-2

Kosmatka, S. H., Kerkhoff, B., Panarese, W., MacLeod, N., and McGrath, R. (2011). *Dosage et contrôle des mélanges de béton : Manuel d'applications, méthodes et matériaux* (8ÈME ÉDITION ed.). Ottawa, Ontario, Canada

Kozlov, V. V., Shevchik, A. P., Suvorov, S. A., Arbuzova, N. V., and Kuznetsov, D. V. (2019). Modeling of the Phase Composition of Refractory and Slag Systems, Optimization of Slag Adjustment, and Stabilization of Secondary Steelmaking Slags. *Refractories and Industrial Ceramics, 59*(5), 502-506. doi:10.1007/s11148-019-00262-9

Kranjc, A. (2006). Baltazar Hacquet (1739/40-1815), the pioneer of karst geomorphologists. *Acta carsologica, 35*(2-3).

Kriskova, L., Pontikes, Y., Cizer, Ö., Mertens, G., Veulemans, W., Geysen, D., Jones, P. T., Vandewalle, L., Van Balen, K., and Blanpain, B. (2012). Effect of mechanical activation on the hydraulic properties of stainless steel slags. *Cement and Concrete Research, 42*(6), 778-788.

Kriskova, L., Pontikes, Y., Zhang, F., Cizer, Ö., Jones, P. T., Van Balen, K., and Blanpain, B. (2014). Influence of mechanical and chemical activation on the hydraulic properties of gamma dicalcium silicate. *Cement and Concrete Research, 55*, 59-68. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.10.004

Krivenko, P. V. (1994). Alkaline cements. *Proceedings of the 1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine, 1994, 1*, 11-129. Retrieved from https://ci.nii.ac.jp/naid/10027275971/en/

Kuang, W., Facey, G. A., and Detellier, C. (2004). Dehydration and rehydration of palygorskite and the influence of water on the nanopores. *Clays and Clay Minerals, 52*(5), 635-642.

Külekçi, G., Erçikdi, B., and Aliyazicioğlu, Ş. (2016). *Effect of waste brick as mineral admixture on the mechanical performance of cemented paste backfill.* Paper presented at the IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.

Kumar, G. S., Ramakrishnan, A., and Hung, Y.-T. (2007). Lime Calcination. In L. K. Wang, Y.-T. Hung, & N. K. Shammas (Eds.), *Advanced Physicochemical Treatment Technologies* (pp. 611-633). Totowa, NJ: Humana Press.

Kumar, S. (2017). Acid rain-the major cause of pollution: Its causes, effects. *Int. J. Appl. Chem, 13*(1), 53-58.

Lal, R. (2006). *Encyclopedia of soil science*: CRC Press.

Lancellotti, I., Ponzoni, C., Bignozzi, M. C., Barbieri, L., and Leonelli, C. (2014). Incinerator Bottom Ash and Ladle Slag for Geopolymers Preparation. *Waste and biomass valorization, 5*(3), 393-401. doi:10.1007/s12649-014-9299-2

Landriault, D. (1995). *Paste backfill mix design for Canadian underground hard rock mining.* Paper presented at the 97th Annual General Meeting of CIM. Rock Mechanics and Strata Control Session. Halifax, Nova Scotia.

Landriault, D., and Lidkea, W. (1993). *Paste fill and high density slurry fill.* Paper presented at the Proceedings of the international congress on mine design, Queens University, Kingston, Ontario, Canada, August.

Laurent, A. (1999). *Développement de nouveaux adjuvants destinés à la fabrication du ciment, agents de mouture, et à l'amélioration des propriétés rhéologiques du béton.*

Laverdière, M. R., and De Kimpe, C. R. (1984). Agronomic use of clay soils from Abitibi, Quebec: 1. Soil-properties. *Soil Science, 137*(1), 39-46. Retrieved from https://journals.lww.com/soilsci/fulltext/1984/01000/agronomic_use_of_clay_soils_from_abitibi,_quebec_.6.aspx

LC3-TRC. (2019). Retrieved from https://www.lc3trcindia.com

LC3.CH. (2021). WHAT IS LC3 ? Retrieved from https://lc3.ch/

Le Berre, P. (1989). Les attapulgites (palygorskites) et sépiolites. *BGRM, GEO SGN*, 89.

Le Chatelier, H. (1887). De l'action de la chaleur sur les argiles. *Bulletin de Minéralogie, 10*(5), 204-211.

Lee, N. K., and Lee, H. K. (2013). Setting and mechanical properties of alkali-activated fly ash/slag concrete manufactured at room temperature. *Construction and Building Materials, 47*, 1201-1209. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.107

Lee, S.-W., Kim, Y.-J., Bang, J.-H., and Chae, S. (2018). CaCO3 film synthesis from ladle furnace slag: morphological change, new material properties, and Ca extraction efficiency. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 25*(12), 1447-1456. doi:10.1007/s12613-018-1699-z

Lemougna, P. N., Yliniemi, J., Ismailov, A., Levanen, E., Tanskanen, P., Kinnunen, P., Roning, J., and Illikainen, M. (2019). Recycling lithium mine tailings in the production of low temperature (700–900 °C) ceramics: Effect of ladle slag and sodium compounds on the processing and final properties. *Construction and Building Materials, 221*, 332-344. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.078

Lerm. (2017). Qu'est ce qu'une cendre volante ? Retrieved from http://doc.lerm.fr/quest-ce-quune-cendre-volante/

Lewis, R., Sear, L., Wainwright, P., and Ryle, R. (2003). 3 - Cementitious additions. In J. Newman & B. S. Choo (Eds.), *Advanced Concrete Technology* (pp. 3-66). Oxford: Butterworth-Heinemann.

Li, C.-C., Lin, C.-M., Chang, Y.-E., Chang, W.-T., and Wu, W. (2020a). Stabilization and Crystal Characterization of Electric Arc Furnace Oxidizing Slag Modified with Ladle Furnace Slag and Alumina. *Metals, 10*(4), 501. Retrieved from https://www.mdpi.com/2075-4701/10/4/501

Li, J., Zhang, S., Wang, Q., Ni, W., Li, K., Fu, P., Hu, W., and Li, Z. (2020b). Feasibility of using fly ash–slag-based binder for mine backfilling and its associated leaching risks. *Journal of Hazardous Materials, 400*, 123191.

Li, X., Han, J., Liu, Y., Dou, Z., and Zhang, T.-a. (2022). Summary of research progress on industrial flue gas desulfurization technology. *Separation and Purification Technology, 281*, 119849. doi:https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119849

Lippmaa, E., Maegi, M., Samoson, A., Engelhardt, G., and Grimmer, A. (1980a). Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR. *Journal of the American Chemical Society, 102*(15), 4889-4893.

Lippmaa, E., Maegi, M., Samoson, A., Engelhardt, G., and Grimmer, A. R. (1980b). Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR. *Journal of the American Chemical Society, 102*(15), 4889-4893. doi:10.1021/ja00535a008

Liu, D., and Zheng, H. (2017). Enhanced adsorption of radioactive strontium ions from aqueous solution by H 2 O 2-modified attapulgite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 311*(3), 1883-1890.

Liu, F., ZHENG, Y.-p., ZHU, Y.-r., LI, T.-m., QUAN, W., and MA, J.-y. (2015). Study on Decolourisation of Diesel by Modified Attapulgite. *Technology & Development of Chemical Industry*(5), 6.

Liu, S., Guan, X., Qiu, M., and Feng, C. (2016). Activation of γ-C2S mineral by accelerated carbonation. *44*, 658-662. doi:10.14062/j.issn.0454-5648.2016.05.06

Lizarazo-Marriaga, J., Claisse, P., and Ganjian, E. (2011). Effect of steel slag and portland cement in the rate of hydration and strength of blast furnace slag pastes. *Journal of Materials in Civil Engineering, 23*(2), 153-160.

Locat, J., and Lefebvre, G. (1981). Étude de la formation des sédiments fins glacio-lacustres du lac Barlow-Ojibway: le site d'Olga, Matagami, Québec. *Géographie physique et Quaternaire, 35*(1), 93-103.

Locat, J., Lefebvre, G., and Ballivy, G. (1984). Mineralogy, chemistry, and physical properties interrelationships of some sensitive clays from Eastern Canada. *Canadian Geotechnical Journal, 21*(3), 530-540.

Loncnar, M., van der Sloot, H. A., Mladenovič, A., Zupančič, M., Kobal, L., and Bukovec, P. (2016). Study of the leaching behaviour of ladle slags by means of leaching tests combined with geochemical modelling and mineralogical investigations. *Journal of Hazardous Materials, 317*, 147-157. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.046

Londono-Zuluaga, D., Gholizadeh-Vayghan, A., Winnefeld, F., Avet, F., Ben Haha, M., Bernal, S. A., Cizer, Ö., Cyr, M., Dolenec, S., Durdzinski, P., Haufe, J., Hooton, D., Kamali-Bernard, S., Li, X., Marsh, A. T. M., Marroccoli, M., Mrak, M., Muy, Y., Patapy, C., Pedersen, M., Sabio, S., Schulze, S., Snellings, R., Telesca, A., Vollpracht, A., Ye, G., Zhang, S., and Scrivener, K. L. (2022). Report of RILEM TC 267-TRM phase 3: validation of the R3 reactivity test across a wide range of materials. *Materials and structures, 55*(5), 142. doi:10.1617/s11527-022-01947-3

Lopes, E. C., Da Silva, T. O., Pitanga, H. N., Pedroti, L. G., Franco De Carvalho, J. M., Nalon, G. H., De Lima, G. E. S., and De Araújo, E. N. D. (2023). Stabilisation of clayey and sandy soils with ladle furnace slag fines for road construction. *Road Materials and Pavement Design, 24*(1), 247-266. doi:10.1080/14680629.2021.2017328

López-Ausín, V., Revilla-Cuesta, V., Skaf, M., Espinosa, A. B., and Manso, J. M. (2023). Modification of shrinkage and mechanical properties of concrete by the addition of ladle furnace slag (LFS). *Materials Today: Proceedings*. doi:https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.689

Lothenbach, B., Scrivener, K., and Hooton, R. (2011a). Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research, 41*(12), 1244-1256.

Lothenbach, B., Scrivener, K., and Hooton, R. D. (2011b). Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research, 41*(12), 1244-1256. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001

Lu, J., Wang, J. J., Tian, X. X., Jin, Y. L., Chen, J., and Ding, S. J. (2015). *Preparation and Characterization of Palygorskite/PAM Composited Thickener*. Paper presented at the Applied Mechanics and Materials.

Lu, Y., Dong, W., Wang, W., Wang, Q., Hui, A., and Wang, A. (2019). A comparative study of different natural palygorskite clays for fabricating cost-efficient and eco-friendly iron red composite pigments. *Applied Clay Science, 167*, 50-59.

Luukkonen, T., Abdollahnejad, Z., Yliniemi, J., Kinnunen, P., and Illikainen, M. (2018). One-part alkali-activated materials: A review. *Cement and Concrete Research, 103*, 21-34. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.001

Lv, W., Sun, Z., and Su, Z. (2020). Study of seawater mixed one-part alkali activated GGBFS-fly ash. *Cement and Concrete Composites, 106*, 103484.

Ma, W., Yi, Y., Fang, M., Li, C., Li, J., and Liu, W. (2023). Study on the synthesis mechanism of sodalite, gismondine, and zeolite-P1 zeolite materials from ladle furnace slag and fly ash. *Scientific Reports, 13*(1), 3232. doi:10.1038/s41598-023-30282-y

MacKenzie, K., Brown, I., Meinhold, R., and Bowden, M. (1985). Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by 29Si and 27Al solid-state nuclear magnetic resonance: I, metakaolinite. *Journal of the American Ceramic Society, 68*(6), 293-297.

Maghool, F., Arulrajah, A., Du, Y.-J., Horpibulsuk, S., and Chinkulkijniwat, A. (2017). Environmental impacts of utilizing waste steel slag aggregates as recycled road construction materials. *Clean Technologies and Environmental Policy, 19*(4), 949-958.

Maghool, F., Arulrajah, A., Suksiripattanapong, C., Horpibulsuk, S., and Mohajerani, A. (2019). Geotechnical properties of steel slag aggregates: Shear strength and stiffness. *Soils and Foundations, 59*(5), 1591-1601. doi:https://doi.org/10.1016/j.sandf.2019.03.016

Mahoutian, M., Ghouleh, Z., and Shao, Y. (2014). Carbon dioxide activated ladle slag binder. *Construction and Building Materials, 66*, 214-221. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.063

Mahoutian, M., and Shao, Y. (2016). Low temperature synthesis of cement from ladle slag and fly ash. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials, 5*(4), 247-258.

Malviya, R., and Chaudhary, R. (2006). Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review. *Journal of Hazardous Materials, 137*(1), 267-276. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.065

Manso, J., J.A, L., and Gonzalez, J. (2005). Ladle Furnace Slag in Construction. *Journal of Materials in Civil Engineering, 17*, 513. doi:10.1061/(ASCE)0899-1561(2005)17:5(513)

Manso, J. M., Ortega-López, V., Polanco, J. A., and Setién, J. (2013). The use of ladle furnace slag in soil stabilization. *Construction and Building Materials, 40*, 126-134. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.079

Manso, J. M., Rodriguez, Á., Aragón, Á., and Gonzalez, J. J. (2011). The durability of masonry mortars made with ladle furnace slag. *Construction and Building Materials, 25*(8), 3508-3519. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.03.044

Mao, X., Ren, W., and Tran, H. (2015). Measurement of free lime content in lime mud. *Tappi Journal, 14*(7), 481-489.

Marinho, A., Santos, C., Franco de Carvalho, J. M., Mendes, J., Brigolini, G., and Peixoto, R. (2017). Ladle Furnace Slag as Binder for Cement-Based Composites. *Journal of Materials in Civil Engineering, 29*. doi:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002061

Matsimbe, J., Dinka, M., Olukanni, D., Musonda, I., and Al. (2022). A Bibliometric Analysis of Research Trends in Geopolymer. *Materials, 15*. doi:10.3390/ma15196979

Matthes, W., Vollpracht, A., Villagrán, Y., Kamali-Bernard, S., Hooton, D., Gruyaert, E., Soutsos, M., and De Belie, N. (2018). Ground Granulated Blast-Furnace Slag. In N. De Belie, M. Soutsos, & E. Gruyaert (Eds.), *Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 238-SCM, Working Group 4* (pp. 1-53). Cham: Springer International Publishing.

McCarthy, D. F. (1998). *Essentials of Soil Mechanics and Foundations: Basic Geotechnics*: Prentice Hall.

McCarthy, S., and Baker, N. (2020, Decembre 18, 2020). Tarification du carbone au Canada. Retrieved from https://www.thecanadianencyclopedia.ca/fr/article/carbon-pricing-in-canada

McLellan, B. C., Williams, R. P., Lay, J., van Riessen, A., and Corder, G. D. (2011). Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement. *Journal of cleaner production, 19*(9), 1080-1090. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.02.010

MDDEP. (2012). Directive 019 sur l'industrie minière. *Ministère du développement durable, environement et parcs, Gouvernement du Québec*, 105.

Meddah, M. S., Lmbachiya, M. C., and Dhir, R. K. (2014). Potential use of binary and composite limestone cements in concrete production. *Construction and Building Materials, 58*, 193-205. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.012

Menadi, B., Kenai, S., Khatib, J., and Aït-Mokhtar, A. (2009). Strength and durability of concrete incorporating crushed limestone sand. *Construction and Building Materials, 23*(2), 625-633. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.02.005

Merwin, L., Sebald, A., Rager, H., and Schneider, H. (1991a). 29 Si and 27 Al MAS NMR spectroscopy of mullite. *Physics and Chemistry of Minerals, 18*(1), 47-52.

Merwin, L. H., Sebald, A., Rager, H., and Schneider, H. (1991b). 29Si and 27Al MAS NMR spectroscopy of mullite. *Physics and Chemistry of Minerals, 18*(1), 47-52. doi:10.1007/BF00199043

Mihok, Ľ., Demeter, P., Baricova, D., and Seilerová, K. (2006). Utilization of Ironmaking and Steelmaking Slags. *Metalurgija, 45*.

Mo, B.-h., Zhu, H., Cui, X.-m., He, Y., and Gong, S.-y. (2014). Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers. *Applied Clay Science, 99*, 144-148.

Moliné, M. N., Calvo, W. A., Martinez, A. G. T., and Galliano, P. G. (2018). Ambient weathering of steelmaking ladle slags. *Ceramics International, 44*(15), 18920-18927. doi:https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.128

Monkman, S., Shao, Y., and Shi, C. (2009). Carbonated ladle slag fines for carbon uptake and sand substitute. *Journal of Materials in Civil Engineering, 21*(11), 657-665.

Montenegro-Cooper, J. M., Celemín-Matachana, M., Cañizal, J., and González, J. J. (2019). Study of the expansive behavior of ladle furnace slag and its mixture with low quality natural soils. *Construction and Building Materials, 203*, 201-209. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.040

Montenegro, J. M., Celemín-Matachana, M., Cañizal, J., and Setién, J. (2013). Ladle Furnace Slag in the Construction of Embankments: Expansive Behavior. *Journal of Materials in Civil Engineering, 25*(8), 972-979. doi:doi:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000642

Morasse, S. (2003). Mecanisme d'action des agents de mouture pour les materiaux cimentaires (French text).

Motz, H., and Geiseler, J. (2001). Products of steel slags an opportunity to save natural resources. *Waste management, 21*(3), 285-293. doi:https://doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00102-1

Moukannaa, S., Nazari, A., Bagheri, A., Loutou, M., Sanjayan, J., and Hakkou, R. (2019). Alkaline fused phosphate mine tailings for geopolymer mortar synthesis: Thermal stability, mechanical and microstructural properties. *Journal of Non-Crystalline Solids, 511*, 76-85.

MRNF. (2024, 2024). Substances minérales au Québec. Retrieved from https://gq.mines.gouv.qc.ca/portail-substances-minerales/

Müller, D., Gessner, W., Behrens, H., and Scheler, G. (1981a). Determination of the aluminium coordination in aluminium-oxygen compounds by solid-state high-resolution 27AI NMR. *Chemical Physics Letters, 79*(1), 59-62.

Müller, D., Gessner, W., Behrens, H. J., and Scheler, G. (1981b). Determination of the aluminium coordination in aluminium-oxygen compounds by solid-state high-resolution 27AI NMR. *Chemical Physics Letters, 79*(1), 59-62. doi:https://doi.org/10.1016/0009-2614(81)85288-8

Murat, M. (1983a). Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I. Preliminary investigation on metakaolinite. *Cement and Concrete Research, 13*(2), 259-266.

Murat, M. (1983b). Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals.: II. Influence of mineralogical properties of the raw-kaolinite on the reactivity of metakaolinite. *Cement and Concrete Research, 13*(4), 511-518.

Murat, M., and Comel, C. (1983). Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals III. Influence of calcination process of kaolinite on mechanical strengths of hardened metakaolinite. *Cement and Concrete Research, 13*(5), 631-637.

Murmu, M. (2009). *Evaluation of Strength characteristics of steel slag hydrated matrix.*

Murphy, J. N., Meadowcroft, T. R., and Barr, P. V. (1997). Enhancement of the cementitious properties of steelmaking slag. *Canadian Metallurgical Quarterly, 36*(5), 315-331. doi:https://doi.org/10.1016/S0008-4433(97)00018-9

Murray, H. (2002). Industrial clays case study. *Mining, Minerals and Sustainable Development, 64*, 1-9.

Murray, H. H. (1991). Overview—clay mineral applications. *Applied Clay Science, 5*(5-6), 379-395.

Murray, H. H. (2000). Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science, 17*(5-6), 207-221.

Murray, H. H. (2006). Chapter 2 Structure and Composition of the Clay Minerals and their Physical and Chemical Properties. In H. H. Murray (Ed.), *Developments in Clay Science* (Vol. 2, pp. 7-31): Elsevier.

Naik, B., Chaubey, A. K., Mustakim, S. M., Paul, S., Barua, A., and Jeet, S. (2023). Synthesis and characterization of ladle furnace slag on the mechanical properties of self-compacting concrete. *Materials Today: Proceedings, 74*, 673-680. doi:https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.10.265

Najm, O., El-Hassan, H., and El-Dieb, A. (2021). Ladle slag characteristics and use in mortar and concrete: A comprehensive review. *Journal of cleaner production, 288*, 125584. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125584

Natali Murri, A., Rickard, W. D. A., Bignozzi, M. C., and van Riessen, A. (2013). High temperature behaviour of ambient cured alkali-activated materials based on ladle slag. *Cement and Concrete Research, 43*, 51-61. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.011

Nath, P., and Sarker, P. K. (2014). Effect of GGBFS on setting, workability and early strength properties of fly ash geopolymer concrete cured in ambient condition. *Construction and Building Materials, 66*, 163-171.

Neathery, J. K. (1996). Model for flue-gas desulfurization in a circulating dry scrubber. *AIChE journal, 42*(1), 259-268.

Nebreda-Rodrigo, F. J., Terrones-Saeta, J. M., Suárez-Macías, J., Moreno-López, E. R., Corpas-Iglesias, F. A., and Martínez-García, C. (2021). Utilisation of Mining Waste from the Steel Industry, Ladle Furnace Slags, as a Filler in Bituminous Mixtures of Continuous Grading. *Metals, 11*(9), 1447. Retrieved from https://www.mdpi.com/2075-4701/11/9/1447

Neville, A. M. (1995). *Properties of concrete* (Vol. 4): Longman London.

Neville, A. M. (2011). Properties of Concrete, 4th. *London: Pitman Publishing, 687*, 331.

Nguyen, H., Adesanya, E., Ohenoja, K., Kriskova, L., Pontikes, Y., Kinnunen, P., and Illikainen, M. (2019). Byproduct-based ettringite binder – A synergy between ladle slag and gypsum. *Construction and Building Materials, 197*, 143-151. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.165

Nguyen, H., Carvelli, V., Adesanya, E., Kinnunen, P., and Illikainen, M. (2018). High performance cementitious composite from alkali-activated ladle slag reinforced with polypropylene fibers. *Cement and Concrete Composites, 90*, 150-160. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.03.024

Nickel, E. H. (1991). *Mineral reference manual*: Springer Science & Business Media.

Nippon slag association. (2003). Types of iron and steel slag. Retrieved from http://www.slg.jp/e/slag/kind.html

NLK, C., Inc. (2002). ECOSMART CONCRETE PROJECT METAKAOLIN PRE-FEASIBILITY STUDY.

Nonat, A. (2004). The structure and stoichiometry of CSH. *Cement and Concrete Research, 34*(9), 1521-1528.

OFX. (2024). Yearly average rates. Retrieved from https://www.ofx.com/en-ca/forex-news/historical-exchange-rates/yearly-average-rates/

Ogundiran, M. B., and Kumar, S. (2016). Synthesis of fly ash-calcined clay geopolymers: Reactivity, mechanical strength, structural and microstructural characteristics. *Construction and Building Materials, 125*, 450-457.

Oriol, M., and Pera, J. (1995). Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment. *Cement and Concrete Research, 25*(2), 265-270.

Ortega-López, V., Manso, J. M., Cuesta, I. I., and González, J. J. (2014). The long-term accelerated expansion of various ladle-furnace basic slags and their soil-stabilization applications. *Construction and Building Materials, 68*, 455-464. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.023

Othman, N., Muttalib, S. N. A., and Ismail, N. I. (2017). *The effect of surface modification on the properties of palygorskite filled natural rubber nanocomposite.* Paper presented at the Macromolecular Symposia.

Ouffa, N. (2019). *Solubilité de différents minéraux aluminosilicatés en vue de leur contribution à la géopolymérisation dans les remblais miniers en pâte.* (Mémoire de maîtrise). Univeristé du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Retrieved from https://depositum.uqat.ca/id/eprint/839/ Available from Depositum.uqat.ca

Ouffa, N., Benzaazoua, M., Belem, T., Trauchessec, R., and Lecomte, A. (2020a). Alkaline dissolution potential of aluminosilicate minerals for the geosynthesis of mine paste backfill. *Materials Today Communications*, 101221.

Ouffa, N., Benzaazoua, M., Belem, T., Trauchessec, R., and Lecomte, A. (2020b). Alkaline dissolution potential of aluminosilicate minerals for the geosynthesis of mine paste backfill. *Materials Today Communications, 24*, 101221. doi:https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101221

Ouffa, N., Benzaazoua, M., Belem, T., Trauchessec, R., and Lecomte, A. (2023). *An alternative to NaOH in the alkali-activation of ground granulated blast furnace slag in the formulation of cemented paste backfills*. Paper presented at the Paste 2023: 25th International Conference on Paste, Thickened and Filtered Tailings, Banff. https://papers.acg.uwa.edu.au/p/2355_08_Belem/

Ouffa, N., Trauchessec, R., Benzaazoua, M., Lecomte, A., and Belem, T. (2022). A methodological approach applied to elaborate alkali-activated binders for mine paste backfills. *Cement and Concrete Composites, 127*, 104381. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104381

Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., and Jalali, S. (2008). Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Construction and Building Materials, 22*(7), 1305-1314. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.10.015

Pacheco-Torgal, F., Labrincha, J., Leonelli, C., Palomo, A., and Chindaprasit, P. (2014). *Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes*: Elsevier.

Pal, S. C., Mukherjee, A., and Pathak, S. R. (2003). Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete. *Cement and Concrete Research, 33*(9), 1481-1486. doi:https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00062-0

Palomo, Á., Alonso, S., Fernandez-Jiménez, A., Sobrados, I., and Sanz, J. (2004). Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products. *Journal of the American Ceramic Society, 87*(6), 1141-1145.

Panagiotopoulou, C., Kontori, E., Perraki, T., and Kakali, G. (2007). Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media. *Journal of Materials Science, 42*(9), 2967-2973.

Panesar, D. K., and Zhang, R. (2020). Performance comparison of cement replacing materials in concrete: Limestone fillers and supplementary cementing materials – A review. *Construction and Building Materials, 251*, 118866. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118866

Pantazopoulou, E., and Zouboulis, A. (2018). Chemical toxicity and ecotoxicity evaluation of tannery sludge stabilized with ladle furnace slag. *Journal of environmental management, 216*, 257-262. doi:https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.077

Papayianni, I., and Anastasiou, E. (2006, 2006//). *OPTIMIZATION OF LADLE FURNACE SLAG FOR USE AS A SUPPLEMENTARY CEMENTING MATERIAL*. Paper presented at the Measuring, Monitoring and Modeling Concrete Properties, Dordrecht.

Papayianni, I., and Anastasiou, E. (2010). Production of high-strength concrete using high volume of industrial by-products. *Construction and Building Materials, 24*(8), 1412-1417. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.01.016

Papayianni, I., and Anastasiou, E. (2012). Effect of granulometry on cementitious properties of ladle furnace slag. *Cement and Concrete Composites, 34*(3), 400-407. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.11.015

Papayianni, I., Konopisi, S., and Kesikidou, F. (2018). Physico-Mechanical Properties and Durability Aspects of Alkali-Activated Calcareous Fly Ash/Slag Mortars. *Key Engineering Materials, 761*, 87-91. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.761.87

Park, C.-K. (2000). Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials. *Cement and Concrete Research, 30*(3), 429-435. doi:https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00272-0

Park, Y. G., Kim, J., Kim, G.-C., and Neoecos, M. M. S. K. (2010). LCA Analysis of Green Conversion Technology for the Industrial Expansion of CO2 Abatement. *한국환경경영학회 학술대회*, 99-99.

Parron-Rubio, M. E., Perez-Garcia, F., Gonzalez-Herrera, A., Oliveira, M. J., and Rubio-Cintas, M. D. (2019). Slag Substitution as a Cementing Material in Concrete: Mechanical, Physical and Environmental Properties. *Materials, 12*(18), 2845. Retrieved from https://www.mdpi.com/1996-1944/12/18/2845

Parron-Rubio, M. E., Perez-García, F., Gonzalez-Herrera, A., and Rubio-Cintas, M. D. (2018). Concrete Properties Comparison When Substituting a 25% Cement with Slag from Different Provenances. *Materials, 11*(6), 1029. Retrieved from https://www.mdpi.com/1996-1944/11/6/1029

Parsaei, M., Vakili, A. H., Salimi, M., Farhadi, M. S., and Falamaki, A. (2021). Effect of electric arc and ladle furnace slags on the strength and swelling behavior of cement-stabilized expansive clay. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment, 80*(8), 6303-6320. doi:10.1007/s10064-021-02316-0

Pasetto, M., Baliello, A., Pasquini, E., Skaf, M., and Ortega-López, V. (2020). Performance-Based Characterization of Bituminous Mortars Prepared With Ladle Furnace Steel Slag. *Sustainability, 12*(5), 1777. Retrieved from https://www.mdpi.com/2071-1050/12/5/1777

Passuello, A., Rodríguez, E. D., Hirt, E., Longhi, M., Bernal, S. A., Provis, J. L., and Kirchheim, A. P. (2017). Evaluation of the potential improvement in the environmental footprint of geopolymers using waste-derived activators. *Journal of cleaner production, 166*, 680-689. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.007

Patankar, S. V., Ghugal, Y. M., and Jamkar, S. S. (2014). Effect of Concentration of Sodium Hydroxide and Degree of Heat Curing on Fly Ash-Based Geopolymer Mortar. *Indian Journal of Materials Science, 2014*, 938789. doi:10.1155/2014/938789

Peceño, B., Pérez-Soriano, E. M., Luna-Galiano, Y., and Leiva, C. (2023). The Incorporation of Ladle Furnace Slag in Fire Insulating Gypsum-Based Materials. *Fire, 6*(11), 416. Retrieved from https://www.mdpi.com/2571-6255/6/11/416

Péra, J., Husson, S., and Guilhot, B. (1999). Influence of finely ground limestone on cement hydration. *Cement and Concrete Composites, 21*(2), 99-105. doi:https://doi.org/10.1016/S0958-9465(98)00020-1

Perrin, R. (1957). Ladle slag-refining of electric furnace steel. *JOM, 9*(12), 1517-1520. doi:10.1007/BF03397966

Petrillo, A., Cioffi, R., De Felice, F., Colangelo, F., and Borrelli, C. (2016). An environmental evaluation: A comparison between geopolymer and OPC concrete paving blocks manufacturing process in italy. *Environmental Progress & Sustainable Energy, 35*(6), 1699-1708.

Peyronnard, O., and Benzaazoua, M. (2011). Estimation of the cementitious properties of various industrial by-products for applications requiring low mechanical strength. *Resources, Conservation and Recycling, 56*(1), 22-33. doi:https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.08.008

Peyronnard, O., and Benzaazoua, M. (2012). Alternative by-product based binders for cemented mine backfill: Recipes optimisation using Taguchi method. *Minerals Engineering, 29*, 28-38.

Phoo-ngernkham, T., Maegawa, A., Mishima, N., Hatanaka, S., and Chindaprasirt, P. (2015). Effects of sodium hydroxide and sodium silicate solutions on compressive and shear bond strengths of FA–GBFS geopolymer. *Construction and Building Materials, 91*, 1-8. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.001

Piatak, N. M., Parsons, M. B., and Seal, R. R. (2015). Characteristics and environmental aspects of slag: A review. *Applied Geochemistry, 57*, 236-266. doi:https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.04.009

Pinheiro, C., Rios, S., Viana da Fonseca, A., Fernández-Jiménez, A., and Cristelo, N. (2020). Application of the response surface method to optimize alkali activated cements based on low-reactivity ladle furnace slag. *Construction and Building Materials, 264*, 120271. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120271

Pioro, L. S., and Pioro, I. L. (2004). Reprocessing of metallurgical slag into materials for the building industry. *Waste management, 24*(4), 371-379. doi:https://doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00071-0

Plumlee, G. S. (1999). The environmental geology of mineral deposits. *The environmental geochemistry of mineral deposits. Society of Economic Geologists. Part A*, 71-116.

Posch, W., Presslinger, H., and Hiebler, H. (2002). Mineralogical evaluationof ladle slags at voestalpine Stahl GmbH. *Ironmaking & steelmaking, 29*(4), 308-312.

Pouliot, G. (1978). *Argiles Olga 404 et Rupert-7, analyses minéralogiques et essais chimiques* Retrieved from

Poussardin, V., Paris, M., Tagnit-Hamou, A., and Deneele, D. (2020). Potential for calcination of a palygorskite-bearing argillaceous carbonate. *Applied Clay Science, 198*, 105846. doi:https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105846

Pratt, P. L., Ghosh, A., Skalny, J., Hewlett, P. C., Hirsch, P. B., Birchall, J. D., Double, D. D., Kelly, A., Moir, G. K., and Pomeroy, C. D. (1983). Electron microscope studies of Portland cement microstructures during setting and hardening. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 310*(1511), 93-103. doi:doi:10.1098/rsta.1983.0069

Prieto, M. I., González, M. d. l. N., Rodríguez, Á., and Cobo, A. (2019). The Influence of Replacing Aggregates and Cement by LFS on the Corrosion of Steel Reinforcements. *Applied Sciences, 9*(4), 683. Retrieved from https://www.mdpi.com/2076-3417/9/4/683

Provis, J. L., and Van Deventer, J. S. (2013). *Alkali activated materials: state-of-the-art report, RILEM TC 224-AAM* (Vol. 13): Springer Science & Business Media.

Provis, J. L., and Van Deventer, J. S. J. (2009). *Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications*: Elsevier.

Puertas, F., and Fernández-Jiménez, A. (2003). Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes. *Cement and Concrete Composites, 25*(3), 287-292.

