POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Étude de la distribution des radionucléides dans la chaîne de traitement et d'extraction d'éléments de terres rares à partir de gisements québécois

MAHAMADOU TRAORÉ

Département des génies civil, géologique et des mines

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

Génie minéral

Avril 2025

© Mahamadou Traoré 2025.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Étude de la distribution des radionucléides dans la chaîne de traitement et d'extraction d'éléments de terres rares à partir de gisements québécois

présenté par **Mahamadou TRAORÉ**

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

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

Mehrez HERMASSI, président

Lucie COUDERT, membre et directrice de recherche

Jean-François BOULANGER, membre et co-directeur de recherche

Dominic LARIVIÈRE, membre et co-directeur de recherche

Nicolas REYNIER, membre externe

DÉDICACE

A toi mère, mon précieux cadeau du ciel. Ni dédicace, ni mots ne sauraient exprimer l'amour, l'estime et le respect que je porte pour toi. Ton fils si loin, si près de toi.

REMERCIEMENTS

C'est avec une immense reconnaissance que je souhaite exprimer ma gratitude envers toutes les personnes qui, de près ou de loin, m’ont soutenu tout au long de l'élaboration de ce mémoire. Ce travail a été réalisé au sein de l'institut de recherche en mines et en environnement (IRME-UQAT) sous la supervision des professeurs M. Jean-François Boulanger et Mme Lucie Coudert, et la co-supervision du professeur M. Dominic Larivière. Je commence par remercier chaleureusement le professeur Jean-François Boulanger de m’avoir donné l'opportunité de travailler sur ce projet. Merci pour la confiance et votre contribution à ma formation en métallurgie, un domaine qui m'était encore peu familier, mais pour lequel j'éprouvais un véritable intérêt. Je vous remercie également pour vos précieux conseils, votre expertise, ainsi que pour votre disponibilité et votre soutien constants tout au long de ma maîtrise. Même au-delà de l'université, vous avez contribué à mon intégration en me mettant au sein d'une équipe de soccer dès notre première rencontre. Cela a grandement contribué à mon épanouissement dans la ville de Rouyn-Noranda. Encore merci pour les participations aux conférences et pour la petite famille que vous avez fondée autour de vous à l’UQAT, dont je suis fier de faire partie. Je suis profondément reconnaissant envers la professeure Lucie Coudert pour l'encadrement et l'accompagnement le long de ce projet. Vos conseils judicieux, votre appui, vos interventions et surtout vos remarques constructives ont été d'une grande aide pour affiner ma réflexion et perfectionner ce travail. Merci d’être présente et d’avoir contribué à ma formation. Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au professeur Dominic Larivière qui m'a accompagné à distance tout au long de ce projet. Votre expertise en radioactivité et radioécologie, votre rigueur et vos retours éclairés et constructifs ont été essentiels à la progression de ce travail. Merci pour votre soutien et celui de votre équipe pour les efforts déployés à l'Université Laval dans le cadre de ce projet. Mes remerciements à l’encontre des membres du Jury, mon président de jury M. Mehrez Hermassi, professeur à l’IRME-UQAT et le membre externe M. Nicolas Reynier, chercheur scientifique à Ressources Naturelles Canada, d’avoir accepté de réviser ce mémoire. Je souhaite également exprimer ma sincère gratitude envers tout le corps professoral de l’IRME-UQAT ainsi que toute l’équipe de l’unité de recherche et de service en technologie minérale (URSTM). Votre expertise, votre patience et votre bienveillance ont grandement contribuer à l’approfondissement de mes connaissances et l’acquisition de nouvelles compétences. Mes remerciements grandioses à mes familles, les familles Traoré et Touré, plus

particulièrement mon cher papa Séni Touré, d’avoir cru en moi et de m’avoir appuyé par tous les moyens. Je lui suis infiniment reconnaissant pour son amour et sa confiance.

RÉSUMÉ

Les éléments de terres rares (ETR) sont cruciaux pour une multitude d'industries et figurent par ailleurs sur les listes québécoise et canadienne des minéraux critiques et stratégiques (MCS). Néanmoins, le développement de l'industrie des ETR est ralenti par de nombreux facteurs, notamment la présence d'éléments radioactifs qui soulève des considérations sociales et environnementales. Cette radioactivité est essentiellement due à la présence d'uranium (U) et de thorium (Th), couramment associés aux gisements d'ETR. Alors que beaucoup d'articles scientifiques documentent les procédés de transformation utilisés en termes de rendements et d'efficacité vis-à-vis des ETR, peu de documentation s'attarde au sort des radionucléides présents et à l'effet de divers paramètres sur leur distribution.

Dans cette perspective, ce mémoire de maîtrise vise à évaluer la distribution et le devenir de l'U-238, du Th-232, du Ra-226 et du Pb-210 dans le traitement et l'extraction d'ETR à partir d'un matériau provenant d'un gisement d'ETR. Après une revue de la littérature, deux procédés utilisés à l'échelle industrielle, à savoir, la flottation et la cuisson à l'acide sulfurique, ont été reproduits au laboratoire, afin d'enrichir le matériau en minéraux porteurs d'ETR et de solubiliser les ETR, respectivement. Par la prise d'échantillons et la réalisation d'analyses élémentaires et radiologiques et de bilans de masse, il a alors été possible d'évaluer la répartition des éléments radioactifs à travers ces procédés. L'utilisation d'un plan factoriel a également permis de quantifier l'effet de divers paramètres sur cette répartition et d'en affiner la compréhension. Le projet visait à reproduire la qualité des concentrés produits en usine, sans tenir compte du rendement de récupération (qui pourrait être améliorer en améliorant les conditions d'opération, notamment lors de la flottation).

Le concentré de flottation produit lors d'un mini-pilotage a permis de récupérer 53,5% des ETR, ce qui correspond presque exactement à la récupération du Th-232, indiquant que le Th s'est concentré et distribué de la même façon que les ETR. En revanche, l'U-238 n'a pas a été concentré ni appauvri et se retrouvait dans des concentrations similaires entre l'alimentation et les produits de flottation (i.e., concentré et rejet). L'analyse des eaux de procédés a révélé qu'aucun radionucléide n'a été solubilisé dans une mesure détectable lors de l'étape de flottation, ce qui peut s'expliquer entre autres par la nature des minéraux, les réactifs utilisés et le pH de la pulpe. Par ailleurs, l'analyse des produits de flottation démontre que l'équilibre séculaire de la chaîne de

l'U-238 a été brisé, probablement en raison du dégagement du radon-222 (Rn-222; fils du Ra-226), contrairement à la chaîne du Th-232 où aucun bris de l'équilibre séculaire n'a été observé.

En termes de solubilisation, le dosage d'acide sulfurique a un impact positif sur le rendement ETR, tout comme la température. À contrario, l'augmentation de la température a permis de diminuer le rendement Th en solution (de 96% à 200°C vs. 2% et 10% à 350°C et 500°C, respectivement). Une température optimale (350°C) a été identifiée au-delà de laquelle le Th est davantage solubilisé, possiblement en raison d'une dégradation du réactif. Dans les conditions dites optimales (T = 350°C, dosage de H_2SO_4 = 225%) pour une solubilisation sélective des ETR vis-à-vis du Th, 83% des ETR ont été solubilisés contre seulement 2,3% du Th, avec 80% de l'U, 60% du Ra et 57% du Pb mis en solution également. Enfin, environ 97% et 100% du Fe et du Th solubilisés lors la cuisson acide/lixiviation à l'eau ont pu être précipités lors d'un essai de neutralisation (jusqu'à un pH = 3,5) avec de l'oxyde de magnésium (MgO). Les travaux réalisés dans le cadre de ce projet de maîtrise contribuent à une meilleure compréhension de la distribution des éléments radioactifs (et de la radioactivité associée) dans la chaîne de production des ETR et peuvent servir de point de départ pour d'autres études plus approfondies sur la gestion responsable des rejets solides et liquides contenant les éléments radioactifs.

ABSTRACT

Rare earth elements (REE) are crucial for many industries and are listed as critical and strategic minerals in Québec and Canada. However, the development of the REEs industry has been slowed by several factors, especially the presence of radionuclides and associated radioactivity, which raises social and environmental concerns. This radioactivity is mainly due to the presence of uranium and thorium, commonly associated with REE deposits. While many scientific papers document the processing methods used in terms of performance and efficiency with regards to REE, few papers focused on the fate of the radionuclides present and the effect of various parameters on their distribution.

In this context, this master's thesis focuses on evaluating the distribution of U-238, Th-232, Ra-226 and Pb-210 in the processing and extraction of REE from REE deposits. After a literature review, two processes used at industrial scale, namely flotation and sulfuric acid baking, were reproduced in the laboratory to enrich the ore and solubilize the REE from the concentrate, respectively. By sampling and performing elemental and radiological analyses and mass balances, it was then possible to assess the distribution of radioactive elements across these processes. A factorial design has also been used to quantify the effect of various parameters on this distribution and to refine our understanding of this behavior. This MSc thesis was aimed at reproducing the quality of REE-bearing concentrate usually found at industrial scale, without considering the REE-bearing recovery efficiencies, especially during flotation, where operating conditions can be modified to improve its performance.

The flotation concentrate containing 53.5% of the original REE contained nearly the same proportion of the Th-232 present in the ore, indicating that the Th was distributed in the same way as the REEs. On the other hand, U-238 was not enriched to a notable extent in the concentrate or in the flotation tailings. Analysis of the process effluent did not show detection of radionuclides, which were not solubilized during the flotation process, which can be explained by the type of minerals encountered in the initial material, the reagents used and the pH. This can be explained by several factors, including the nature of the minerals, the reagents used and the pH. In addition, analysis of flotation products revealed that the secular equilibrium of the U-238 decay chain has been broken by the release of radon-222 (Rn-222; son of Ra-226), unlike the Th-232 chain where the secular equilibrium was conserved.

In terms of solubilization, sulfuric acid dosage had a positive impact on REE recovery, as did the temperature. However, an increase in temperature resulted in a drop in Th content in solution (96% at 200°C vs. 2% and 10% at 350°C and 500°C, respectively). A temperature of 350°C was identified as optimal, at values above this threshold, Th is solubilised to a greater extent, possibly due to reagent degradation. Under the conditions identified as optimal (T = 350°C, H_2SO_4 dosage = 225%) for the selective solubilization of REE towards Th, 83% of REE were solubilized with only 2.3% of Th, while 80% of U, 60% of Ra and 57% of Pb were also leached out of the concentrate. Finally, about 97% of the Fe and 100% of the Th solubilised during acid baking/water leaching could be precipitated during a neutralisation step (up to pH = 3.5) with magnesium oxide (MgO). The main findings of this MSc work contribute to a better understanding of the distribution of radionuclides (and associated radioactivity) in REE production and can also serve as a starting point for other, more in-depth studies, focusing on the responsible management of solid and liquid waste produced.

AVANT PROPOS

Dans le cadre de ce projet de maîtrise, l'objectif principal était d'établir la distribution complète des radionucléides associés aux gisements d'ETR présents dans des dépôts de carbonatites dans les procédés de préconcentration (i.e., flottation) et d'extraction (i.e., cuisson à l'acide sulfurique et lixiviation à l'eau des ETR). En plus de ce mémoire, certains résultats ont été valorisés sous la forme d'un poster et d'un article de conférence à savoir :

M. Traoré, L. Coudert, D. Larivière, M. Mobaraki Moghaddam, J.-F. Boulanger (2024). "Fluorite removal and purification of a rare earth concentrate by wet high-intensity magnetic separation." In Metallurgy and Materials Society (Éd.), Proceedings of the 63rd Conference of Metallurgists, COM 2024 (pp. 1425–1433). Springer Nature Switzerland. https://doi.org/10.1007/978-3-031-67398-6_230.

M. Traoré, J.-F. Boulanger, L. Coudert, D. Larivière (2023). "Assessment of rare earth element and radionuclide distribution in flotation." Évaluation de la distribution des terres rares et des radionucléides dans la flottation. Poster présenté à la 62ième conférence des métallurgistes (Conference of Metallurgists, COM 2023) à Toronto, Canada. Prix du meilleur poster – Niveau maîtrise.

Mes travaux dans la réalisation des essais de préconcentration des minéraux d'ETR par flottation en mode continu m'ont aussi amené à participer à la rédaction d'un article présenté dans une conférence nationale.

M. Mobaraki Moghaddam, **M. Traoré**, L. Coudert, T. Grondin, J.-F. Boulanger (2024). "Batch vs. continuous flotation: a comparative efficiency analysis of rare earth minerals and dolomite separation." Symposium Laplante-Laskowsi de la Section Minerals Science and Engineering de Metsoc, tenu dans le cadre de la conférence Canadian Mineral Processors (CMP 2025), 20 janvier 2025, Ottawa, Canada.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE I

REMERCIEMENTS III

RÉSUMÉ V

ABSTRACT VII

AVANT PROPOS IX

TABLE DES MATIÈRES XI

LISTE DES TABLEAUX XV

LISTE DES FIGURES XVII

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XXI

LISTE DES ANNEXES XXIII

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE 3

2.1 Éléments de terres rares et radioactivité 3

2.1.1 Notions de base en radioactivité 7

2.1.2 Radionucléides d'origine naturelle associés aux ETR 12

2.2 Procédés de traitement et d'extraction des ETR et distribution des radionucléides 13

2.2.1 Traitement de minerais d'ETR 15

2.2.2 Extraction des éléments de terres rares 23

2.2.3 Production d'OTR 29

2.2.4 Distribution des RON lors des étapes de traitement et d'extraction 30

2.3 Gestion et entreposage des résidus concentrés en radionucléides 35

CHAPITRE 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES 43

3.1 Origine du matériau mis à l'étude et description du gisement 44

3.2 Concentration des minéraux d'ETR du matériau 46

3.3 Cuisson à l'acide sulfurique et lixiviation à l'eau du concentré 52

3.4 Enlèvement des impuretés par précipitation 55

3.5 Méthodes d'analyse 56

3.5.1 Analyse granulométrique 56

3.5.2 Analyse minéralogique 57

3.5.3 Analyse chimique 57

3.6 Analyse radiologique 62

3.7 Analyse statistique des résultats du plan factoriel de CAS 62

CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS DES PROCÉDÉS DE CONCENTRATION DES MINÉRAUX PORTEURS D'ETR 65

4.1 Caractérisation minéralogique et chimique du matériau de départ 65

4.2 Flottation en continu à l'échelle mini-pilote 67

4.2.1 Performance générale du circuit de flottation 67

4.2.2 Distribution des radionucléides 70

CHAPITRE 5 RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS DES PROCÉDÉS D'EXTRACTION D'ETR 79

5.1 Enrichissement du concentré de flottation 80

5.1.1 Première lixiviation à l'acide chlorhydrique 80

5.1.2 Séparation magnétique 81

5.1.3 Seconde lixiviation HCl 82

5.2 Analyse de l'impact des facteurs sur le rendement de la cuisson acide (CAS) 84

5.3 Neutralisation 98

5.4 Distribution des radionucléides (U, Th, Ra et Pb) 100

CHAPITRE 6 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS 105

RÉFÉRENCES 109

ANNEXES 121

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 Abondance crustale des ETR en comparaison de celle de métaux précieux (tiré de Les éléments chimiques, 2023) 4

Tableau 2-2 Composition de quelques minéraux d'ETR (Jordens et al., 2013; Krishnamurthy & Gupta, 2016) 5

Tableau 2-3 Composition minéralogique de divers gisements et dépôt d'ETR à travers le monde (adapté de Feasby et al., 2016) 7

Tableau 2-4 Principales familles radioactives (Provost et al., 2025) 10

Tableau 2-5 Exemples de matériaux provenant de gisements d'ETR et de leur composition en éléments radioactifs et activité spécifique correspondante (Feasby et al., 2014; Haynes et al., 2017) 13

Tableau 2-6 Propriétés magnétiques des principaux minéraux porteurs d'ETR (Rosenblum & Brownfield, 2016) 19

Tableau 2-7 Densité des minéraux fréquemment associés ou présents dans les gisements d'ETR (García et al., 2020) 22

Tableau 2-8 Exemples de distribution du Th et U dans la cuisson acide 34

Tableau 2-9 Méthodes employés ou prévues dans la gestion des résidus liés au traitement des ETR 38

Tableau 3-1 Composition minéralogique du matériau de départ (Cassof et al., 2024) 45

Tableau 3-2 Spécifications relatives à la teneur en fluor dans les concentrés d'ETR (adaptées de Qi, 2018) 51

Tableau 3-3 Conditions testées lors des essais de cuisson acide selon le plan factoriel à deux niveaux (14 g de solide par essai) 52

Tableau 3-4 Étapes et conditions de la fusion boratée 58

Tableau 4-1 Composition minéralogique du matériau de départ provenant d'une cartographie réalisée au TIMA 66

Tableau 4-2 Composition chimique du matériau de départ 67

Tableau 4-3 Composition minéralogique (% p/p) des produits finaux de la flottation en comparaison avec le matériel de départ 69

Tableau 4-4 Teneurs en U-238 et Th-232 de différents flux du circuit de flottation opéré en mode continu 72

Tableau 5-1 Masse et composition du matériau avant et après la première lixiviation 80

Tableau 5-2 Composition chimique des fractions de la séparation magnétique et récupération au concentré magnétique 82

Tableau 5-3 : Rendements élémentaires des essais du plan factoriel 85

Tableau 5-4 Récapitulatif des modèles mathématiques établissant les relations entre les rendements des éléments ciblés et les paramètres opératoires significatifs 97

Tableau 5-5: Composition chimique du lixiviat avant et après traitement par précipitation 98

LISTE DES FIGURES

Figure 2-1 Mise en évidence des ETR dans le tableau périodique (Traoré, 2025) 3

Figure 2-2 Chaîne de désintégration du Th-232 (Larivière, 2023) 8

Figure 2-3 Désintégration alpha d'un noyau de Th-232 9

Figure 2-4 Chaine de désintégration de l'^{238}U jusqu'au ^{210}Pb (Larivière, 2023) 11

Figure 2-5 Filière de traitement et d'extraction conventionnel des ETR (inspiré de Goode, 2019) 14

Figure 2-6 Schématisation du principe de libération des minéraux porteurs d'ETR de la gangue lors des étapes de comminution 16

Figure 2-7 Schéma explicatif du principe de la flottation 18

Figure 2-8 Diagramme d'écoulement simplifié de Bayan Obo (d'après Goode, 2019; Shuai et al., 2024) 21

Figure 2-9 Schéma typique de la solubilisation des ETR par TC-HCl 24

Figure 2-10 Schéma simplifié du procédé de cuisson acide utilisé pour l'extraction des ETR (tiré de Boulanger, 2021) 26

Figure 2-11 Distribution des RON lors de la solubilisation et de la purification des ETR à partir d'un concentré de monazite par traitement caustique et lixiviation HCl (adapté de Anvia, 2015) 33

Figure 2-12 Résultats préliminaires sur la distribution de RON dans le projet Strange Lake (AECOM Consultants Inc. & Torngat Metals Ltd, 2023) 34

Figure 2-13 Identification des flux pouvant présenter des niveaux de radioactivité plus élevés dans un procédé de production d'ETR 35

Figure 2-14 Plan préliminaire de la mine d'ETR de Strange Lake (AECOM Consultants Inc. & Torngat Metals Ltd, 2023) 37

Figure 2-15 Exemple de déchet cimenté moulé (Li et al., 2021) 39

Figure 2-16 Étapes typiques de la cimentation et de la vitrification des résidus radioactifs 42

Figure 3-1 Procédé de concentration et de transformation des ETR étudié dans le cadre de ce projet de maîtrise 43

Figure 3-2 Localisation du gisement Ashram (image tirée de Commerce Resource Corp., 2024). 44

Figure 3-3 Diagramme d'écoulement de la flottation réalisée en continu © Traoré M., 2023 47

Figure 3-4 Étapes de réalisation de la première étape de lixiviation à l'HCl 49

Figure 3-5 Diagramme d'écoulement de la séparation de la fluorite des minéraux porteurs d'ETR par séparation magnétique 51

Figure 3-6 Étapes de l'essai de cuisson à l'acide et lixiviation à l'eau 53

Figure 3-7 Photographies de l'essai de cuisson à l'acide sulfurique et lixiviation à l'eau..... 54

Figure 3-8 Étapes suivies lors de la réalisation de l'essai de neutralisation..... 56

Figure 3-9 Préparation de perles boratées avec le fluxeur CLAISSE TheOx Advanced..... 58

Figure 3-10 Diagramme simplifié de la digestion des échantillons solides 59

Figure 3-11 Diagramme récapitulatif des essais réalisés ainsi que les différentes analyses 61

Figure 3-12 Interface du logiciel Design-Expert® montrant le diagramme de Pareto 63

Figure 4-1 Teneur et distribution des OTR dans le procédé de flottation des minéraux porteurs d'ETR 68

Figure 4-2 Distribution de l'U-238 et du Th-232 lors de la flottation des minéraux porteurs d'ETR issus d'un gisement de type carbonatite (note : la concentration utilisée pour le Th-232 dans le rejet d'ébauchage est recalculée). 74

Figure 4-3 Variations de l'activité des radionucléides de la série du U-238..... 76

Figure 4-4 Variations de l'activité des radionucléides de la série du Th-232 76

Figure 5-1 Séquence des essais réalisés dans le projet (LHCl : lixiviation à l'HCl, WHIMS : *Wet High Intensity Magnetic Separation* ou séparation magnétique humide à haute intensité) 79

Figure 5-2 Variation de la composition du matériau le long des étapes de traitement et de d'enrichissement du concentré 83

Figure 5-3 Modèles linéaires simples du rendement des ETR en fonction du dosage d'acide sulfurique à 350°C 86

Figure 5-4 Matériau partiellement décomposé obtenu dans l'essai CAS 1 (faible dosage d'acide sulfurique) 87

Figure 5-5 Modèles mathématiques établissant la relation entre le rendement de solubilisation du Th et les facteurs opératoires significatifs 89

Figure 5-6 Températures d'initiation des réactions en jeu lors de la cuisson acide d'un concentré d'ETR et la formation de pyrophosphates 90

Figure 5-7 Modèle mathématique linéaire établissant la relation entre le rendement de solubilisation du Pb et les facteurs opératoires significatifs 92

Figure 5-8 Modèle mathématique établissant la relation entre le rendement de solubilisation du Fe et les facteurs opératoires significatifs 93

Figure 5-9 Modèle mathématique établissant la relation entre le rendement de solubilisation du Mg et les facteurs opératoires significatifs 94

Figure 5-10 Modèle mathématique établissant la relation entre le rendement de solubilisation du Ca et les facteurs opératoires significatifs 95

Figure 5-11 Rendements de précipitation des ETR et RON ainsi que des impuretés de l'essai de neutralisation en présence de MgO à pH 3,5 99

Figure 5-12 Distribution des RON dans les procédés d'extraction et de purification des ETR présent dans un concentré minéral provenant d'un gisement de type carbonatite101

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

CAC	Ciment d'aluminate de calcium
CAS	Cuisson à l'acide sulfurique
ETR	Éléments de terres rares
HIMS	Séparateur magnétique à haute intensité ou *High Intensity Magnetic Separator*
HPGR	*High pressure grinding roll*
IRME	Institut de recherche en mines et en environnement
LIMS	Séparateur magnétique à faible intensité ou *Low Intensity Magnetic Separator*
Ln	Lanthanide
MCS	Minéraux critiques et stratégiques
MDA	Activité minimale détectable
OTR	Oxydes de terres rares
REE	*Rare earth elements*
RON	Radionucléide d'origine naturelle
TC-LHCl	Traitement caustique suivi de la lixiviation en présence de HCl
UQAT	Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue
URSTM	Unité de recherche et de services de technologie minérale

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A Article 1 : Fluorite removal and purification of a rare earth concentrate by wet high-intensity magnetic separation 121

ANNEXE B Données brutes des essais de cuisson à l'acide sulfurique 137

ANNEXE C Résultats bruts de l'analyse statistique par DesignExpert 139

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Les éléments de terres rares (ETR) sont présents dans de nombreuses technologies modernes et sont considérés comme critiques ou stratégiques par de nombreux pays à travers le monde incluant l'Union Européenne, les États-Unis, le Canada et le Québec. En effet, de par leur utilisation dans la fabrication d'aimants (Nd, Pr, Tb, Dy) et de batteries, plusieurs ETR sont indispensables à la fabrication des véhicules électriques, des éoliennes, des lentilles de lunettes, des écrans d'appareils électroniques et de plusieurs appareils utilisés en médecine (Zhou et al., 2017). Malgré leur demande croissante, la production d'ETR est confrontée d'une part à la complexité des procédés liés à leur séparation une fois solubilisés efficacement, et d'autre part, à des défis environnementaux importants liés à la gestion des rejets solides (i.e., stériles, rejets de concentrateur, résidus métallurgiques, boues de traitement) et liquides (i.e., eaux de procédés, drainage minier) générés. En plus des impacts environnementaux communs aux exploitations minières conventionnelles, l'extraction des ETR est associée à la présence d'éléments radioactifs (notamment Th, U, Ra) souvent associés aux minéraux porteurs des éléments d'intérêt. Cet aspect représente un enjeu environnemental et sanitaire crucial lorsqu'il est question d'exploitation des ETR en raison des émissions potentielles de rayonnements α, β ou γ lors de la désintégration de ces radionucléides. Bien que cette problématique ne soit pas récente, il y a peu d'informations disponibles quant à la distribution (répartition) des radionucléides dans les procédés de traitement ainsi que sur leur devenir dans les résidus solides et liquides générés au cours du processus de préconcentration du minerai et d'extraction du concentré. La connaissance du devenir de ces éléments d'intérêt et de la radioactivité associée dans la filière de production des ETR peut aider à trouver des moyens de gérer ces enjeux de manière plus responsable.

Ainsi, dans ce projet de maîtrise, il a été question d'évaluer la distribution de l'uranium (U-238), du thorium (Th-232), du radium (Ra-226) et du plomb (Pb-210) dans les différentes étapes de traitement de minerais et d'extraction des ETR provenant d'un gisement de carbonatite. Ce projet, de recherche, financé par le programme Développement Durable du Secteur Minier (DDSM) du Fonds de Recherche du Québec Nature et Technologie (FRQNT), a été réalisé en collaboration avec le groupe de radioécologie du département de chimie de l'Université Laval où des techniques d'analyse des radionucléides d'origine naturelle (RON) présents dans les différentes matrices solides et liquides produites ont été développées. Ce mémoire documente des essais expérimentaux

de préconcentration des minéraux porteurs d'ETR par flottation à l'échelle de mini-usine en mode continu et de solubilisation des ETR au laboratoire afin de répondre à la question de recherche suivante: quelle proportion des radionucléides (p.ex. U, Th, Rn) se retrouve dans chacun des matériaux générés tout au long de la filière de préconcentration et d'extraction des ETR à partir d'un gisement de type carbonatite ?

Ce mémoire est structuré en cinq chapitres. Après l'introduction (Chapitre 1), le chapitre 2 présente un bref état de l'art des connaissances existantes sur les ETR et leurs gisements, ainsi que sur la radioactivité en général. Il propose aussi une revue des procédés de traitement et d'extraction des ETR et discute de la distribution des RON dans la filière de production des ETR et d'approches pouvant se prêter à la gestion des résidus solides radioactifs issus de l'exploitation des ETR. Le chapitre 3 présente la démarche méthodologique suivie pour atteindre notre objectif principal ainsi que les matériaux et méthodes expérimentales utilisés. Les Chapitres 4 et 5 présentent et discutent les résultats obtenus en termes de récupération des ETR et de distribution des RON et d'autres éléments lors de la préconcentration des minéraux porteurs d'ETR (Chapitre 4) et de l'extraction des ETR par cuisson acide et de la purification de la solution (Chapitre 5). Enfin, le Chapitre 6 vient conclure le mémoire et apporter des recommandations pour la suite des recherches.

CHAPITRE 2 Revue de littérature

2.1 Éléments de terres rares et radioactivité

Les éléments de terres rares (ETR) incluent les éléments du groupe des lanthanides (Ln), l'yttrium et parfois le scandium (selon les auteurs). Ils regroupent donc les éléments de numéro atomique 21 (Sc), 39 (Y) et de 57 à 71 (Ln) comme le montre la Figure 2-1. Les ETR sont divisés en deux groupes selon leur masse atomique : les ETR légers (numéro atomique allant de 57 à 64) et les ETR lourds (numéro atomique allant de 65 à 71). Les ETR sont dotés de propriétés chimiques et physiques particulières, d'où leur utilisation dans plusieurs technologies modernes. Ils sont notamment utilisés dans l'industrie de la verrerie pour le polissage et la préparation de lentilles de lunettes et d'autres verres. Les luminophores rouge-vert-bleu des téléviseurs, des panneaux et des téléphones portables sont à base d'Y, d'Eu et de Tb. Mais l'application la plus recherchée est probablement les aimants au néodyme-fer-bore (NdFeB), qui incluent parfois aussi du Pr, du Tb et du Dy. Ceux-ci entrent dans la fabrication des véhicules électriques, des avions de combat, des éoliennes et de plusieurs appareils utilisés en médecine (Zhou et al., 2017).

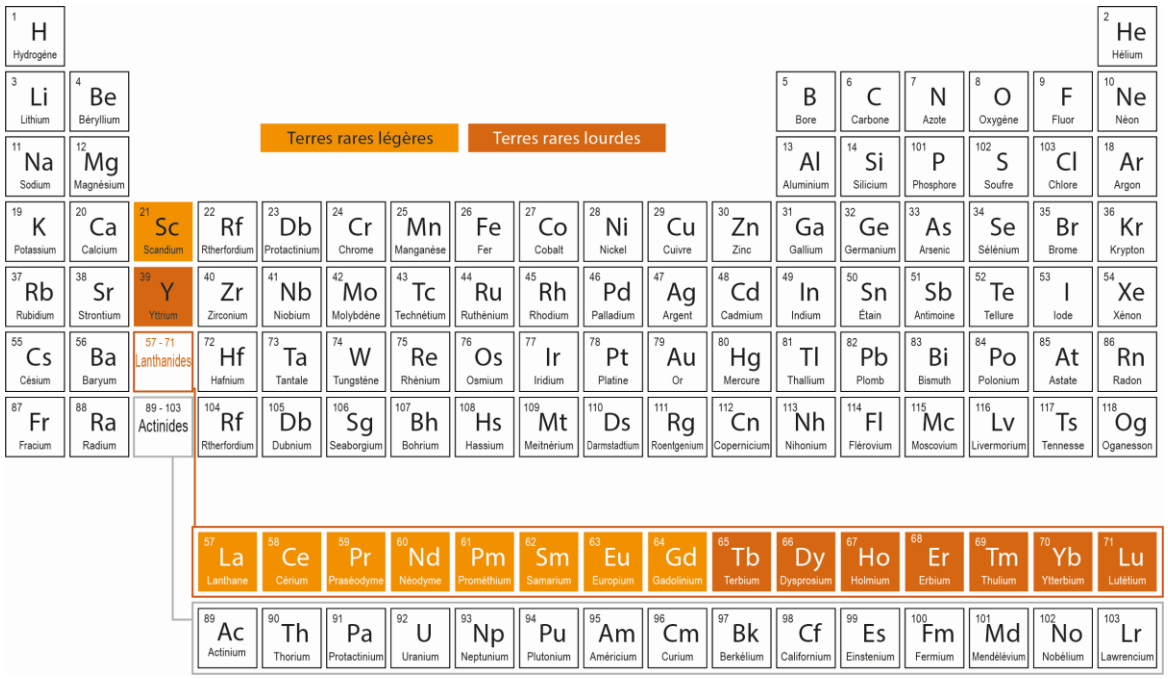

Figure 2-1 Mise en évidence des ETR dans le tableau périodique (Traoré, 2025)

Contrairement à ce que sous-entend leur appellation, les ETR ne sont pas vraiment rares. À l'exception du prométhium (Pm), elles sont toutes plus abondantes en moyenne dans la croûte terrestre que l'or (Au), le platine (Pt) ou même l'argent (Ag), comme le démontrent les teneurs présentées dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1 Abondance crustale des ETR en comparaison de celle de métaux précieux (tiré de Les éléments chimiques, 2023)

	Élément	Symbole	Numéro atomique	Abondance dans la croûte (ppm)
ETR légers	Scandium	Sc	21	22
	Lanthane	La	57	39
	Cérium	Ce	58	67
	Praséodyme	Pr	59	9,2
	Néodyme	Nd	60	42
	Prométhium	Pm	61	≈ 0 (instable)
	Samarium	Sm	62	7,1
	Europium	Eu	63	2,0
	Gadolinium	Gd	64	6,2
ETR lourds	Terbium	Tb	65	1,2
	Dysprosium	Dy	66	5,2
	Holmium	Ho	67	1,3
	Erbium	Er	68	3,5
	Thulium	Tm	69	0,5
	Ytterbium	Yb	70	3,2
	Lutétium	Lu	71	0,8
	Yttrium	Y	39	33
Cuivre		Cu	29	60
Argent		Ag	47	0,08
Platine		Pt	78	0,0037
Or		Au	79	0,004
Plomb		Pb	82	14
Thorium		Th	90	9,6
Uranium		U	92	2,7

Toutefois, les zones minéralisées pour lesquelles les concentrations en ETR sont économiquement exploitables sont rares, notamment en raison des coûts de leur transformation. Dans la plupart des cas, les ETR se retrouvent tous ensemble dans un même minéral. Le prométhium fait toutefois

toujours défaut et n'est souvent pas considéré en raison de son instabilité nucléaire qui mène à sa disparition par désintégration naturelle. En effet, l'isotope le plus abondant du Pm, le Pm-145, a une demi-vie de 18 ans, ce qui explique sa quasi absence dans la croûte terrestre (USGS, 2017). L'yttrium est ajouté à la famille des ETR du fait qu'il a des propriétés physiques et chimiques semblables à ces éléments et qu'il se trouve généralement dans les minerais porteurs d'ETR. Le scandium, qui n'est pas non plus un lanthanide, est parfois compté parmi les ETR, mais n'est généralement que peu voire pas présent dans les minerais porteurs d'ETR considérés comme économiques (USGS, 2017).

À ce jour, plus de 250 minéraux porteurs d'ETR ont été identifiés. Le Tableau 2-2 présente les principaux minéraux porteurs d'ETR. Les minéraux les plus courants à partir desquels les ETR sont produits sont la bastnaésite, la monazite et le xénotime, qui sont parfois retrouvés ensemble (Krishnamurthy & Gupta, 2015). Ces trois minéraux, qui sont présentés plus en détails ci-après, représentaient 95% des ressources d'ETR connues sur la planète en 2005 (Gupta & Krishnamurthy, 2005), bien que les argiles à adsorption ionique constituent également des ressources notables, surtout pour produire des ETR lourds. La loparite, un autre minéral porteur d'ETR, est traitée en Russie à un tonnage qui représentait une faible proportion (≈3,3%) de la production mondiale en ETR en 2020 (Cordier, 2025; Gambogi, 2024).

Tableau 2-2 Composition de quelques minéraux d'ETR (Jordens et al., 2013; Krishnamurthy & Gupta, 2016)

Minéral	**Formule chimique**	**Oxydes de terres rares (OTR; %)**	**UO_2 (%)**	**ThO_2 (%)**
Bastnaésite	$(Ln)CO_3F$	70–74	0,09	0–0,3
Xénotime	YPO_4	52–67	0–5	< 2,5
Monazite	$LnPO_4$	35–71	0–16	0–20
Parisite	$Ca(Ln)_2(CO_3)_3F_2$	59	0–0,3	0-0,5
Britholite (Ce)	$(Ln, Ca)_5(SiO_4,PO_4)_3(OH,F)$	56	-	1,5
Synchysite (Ce)	$Ca(Ln)(CO_3)_3F$	49–52	-	1,6
Allanite	$(Ln, Ca)_2(Al, Fe)_3(SiO_4)_3(OH)$	3–51	-	0–3

La **bastnaésite** est un fluorocarbonate d'ETR de formule chimique générale *Ln*CO_3F (l'acronyme *Ln* est utilisé ici pour représenter l'ensemble des lanthanides ainsi que l'yttrium). Elle contient généralement davantage de Ce et de La que d'autres ETR et constitue la principale source d'ETR légers (Cheng et al., 2023). Ce minéral se trouve généralement dans des gisements d'ETR de type carbonatite comme celui d'Ashram au Québec (Canada), et associé à la fluorite [CaF_2], la dolomite [$Ca,Mg(CO_3)_2$], la baryte [$BaSO_4$] et le quartz [SiO_2]. Le gisement de Mountain Pass en Californie (États-Unis) est un très bon exemple de gisement de bastnaésite enrichie en ETR légers (Cheng et al., 2023).

La **monazite** est un phosphate de formule *Ln*PO_4 contenant approximativement 60% de Ce_2O_3 et 30% de La_2O_3, en termes de proportions des ETR présents (Monazite de Mount Weld) (Krishnamurthy & Gupta, 2016). À la différence de la bastnaésite, la monazite contient généralement plus d'éléments radioactifs, essentiellement le Th, avec des concentrations rapportées de 4 à 12% ThO_2 (Krishnamurthy & Gupta, 2016). Elle est notamment présente dans des sables de plage, principalement en Afrique du Sud, en Australie, au Brésil et en Inde (Krishnamurthy & Gupta, 2016). Il s'agit aussi du principal minéral d'ETR exploité à la mine Mount Weld de Lynas en Australie. En raison de son contenu en radionucléides plus élevé, la production d'ETR à partir de ce minéral est parfois remise en cause, notamment lorsqu'il est le minéral d'ETR principal (Cheng et al., 2023; Da Costa Lauria & Rochedo, 2005).

Le **xénotime** est un phosphate d'ETR comme la monazite, mais qui se différencie par un enrichissement en ETR lourds. Il est essentiellement porteur de l'yttrium et contient généralement moins de 2,5% de ThO_2 (Krishnamurthy & Gupta, 2016). Le xénotime est généralement trouvé en association avec la monazite dans des gisements de type placer, où la monazite est généralement plus abondante (Gupta & Krishnamurthy, 1992).

Plusieurs des gisements contribuant à la production mondiale d'ETR renferment plus d'un minéral porteur d'ETR (voir Tableau 2-3). Le gisement de Bayan Obo en Mongolie-Intérieure (Chine) est le gisement d'ETR en exploitation le plus important au monde et contient un mélange de bastnaésite et de monazite avec un ratio de 7:3 (Sadri et al., 2017). Les minéraux de gangue incluent la dolomite et l'hématite [Fe_2O_3] dans la plupart des cas. Certains minéraux de gangue, comme l'uranothorite [$(Th,U)SiO_4$], peuvent être porteurs de radionucléides comme c'est le cas dans le

gisement de Kvanefjeld, au Groenland (Krebs, 2015). La section suivante aborde des notions de base en radioactivité, afin de dresser la table aux discussions subséquentes sur les enjeux connexes.

Tableau 2-3 Composition minéralogique de divers gisements et dépôt d'ETR à travers le monde (adapté de Feasby et al., 2016)

Type de dépôt	**Exemple de localisation**	**Principaux minéraux**	**Groupe d'ETR dominant (lourds/légers)**	**U (ppm)**	**Th (ppm)**
Carbonatites	USA Chine	Bastnaésite Monazite	Légers	25 30	230 330
Latérite	Australie	Monazite	Légers	30	650
Granites	Mongolie	Pyrochlore Bastnaésite Monazite	Légers	-	-
Pegmatite	Québec, Canada	Gadolinite Kainosite Monazite	Lourds/Légers	100	600
Argiles d'adsorption des ions	Chine Brésil	Ions Ln^{3+} adsorbés sur des argiles	Lourds	- 15	- 100
Placer	Inde	Monazite	Légers	3–20	80–500

2.1.1 Notions de base en radioactivité

La radioactivité est liée au processus naturel au cours duquel un élément radioactif instable se transforme en un autre élément ou vers un autre état plus stable. Cette transformation est appelée « désintégration » et se manifeste notamment par l'émission de particules et/ou d'énergie, désignées comme des radiations (alpha, bêta et gamma) tel que présenté en Figure 2-2 pour le Th-232 (Bérard et al., 2001).

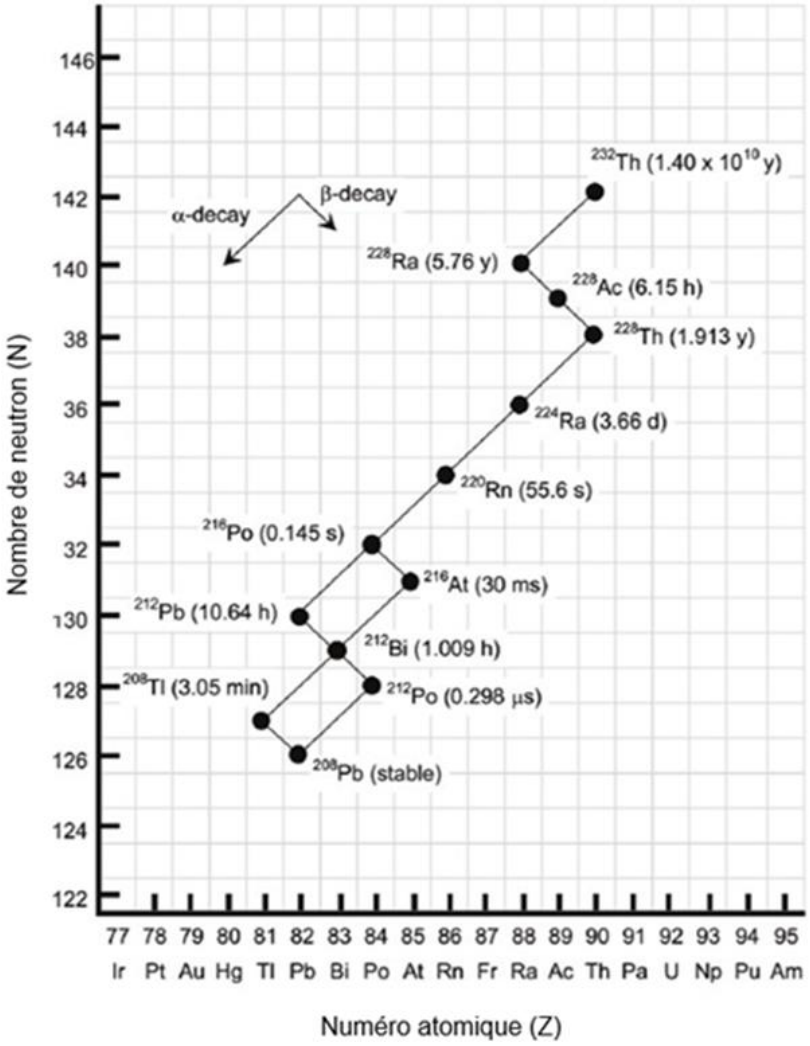

Figure 2-2 Chaîne de désintégration du Th-232 (Larivière, 2023)

La radiation alpha (α) correspond à l'émission d'une particule composée de deux protons et de deux neutrons (noyau d'hélium ^{4}He) (Figure 2-3). C'est une radiation très énergétique, mais de faible portée, qui peut être arrêtée par une simple feuille de papier. La radiation bêta (β) consiste en l'émission d'une particule physiquement identique à un électron. Elle peut toutefois être de charge positive (positron) ou négative (électron). Les rayons bêta renferment moins d'énergie mais sont plus pénétrants que les particules alpha. À la différence des rayonnements alpha et bêta, les rayons gamma (γ) ne sont pas des particules, mais plutôt des photons de rayonnement électromagnétique comme les rayons X. Ils sont les plus pénétrants des trois types de rayonnement (Provost et al., 2025).

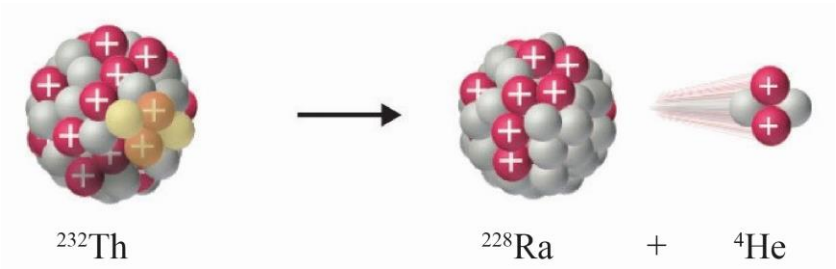

Figure 2-3 Désintégration alpha d'un noyau de Th-232

Lorsque le produit de désintégration d'un élément (élément-fille) est instable, il se désintègre à son tour en un autre élément et ainsi se crée une série de désintégrations appelée « chaîne de désintégration radioactive ». Les éléments faisant partie d'une même chaîne de désintégration forment une « famille » radioactive. Les familles radioactives les plus courantes sont présentées au Tableau 2-4.

Le temps de demi-vie ou période radioactive d'un radionucléide (symbole $t_{1/2}$) est le temps nécessaire pour que la moitié d'un nombre de ses atomes se désintègrent. Son abondance et la radioactivité associée se trouvent ainsi réduites de moitié. Cette période peut aller d'une fraction de seconde pour des isotopes très radioactifs (cas du Po-212 pour lequel $t_{1/2}$ = 0,3 microseconde) à plusieurs milliards d'années (cas du Bi-209 pour lequel $t_{1/2} = 1{,}9\times10^{19}$ années) pour des isotopes très stables. Le temps de demi-vie est relié à un autre paramètre important qui est la constante de désintégration λ à travers l'équation $\boldsymbol{\lambda = \ln(2) / t_{1/2}}$.

Un autre paramètre très important est l'activité (A) qui, pour un radionucléide donné, correspond au nombre de noyaux radioactifs se désintégrant par seconde (vitesse de désintégration). Elle est liée au temps par la constante λ via la formule $\boldsymbol{A = A_0 e^{-\lambda t}}$, où A_0 représente la masse de l'élément radioactif au temps t = 0. Dans le système international, elle est exprimée en Becquerels (Bq), soit en nombre de désintégrations par seconde. Le rapport entre cette activité et la masse de l'élément radioactif est appelé « activité spécifique » et est exprimé en Bq/g. Elle est d'autant plus élevée que le temps de demi-vie du radionucléide est court. L'activité d'un radionucléide ne doit pas être confondue avec celle d'un échantillon de minerai ou d'un sol. Cette dernière découle de la quantité de tous les isotopes radioactifs des divers éléments qu'il renferme. L'activité totale de cet échantillon est obtenue en additionnant l'activité de chacun des éléments radioactifs présents.

Tableau 2-4 Principales familles radioactives (Provost et al., 2025)

Radionucléide	Symbole	Temps de demi-vie	Rayonnement principal
Thorium 232*	^{232}Th	$1{,}4.10^{10}$ ans	α
Radium 228*	^{228}Ra	5,7 ans	β
Actinium 228	^{228}Ac	6,1 heures	β, γ
Thorium 228*	^{228}Th	1,9 an	α, γ
Radium 224	^{224}Ra	3,7 jours	α, γ
Radon 220*	^{220}Rn	55,6 secondes	α
Polonium 216	^{216}Po	0,15 seconde	α
Plomb 212	^{212}Pb	10,6 heures	β, γ
Bismuth 212	^{212}Bi	61 mois	α, β, γ
Polonium 212 (65%)	^{212}Po	3.10^{-7} secondes	α
Thallium 208 (35%)	^{208}Tl	3,1 mois	β, γ
Plomb 208	^{208}Pb	Stable	Aucun
Uranium 238*	^{238}U	$4{,}5.10^{9}$ ans	α
Thorium 234	^{234}Th	24 jours	β, γ
Protactinium 234	^{234m}Pa	1,2 mois	β, γ
Uranium 234	^{234}U	$2{,}5.10^{5}$ ans	α, γ
Thorium 230*	^{230}Th	$7{,}7.10^{4}$ ans	α, γ
Radium 226*	^{226}Ra	$1{,}6.10^{3}$ ans	α, γ
Radon 222*	^{222}Rn	3,83 jours	α
Polonium 218	^{218}Po	3,1 mois	α
Plomb 214	^{214}Pb	27 mois	β, γ
Bismuth 214	^{214}Bi	20 mois	β, γ
Polonium 214	^{214}Po	$1{,}6.10^{4}$ secondes	α, γ
Plomb 210*	^{210}Pb	22,3 ans	β, γ
Bismuth 210	^{210}Bi	5,01 jours	β
Polonium 210*	^{210}Po	138 jours	α
Plomb 206	^{206}Pb	Stable	Aucun

**Radionucléides d'intérêt dans ce projet, élément-parent présenté en gras*

Aussi, la quantité de matière radioactive varie au fil du temps. En effet, alors que certains isotopes-filles apparaissent par désintégration d'un isotope-parent, ils disparaissent en même temps par désintégration, formant un autre isotope-fille. Dans le cas où la demi-vie du parent est beaucoup plus grande que celle de l'isotope fille, à un moment donné, un état de stabilité entre l'apparition et la disparition des espèces-filles dans une chaîne de désintégration est atteint et cet état est appelé « l'équilibre séculaire » ou « équilibre radioactif à long terme ». À cet état, pour une série de désintégration donnée, la quantité de noyaux radioactifs reste constante, car la vitesse à laquelle ils sont produits est égale à leur vitesse de désintégration (Oregon State University, 2025). À titre

d'exemple, dans la série de l'U-238, ce dernier se désintègre en Th-234 qui se désintègre à son tour en Pa-234 et il s'en suit d'autres désintégration jusqu'à la production du Pb-206, un isotope stable (Figure 2-4). Une simple mesure de l'activité d'un seul élément de la chaîne peut alors permettre d'obtenir une estimation de l'activité totale, en supposant que les isotopes demeurent tous présents au sein de l'échantillon et ne sont pas fractionnés, ce qui briserait l'équilibre séculaire. Lorsque la demi-vie du parent est du même ordre de grandeur que celle de l'isotope-fille, la situation est différente et nous parlons alors d'équilibre transitoire.

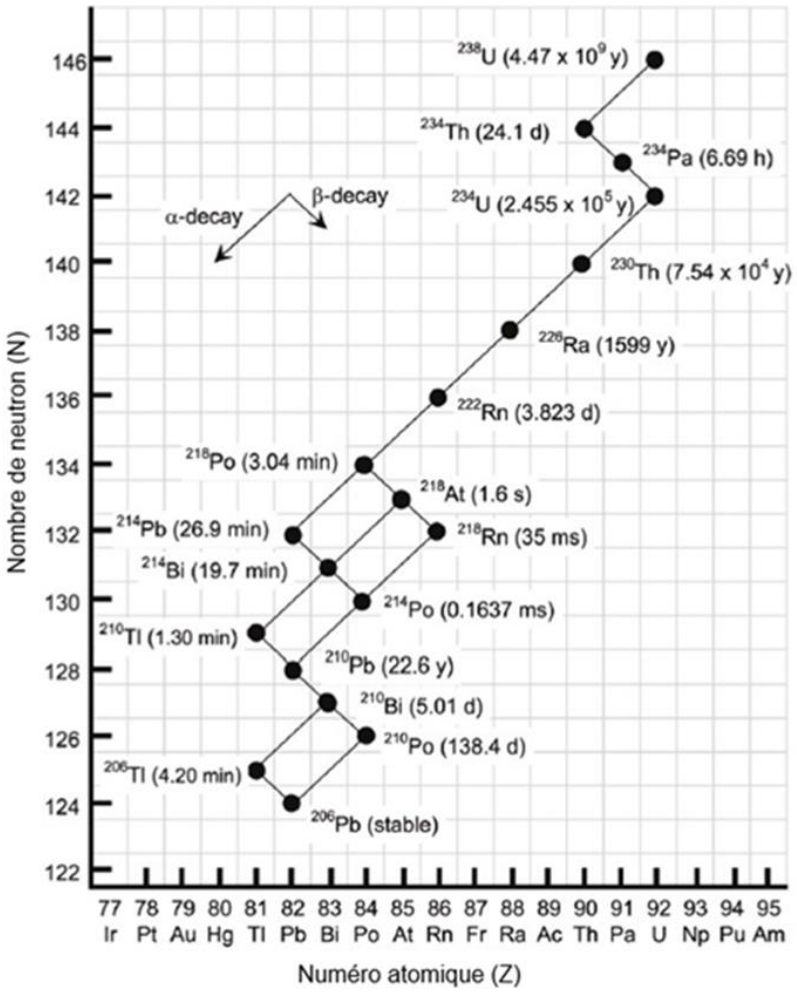

Figure 2-4 Chaine de désintégration de l'^{238}U jusqu'au ^{210}Pb (Larivière, 2023)

2.1.2 Radionucléides d'origine naturelle associés aux ETR

La quasi-totalité des minerais d'ETR présentent des niveaux notables de radioactivité, principalement en raison de la présence du thorium naturel (Th-232 et éléments-filles) et, dans une moindre mesure, de l'uranium naturel (U-235, U-238 et éléments-filles). Les Figures 2-2 et 2-4 présentent les chaînes de désintégration de ces deux RON (Th-232 et U-238). Certains ETR, comme le lanthane et le néodyme ont également des isotopes radioactifs, mais leur contribution à l'activité radioactive est négligeable lorsque comparé à l'U et au Th (Feasby et al., 2013). Malgré de faibles teneurs en U et en Th dans les minerais d'ETR, l'exploitation et la valorisation des ETR sont sujettes à des considérations de radioprotection, en raison des risques liés à la préconcentration de ces éléments dans les étapes de traitement du minerai et d'extraction des éléments ciblés. Ces considérations seraient inspirées de problématiques rencontrées dans le passé en raison d'une part de négligences en termes de surveillance réglementaire et d'autre part à l'inexactitude des mesures de radioactivité ainsi qu'à un manque de connaissances sur la distribution des radionucléides et leur gestion (Feasby et al., 2013). Tel que mentionné précédemment, les RON associés aux ETR (Tableau 2-4) peuvent se désintégrer en d'autres éléments plus stables avec l'émission de rayonnements radioactifs (alpha, bêta, gamma ou une combinaison de ces trois).

Le Tableau 2-5 présente des exemples de matériaux provenant de gisement d'ETR avec les teneurs en U et en Th associées ainsi que l'activité radioactive spécifique correspondante (Feasby et al., 2018). Il apparaît que les différents gisements d'ETR répertoriés contiennent des quantités non négligeables de Th (> 200 mg/kg) et d'U (> 20 mg/kg) et présentement des activités radioactives (0,012–1,5 Bq/kg) supérieures à celle retrouvée dans les sols typiques (≤0,002 Bq/kg), ce qui explique pourquoi la gestion de la radioactivité est un enjeu lié à l'exploitation des ETR.

Tableau 2-5 Exemples de matériaux provenant de gisements d'ETR et de leur composition en éléments radioactifs et activité spécifique correspondante (Feasby et al., 2014; Haynes et al., 2017)

Matériau	**Uranium (ppm)**	**Thorium (ppm)**	**Activité totale (Bq/g)**
Eau douce	0,001 – 0,100	0,00003 – 0,0005	-
Sols	0,5 – 10	10 – 20	Jusqu'à 2,5
Croûte terrestre	2,7	9,6	-
Minerais d'U historiques de l'Ontario	800 – 1 200	250 – 1 800	150 – 220
Matériaux porteurs d'ÉTR			
Bastnaésite (É.-U.)	20	200	12
Xénotime (Malaisie)	6 800	7 000	1 500
Monazite (Afrique du Sud)	150	3 500	170
Sables de zircon (Australie)	100	450	35
Veine de monazite (Afrique)	200	25 000	110

Il est de ce fait important de mieux comprendre la distribution de ces éléments radioactifs tout au long des procédés de préconcentration (i.e., traitement du minerai) et d'extraction des ETR afin d'identifier les flux qui seront les plus problématiques en termes d'activité radioactive et de mettre en évidence les méthodes de gestion responsable les plus adaptées en fonction de la stabilité géochimique des phases porteuses de ces éléments. La Section 2.2 présente les procédés conventionnels de traitement des minerais d'ETR et d'extraction des éléments ciblés utilisés à travers le monde ainsi que les principales études portant sur la distribution des radionucléides dans ces procédés. Enfin, les méthodes utilisées pour gérer cette radioactivité et les défis associés seront brièvement discutés en Section 2.3.

2.2 Procédés de traitement et d'extraction des ETR et distribution des radionucléides

Après leur excavation du sous-sol, les minerais porteurs d'ETR, comme la plupart des minerais, sont soumis à des étapes de traitement métallurgique (Figure 2-5). Ces étapes sont cruciales pour transformer les minerais en produits d'ETR finis commercialisables (i.e., oxydes, métaux, alliages) en vue de leurs utilisations dans diverses industries (Lucas et al., 2015; Qi, 2018).

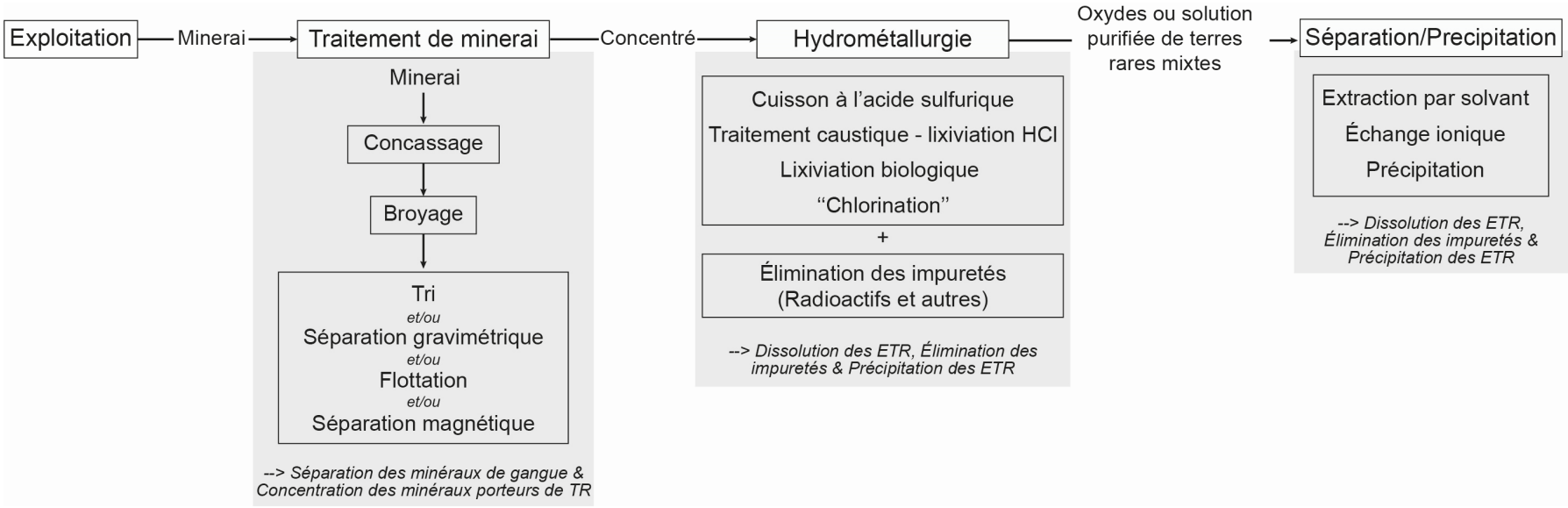

Figure 2-5 Filière de traitement et d'extraction conventionnel des ETR (inspiré de Goode, 2019)

Les procédés de traitement et d'extraction sont sélectionnés en fonction : i) de la nature des minéraux porteurs d'ETR et de leurs propriétés physico-chimiques (e.g., distribution granulométrique, densité, susceptibilité magnétique, propriétés de surface, degré de libération), ii) de la nature des minéraux non utiles associés (i.e., gangue), iii) du contexte environnemental et géographique du site minier (e.g., disponibilité et coût de l'énergie et d'autres intrants) et iv) des cibles économiques en termes de récupération et de qualité/teneur des produits finis.