Puertas, F., Martínez-Ramírez, S., Alonso, S., and Vázquez, T. (2000). Alkali-activated fly ash/slag cements: Strength behaviour and hydration products. *Cement and Concrete Research, 30*(10), 1625-1632. doi:https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00298-2

Qi, C., and Fourie, A. (2019). Cemented paste backfill for mineral tailings management: Review and future perspectives. *Minerals Engineering, 144*, 106025.

Quigley, R., and Ogunbadejo, T. (1972). Clay layer fabric and oedometer consolidation of a soft varved clay. *Canadian Geotechnical Journal, 9*(2), 165-175.

Quigley, R., Sethi, A., Boonsinsuk, P., Sheeran, D., and Yong, R. (1985). Geologic control on soil composition and properties, Lake Ojibway clay plain, Matagami, Quebec. *Canadian Geotechnical Journal, 22*(4), 491-500.

R Core Team. (2018). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing. Retrieved from https://www.R-project.org/

Rađenović, A., Malina, J., and Sofilić, T. (2013). Characterization of Ladle Furnace Slag from Carbon Steel Production as a Potential Adsorbent. *Advances in Materials Science and Engineering, 2013*, 198240. doi:10.1155/2013/198240

Ram, K., Flegar, M., Serdar, M., and Scrivener, K. (2023). Influence of Low- to Medium-Kaolinite Clay on the Durability of Limestone Calcined Clay Cement (LC3) Concrete. *Materials, 16*(1), 374. Retrieved from https://www.mdpi.com/1996-1944/16/1/374

Ramezanianpour, A. A. (2014a). Granulated Blast Furnace Slag. In A. A. Ramezanianpour (Ed.), *Cement Replacement Materials: Properties, Durability, Sustainability* (pp. 157-191). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Ramezanianpour, A. A. (2014b). Metakaolin. In A. A. Ramezanianpour (Ed.), *Cement Replacement Materials: Properties, Durability, Sustainability* (pp. 225-255). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Rashad, A. M. (2013a). Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition–A comprehensive overview. *Construction and Building Materials, 41*, 303-318.

Rashad, A. M. (2013b). Properties of alkali-activated fly ash concrete blended with slag. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering, 10*(1), 57-64.

Rattanasak, U., and Chindaprasirt, P. (2009). Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. *Minerals Engineering, 22*(12), 1073-1078. doi:https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.03.022

Ravikumar, D., Peethamparan, S., and Neithalath, N. (2010). Structure and strength of NaOH activated concretes containing fly ash or GGBFS as the sole binder. *Cement and Concrete Composites, 32*(6), 399-410. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.03.007

Reich, P. (Cartographer). (2005). Global Soil Regions Map. Retrieved from https://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/soils/use/worldsoils/?cid=nrcs142p2_054013

Renoux, A. (2024, 2024-01-31). Comment calculer les émissions de CO2 d'un camion ou d'un utilitaire ? Retrieved from https://www.webfleet.com/fr_fr/webfleet/blog/emission-co2-camion-km/

Revilla-Cuesta, V., Serrano-López, R., Espinosa, A. B., Ortega-López, V., and Skaf, M. (2023). Analyzing the Relationship between Compressive Strength and Modulus of Elasticity in Concrete with Ladle Furnace Slag. *Buildings, 13*(12), 3100. Retrieved from https://www.mdpi.com/2075-5309/13/12/3100

Richardson, I. (2004). Tobermorite/jennite-and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of CSH: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. *Cement and Concrete Research, 34*(9), 1733-1777.

Richardson, I., Brough, A., Groves, G., and Dobson, C. (1994). The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (CSH) phase. *Cement and Concrete Research, 24*(5), 813-829.

Richardson, I., and Groves, G. (1992). Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag. *Journal of Materials Science, 27*(22), 6204-6212.

Richardson, I., and Groves, G. (1993a). The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C・ S・ H) gel in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research, 23*(1), 131-138.

Richardson, I. G., and Groves, G. W. (1993b). The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C・S・H) gel in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research, 23*(1), 131-138. doi:https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90143-W

Roberto, A., Mantovani, L., Romeo, E., Tebaldi, G., Montepara, A., and Tribaudino, M. (2022). Re-using Ladle Furnace Steel slags as filler in asphalt mixtures. *Construction and Building Materials, 323*, 126420. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126420

Rocha, J., and Klinowski, J. (1990a). 29 Si and 27 Al magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite. *Physics and Chemistry of Minerals, 17*(2), 179-186.

Rocha, J., and Klinowski, J. (1990b). Solid-state NMR studies of the structure and reactivity of metakaolinite. *Angewandte Chemie International Edition in English, 29*(5), 553-554.

Rodríguez, A., Gutiérrez-González, S., Prieto, M. I., Cobo, A., and Calderón, V. (2015). Analysis of long-term corrosion behavior in mortars containing recycled ladle furnace slag using computerized tomography and SEM. *Materials and Corrosion, 66*(3), 199-205. doi:10.1002/maco.201407697

Rodriguez, Á., Manso, J. M., Aragón, Á., and Gonzalez, J. J. (2009). Strength and workability of masonry mortars manufactured with ladle furnace slag. *Resources, Conservation and Recycling, 53*(11), 645-651. doi:https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2009.04.015

Roeser, P., Franz, S. O., and Litt, T. (2016). Aragonite and calcite preservation in sediments from Lake Iznik related to bottom lake oxygenation and water column depth. *Sedimentology, 63*(7), 2253-2277.

Rouquerol, F., Rouquerol, J., and Llewellyn, P. (2013). Chapter 2.12–Thermal analysis. *Developments in Clay Science. Ed. B. Faïza and Gerhard, L*, 361-380.

Saad, M. N., De Andrade, W. P., and Paulon, V. A. (1982). Properties of mass concrete con taining an active pozzolan made from clay. *Concrete International, 4*(7), 59-65.

Sabir, B. B., Wild, S., and Bai, J. (2001). Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement and Concrete Composites, 23*(6), 441-454. doi:https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00092-5

Sáez-de-Guinoa Vilaplana, A., Ferreira, V. J., López-Sabirón, A. M., Aranda-Usón, A., Lausín-González, C., Berganza-Conde, C., and Ferreira, G. (2015). Utilization of Ladle Furnace slag from a steelwork for laboratory scale production of Portland cement. *Construction and Building Materials, 94*, 837-843. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.075

Sahi, A. (2016). *Validation expérimentale d'un modèle de sélection optimale des liants dans la fabrication des remblais miniers cimentés.* (MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES MÉMOIRE). École Polytechnique de Montréal (UQAT), Rouyn-Noranda, Canada. Retrieved from https://www.proquest.com/dissertations-theses/validation-expérimentale-dun-modèle-de-sélection/docview/1956167852/se-2 ProQuest Dissertations & Theses Global; ProQuest Dissertations & Theses Global Closed Collection database. (10673918)

Sahi, A., Belem, T., and Benzaazoua, M. (2015). *Mise en évidence expérimentale du dosage optimal des ciments composés (liants) utilisés dans la fabrication des remblais en pâte cimentés.*

Sahoo, P. P., Nayak, P., and Ranjan, R. (2021). Prevention of Ladle Furnace Slag Disintegration Through Different Slag Additives. *Journal of Sustainable Metallurgy, 7*(1), 115-125. doi:10.1007/s40831-020-00324-0

Sakulich, A. R., Anderson, E., Schauer, C., and Barsoum, M. W. (2009). Mechanical and microstructural characterization of an alkali-activated slag/limestone fine aggregate concrete. *Construction and Building Materials, 23*(8), 2951-2957.

Salas, D. A., Ramirez, A. D., Ulloa, N., Baykara, H., and Boero, A. J. (2018). Life cycle assessment of geopolymer concrete. *Construction and Building Materials, 190*, 170-177. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.123

Salman, M., Cizer, Ö., Pontikes, Y., Santos, R. M., Snellings, R., Vandewalle, L., Blanpain, B., and Van Balen, K. (2014). Effect of accelerated carbonation on AOD stainless steel slag for its valorisation as a CO2-sequestering construction material. *Chemical Engineering Journal, 246*, 39-52. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.051

Salman, M., Cizer, Ö., Pontikes, Y., Snellings, R., Vandewalle, L., Blanpain, B., and Balen, K. V. (2015). Cementitious binders from activated stainless steel refining slag and the effect of alkali solutions. *Journal of Hazardous Materials, 286*, 211-219. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.046

Santamaría, A., Ortega-López, V., Skaf, M., Faleschini, F., Orbe, A., and San-José, J. T. (2021). 23 - Ladle furnace slags for construction and civil works: A promising reality. In J. de Brito, C. Thomas, C. Medina, & F. Agrela (Eds.), *Waste and Byproducts in Cement-Based Materials* (pp. 659-679): Woodhead Publishing.

Santamaria, A., Ortega-Lopez, V., Skaf, M., García, V., Gaitero, J., San-José, J., González, J., and TECNALIA, P. T. d. B. (2019). *Ladle furnace slag as cement replacement in mortar mixes.* Paper presented at the Proceedings of the Fifth International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, Kingston University, London, UK.

Sanz, J., Madani, A., Serratosa, J., Moya, J., and Aza, S. (1988). Aluminum-27 and Silicon-29 magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of the kaolinite-mullite transformation. *Journal of the American Ceramic Society, 71*(10), C418-C421.

Sarkar, S., Anand, V., Ranjan, R., Borra, C. R., and Sahoo, P. P. (2022). Elimination of Fluorspar Use and Reduction in Lime Consumption at Ladle Furnace by Reutilizing Alumina-Rich Ladle Furnace Slag. *Journal of Sustainable Metallurgy, 8*(1), 398-408. doi:10.1007/s40831-022-00492-1

Sarkkinen, M., Kujala, K., and Gehör, S. (2019). Efficiency of MgO activated GGBFS and OPC in the stabilization of highly sulfidic mine tailings. *Journal of Sustainable Mining, 18*(3), 115-126. doi:https://doi.org/10.1016/j.jsm.2019.04.001

Sasamoto, H., Tsubone, A., Kamiya, Y., and Sano, K. (2003). Development of Fishing Block Using EAF Refining Slag. *Tetsu-To-Hagane/Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, 89*, 461-465. doi:10.2355/tetsutohagane1955.89.4_461

Sasui, S., Kim, G., Nam, J., Koyama, T., and Chansomsak, S. (2020). Strength and Microstructure of Class-C Fly Ash and GGBS Blend Geopolymer Activated in NaOH & NaOH + Na2SiO3. *Materials, 13*(1), 59. Retrieved from https://www.mdpi.com/1996-1944/13/1/59

Sauvé, S., Normandin, D., and McDonald, M. (2016). *Économie circulaire*: Centre interuniversitaire de recherche sur le cycle de vie des produits ….

Schilling, P. J., Butler, L. G., Roy, A., and Eaton, H. C. (1994). 29Si and 27Al MAS-NMR of NaOH-activated blast-furnace slag. *Journal of the American Ceramic Society, 77*(9), 2363-2368.

Schmidt, T. (2007). *Sulfate attack and the role of internal carbonate on the formation of thaumasite*. Retrieved from

Scrivener, K., and Fernandez, R. (2011). Des argiles calcinées comme substitut du ciment. *bulletin technique de la Suisse romande*. Retrieved from http://doi.org/10.5169/seals-154199

Scrivener, K., Martirena, F., Bishnoi, S., and Maity, S. (2018a). Calcined clay limestone cements (LC3). *Cement and Concrete Research, 114*, 49-56.

Scrivener, K., Snellings, R., and Lothenbach, B. (2018b). *A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials*: Crc Press.

Scrivener, K. L., John, V. M., and Gartner, E. M. (2018c). Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO2 cement-based materials industry. *Cement and Concrete Research, 114*, 2-26.

Seco, A., Echeverría, A. M., Marcelino, S., García, B., and Espuelas, S. (2020). Durability of polyester polymer concretes based on metallurgical wastes for the manufacture of construction and building products. *Construction and Building Materials, 240*, 117907. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117907

Seifritz, W. (1990). CO2 disposal by means of silicates. *Nature, 345*(6275), 486-486.

Serjun, V. Z., Mirti, B., and Mladenovi, A. (2013). Evaluation of ladle slag as a potential material for building and civil engineering. *Materials Technology, 47*(5), 543-550.

Serjun, V. Z., Mladenovič, A., Mirtič, B., Meden, A., Ščančar, J., and Milačič, R. (2015). Recycling of ladle slag in cement composites: Environmental impacts. *Waste management, 43*, 376-385. doi:https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.05.006

Setién, J., Hernández, D., and González, J. J. (2009). Characterization of ladle furnace basic slag for use as a construction material. *Construction and Building Materials, 23*(5), 1788-1794. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.10.003

Sharma, M., Bishnoi, S., Martirena, F., and Scrivener, K. (2021). Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review. *Cement and Concrete Research, 149*, 106564. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106564

Sheen, Y.-N., Le, D.-H., and Sun, T.-H. (2015). Innovative usages of stainless steel slags in developing self-compacting concrete. *Construction and Building Materials, 101*, 268-276. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.079

Sheshukov, O. Y., Nekrasov, I. V., Mikheenkov, M. A., Egiazar'yan, D. K., and Lobanov, D. A. (2017a). Stabilization of Refining Slag by Adjusting Its Phase Composition and Giving It the Properties of Mineral Binders. *Refractories and Industrial Ceramics, 58*(3), 324-330. doi:10.1007/s11148-017-0104-1

Sheshukov, O. Y., Nekrasov, I. V., Mikheenkov, M. A., Egiazar'yan, D. K., Ovchinnikova, L. A., Kashcheev, I. D., Zemlyanoi, K. G., and Kamenskikh, V. A. (2016). Effect of Refining Slag

Phase Composition on Ladle Furnace Unit Lining Life1. *Refractories and Industrial Ceramics, 57*(2), 109-116. doi:10.1007/s11148-016-9937-2

Sheshukov, O. Y., Nerkasov, I. V., Mikheenkov, M. A., Egiazaryan, D. K., Sivtsov, A. V., Chencov, V. P., and Gertsberg, G. E. (2017b). Unit Ladle-Furnace: Slag Forming Conditions And Stabilization. *KnE Materials Science, 2*(2). doi:10.18502/kms.v2i2.949

Shi, C. (2002). Characteristics and cementitious properties of ladle slag fines from steel production. *Cement and Concrete Research, 32*(3), 459-462.

Shi, C. (2005). Steel Slag — Its Production, Processing, Characteristics, and Cementitious Properties. *Cheminform, 36*. doi:10.1002/chin.200522249

Shi, C., and Day, R. L. (1995). A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements. *Cement and Concrete Research, 25*(6), 1333-1346. doi:https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00126-W

Shi, C., and Hu, S. (2003). Cementitious properties of ladle slag fines under autoclave curing conditions. *Cement and Concrete Research, 33*(11), 1851-1856.

Shimoda, K., Tobu, Y., Kanehashi, K., Nemoto, T., and Saito, K. (2008). Total understanding of the local structures of an amorphous slag: perspective from multi-nuclear (29Si, 27Al, 17O, 25Mg, and 43Ca) solid-state NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids, 354*(10-11), 1036-1043.

Shuhua, L., Weiwei, H., and Qiaol, L. (2017). Hydration Properties of Ground Granulated Blast-Furnace Slag (GGBS) Under Different Hydration Environments. *Materials Science, 23*(1), 70-77.

Siddique, R. (2008a). Coal Fly Ash. In R. Siddique (Ed.), *Waste Materials and By-Products in Concrete* (pp. 177-234). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Siddique, R. (2008b). Ground Granulated Blast Furnace Slag. In R. Siddique (Ed.), *Waste Materials and By-Products in Concrete* (pp. 1-39). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Sideris, K. K., Tassos, C., and Chatzopoulos, A. (2015). Production of Durable Self-compacting Concrete Using Ladle Furnace Slag (LFS) as Filler Material. *Procedia Engineering, 108*, 592-597. doi:https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.06.184

Sideris, K. K., Tassos, C., Chatzopoulos, A., and Manita, P. (2018). Mechanical characteristics and durability of self compacting concretes produced with ladle furnace slag. *Construction and Building Materials, 170*, 660-667. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.091

SIGÉOM. (2024). Carte interactive, mines et projets. Retrieved from https://sigeom.mines.gouv.qc.ca/signet/classes/I1108_afchCarteIntr?l=F&m=B&ll=53.11336,-73.36078&z=5&r=46.8130816,-71.20745959999999:Qu%C3%A9bec,%20QC,%20Canada&c=mp%7C100&op=mspQc%7Call%7C

Silva, G. T. M., Silva, C. P., Gehlen, M. H., Oake, J., Bohne, C., and Quina, F. H. (2018). Organic/inorganic hybrid pigments from flavylium cations and palygorskite. *Applied Clay Science, 162*, 478-486.

Silva, T. F. D., Moura, M. A. D. N., Souza, E. D. F. C. D., Ferreira, G. C. D. S., and Pereira, V. F. R. (2022). Influence of the cooling process on the physicochemical properties of ladle furnace slag, used in the replacement of Portland cement. *Matéria (Rio de Janeiro), 27*(3). doi:10.1590/1517-7076-rmat-2022-0089

Simate, G. S., and Ndlovu, S. (2014). Acid mine drainage: Challenges and opportunities. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 2*(3), 1785-1803. doi:https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.07.021

Simms, A., Hamilton, S., and Biswas, W. K. (2017). Carbon footprint assessment of Western Australian groundwater recycling scheme. *Environmental management, 59*(4), 557-570.

Singer, A. (2002). Palygorskite and sepiolite. *Soil mineralogy with environmental applications, 7*, 555-583.

Singh, P. S., Trigg, M., Burgar, I., and Bastow, T. (2005). Geopolymer formation processes at room temperature studied by 29Si and 27Al MAS-NMR. *Materials Science and Engineering: A, 396*(1-2), 392-402.

Skaf, M., Ortega-López, V., Fuente-Alonso, J. A., Santamaría, A., and Manso, J. M. (2016). Ladle furnace slag in asphalt mixes. *Construction and Building Materials, 122*, 488-495. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.085

Skaf, M., Ortega-López, V., Revilla-Cuesta, V., and Manso, J. M. (2023). Bituminous pavement overlay of a porous asphalt mixture with ladle furnace slag: a pilot project. *Road Materials and Pavement Design, 24*(11), 2780-2793. doi:10.1080/14680629.2022.2154251

Skibsted, J., and Snellings, R. (2019). Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends. *Cement and Concrete Research, 124*, 105799. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105799

Smith, W. F. (2005). *Experimental design for formulation*: SIAM.

Soderman, L., and Quigley, R. (1965). Geotechnical properties of three Ontario clays. *Canadian Geotechnical Journal, 2*(2), 167-189.

Sofilić, T., Mladenović, A., Oreščanin, V., and Barišić, D. (2013). *Characterization of ladle furnace slag from the carbon steel production.* Paper presented at the Proceedings Book of the 13th International Foundrymen Conference—Innovative Foundry Processes and Materials, Opatija, Z. Glavaš, Z. Brodarac, and N. Dolić, Eds.

Soliman, N. A., and Tagnit-Hamou, A. (2016). Development of ultra-high-performance concrete using glass powder – Towards ecofriendly concrete. *Construction and Building Materials, 125*, 600-612. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.073

Song, H.-W., and Saraswathy, V. (2006). Studies on the corrosion resistance of reinforced steel in concrete with ground granulated blast-furnace slag—An overview. *Journal of Hazardous Materials, 138*(2), 226-233. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.022

Soroka, I., and Stern, N. (1976). Calcareous fillers and the compressive strength of portland cement. *Cement and Concrete Research, 6*(3), 367-376. doi:https://doi.org/10.1016/0008-8846(76)90099-5

Souza, E. d. F. C. d., Silva, T. F. d., Castro, M. A. d., and Ferreira, G. C. d. S. (2023). Combined Use of Ladle Furnace Slag and Rice Husk Ash as a Supplementary Cementitious Material. *Materials Research, 26*.

Srivastava, R. K., and Jozewicz, W. (2001). Flue gas desulfurization: the state of the art. *Journal of the Air & Waste Management Association, 51*(12), 1676-1688.

Standardization, I. O. f. (2006). *Environmental Management: Life Cycle Assessment; Principles and Framework*: ISO.

Steinour, H. H. (1959). Some effects of carbon dioxide on mortars and concrete-discussion. *J. Am. Concr. Inst, 30*(2), 905-907.

Sultana, I., and Islam, G. M. S. (2022). Performance of Ladle Furnace Slag in Mortar under Standard and Accelerated Curing. *Advances in Civil Engineering, 2022*, 7824084. doi:10.1155/2022/7824084

Sultana, I., and Sadiqul Islam, G. M. (2023). Potential Use of Ladle Furnace Slag as Supplementary Cementitious Material in Concrete. *Case Studies in Construction Materials*, e02141. doi:https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e02141

Sun, D. D., Tay, J. H., Cheong, H. K., Leung, D. L. K., and Qian, G. (2001). Recovery of heavy metals and stabilization of spent hydrotreating catalyst using a glass–ceramic matrix. *Journal of Hazardous Materials, 87*(1), 213-223. doi:https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00279-5

Sun, D. D., Zhang, L., and Lai, D. (2013). Stabilization of mercury using waste ladle furnace slag. *Journal of the Air & Waste Management Association, 63*(12), 1469-1478. doi:10.1080/10962247.2013.796899

Sun, J., Kong, K. H., Lye, C. Q., and Quek, S. T. (2022). Effect of ground granulated blast furnace slag on cement hydration and autogenous healing of concrete. *Construction and Building Materials, 315*, 125365. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125365

Sun, Z., and Vollpracht, A. (2018). Isothermal calorimetry and in-situ XRD study of the NaOH activated fly ash, metakaolin and slag. *Cement and Concrete Research, 103*, 110-122. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.004

Tang, Q., Wang, F., Liu, X., Tang, M., Zeng, Z., Liang, J., Guan, X., Wang, J., and Mu, X. (2016). Surface modified palygorskite nanofibers and their applications as reinforcement phase in cis-polybutadiene rubber nanocomposites. *Applied Clay Science, 132*, 175-181.

Tariq, A., and Yanful, E. K. (2013). A review of binders used in cemented paste tailings for underground and surface disposal practices. *Journal of environmental management, 131*, 138-149.

Tennis, P. (2016). *Chemical and Physical Characteristics of US Hydraulic Cements: 2014*.

Tennis, P., Thomas, M., and Weiss, W. (2011). State-of-the-Art Report on Use of Limestone in Cements at Levels of up to 15%. *PCA R&D SN3148, Portland Cement Association, Skokie, IL*.

Teo, P. T., Zakaria, S. K., Salleh, S. Z., Taib, M. A. A., Mohd Sharif, N., Abu Seman, A., Mohamed, J. J., Yusoff, M., Yusoff, A. H., Mohamad, M., Masri, M. N., and Mamat, S.

(2020). Assessment of Electric Arc Furnace (EAF) Steel Slag Waste's Recycling Options into Value Added Green Products: A Review. *Metals, 10*(10), 1347. Retrieved from https://www.mdpi.com/2075-4701/10/10/1347

Terence, A., and Anthony, L. (2011). *Circulating Dry Scrubbers Comply with the EPA Maximum Achievable Control Technology Limits*. Retrieved from Power-Gen 2011: chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.babcockpower.com/wp-content/uploads/2018/02/circulating-dry-scrubbers-comply-with-the-epa-maximum-achievable-control-technology-limits.pdf

Terrones-Saeta, J. M., Iglesias-Godino, F. J., Corpas-Iglesias, F. A., and Martínez-García, C. (2020). Study of the Incorporation of Ladle Furnace Slag in the Manufacture of Cold In-Place Recycling with Bitumen Emulsion. *Materials, 13*(21), 4765. Retrieved from https://www.mdpi.com/1996-1944/13/21/4765

Terrones-Saeta, J. M., Suárez-Macías, J., Iglesias-Godino, F. J., and Corpas-Iglesias, F. A. (2021). Evaluation of the Physical, Chemical and Environmental Properties of Ladle Furnace Slag for Their Utilization as Filler in Bituminous Mixtures. *Metals, 11*(3), 466. Retrieved from https://www.mdpi.com/2075-4701/11/3/466

Thiry, M., Carrillo, N., Franke, C., and Martineau, N. (2013). *Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des Rayons X et introduction à l'interprétation des diagrammes*. Retrieved from

Thomas, C., Rosales, J., Polanco, J. A., and Agrela, F. (2019). Steel slags. In *New Trends in Eco-efficient and Recycled Concrete* (pp. 169-190): Elsevier.

Thomas, M. (2007). *Optimizing the use of fly ash in concrete* (Vol. 5420): Portland Cement Association Skokie, IL.

Thyssenkrupp. (2021). Low-CO2 cement production with activated clay Retrieved from https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/en/products-and-services/home/press/activated-clay

Tian, G., Wang, W., Zhu, Y., Zong, L., Kang, Y., and Wang, A. (2018). Carbon/attapulgite composites as recycled palm oil-decoloring and dye adsorbents. *Materials, 11*(1), 86.

Tian, G., Wang, W., Zong, L., Kang, Y., and Wang, A. (2016). A functionalized hybrid silicate adsorbent derived from naturally abundant low-grade palygorskite clay for highly efficient removal of hazardous antibiotics. *Chemical Engineering Journal, 293*, 376-385.

Tossavainen, M., Engstrom, F., Yang, Q., Menad, N., Lidstrom Larsson, M., and Bjorkman, B. (2007). Characteristics of steel slag under different cooling conditions. *Waste management, 27*(10), 1335-1344. doi:https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.08.002

Trauchessec, R. (2013). *Mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland.* Université de Lorraine, Retrieved from https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750528

Trewin, N., and Davidson, R. (1999). Lake-level changes, sedimentation and faunas in a Middle Devonian basin-margin fish bed. *Journal of the Geological Society, 156*(3), 535-548.

Tsuyuki, N., and Koizumi, K. (1999). Granularity and Surface Structure of Ground Granulated Blast-Furnace Slags. *Journal of the American Ceramic Society, 82*(8), 2188-2192.

Turner, L. K., and Collins, F. G. (2013). Carbon dioxide equivalent (CO2-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete. *Construction and Building Materials, 43*, 125-130.

Ulrichstill. (2010). File:Carbonate-outcrops world.jpg. Retrieved from https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carbonate-outcrops_world.jpg

USEPA. (2023). Reviewing National Ambient Air Quality Standards (NAAQS). Retrieved from https://www3.epa.gov/ttn/naaqs/standards/so2/s_so2_history.html

Väinölä, R. V., Holappa, L. E. K., and Karvonen, P. H. J. (1995). Modern steelmaking technology for special steels. *Journal of Materials Processing Technology, 53*(1), 453-465. doi:https://doi.org/10.1016/0924-0136(95)02002-4

Van Jaarsveld, J. G. S., Van Deventer, J. S. J., and Lorenzen, L. (1997). The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications. *Minerals Engineering, 10*(7), 659-669. Retrieved from https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0031177120&partnerID=40&md5=da0f1f153f5170ab138fde7fbc584533

Van Jaarsveld, J. G. S., Van Deventer, J. S. J., and Lorenzen, L. (1998a). Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerized flyash. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, 29*(1), 283-291. Retrieved from https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0031988710&partnerID=40&md5=b8efe2ec4fe6f387213b6e633f61630e

Van Jaarsveld, J. G. S., Van Deventer, J. S. J., and Schwartzman, A. (1998b). The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics. *Minerals Engineering, 12*(1), 75-91. Retrieved from https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0032712971&partnerID=40&md5=4eda9b9c2babe6a46b44464a8a20a15d

van Thriel, C., Schäper, M., Kleinbeck, S., Kiesswetter, E., Blaszkewicz, M., Golka, K., Nies, E., Raulf-Heimsoth, M., and Brüning, T. (2010). Sensory and pulmonary effects of acute exposure to sulfur dioxide (SO2). *Toxicology Letters, 196*(1), 42-50. doi:https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2010.03.013

Varanasi, S. S., More, V. M. R., Rao, M. B. V., Alli, S. R., Tangudu, A. K., and Santanu, D. (2019). Recycling ladle furnace slag as flux in steelmaking: A review. *Journal of Sustainable Metallurgy, 5*(4), 449-462.

Varanasi, S. S., Venu Madhava Rao, M., Santanu, D., Alli, S. R., Seshu Kumar, D. S. V., Tangudu, A. K., Gollapalli, V., Pathak, R. K., and Santhamma, C. S. (2022). Effect of recycling ladle furnace slag as flux on steel desulphurization during secondary steel making. *Ironmaking & steelmaking, 49*(8), 813-820. doi:10.1080/03019233.2022.2060459

Vejmelková, E., Pavlíková, M., Keppert, M., Keršner, Z., Rovnaníková, P., Ondráček, M., Sedlmajer, M., and Černý, R. (2010). High performance concrete with Czech metakaolin: Experimental analysis of strength, toughness and durability characteristics. *Construction and Building Materials, 24*(8), 1404-1411. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.01.017

Vincent, J.-S., and Hardy, L. (1977). L'évolution et l'extension des lacs glaciaires Barlow et Ojibway en territoire québécois. *Géographie physique et Quaternaire, 31*(3-4), 357-372.

Vizcaíno-Andrés, L., Sánchez-Berriel, S., Damas-Carrera, S., Pérez-Hernández, A., Scrivener, K., and Martirena-Hernández, J. (2015). Industrial trial to produce a low clinker, low carbon cement. *Materiales de Construcción, 65*(317), 045.

Vlcek, J., Tomkova, V., Ovcacikova, H., Ovcacik, F., Topinkova, M., and Matejka, V. (2013). Slags from steel production: Properties and their utilization. *Metalurgija -Sisak then Zagreb-, 52*, 329-333.

Wang, D., Shi, C., Farzadnia, N., Shi, Z., Jia, H., and Ou, Z. (2018a). A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures. *Construction and Building Materials, 181*, 659-672. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.075

Wang, S.-D., and Scrivener, K. L. (2003). 29Si and 27Al NMR study of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research, 33*(5), 769-774. doi:https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01044-X

Wang, W.-C., Wang, H.-Y., and Tsai, H.-C. (2016). Study on engineering properties of alkali-activated ladle furnace slag geopolymer. *Construction and Building Materials, 123*, 800-805. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.068

Wang, W., Lu, T., Chen, Y., Tian, G., Sharma, V. K., Zhu, Y., Zong, L., and Wang, A. (2019). Mesoporous silicate/carbon composites derived from dye-loaded palygorskite clay waste for efficient removal of organic contaminants. *Science of The Total Environment, 696*, 133955.

Wang, W., Wang, F., Kang, Y., and Wang, A. (2015). Nanoscale dispersion crystal bundles of palygorskite by associated modification with phytic acid and high-pressure homogenization for enhanced colloidal properties. *Powder Technology, 269*, 85-92.

Wang, X., Fan, Y., Ni, W., and Fu, P. (2023). Stimulating CO2 sequestration of aluminum-rich refining slag (ARS): A proposed method of preventing katoite formation using desulfuration gypsum. *Journal of Building Engineering, 63*, 105470. doi:https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.105470

Wang, Y., He, X., Su, Y., Tan, H., Yang, J., Lan, M., Ma, M., and Strnadel, B. (2018b). Self-hydration characteristics of ground granulated blast-furnace slag (GGBFS) by wet-grinding treatment. *Construction and Building Materials, 167*, 96-105. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.178

Wang, Y., and Suraneni, P. (2019). Experimental methods to determine the feasibility of steel slags as supplementary cementitious materials. *Construction and Building Materials, 204*, 458-467. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.196

Wcisło, Z., Michaliszyn, A., and Baka, A. (2012). Role of slag in the steel refining process in the ladle. *Journal of achievements in materials and manufacturing engineering, 55*(2), 390-395.

Wild, S., and Khatib, J. M. (1997). Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars. *Cement and Concrete Research, 27*(1), 137-146. doi:https://doi.org/10.1016/S0008-8846(96)00187-1

Wild, S., Khatib, J. M., and Jones, A. (1996). Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. *Cement and Concrete Research, 26*(10), 1537-1544. doi:https://doi.org/10.1016/0008-8846(96)00148-2

Wu, L., Li, H., Mei, H., Rao, L., Wang, H., and Lv, N. (2023a). Generation, utilization, and environmental impact of ladle furnace slag: A minor review. *Science of The Total Environment, 895*, 165070. doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165070

Wu, L., Li, H., Mei, H., Rao, L., Xia, Y., and Dong, Y. (2023b). A novel approach to accelerate carbon dioxide sequestration of ladle furnace slag using sodium bicarbonate solution. *Minerals Engineering, 204*, 108374. doi:https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108374

Xie, J., Wang, J., Rao, R., Wang, C., and Fang, C. (2019). Effects of combined usage of GGBS and fly ash on workability and mechanical properties of alkali activated geopolymer concrete with recycled aggregate. *Composites Part B: Engineering, 164*, 179-190. doi:https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.067

Xu, B., and Yi, Y. (2020). Use of ladle furnace slag containing heavy metals as a binding material in civil engineering. *Science of The Total Environment, 705*, 135854. doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135854

Xu, B., and Yi, Y. (2022a). Immobilization of lead (Pb) using ladle furnace slag and carbon dioxide. *Chemosphere, 308*, 136387. doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136387

Xu, B., and Yi, Y. (2022b). Stabilisation/solidification of lead-contaminated soil by using ladle furnace slag and carbon dioxide. *Soils and Foundations, 62*(5), 101205. doi:https://doi.org/10.1016/j.sandf.2022.101205

Xu, B., and Yi, Y. (2022c). Treatment of ladle furnace slag by carbonation: Carbon dioxide sequestration, heavy metal immobilization, and strength enhancement. *Chemosphere, 287*, 132274. doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132274

Xu, H., and Van Deventer, J. S. (2002a). Geopolymerisation of multiple minerals. *Minerals Engineering, 15*(12), 1131-1139.