Il est à noter que les gisements de type « argile ionique », où les ETR se retrouvent généralement adsorbés sur des argiles, ne seront pas abordés ici, notamment parce que ces gisements sont rares (principalement localisés en Chine et Brésil) et marginaux dans la production d'ETR à l'échelle mondiale (Goode, 2019).

2.2.1 Traitement de minerais d'ETR

Le traitement de minerais consiste en une séparation physique ou physico-chimique des minéraux ayant pour but de passer d'un minerai à teneur relativement faible en minéraux porteurs d'ETR à un matériau enrichi appelé « concentré » avec la production d'un rejet principalement composé de minéraux sans valeur (i.e., gangue) et contenant le moins de minéraux de valeur possible. Les procédés utilisés pour cette concentration des minéraux porteurs d'ETR ne modifient généralement pas ou peu la chimie des minéraux. Ainsi, alors qu'il est possible de séparer les radionucléides contenus dans des minéraux distincts à cette étape (i.e., thorite $(Th,U)SiO_4$), le Th et l'U présents dans les minéraux porteurs d'ETR se retrouveront, pour leur part, majoritairement dans le concentré généré.

Après l'étape de comminution visant la libération ou le détachement des minéraux d'intérêt, les minéraux porteurs d'ETR sont principalement séparés des minéraux de gangue par flottation et/ou par séparation magnétique et dans une moindre mesure, par séparation gravimétrique. Ces étapes de traitement de minerais, visent à obtenir un concentré renfermant généralement 40–60% d'oxydes de terres rares (OTR), ce qui équivaut à approximativement 34–51% ETR (Goode, 2019). Elles seront discutées brièvement ici avec quelques informations supplémentaires quant au comportement des radionucléides.

- Comminution

Au tout début du traitement, le minerai passe par quelques étapes de préparation physique appelées « comminution ». Ces étapes consistent à concasser et à broyer les blocs de minéraux mixtes pour libérer (détacher) les grains de minéraux porteurs d'ETR de ceux de la gangue sans valeur (Figure 2-6), un prérequis pour leur séparation subséquente. Une étude réalisée sur le matériau du gisement Ashram au Canada a mis en évidence que la libération des minéraux porteurs d'ETR présents n'est pas suffisante à une granulométrie de 850–250 µm (Sauber et al., 2023). En raison de la finesse des minéraux porteurs d'ETR, certains minerais sont broyés jusqu'à une taille inférieure à 30 µm (Boulanger, 2017). Toutefois, il existe des dépôts (minerai du projet Wicheeda par exemple) qui ne nécessitent pas une comminution aussi fine en raison d'une taille plus grossière des grains minéralisés porteurs d'ETR (Verbaan et al., 2020).

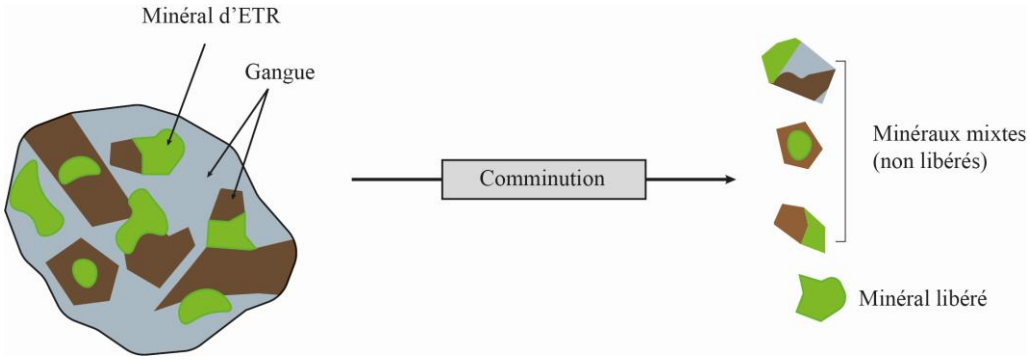

Figure 2-6 Schématisation du principe de libération des minéraux porteurs d'ETR de la gangue lors des étapes de comminution

Comme pour la plupart des minerais, le broyage des minerais d'ETR est généralement réalisé par voie humide dans des broyeurs conventionnels (à barres ou à boulets), ce qui permet d'éviter la production de poussières à l'intérieur du broyeur. Bien que ce mode de broyage présente un potentiel de solubilisation, notamment de certains éléments radioactifs plus solubles comme le radium, aucune information n'a été recensée quant à l'impact des étapes de broyage sur la gestion des radionucléides. Par ailleurs, un broyage par voie sèche comme avec le rouleau de broyage à haute pression (*high pressure grinding roll* ou HPGR) présente un risque de génération de

poussières et requiert ainsi un système de collecte et de contrôle adéquat des poussières (Dreisinger et al., 2016).

- Flottation

La flottation est le procédé de séparation le plus utilisé pour la séparation des minéraux porteurs d'ETR. Elle est employée dans la presque totalité des usines de traitement d'ETR dans le monde. À titre d'exemple, les minerais de Mount Weld (Australie), Bayan Obo (Chine) et de Mountain Pass (USA) sont traités par flottation pour préconcentrer les minéraux porteurs d'ETR avant les étapes d'extraction. Ces minerais sont tous similaires du point de vue du type de dépôt (carbonatites) et renferment aussi plusieurs des mêmes minéraux de gangue, dont des carbonates (Goode, 2019).

La flottation consiste à séparer des minéraux hydrophobes de minéraux hydrophiles (ayant une affinité pour l'eau) par l'injection de bulles d'air dans une pulpe. Les minéraux hydrophobes adhèrent aux bulles d'air injectées et sont récupérés à la surface dans une mousse alors que les particules hydrophiles, généralement la gangue, demeurent dans la pulpe au fond de l'appareil. Le fonctionnement général d'un appareil de flottation continue est présenté à la Figure 2-7. Bien que certains minéraux présentent une hydrophobicité naturelle, les particules d'intérêt sont généralement rendues davantages hydrophobes par l'ajout d'un réactif chimique appelé collecteur. Ce procédé est réalisé dans des réacteurs agités appelés des cellules de flottation, alimentées par le minerai sous forme de pulpe. Les facteurs cruciaux affectant l'efficacité de ce procédé incluent : i) le degré de libération des particules, ii) le type et le dosage des réactifs (i.e., collecteur, déprimant, moussant, activant), iii) le temps de conditionnement, iv) la fraction de solides dans la pulpe ainsi que v) la température (Wang et al., 2012). Les réactifs communément rapportés pour la flottation des minéraux d'ETR incluent les acides hydroxamiques et les acides gras comme collecteurs et le silicate de sodium (Na_2SiO_3) comme déprimant et dispersant (Marion et al., 2020).

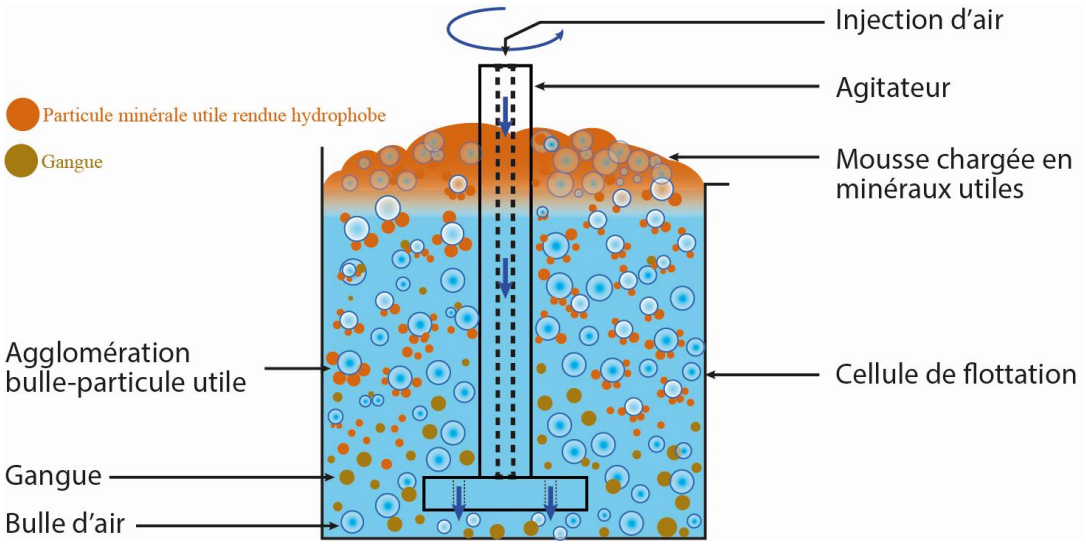

Figure 2-7 Schéma explicatif du principe de la flottation

La flottation des minéraux d'ETR est couramment réalisée à température élevée (70–95°C) (Goode, 2016), ce qui la distingue de la flottation d'autres minéraux. Cette température élevée permet d'améliorer le rendement de préconcentration des minéraux porteurs d'ETR en favorisant l'adsorption d'une plus grande quantité de collecteur sur ceux-ci (Pradip & Fuerstenau, 1991). Une recherche dans la littérature suggère que la solubilité du carbonate de radium tend à diminuer au fur et à mesure que la température augmente, alors que pour le sulfate de radium, sa solubilité augmenterait avec la température jusqu'à atteindre un maximum à environ 400°C (Brown et al., 2019). Bien que les faibles constantes de solubilité (~10^{-10}) pour ces deux formes de Ra-226 suggèrent une faible solubilisation, même à des températures élevées, il demeure qu'aucune étude n'a documenté sa présence dans les effluents issus de la flottation, tout comme pour l'uranium.

- Séparation magnétique

Les principaux minéraux d'ETR mentionnés plus haut sont paramagnétiques, comme présenté au Tableau 2-6. Cette propriété permet de les séparer des minéraux diamagnétiques (i.e., calcite, silicates, fluorite) par l'application d'un champ magnétique. Il faut toutefois noter que la fluorite

peut incorporer des ETR dans sa structure, en substitution avec le Ca, ce qui peut augmenter la susceptibilité magnétique de ce minéral et de nuire à sa séparation (Payne et al., 2023).

Tableau 2-6 Propriétés magnétiques des principaux minéraux porteurs d'ETR (Rosenblum & Brownfield, 2016)

Minéraux	**Formule**	**OTR (%)**	**Magnétisme**	**Intensité idéale* (A)**
Allanite	$(Ln, Ca)_2(Al, Fe)_3(SiO_4)_3(OH)$	30	Paramagnétique	0,4–0,5
Bastnaésite	$(Ce, La)CO_3F$	70–74	Paramagnétique	0,7–0,9
Britholite	$(Ln, Ca)_5(SiO_4, PO_4)_3(F, OH)$	56	Paramagnétique	0,4
Fluorite	$(Ca, Ln)F_2$	-	Paramagnétique	> 1,7
Monazite	$(Ln, Th)PO_4$	35–71	Paramagnétique	0,5–0,8
Parisite (Ce)	$Ca(Ce, La)_2(CO_3)_3F_2$	59	Paramagnétique	0,7
Pérovskite	$(Ca, Ln)TiO_3$	< 37	Paramagnétique	> 1,7
Thorite	$(Th, U)SiO_4$	< 3	Paramagnétique	0,7–1,0
Xénotime	YPO_4	61	Paramagnétique	0,4–0,5

*Intensité ou plage d'intensité permettant d'obtenir la plus grande quantité du concentré minéral désiré

Les facteurs contrôlant la récupération des minéraux magnétiques par séparation magnétique incluent : i) l'intensité du champ magnétique appliqué, ii) le gradient de ce champ et iii) la susceptibilité magnétique des particules et du fluide accompagnateur (Oberteuffer, 1974). À ceux-ci s'ajoutent le volume des particules à récupérer et le degré de libération (Bouchard, 2001). L'Équation 2-1 présente la relation entre ces différents facteurs, pour le cas d'une libération parfaite. Comme la force est proportionnelle au volume de la particule, les particules plus fines se trouvent à être plus difficiles à attirer pour un champ magnétique donné.

$$F_x = \mathrm{V}\left(X_\mathrm{p} - X_\mathrm{m}\right) * \mathrm{H} * \frac{dB}{dX} \qquad \text{Éq. 2-1}$$

où

F_x : Force magnétique exercée sur la particule x (N)

V : Volume de la particule (m^3)

X_p : Susceptibilité magnétique volumique de x

X_m : Susceptibilité magnétique volumique du fluide

H : Intensité du champ magnétique appliqué (A/m)

$\frac{dB}{dX}$: Gradient du champ magnétique (T/m)

Les appareils utilisés en séparation magnétique incluent des séparateurs de faible intensité ou LIMS (pour *Low Intensity Magnetic Separator)* et de haute intensité ou HIMS pour (*High Intensity Magnetic Separator)*. Ces deux types de séparation peuvent être réalisés par voie humide et sèche, bien que la voie humide (ce qui donne l'acronyme *WHIMS* pour *Wet High Intensity Magnetic Separation*) soit plus courante.

À Bayan Obo en Chine par exemple, la magnétite, principal minéral de valeur présent dans le minerai, est isolée par séparation magnétique à basse intensité (*LIMS*). Ensuite, l'hématite et les minéraux porteurs d'ETR, essentiellement la bastnaésite et la monazite, sont extraits par une première étape de *WHIMS*. Enfin, une seconde étape de *WHIMS* à une intensité moindre sépare l'hématite et les minéraux porteurs d'ETR. Contrairement à la plupart des autres cas, ces étapes de séparation magnétique sont réalisées avant la flottation à Bayan Obo (Goode, 2019; Shuai et al., 2024) comme montré sur le diagramme d'écoulement présenté en Figure 2-8.

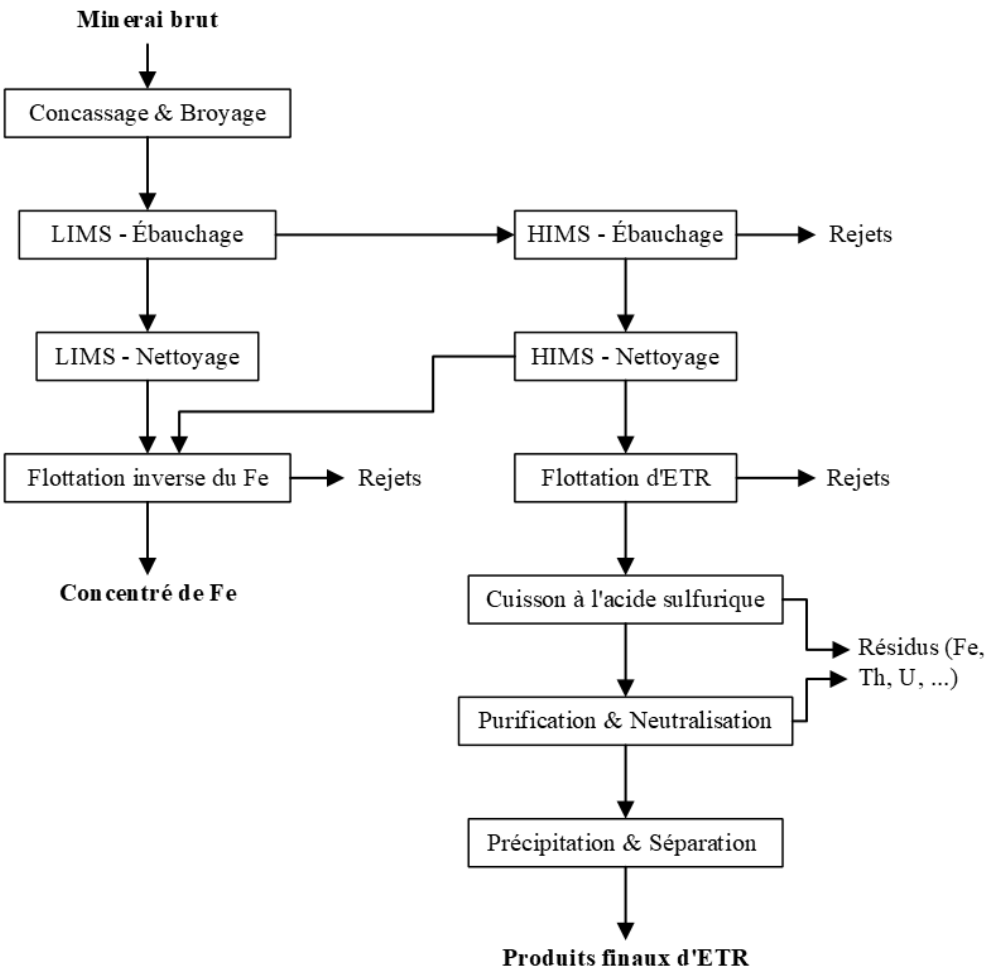

Figure 2-8 Diagramme d'écoulement simplifié de Bayan Obo (d'après Goode, 2019; Shuai et al., 2024)

Dans le cas du projet Ashram au Québec (Canada), une séparation magnétique est envisagée après une pré-lixiviation à l'acide chlorhydrique de la gangue d'un concentré de flottation. Les minéraux d'ETR se retrouvent dans le produit magnétique alors que la fluorite (valorisable) est récupérée dans la fraction non magnétique (Nguyen et al., 2021). Toutefois, des rendements de récupération d'ETR faibles sont rapportés par ces mêmes auteurs, ce qui s'expliquerait en partie par la présence de particules fines. Au niveau des radionucléides, la séparation magnétique pourrait même jouer un rôle intéressant pour l'enlèvement d'une partie des éléments radioactifs, puisque la thorite, un des rares minéraux porteurs de Th, est diamagnétique et pourrait potentiellement être isolée des minéraux porteurs d'ETR paramagnétiques. Cette méthode ne serait toutefois applicable qu'aux

cas où des radionucléides se retrouvent dans des minéraux diamagnétiques distincts des minéraux d'ETR qui sont généralement paramagnétiques.

- Séparation gravimétrique

Comme le montre le Tableau 2-7, les minéraux porteurs d'ETR diffèrent aussi de la plupart des minéraux de gangue par leur masse volumique élevée, généralement de l'ordre de 3,5 à 5,8 g/cm^3 comparativement à 2,7 à 3,0 g/cm^3 pour la majorité des minéraux de gangue (i.e., silicates, carbonates).

Tableau 2-7 Densité des minéraux fréquemment associés ou présents dans les gisements d'ETR (García et al., 2020)

Minéraux	**Formule chimique**	**Densité (g/cm^3)**
Allanite	$(Ln, Ca)_2(Al, Fe)_3(SiO_4)_3(OH)$	3,5–4,2
Bastnaésite	$(Ln)CO_3F$	3,9–5,2
Britholite	$(Ce, Ca)_5(SiO_4,PO_4)_3(OH,F)$	4,4–5,1
Fluorite	CaF_2	3,0–3,2
Monazite	$LnPO_4$	4,20–4,69
Parisite (Ce)	$Ca(Ln)_2(CO_3)_3F_2$	3,5–4,2
Pérovskite	$CaTiO_3$	6,63–7,20
Thorite	$ThSiO_4$	5,00 –5,69
Xénotime	YPO_4	3,18–3,56
Calcite	$CaCO_3$	2,71
Dolomite	$(Mg, Ca)CO_3$	2,8–2,9
Quartz	SiO_2	2,65–2,75

La gravimétrie n'est toutefois pas couramment utilisée pour concentrer les minéraux porteurs d'ETR, ce qui tient probablement au fait que la différence de masse volumique entre ces minéraux d'ETR et les minéraux de gangue n'est pas très grande, ainsi qu'à la faible maille de libération, qui exige un broyage fin et limite le potentiel d'application de la séparation gravimétrique (Bouchard, 2001). Des travaux récents réalisés à l'aide d'un séparateur Falcon utilisant un nouveau modèle de bol permettant de générer de plus grandes forces gravimétriques présentent un potentiel intéressant,

bien que les récupérations des minéraux porteurs d'ETR rapportées (39,5–45,5%) demeurent assez faibles (Norgren & Anderson, 2021).

En résumé, plusieurs procédés permettent de concentrer les minéraux porteurs d'ETR présents dans des gisements de type carbonatites. Ce faisant, les radionucléides (i.e., U, Th) présents, et souvent associés aux minéraux porteurs d'ETR, se retrouvent généralement concentrés. Il existe toutefois quelques minéraux porteurs de radionucléides, bien qu'il soit assez rare que leur abondance soit suffisante pour envisager une séparation.

2.2.2 Extraction des éléments de terres rares

L'étape qui suit l'enrichissement du minerai est l'extraction des ETR à partir du concentré minéral (i.e., monazite, bastnaésite) vers une solution aqueuse contenant principalement des ETR et qui permettra la séparation et la production d'ETR séparés par précipitation (Goode, 2019). Le choix du procédé métallurgique dépend largement de la minéralogie des ETR, mais aussi de considérations économiques et logistiques (coût et accès aux réactifs, notamment bases et acides, utilisés) (Goode, 2019). Comme les minéraux d'ETR contiennent des cations autres que les ETR et que les procédés de mise en solution affectent souvent les minéraux de gangue, des étapes de purification sont requises afin d'atteindre les exigences de pureté des produits. La présence de Th et d'U dans les minéraux d'ETR prend ici une importance autre, puisqu'il est généralement attendu que ces éléments, de même que plusieurs de leurs produits de filiation, se retrouvent également solubilisés. Leur séparation et leur gestion deviennent alors indispensables afin de produire des produits d'ETR exempts de radioactivité, mais aussi dans l'objectif ultime de gérer les éléments radioactifs dans le respect de l'environnement et des normes de santé-sécurité (Feasby et al., 2018).

Bien que les chlorures, les sulfates et les nitrates d'ETR présentent des solubilités élevées de l'ordre de 100 g/L (Prutton & Maron, 1994), les minéraux porteurs d'ETR sont pour la plupart réfractaires à la lixiviation en milieu acide. La mise en solution des éléments d'intérêt nécessite donc des méthodes qui vont au-delà d'une « simple » lixiviation en milieu acide (Goode, 2019). Dans la littérature, il existe plusieurs procédés pour extraire les ETR présents dans les minéraux réfractaires, mais les plus fréquents sont : i) le traitement caustique suivi d'une lixiviation à l'acide chlorhydrique et ii) la cuisson à l'acide sulfurique (Goode, 2019). Ces deux approches sont décrites sommairement ici, avec un accent sur la gestion des radionucléides qu'ils impliquent.

- Traitement caustique et lixiviation acide (TC et LHCl)

Le traitement caustique suivi de la lixiviation en présence de HCl (TC-LHCl) est réalisé en deux étapes, présentés à la Figure 2-9. La première étape consiste à traiter le concentré minéral avec une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, aussi appelé soude caustique (NaOH), pour dissoudre les minéraux porteurs d'ETR et former des hydroxydes de terres rares ($Ln(OH)_3$). Des concentrations de l'ordre de 50% NaOH en poids sont rapportées (Vijayalakshmi et al., 2001).

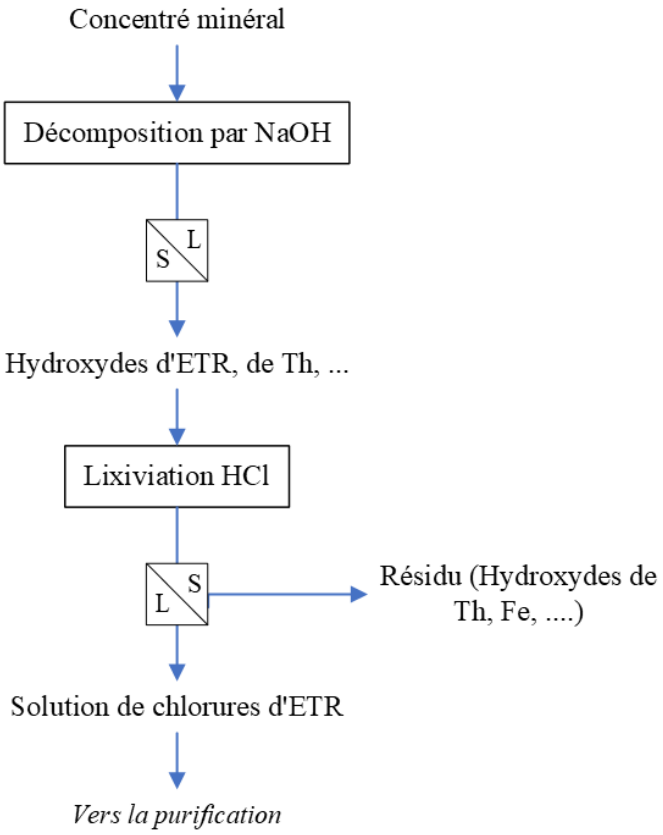

Figure 2-9 Schéma typique de la solubilisation des ETR par TC-HCl

Dans le cas de la monazite et de la bastnaésite, les réactions typiques sont présentées aux Équations 2.2 et 2.3. Bien qu'il ne soit pas explicité aux équations ci-dessous, le traitement caustique de ces minéraux amène aussi la formation d'hydroxyde de thorium ($Th(OH)_4$) (Abdel-Rehim, 2002).

$$Bastnaésite : LnFCO_{3\,(s)} + 3NaOH_{(l)} \rightarrow Ln(OH)_{3\,(s)} + NaF_{(s)} + Na_2CO_{3\,(l)} \qquad \text{Éq. 2-2}$$

$$Monazite : LnPO_{4\,(s)} + 3NaOH_{(l)} \rightarrow Ln(OH)_{3\,(s)} + Na_3PO_{4\,(l)} \qquad \text{Éq. 2-3}$$

Après le traitement caustique, les précipités d'hydroxydes sont séparés de la solution de soude résiduelle par filtration. Ensuite, la seconde étape consiste à lixivier ces précipités avec de l'acide chlorhydrique (HCl) à des pH ≤ 3, afin de solubiliser les ETR. Les hydroxydes de fer et de thorium ($Fe(OH)_3$ et $Th(OH)_4$), qui présentent des solubilités plus faibles, demeurent principalement sous forme solide. Ceux-ci sont séparés de la solution finale de chlorure d'ETR par filtration. Les impuretés restantes (i.e., Al, Si, Mg), qui peuvent aussi inclure une partie du Th solubilisé, sont enlevées durant des étapes de purification subséquentes.

Le résidu solide généré par ce procédé renferme une proportion importante du Th et de l'U, si présent initialement dans le concentré entrant (Anvia & Brown, 2017). Toutefois, la gestion du Th sous cette forme est rarement abordée de façon explicite. Ce point et la distribution des radionucléides dans ces procédés seront discutés plus en détails à la Section 2.3.

- Cuisson à l'acide sulfurique

Initialement mise au point au début du XXe siècle pour récupérer les ETR et le Th à partir de monazite de sable de plage de haute qualité (Demol et al., 2018), la cuisson acide est l'approche de solubilisation la plus utilisée dans la production des ETR (Goode, 2019). Ce procédé est utilisé dans le traitement des concentrés de Bayan Obo en Chine et de Mount Weld en Australie, ce dernier étant traité à l'usine de Kuantan en Malaisie. Ce sont là deux des plus importants gisements dans le monde, représentant plus de 50% de la production mondiale d'ETR (Goode, 2019; C. K. Gupta & Krishnamurthy, 1992). Comme illustré sur le diagramme d'écoulement présenté à la Figure 2-10, la cuisson acide consiste d'abord à faire réagir le concentré minéral dans des réacteurs en utilisant un rapport massique acide sulfurique/concentré variant de 1,5/1 à 3/1 (Demol et al., 2018). Le mélange est ensuite chauffé à une température de 200 °C à 600 °C dans un four rotatif suffisamment long pour assurer un temps de résidence de 2 à 4 heures (Goode, 2019).

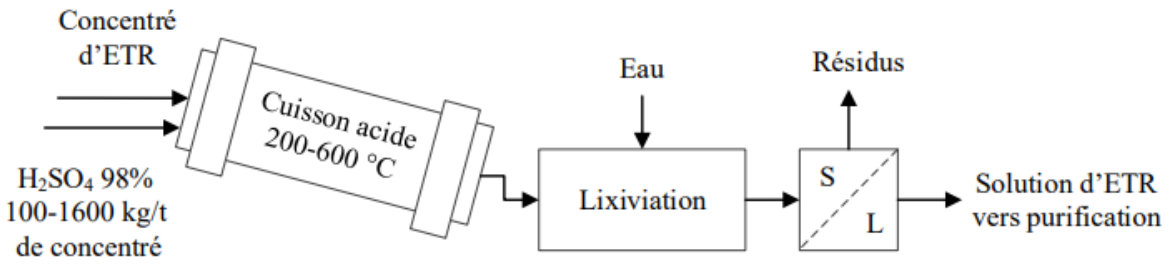

Figure 2-10 Schéma simplifié du procédé de cuisson acide utilisé pour l'extraction des ETR (tiré de Boulanger, 2021)

Une cuisson à l'acide sulfurique concentré (98% H_2SO_4) à une température de 200–350°C conduit à la formation d'un sulfate de terres rares ($Ln(SO_4)_3$) soluble dans l'eau. Comme la bastnaésite est un fluorocarbonate (minéral de type carbonate de formule générale $LnFCO_3$), sa réaction avec l'acide sulfurique produit un dégagement de gaz carbonique (CO_2) et d'acide fluorhydrique (HF), tous deux gazeux, tel que décrit à l'Équation 2.4. L'acide fluorhydrique est un gaz corrosif et toxique même à faible concentration. Le gaz carbonique, quant à lui, peut causer l'asphyxie lorsqu'il est concentré dans un endroit (CNESST, 2025).

$$2LnFCO_{3\,(s)} + 3H_2SO_{4\,(l)} \rightarrow Ln_2(SO_4)_{3\,(s)} + 2HF_{(g)} + 2CO_{2\,(g)} + 2H_2O_{(g)} \qquad \text{Éq. 2-4}$$

À des températures modérées (200°C), l'acide sulfurique réagit aussi avec le thorium présent dans les minéraux pour former un précipité de sulfate de thorium ($Th(SO_4)_2$) soluble (Équation 2.5) (Goode, 2019). Comme les sulfates d'ETR, ceux de Th sont facilement mis en solution par une simple lixiviation à l'eau. De ce fait, lors de la lixiviation à l'eau, un lixiviat riche en ETR et contenant des teneurs non négligeables en Th et autres impuretés comme le Fe est généré (Goode, 2019).

$$Th_3(PO_4)_3 + 6H_2SO_{4\,(l)} \rightarrow 3Th(SO_4)_{2\,(s)} + 3H_3PO_{4\,(s)} \qquad \text{Éq. 2-5}$$

À des températures de cuisson acide plus élevées (300–800°C), l'acide phosphorique se convertit en acide pyrophosphorique ($H_3P_2O_7$) (Équation 2.6) et peut réagir avec le thorium pour former du pyrophosphate de thorium (ThP_2O_7), un précipité très peu soluble (Équation 2.7) (Demol et al., 2019). Une lixiviation à l'eau suivie d'une filtration permet alors de séparer une proportion importante de Th de la solution d'ETR.

$$2H_3PO_{4\,(s)} \rightarrow H_2P_2O_{7\,(s)} + H_2O_{\,(g)} \qquad \text{Éq. 2-6}$$

$$Th(SO_4)_{2\,(s)} + H_4P_2O_{7\,(s)} \rightarrow ThP_2O_{7\,(s)} + 2H_2SO_{4\,(l)} \qquad \text{Éq. 2-7}$$

Une telle cuisson acide à haute température permet la séparation de la majorité (> 90%) du Th présent dans un concentré de minéraux d'ETR (Demol et al., 2018). La distribution d'autres radionucléides sera abordée plus en détails à la Section 2.2.4. Il est à noter que certains minéraux porteurs d'ETR comme la bastnaésite et la synchysite peuvent être dissous, au moins partiellement, dans des solutions aqueuses à de plus basses températures (<100°C). Cette lixiviation acide, notamment proposée dans le projet Norra Kärr (Suède) et celui de Kipawa (Canada), ne doit pas être confondue avec la cuisson acide, qui se fait à des températures plus élevées (Goode, 2019).

- Purification et neutralisation

La solubilisation des ETR par la cuisson acide ou le traitement caustique suivi de la lixiviation HCl produisent une solution ou une liqueur riche en ETR mais contenant également plusieurs autres éléments ou impuretés (i.e., U, Th, Ra, Pb, Ca, Mg, Fe, Cl). Leur présence, en plus de pouvoir contaminer le produit final, rend les opérations de séparation individuelle des ETR plus complexes et coûteuses (Goode, 2019). De ce fait, la solution riche en ETR doit généralement respecter certaines exigences en termes de concentration en Th, en U et en produits de filiation comme le Ra et le Pb avant de passer aux étapes de séparation des ETR. Les liqueurs de chlorures ou de sulfates de TR obtenues sont souvent d'abord traitées par neutralisation, ce qui permet de précipiter le Th, de même que le Fe. Dans certains cas, l'extraction par solvant est une méthode proposée pour séparer le Th et l'U des ETR, notamment via l'utilisation de solvants organophosphorés (i.e., D2EHPA, EHEHPA, Cyanex 272, Cyanex 923, TBP) ou des amines (i.e., Alamine 336, Primene

JMT) (Goode, 2019). L'échange ionique est également utilisé pour séparer ces radionucléides, en utilisant la différence d'affinité des ions Th et U pour certaines résines échangeuses d'ions (i.e., TRU Spec, Purolite A850, Lewatit VPOC 026, Lewatit TP272) (García et al., 2020; Talan & Huang, 2022). La sorption sur des matériaux naturels ou résiduels est aussi documentée (i.e., argile, zéolite greffée ou non d'oxydes de Fe ou de Mn, anthracite, « covalent organic framework »; Talan & Huang, 2022). D'autres méthodes comme la séparation membranaire, l'adsorption sur des nanomatériaux ayant des propriétés magnétiques ou l'extraction au point trouble (*cloud point extraction*) sont également présentées dans la littérature (García et al., 2020; Talan & Huang, 2022).

La liqueur dépourvue de Th et d'U et riche en ETR peut toutefois contenir des produits de leur désintégration, notamment le radium et le plomb. Le radium est enlevé principalement par co-précipitation avec le sulfate de baryum ($BaSO_4$) (Équation 2.8) et le plomb est précipité sous forme de sulfure de plomb par ajout d'ions sulfures (Équation 2.9) puis séparé par filtration (Anvia, 2015).

$$Ba^{2+}/Ra^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4/RaSO_{4\,(s)} \qquad \text{Éq. 2-8}$$

$$Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS_{(s)} \qquad \text{Éq. 2-9}$$

Les conditions dans lesquelles ces opérations de (co-)précipitation sont effectuées à l'échelle industrielle ne sont pas fréquemment documentées dans la littérature. Une étude propose un pH de 3,2, l'ajout d'acide sulfurique ou de sulfate de sodium à 10 g/L et de chlorure de baryum à une température de 70°C pour co-précipiter le $(Ba,Ra)SO_4$ (Anvia, 2015). Plus de 99% du Ra (Ra-226 et Ra-228) et plus de 83% du Th ont été enlevés dans ces conditions. De même, l'ajout de 0,5 g/L d'ions sulfures à la même température permettraient de précipiter efficacement le PbS (85%), sans changer le pH de la liqueur (Anvia, 2015).

2.2.3 Production d'OTR

Une fois une solution d'ETR « pure » obtenue, il devient nécessaire de les précipiter afin de faciliter leur séparation individuelle. À l'échelle industrielle, la production d'OTR passe par une étape intermédiaire qui est la précipitation des ETR le plus souvent sous forme d'oxalates ou de carbonates. Les agents précipitants utilisés pour ce faire sont l'acide oxalique ($H_2C_2O_4$), le bicarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3) ou de sodium ($NaHCO_3$) (Goode, 2019; Lucas et al., 2015). Ces réactifs peuvent être ajoutés directement dans la solution d'ETR purifiée, notamment lorsque la concentration en impuretés est faible (Lucas et al., 2015; Qi, 2018). La précipitation des ETR sous forme d'oxalates consiste à faire réagir de l'acide oxalique, ajouté sous forme d'une solution à 10%, avec les ions d'ETR contenus dans la solution purifiée pour former des complexes d'oxalate insolubles (Équation 2-10) (Goode, 2019).

$$2Ln^{3+}_{(l)} + 3H_2C_2O_{4\,(s)} + 10H_2O_{\,(l)} \rightarrow Ln_2(C_2O_4)\,.\,10H_2O_{\,(s)} + 6H^+_{(l)} \qquad \text{Éq. 2-10}$$

Cette précipitation est très sélective, la plupart des impuretés résiduelles demeurent en solution. Toutefois, le Th doit être pré-séparé puisque la précipitation du Th résiduel présent dans la solution purifiée sous forme d'oxalates est presque complète, tandis que des oxalates de Ca, Ba et Sr peuvent être partiellement précipités (Goode, 2019). De plus, la précipitation des ETR sous forme d'oxalates nécessite un contrôle du pH et de la quantité d'oxalate ajoutée. Le précipité d'oxalates d'ETR est généralement lavé avec de l'eau et séché avant d'être calciné. Ce lavage a pour but d'enlever des impuretés solubles résiduelles. La calcination permet la conversion des oxalates en oxydes mixtes d'ETR, qui sont souvent la forme désirée pour diverses applications industrielles (Qi, 2018). Elle est réalisée à des températures comprises entre 500°C et 1000°C selon les caractéristiques des OTR désirés (Lucas et al., 2015). Ces produits doivent être les plus purs possibles et contenir un minimum d'impuretés radioactives (< 5 ppm Th et < 10 ppm U) (Feasby et al., 2013).

En ce qui concerne la précipitation sous forme de carbonates, la solution d'ETR purifiée est traitée avec du bicarbonate d'ammonium ou de sodium. Lorsque ce réactif est ajouté à la solution, il réagit avec les ions d'ETR pour précipiter des carbonates mixtes d'ETR (Équation 2-11). Ces précipités de carbonates peuvent être également filtrés, lavés, séchés puis calcinés tout comme les oxalates,

afin de produire des OTR vendables (Qi, 2018). En effet, à haute températures (800–1 000°C), les carbonates mixtes précipités se décomposent en OTR, avec un dégagement de gaz carbonique (CO_2) (Équation 2-12) (Lucas et al., 2015).

$$2Ln^{3+}{}_{(l)} + 3Na_2CO_{3\,(s)} \rightarrow Ln_2(CO_3)_{3\,(s)} + 6Na^{+}{}_{(l)} \qquad \text{Éq. 2-11}$$

$$Ln_2(CO_3)_{3\,(s)} \xrightarrow{800-1000\,°C} Ln_2O_{3\,(s)} + 3CO_{2\,(g)} \qquad \text{Éq. 2-12}$$

En résumé, la production des OTR est affectée par différents facteurs dont la température, le pH ainsi que le choix du réactif. Ce dernier dépend des caractéristiques désirées du produit final (Lucas et al., 2015; Qi, 2018). L'acide oxalique permet de précipiter des produits de haute pureté contrairement aux deux autres réactifs cités (Silva et al., 2019). De plus, avec une solution d'ETR contenant des concentrations significatives d'impuretés, principalement Al^{3+}, Fe^{3+}, Ca^{2+}, et Mg^{2+}, l'ajout du bicarbonate de Na ou d'ammonium peut conduire à la formation d'un précipité gélatineux, difficile à filtrer par la suite. L'avantage de l'emploi de l'acide oxalique à ce niveau réside dans le fait que les oxalates d'ETR purs peuvent être obtenus, car l'acide oxalique forme des complexes solubles avec Al^{3+}, Fe^{3+} et Mg^{2+}, les séparant ainsi des ETR lors de la précipitation. Les OTR obtenus par calcination des oxalates sont directement utilisés comme matière première pour la séparation des ETR par extraction par solvant. Cependant, le coût élevé de l'acide oxalique et sa consommation peuvent augmenter le coût opérationnel. De plus, la solubilité élevée des ETR lourds entraîne une perte importante de ces éléments ainsi que de la difficulté de traitement des eaux usées associées (Qi, 2018).

2.2.4 Distribution des RON lors des étapes de traitement et d'extraction

Au cours des opérations de traitement de minerais et d'extraction des ETR, les radionucléides d'origine naturelle (RON) se mobilisent et se répartissent en proportions inégales entre les différents matériaux sortants. Il en résulte ainsi un accroissement de l'activité radioactive dans certains de ces matériaux (et un appauvrissement dans d'autres) même si les concentrations dans le minerai de départ sont faibles. Généralement, en raison de l'insolubilité des minéraux d'ETR,

les procédés de traitement de minerai visant à préconcentrer les minéraux d'ETR (i.e., flottation, séparation magnétique, séparation gravimétrique) ne changent pas l'équilibre qui existe entre le Th, l'U et leurs produits de désintégration respectifs. Les RON étant incorporés dans les mêmes minéraux que les ETR suivent ces derniers jusqu'aux étapes de solubilisation. L'exception est ici le radon, qui est un gaz qui peut être libéré lors du broyage, bien qu'aucune étude spécifique ne l'ait documenté. La teneur non négligeable en radionucléides de certains minerais et leur potentielle concentration dans les concentrés d'ETR suscite un besoin de contrôle d'exposition des travailleurs et du public en général (Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA), 2011).

La mise en solution des ETR à partir du concentré d'ETR lors des procédés métallurgiques entraîne également la lixiviation des radionucléides (Feasby et al., 2013). Les RON se retrouvent ainsi libérés des minéraux et chacune des familles radioactives aura son propre comportement. L'équilibre séculaire est par conséquent rompu, chaque RON se distribue entre les produits (effluents et résidus solides) selon son comportement chimique et y demeure dépendamment de son temps de demi-vie (Lucas et al., 2015). De ce fait, la distribution des principaux radionucléides présents dans les minéraux d'ETR doit être considérée dans les procédés de concentration et d'extraction. Cette section vise à documenter comment se distribuent les radionucléides dans les procédés de solubilisation et de purification des ETR.

La distribution des RON dépend de plusieurs facteurs dont les propriétés minéralogiques du minerai, les procédés utilisés et les conditions d'opération (Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA), 2011). Toutefois, plus les teneurs en Th et en U sont élevées dans le minerai (cas des minerais formés essentiellement de monazite), plus les résidus générés présenteront un niveau de radioactivité élevé. Une bonne connaissance de la radioactivité initiale et de la distribution des RON dans la filière de traitement et d'extraction des ETR est donc essentielle pour prédire et contrôler la radioactivité des produits ou rejets générés. Toutefois, les informations sur la radioactivité associées aux gisements d'ETR sont peu accessibles au public. La plupart des entreprises ayant des projets d'exploitation et de valorisation d'ETR ne divulguent pas systématiquement les teneurs en Th et en U de leur gisement, ainsi que celles des matériaux/rejets issus du traitement de minerai et d'extraction des ETR. Selon notre connaissance de la littérature, aucune étude ne semble avoir évalué de manière systématique la distribution et les teneurs en RON lors de l'étape de traitement de minerais (i.e., préconcentration des minéraux porteurs d'ETR). Le sujet de la séparation du Th et de l'U est abordé dans quelques articles liés au projet Foxtrot de

Search Minerals, mais la gestion des résidus n'y est toutefois pas abordée (Xie et al., 2014). Pour l'étape d'extraction, une étude a été réalisée sur la distribution des RON dans le procédé de traitement caustique suivi de la lixiviation à HCl (Anvia, 2015). Le traitement caustique suivi de la lixiviation avec HCl a été réalisé à l'échelle laboratoire et sans optimisation des conditions opératoires sur un concentré composé de monazite et de bastnaésite. Il est à noter que ces résultats sont à interpréter avec prudence, comme l'indique un rapport d'expert qui cite les résultats : *" The high deportment shown of uranium to the solid wastes from hydrochloric acid leaching is questionable (uranyl chloride is highly soluble). Industrial scale processes are expected to vary considerably from the process shown, such as the use of acid baking instead of caustic cracking."* (Feasby et al., 2018).

En l'absence d'autres études sur la distribution des RON dans la filière de traitement et d'extraction des ETR, la Figure 2-11 présente la répartition des RON établie dans cette étude. Les points saillants qui en ressortent sont que:

1. Le Th se retrouve principalement dans le produit solide issu de la lixiviation acide, mais une partie (de l'ordre de 5%) peut se retrouver dans la solution et devrait alors être séparé.
2. L'U est solubilisé en partie lors de l'étape de traitement alcalin, mais serait aussi solubilisé lors du traitement acide. Une proportion d'environ 6% de l'U chemine aussi jusqu'aux étapes subséquentes, où une précipitation au sulfate de baryum et au sulfure de plomb ne permet pas de le séparer du produit final qui pourrait être contaminé.
3. Le radium ne se retrouve pas dans la phase liquide lors du traitement alcalin, mais est solubilisé à plus de 90% lors de la lixiviation à l'acide chlorhydrique, avant d'être presque totalement (>99,9%) récupéré sous forme solide lors de l'étape subséquente de précipitation au $BaSO_4$ et PbS.

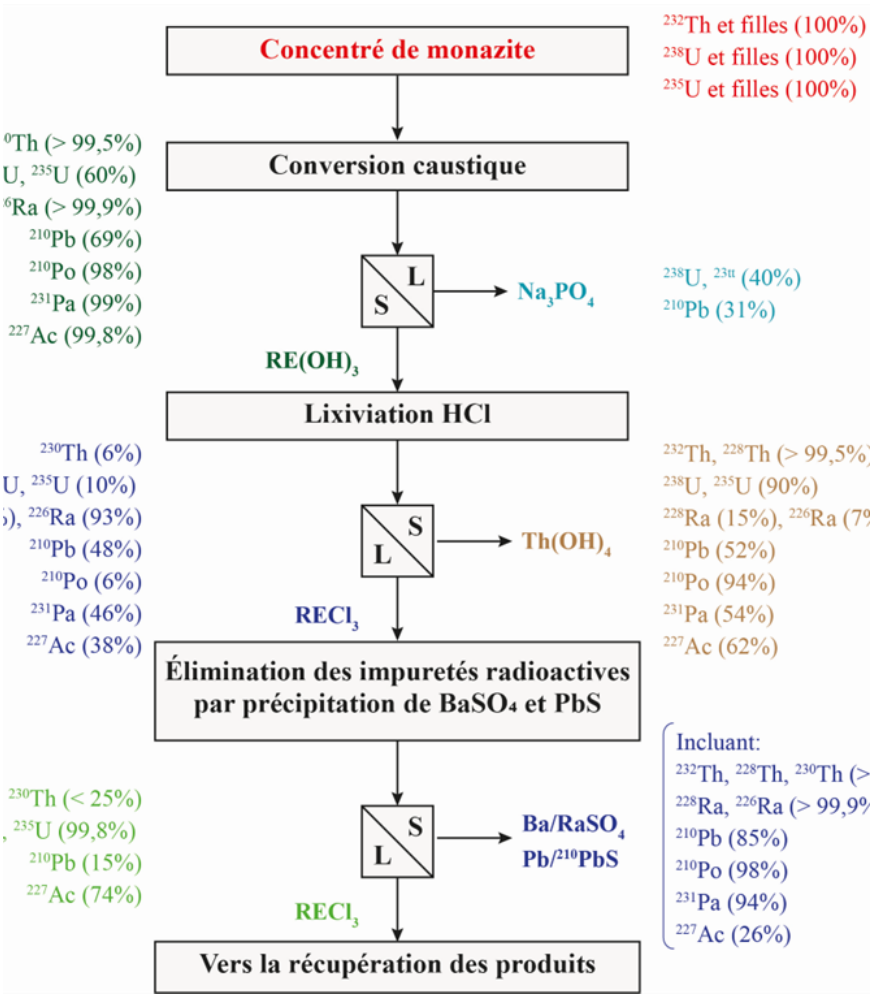

Figure 2-11 Distribution des RON lors de la solubilisation et de la purification des ETR à partir d'un concentré de monazite par traitement caustique et lixiviation HCl (adapté de Anvia, 2015)

Quelques auteurs ont étudié la distribution des radionucléides lors de l'utilisation de la cuisson acide comme voie de solubilisation des ETR. Le Tableau 2-8 présente quelques études faisant état de la distribution des radionucléides (i.e., Th, U) lors de la cuisson à l'acide sulfurique (H_2SO_4). Comme discuté précédemment, la solubilisation du Th se révèle quasi-complète (90–100%) lorsque la cuisson acide est réalisée à des températures allant de 200 à 300°C (Demol et al., 2018). En utilisant un faible ratio molaire monazite/acide de 3/1, il est même possible de lixivier 99,9% du Th sans solubiliser les ETR et l'U (Borai et al., 2016). Les ETR et l'U demeurent dans la phase solide qui se prête à une cuisson subséquente pour une mise en solution des éléments d'intérêt. Au-delà de 300°C, la solubilisation du Th tend à diminuer en raison de la précipitation du Th sous

forme de phosphate de Th insoluble (Demol et al., 2018, 2022). Une étude préliminaire sur la distribution du Th et de l'U a été faite dans le cadre du projet de Strange Lake et a donné les résultats présentés à la Figure 2-12.

Tableau 2-8 Exemples de distribution du Th et U dans la cuisson acide

Température (°C)	Proportion de Th (%)		Proportion d'U (%)		Références
	Résidu final	Solution d'ETR	Résidu final	Solution d'ETR	
200–300	0	100	n.d.*	n.d.	(Demol et al., 2022)
400–500	69	31	n.d.	n.d.	(Demol et al., 2022)
250	9,5	90,5	75,7	24,4	(Kursunoglu et al., 2021)
220	0,01	99,9	100	0	(Borai et al., 2016)

* *n.d. : non documenté*

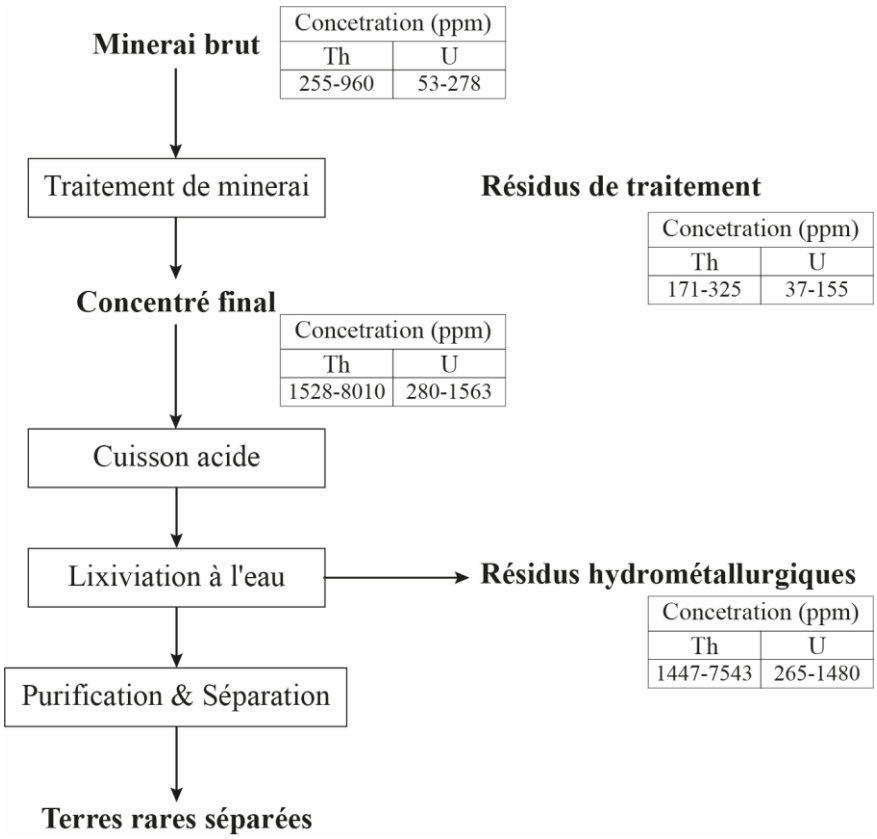

Figure 2-12 Résultats préliminaires sur la distribution de RON dans le projet Strange Lake (AECOM Consultants Inc. & Torngat Metals Ltd, 2023)

2.3 Gestion et entreposage des résidus concentrés en radionucléides

Un frein possible au développement de projets miniers d'ETR est la gestion de la radioactivité. Les inquiétudes liées à la santé humaine et aux impacts environnementaux liées à la radioactivité ont mené, du moins en partie, au rejet du projet de Kvanefjeld au Groenland en 2022 (MiningTechnology, 2022). Ces mêmes enjeux ont aussi soulevé de vives contestations en Malaisie qui ont mené l'entreprise Lynas à procéder au déménagement de son usine d'extraction d'ETR vers l'Australie (Cecilia, 2019).

Comme mentionné dans les sections précédentes, puisque le Th se retrouve principalement dans le concentré minéral d'ETR, la gestion de la radioactivité est particulièrement importante pour les résidus hydrométallurgiques (Figure 2-13). Il a été rapporté qu'une proportion plus ou moins importante des éléments radioactifs est dissoute lors du processus hydrométallurgique (Feasby et al., 2018). En effet, ces processus tendent à enlever sélectivement les radionucléides tels que le Th et l'U, qui se retrouvent finalement concentrés dans les résidus métallurgiques. Ainsi, cette section discute brièvement de la gestion de ces résidus, en abordant leur manipulation, leur traitement, leur transport et leur stockage.

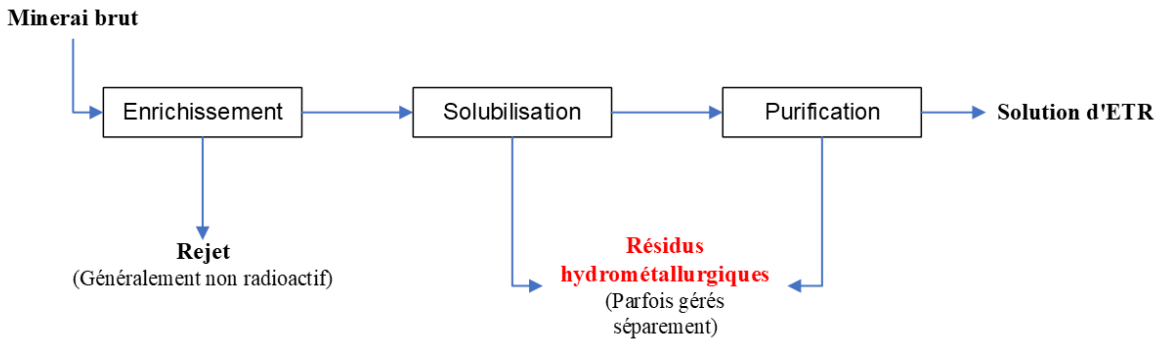

Figure 2-13 Identification des flux pouvant présenter des niveaux de radioactivité plus élevés dans un procédé de production d'ETR

Premièrement, bien que les ETR soient produits depuis plus de 100 ans, aucun consensus n'émerge dans la littérature quant à une méthode de gestion spécifique à appliquer aux résidus provenant de cette production et contenant de la radioactivité d'origine naturelle. Cependant, les méthodes de gestion des matériaux radioactifs provenant d'autres domaines tels que le secteur du nucléaire peuvent potentiellement être adaptées au contexte de traitement et d'extraction des ETR. Trois

méthodes envisageables pour la gestion des RON provenant d'ETR, à savoir l'entreposage dans des parcs à résidus ou bassins de confinement, la cimentation et la vitrification sont exposées et brièvement examinées ici.

Le **stockage des résidus miniers (épaissis ou filtrés)** est utilisé à la mine de Mount Weld en Australie, qui génère des rejets avec teneurs estimées de 0,05% ThO_2 et 0,003% U_3O_8 (Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA), 2011). Dans son plan d'action pour la gestion des résidus de 2018, la compagnie Lynas Corp. Ltd a présenté des photos exposant la méthode de disposition, qui consiste à entreposer les résidus dans des parcs à résidus pour les laisser se consolider (Lynas Corporation Ltd, 2018) (Tableau 2-9). Il est mentionné que les résidus sont travaillés à l'aide de machinerie, afin d'en augmenter la déshydratation et ainsi en favoriser la consolidation. La concentration relativement faible en radionucléides explique probablement que cette déshydratation soit souhaitée, puisqu'il est probable qu'elle s'accompagne d'une certaine quantité de poussières. À titre comparatif, les résidus hydrométallurgiques de l'usine LAMP de Lynas en Malaisie, qui traite le concentré de la mine de Mount Weld, sont entreposés dans des bassins de rétention construits au-dessus du sol et qui sont protégés par un système de double couverture imperméable (Lynas Corporation Ltd, 2018). Les teneurs évoquées de ces résidus sont de < 0,2 % ThO_2 et de < 0,01 % U_3O_8, soit environ quatre fois la teneur des résidus miniers stockés dans les parcs à résidus de type conventionnel en Australie. En Chine, les résidus issus des procédés de traitement du minerai de Bayan Obo sont pompés vers un bassin de résidus pour y être stockés. Les eaux du circuit de traitement y sont utilisées comme couverture de ce bassin afin de limiter les poussières (AIEA, 2011).

Le Tableau 2-9 présente également les méthodes d'entreposage des rejets à venir envisagées dans certains projets miniers d'ETR à travers le monde. Dans le projet d'ETR et de zirconium de Nechalacho à Thor Lake (Territoires du Nord-Ouest), il est prévu que tous les rejets minéralurgiques soient initialement stockés dans une installation de gestion des résidus d'une capacité de 3,37 Mm^3, comprenant un bassin de décantation pour la sédimentation des solides et un bassin de traitement des eaux. À partir de la deuxième année, une portion serait utilisée pour produire un remblai en pâte destinée aux travaux souterrains (Ciuculescu et al., 2013). Cependant, le rapport ne fait pas mention des teneurs en Th et U dans ces rejets. Au Labrador, la compagnie Search Minerals Inc. indique que les résidus du projet Foxtrot seraient épaissis et filtrés. Le gâteau de filtration obtenu serait par la suite transporté par camions vers une aire de stockage à sec revêtue,

où il serait périodiquement nivelé à l'aide d'un bulldozer. Comme dans la plupart des cas mentionnés, les teneurs en Th et U ne figurent pas dans le rapport technique. Toutefois, il est noté qu'une caractérisation plus poussée des résidus de l'usine de traitement hydrométallurgique est nécessaire pour évaluer leur stabilité géotechnique et chimique (Ciuculescu et al., 2022). La compagnie Torngat, pour le projet d'ETR de Strange Lake, prévoit que les résidus d'usine provenant de la séparation magnétique et de la flottation seraient soumis à une filtration avant d'être entreposés dans un parc à résidus situé sur le site minier avec l'ajout d'un agent cimentaire (AECOM Consultants Inc. & Torngat Metals Ltd, 2023). Ces résidus cimentés, dont l'emplacement est présenté à la Figure 2-14, seraient disposés en couches de 30 à 40 cm, le but étant de limiter à la fois les risques d'emportement de particules sous forme de poussières, mais aussi de limiter la percolation de l'eau au travers des résidus. Bien qu'il soit question de cimentation, l'approche n'est pas classée comme telle puisqu'il est question de stocker le matériau en vrac et non sous forme de blocs. Une approche similaire est d'ailleurs évoquée pour le stockage des résidus hydrométallurgiques. Bien que toutes les informations et données sous-jacentes ne soient pas rendues publiques, le cas du projet Torngat est un des rares où le sort des résidus est discuté avec ce niveau de détails.