Xu, H., and Van Deventer, J. S. J. (2000). The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing, 59*(3), 247-266. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00074-5

Xu, H., and Van Deventer, J. S. J. (2002b). Microstructural characterisation of geopolymers synthesised from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX, and HREM. *Cement and Concrete Research, 32*(11), 1705-1716. doi:https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00859-1

Xue, W., Yi, L., Xu, D., Mei, L., and Qun, C. (2016). Friction Properties of Palygorskite/Organic Molybdenum Composite Lubricating Oil Additives. *Guangdong Chemical Industry*(7), 9.

Yan, W., Liu, D., Tan, D., Yuan, P., and Chen, M. (2012). FTIR spectroscopy study of the structure changes of palygorskite under heating. *Spectrochimica acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy, 97*, 1052-1057.

Yang, H., Ye, J., Wu, X., Peng, Y., Fang, Y., and Zhao, X. (2016). Optimum Composition of CaO-SiO2-Al2O3-MgO Slag for Spring Steel Deoxidized by Si and Mn in Production. *Metallurgical and Materials Transactions B, 47*(2), 1435-1444. doi:10.1007/s11663-015-0581-x

Yao, Z. T., Ji, X. S., Sarker, P. K., Tang, J. H., Ge, L. Q., Xia, M. S., and Xi, Y. Q. (2015). A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews, 141*, 105-121. doi:https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.016

Yaşar, E., Erdoğan, Y., and Kılıç, A. (2004). Effect of limestone aggregate type and water–cement ratio on concrete strength. *Materials Letters, 58*(5), 772-777. doi:https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.06.004

Ye, G., and Liao, J. (1999). *The slag air quenching technology.* Paper presented at the Proc., Int. Symp. on the Utilization of Metallurgical Slag.

Yi, H., Xu, G., Cheng, H., Wang, J., Wan, Y., and Chen, H. (2012). An overview of utilization of steel slag. *Procedia Environmental Sciences, 16*, 791-801.

Yi, Y.-R., Lin, Y., Du, Y.-C., Bai, S.-q., Ma, Z.-l., and Chen, Y.-g. (2021). Accelerated carbonation of ladle furnace slag and characterization of its mineral phase. *Construction and Building Materials, 276*, 122235. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122235

Yi, Y., Ma, W., Sidike, A., Ma, Z., Fang, M., Lin, Y., Bai, S., and Chen, Y. (2022). Synergistic effect of hydration and carbonation of ladle furnace aslag on cementitious substances. *Scientific Reports, 12*(1), 14526. doi:10.1038/s41598-022-18215-7

Yildirim, I. Z., and Prezzi, M. (2011). Chemical, mineralogical, and morphological properties of steel slag. *Advances in Civil Engineering, 2011*.

Yilmaz, E. (2010). *Investigating the hydrogeotechnical and microstructural properties of cemented paste backfill using the cuaps apparatus.* Université du Québec à en Abitibi-Témiscamingue,

Yilmaz, E., and Fall, M. (2017). *Introduction to paste tailings management*: Springer.

Yilmaz, E., and Yumlu, M. (2017). Cayeli Paste Backfill System and Operations. In *Paste Tailings Management* (pp. 235-265): Springer.

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

Yong-Jie, H., Cheng-Yong, H., Yun-Ming, L., Al Bakri Abdullah, M. M., Yeng-Seng, L., Ern-Hun, K., Shee-Ween, O., Wan-En, O., Hui-Teng, N., and Yong-Sing, N. (2023). Strength optimization and key factors correlation of one-part fly ash/ladle furnace slag (FA/LFS) geopolymer using statistical approach. *Journal of Building Engineering, 63*, 105480. doi:https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.105480

Yong-Sing, N., Yun-Ming, L., Cheng-Yong, H., Abdullah, M. M. A. B., Chan, L. W. L., Hui-Teng, N., Shee-Ween, O., Wan-En, O., and Yong-Jie, H. (2021). Evaluation of flexural properties and characterisation of 10-mm thin geopolymer based on fly ash and ladle furnace slag. *Journal of Materials Research and Technology, 15*, 163-176. doi:https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.016

Yong-Sing, N., Yun-Ming, L., Cheng-Yong, H., Abdullah, M. M. A. B., Pakawanit, P., Chan, L. W. L., Hui-Teng, N., Shee-Ween, O., Wan-En, O., and Yong-Jie, H. (2022). Thin fly ash/ ladle furnace slag geopolymer: Effect of elevated temperature exposure on flexural properties and morphological characteristics. *Ceramics International, 48*(12), 16562-16575. doi:https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.201

Yoon, J., Jafari, K., Tokpatayeva, R., Peethamparan, S., Olek, J., and Rajabipour, F. (2022). Characterization and quantification of the pozzolanic reactivity of natural and non-conventional pozzolans. *Cement and Concrete Composites, 133*, 104708. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104708

Young, J., Berger, R., and Breese, J. (1974). Accelerated curing of compacted calcium silicate mortars on exposure to CO2. *Journal of the American Ceramic Society, 57*(9), 394-397.

Young, R. D. (1995). Method and apparatus for using steel slag in cement clinker production. In: Google Patents.

Yu, P., Wang, S., Li, Y., and Xu, G. (2016). *A review of granulation process for blast furnace slag.* Paper presented at the MATEC Web of Conferences.

Yuasa, G., YAJIMA, T., UKAI, A., and OZAWA, M. (1984). Refining practice and application of the ladle furnace (LF) process in Japan. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 24*(5), 412-418.

Yusoff, S. (2013). *Life Cycle Assessment of Sodium Hydroxide*.

Zajac, M., Rossberg, A., Le Saout, G., and Lothenbach, B. (2014). Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Composites, 46*, 99-108. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.11.007

Zhang, C., Hu, X., Yu, Z., Zhang, Z., Chen, G., Li, C., Liu, Q., Xiang, J., Wang, Y., and Hu, S. (2019). Steam reforming of acetic acid for hydrogen production over attapulgite and alumina supported Ni catalysts: impacts of properties of supports on catalytic behaviors. *International Journal of Hydrogen Energy, 44*(11), 5230-5244.

Zhang, D. B., Li, C. L., Cao, Y., Lu, Z., and Cui, Q. X. (2016). *Tribological performance comparison and analysis on friction material: four modified phenolic (PF) resins.* Paper presented at the Key Engineering Materials.

Zhang, S., Ghouleh, Z., Liu, J., and Shao, Y. (2021). Converting ladle slag into high-strength cementing material by flue gas carbonation at different temperatures. *Resources, Conservation and Recycling, 174*, 105819. doi:https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105819

Zhao, J., Liu, Q., and Fang, K. (2020). Optimization of f-MgO/f-CaO phase in ladle furnace slag by air rapidly cooling. *Materials Letters, 280*, 128528. doi:https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128528

Zhao, J., Wang, D., Yan, P., and Li, W. (2016). Comparison of Grinding Characteristics of Converter Steel Slag with and without Pretreatment and Grinding Aids. *Applied Sciences, 6*(11), 237. Retrieved from https://www.mdpi.com/2076-3417/6/11/237

Zhao, J., Wang, Y., Fang, K., Zheng, Y., and Wang, D. (2021). The Characteristics of the Phase Transition of Air-Quenched Ladle Furnace Slag. *JOM, 73*(4), 1071-1079. doi:10.1007/s11837-020-04464-2

Zhu, G., Sun, S., Wu, G., and Hu, J. (1989). *Quality of steel slag and assessing method for its cementing property*. Paper presented at the Proc., 2nd Int. Symp. on Cement and Concrete.

Zhu, H., Ma, M., He, X., Zheng, Z., Su, Y., Yang, J., and Zhao, H. (2021). Effect of wet-grinding steel slag on the properties of Portland cement: An activated method and rheology analysis. *Construction and Building Materials, 286*, 122823. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122823

Zhuang, G., Wu, H., Zhang, H., Zhang, Z., Zhang, X., and Liao, L. (2017a). Rheological properties of organo-palygorskite in oil-based drilling fluids aged at different temperatures. *Applied Clay Science, 137*, 50-58.

Zhuang, G., Zhang, Z., Gao, J., Zhang, X., and Liao, L. (2017b). Influences of surfactants on the structures and properties of organo-palygorskite in oil-based drilling fluids. *Microporous and Mesoporous Materials, 244*, 37-46.

Zidol, A. (2009). *Optimisation de la finesse de la poudre de verre dans les systèmes cimentaires binaires.*

Zolin, A. N., Dobromilov, A. A., Esil'baev, R. D., Shafigulin, R. K., Gulyakov, V. S., and Vusikhis, A. S. (2022). Use of Solid Slag Mixtures in a Ladle Furnace Unit. *Metallurgist, 66*(5), 698-703. doi:10.1007/s11015-022-01383-2

Zong, Y.-b., Cang, D.-q., Zhen, Y.-p., Li, Y., and Bai, H. (2009). Component modification of steel slag in air quenching process to improve grindability. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 19*, s834-s839. doi:https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60161-6

Zou, X., Chen, T., Zhang, P., Chen, D., He, J., Dang, Y., Ma, Z., Chen, Y., Toloueinia, P., and Zhu, C. (2018). High catalytic performance of Fe-Ni/Palygorskite in the steam reforming of toluene for hydrogen production. *Applied energy, 226*, 827-837.

ANNEXE A CARACTÉRISATIONS SUPPLÉMENTAIRES DES ARGILES TÉMISCABITIBIENNES

Tableau A-1 coordonnées des échantillons d'argiles collectées en Abitibi-Témiscamingue

Échantillon	X	Y	Secteur	Échantillon	X	Y	Secteur
ATC1[a]	48,24	79,13	RN	ATC18	48,95	78,98	AbO
ATC2[a]	48,70	79,33	AbO	ATC19	48,84	78,88	AbO
ATC3	47,68	79,42	Témis	ATC20	48,72	78,86	AbO
ATC4	47,58	79,44	Témis	ATC21	48,64	78,99	AbO
ATC5	47,50	79,35	Témis	ATC22	48,42	78,36	Ab
ATC6	47,43	79,26	Témis	ATC23	48,52	78,25	Ab
ATC7	47,48	79,44	Témis	ATC24	48,62	78,11	Ab
ATC8	47,66	79,28	Témis	ATC25	48,71	78,11	Ab
ATC9	47,76	79,20	Témis	ATC26	48,79	78,14	Ab
ATC10	48,53	79,22	AbO	ATC27	48,72	78,23	Ab
ATC11	48,63	79,19	AbO	ATC28	48,78	78,49	Ab
ATC12	48,73	79,20	AbO	ATC29	48,50	78,05	Ab
ATC13	48,81	79,29	AbO	ATC30	48,62	77,64	Ab
ATC14	48,89	79,35	AbO	ATC31	48,68	77,50	Ab
ATC15	49,01	79,21	AbO	ATC32	48,77	77,44	Ab
ATC16	48,98	79,08	AbO	ATC33	48,48	77,64	Ab
ATC17	48,92	79,27	AbO	Kao[a]	51,02	106,54	Wmud

[a] : Coordonnées approximatives (en se basant sur les données de *Google Mapps*)

Tableau A-2 Statistiques sur les pertes au feu et la teneur en carbone des argiles témiscabitibiennes selon la région

Région	Indice	Min	Max	Moyenne	Écart-type
Témis	PAF550 (%)	4,00	1,33	2,85	0,82
	PAF1000 (%)	9,10	2,19	5,84	2,57
	C (%)	2,02	0,24	0,96	0,73
AbO	PAF550 (%)	5,30	2,30	3,81	0,70
	PAF1000 (%)	14,42	3,68	9,31	3,39
	C (%)	3,00	0,35	1,66	0,95
Ab	PAF550 (%)	4,37	1,86	3,17	0,84
	PAF1000 (%)	11,22	3,19	5,96	2,75
	C (%)	2,17	0,19	0,87	0,69

Tableau A-3 Résultat de pertes au feu et d'analyse S/C des échantillons d'argiles

Secteur	Échantillon	Humidité 105°C (%)	PAF 550°C (%)	PAF 1000° C (%)	S (%)	C (%)
Rouyn-Noranda	ATC1	1,49	2,04	3,38	0,04	0,47
Témiscamingue	ATC3	1,84	3,32	6,73	0,02	1,28
	ATC4	2,26	4,00	6,00	0,00	0,83
	ATC5	1,70	3,13	9,10	0,01	2,02
	ATC6	2,01	2,63	4,06	0,01	0,33
	ATC7	1,36	2,97	8,76	0,01	1,75
	ATC8	0,58	1,33	2,19	0,00	0,31
	ATC9	1,81	2,56	4,03	0,00	0,24
Abitibi Ouest	ATC2	6,23	5,30	7,25	0,03	1,22
	ATC10	1,63	3,96	13,16	0,03	2,92
	ATC11	1,90	3,92	14,42	0,01	3,00
	ATC12	2,90	4,17	6,59	0,01	0,65
	ATC13	2,92	4,40	7,70	0,01	1,16
	ATC14	2,76	4,31	7,67	0,00	1,27
	ATC15	2,29	3,80	8,71	0,00	1,37
	ATC16	2,52	3,61	10,26	0,00	1,71
	ATC17	2,42	3,30	12,67	0,00	2,48
	ATC18	2,20	2,30	3,68	0,00	0,35
	ATC19	2,08	3,43	11,64	0,03	2,39
	ATC20	2,10	3,77	12,51	0,02	2,66
	ATC21	3,00	3,31	4,78	0,00	0,35
Abitibi	ATC22	1,99	2,36	3,56	0,00	0,19
	ATC23	1,55	2,58	3,66	0,01	0,44
	ATC24	1,44	2,15	3,19	0,00	0,27
	ATC25	2,27	3,75	8,12	0,00	1,38
	ATC26	2,53	3,28	6,21	0,00	0,91
	ATC27	-0,71	3,52	8,07	0,00	1,53
	ATC28	2,30	4,11	11,22	0,00	2,17
	ATC29	2,24	4,37	9,78	0,00	1,85
	ATC30	2,12	3,31	4,62	0,00	0,51
	ATC31	2,56	4,13	5,88	0,00	0,53
	ATC32	1,33	1,86	3,32	0,00	0,37
	ATC33	1,76	2,62	3,89	0,00	0,31
Saskatchewan	Kao	1,12	7,29	9,33	0,00	0,03

Tableau A-4 Analyse(semi-quantitative) XRF obtenu au CTTÉI (en utilisant un spectromètre **Bruker S2 Ranger** sur pastilles)

Secteur	Échantillon	SiO2 (%)	Al2O3 (%)	MgO (%)	Fe2O3 (%)	CaO (%)	SO3 (%)	Na2O (%)	K2O (%)	TiO2 (%)	P2O5 (%)	MnO (%)	SrO (%)
Rouyn-Noranda	ATC1	63,61	9,49	3,53	8,1	3,84	0,2	4,63	3,49	0,78	0,1	0,13	0,05
Témiscamingue	ATC6	62,83	9,89	3,51	9,67	3,33		4,33	3,82	0,85	0,12	0,16	0,05
	ATC9	62,48	10,6	3,9	9,49	2,99		4,54	3,85	0,84	0,05	0,15	0,05
Abitibi Ouest	ATC2	59,5	10,5	3,38	11,23	1,67		2,89	4,77	1,04	0,07	0,17	0,03
	ATC12	58,61	11,06	3,66	12,22	3,49		2,25	4,72	0,96	0,1	0,15	0,03
	ATC21	59,12	10,36	4,04	10,06	2,79		6,55	4,38	0,81	0,12	0,15	0,04
Abitibi	ATC22	63,59	10,3	3,28	8,89	3,25		4,54	4,01	0,82	0,06	0,17	0,05
	ATC31	61,4	10,48	3,52	10,48	2,26		4,11	4,42	0,9	0,04	0,15	0,04
Saskatchewan	Kao	68,85	19,7	1,72	1,71	0,36	0,46	2,01	2,54	1,02		0,02	0,01

Tableau A-5 Analyse XRF obtenue à l'IJL (en utilisant un spectromètre **S8 TIGER de Bruker** sur perles fondues)

Secteur	Échantillon	SiO2 (%)	Al2O3 (%)	MgO (%)	Fe2O3 (%)	CaO (%)	SO3 (%)	Na2O (%)	K2O (%)	TiO2 (%)	P2O5 (%)	MnO (%)	SrO (%)
Rouyn-Noranda	ATC1	56,40	14,48	2,98	5,61	3,04	0,05	3,16	2,59	0,57	0,13	0,08	0,04
Témiscamingue	ATC6	59,42	16,46	3,36	6,90	2,75	0,05	2,91	3,04	0,67	0,12	0,13	0,03
	ATC9	59,44	17,46	3,48	7,58	2,67	0,05	2,52	2,82	0,61	0,10	0,10	0,03
Abitibi Ouest	ATC2	58,07	17,14	3,09	7,93	1,46	0,06	1,38	3,68	0,79	0,15	0,12	0,02
	ATC12	54,35	17,95	3,39	8,21	2,64	0,05	1,99	3,56	0,71	0,15	0,10	0,02
	ATC21	58,78	17,59	3,42	7,52	2,38	0,05	2,61	3,53	0,70	0,13	0,11	0,03
Abitibi	ATC22	59,93	16,67	2,96	6,42	2,62	0,05	3,29	3,11	0,62	0,13	0,11	0,04
	ATC31	57,71	17,28	3,01	7,30	1,89	0,05	2,28	3,39	0,69	0,11	0,09	0,03
Saskatchewan	KaO	64,85	28,93	0,20	1,29	0,39	0,06	0,23	1,86	0,70	0,02	0,01	0,01

$$ER\left(\%A_xB_y\right) = 100 \times \frac{\%A_xB_{y_{S8\ TIGER}} - \%A_xB_{y_{S2\ RANGER}}}{\%A_xB_{y_{S8\ TIGER}}} \qquad (A-1)$$

Tableau A-6 **Écart relatif** entre les deux analyses accompagnées de quelques statistiques sur ces différences

Secteur	Échantillon	SiO2 (%)	Al2O3 (%)	MgO (%)	Fe2O3 (%)	CaO (%)	SO3 (%)	Na2O (%)	K2O (%)	TiO2 (%)	P2O5 (%)	MnO (%)	SrO (%)
Rouyn-Noranda	ATC1	-13	34	-18	-44	-26	-268	-47	-35	-37	21	-59	-35
Témiscamingue	ATC6	-6	40	-5	-40	-21	100	-49	-26	-28	-4	-28	-48
	ATC9	-5	39	-12	-25	-12	100	-80	-37	-38	52	-58	-69
Abitibi Ouest	ATC2	-2	39	-9	-42	-14	100	-109	-30	-32	54	-39	-99
	ATC12	-8	38	-8	-49	-32	100	-13	-33	-35	33	-46	-40
	ATC21	-1	41	-18	-34	-17	100	-151	-24	-16	11	-42	-30
Abitibi	ATC22	-6	38	-11	-39	-24	100	-38	-29	-31	55	-61	-30
	ATC31	-6	39	-17	-44	-19	100	-80	-31	-31	64	-62	-54
Saskatchewan	Kao	-6	32	-748	-32	7	-693	-767	-37	-47	100	-107	14
Statistiques	Moyenne	-6	38	-94	-39	-18	-29	-148	-31	-33	43	-56	-44
	Écart-type	3	3	245	7	11	277	236	5	8	31	23	31
	Max	-1	41	-5	-25	7	100	-13	-24	-16	100	-28	14
	Min	-13	32	-748	-49	-32	-693	-767	-37	-47	-4	-107	-99

$$E(\%A_xB_y) = \%A_xB_{y\,S2\ RANGER} - \%A_xB_{y\,S8\ TIGER} \qquad (A-2)$$

Tableau A-7 **Écart Absolu** entre les deux analyses accompagnées de quelques statistiques sur ces différences

Secteur	Échantillon	SiO2 (%)	Al2O3 (%)	MgO (%)	Fe2O3 (%)	CaO (%)	SO3 (%)	Na2O (%)	K2O (%)	TiO2 (%)	P2O5 (%)	MnO (%)	SrO (%)
Rouyn-Noranda	ATC1	7,21	-4,99	0,55	2,49	0,80	0,15	1,47	0,90	0,21	-0,03	0,05	0,01
Témiscamingue	ATC6	3,41	-6,57	0,15	2,77	0,58	-0,05	1,42	0,78	0,18	0,00	0,03	0,02
	ATC9	3,04	-6,86	0,42	1,91	0,32	-0,05	2,02	1,03	0,23	-0,05	0,05	0,02
Abitibi Ouest	ATC2	1,43	-6,64	0,29	3,30	0,21	-0,06	1,51	1,09	0,25	-0,08	0,05	0,01
	ATC12	4,26	-6,89	0,27	4,01	0,85	-0,05	0,26	1,16	0,25	-0,05	0,05	0,01
	ATC21	0,34	-7,23	0,62	2,54	0,41	-0,05	3,94	0,85	0,11	-0,01	0,04	0,01
Abitibi	ATC22	3,66	-6,37	0,32	2,47	0,63	-0,05	1,25	0,90	0,20	-0,07	0,06	0,01
	ATC31	3,69	-6,80	0,51	3,18	0,37	-0,05	1,83	1,03	0,21	-0,07	0,06	0,01
Saskatchewan	Kao	4,00	-9,23	1,52	0,42	-0,03	0,40	1,78	0,68	0,32	-0,02	0,01	0,00
Statistiques	Moyenne	3,45	-6,84	0,52	2,56	0,46	0,02	1,72	0,94	0,22	-0,04	0,05	0,01
	Écart-type	1,91	1,10	0,40	1,01	0,28	0,16	0,97	0,15	0,06	0,03	0,02	0,01
	Max	7,21	-4,99	1,52	4,01	0,85	0,40	3,94	1,16	0,32	0,00	0,06	0,02
	Min	0,34	-9,23	0,15	0,42	-0,03	-0,06	0,26	0,68	0,11	-0,08	0,01	0,00

L'écart relatif pour l'oxyde A_xB_y entre l'analyse XRF réalisée sur pastilles (poudres) en utilisant un appareil S2 RANGER et l'analyse XRF réalisée sur perles fondues en utilisant un appareil S8 TIGER est défini par l'équation (A-1). L'écart absolu correspondant est calculé en utilisant l'équation (A-2).

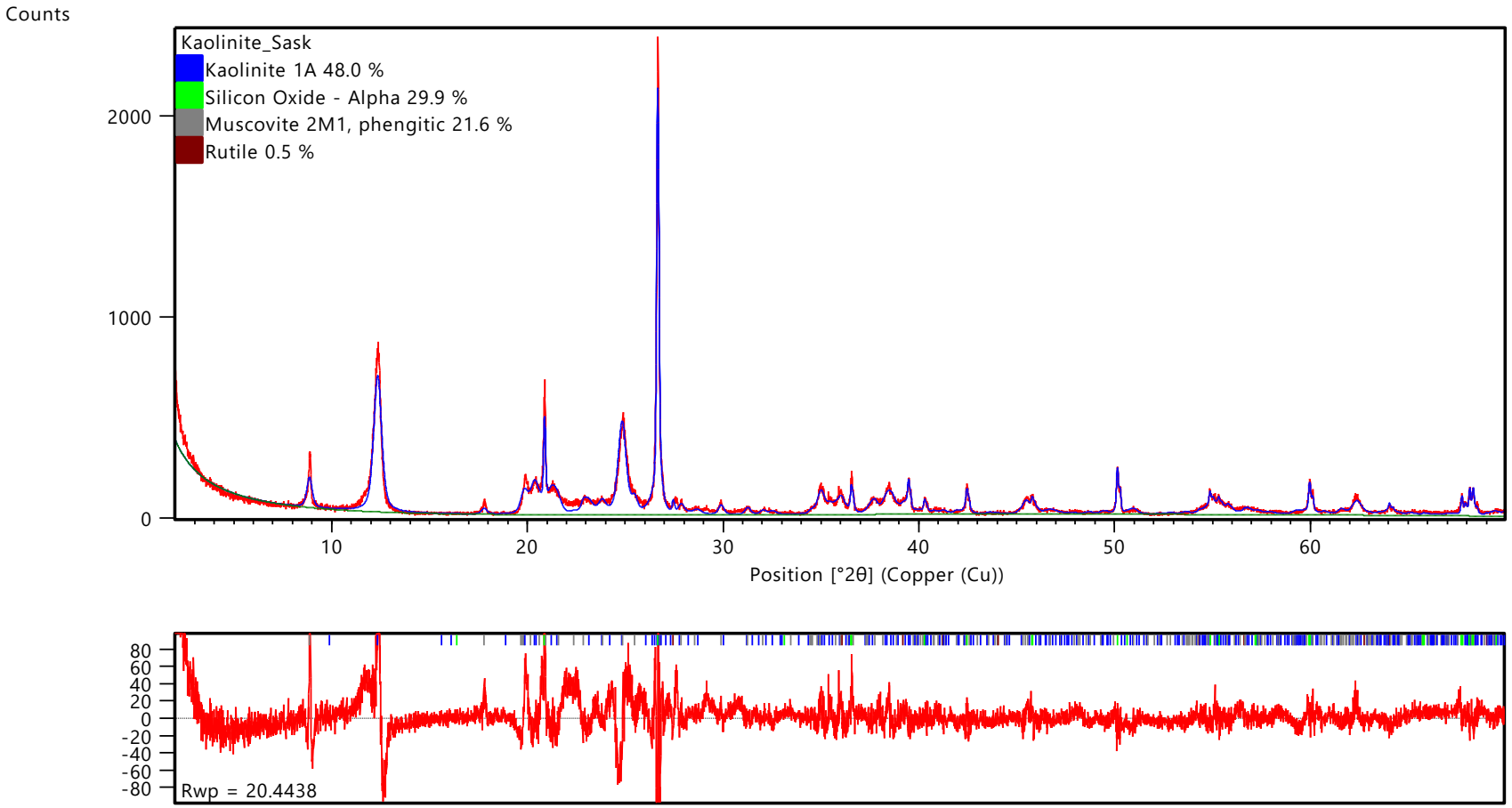
Tableau A-8 Statistiques sur les **écarts relatifs** des oxydes entre les valeurs mesurées par XRF sur perles (S8 TIGER) et sur pastilles (S2 RANGER).

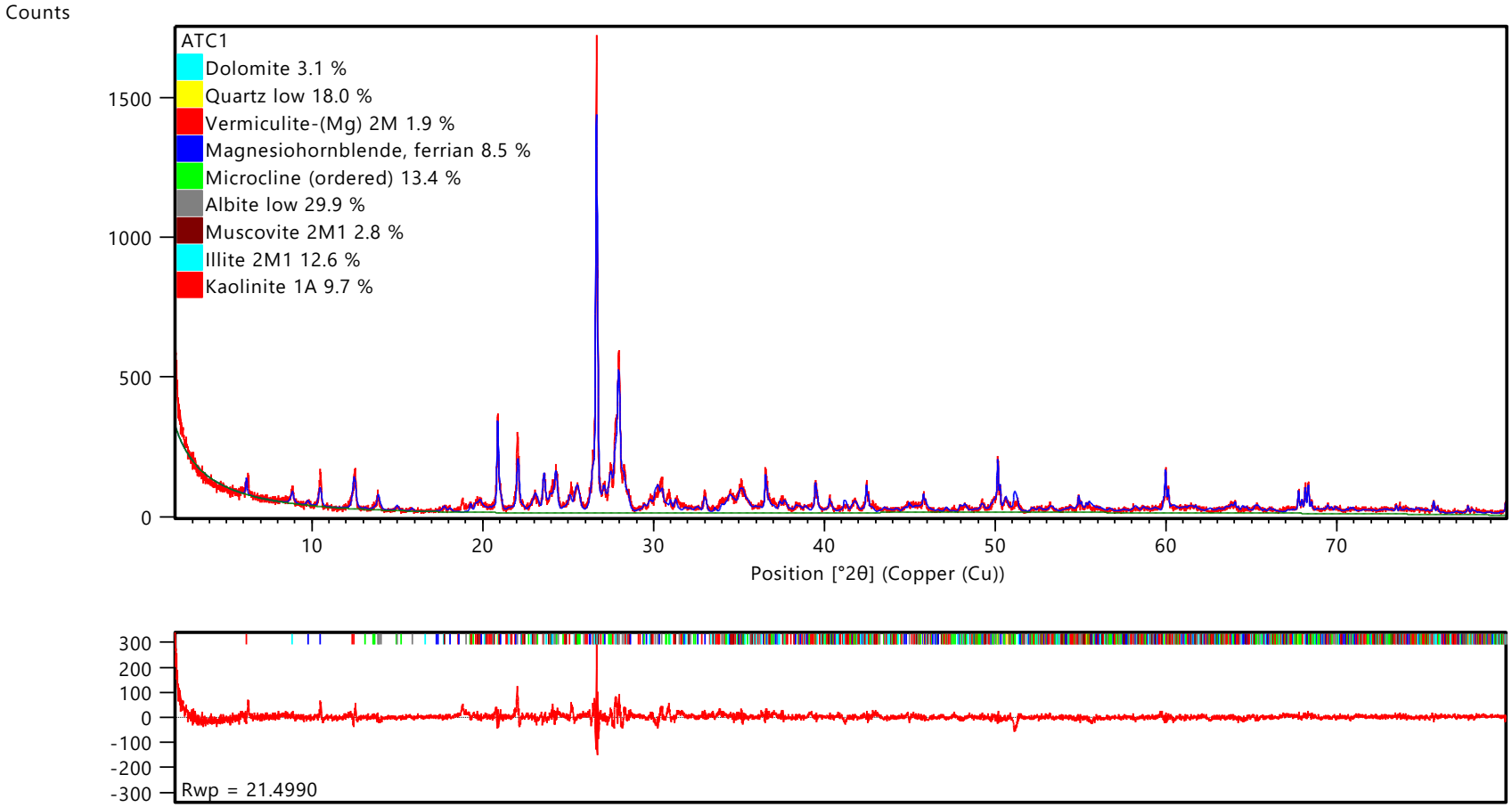
Oxydes	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	MgO (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	SO_3 (%)
Moyenne	-6	38	-94	-39	-18	-29
Écart-type	3	3	245	7	11	277
Max	-1	41	-5	-25	7	100
Min	-13	32	-748	-49	-32	-693
Oxyde	Na_2O (%)	K_2O (%)	TiO_2 (%)	P_2O_5 (%)	MnO (%)	SrO (%)
Moyenne	-148	-31	-33	43	-56	-44
Écart-type	236	5	8	31	23	31
Max	-13	-24	-16	100	-28	14
Min	-767	-37	-47	-4	-107	-99

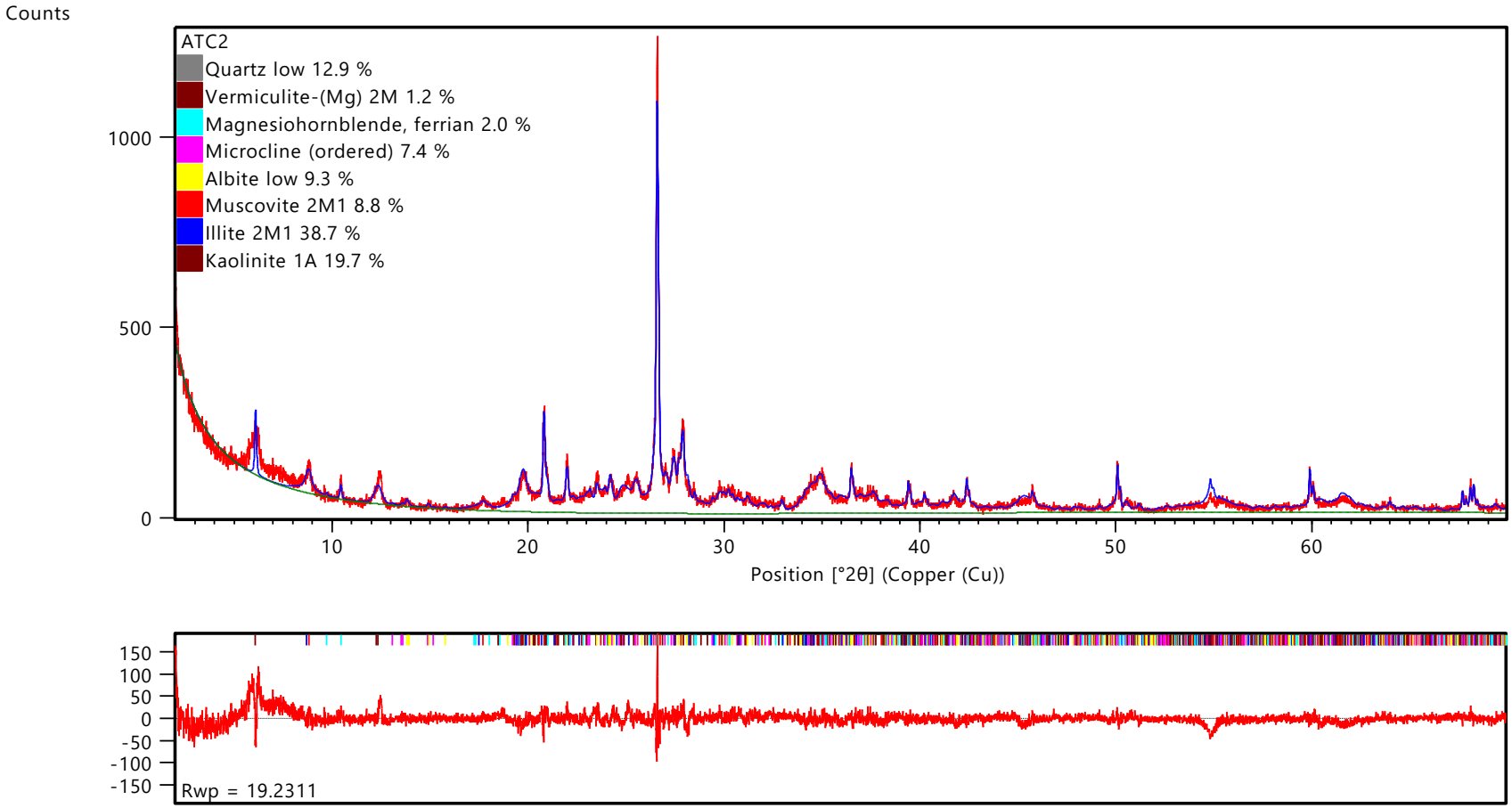
Tableau A-9 Statistiques sur les **écarts absolu** des oxydes entre les valeurs mesurées par XRF sur perles (S8 TIGER) et sur pastilles (S2 RANGER).