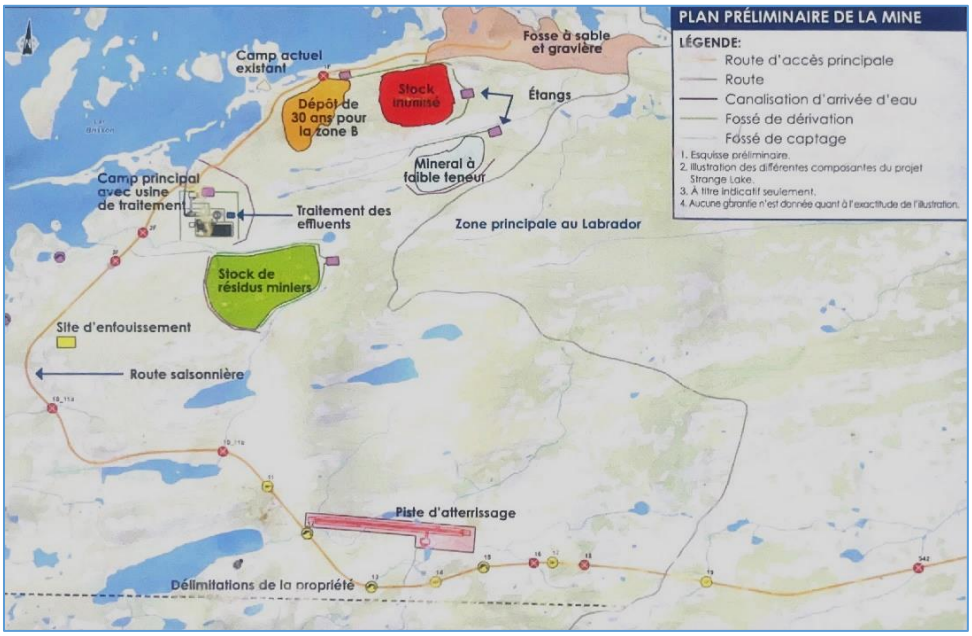

Figure 2-14 Plan préliminaire de la mine d'ETR de Strange Lake (AECOM Consultants Inc. & Torngat Metals Ltd, 2023)

Tableau 2-9 Méthodes employés ou prévues dans la gestion des résidus liés au traitement des ETR

Projets		Résidus minéralurgiques		Résidus hydrométallurgiques		Références
		Méthode de préparation	**Méthode d'entreposage**	**Méthode de préparation**	**Méthode d'entreposage**	
Projets actifs	Mount Weld, Malaisie	Épaississement	Entreposage dans un parc à résidus avec retournement mécanique (tracteurs)	Épaississement	Entreposage dans des bassins de rétention avec double membranes imperméable	Lynas (2008, 2018, 219)
	Bayan Obo, Chine	-	Stockage dans un bassin à résidus	-	Stockage dans un lieu prévu à cet effet	AIEA (2011) Zhu et al. (2015)
	Mountain Pass, USA	-	Dépôt dans un bassin de décantation	Cimentation	Entreposage sur le site	AIEA (2011) Feasby et al. (2018)
Projets en développement	Ashram, Canada	-	Stockage et confinement dans une vallée naturelle sèche ou dans un bassin de décantation	-	-	-
	Strange Lake, Canada	Filtration	Entreposage dans un parc à résidus avec l'ajout d'un agent cimentaire	Décantation, filtration et cimentation	Entreposage dans une zone spécifique adjacente à l'usine hydrométallurgique	AECOM (2023)
	Nechalacho, Canada	Filtration	Entreposage dans un centre de stockage des résidus	-	Pompage et décharge dans un site prévu à cet effet	Ciuculescu et al. (2013)
	Foxtrot, Canada	Épaississement et filtration	Stockage conventionnel dans des installations prévues à cet effet	Épaississement et filtration	Stockage à sec, périodiquement nivelés à l'aide d'un bulldozer	Ciuculescu et al. (2022)
	Wicheeda, Canada	Filtration et déshydratation	Compactage et stockage dans une installation revêtue	Filtration, déshydratation et mélange avec les résidus de concentrateurs	Mélange aux résidus de concentrateurs et stockage dans une installation revêtue	Hatch et al. (2025)

La **cimentation** est une méthode de traitement des déchets radioactifs qui consiste à solidifier ou cimenter les rejets en utilisant divers agents chimiques ou liants, afin de former des blocs solides (Figure 2-15) qui permettent à la fois de limiter la mobilité des particules et des contaminants associés ainsi que la percolation de l'eau au travers, limitant ainsi le contact et les risques de contamination de l'eau (Li et al., 2021). C'est une méthode communément utilisée dans le domaine de l'énergie nucléaire pour immobiliser les radionucléides présents dans les rejets. Le ciment est fréquemment employé en raison de sa résistance mécanique élevée, de sa facilité d'utilisation et de son faible coût (Li et al., 2021).

Un déchet ou résidu solidifié typique se compose, en plus du déchet lui-même, de ciment en tant que liant, d'eau et d'adjuvants/additifs tels que les zéolites, les scories, et les cendres volantes. L'ajout de ces additifs a pour but d'améliorer certaines propriétés du produit final. La bentonite et les zéolites permettent notamment de diminuer le taux de lixiviation des radionucléides (Li et al., 2021). Les ciments couramment utilisés comprennent le Portland, le ciment d'aluminate de calcium (CAC), et les géopolymères. Le type de ciment est choisi en fonction des caractéristiques des déchets à solidifier et des propriétés désirées de la matrice finale destinée à l'entreposage.

Figure 2-15 Exemple de déchet cimenté moulé (Li et al., 2021)

La Figure 2-16 présente les principales étapes de la cimentation de déchet solide radioactif. Le déchet est préparé en amont avant d'être mélangé avec du ciment. Les autres constituants sont ajoutés et l'ensemble est agité intensivement afin d'avoir une meilleure distribution du déchet. Ensuite, il est coulé dans des conteneurs ou des moules puis durci. Enfin, l'ensemble solidifié forme une matrice solide hétérogène destinée à un stockage temporaire ou définitif (i.e., confinement, entreposage géologique).

Pour s'assurer que le déchet cimenté a les caractéristiques souhaitées et ne présentera aucun risque après son stockage, il peut faire l'objet de divers tests suivant des normes en lien avec le potentiel de lixiviation de contaminants éventuels et la résistance à la compression (Luhar et al., 2023). L'une des propriétés cruciales du déchet solidifié est sa résistance à l'eau, influençant significativement le taux de lixiviation des radionucléides et la réduction de leur mobilité et du potentiel de contamination. La réduction de la porosité dans les produits solidifiés est identifiée comme une stratégie efficace pour améliorer leur stabilité physique et chimique (Luhar et al., 2023). Ainsi, la migration des éléments chimiques indésirables (i.e., RON, métaux, métalloïdes) est limitée par l'enrobage ou le revêtement des déchets solidifiés avec un matériau de moindre perméabilité ainsi que la réduction de la surface exposée à la lixiviation (Luhar et al., 2023).

À l'heure actuelle, dans le secteur nucléaire, la cimentation est appliquée aux concentrés radioactifs, aux solvants organiques radioactifs, et aux résines provenant des réacteurs à eau pressurisée (Li et al., 2021). Les radionucléides ciblés par l'immobilisation sont principalement le ^{137}Cs, le ^{60}Co, et le ^{90}Sr (Li et al., 2021). Aucun de ces éléments n'est contenu dans les résidus de traitement des ETR, comme présenté précédemment. À titre d'exemple, les radionucléides à considérer à Strange Lake sont le thorium (Th-232), l'uranium (U-234, 235 et 238) et leurs produits de désintégration tels que le Th-230, le Th-228, et le Ra-228 (AECOM Consultants Inc. & Torngat Metals Ltd, 2023). Dans le cadre du projet d'ETR de Strange Lake, la compagnie Torngat Metals envisage d'appliquer cette méthode à la fois aux résidus miniers et aux résidus hydrométallurgiques générés par l'usine de Sept-Îles (AECOM Consultants Inc. & Torngat Metals Ltd, 2023). De manière similaire aux résidus miniers, les résidus hydrométallurgiques subiraient également un processus de décantation et de filtration, puis seraient cimentés avant d'être stockés dans une zone spécifique adjacente à l'usine de Sept-Îles (AECOM Consultants Inc. & Torngat Metals Ltd, 2023). Près de 7 000 000 tonnes de ces résidus seraient ainsi destinés à la cimentation sur une période de 30 ans pour le projet Strange Lake (AECOM Consultants Inc. & Torngat Metals Ltd, 2023). Avec

un ajout évoqué d'environ 20% de ciment, ceci implique l'utilisation d'une quantité totale de 1 750 000 tonnes de ciment pour l'ensemble des résidus pendant la durée de vie de la mine. En supposant un coût de 200 CAD par tonne de ciment, les coûts associés à la cimentation s'élèveraient à 350 000 000 CAD.

La **vitrification** est une méthode, qui a d'abord été appliquée dans la stabilisation des déchets nucléaires hautement radioactifs, et dont l'utilisation s'est étendue à la stabilisation des déchets de faible radioactivité (*World Nuclear Association*, 2021). Cette méthode est actuellement utilisée dans de nombreux pays dont les États-Unis, le Royaume-Uni, le Japon, la Russie et la France, pour la stabilisation des déchets produits par les centrales nucléaires. Certaines usines de vitrification ont une capacité de 1 000 t/an (*World Nuclear Association*, 2021). Comme les mines d'ETR produisent des quantités de résidus largement supérieures à 1 000 t/an, l'applicabilité de la méthode risque déjà de faire face à des défis de mise à l'échelle. En général, les déchets radioactifs vitrifiés, tout comme ceux cimentés, sont entreposés dans des installations spécialement conçues pour cet effet, où ils sont gérés et surveillés afin de minimiser les risques pour la santé et l'environnement, ce qui représente des coûts d'opération additionnels.

Malgré son coût élevé dû notamment à la consommation d'énergie, la vitrification de résidus présente certains avantages comme : i) une grande capacité à immobiliser différents éléments chimiques (fixés par incorporation dans le réseau du verre), ii) un volume relativement faible du matériau vitreux obtenu, iii) une durabilité chimique accrue du verre obtenu dans la nature comparativement à beaucoup d'autres formes, iv) une bonne tolérance du verre aux dommages causés par les radiations émises par les radionucléides immobilisés et v) un faible risque de libération sous forme gazeuse des éléments volatiles (Ojovan & Yudintsev, 2023). La Figure 2-16 résume les principales étapes des techniques de cimentation et de vitrification décrites ci-haut.

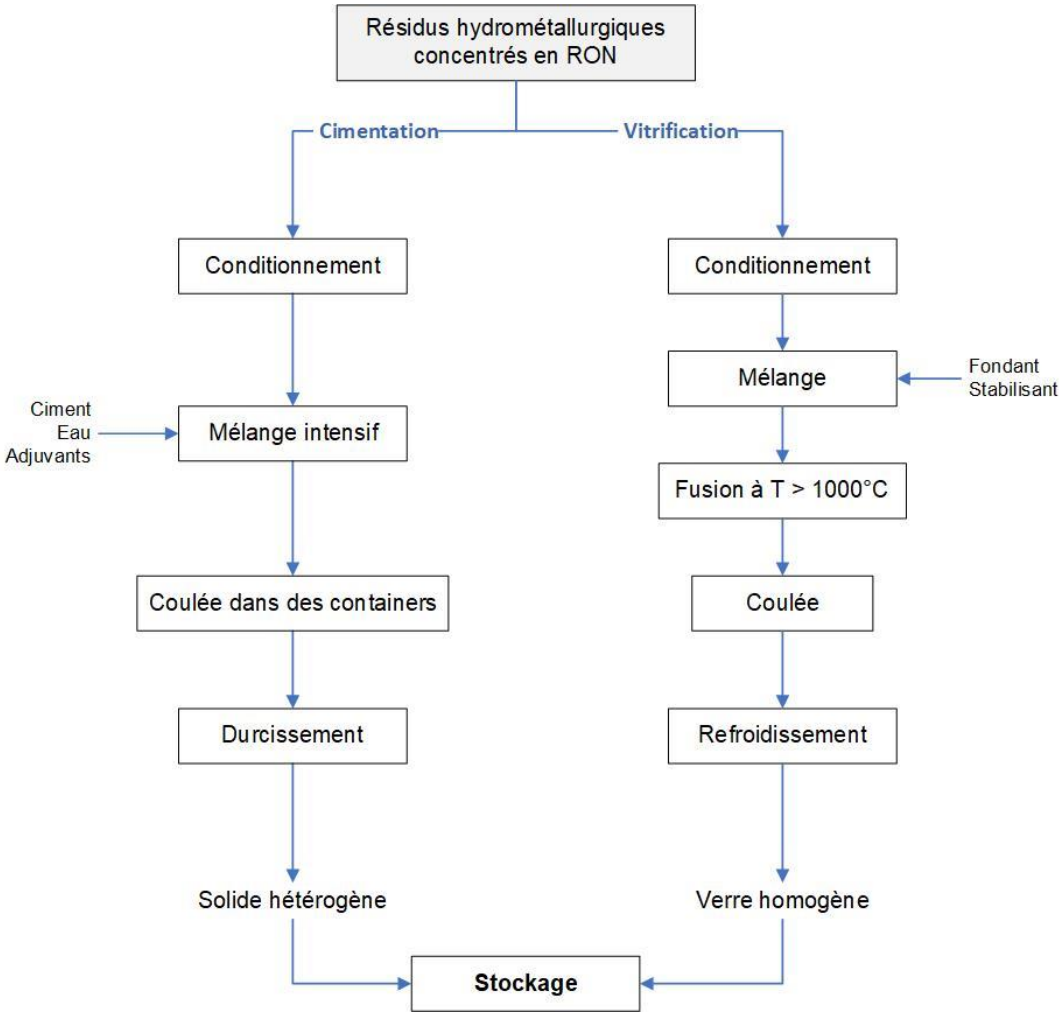

Figure 2-16 Étapes typiques de la cimentation et de la vitrification des résidus radioactifs

En résumé, le développement de projets d'exploitation et de production d'ETR est indissociable de la gestion de certains radionucléides, dont le Th et l'U, qui se retrouvent dans les mêmes minerais en raison de leur similarité chimique. Les procédés métallurgiques utilisés pour extraire les ETR génèrent à la fois des résidus miniers appauvris en radionucléides et d'autres qui en sont enrichis. Une gestion responsable des résidus enrichis en RON nécessitera une connaissance accrue de leur distribution lors des procédés de traitement et d'extraction ainsi que des méthodes de gestion des résidus. Si les méthodes conventionnelles de stockage de résidus ne permettent pas de remplir les besoins d'un projet ou de rencontrer les attentes des parties prenantes, la cimentation et la vitrification sont toutefois deux méthodes qui pourraient permettre de limiter la mobilité des radionucléides présents dans les résidus d'ETR.

CHAPITRE 3 Matériels et méthodes

Ce chapitre présente les méthodes de traitement du minerai et d'extraction des ETR utilisées dans le cadre de ce projet (Figure 3-1) ainsi que les méthodes analytiques permettant notamment de déterminer les teneurs en RON présents dans les échantillons solides et liquides issus de la filière de traitement d'un potentiel minerai d'ETR. Après la présentation du matériau à l'étude, la deuxième section de ce chapitre aborde les procédés de traitement de minerais (i.e., séparation physico-chimique) ayant pour but de produire un concentré d'ETR utilisable pour la suite de l'étude. La troisième partie présente l'étude de la distribution des radionucléides lors des étapes de solubilisation des ETR à partir du concentré obtenu dans la deuxième partie. Réalisé à l'échelle mini-pilote, le procédé débute par un broyage permettant de libérer les minéraux porteurs d'ETR en réduisant la taille du matériau, suivi d'une flottation en continu avec l'ajout de réactifs communément employés dans l'industrie des ETR. Une étape intermédiaire d'enrichissement du concentré de flottation est réalisée avant de procéder à la cuisson à l'acide sulfurique puis à la purification de la solution par neutralisation. Le choix et l'enchainement des différents étapes du procédé, notamment la flottation et la cuisson acide, s'appuient la pratique industrielle et les étapes possibles pour le traitement d'un tel minerai.

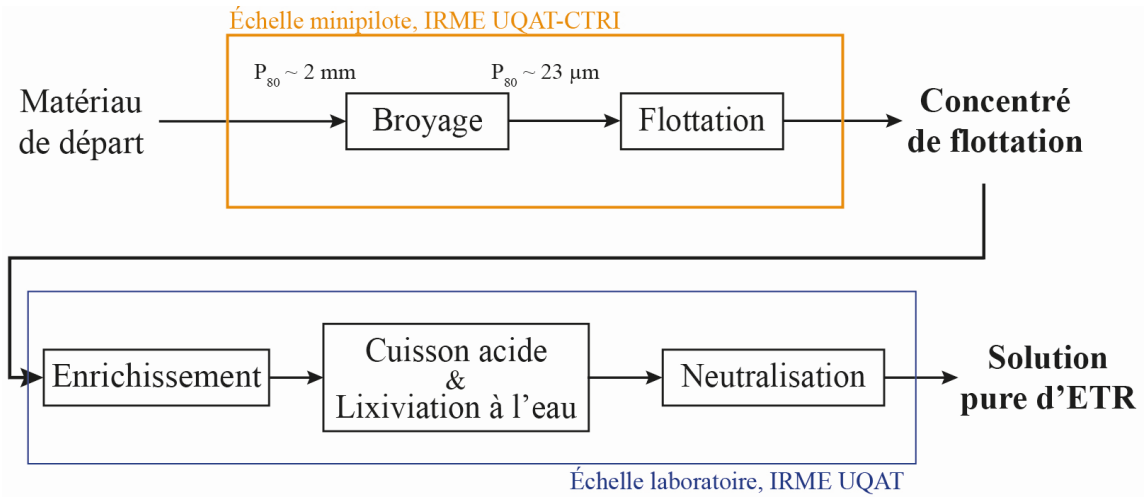

Figure 3-1 Procédé de concentration et de transformation des ETR étudié dans le cadre de ce projet de maîtrise

3.1 Origine du matériau mis à l'étude et description du gisement

Le matériau d'ETR étudié provient du gisement Ashram situé au nord du Québec, à environ 130 km de la communauté inuite de Kuujjuaq (Figure 3-2). Le matériau de départ réceptionné avait déjà été concassé par le partenaire à une taille de 100% passant 10 mm. Il provient d'un échantillonnage en vrac effectué sur le site par la compagnie Commerce Resources Corp. Ce matériau a été soigneusement choisi afin d'être représentatif de la principale zone d'exploitation du gisement Ashram. C'est pourquoi il est jugé comme approprié pour les besoins des travaux proposés ici.

Les ETR légers (La, Ce, Nd, …) constituent le principal produit d'intérêt du gisement Ashram qui présente également un potentiel en niobium (Nb), en tantale (Ta), en phosphate et en fluorite (CaF_2). La classification du gisement Ashram comme carbonatite signifie que plus de 50% des minéraux présents sont des carbonates. D'autres gisements d'ETR de type carbonatite existent et incluent le gisement de Saint-Honoré (où se trouve la mine de niobium Niobec, QC, Canada), le gisement d'ETR de Mountain Pass en Californie (USA) et le gisement d'apatite de Palabora en Afrique du Sud (Cassof et al., 2024).

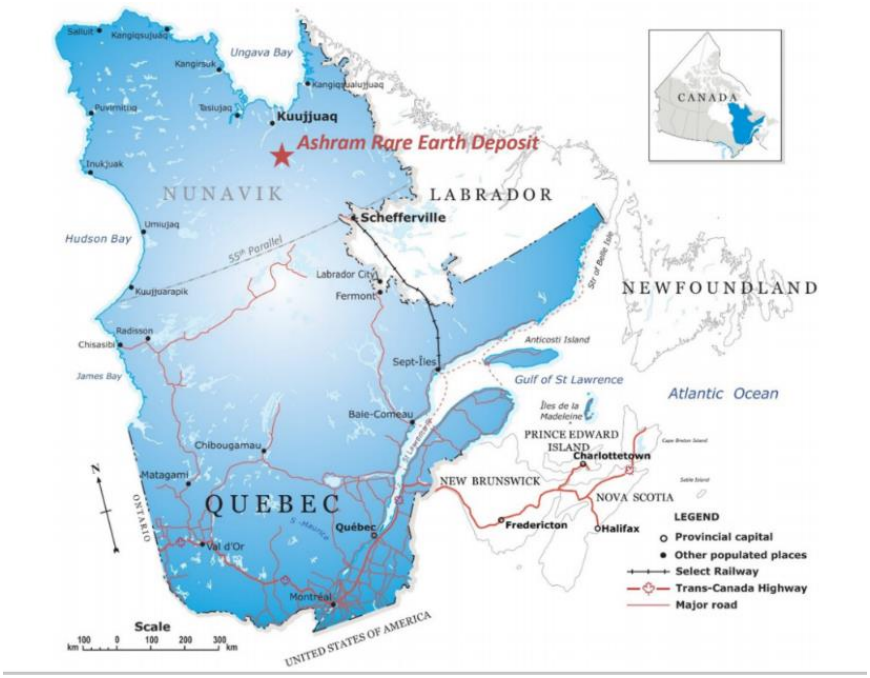

Figure 3-2 Localisation du gisement Ashram (image tirée de Commerce Resource Corp., 2024).

La minéralisation en ETR de ce gisement est presque principalement constituée de monazite (1,66%), avec des quantités mineures (1,33%) de fluorocarbonates d'ETR (i.e., bastnaésite, parisite, synchysite) et une faible quantité de xénotime (0,02%), minéral porteur d'ETR lourds (Cassof et al., 2024). Le principal minéral de gangue est la dolomite, un carbonate qui représente plus de la moitié de la masse, d'où l'appellation « carbonatite » du gisement (Tableau 3-1).

En termes de taille de grains des minéraux porteurs d'ETR, les grains de monazite sont décrits comme ayant une taille comprise entre <10 µm et 25 µm, la bastnaésite étant légèrement plus grossière, entre <20 µm et 50 µm (Cassof et al., 2024). Les grains de xénotime, quant-à-eux, sont un peu plus grossiers que ceux de la monazite mais plus petits que ceux de la bastnaésite. Par ailleurs, des agrégats de monazite ± bastnaésite de plusieurs centaines de microns sont présents, mais peu fréquents dans le gisement.

Tableau 3-1 Composition minéralogique du matériau de départ (Cassof et al., 2024)

Groupe	**Minéral**	**Formule chimique**	**Teneur (%)**
Minéraux porteurs d'ETR	Monazite	$(Ln^{*}, Th)PO_4$	1,66
	Xénotime	YPO_4	0,02
	Bastnaésite	$LnCO_3F$	1,33
Phosphate	Apatite	$Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$	0,21
Fluorure	Fluorite	CaF_2	12,8
Carbonates	Calcite	$CaCO_3$	0,17
	Dolomite	$Ca,Mg(CO_3)_2$	67,0
	Ankérite	$Ca(Fe(II),Mg,Mn)(CO_3)_2$	3,80
	Sidérite	$FeCO_3$	7,91
Oxydes	Oxydes de fer	Fe_2O_3, Fe_3O_4	2,37
Silicates	Biotite	$K(Mg,Fe(II))_3[AlSi_3O_{10}(OH,F)_2]$	0,18
	Quartz	SiO_2	1,35
Sulfures		$Me^{**}S$	0,46
Autres		-	0,74
Total			**100**

**Ln : Ensemble des lanthanides ainsi que l'yttrium. ** Me : Métal*

Malgré la faible taille des grains, le gisement Ashram est considéré comme simple en termes de minéralogie des ETR, car il contient trois des quatre minéraux dominants à l'échelle mondiale (i.e., monazite, bastnaésite, xénotime). Dans les étapes de comminution, ces minéraux se retrouvent libérés au même moment et peuvent être concentrés avec des méthodes conventionnelles. Avec un seuil de coupure de 287 $/t, les ressources minérales en ETR indiquées sont de 73,2 Mt à 1,89% OTR et 6,6% CaF_2, tandis que les ressources présumées sont de 131,1 Mt à 1,91% OTR et 4,0% CaF_2 (Cassof et al., 2024). Selon le rapport technique NI 43-101 de Commerce Ressource Corp., le matériau d'ETR d'Ashram contient une quantité négligeable d'uranium (< 0,1 ppm dans un échantillon en vrac utilisé pour le traitement de minerais) et du thorium (368 ppm) (Cassof et al., 2024). La teneur en U rapportée est inférieure aux teneurs dans les gisements d'ETR et même à celle de la croute terrestre (Tableau 2-5).

3.2 Concentration des minéraux d'ETR du matériau

Afin d'obtenir un matériau riche en minéraux porteurs d'ETR, également appelé concentré en ETR, plusieurs étapes de préparation et de traitement minéralurgique et hydrométallurgique, incluant le broyage, la flottation, la séparation magnétique et la lixiviation à l'acide chlorhydrique ont été réalisées (Figure 3-11). Il est important de préciser que, même si des études paramétriques ont été réalisées au cours de cette maîtrise afin d'améliorer la préconcentration des ETR, l'optimisation des procédés de traitement minéralurgique et hydrométallurgique n'est pas l'objectif principal de ce projet de recherche. Les étapes de concentration ont été réalisées à l'échelle mini-pilote, et sont décrites en détails dans l'article de Mobaraki Moghaddam et al. (2024). Elles sont décrites ici afin de supporter la compréhension du présent projet.

- Broyage

Le broyage du matériau a été réalisé en continu par voie humide, à l'aide d'un broyeur à barres en circuit fermé avec un hydrocyclone pour obtenir un matériau ayant un P_{80} de 24 µm, taille couramment rapportée pour la flottation du matériel tiré du dépôt Ashram, en raison de la taille des grains des minéraux porteurs d'ETR (Merker et al., 2017).

- Flottation

Le premier traitement visant à enrichir le matériau d'origine est la flottation, dont l'arrangement est décrit à la Figure 3-3. Elle a été réalisée, à l'échelle mini-pilote en mode continu, dans des cellules Denver D12 en acier inoxydable d'une capacité de 2,5 L. Le matériau broyé a d'abord été conditionné dans deux cellules différentes. Le déprimant, du silicate de sodium (FloatSil, Na_2SiO_3), a été ajouté dans la première cellule de conditionnement à un débit de 0,67 g/min, ce qui correspond à un dosage de 2 900 g/t. Le collecteur, un mélange de Florrea 7510 et d'hydroxyde de sodium (NaOH), a été ajouté dans la seconde cellule de conditionnement à un débit de 14,6 mL/min, correspondant à un dosage de 1 400 g/t. Des éléments chauffants ont été utilisés durant l'étape de conditionnement afin d'avoir une pulpe conditionnée à une température de 70°C, température préférable pour avoir une meilleur efficacité de séparation des minéraux porteurs d'ETR (Goode, 2016).

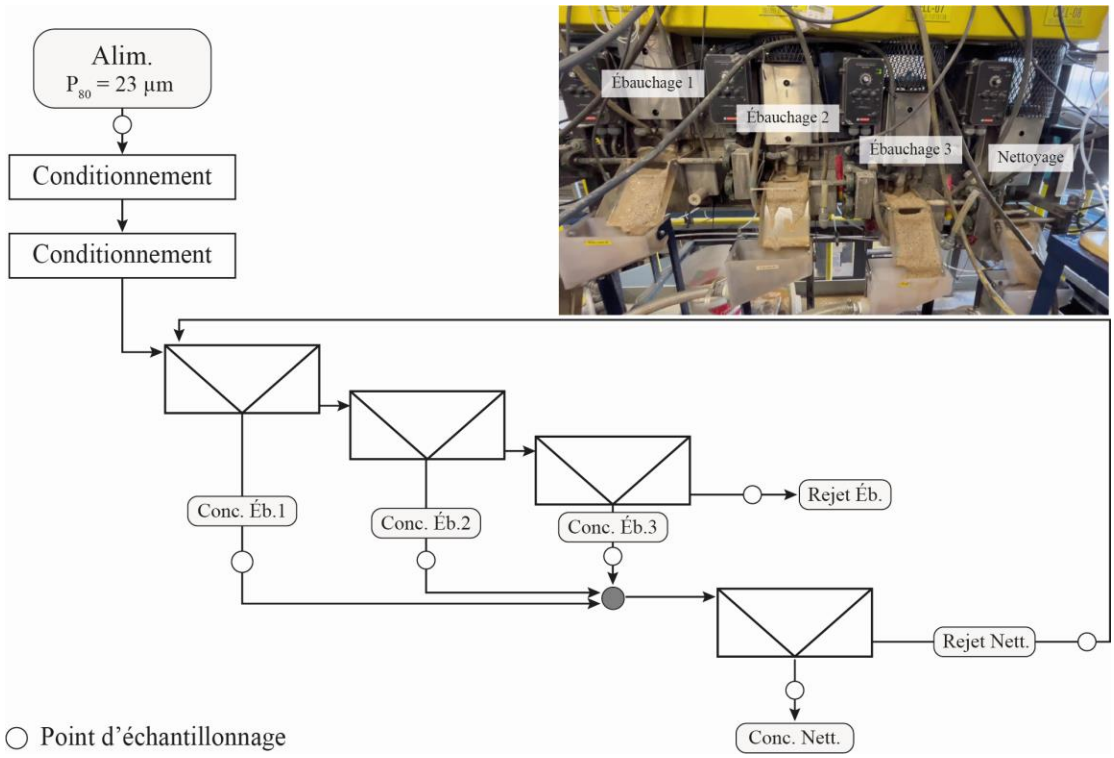

Figure 3-3 Diagramme d'écoulement de la flottation réalisée en continu © Traoré M., 2023

La pulpe a ensuite été pompée dans une première cellule de flottation où un agent moussant, le méthylisobutylcarbinol (MIBC), a été ajouté à un dosage de 10 g/t et de l'air a été injecté sous agitation à une vitesse de 1 300 rpm. À cette étape, ont été produits un concentré d'ébauchage (Conc. Éb.1) et un rejet qui est par la suite pompé vers une deuxième cellule d'ébauchage (Figure 3-3). Au total, trois étapes d'ébauchage ont été réalisées. Le rejet sortant de la troisième cellule d'ébauchage constitue le rejet final du procédé (Rejet Éb.). Les trois concentrés d'ébauchage combinés ont alimenté la seule cellule de nettoyage. De cette dernière cellule, le concentré final du procédé (Conc. Nett.) a été récupéré. Le rejet de nettoyage (Rejet Nett.) a été retourné à la première cellule d'ébauchage afin d'améliorer la récupération des minéraux porteurs d'ETR (Figure 3-3).

Cette flottation continue a été réalisée sur une durée d'une journée. Après 6 h d'opération, le régime est devenu stationnaire, c.-à-d. que le débit et la teneur des différents flux étaient stables. Des échantillons de différents flux ont été prélevés à cet état stationnaire, comme moyen de prendre une « photo » représentative du procédé et d'établir les bilans de matière et ainsi d'évaluer la performance du mini-pilotage à préconcentrer les minéraux porteurs d'ETR. Un schéma simplifié des étapes de flottation est présenté à la Figure 3-3 avec les points d'échantillonnage et une photographie des 4 cellules utilisées (trois cellules d'ébauchage et une cellule de nettoyage).

- Lixiviation à l'acide chlorhydrique

Deux étapes de lixiviation à l'acide chlorhydrique ont été réalisées : la première avant la séparation magnétique et la seconde après, comme illustré sur la Figure 3-11. L'objectif de la première étape de lixiviation est de solubiliser les carbonates, notamment la dolomite, potentiellement associés aux minéraux d'ETR et à la fluorite et ainsi faciliter leur récupération subséquente par séparation magnétique. L'effet de cette pré-lixiviation sur l'efficacité de la séparation magnétique a été évalué et les résultats sont présentés sous forme d'un article de conférence (Annexe A; Traoré et al., 2024).

Pour l'essai au laboratoire, 200 g de concentré de flottation filtré et séché à 60°C ont été mélangés dans 1 000 mL d'eau déionisée dans un bécher d'une capacité de 2 L (Figure 3-4). Le lixiviant, ou solution de lixiviation, utilisé est une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 6 M, préparée en diluant de l'acide chlorhydrique commercial concentré à 36,5% (12 M) avec de l'eau déionisée.

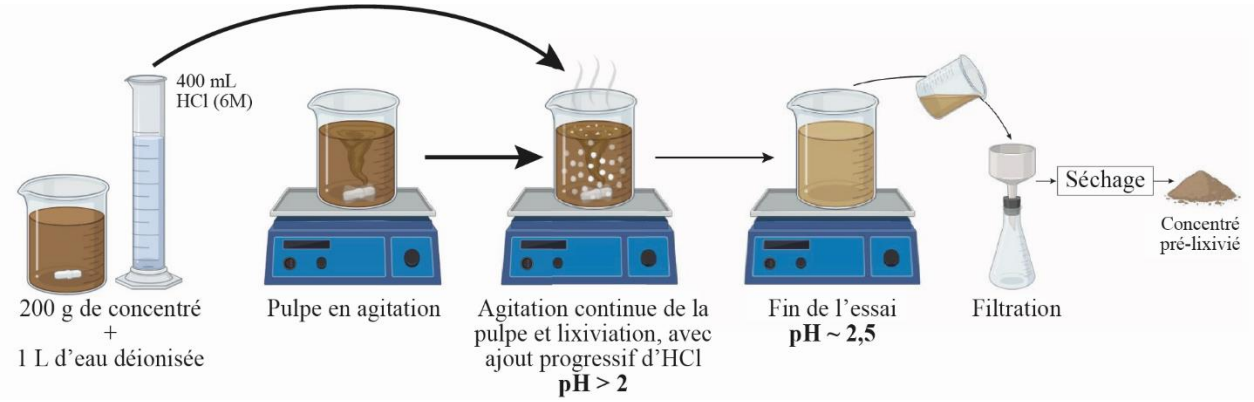

Figure 3-4 Étapes de réalisation de la première étape de lixiviation à l'HCl

La pulpe a été agitée sur une plaque agitatrice sans chauffage. Ensuite, la solution d'HCl a été ajoutée progressivement au bécher jusqu'à ce que la réaction de dissolution des carbonates devienne moins importante et que le pH se stabilise autour de pH 2,5. Pendant l'essai, le pH a été surveillé à l'aide d'un pH-mètre de type Orion™ Versa Star Pro™ Benchtop de Thermo Scientfic. Il a été maintenu au-dessus de pH 2 pour minimiser la lixiviation des minéraux porteurs d'ETR, notamment les fluorocarbonates (e.g., bastnaésite, parisite). Une fois le pH stabilisé autour de 2,5, après l'ajout progressif de 400 mL de lixiviant, l'essai a été arrêté. La pulpe a ensuite été filtrée à l'aide d'un filtre Büchner et d'un papier filtre en nylon (taille des pores de 0,45 µm) (Figure 3-4). Le solide récupéré, qui constitue la fraction porteuse d'ETR, a été séché à 60°C pendant 24 à 48 h dans une étuve, puis pesé pour déterminer les performances de récupération des ETR et la distribution des RON.

- Séparation magnétique

L'étape de flottation a permis d'obtenir un matériau assez riche en minéraux porteurs d'ETR, mais en parallèle, une certaine quantité de fluorite a été récupérée dans le concentré. Ce fluorure de calcium demeure dans la phase solide avec les ETR après la lixiviation à l'HCl. Toutefois, la fluorite est indésirable dans les procédés d'extraction subséquents, en raison de : i) la formation d'acide fluorhydrique (HF) lors de la cuisson à l'acide sulfurique du concentré d'ETR (Équation 3-1) ou ii) la formation de fluorures d'ETR insolubles (Équation 3-2) lors du traitement caustique suivi d'une lixiviation à l'HCl.

$$CaF_{2\,(s)} + H_2SO_{4\,(l)} \rightarrow 2HF_{(g)} + CaSO_{4\,(s)}$$ Éq. 3-1

$$LnPO_{4\,(s)} + CaF_{2\,(s)} \rightarrow LnF_{3\,(s)} + Ca_3(PO_4)_{2\,(s)}$$ Éq. 3-2

Étant donné que la plupart des minéraux porteurs d'ETR sont paramagnétiques, à la différence de la fluorite qui est diamagnétique, une étape de séparation magnétique a été effectuée dans le but de séparer la fluorite du reste du concentré. Elle a été réalisée par voie humide à l'aide d'un séparateur magnétique de haute intensité (WHIMS, 3X4L Metso). L'identification des conditions les plus performantes de cette séparation magnétique a conduit à la réalisation d'une étude préliminaire investiguant l'effet de l'intensité de l'induction magnétique (10 000–20 000 Gauss) et la densité de la pulpe (10–20% solides totaux – p/v). Les résultats des différents essais de séparation magnétique sont présentés dans l'article de conférence présenté en Annexe A (Traoré et al., 2024). Les essais effectués pour produire le matériau utilisé dans la suite de l'étude ont été réalisés à une intensité d'induction magnétique de 22 500 Gauss et avec une pulpe à 15% solides comme alimentation. La matrice utilisée est formée de 1 320 g de billes en acier de 3/8" de diamètre, soit 9,53 mm.

Trois essais similaires ont été réalisé et pour chacun d'eux, une masse de 120 g de concentré de flottation filtré, séché et homogénéisé a été repulpée dans 680 mL d'eau du robinet pour sa disponibilité et pour des raisons pratiques. Afin de résoudre un problème d'agglomération de particules, la pulpe a été soumise à des ultrasons pendant 10 minutes avant d'alimenter manuellement le séparateur magnétique ajusté à 22 500 G (Figure 3-5). Après chaque passage de la pulpe, 200 mL d'eau du robinet ont été utilisés pour rincer les billes magnétisées, et le matériau rincé a été ajouté à la fraction non magnétique. Ce rinçage entraîne une diminution de la concentration de solides au fil des passages. Ensuite, le concentré magnétique a été récupéré en arrêtant l'induction magnétique et en rinçant les billes sur un tamis de 3 mm d'ouverture. La fraction non magnétique a été soumise aux ultrasons pendant 2 minutes et réintroduite dans l'équipement avec les billes magnétisées pour améliorer la récupération des minéraux porteurs d'ETR. Comme le montre la Figure 3-5, ce processus a été répété trois fois pour un total de quatre passages.

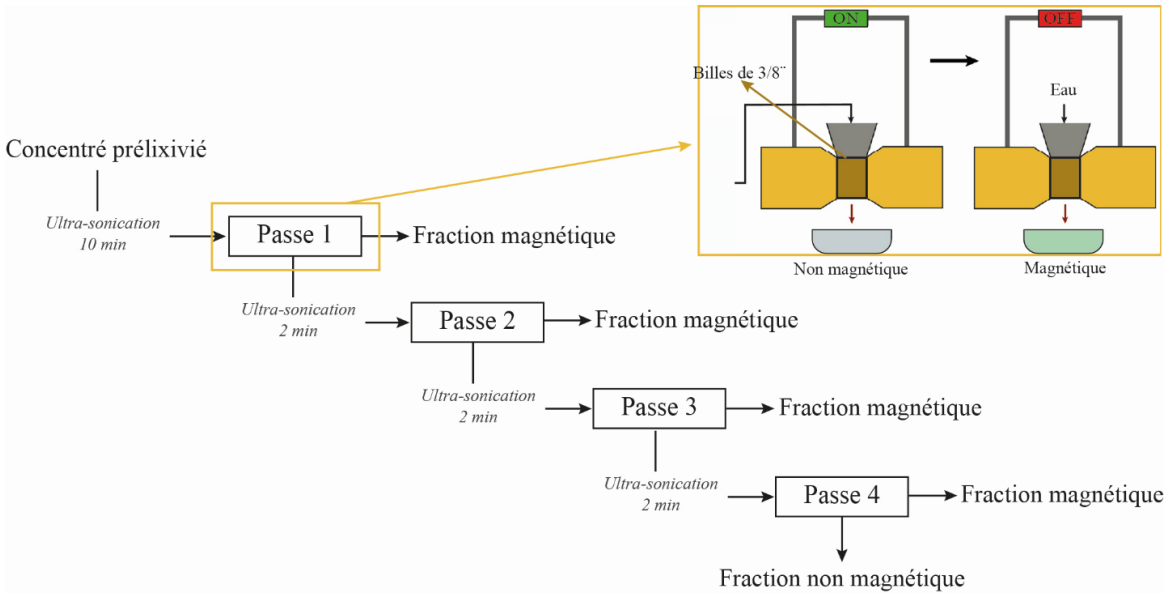

Figure 3-5 Diagramme d'écoulement de la séparation de la fluorite des minéraux porteurs d'ETR par séparation magnétique

- Seconde lixiviation à l'acide chlorhydrique

Les trois fractions magnétiques obtenues ont été combinées puis soumises à une seconde étape de lixiviation à l'HCl dans le but de solubiliser les carbonates résiduels et ainsi améliorer la concentration en minéraux d'ETR, et pouvoir se comparer aux concentrés alimentant les unités hydrométallurgiques actuelles/normes chinoises (Tableau 3-2).

Tableau 3-2 Spécifications relatives à la teneur en fluor dans les concentrés d'ETR (adaptées de Qi, 2018)

Type de concentré	**Teneur minimum en ETR (%)**	**Teneur maximum en F (%)**
Concentré de Bayan Obo*	30	10
Concentré de monazite	50	4
Concentré de bastnaesite	50	8

***Contient bastnaésite et monazite**

Cette seconde étape de lixiviation a été effectuée de manière similaire à la première, mais avec une intensité accrue. Après l'ajout de 350 mL de la solution d'acide chlorhydrique préparée (HCl, 6 M), le pH de la pulpe s'est stabilisé à 3,09 et la réactivité de la lixiviation a diminué. Cependant, il faut noter que le pH minimal ciblé était de 1,5 et que le minimum atteint pendant l'essai a été de 0,98 qui a rapidement augmenté à 1,60. Le fait que le pH final soit de 3,09 est dû à la neutralisation de l'acide par les carbonates encore présents dans la phase solide.

3.3 Cuisson à l'acide sulfurique et lixiviation à l'eau du concentré

Les étapes précédentes constituent en réalité des étapes de prétraitement dans le but de produire un concentré plus ou moins représentatif de l'industrie. Cette section présente la méthode de craquage des minéraux et de solubilisation des ETR sur laquelle ce projet a pour objectif d'étudier la distribution des radionucléides. La cuisson à l'acide sulfurique consiste à faire réagir les différents minéraux avec de l'acide sulfurique concentré à des températures supérieures à 200°C.

Pour déterminer la distribution des RON, 7 essais de cuisson à l'acide sulfurique (CAS) ont été réalisés dans différentes conditions (Tableau 3-3). Ils ont été conduits en suivant un plan factoriel à deux facteurs pour évaluer l'effet de la température entre 200 et 500°C et du ratio stœchiométrique acide/concentré entre 1,5/1 et 3/1. Le choix des conditions a été basé d'une part sur une étude antérieure (Demol et al., 2018) et d'autre part sur le désir d'aller plus loin dans l'évaluation de la distribution des RON en fonction des conditions d'opération.

Tableau 3-3 Conditions testées lors des essais de cuisson acide selon le plan factoriel à deux niveaux (14 g de solide par essai)

Essai	**Paramètre 1 (X1)** **Ratio stœchiométrique acide/concentré (%)**	**Masse de H_2SO_4 (98%) ajoutée (g)**	**Paramètre 2 (X2)** **Température (°C)**
CAS 1	150	12,86	200
CAS 2	300	25,71	200
CAS 3	300	25,71	500
CAS 4	150	12,86	500
CAS 5	225	19,29	350
CAS 6	225	19,29	350
CAS 7	225	19,29	350

Dans chacun des essais, une masse de 14 g du concentré d'ETR obtenu après la seconde étape de lixiviation HCl a été pesée dans un creuset en céramique de 170 cm^3 sur une balance de précision (à 0,0001 g près). Afin de respecter le ratio concentré/acide, le volume adéquat d'acide sulfurique a été pipeté et versé minutieusement sur le concentré sous une hotte. Dans les faits, une quantité supérieure à la quantité requise a été mesurée dans une éprouvette graduée et tarée sur une balance. Ensuite, de faibles quantités ont été pipetées dans l'éprouvette et ajoutées dans le creuset jusqu'à ce que la masse de cette dernière diminue de la masse d'acide (98 %) requise. À titre d'exemple, dans la préparation du mélange de l'essai CAS 1, la quantité d'acide sulfurique (98 %) requise était de 12,86 g. Pour ajouter la masse souhaitée, 15 g de H_2SO_4 concentré ont été pesé dans une éprouvette et l'ensemble taré. Ensuite, il a été pipeté jusqu'à ce qu'il ne reste que 2,14 g d'acide dans l'éprouvette. Par la suite, le concentré d'ETR et la solution d'acide sulfurique concentré ont été mélangés à l'aide d'une tige en verre afin de favoriser le contact entre l'acide et les différents grains du concentré d'ETR (Figures 3-6 et 3-7). Lors de ce mélange, plusieurs réactions se sont déclenchées engendrant un dégagement gazeux et de chaleur. Une fois la préparation terminée, le mélange a été introduit dans un four à moufle préchauffé à la température d'essai désirée (Figure 3-6). À la fin de la durée de 3 h de l'essai, le four a été ouvert et le gâteau a été laissé à refroidir à l'intérieur pendant 30 min pour éviter tout risque de craquage thermique du creuset. Puis, le gâteau a été récupéré et laissé à refroidir complètement à l'air libre avant d'être pesé.

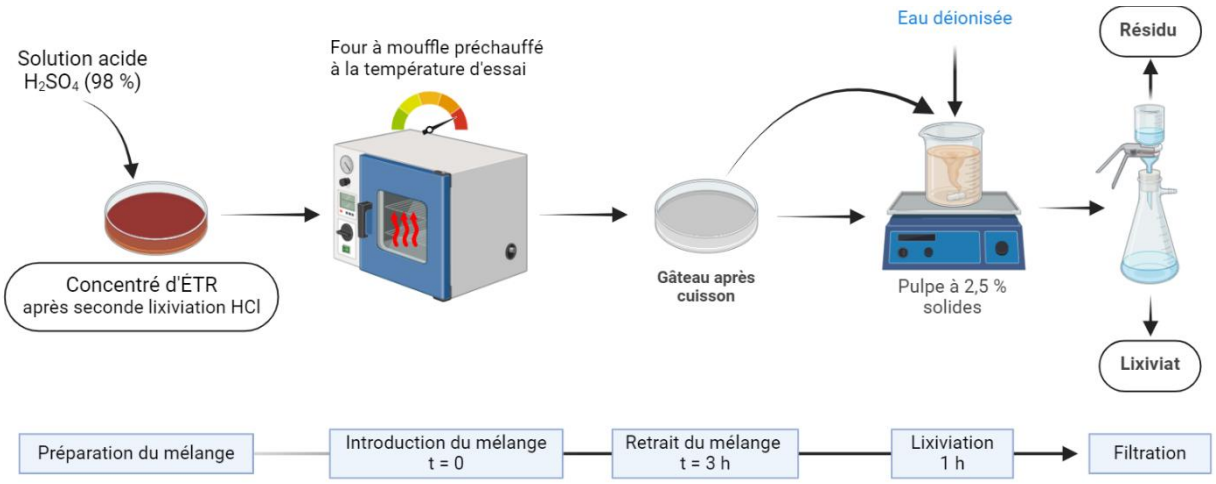

Figure 3-6 Étapes de l'essai de cuisson à l'acide et lixiviation à l'eau

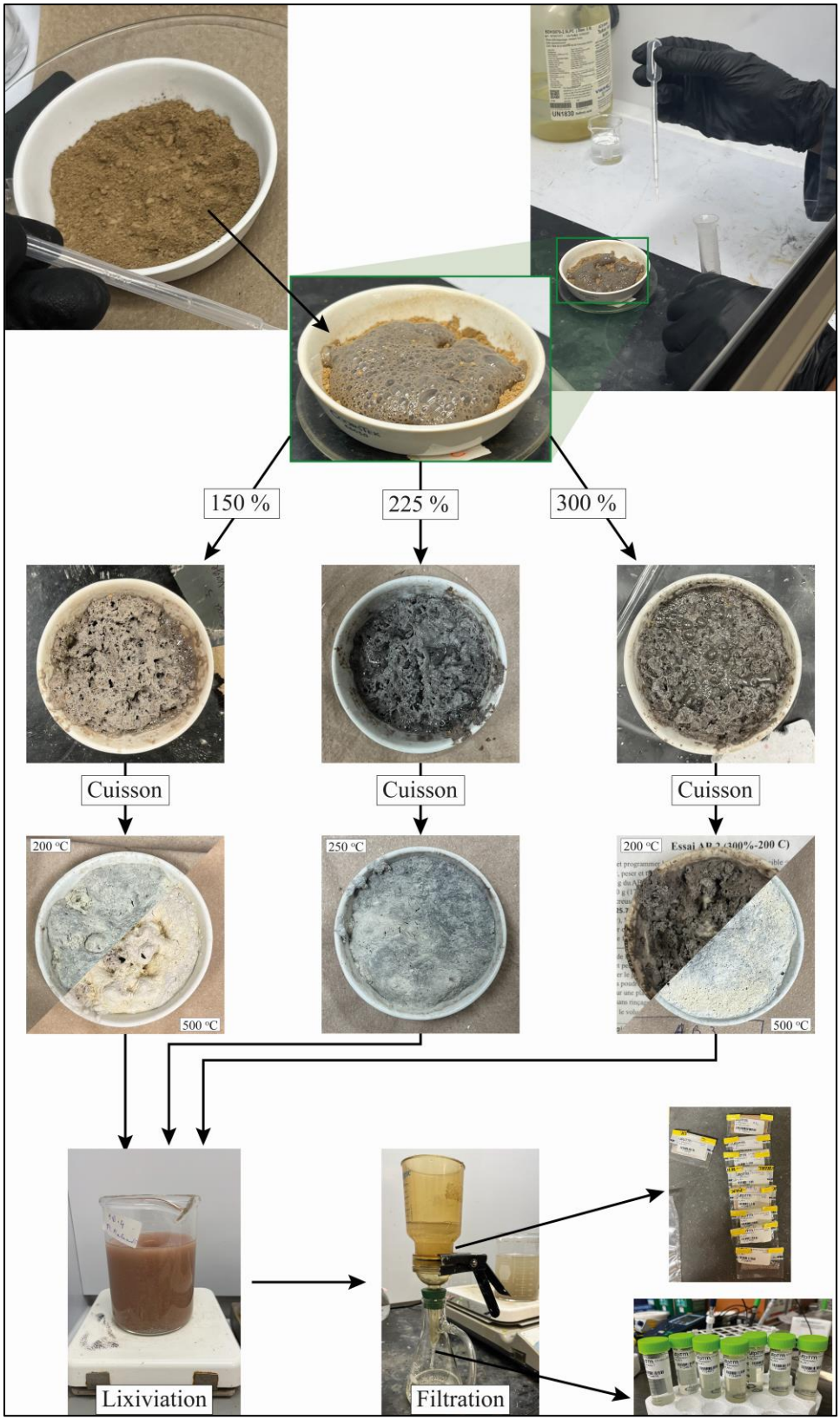

Figure 3-7 Photographies de l'essai de cuisson à l'acide sulfurique et lixiviation à l'eau

Pour réaliser la lixiviation à l'eau post-cuisson acide, les amas formés lors de la cuisson acide ont été brisés à l'aide d'une cuillère à mesure en acier inoxydable. En fonction de la masse récupérée, le gâteau a été mis en pulpe (2,5 % solides) avec de l'eau déionisée dans un bécher. La pulpe a ensuite été agitée pendant 1 h sur une plaque agitatrice à température ambiante. À la fin, la pulpe a été filtrée sur un büchner (taille des pores : 0,45 µm) avec un ajout de 10 mL d'eau pour rincer le bécher. Enfin, le volume du lixiviat a été mesuré et le résidu a été séché à 60°C pendant 24 h et pesé. Cette étape de lixiviation à l'eau a pour but de solubiliser les sulfates d'ETR, surtout ceux formés lors de la cuisson acide. Les résidus solides renferment généralement le quartz et les phases insolubles formées.

3.4 Enlèvement des impuretés par précipitation

Cette étape a été réalisée pour enlever certaines impuretés du lixiviat concentré en ETR après la lixiviation post-cuisson acide. Dans les conditions opérationnelles, les impuretés ciblées ont été essentiellement le Fe, mais aussi l'Al et le Th. Un lixiviat provenant d'un essai aux conditions de centre du plan factoriel (CAS 7) a été soumis à cette étape de neutralisation. La base faible utilisée pour cette neutralisation est une poudre d'oxyde de magnésium (MgO) d'Alfa Aesar, d'une pureté de plus de 99% et composée de particules de 40 à 60 nm de diamètre et ayant une surface spécifique supérieure à 30 m^2/g. Une solution de MgO ayant une concentration de 2,5 g/L a été préparée en dissolvant la quantité adéquate de MgO dans de l'eau déionisée (Figure 3-8). La pulpe a été agitée en permanence pour garantir son homogénéité. L'essai de neutralisation a consisté en l'ajout graduel de la pulpe de MgO à 500 mL de lixiviat sous agitation dans un bécher de 1 L à la température ambiante (Dreisinger et al., 2016). Le suivi et le contrôle du pH ont été assurés à l'aide d'une sonde de pH immergée dans le milieu réactionnel. Le pH initial du milieu (celui du lixiviat) était de 2,02 et celui de la pulpe de MgO était de 9,32. Pour atteindre le pH final visé de 3,50, un volume de 50 ± 2,5 mL de pulpe de MgO a été ajouté, soit 0,5 g de poudre sèche de MgO. Au cours de l'essai, le contenu du bécher est passé d'une solution limpide et légèrement jaunâtre (lixiviat) à une solution orangée trouble et un précipité d'une coloration orange a été formé.

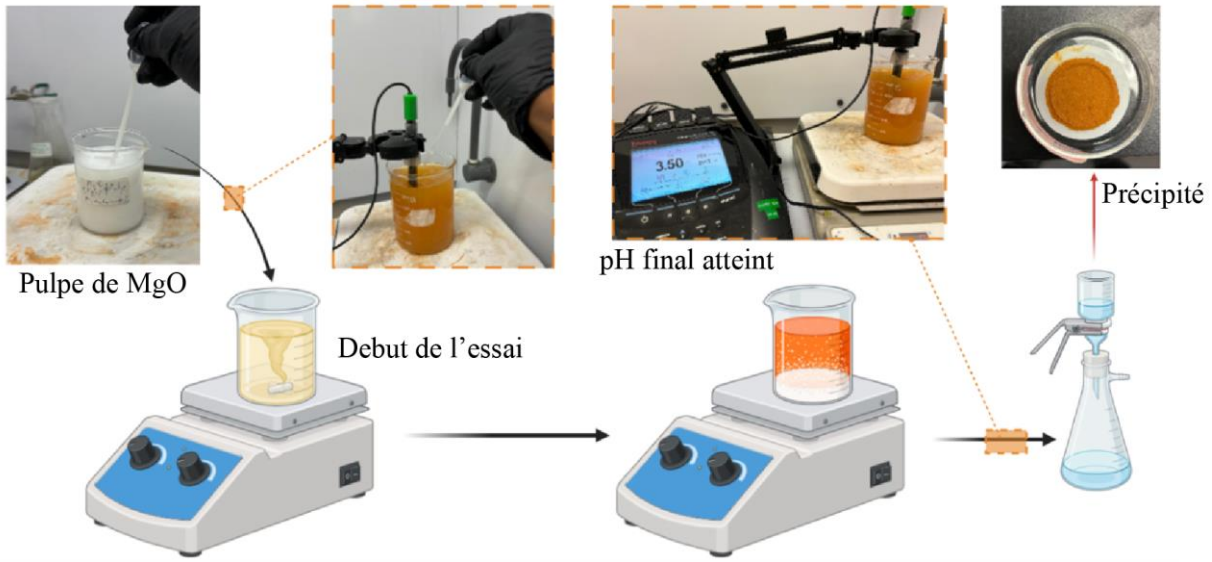

Figure 3-8 Étapes suivies lors de la réalisation de l'essai de neutralisation

L'essai a été arrêté une fois le pH de 3,50 atteint, le mélange contenu dans le bécher a été filtré à l'aide d'un büchner (taille des pores de 0,45 µm). Le précipité orange a été séché dans une étuve à 60°C pendant 24 h. Il a été par la suite analysé par fluorescence X, sur une perle de fusion boratée, Le filtrat final a été analysé par ICP-OES afin d'évaluer l'efficacité de l'essai à précipiter sélectivement les impuretés.

3.5 Méthodes d'analyse

Le matériau de départ et les produits de différents essais ont été filtrés, séchés à 60°C pendant 24 à 48 h et homogénéisés avant de réaliser les caractérisations physico-chimiques et minéralogiques présentées ci-dessous et résumées dans la Figure 3-11.

3.5.1 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique a été effectuée à l'aide du granulomètre Malvern-Panalytical Mastersizer 3000 - Hydro L. Cet instrument utilise le principe de la diffraction laser pour mesurer la taille des particules dispersées dans un liquide et établir leur distribution granulométrique. Le Mastersizer 3000 est équipé d'une source laser et d'une sonde ultrasonique de 40 W pour désagglomérer les éventuels agglomérats. Une pompe centrifuge est également intégrée pour éviter la sédimentation des particules et ainsi garantir que la mesure de l'ensemble de l'échantillon est

effectuée sans biais. La taille maximale des particules pouvant être analysées avec cet instrument est de 2 100 µm, en fonction du matériau. Dans la pratique, une petite quantité d'échantillon (± 1 g) est introduite dans le réservoir du module Hydro LV, rempli de dispersant (généralement de l'eau). L'agitation et l'activation ultrasonique préparent l'échantillon. Pour chaque analyse, 5 mesures précises consécutives (avec moins de 5% de différence entre les P_{90}) sont prises sur le même sous-échantillon.

3.5.2 Analyse minéralogique

Des échantillons provenant d'une campagne d'échantillonnage réalisée au cours de la flottation continue en régime stationnaire ont fait l'objet d'une analyse minéralogique par microscopie électronique à balayage (MEB) sur des sous-échantillons montés sur résine époxy et préparés par SGS Canada (laboratoire situé à Lakefield, Ontario). Un analyseur minéral intégré TESCAN (TIMA-X) a été utilisé pour ce projet en mode de cartographie par points (TDM). Le mode d'analyse TDM utilise une grille d'électrons rétrodiffusés (BSE) à un espacement de pixels prédéterminé pour segmenter les zones d'intensités BSE homogènes et identifier le centre du plus grand cercle inscrit (similaire à la spectroscopie ponctuelle). Il crée ensuite une grille pour l'acquisition de rayons X avec l'espacement de résolution spécifié identique à celui de la BSE. Les données de rayons X provenant de zones présentant des signaux de BSE et d'EDS similaires sont additionnées afin de produire un spectre unique de meilleure qualité pour chaque segment final, qui est utilisé pour l'identification des minéraux. Ce mode d'analyse est adapté à la minéralogie modale, à la taille des grains et à l'analyse de la libération. Les conditions d'analyse pour le TIMA étaient une énergie de faisceau de 25 keV, un courant de sonde de 10,08 nA, un espacement des pixels et des points de 2 µm et 6 µm, respectivement. Environ 2 millions de particules ont été mesurées à partir de chaque échantillon.