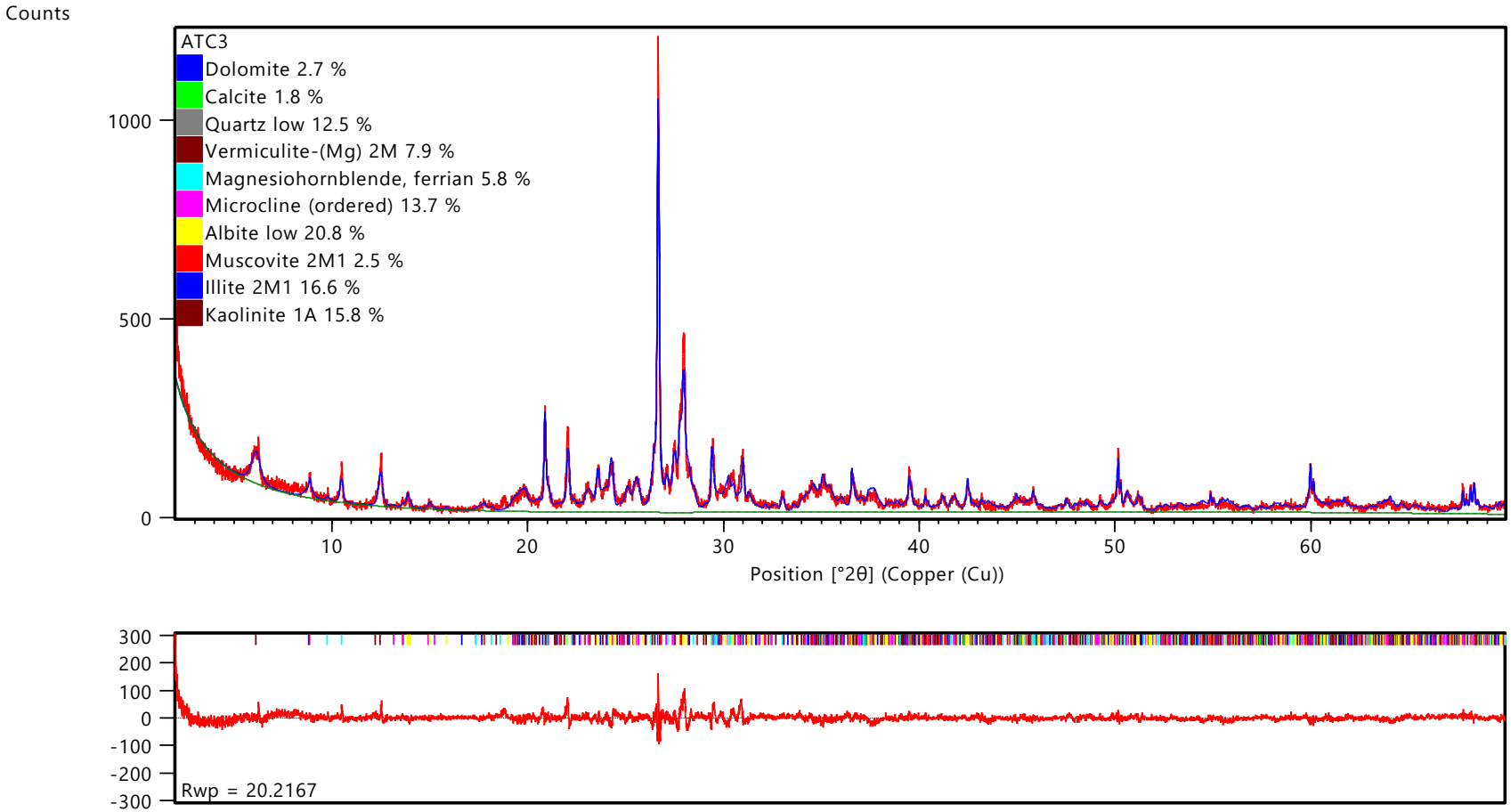
Oxydes	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	MgO (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	SO_3 (%)
Moyenne	3,45	-6,84	0,52	2,56	0,46	0,02
Écart-type	1,91	1,10	0,40	1,01	0,28	0,16
Max	7,21	-4,99	1,52	4,01	0,85	0,40
Min	0,34	-9,23	0,15	0,42	-0,03	-0,06
Oxyde	Na_2O (%)	K_2O (%)	TiO_2 (%)	P_2O_5 (%)	MnO (%)	SrO (%)
Moyenne	1,72	0,94	0,22	-0,04	0,05	0,01
Écart-type	0,97	0,15	0,06	0,03	0,02	0,01
Max	3,94	1,16	0,32	0,00	0,06	0,02
Min	0,26	0,68	0,11	-0,08	0,01	0,00

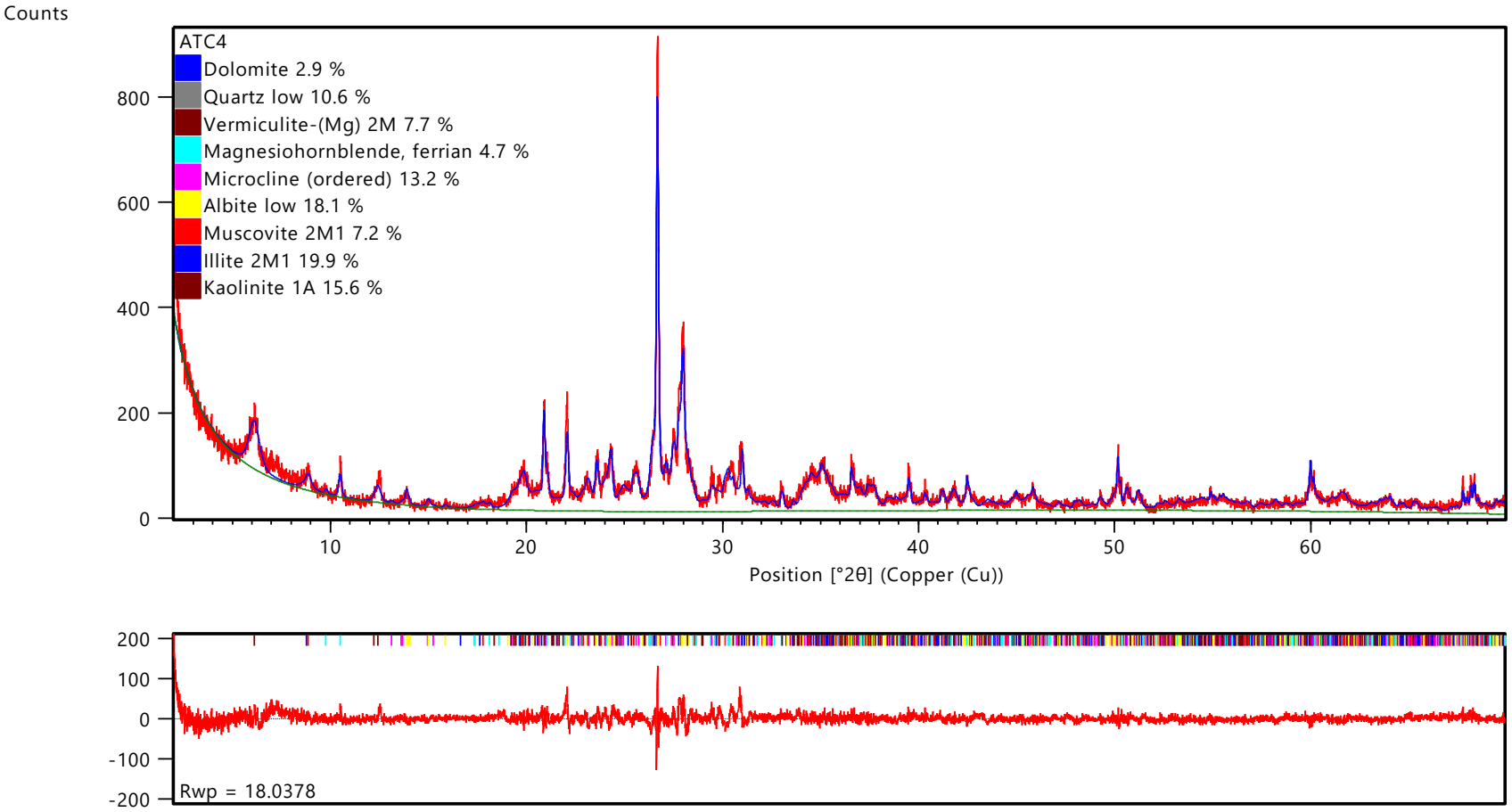
ANNEXE B DIFFRACTOGRAMMES DRX DES 33 ÉCHANTILLONS ARGILEUX DE L'ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

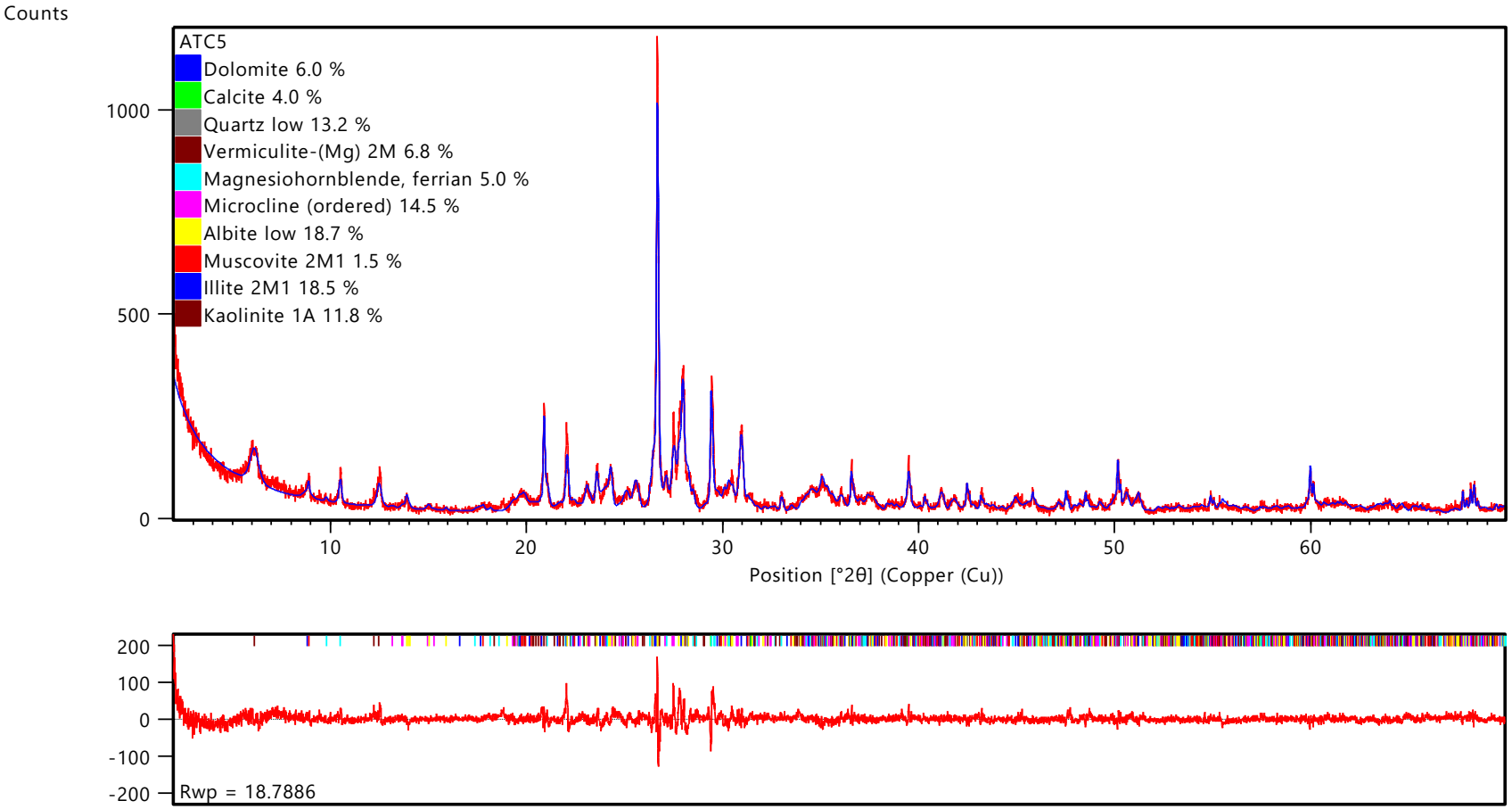


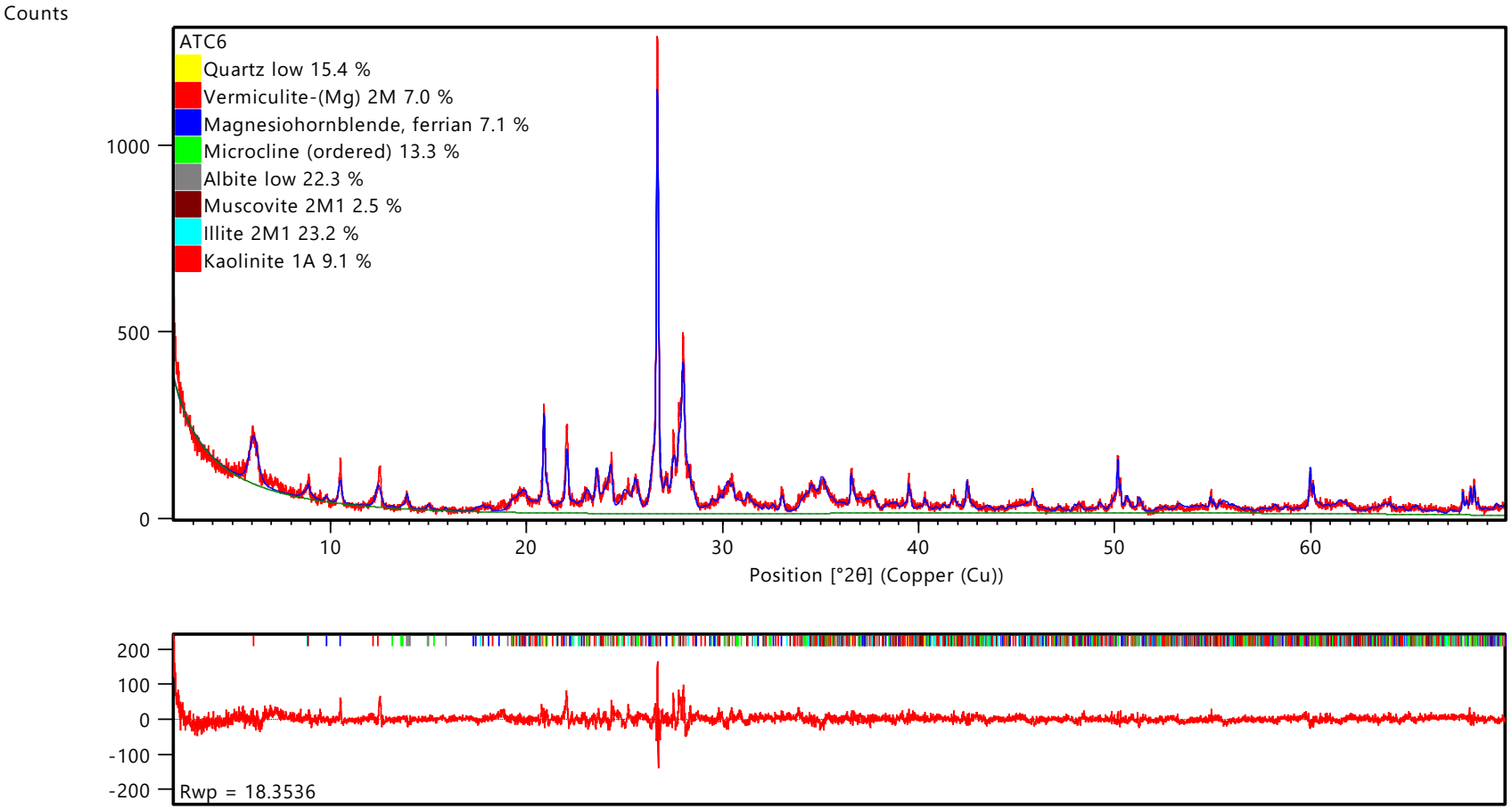

Counts
ATC1
Dolomite 3.1 %
Quartz low 18.0 %
Vermiculite-(Mg) 2M 1.9 %
Magnesiohornblende, ferrian 8.5 %
Microcline (ordered) 13.4 %
Albite low 29.9 %
Muscovite 2M1 2.8 %
Illite 2M1 12.6 %
Kaolinite 1A 9.7 %
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
70
Position [°2θ] (Copper (Cu))
300
200
100
0
-100
-200
-300
Rwp = 21.4990

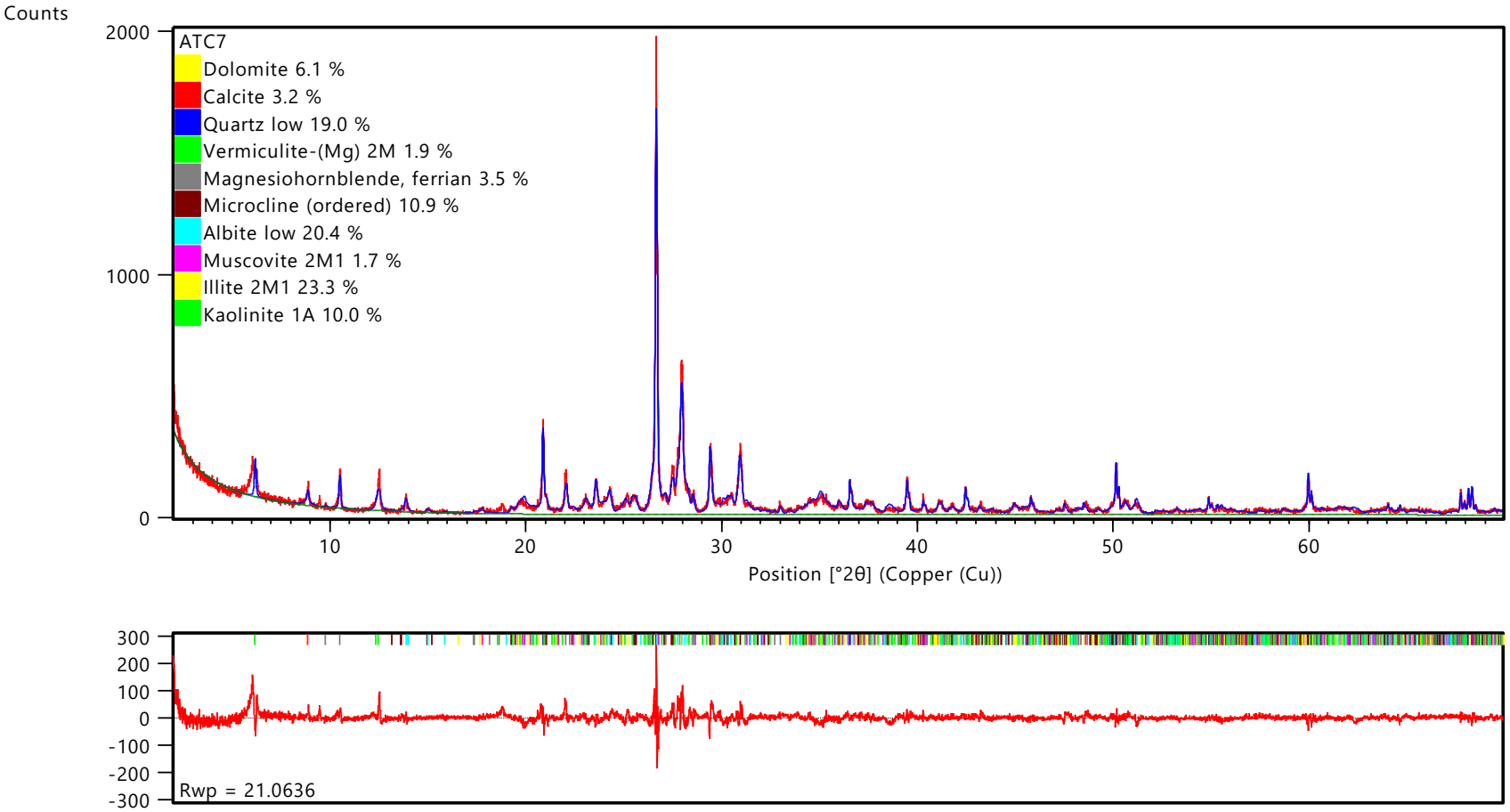

Counts
ATC2
Quartz low 12.9 %
Vermiculite-(Mg) 2M 1.2 %
Magnesiohornblende, ferrian 2.0 %
Microcline (ordered) 7.4 %
Albite low 9.3 %
Muscovite 2M1 8.8 %
Illite 2M1 38.7 %
Kaolinite 1A 19.7 %
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
150
100
50
0
-50
-100
-150
Rwp = 19.2311

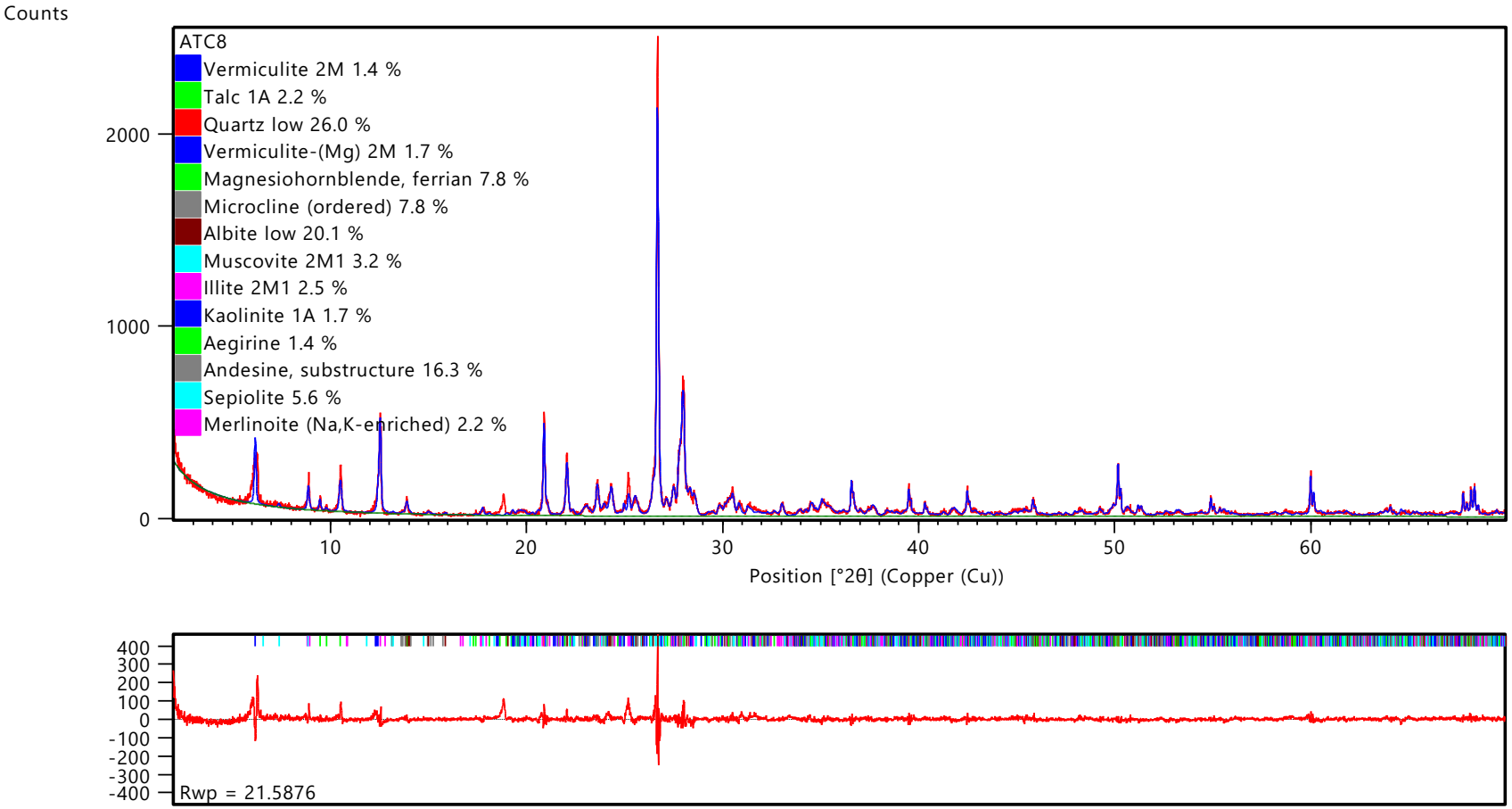

Counts
ATC3
Dolomite 2.7 %
Calcite 1.8 %
Quartz low 12.5 %
Vermiculite-(Mg) 2M 7.9 %
Magnesiohornblende, ferrian 5.8 %
Microcline (ordered) 13.7 %
Albite low 20.8 %
Muscovite 2M1 2.5 %
Illite 2M1 16.6 %
Kaolinite 1A 15.8 %
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
300
200
100
0
-100
-200
-300
Rwp = 20.2167

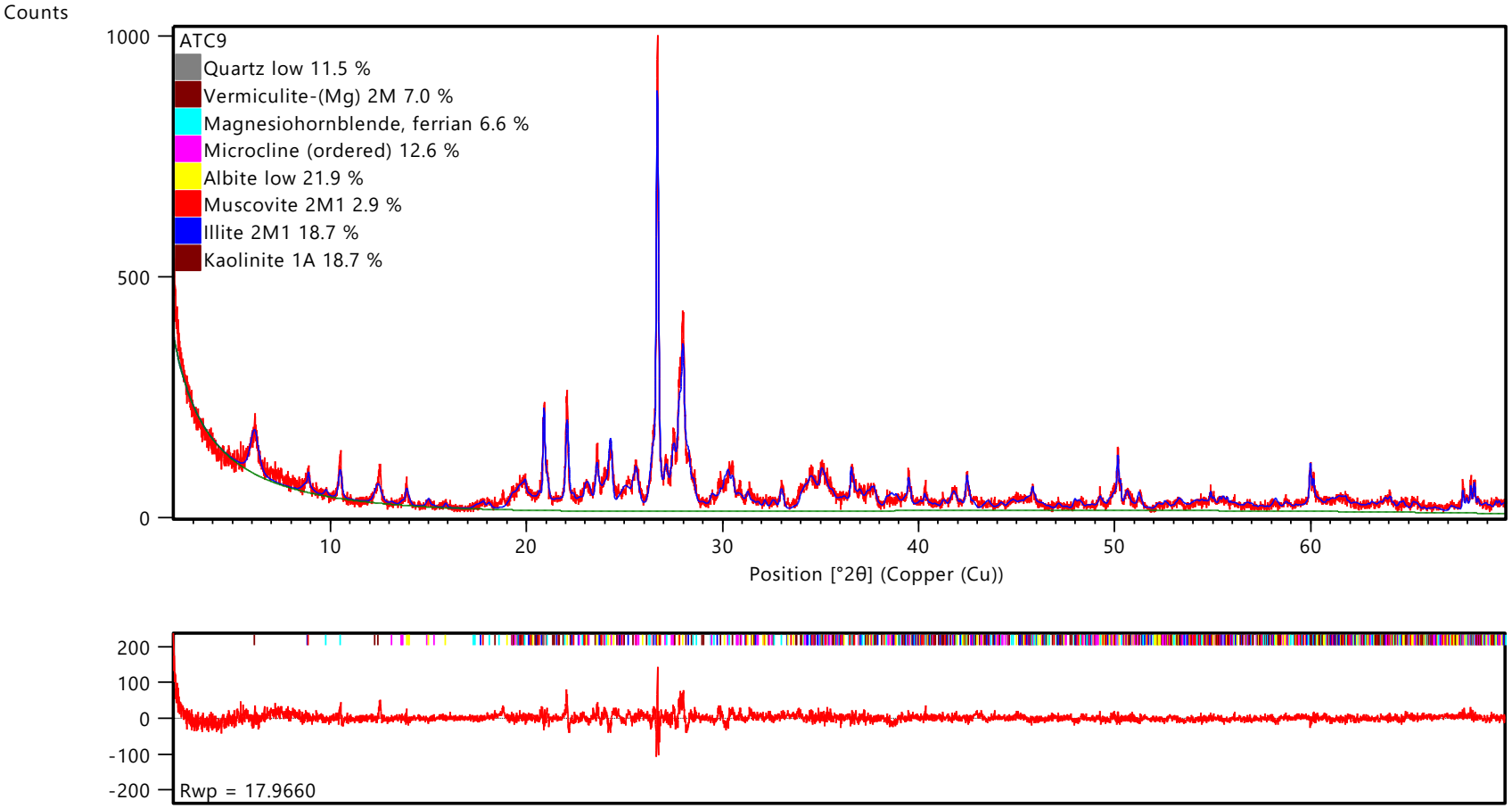

Counts
ATC4
Dolomite 2.9 %
Quartz low 10.6 %
Vermiculite-(Mg) 2M 7.7 %
Magnesiohornblende, ferrian 4.7 %
Microcline (ordered) 13.2 %
Albite low 18.1 %
Muscovite 2M1 7.2 %
Illite 2M1 19.9 %
Kaolinite 1A 15.6 %
800
600
400
200
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
200
100
0
-100
-200
Rwp = 18.0378

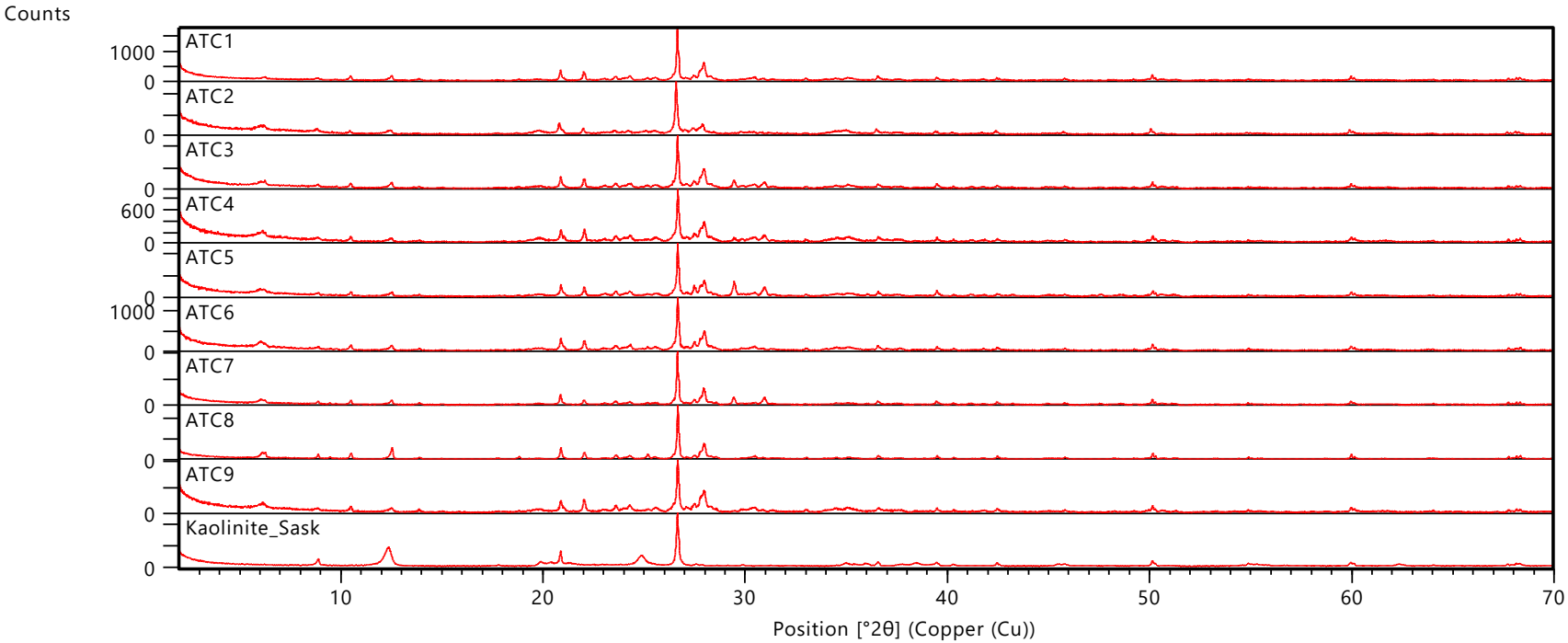

Counts
ATC5
Dolomite 6.0 %
Calcite 4.0 %
Quartz low 13.2 %
Vermiculite-(Mg) 2M 6.8 %
Magnesiohornblende, ferrian 5.0 %
Microcline (ordered) 14.5 %
Albite low 18.7 %
Muscovite 2M1 1.5 %
Illite 2M1 18.5 %
Kaolinite 1A 11.8 %
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
200
100
0
-100
-200
Rwp = 18.7886