3.5.3 Analyse chimique

- Préparation de perles de fusion boratée

Un sous-échantillon de 1 g de chacun des échantillons solides a été utilisé pour produire une perle par fusion boratée destinée à une analyse par fluorescence des rayons X (FRX). L’échantillon est mélangé à 10 g de fondant composé de borate de lithium (66,67% de tétraborate de lithium/ 32,83% de métaborate de lithium/ 0,50% de LiI) dans un creuset en platine et or (95% Pt/ 5% Au). Ensuite,

ce mélange a été fondu à l'aide de l'instrument de fusion boratée CLAISSE TheOx Advanced (Figure 3-9) en suivant le programme de fusion présenté dans le Tableau 3-4. À la fin, le mélange fondu est versé dans une moule et refroidi pour former une perle homogène et uniforme.

Figure 3-9 Préparation de perles boratées avec le fluxeur CLAISSE TheOx Advanced

Tableau 3-4 Étapes et conditions de la fusion boratée

Étapes	Température (°C)	Durée (min)	Autres détails
1- Chauffage/Fusion	1 100	5	-
2- Chauffage/Fusion	1 100	2	Basculement à 30° à une vitesse de 20 rpm
3- Chauffage/Fusion	1 100	12	Basculement à 45° à une vitesse de 30 rpm
4- Versement	-	0	Versement dans les moules
5- Refroidissement	-	1,25	Ventilation à 50%
6- Refroidissement	-	-	Ventilation à 100%

- Digestion des échantillons solides

Dans le cadre des analyses des RON, des échantillons solides ont été expédiés à l'Université Laval. Pour réaliser ces analyses, les échantillons solides ont été dissous selon la méthode suivante. Tout d'abord, 0,1 g de l'échantillon ont été mélangé avec 10 mL d'eau régale (7,5 mL HCl concentré + 2,5 mL HNO_3 concentré) puis digéré aux micro-ondes à 180°C, sous une pression de 3 000 psi

pendant 30 minutes. Cette première digestion étant incomplète en raison de la présence de certaines espèces réfractaires, une séparation solide/liquide a ensuite été effectuée. Le filtrat a, par la suite, été dilué avec de l'eau régale jusqu'à un volume final de 200 mL et conservé. Le solide résiduel (≥ 2,5 µm), quant-à-lui, a été mis en solution séparément par calcination suivie d'une fusion alcaline. Pour ce faire, les solides résiduels ont d'abord été calcinés puis fondus dans 0,7 g de métaborate de lithium à l'aide du fluxeur automatique Katanax X-300. Le mélange fondu a ensuite été dissout dans 100 mL d'acide nitrique (3 M). Enfin, le filtrat de 200 mL issu de la digestion et le filtrat de 100 mL issu de la fusion alcaline ont été combinés pour avoir une seule solution prête pour les analyses et contenant tout l'échantillon dissout (Figure 3-10).

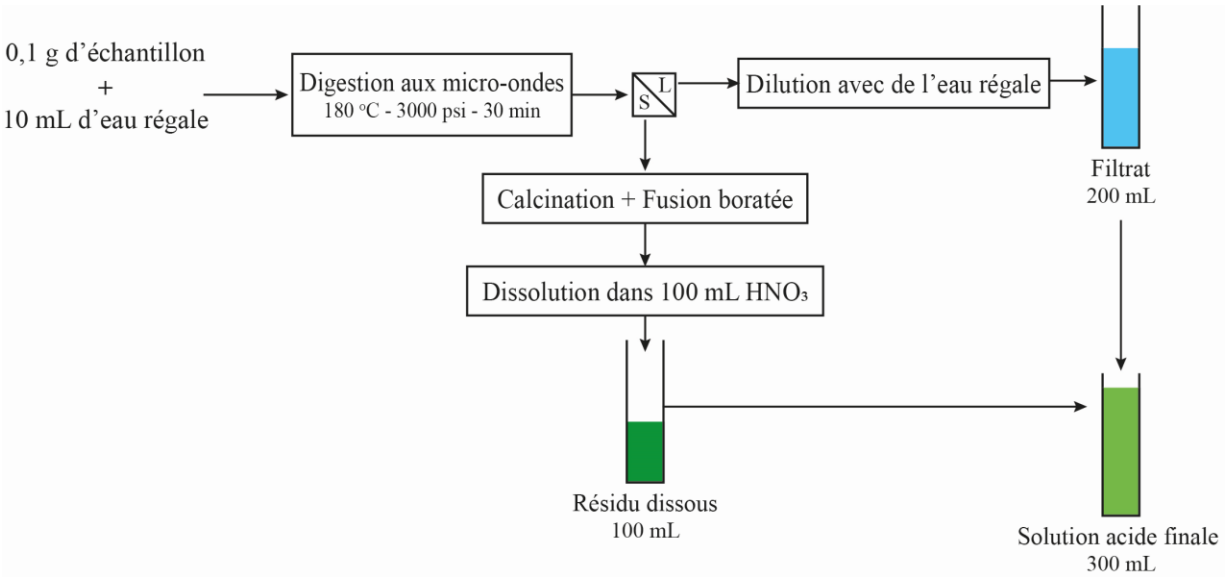

Figure 3-10 Diagramme simplifié de la digestion des échantillons solides

- Analyse chimique (élémentaire) des éléments usuels et du fluor

Pour l'analyse des éléments usuels (e.g., Mg, Ca, Fe), un échantillon de chacun des produits solides a été envoyé au laboratoire SGS Canada à Lakefield (Ontario, Canada). Cette analyse est faite par FRX sur des perles de fusion boratée préparées par le laboratoire externe. Dans un souci de vérification et de validation des résultats, une analyse des éléments usuels a également été faite par spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS/MS), avec un appareil

Agilent 8900 Triple Quadripole ICP-MS, au département de chimie de l'Université Laval (Québec, Canada). Les échantillons soumis à cette analyse sont les lixiviats post-cuisson à l'acide sulfurique et les solutions de digestion des échantillons de résidus post-cuisson. Les teneurs en fluor de l'alimentation et du concentré de séparation magnétique ont été déterminées par fluorescence X dispersive en longueur d'onde (WDFRX) dans le laboratoire SGS Canada à Lakefield.

- Analyse chimique des éléments de terres rares

Les perles de fusion boratée ont été analysées par FRX à l'aide de l'analyseur Epsilon 1 de Malvern Panalytical dans le but de quantifier les ETR dans les solides. Les teneurs dans les lixiviats ont été évaluées par ICP-OES (ICP-OES 5800) dans les laboratoires de l'URSTM-UQAT, après une dilution des lixiviats dans de l'acide nitrique (HNO_3 à 2%). Pour préparer la solution acidifiée pour l'analyse, 9,8 mL de lixiviat ont d'abord été mélangés avec 0,2 mL d'acide nitrique concentré. Ensuite, 1 mL de cette solution a été dilué avec 9 mL d'acide (HNO_3 à 2 %), donnant une solution diluée au 1/10. Enfin, 1 mL de la solution 1/10 a été dilué dans 9 mL de solvant, ce qui a conduit à une solution finale diluée par 1/100. Les ETR ont également été analysées au laboratoire de radioécologie de l'Université Laval, en parallèle avec les RON, par la méthode ICP-MS-MS. Les lixiviats et les solutions d'échantillons solides ont été soumis à cette analyse.

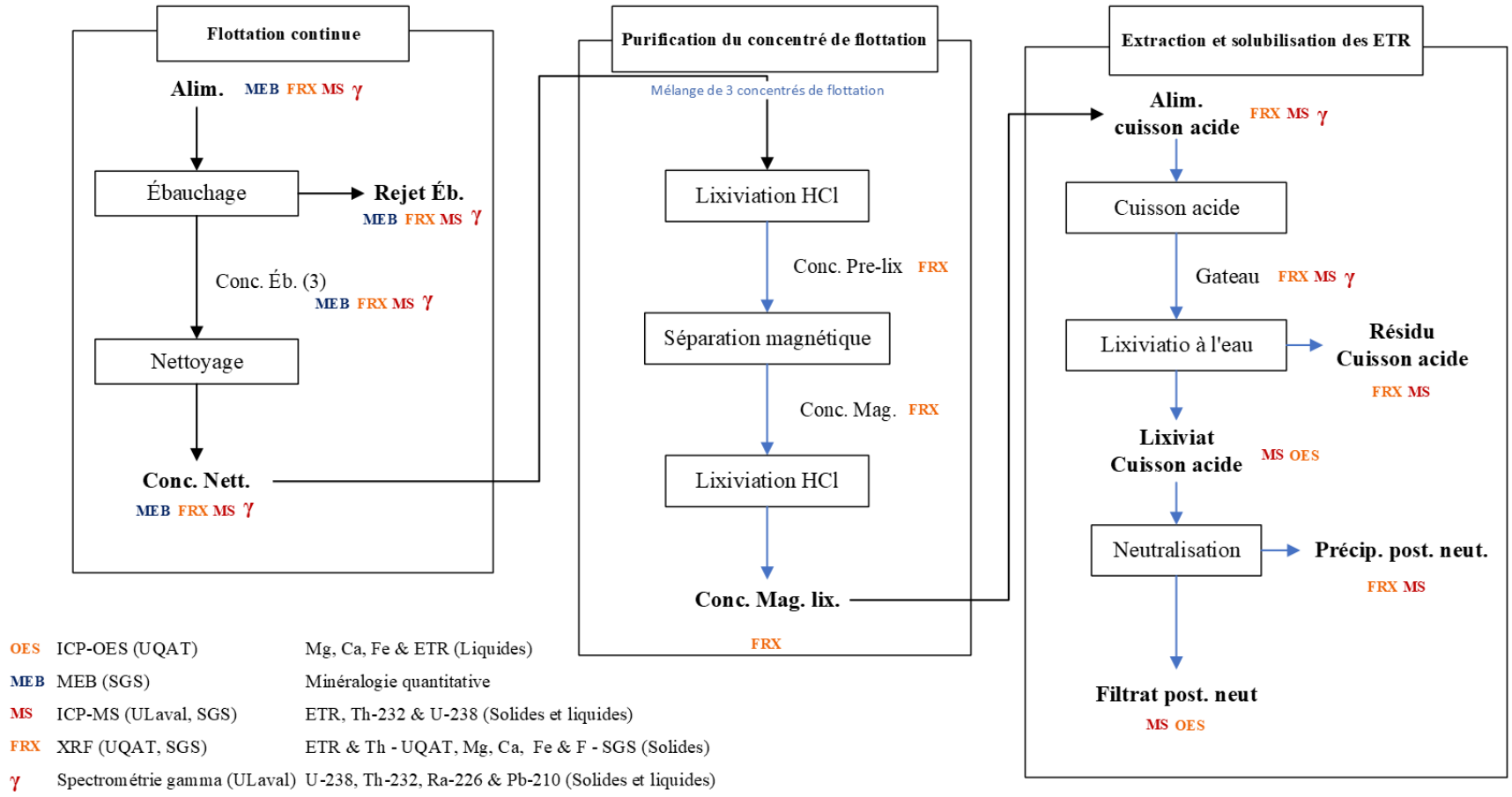

Figure 3-11 Diagramme récapitulatif des essais réalisés ainsi que les différentes analyses

3.6 Analyse radiologique

L'analyse des radionucléides dans les échantillons solides du circuit de flottation a été faite par spectrométrie gamma en utilisant le spectromètre GAMMA High Purity Germanium d'ORTEC couplé au logiciel Gamma vision. Dans les solutions acides (post-digestion) et les lixiviats post-cuisson à l'acide sulfurique, les teneurs en radionucléides ciblés (U-238, Th-232, Ra-226, Pb-210) ont été déterminées au laboratoire de radioécologie de l'Université Laval, par la méthode ICP-MS-MS. Au préalable, les échantillons solides ont été digérés comme détaillés précédemment. À cause de la teneur trop faible des radionucléides dans les solutions à analyser, les radionucléides ciblés ont été séparés et préconcentrés par chromatographie d'extraction (EXC) et chromatographie à échange ionique (IEC). La technique de séparation et de préconcentration a été élaborée dans le cadre d'un projet de maîtrise conjoint avec ce projet actuel à l'Université Laval par Samuel Gérard (Gérard, 2025). Les résines chromatographiques utilisées pour la séparation radiochimique sont :

- Résine TRU pour récupérer l'U-238 et le Th-232 ;
- Résine SR de Eichrom pour le Pb-210 et le Po-210 ;
- Résine hybride HRa-01 (50W8 de chez Eichrom et Ra-01 de IBC Advanced technologies) pour le Ra-226.

Les RON d'intérêt sont par la suite concentrés en éluant les résines dans un volume de solution plus petit destiné à l'analyse ICP-MS-MS.

3.7 Analyse statistique des résultats du plan factoriel de CAS

Seules les données issues des essais de cuisson à l'acide sulfurique ont fait l'objet de cette analyse. Ces données ont été compilées, traitées puis analysées à l'aide du logiciel Design-Expert (version Stat-Ease 23), un logiciel offrant des outils pour l'établissement des plans d'expériences ou factoriels avec une combinaison de plusieurs facteurs. Il permet également d'inclure des points centraux pour que le plan factoriel soit plus robuste et pour vérifier la reproductibilité des expériences. L'analyse des données réalisée avec ce logiciel permet d'évaluer l'impact des différents facteurs opératoires (i.e., température, ratio acide/concentré) et d'identifier ceux qui sont statistiquement significatifs. Dans ce cas, la significativité de l'effet de chaque facteur est déterminée à l'aide de l'indice de Pareto. À la Figure 3-12, chaque carré représente l'effet d'un paramètre. Pour savoir si l'effet d'un facteur est significatif, il suffit de sélectionner les carrés

correspondants. Si la barre correspondante sur le diagramme de Pareto dépasse la limite de référence, le facteur est généralement significatif. Une valeur *p* inférieure à 0,05 (*p*-value ou probabilité de se tromper en admettant le paramètre comme étant significatif) justifie habituellement de conserver un paramètre dans le modèle.

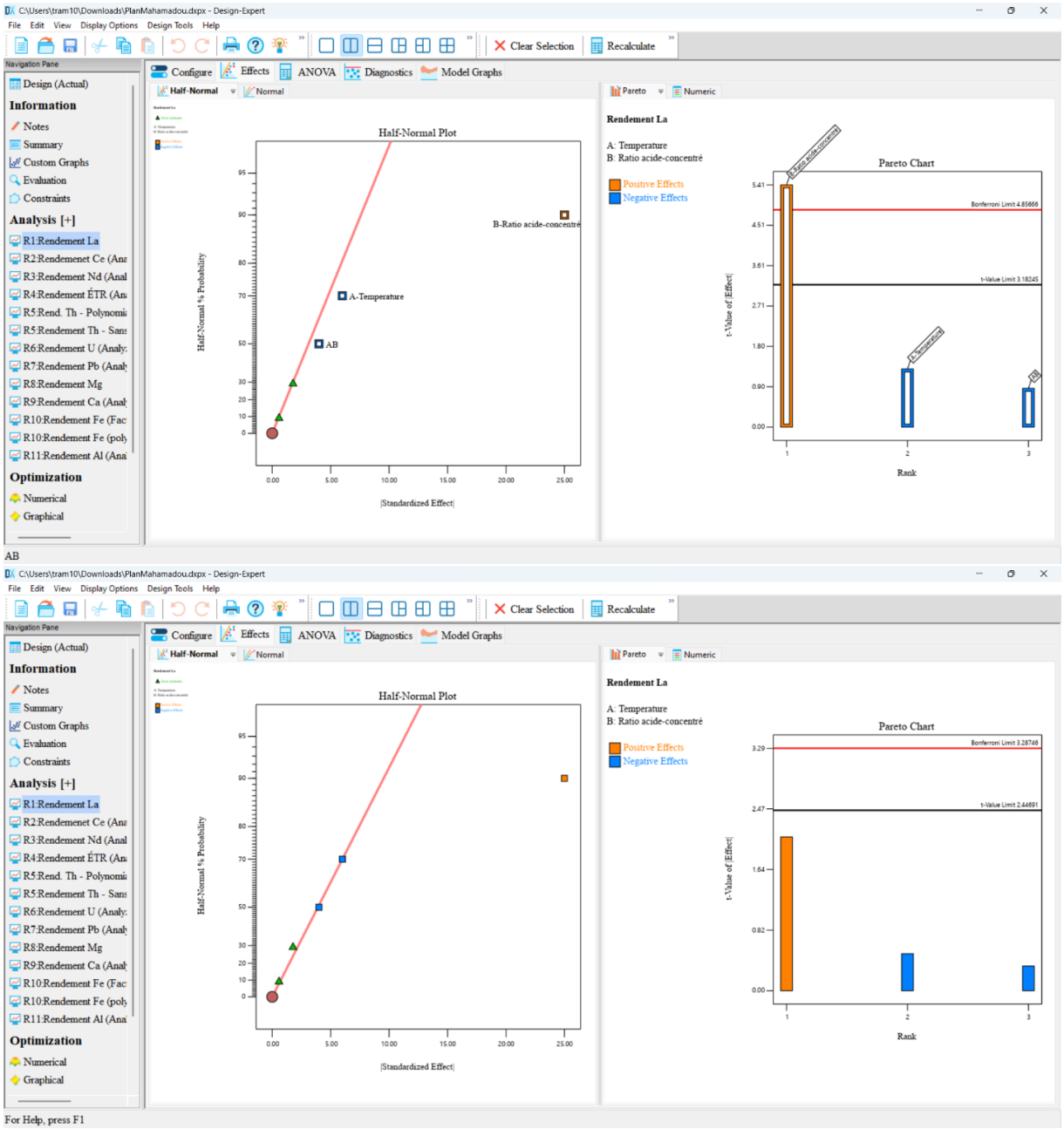

Figure 3-12 Interface du logiciel Design-Expert® montrant le diagramme de Pareto

Une fois les facteurs significatifs identifiés et sélectionnés, le logiciel permet d’établir un modèle mathématique statistique avec une très bonne précision. Il faut cependant noter que ce modèle est empirique, il n'est entièrement valide que dans la plage d’expérience.

CHAPITRE 4 Résultats et interprétation des résultats des procédés de concentration des minéraux porteurs d'ETR

Ce chapitre se consacre à la présentation des résultats de caractérisation des matériaux solides avant et après le procédé de flottation réalisé en mode continu. En rappel, ce procédé a pour but d'enrichir le matériau de départ en minéraux porteurs d'ETR pour une extraction subséquente efficace d'une part et d'autre part, d'enlever des minéraux de gangue indésirables, notamment les carbonates, lors des procédés d'extraction. La section se termine par une analyse sur la distribution des radionucléides lors de l'étape de flottation, un aspect rarement documenté dans la littérature.

4.1 Caractérisation minéralogique et chimique du matériau de départ

La composition modale du matériau de départ, issue de l'analyse minéralogique quantitative réalisée au MEB, est présentée au Tableau 4-1. Les résultats montrent que les carbonates représentent plus de 83% de la masse du matériau et que le minéral dominant (74%) est la dolomite ($Ca,Mg(CO_3)_2$). Les minéraux porteurs d'ETR, représentant un total de 2,13%, sont la monazite, la bastnaésite, la parisite/synchysite et le xénotime. Ces résultats sont en accord avec des études antérieures portant sur du matériel provenant du gisement Ashram (Mitchell & Smith, 2017; Cassof et al., 2024). Cette caractérisation minéralogique a également mis en évidence la présence de fluorite (CaF_2) et d'apatite ($Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$). Aucun minéral explicitement porteur de Th ou d'U n'a été identifié, ce qui suggère que ces éléments sont probablement présents en concentrations mineures dans d'autres minéraux.

L'analyse minéralogique réalisée sur le matériau de départ, qui avait été broyé jusqu'à un P_{80} d'environ 23 µm, montre aussi que 77,4% de la monazite est complètement libre (non attachée à d'autres phases minérales), comparativement à 66,1% pour la bastnaésite. Les niveaux de libération des autres minéraux porteurs d'ETR étant similaires, il est possible d'affirmer que le niveau de libération de ces minéraux est suffisant pour une récupération satisfaisante des minéraux porteurs d'ETR par flottation.

Tableau 4-1 Composition minéralogique du matériau de départ provenant d'une cartographie réalisée au TIMA

Famille	**Minéral**	**Formule**	**Distribution massique (%)**
Minéraux porteurs d'ETR	Monazite	(Ln, Th) PO_4	1,59
	Xénotime	YPO_4	0,05
	Bastnaésite	$LnCO_3F$	0,37
	Parisite/Synchysite	$CaLn_2(CO_3)_3F_2/CaLn(CO_3)_2F$	0,12
Phosphate	Apatite	$Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$	1,21
Fluorure	Fluorite	CaF_2	5,77
Carbonates	Calcite	$CaCO_3$	2,09
	Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	73,8
	Ankérite/Sidérite	$Ca(Fe(II),Mg,Mn)(CO_3)_2$	3,09
	Mg-Mn-Sidérite	$FeCO_3$	4,54
Oxydes	Oxydes de Fe	Fe_2O_3, Fe_3O_4	3,13
	Ilménite/Rutile	$FeTiO_3/TiO_2$	0,14
Silicates	Amphibole/Pyroxène	-	0,61
	Biotite	$K(Mg,Fe^{2+})_3[AlSi_3O_{10}(OH,F)_2]$	0,25
	Chlorite	$(Fe,Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$	0,41
	Quartz	SiO_2	1,31
	Autres silicates	-	0,37
Sulfures	Sulfures	MeS	0,45
	Autres minéraux	-	0,73
Total			100

L'analyse chimique réalisée par FRX pour valider la caractérisation minéralogie a donné les teneurs élémentaires présentées dans le Tableau 4-2. La faible teneur en U mesurée est en adéquation avec le fait qu'aucun minéral porteur d'U n'ait été explicitement identifié. Sommairement, la composition chimique et minéralogique met en évidence le potentiel de valorisation des ETR et de la fluorite, identifiée par l'entreprise Commerce Resources comme sous-produit à valoriser, du matériau à l'étude (Mitchell & Smith, 2017). Les teneurs en minéraux d'ETR, ainsi qu'en La, Ce, et Nd, confirment que des étapes de concentration minérale et

d'extraction chimique sont requises afin d'atteindre une teneur suffisante pour les étapes d'extraction soit supérieure à 30% OTR et idéalement supérieur à 60% OTR (Qi, 2018).

Tableau 4-2 Composition chimique du matériau de départ

Élément	**Mg**	**Ca**	**Fe**	**La**	**Ce**	**Nd**	**^{232}Th**	**^{238}U**
Teneur (%)	6,74	20,2	9,00	0,39	0,63	0,28	0,04	0,00001

4.2 Flottation en continu à l'échelle mini-pilote

La flottation réalisée à l'échelle mini-pilote visait à évaluer l'efficacité du procédé en circuit continu, dans les conditions validées à l'échelle laboratoire à travers plusieurs essais en mode discontinu (batch). Cette section décrit de manière succincte les performances obtenues au niveau des ETR, afin de démontrer la capacité du circuit à concentrer les minéraux porteurs d'ETR. Il est à noter qu'une analyse plus détaillée et approfondie des performances du procédé de flottation est présentée dans l'article intitulé « Batch vs. Continuous Flotation: A Comparative Efficiency Analysis of Rare Earth Elements Minerals and Dolomite Separation », soumis pour le symposium Laplante-Laskowski 2025 tenu en janvier 2025 à Ottawa. Les résultats d'analyse des radionucléides sont ensuite présentés et discutés afin d'établir leur distribution dans les flux et ainsi documenter cet aspect important.

4.2.1 Performance générale du circuit de flottation

La flottation réalisée a permis de récupérer près de 59%[1] des ETR (i.e., La, Ce, Nd), tel que présenté à la Figure 4-11, le tout avec une récupération massique de 10% au concentré final (concentré de nettoyage). Bien que les données minéralogiques n'aient pas été réconciliées et ne permettent pas un calcul explicite des récupérations minérales, les valeurs présentées au Tableau 4-3 suggèrent des récupérations plus élevées pour la bastnaésite, la parisite/synchysite et la monazite que pour le xénotime. Cette performance se traduit aussi par un enrichissement important des teneurs en ETR mesurées par FRX, qui sont passées de 1,3 à 6,9% La+Ce+Nd. Ces données, combinées aux

[1] Comme expliqué dans l'article de Mobaraki Moghaddam et al. (2024), le rendement réel est supérieur à la fraction des ETR récupérés au concentré, indiquée à la Figure 4-1, puisqu'une partie des ETR a été « dérobée » par la prise d'échantillons de flux internes (concentré d'ébauchage et rejet de nettoyage).

mesures de masse, ont permis de calculer la perte de presque 1/3 des ETR au rejet d'ébauchage. Tel que discuté dans l'article de conférence (Mobaraki Moghaddam et al., 2024), cette perte est principalement attribuable :

- Au faible nombre de réacteurs en série (3 à l'ébauchage et 1 au nettoyage) qui, combiné aux temps de résidence courts, mènent à une quantité importante de court-circuitage. L'ajout de cellules d'ébauchage permettrait de diminuer les pertes à cette étape.
- Le problème ci-dessus a été aggravé par l'ajout d'eau qui était requis pour faciliter la circulation de la mousse. Cet ajout d'eau a entraîné une diminution importante de la pulpe, résultant en une réduction supplémentaire du temps de résidence.

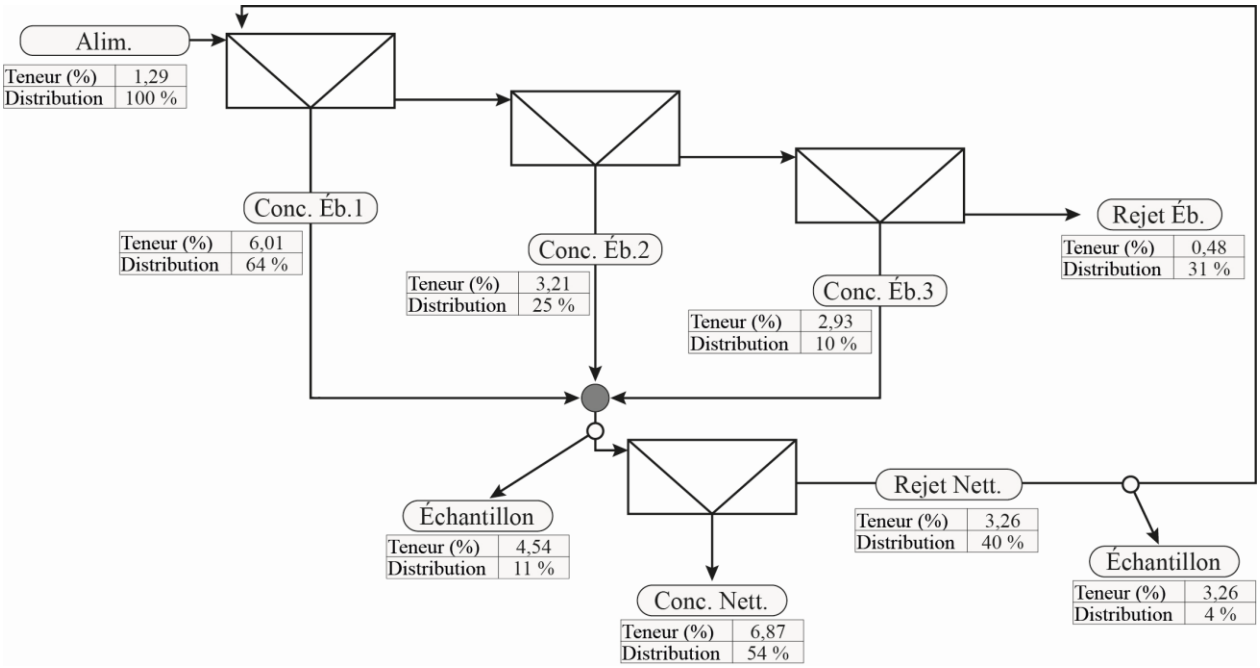

Figure 4-1 Teneur et distribution des OTR dans le procédé de flottation des minéraux porteurs d'ETR

L'évaluation des performances faite ici se concentre davantage sur l'utilisation d'un facteur d'enrichissement du matériau et la récupération de quelques éléments. Le facteur d'enrichissement s'exprime par le rapport entre la teneur de l'élément d'intérêt dans le concentré et sa teneur dans l'alimentation fraîche du circuit. Ainsi, les teneurs minérales présentées dans au Tableau 4-3 mettent en évidence un facteur d'enrichissement de 6 pour la monazite et d'environ 10 pour

bastnaésite. La teneur en parisite/synchysite a pour sa part été multipliée par 7, contre seulement 4 pour le xénotime, qui apparait comme le minéral d'intérêt le moins concentré par ce procédé. Cet enrichissement est en adéquation avec les récupérations en OTR satisfaisantes montrées sur la Figure 4-1. Quant aux minéraux de gangue, une proportion importante de la dolomite a été rejetée, puisque seulement 9% de la masse de dolomite initialement présente s'est retrouvé dans le concentré d'ETR final. Tous les autres minéraux non utiles ont montré une faible récupération (≤ 6%), sauf l'apatite. Cette dernière a manifestement été flottée avec les minéraux porteurs d'ETR, avec un facteur d'enrichissement s'élevant à 9,4. Ceci correspond à un comportement attendu, puisque les acides hydroxamiques ont déjà été démontrés comme efficaces pour flotter l'apatite (Wang et al., 2019).