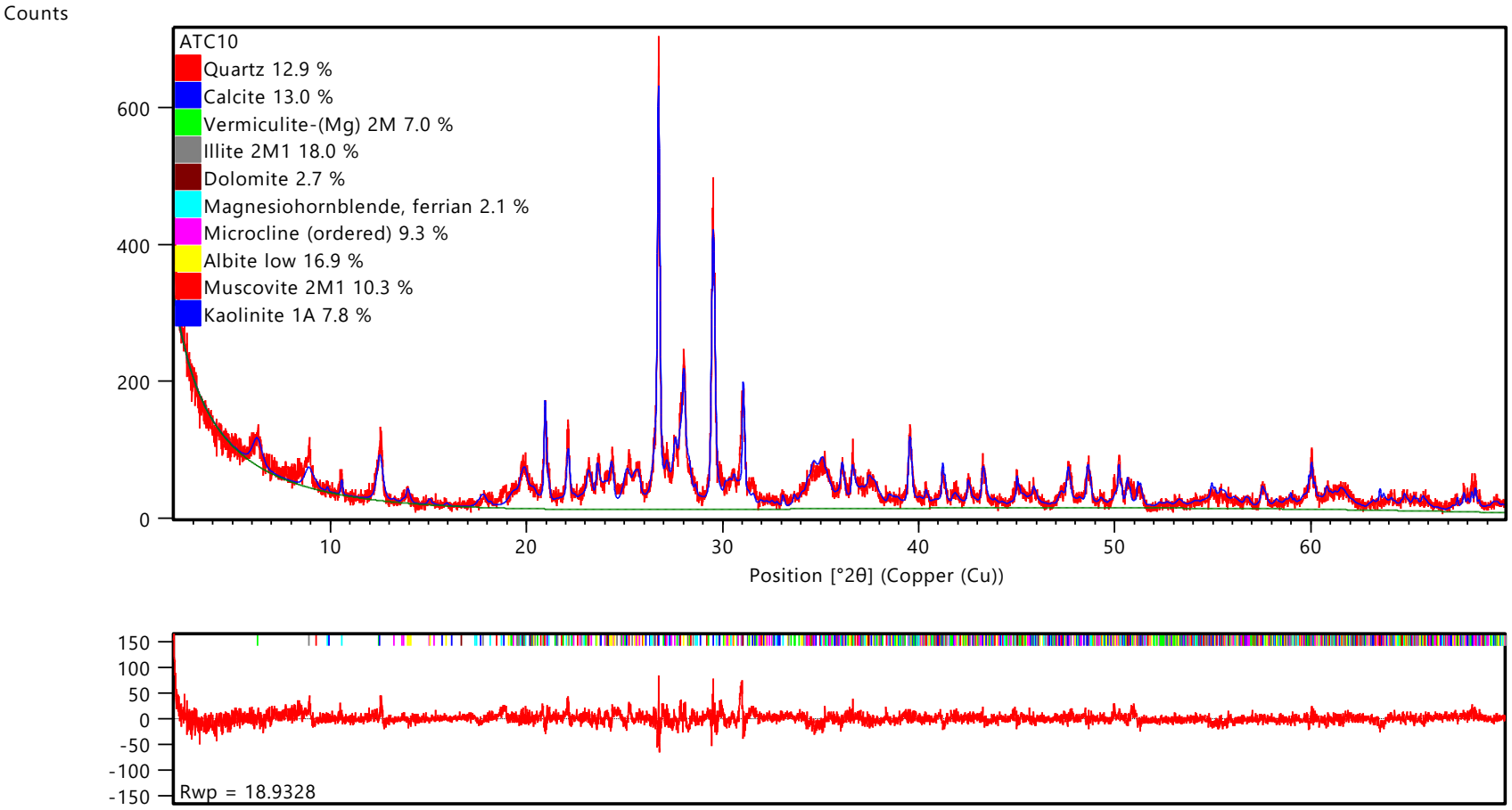

Counts
ATC6
Quartz low 15.4 %
Vermiculite-(Mg) 2M 7.0 %
Magnesiohornblende, ferrian 7.1 %
Microcline (ordered) 13.3 %
Albite low 22.3 %
Muscovite 2M1 2.5 %
Illite 2M1 23.2 %
Kaolinite 1A 9.1 %
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
200
100
0
-100
-200
Rwp = 18.3536

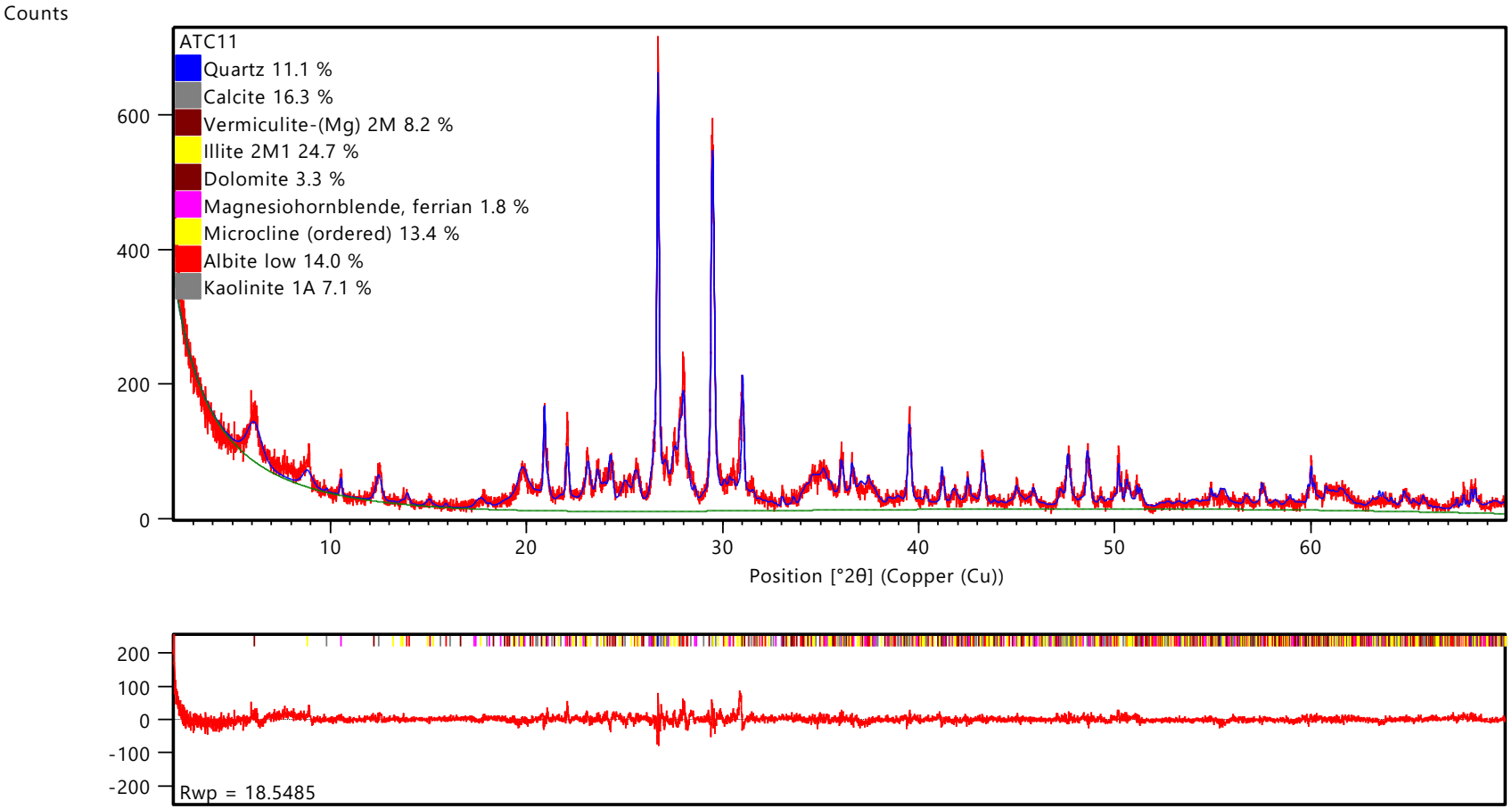

Counts
2000
1000
0
ATC7
Dolomite 6.1 %
Calcite 3.2 %
Quartz low 19.0 %
Vermiculite-(Mg) 2M 1.9 %
Magnesiohornblende, ferrian 3.5 %
Microcline (ordered) 10.9 %
Albite low 20.4 %
Muscovite 2M1 1.7 %
Illite 2M1 23.3 %
Kaolinite 1A 10.0 %
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
300
200
100
0
-100
-200
-300
Rwp = 21.0636

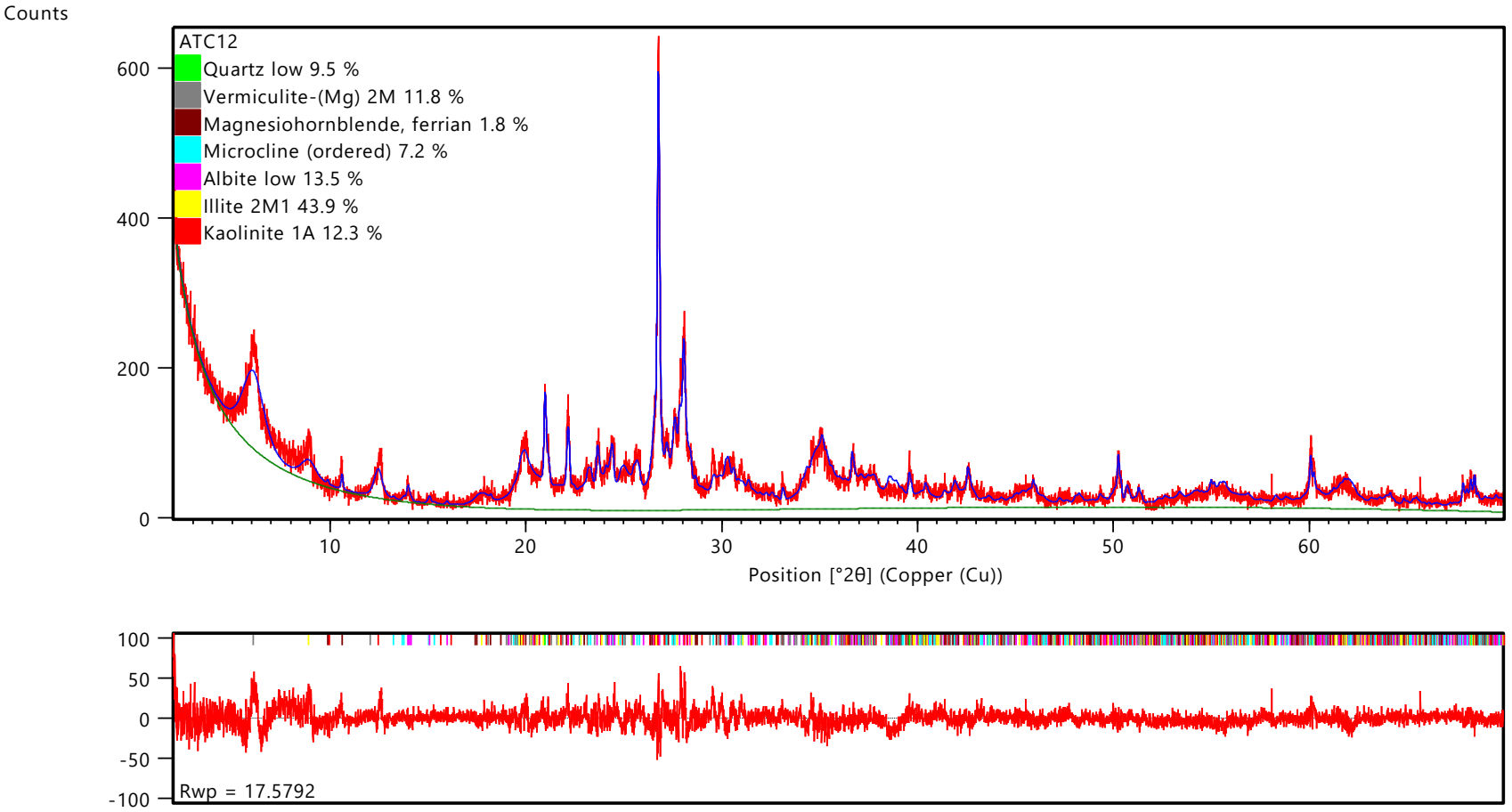

Counts
ATC8
Vermiculite 2M 1.4 %
Talc 1A 2.2 %
Quartz low 26.0 %
Vermiculite-(Mg) 2M 1.7 %
Magnesiohornblende, ferrian 7.8 %
Microcline (ordered) 7.8 %
Albite low 20.1 %
Muscovite 2M1 3.2 %
Illite 2M1 2.5 %
Kaolinite 1A 1.7 %
Aegirine 1.4 %
Andesine, substructure 16.3 %
Sepiolite 5.6 %
Merlinoite (Na,K-enriched) 2.2 %
2000
1000
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
400
300
200
100
0
-100
-200
-300
-400
Rwp = 21.5876

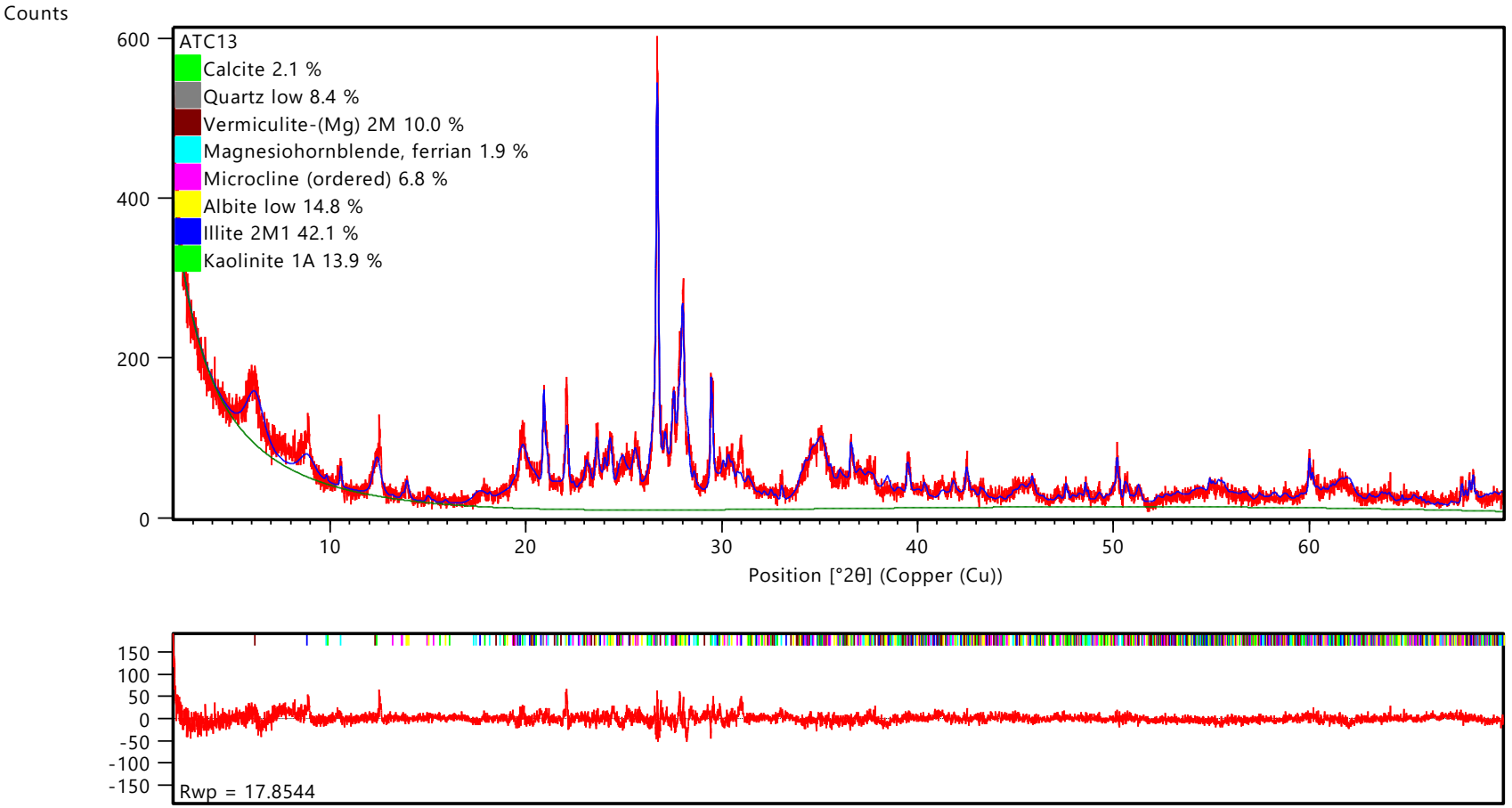

Counts
1000
500
0
ATC9
Quartz low 11.5 %
Vermiculite-(Mg) 2M 7.0 %
Magnesiohornblende, ferrian 6.6 %
Microcline (ordered) 12.6 %
Albite low 21.9 %
Muscovite 2M1 2.9 %
Illite 2M1 18.7 %
Kaolinite 1A 18.7 %
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
200
100
0
-100
-200
Rwp = 17.9660

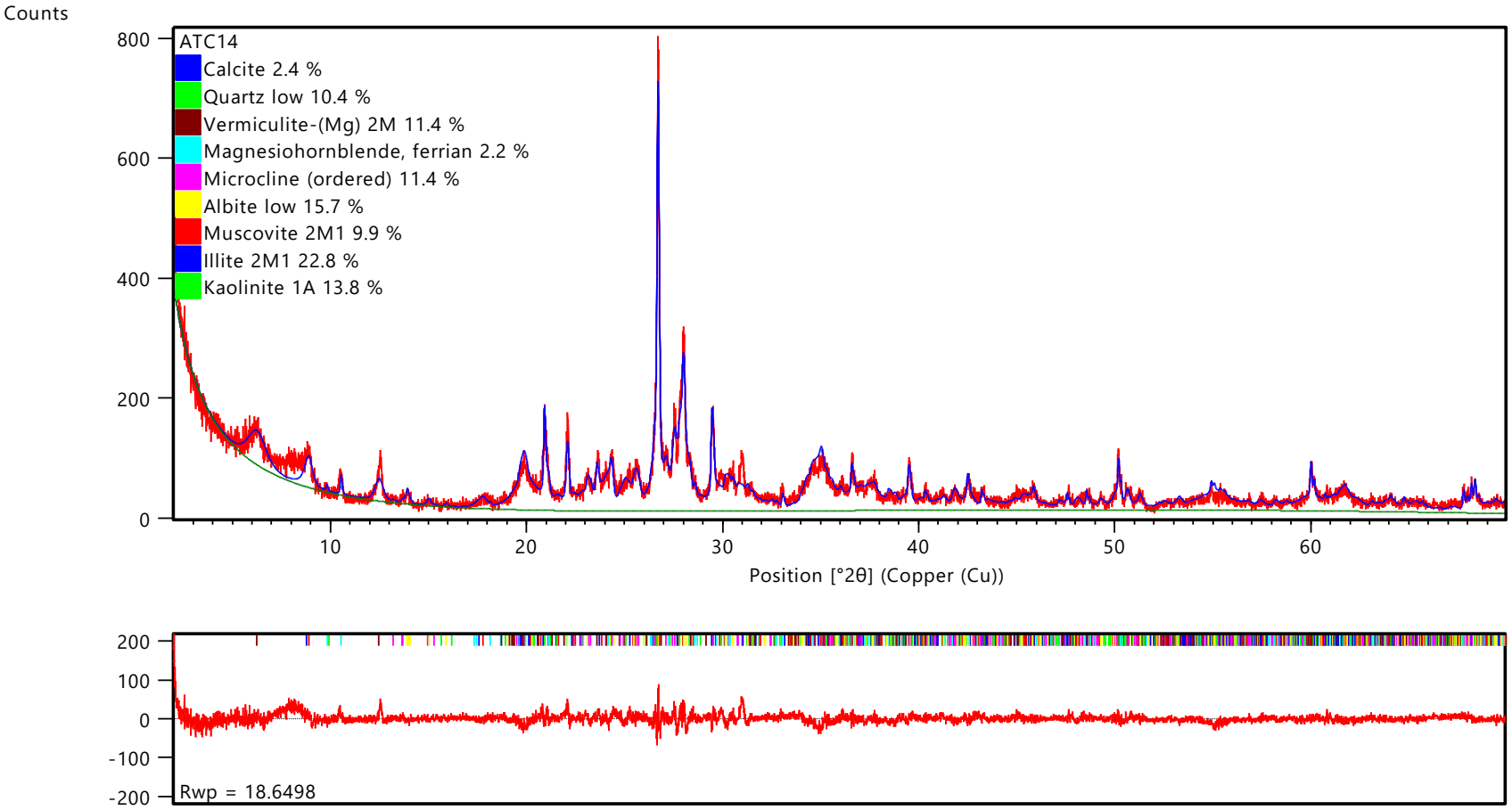

Counts
ATC1
1000
0
ATC2
0
ATC3
0
ATC4
600
0
ATC5
0
ATC6
1000
0
ATC7
0
ATC8
0
ATC9
0
Kaolinite_Sask
0
10
20
30
40
50
60
70
Position [°2θ] (Copper (Cu))

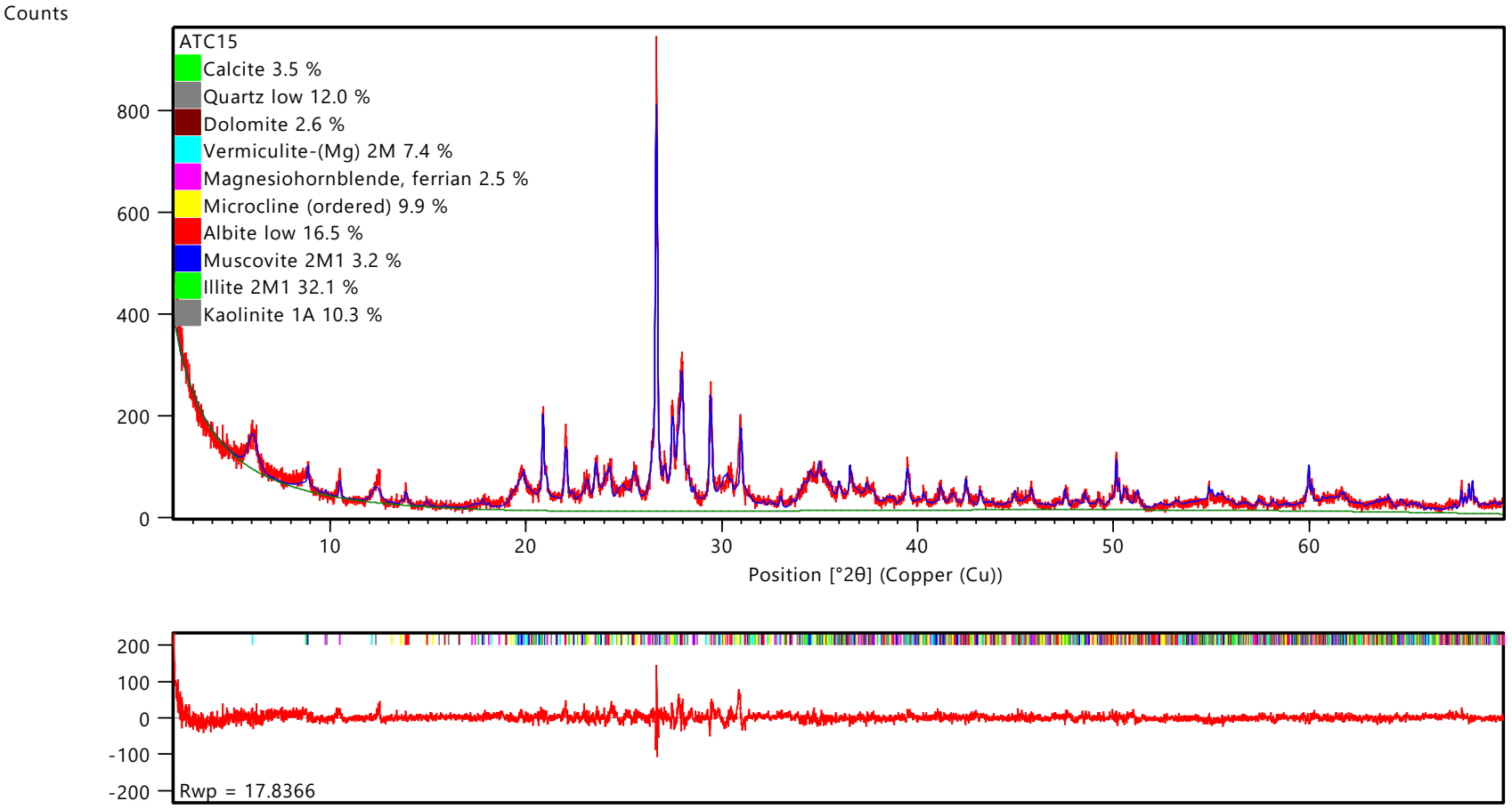

Counts
ATC10
Quartz 12.9 %
Calcite 13.0 %
Vermiculite-(Mg) 2M 7.0 %
Illite 2M1 18.0 %
Dolomite 2.7 %
Magnesiohornblende, ferrian 2.1 %
Microcline (ordered) 9.3 %
Albite low 16.9 %
Muscovite 2M1 10.3 %
Kaolinite 1A 7.8 %
600
400
200
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
150
100
50
0
-50
-100
-150
Rwp = 18.9328

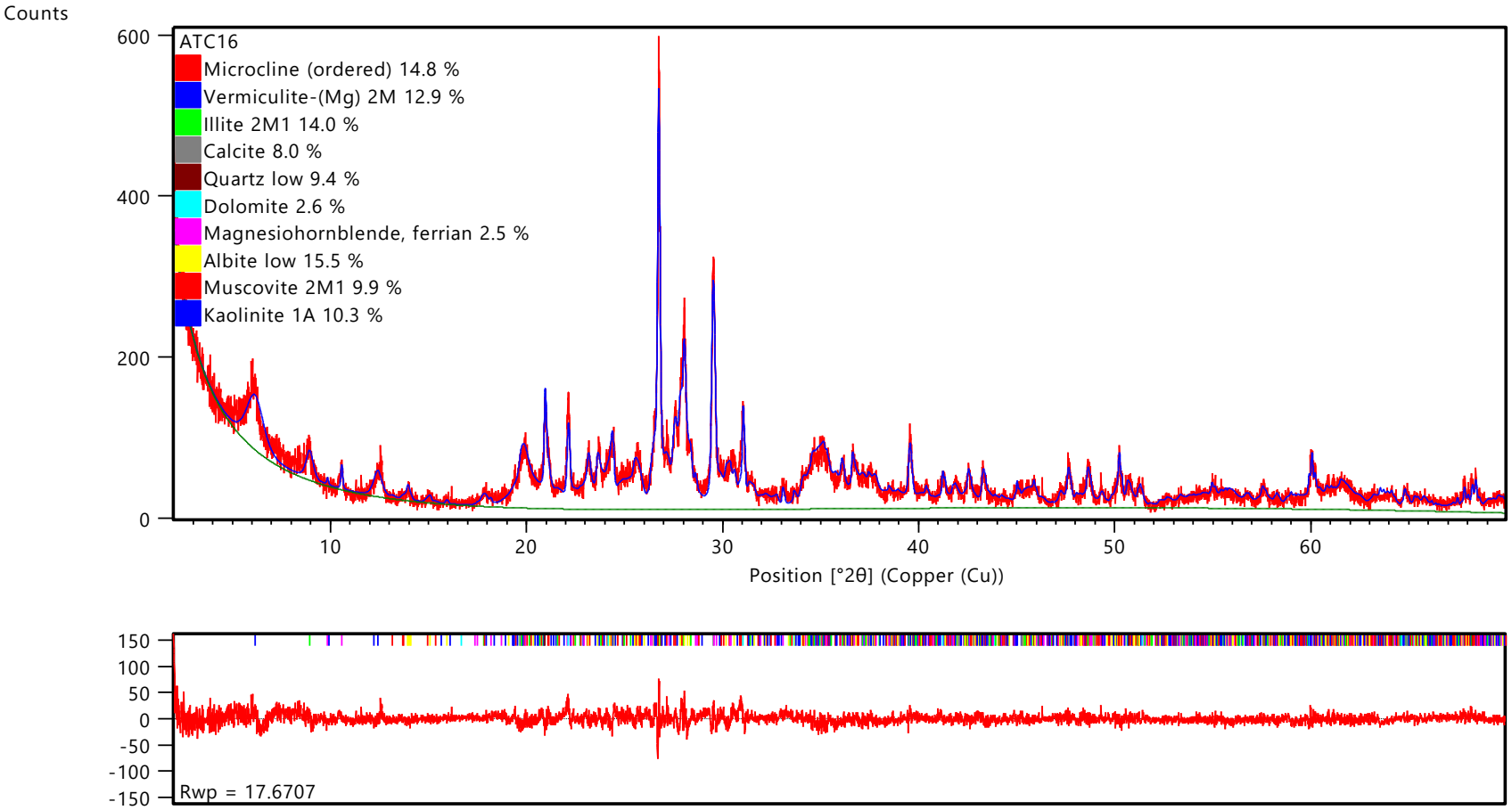

Counts
ATC11
Quartz 11.1 %
Calcite 16.3 %
Vermiculite-(Mg) 2M 8.2 %
Illite 2M1 24.7 %
Dolomite 3.3 %
Magnesiohornblende, ferrian 1.8 %
Microcline (ordered) 13.4 %
Albite low 14.0 %
Kaolinite 1A 7.1 %
600
400
200
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
200
100
0
-100
-200
Rwp = 18.5485

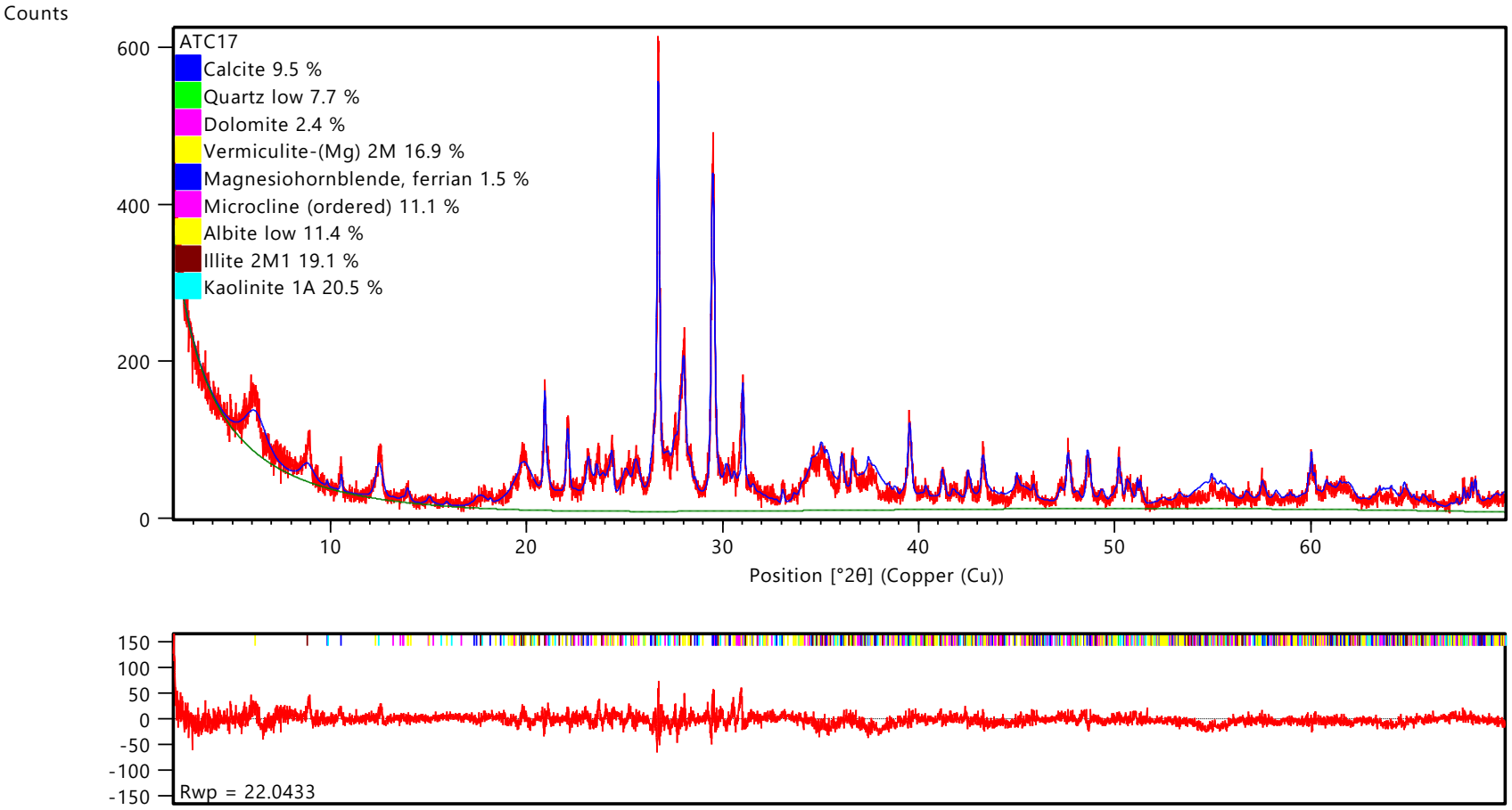

Counts
ATC12
Quartz low 9.5 %
Vermiculite-(Mg) 2M 11.8 %
Magnesiohornblende, ferrian 1.8 %
Microcline (ordered) 7.2 %
Albite low 13.5 %
Illite 2M1 43.9 %
Kaolinite 1A 12.3 %
600
400
200
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
100
50
0
-50
-100
Rwp = 17.5792

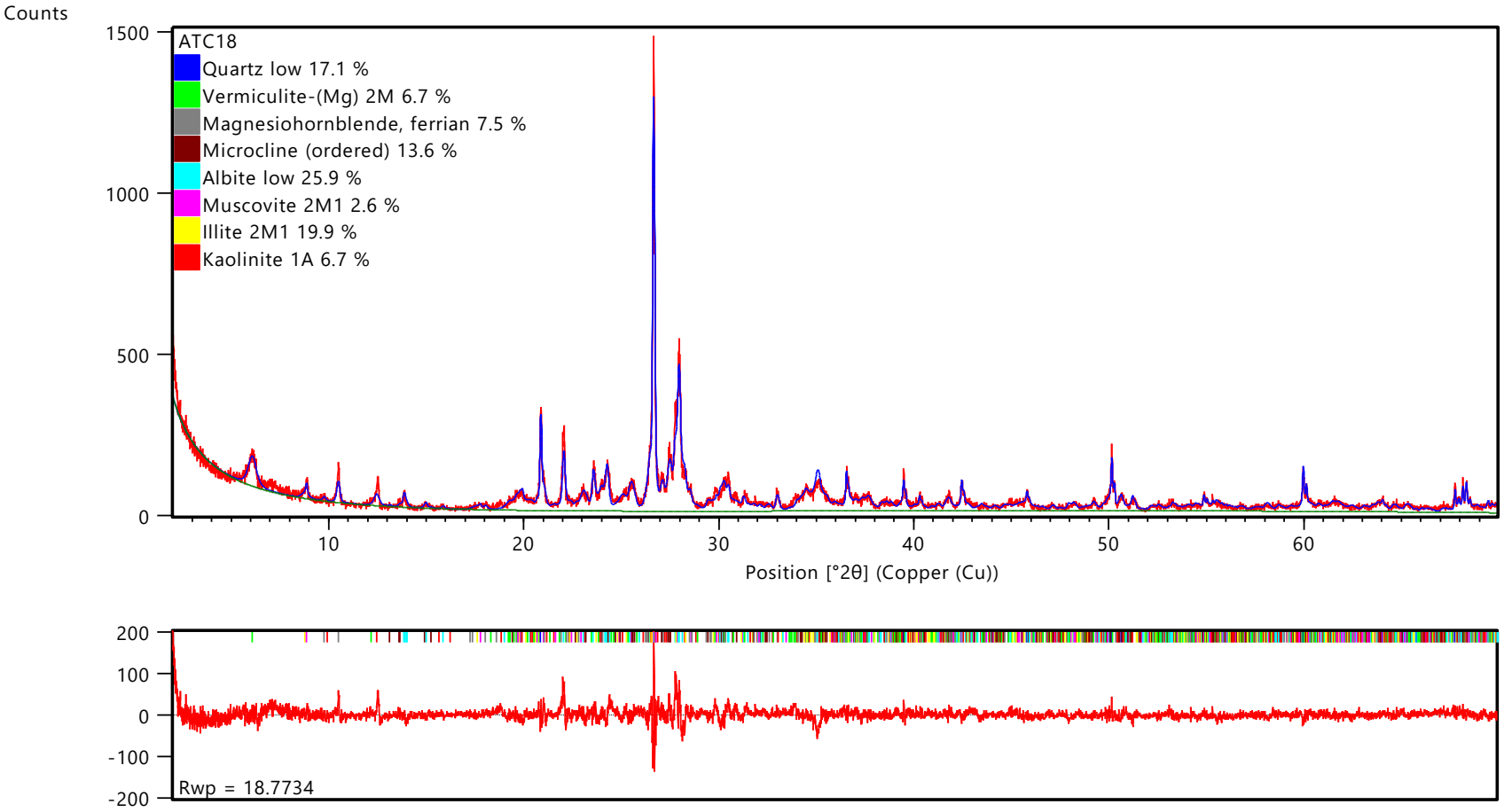

Counts
ATC13
Calcite 2.1 %
Quartz low 8.4 %
Vermiculite-(Mg) 2M 10.0 %
Magnesiohornblende, ferrian 1.9 %
Microcline (ordered) 6.8 %
Albite low 14.8 %
Illite 2M1 42.1 %
Kaolinite 1A 13.9 %
600
400
200
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
150
100
50
0
-50
-100
-150
Rwp = 17.8544

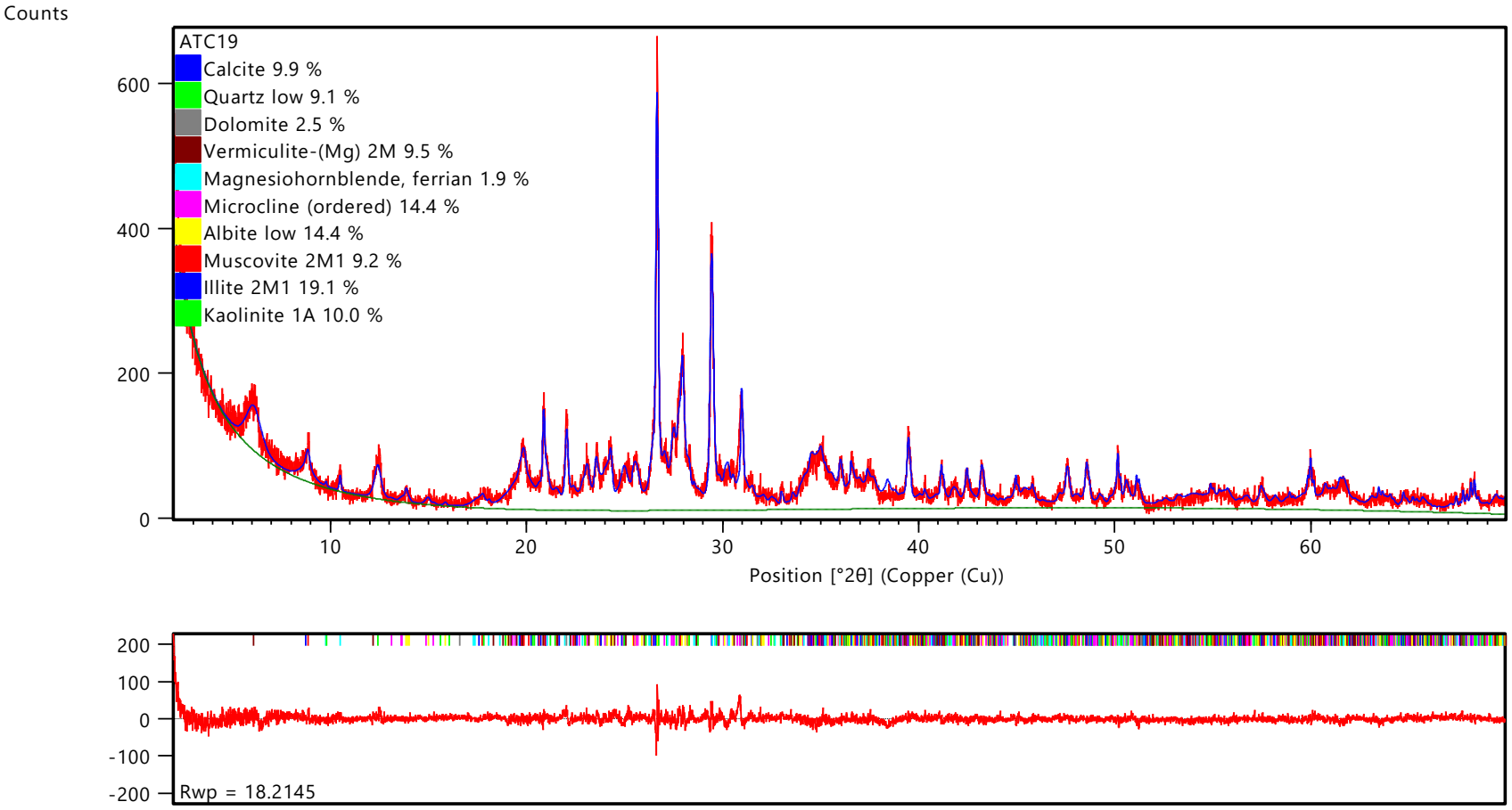

Counts
ATC14
Calcite 2.4 %
Quartz low 10.4 %
Vermiculite-(Mg) 2M 11.4 %
Magnesiohornblende, ferrian 2.2 %
Microcline (ordered) 11.4 %
Albite low 15.7 %
Muscovite 2M1 9.9 %
Illite 2M1 22.8 %
Kaolinite 1A 13.8 %
800
600
400
200
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
200
100
0
-100
-200
Rwp = 18.6498

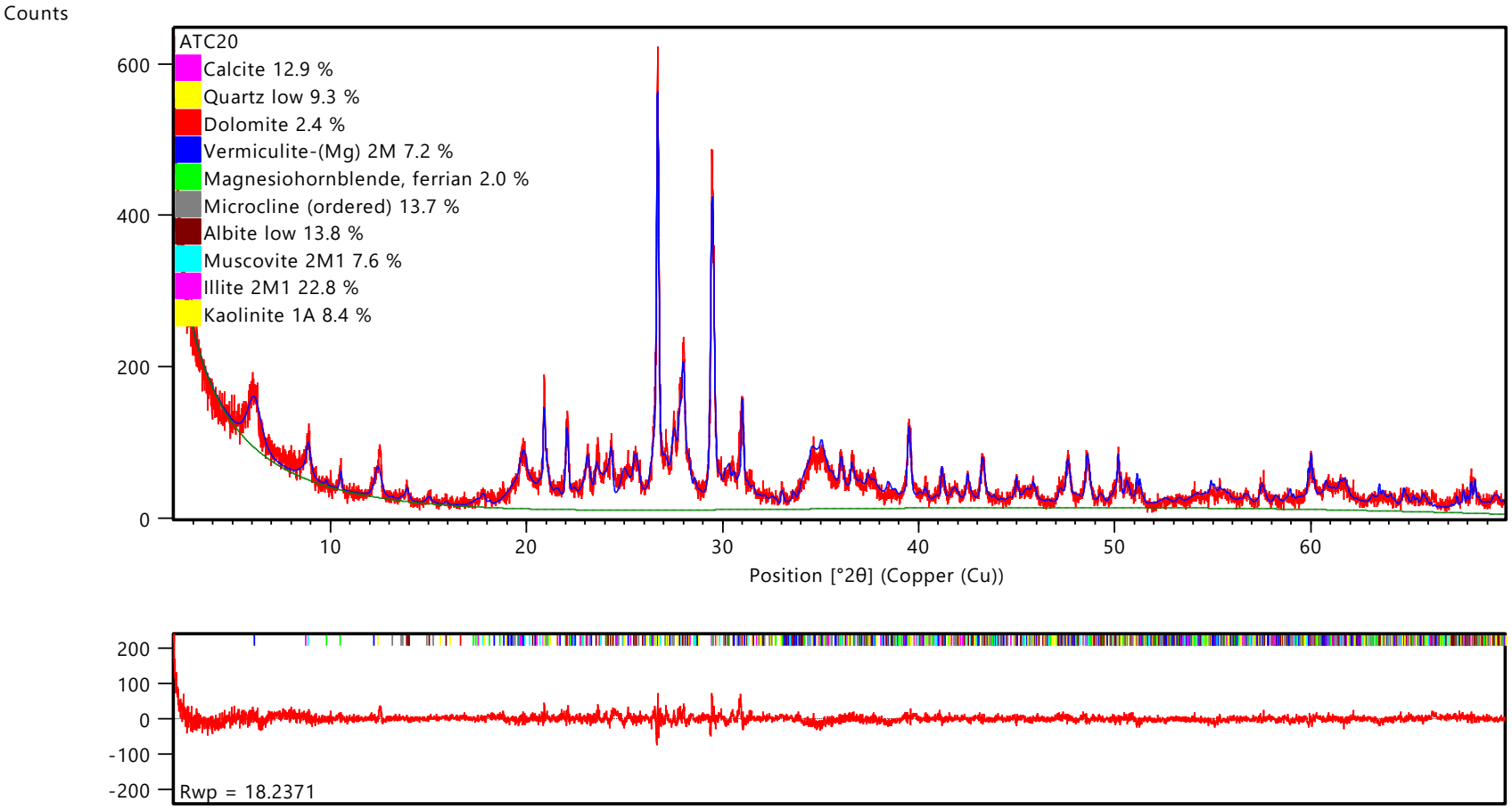

Counts
ATC15
Calcite 3.5 %
Quartz low 12.0 %
Dolomite 2.6 %
Vermiculite-(Mg) 2M 7.4 %
Magnesiohornblende, ferrian 2.5 %
Microcline (ordered) 9.9 %
Albite low 16.5 %
Muscovite 2M1 3.2 %
Illite 2M1 32.1 %
Kaolinite 1A 10.3 %
800
600
400
200
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
200
100
0
-100
-200
Rwp = 17.8366

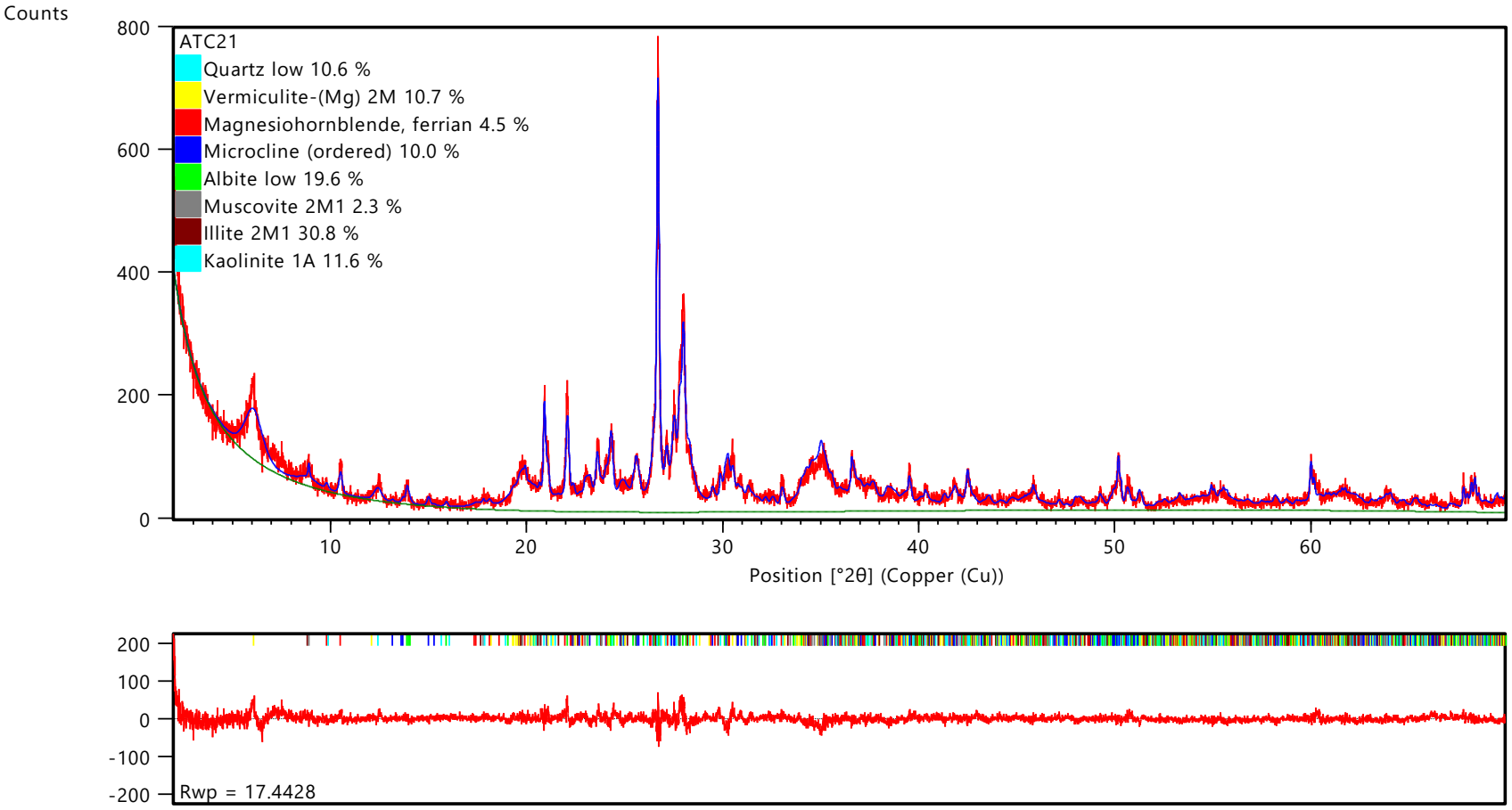

Counts
ATC16
Microcline (ordered) 14.8 %
Vermiculite-(Mg) 2M 12.9 %
Illite 2M1 14.0 %
Calcite 8.0 %
Quartz low 9.4 %
Dolomite 2.6 %
Magnesiohornblende, ferrian 2.5 %
Albite low 15.5 %
Muscovite 2M1 9.9 %
Kaolinite 1A 10.3 %
600
400
200
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
150
100
50
0
-50
-100
-150
Rwp = 17.6707

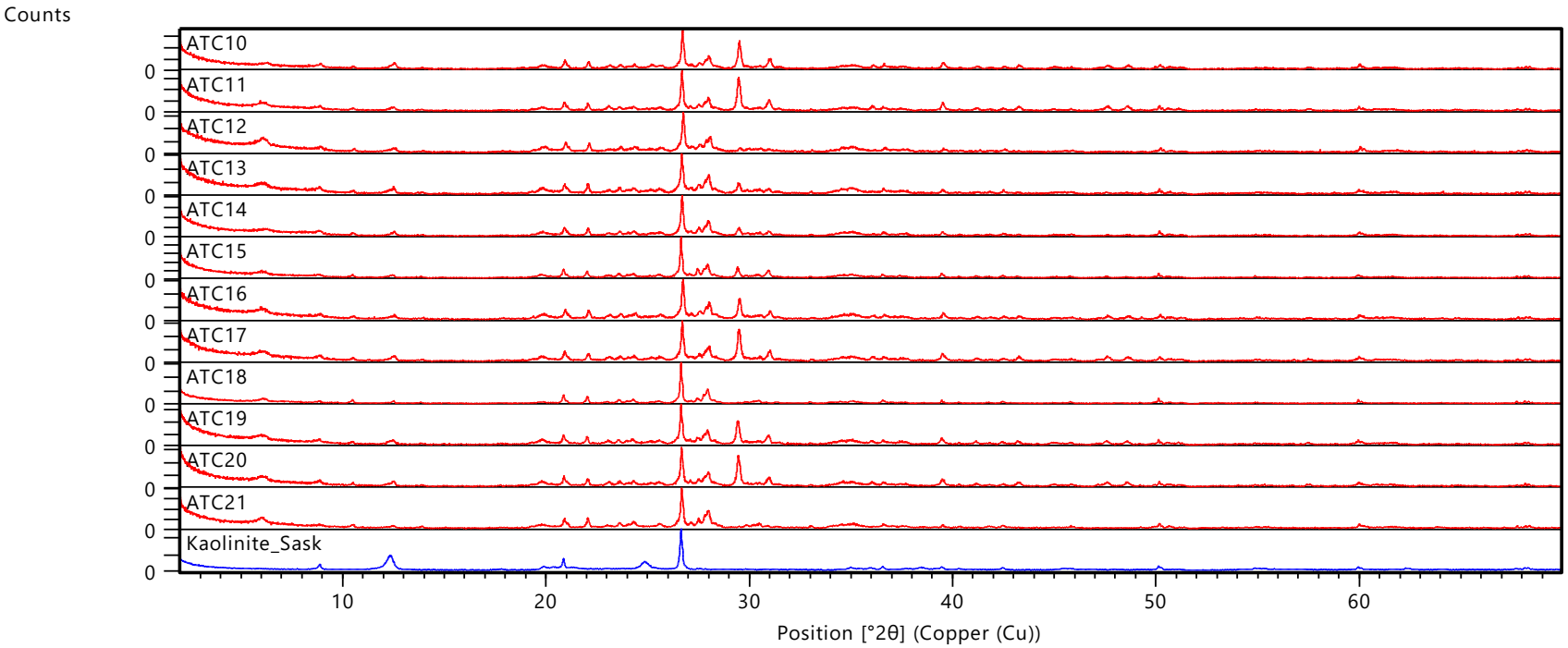

Counts
ATC17
Calcite 9.5 %
Quartz low 7.7 %
Dolomite 2.4 %
Vermiculite-(Mg) 2M 16.9 %
Magnesiohornblende, ferrian 1.5 %
Microcline (ordered) 11.1 %
Albite low 11.4 %
Illite 2M1 19.1 %
Kaolinite 1A 20.5 %
600
400
200
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
150
100
50
0
-50
-100
-150
Rwp = 22.0433

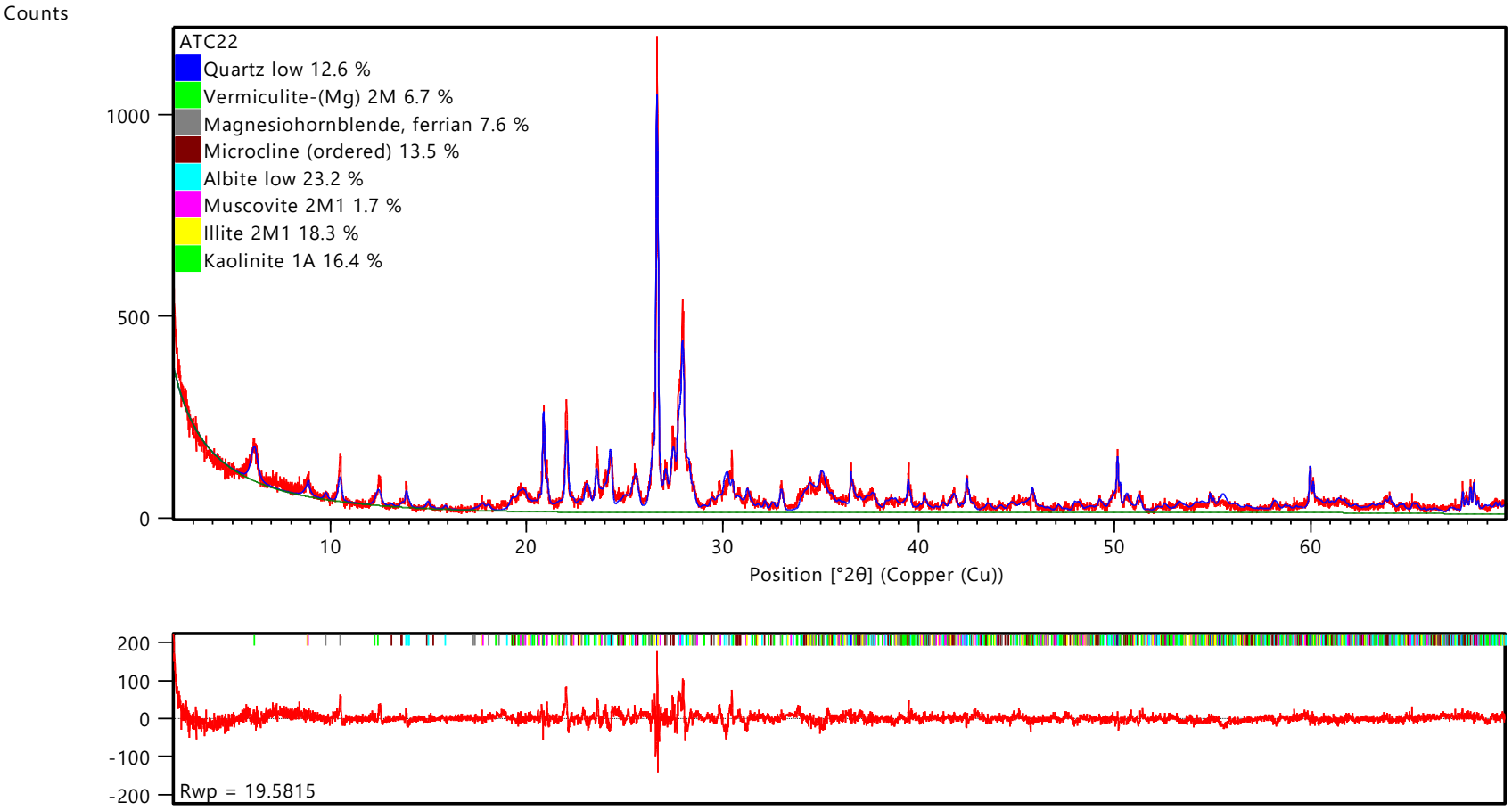

Counts
ATC18
Quartz low 17.1 %
Vermiculite-(Mg) 2M 6.7 %
Magnesiohornblende, ferrian 7.5 %
Microcline (ordered) 13.6 %
Albite low 25.9 %
Muscovite 2M1 2.6 %
Illite 2M1 19.9 %
Kaolinite 1A 6.7 %
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
200
100
0
-100
-200
Rwp = 18.7734

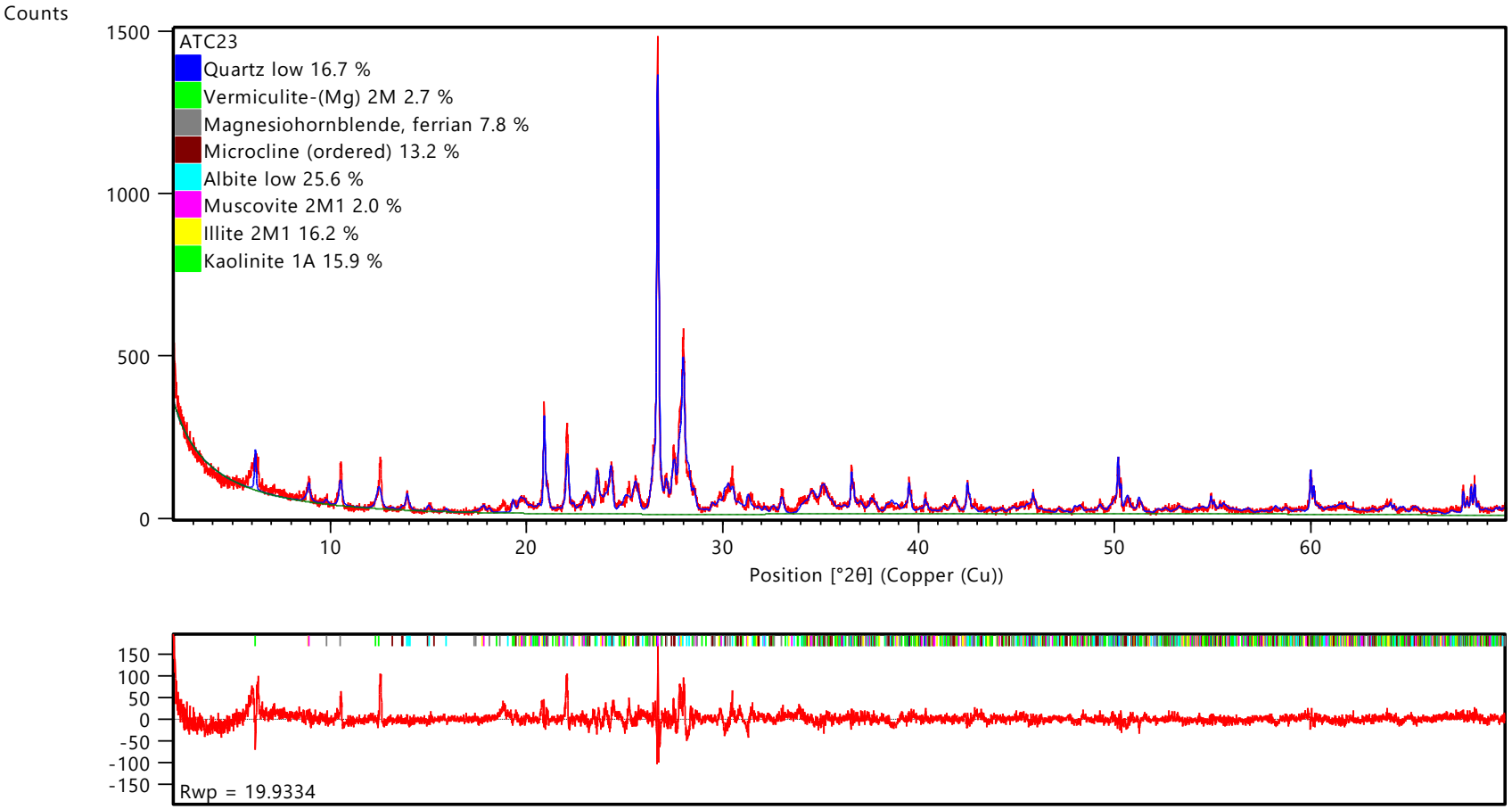

Counts
ATC19
Calcite 9.9 %
Quartz low 9.1 %
Dolomite 2.5 %
Vermiculite-(Mg) 2M 9.5 %
Magnesiohornblende, ferrian 1.9 %
Microcline (ordered) 14.4 %
Albite low 14.4 %
Muscovite 2M1 9.2 %
Illite 2M1 19.1 %
Kaolinite 1A 10.0 %
600
400
200
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
200
100
0
-100
-200
Rwp = 18.2145

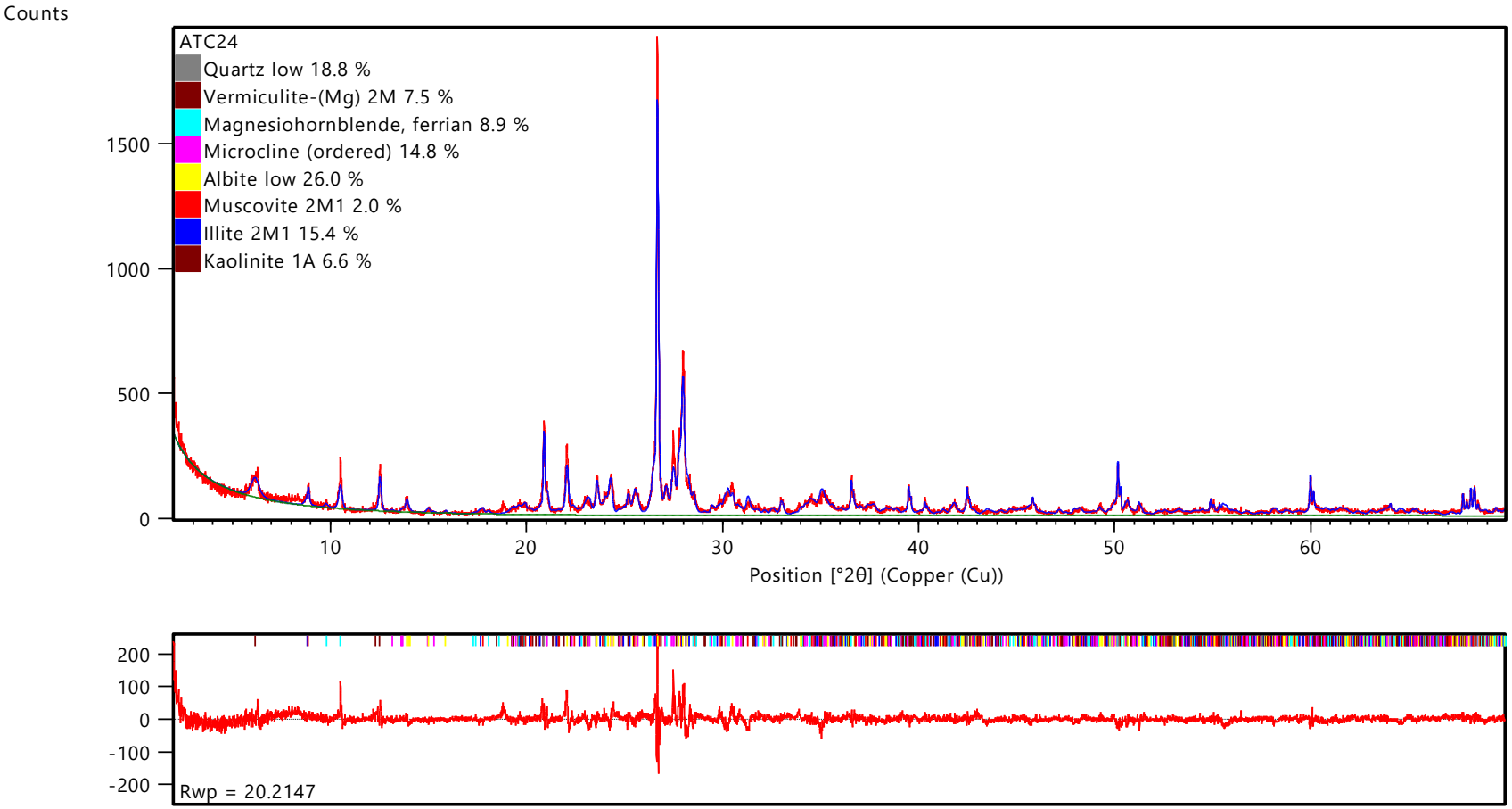

Counts
ATC20
Calcite 12.9 %
Quartz low 9.3 %
Dolomite 2.4 %
Vermiculite-(Mg) 2M 7.2 %
Magnesiohornblende, ferrian 2.0 %
Microcline (ordered) 13.7 %
Albite low 13.8 %
Muscovite 2M1 7.6 %
Illite 2M1 22.8 %
Kaolinite 1A 8.4 %
600
400
200
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
200
100
0
-100
-200
Rwp = 18.2371

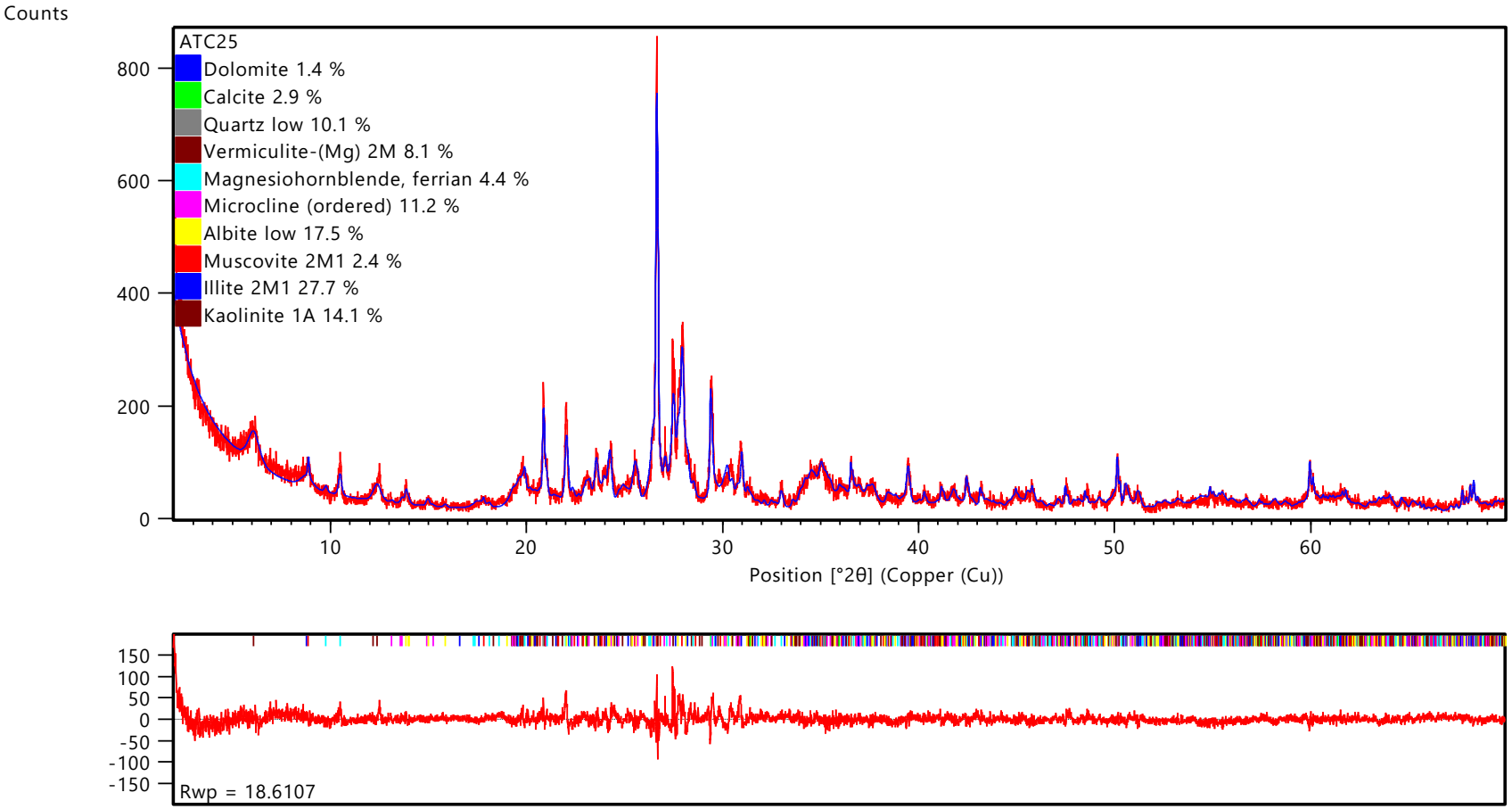

Counts
800
600
400
200
0
ATC21
Quartz low 10.6 %
Vermiculite-(Mg) 2M 10.7 %
Magnesiohornblende, ferrian 4.5 %
Microcline (ordered) 10.0 %
Albite low 19.6 %
Muscovite 2M1 2.3 %
Illite 2M1 30.8 %
Kaolinite 1A 11.6 %
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
200
100
0
-100
-200
Rwp = 17.4428

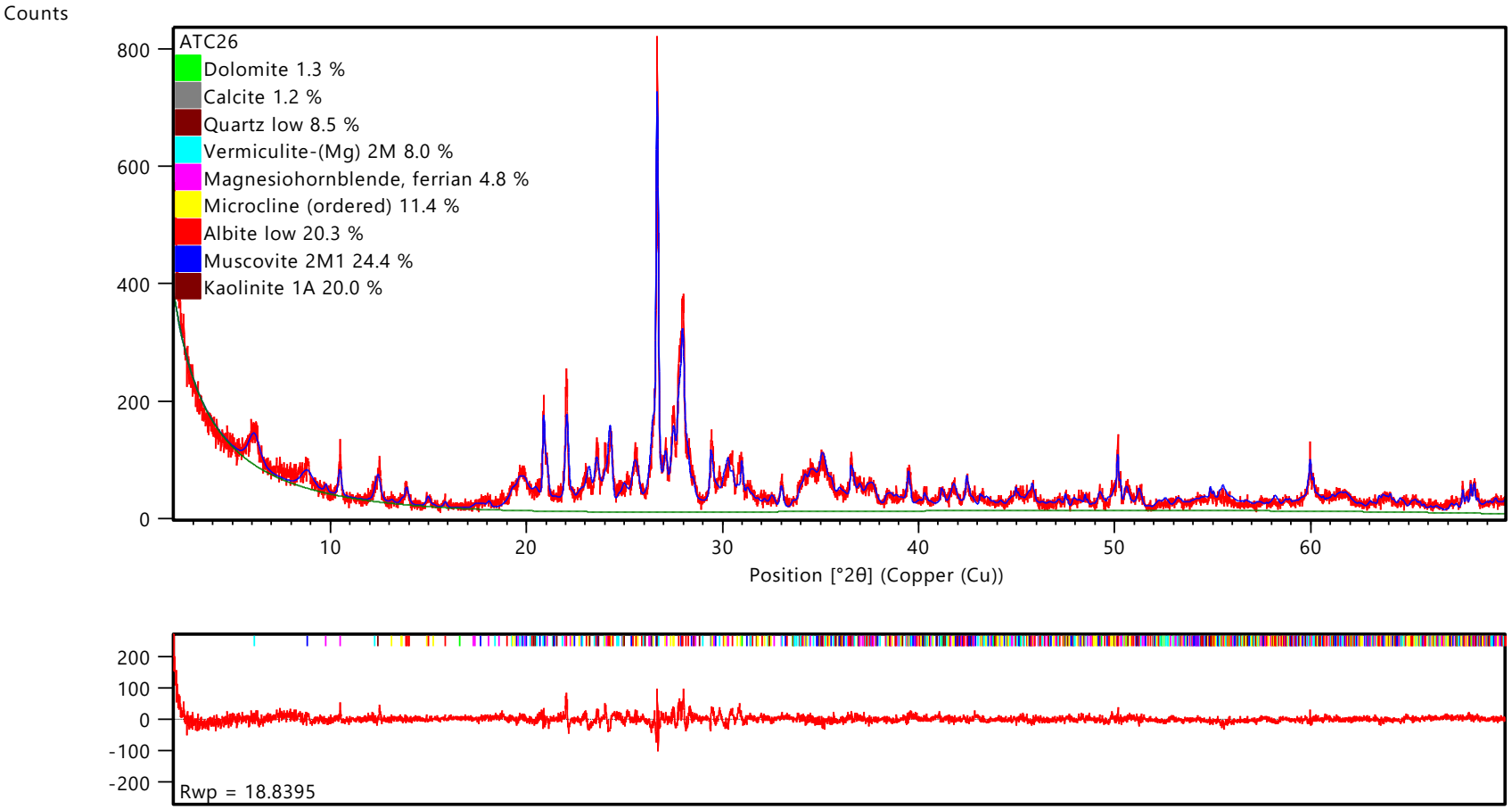

Counts
ATC10
ATC11
ATC12
ATC13
ATC14
ATC15
ATC16
ATC17
ATC18
ATC19
ATC20
ATC21
Kaolinite_Sask
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))

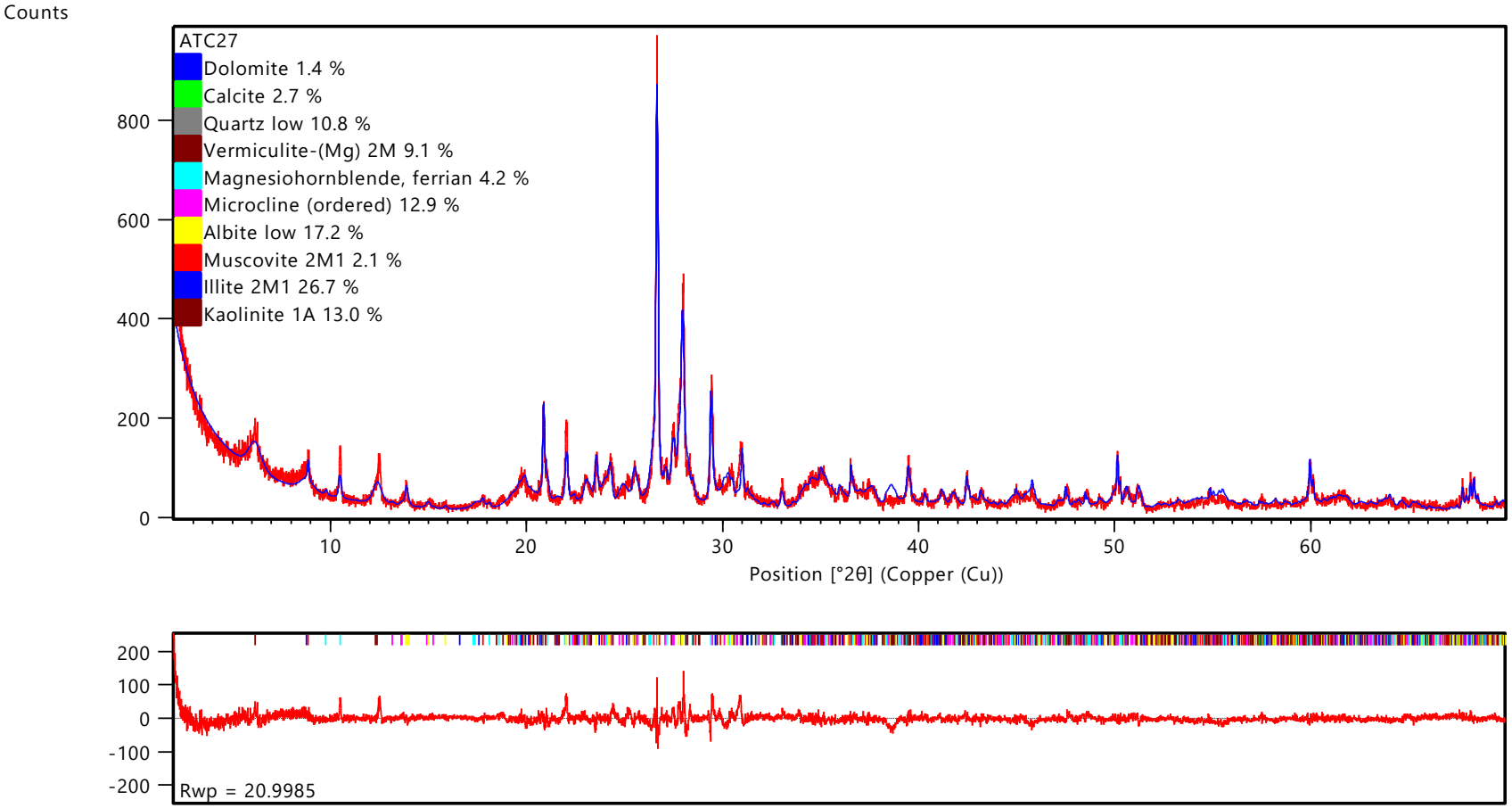

Counts
ATC22
Quartz low 12.6 %
Vermiculite-(Mg) 2M 6.7 %
Magnesiohornblende, ferrian 7.6 %
Microcline (ordered) 13.5 %
Albite low 23.2 %
Muscovite 2M1 1.7 %
Illite 2M1 18.3 %
Kaolinite 1A 16.4 %
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
200
100
0
-100
-200
Rwp = 19.5815

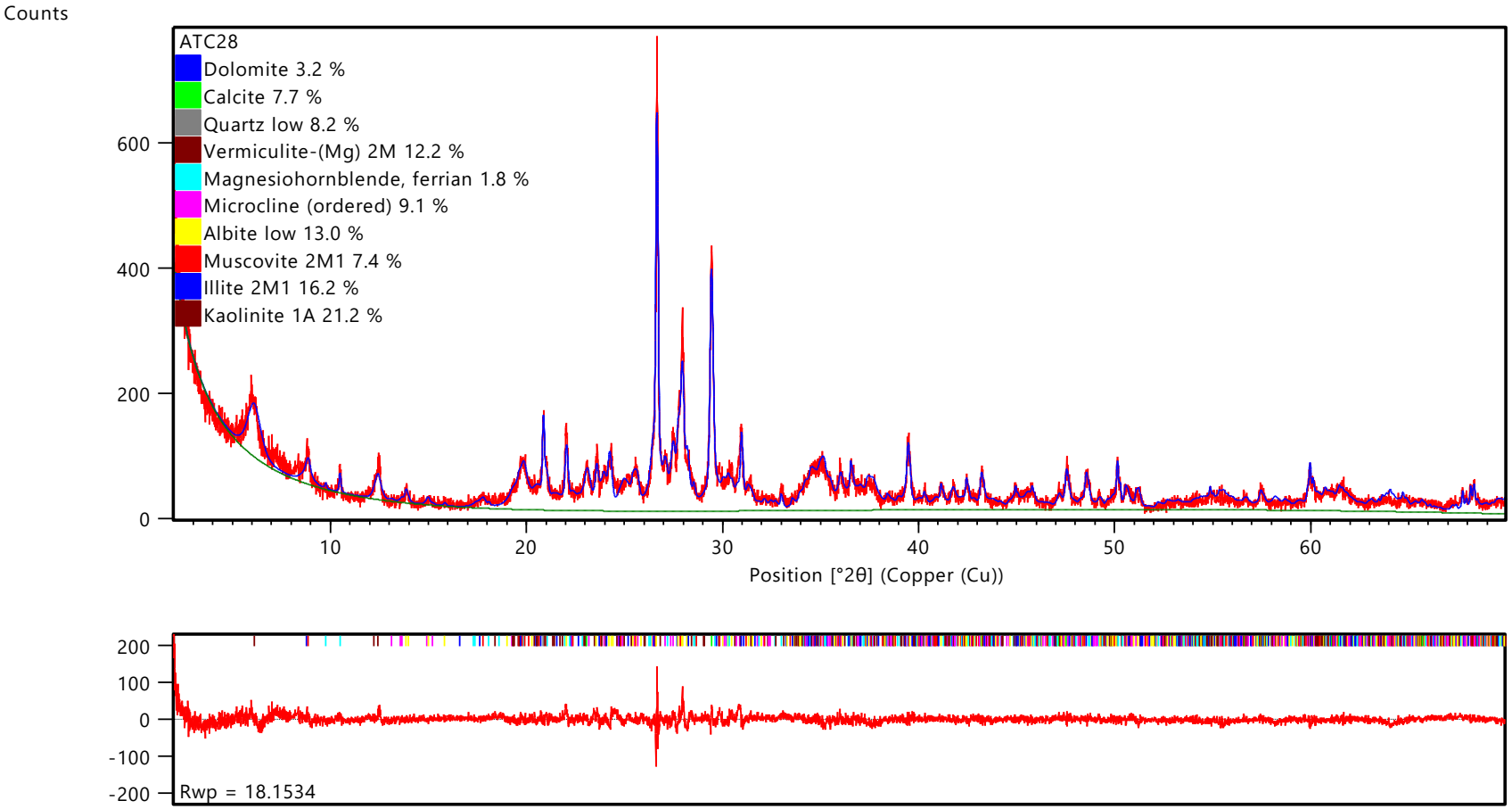

Counts
ATC23
Quartz low 16.7 %
Vermiculite-(Mg) 2M 2.7 %
Magnesiohornblende, ferrian 7.8 %
Microcline (ordered) 13.2 %
Albite low 25.6 %
Muscovite 2M1 2.0 %
Illite 2M1 16.2 %
Kaolinite 1A 15.9 %
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
150
100
50
0
-50
-100
-150
Rwp = 19.9334

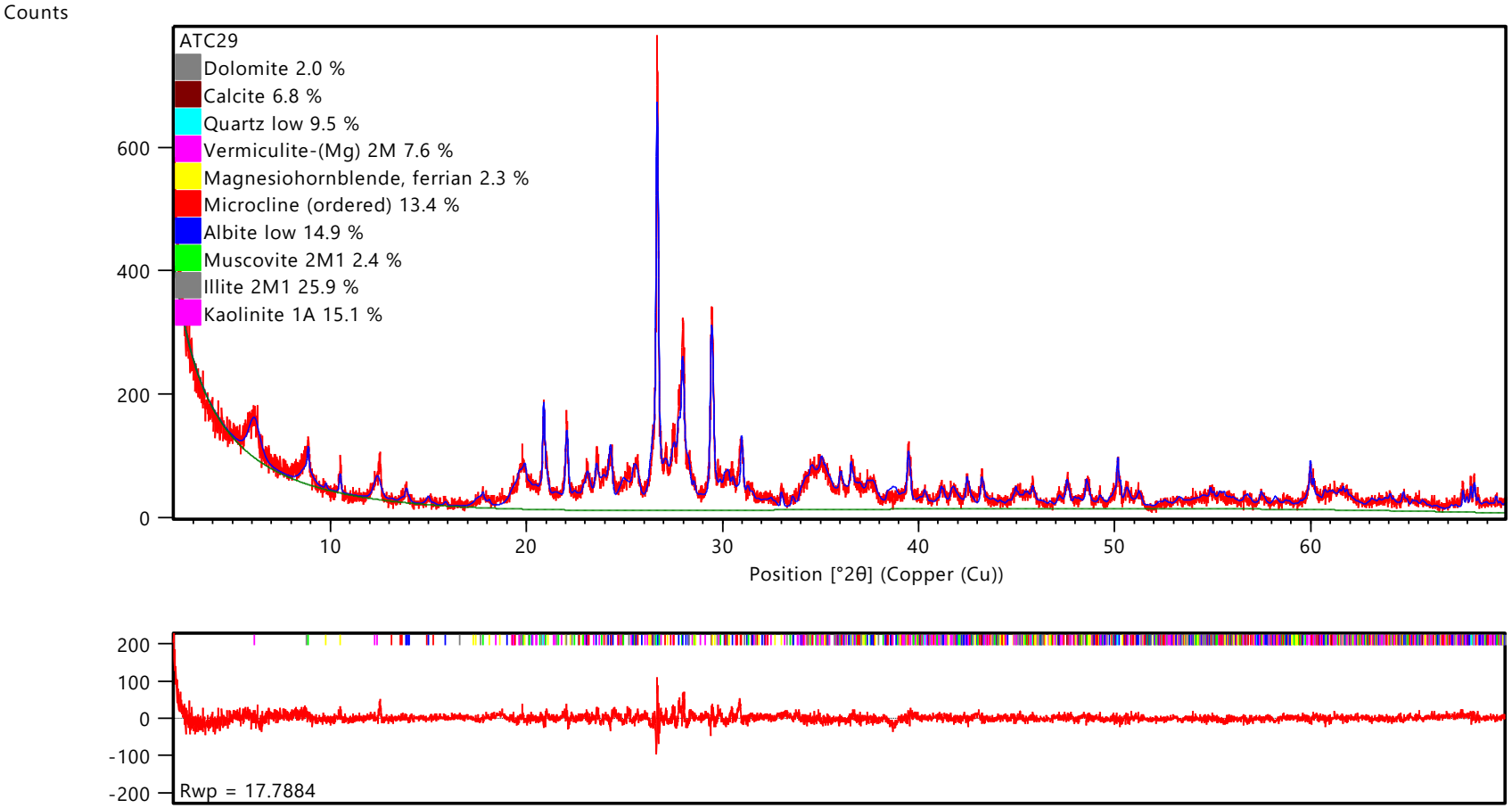

Counts
ATC24
Quartz low 18.8 %
Vermiculite-(Mg) 2M 7.5 %
Magnesiohornblende, ferrian 8.9 %
Microcline (ordered) 14.8 %
Albite low 26.0 %
Muscovite 2M1 2.0 %
Illite 2M1 15.4 %
Kaolinite 1A 6.6 %
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
200
100
0
-100
-200
Rwp = 20.2147

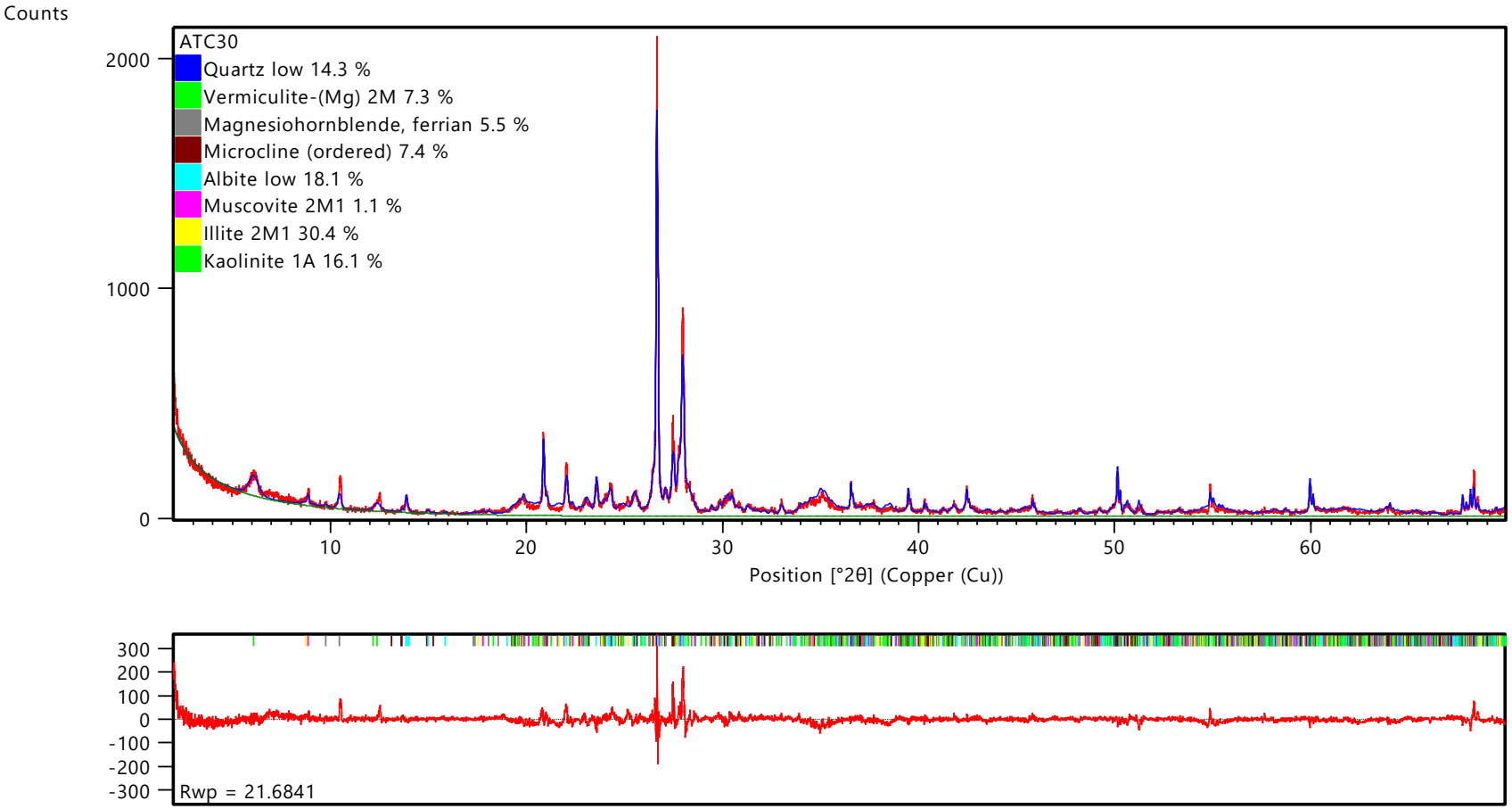

Counts
ATC25
Dolomite 1.4 %
Calcite 2.9 %
Quartz low 10.1 %
Vermiculite-(Mg) 2M 8.1 %
Magnesiohornblende, ferrian 4.4 %
Microcline (ordered) 11.2 %
Albite low 17.5 %
Muscovite 2M1 2.4 %
Illite 2M1 27.7 %
Kaolinite 1A 14.1 %
800
600
400
200
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
150
100
50
0
-50
-100
-150
Rwp = 18.6107

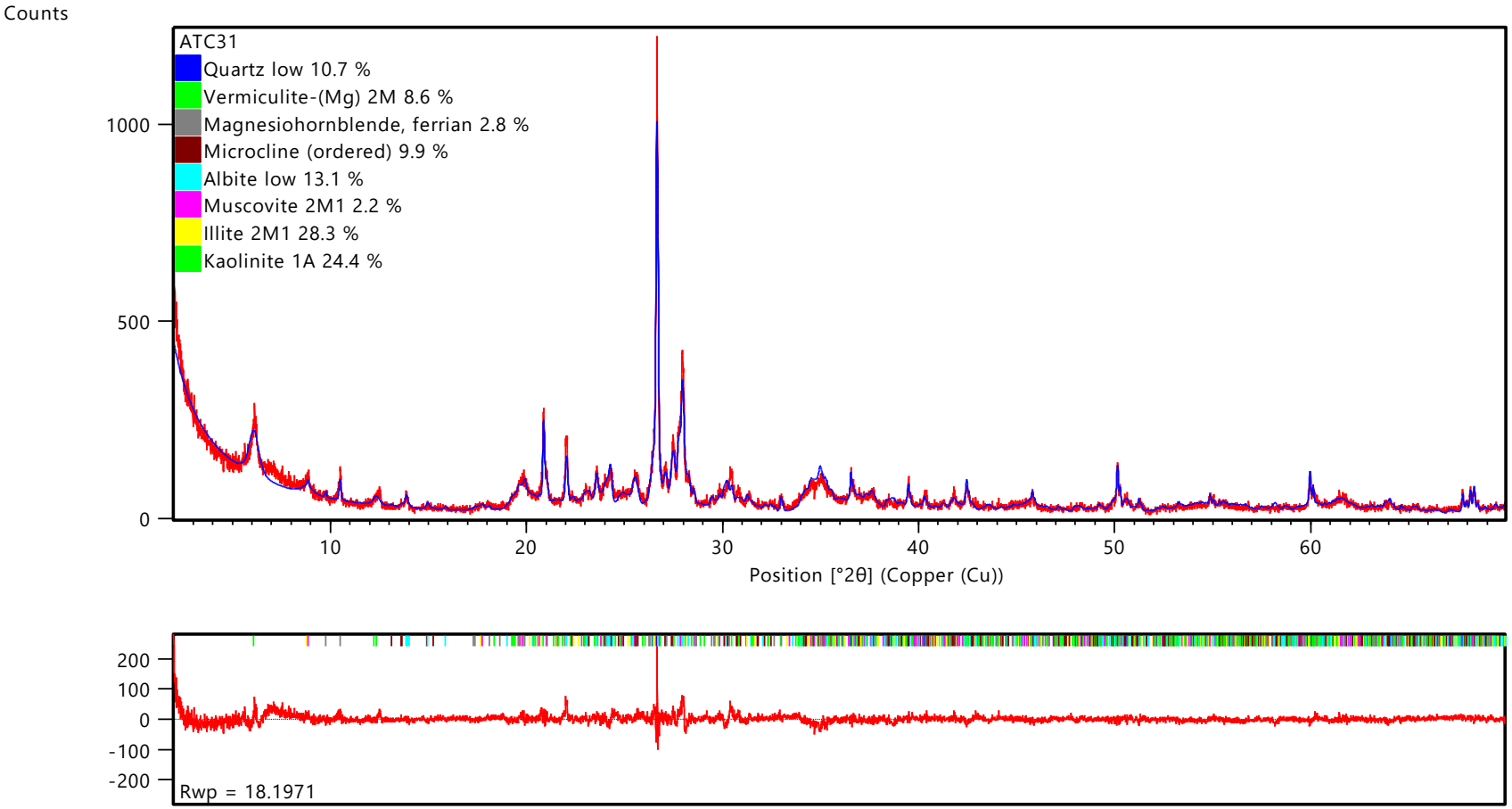

Counts
ATC26
Dolomite 1.3 %
Calcite 1.2 %
Quartz low 8.5 %
Vermiculite-(Mg) 2M 8.0 %
Magnesiohornblende, ferrian 4.8 %
Microcline (ordered) 11.4 %
Albite low 20.3 %
Muscovite 2M1 24.4 %
Kaolinite 1A 20.0 %
800
600
400
200
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
200
100
0
-100
-200
Rwp = 18.8395

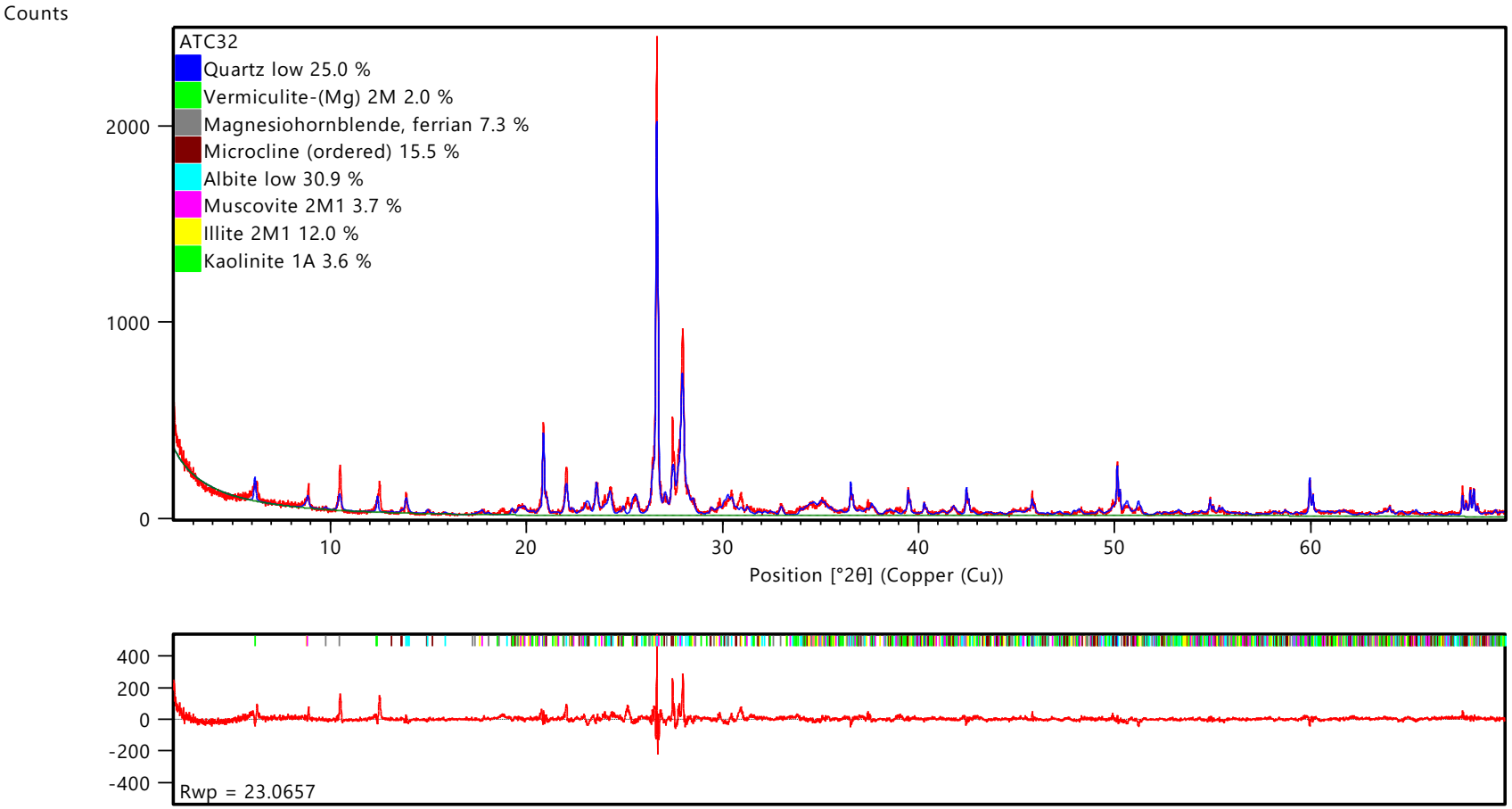

Counts
ATC27
Dolomite 1.4 %
Calcite 2.7 %
Quartz low 10.8 %
Vermiculite-(Mg) 2M 9.1 %
Magnesiohornblende, ferrian 4.2 %
Microcline (ordered) 12.9 %
Albite low 17.2 %
Muscovite 2M1 2.1 %
Illite 2M1 26.7 %
Kaolinite 1A 13.0 %
800
600
400
200
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
200
100
0
-100
-200
Rwp = 20.9985

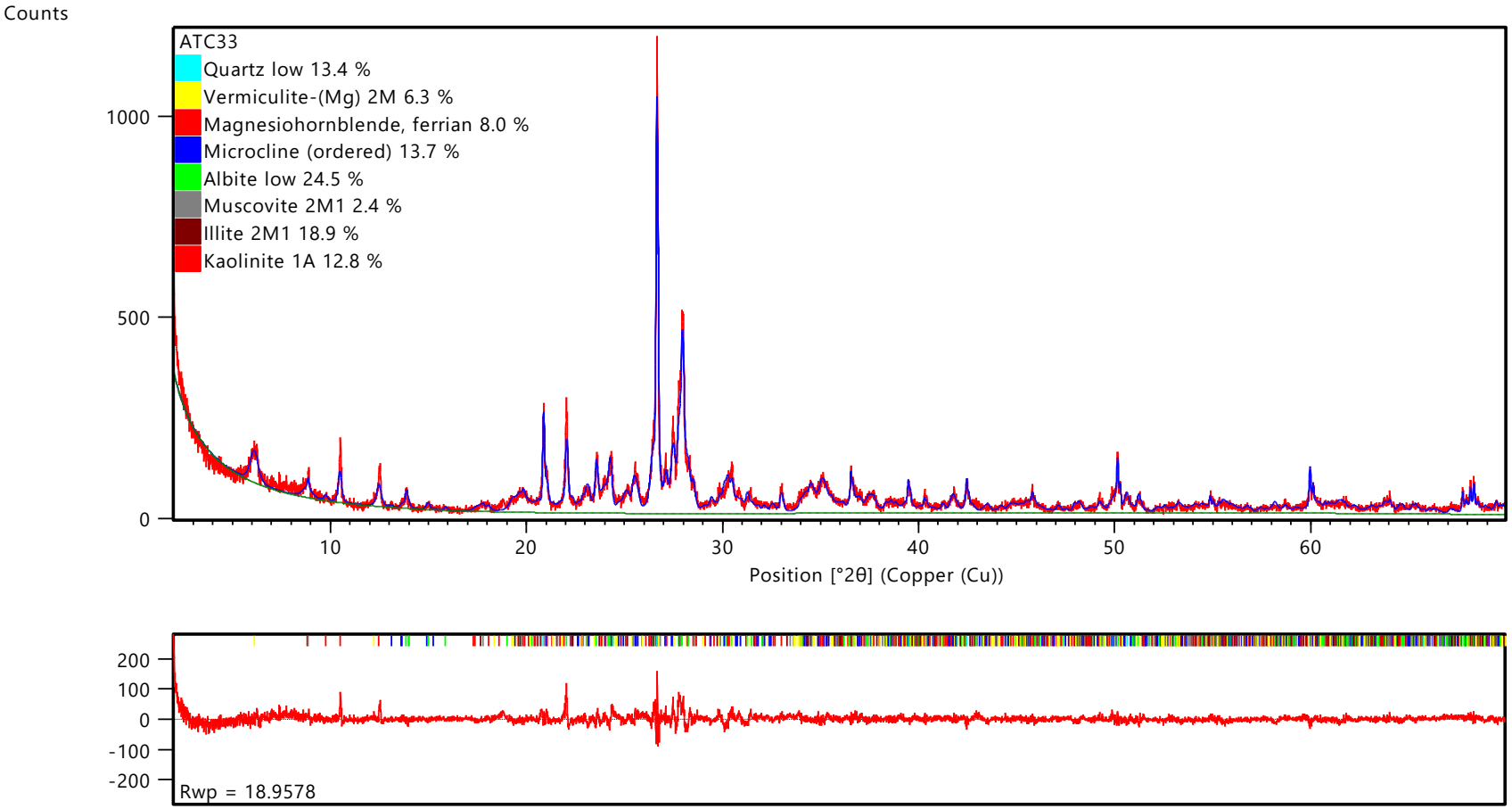

Counts
ATC28
Dolomite 3.2 %
Calcite 7.7 %
Quartz low 8.2 %
Vermiculite-(Mg) 2M 12.2 %
Magnesiohornblende, ferrian 1.8 %
Microcline (ordered) 9.1 %
Albite low 13.0 %
Muscovite 2M1 7.4 %
Illite 2M1 16.2 %
Kaolinite 1A 21.2 %
600
400
200
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
200
100
0
-100
-200
Rwp = 18.1534

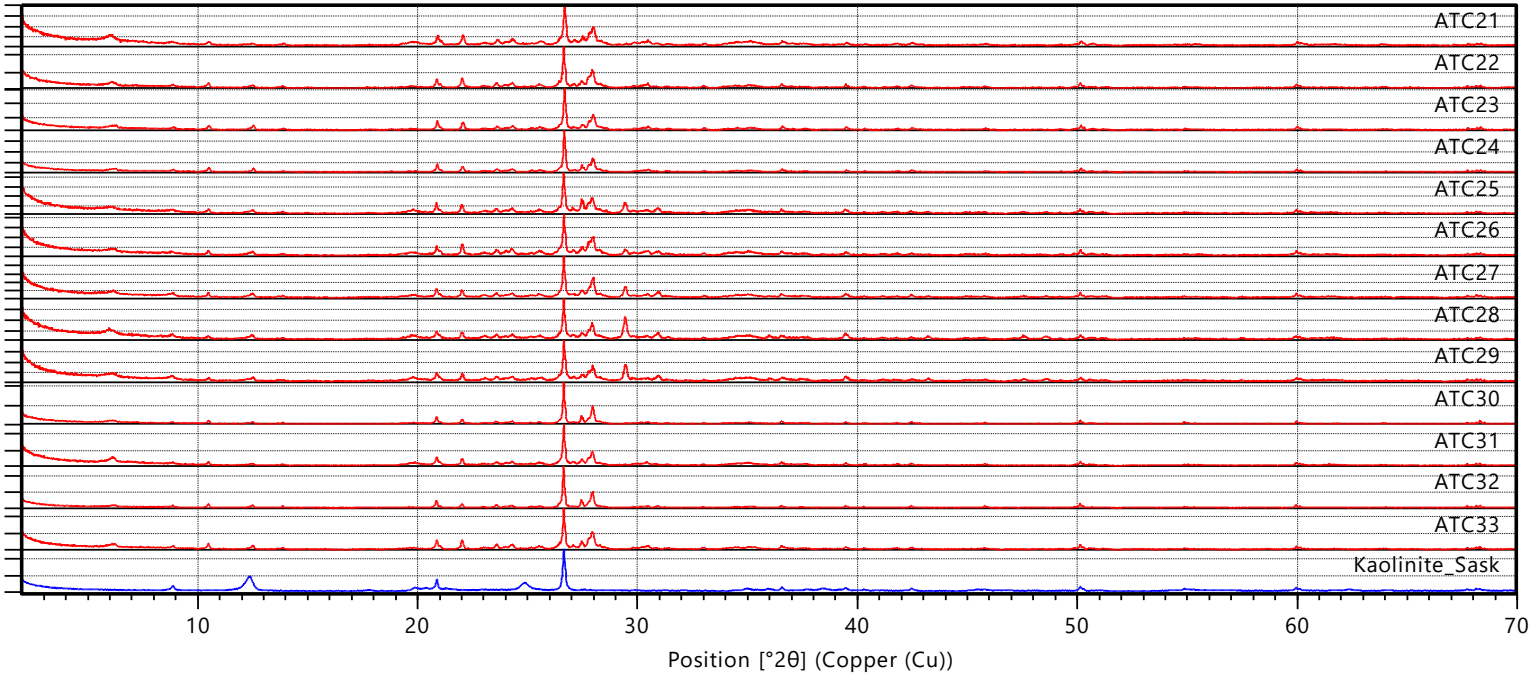

Counts
ATC29
Dolomite 2.0 %
Calcite 6.8 %
Quartz low 9.5 %
Vermiculite-(Mg) 2M 7.6 %
Magnesiohornblende, ferrian 2.3 %
Microcline (ordered) 13.4 %
Albite low 14.9 %
Muscovite 2M1 2.4 %
Illite 2M1 25.9 %
Kaolinite 1A 15.1 %
600
400
200
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
200
100
0
-100
-200
Rwp = 17.7884


Counts
ATC30
Quartz low 14.3 %
Vermiculite-(Mg) 2M 7.3 %
Magnesiohornblende, ferrian 5.5 %
Microcline (ordered) 7.4 %
Albite low 18.1 %
Muscovite 2M1 1.1 %
Illite 2M1 30.4 %
Kaolinite 1A 16.1 %
2000
1000
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
300
200
100
0
-100
-200
-300
Rwp = 21.6841


Counts
ATC31
Quartz low 10.7 %
Vermiculite-(Mg) 2M 8.6 %
Magnesiohornblende, ferrian 2.8 %
Microcline (ordered) 9.9 %
Albite low 13.1 %
Muscovite 2M1 2.2 %
Illite 2M1 28.3 %
Kaolinite 1A 24.4 %
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
200
100
0
-100
-200
Rwp = 18.1971

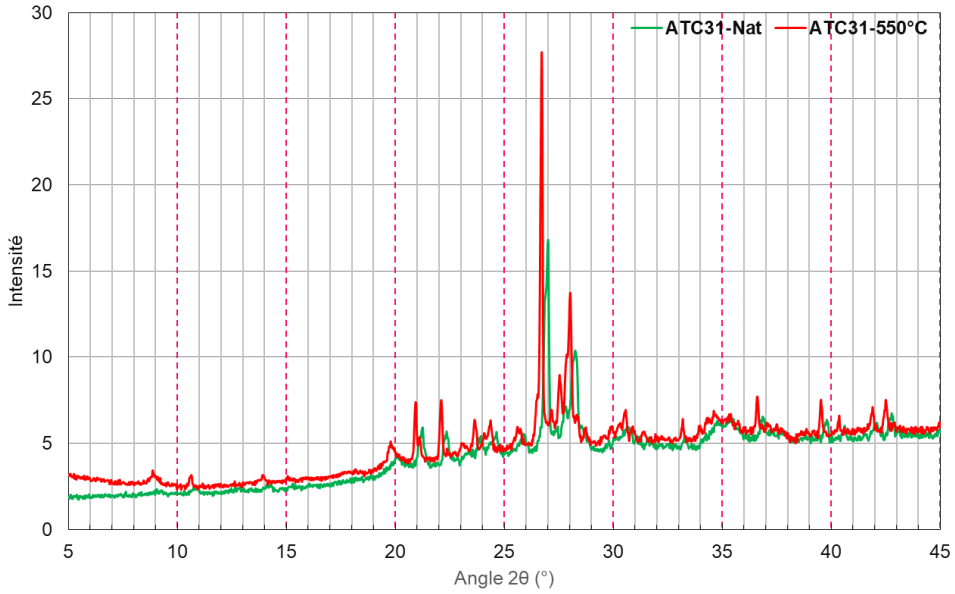

Counts
ATC32
Quartz low 25.0 %
Vermiculite-(Mg) 2M 2.0 %
Magnesiohornblende, ferrian 7.3 %
Microcline (ordered) 15.5 %
Albite low 30.9 %
Muscovite 2M1 3.7 %
Illite 2M1 12.0 %
Kaolinite 1A 3.6 %
2000
1000
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
400
200
0
-200
-400
Rwp = 23.0657

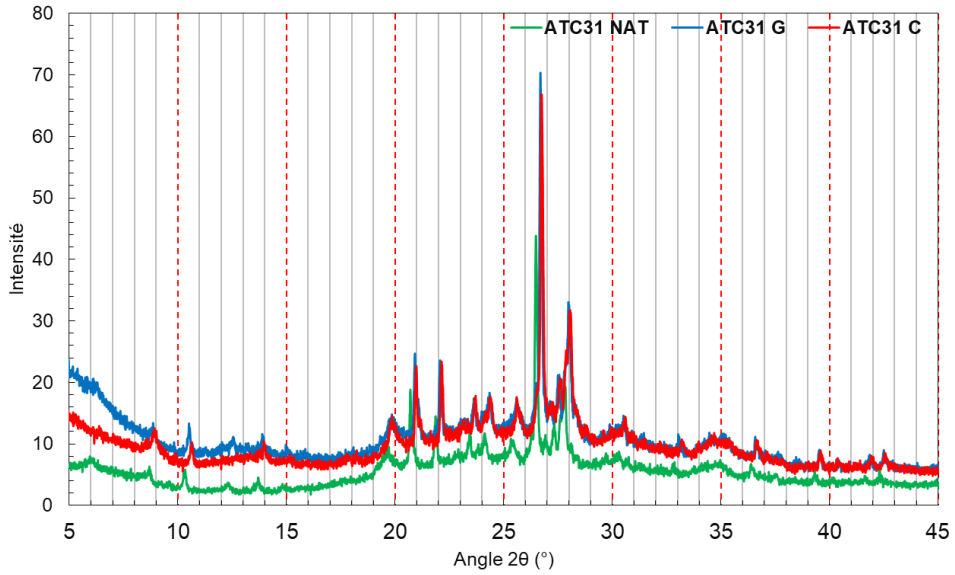

Counts
ATC33
Quartz low 13.4 %
Vermiculite-(Mg) 2M 6.3 %
Magnesiohornblende, ferrian 8.0 %
Microcline (ordered) 13.7 %
Albite low 24.5 %
Muscovite 2M1 2.4 %
Illite 2M1 18.9 %
Kaolinite 1A 12.8 %
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
200
100
0
-100
-200
Rwp = 18.9578


ATC21
ATC22
ATC23
ATC24
ATC25
ATC26
ATC27
ATC28
ATC29
ATC30
ATC31
ATC32
ATC33
Kaolinite_Sask
10
20
30
40
50
60
70
Position [°2θ] (Copper (Cu))

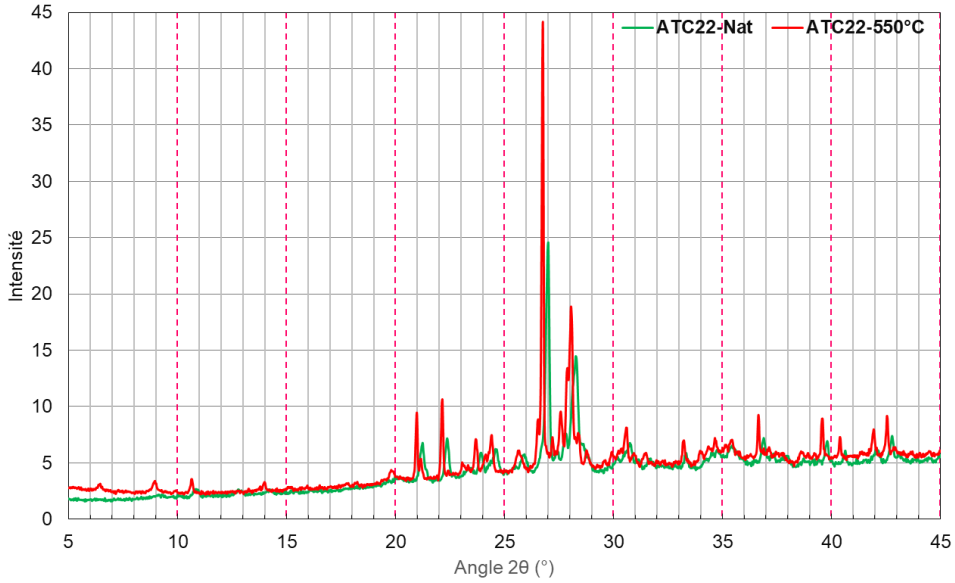
ANNEXE C DIFFRACTOGRAMMES DRX DE QUELQUES ÉCHANTILLONS ARGILEUX EN LAMES DE VERRE

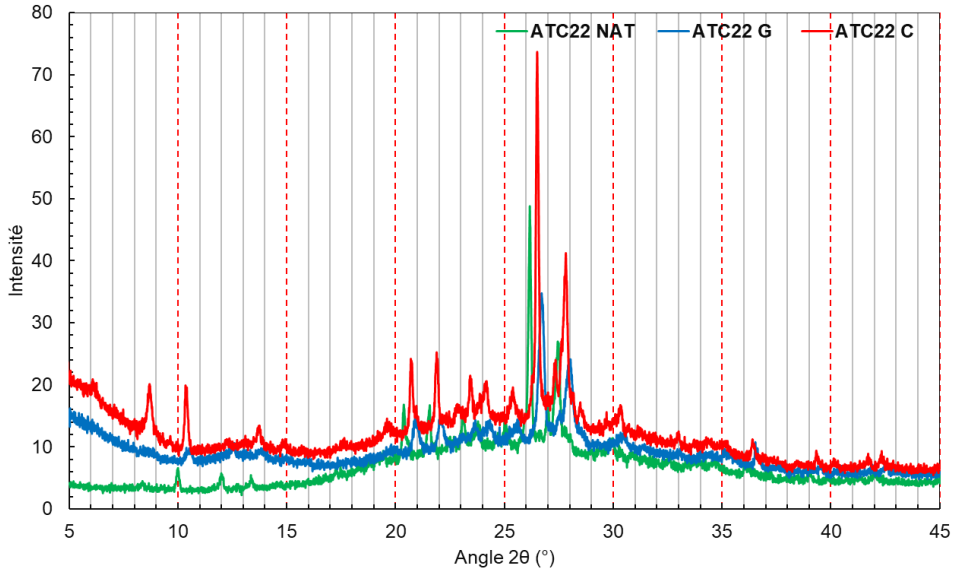
ATC31



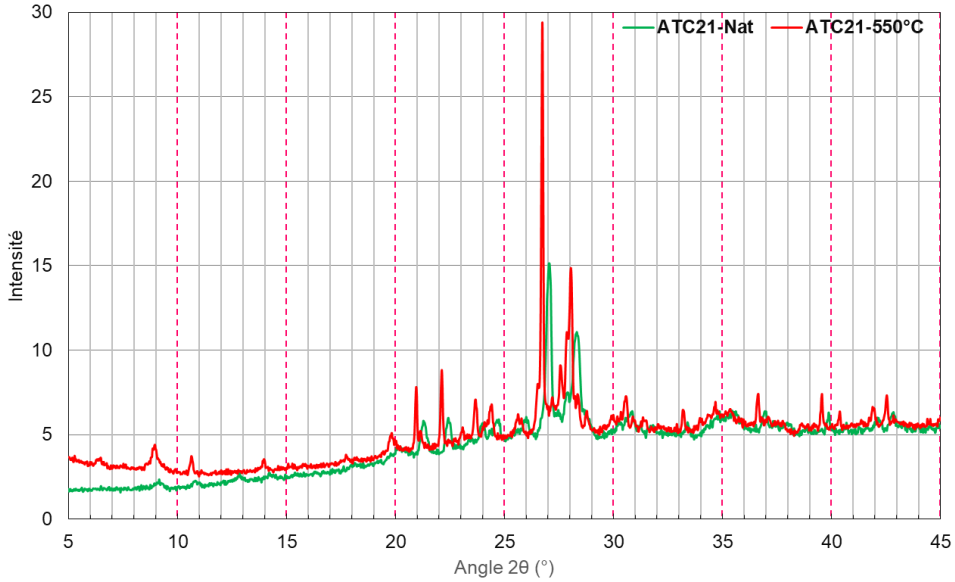


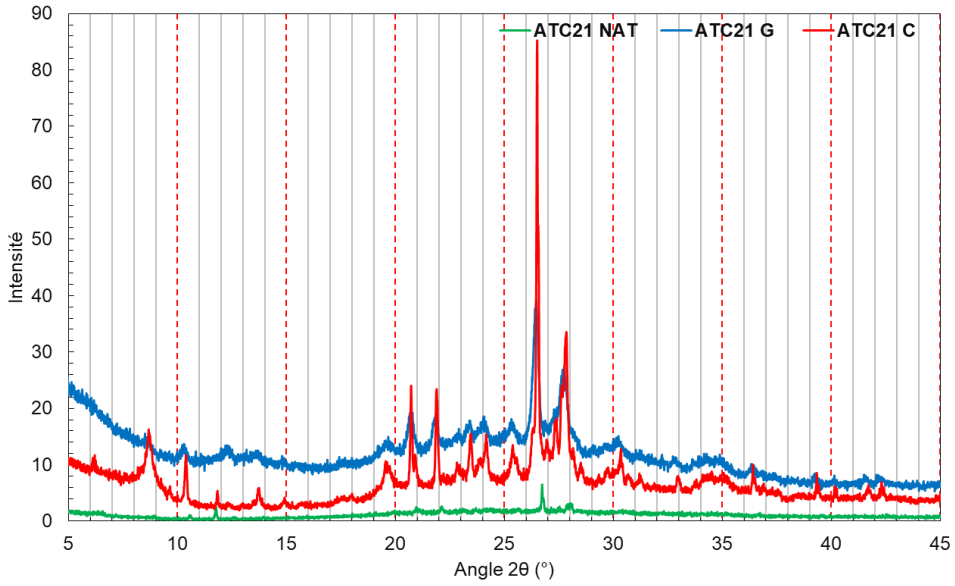
ATC22


ATC22-Nat
ATC22-550°C
Intensité
Angle 2θ (°)

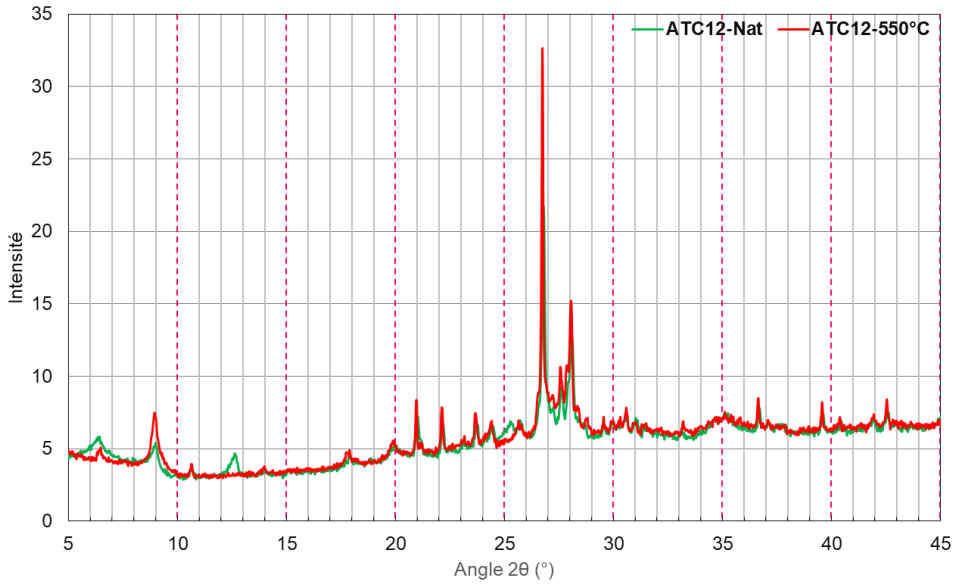

ATC22 NAT
ATC22 G
ATC22 C
Intensité
Angle 2θ (°)

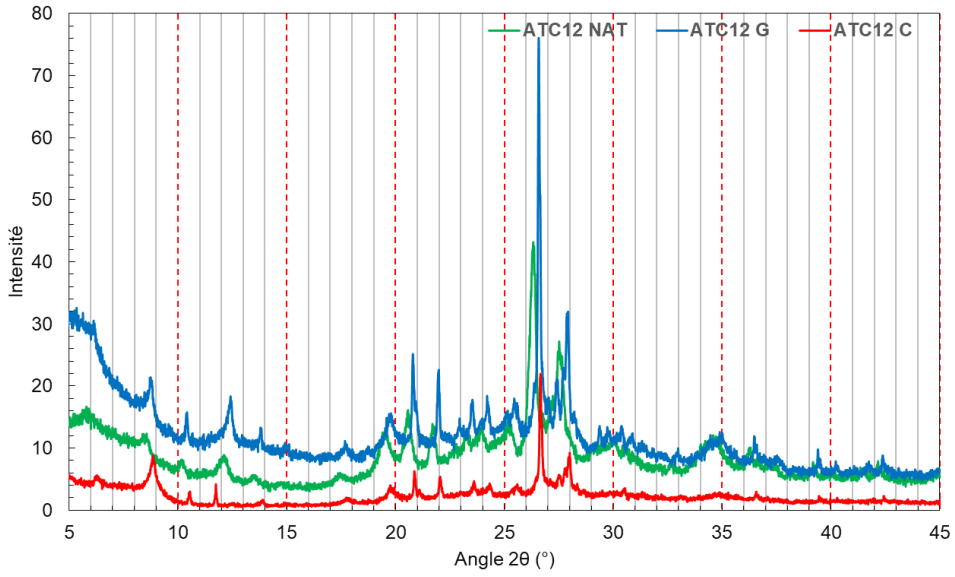
ATC21


ATC21-Nat
ATC21-550°C
Intensité
Angle 2θ (°)

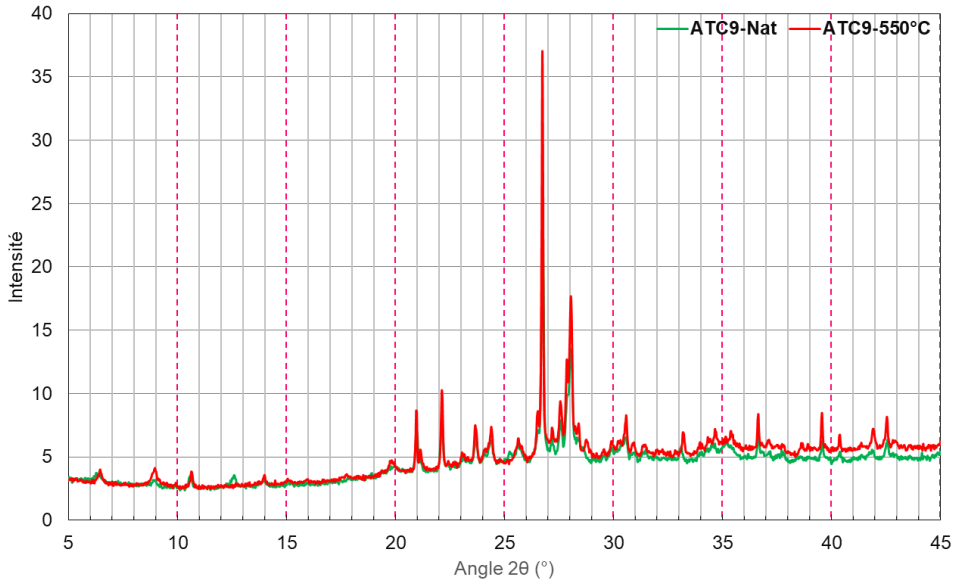

ATC21 NAT
ATC21 G
ATC21 C
Intensité
Angle 2θ (°)

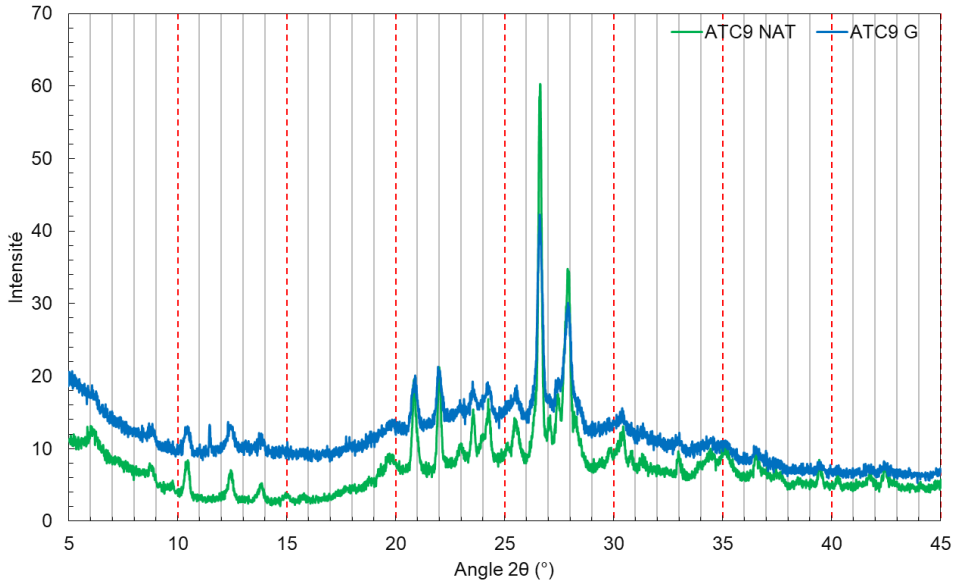
ATC12


ATC12-Nat
ATC12-550°C
Intensité
Angle 2θ (°)

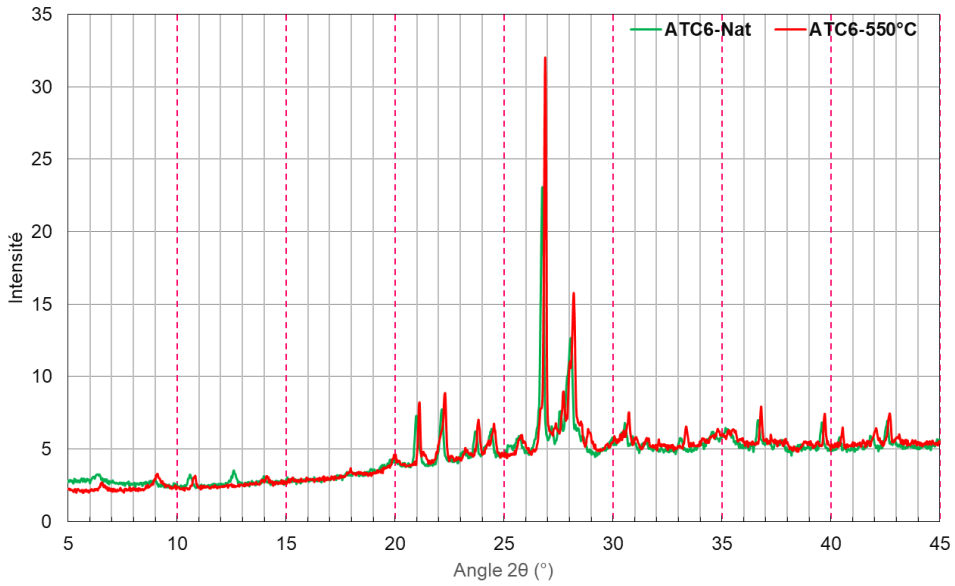

ATC12 NAT
ATC12 G
ATC12 C
Intensité
Angle 2θ (°)

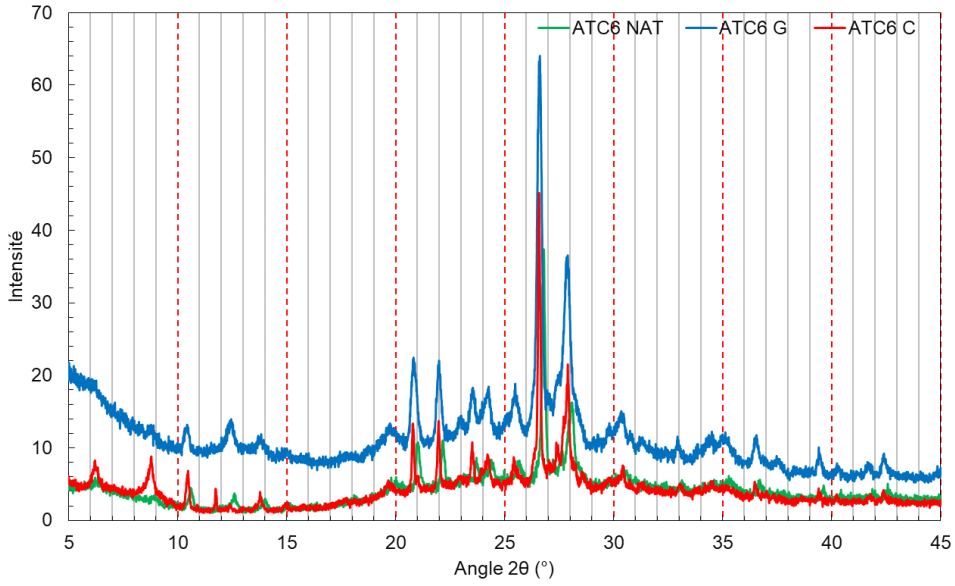
ATC9


ATC9-Nat
ATC9-550°C
Intensité
Angle 2θ (°)


ATC9 NAT
ATC9 G
Intensité
Angle 2θ (°)

ATC6


ATC6-Nat
ATC6-550°C
Intensité
Angle 2θ (°)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45


ATC6 NAT
ATC6 G
ATC6 C
Intensité
Angle 2θ (°)
0
10
20
30
40
50
60
70