Tableau 4-3 Composition minéralogique (% p/p) des produits finaux de la flottation en comparaison avec le matériel de départ

Minéral	**Alimentation**	**Concentré de nettoyage**	**Rejet de l'ébauchage**
Monazite	1,59	9,54	0,54
Xénotime	0,05	0,20	0,03
Bastnaésite	0,37	3,66	0,07
Parisite/synchysite	0,12	0,88	0,07
Apatite	1,21	11,3	0,37
Fluorite	5,77	3,68	6,13
Calcite	2,09	1,24	2,36
Dolomite	73,8	65,6	74,0
Ankérite/sidérite	3,09	0,70	3,41
Mg-Mn-sidérite	4,54	0,60	4,64
Oxyde de Fe et/ou Ti	3,27	1,49	3,64
Silicates	2,95	0,40	3,39
Autres minéraux	1,15	0,73	1,28
Total	100	100	100

De façon intéressante, l'analyse minéralogique quantitative réalisée a permis d'établir des récupérations en fonction de la taille des grains pour les différents minéraux. Comme discuté dans l'article de conférence en Annexe A, il existe une plage de tailles optimales, entre 7 et 12 µm, où les minéraux porteurs d'ETR sont récupérés dans une proportion plus importante. Ceci s'explique par le fait que les particules grossières sont mal libérées, alors que les particules fines présentent une faible probabilité d'attachement bulle-particule, des concepts largement connus dans le domaine de la flottation. La récupération des minéraux de gangue, qui devraient être davantage hydrophiles, a plutôt tendance à augmenter au fur et à mesure que la taille des particules diminue, ce qui s'explique par la contribution de l'entraînement particulaire qui s'accroit lorsque la taille des particules diminue. Autrement dit, les fines particules de gangue ont tendance à être récupérées en suivant l'eau présente dans la mousse, alors que les particules de gangue grossières, pour leur part, sédimentent vers le fond de la cellule de flottation et ne sont pas récupérées. Toutefois, la dolomite ferrifère présente un comportement se situant à mi-chemin entre ces deux extrêmes, ce qui pourrait s'expliquer par une faible hydrophobicité menant à une flottation lente.

4.2.2 Distribution des radionucléides

Afin de mieux comprendre le comportement des RON, les échantillons prélevés lors de la flottation ont été analysés par ICP-MS-MS et spectrométrie gamma. Les résultats présentés dans cette sous-section visent à établir la distribution des RON dans les différents flux du circuit, autrement dit comment ils se répartissent de l'alimentation vers les flux de sortie. Les récupérations massiques et les teneurs en RON sont utilisées pour établir le bilan et évaluer cette distribution, calculée pour un élément X en utilisant la formule suivante :

$$Distribution\ X\ (\%) = \frac{\text{Teneur } X_{Flux}\ (\%) * \ Masse_{Flux}(g)}{\text{Teneur } X_{Alim.}\ (\%) * \ Masse_{Alim.}(g)} * 100 \qquad \text{Éq. 4.1}$$

Aussi, selon le principe de conservation de la matière, il est possible de recalculer la teneur d'un radionucléide X dans l'alimentation, à partir de la formule suivante (pour des radionucléides de longue demi-vie > 10 ans, l'impact de la désintégration sur la conservation de la matière sera négligeable):

$$Distribution\ X\ (\%) = \frac{\text{Teneur } X_{Flux}\ (\%) *\ Masse_{Flux}(g)}{\text{Teneur } X_{Alim.}\ (\%) *\ Masse_{Alim.}(g)} * 100 \qquad \text{Éq. 4.2}$$

$$\%\ X_{Alim.} = \frac{\sum \%X_{Conc.Éb.1-3} * M_{Conc.Éb.1-3} + \%X_{Rej\ Éb.} * M_{Rej\ Éb.} - \%X_{Rej\ Nett.} * M_{Rej\ Nett.}}{\sum M_{Conc.Éb.1-3} + M_{Rejet\ Éb.} - M_{Rejet\ Nett.}} \qquad \text{Éq. 4.3}$$

Les activités spécifiques du Th-232 et de l'U-238 mesurées par spectrométrie gamma ont été converties en % et en ppm de la manière suivante :

Calcul de l'activité spécifique de l'élément *X* (Bq/g de *X*) (Bataillon et al., 2018) :

$$Activité\ spécifique\ de\ X\ (Bq/g\ de\ X) = \lambda \times \frac{N_A}{M} = \frac{\ln(2) \times N_A}{t_{1/2} \times M} \qquad \text{Éq. 4.4}$$

Où λ est la constante de désintégration du radioisotope *X* en Bq, $t_{1/2}$ son temps de demi-vie en s ou Bq^{-1}, N_A le numéro d'Avogadro ($6{,}022*10^{23}$ mol^{-1}) et *M* la masse molaire de *X* en g/mol.

Calcul de la teneur de l'élément *X* (%) :

$$Teneur\ de\ X\ (\%) = \frac{\text{Activité spécifique de X mesurée } (kBq/kg\ de\ matériau)}{Activité\ spécifique\ de\ X\ (kBq/kg\ de\ X)} \times 100 \qquad \text{Éq. 4.5}$$

Les mesures de la teneur en Th-232, faites à la fois par ICP-MS-MS et par spectrométrie gamma, sont présentées au Tableau 4-4, avec le calcul « théorique » de la teneur dans l'alimentation. Pour les mesures par ICP-MS-MS, le fait que l'alimentation reconstituée soit généralement proche de la valeur mesurée témoigne du fait que les mesures sont majoritairement cohérentes (i.e. respectent la conservation de la matière). Cependant, la teneur en Th-232 mesurée par spectrométrie gamma dans le rejet d'ébauchage (459,6 ppm) diffère considérablement de celle obtenue par ICP-MS-MS et suggère une incohérence par rapport aux autres mesures. De plus, lors d'un essai de flottation réalisé en 2015 par Commerce Resources Corp. sur des échantillons provenant du même gisement, la teneur mesurée était de 237 ppm (Costis et al., 2021), une valeur qui se rapproche davantage de

celle obtenue par ICP-MS-MS. Cette comparaison suggère que la mesure de la teneur en Th-232 par spectrométrie gamma puisse être surestimée, ce qui pourrait signifier que nous nous approchons de la limite de détection de cette méthode d'analyse. En conséquence, pour établir les bilans de matière avec la spectrométrie gamma, la teneur en Th-232 dans le rejet d'ébauchage a été recalculée en se basant sur les résultats obtenus pour les autres flux. Ce recalcul conduit à une valeur « calculée » de 207 ppm.

Tableau 4-4 Teneurs en U-238 et Th-232 de différents flux du circuit de flottation opéré en mode continu

Flux	**U-238 (ppm)**		**Th-232 (ppm)**	
	ICP-MS-MS	Sp. gamma	ICP-MS-MS	Sp. gamma
Alimentation	0,14	0,12	415	429
Alimentation reconstituée	0,12	0,21	415	1 299
Concentré d'ébauchage 1*	0,10	0,32	1 685	1 530
Concentré d'ébauchage 2*	0,11	0,32	1 037	1 530
Concentré d'ébauchage 3	0,13	0,47	1 012	1 145
Rejet d'ébauchage	0,12	0,19	181	460**
Concentré de nettoyage	0,11	0,70	2 185	2 641
Rejet de nettoyage	0,12	0,37	986	1 276

**En raison de la quantité de matière insuffisante, ces échantillons ont été combinés pour l'analyse.*

***Recalculée*

En ce qui concerne l'U-238, pour l'analyse à l'ICP-MS-MS, la teneur brute de l'alimentation était supérieure à celle de tous les autres flux, ce qui représente une incohérence, à moins qu'une portion de l'uranium ait pu être lixiviée durant le procédé de flottation, ce qui apparaît peu probable, puisque seuls de faibles niveaux d'uranium ont été détectés dans ce liquide. La concentration de l'alimentation a donc été recalculée afin d'avoir un bilan cohérent. L'écart relatif entre la teneur mesurée (0,136 ppm) et celle calculée (0,118 ppm) s'élève à environ 13%. Cette imprécision de la mesure s'explique en partie par la faible teneur en U dans le matériau étudié, ainsi que par la faible

différence de concentration entre les flux. Les concentrations en U-238 calculées à partir des activités obtenues par spectrométrie gamma, pour leur part, présentent une plus grande incohérence. Il est à noter qu'elles sont toutes inférieures à la limite de détection de l'appareil utilisé et qui est estimée à 0,01 kBq/kg (équivalent de 0,07 ppm d'U-238). Afin de pouvoir établir un bilan cohérent avec ces activités converties en teneur (ppm), la teneur en U-238 d'alimentation recalculée (à partir des flux de sortie) a été utilisée, plutôt que celle directement mesurée.

Enfin, d'autres radioisotopes de la série de l'U-238, du Th-232 et de l'U-235 ont également été analysés. En raison d'incertitudes entourant la méthode d'analyse, ces résultats ne peuvent pas être utilisés pour établir le bilan des matières ni pour évaluer la distribution de tous les radionucléides, bien qu'ils puissent être utilisés pour une analyse qualitative. Les teneurs retenues ont été combinées avec les distributions massiques établies lors de l'échantillonnage pour établir la distribution du Th-232 et de l'U-238. La Figure 4-2 montre le diagramme de cette distribution au cours du procédé de flottation. Il est à noter qu'en raison des doutes qui subsistent sur les analyses par spectrométrie gamma, les discussions suivantes s'appuient principalement sur leur distribution basée sur les résultats d'analyse par ICP-MS-MS.

Les résultats présentés en Figure 4-2 montrent que le Th-232 et l'U-238 se distribuent très différemment. Pour le Th-232, près de 53,5% de la quantité alimentée se retrouve dans le concentré final (le concentré de nettoyage), tandis que seulement 37,4% sont envoyés dans le rejet final (rejet d'ébauchage). Une distribution quasi similaire est observée pour les ETR, avec 53,3% dans le concentré et 31,3% dans le rejet. Cette similarité dans la distribution entre les ETR et le Th-232 appuie le fait que le Th-232 a suivi les ETR au cours de la flottation, ce qui s'explique d'une part, par le fait que le Th est majoritairement contenu dans la monazite qui est également le principal minéral porteur d'ETR dans notre matériau, et d'autre part, que le procédé de flottation est une séparation sans changement de composition des minéraux. La distribution basée sur la spectrométrie gamma est un peu différente de celle basée sur l'ICP-MS-MS en termes de valeur, mais montre la même tendance de concentration du Th avec les ETR.

Quant au second RON analysé, l'U-238, il est à noter qu'il ne se comporte pas comme le Th-232. Seulement 9,8% de l'U-238 alimenté dans le procédé de flottation se retrouvent dans le concentré final. Tout comme la relation entre le Th-232 et les ETR, une très bonne corrélation entre la distribution de l'U-238 et la récupération massique dans les différents flux est observée. Cela

suggère qu'il n'y a eu ni concentration ni à appauvrissement important en U-238 au cours de la flottation, il suit seulement la masse. Bien que le minéral porteur d'U ne soit pas identifié dans ce projet, l'analyse des récupérations minérales permet déjà d'affirmer qu'il n'est porté ni par les minéraux d'ETR, ni par l'apatite ou la fluorite, qui se sont tous concentrés lors de la flottation. Il apparait plus probable que la faible quantité d'U présente soit disséminée dans un ou plusieurs des minéraux de gangue p. ex. la dolomite.

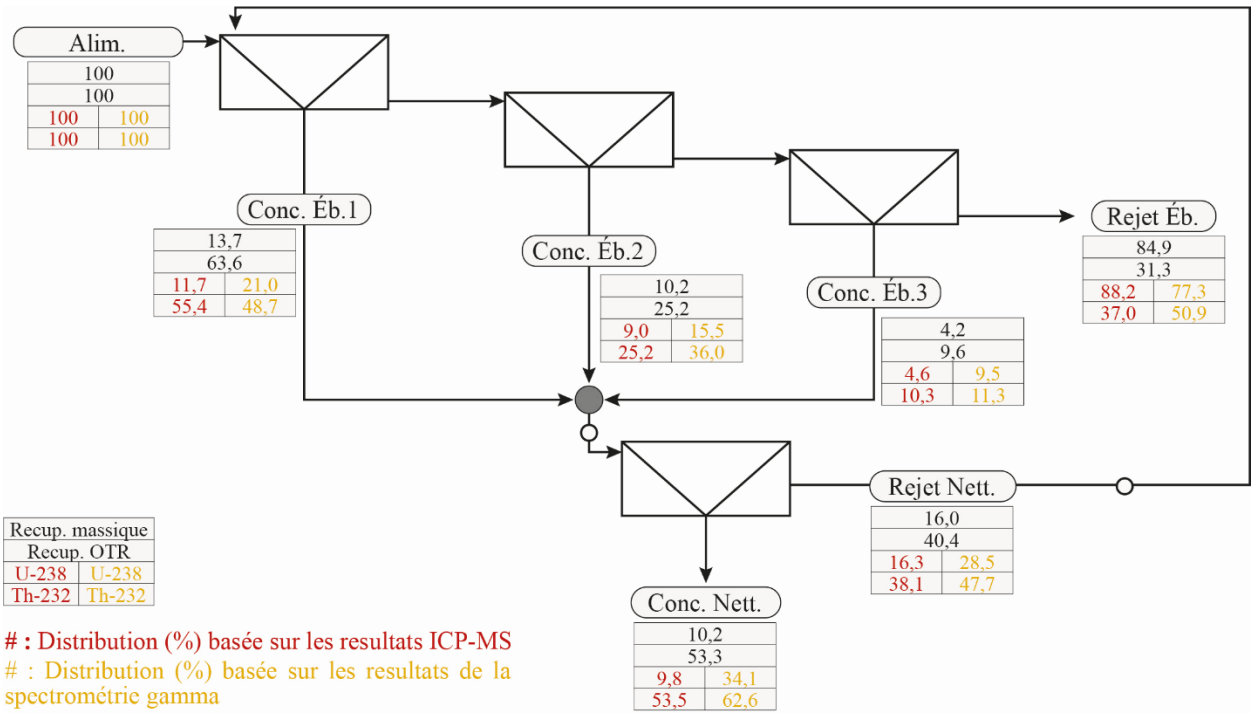

Figure 4-2 Distribution de l'U-238 et du Th-232 lors de la flottation des minéraux porteurs d'ETR issus d'un gisement de type carbonatite (note : la concentration utilisée pour le Th-232 dans le rejet d'ébauchage est recalculée).

Afin d'apporter plus d'informations sur la distribution, l'eau de broyage de l'alimentation et l'eau récupérée dans le rejet d'ébauchage ont également été analysées. Les concentrations obtenues se sont révélées négligeables et inférieures à la concentration maximale acceptable dans l'eau potable (20 µg/L pour l'U) (Institut national de santé publique du Québec, 2023), indiquant qu'il n'y a pas eu de solubilisation notable de l'U-238 et du Th-232 lors de la flottation. Quant au Ra-226, un

RON ciblé dans ce projet, son analyse n'a pas été possible à cette étape en raison de sa teneur estimée extrêmement faible pour une mesure fiable (limite de détection de l'appareil de 0,06 Bq/L).

Comme déjà indiqué, les mesures de l'activité radioactive par spectrométrie gamma ne permettant pas une analyse quantitative précise résultant de divers facteurs (e.g., fluctuations statistiques, interférences spectrales, résolution, correction matricielle). Cette technique d'analyse demeure toutefois un outil permettant d'évaluer si l'équilibre séculaire des chaînes de désintégration radioactive durant les procédés minéralurgiques est perturbé ou maintenu. Comme défini précédemment, cet équilibre a pour conséquence que l'activité radiologique des différents isotopes formant une chaîne de désintégration la même pour tous les éléments de la chaîne. . Les variations de l'activité des radionucléides mesurés pour la chaîne de l'U-238, soit l'U-238, le Th-234, le Th-230, le Ra-226, le Pb-214, le Bi-214 et le Pb-210 sont présentés à la Figure 4-3. Les mesures du Th-230, encerclées en rouge à la Figure 4-3, ont été retirées de la courbe de tendance, car les valeurs étaient plus élevées que toutes les autres, ce qui suggère une surestimation, possiblement en raison d'une interférence analytique positive (Yucel et al., 2010). Les résultats obtenus montrent que l'activité radioactive mesurée demeure constante de l'U-238 au Ra-226 (de la gauche vers la droite) pour tous les échantillons, à environ 0,7 kBq/kg dans le concentré final et environ 0,2 kBq/kg dans le rejet. Ce premier plateau suggère l'existence d'un équilibre séculaire chez les premiers descendants de l'U-238 et un comportement similaire pour ces radionucléides lors du traitement.

Une diminution importante de l'activité mesurée survient à partir du Pb-214, indiquant une possible rupture d'équilibre, lequel serait explicable par l'émanation du Rn-222, fils du Ra-226. Le Rn-222, un gaz radioactif, pourrait s'échapper suite à sa formation durant les étapes de broyage et de flottation, causant ainsi cette rupture. Francisca et al ont montré que le taux d'émanation du radon augmente exponentiellement avec la diminution de la granulométrie (Francisca et al., 2023). Au-delà du Pb-214, l'activité reste relativement constante et proche de l'activité minimale détectable (MDA) de l'appareil utilisé, ce qui appuie l'hypothèse d'un bris de l'équilibre séculaire. Le fait que les résultats des autres flux présentés à la Figure 4-4 montrent tous une tendance similaire pour la série du Th-232 renforce encore une fois cette observation.

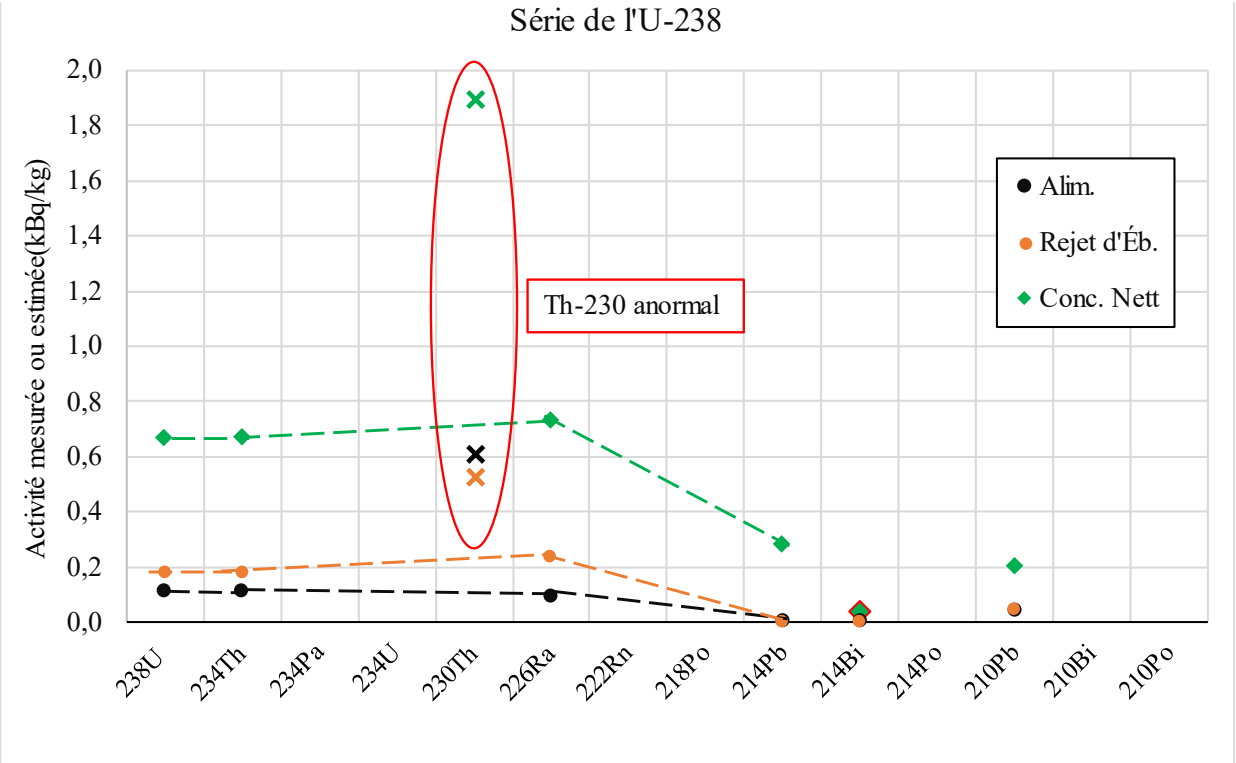

Figure 4-3 Variations de l'activité des radionucléides de la série du U-238

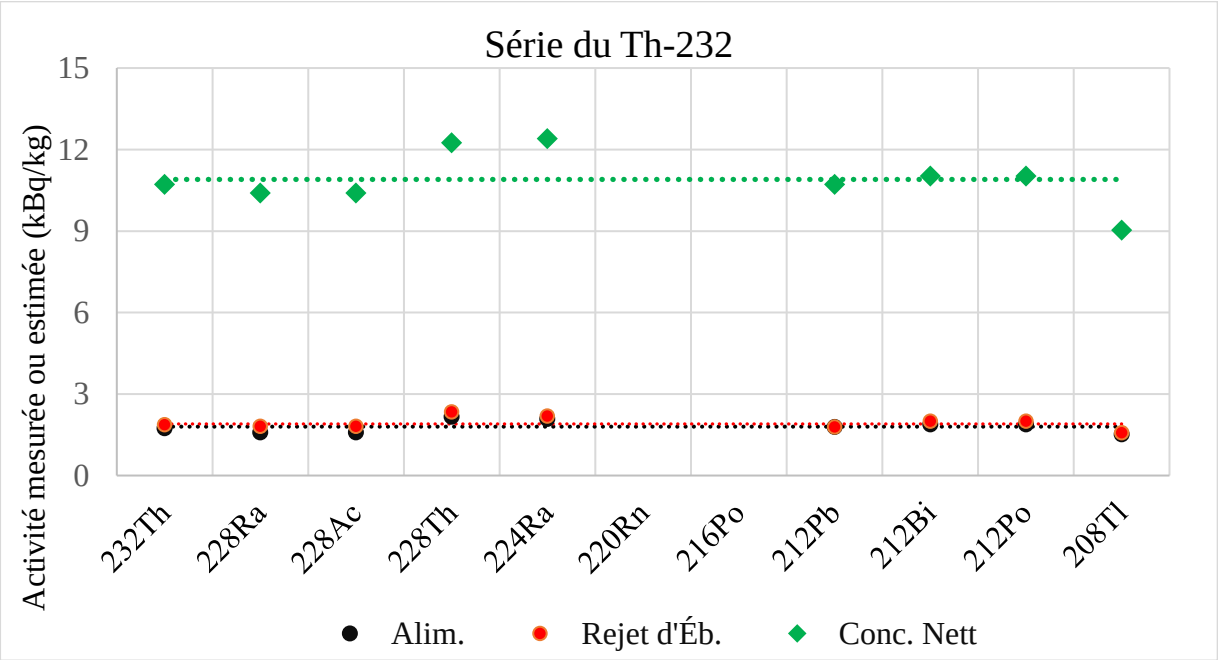

Figure 4-4 Variations de l'activité des radionucléides de la série du Th-232

En résumé, la flottation a permis de produire un concentré d'ETR. Ce faisant, le Th a été concentré, contrairement à l'U dont la concentration demeure faible (~0,1 ppm) dans tous les flux. Les mesures gamma ont permis de démontrer que l'équilibre séculaire de chaîne de désintégration de l'U-238 est rompu après le Ra-226, ce qui s'explique probablement par l'état gazeux du Rn-222 et sa libération lors des étapes de broyage, couplés aux demi-vies relativement courtes des radionucléides-filles du Ra-226. Ceci explique que les activités de ces dernières soient relativement équivalentes malgré cette rupture dans l'équilibre. À contrario, même si la chaîne du Th-232 contient du Rn-222, qui se dégage probablement sous forme gazeuse, la courte demi-vie de son radionucléide-mère (Ra-224, $t_{1/2}$ = 3,6 jours) a pour conséquence que l'équilibre séculaire est rétabli assez rapidement une fois le Rn-222 dégagé.

CHAPITRE 5 Résultats et interprétation des résultats des procédés d'extraction d'ETR

Une étape incontournable de la production des ETR est la solubilisation de ces éléments. La cuisson acide est le principal procédé utilisé à cette fin (Qi, 2018). L'efficacité de cette opération dépend de plusieurs facteurs dont la qualité du concentré d'ETR à l'alimentation, la température de cuisson et le dosage d'acide sulfurique (Demol et al., 2019; Goode, 2019). Comme discuté précédemment au Chapitre 2, les données sur la répartition des radionucléides lors de ces procédés sont souvent absentes dans la littérature sur les ETR, surtout en ce qui a trait aux isotopes autres que les primordiaux (Th et U). L'évaluation de la distribution des RON au cours de la cuisson acide étant un objectif principal de ce projet de recherche, des essais ont été réalisés à différentes conditions, selon le plan factoriel présenté au Chapitre 3.6, afin d'évaluer l'effet des conditions opératoires sur cette répartition. Ainsi, ce chapitre présente les résultats obtenus lors l'étape d'enrichissement du concentré, les essais de CAS et celle de la neutralisation des impuretés (Figure 5-1). Il traite d'abord de la performance des étapes d'enrichissement du concentré de flottation. Les résultats des essais de CAS y sont ensuite présentés avec une évaluation de l'impact de la température et du ratio acide/concentré sur l'extraction de quelques éléments et des radionucléides (i.e., ETR, Th, U, Ra, Mg). Enfin, la distribution de l'U, du Th et du Pb dans le procédé de purification de la solution par neutralisation est évaluée et discutée.

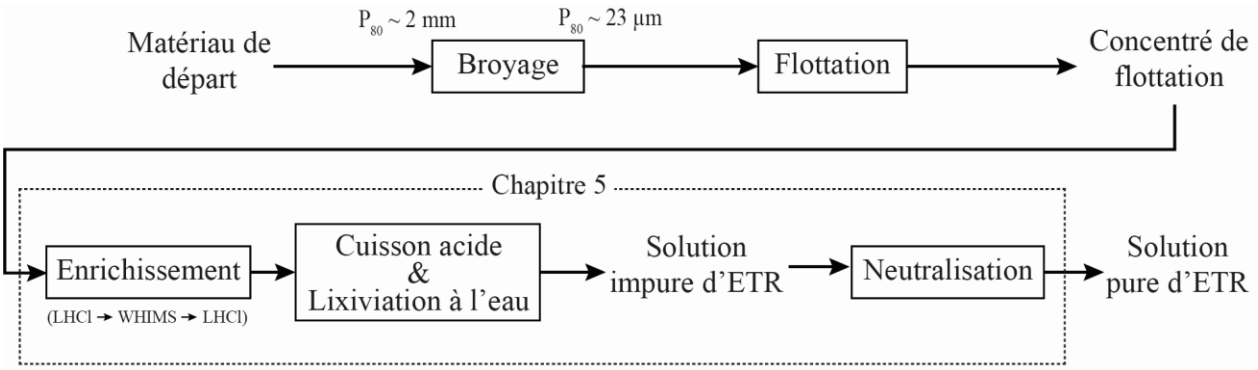

Figure 5-1 Séquence des essais réalisés dans le projet (LHCl : lixiviation à l'HCl, WHIMS : *Wet High Intensity Magnetic Separation* ou séparation magnétique humide à haute intensité)

5.1 Enrichissement du concentré de flottation

Cette section présente les résultats des trois traitements réalisés dans le but d'avoir un concentré assez riche en minéraux porteurs d'ETR pour la cuisson acide, soit : 1) une pré-lixiviation à l'acide chlorhydrique visant à enlever l'excès de carbonates, 2) une séparation magnétique à haute intensité visant à séparer la fluorite (dans la fraction non magnétique) et concentrer les ETR (dans la fraction magnétique), et 3) une autre pré-lixiviation à l'HCl, afin d'accroître la teneur en ETR du produit et ainsi se rapprocher des teneurs qui alimentent typiquement l'étape de cuisson acide (>30% OTR).

5.1.1 Première lixiviation à l'acide chlorhydrique

Les résultats de cette première lixiviation à l'HCl, effectuée par l'ajout de HCl à 6 M jusqu'à l'atteinte d'un pH de 2,64, ont mis en évidence un rendement de lixiviation de 58% de la masse du concentré de flottation. Les données présentées au Tableau 5-1 suggèrent que les ETR ont été bien conservés dans la fraction solide, comme désiré, puisque seulement 3% du La et du Ce ont été lixiviés et que le Nd n'a pas été solubilisé de manière détectable. Dans les conditions de lixiviation, le pH a été maintenu au-delà de 2,5 afin d'éviter ou du moins limiter la solubilisation des ETR. Dans des travaux antérieurs où la lixiviation a été réalisée à un pH inférieur à 1,0, les ETR ont davantage été lixiviés (~11%) (Boulanger, 2021). Le magnésium, le fer et le calcium ont été sélectivement lixiviés (59–78%) par rapport aux ETR (<3%). Les rendements de solubilisation du Mg, du Ca et du Fe étant inférieurs à 100%, le résidu résultant de cet essai, qui représente la nouvelle fraction d'intérêt (i.e., concentré pré-lixivié), contient encore des minéraux de gangue, notamment des carbonates. Cela indique qu'il est serait possible d'améliorer davantage la qualité du concentré d'ETR.

Tableau 5-1 Masse et composition du matériau avant et après la première lixiviation

	Masse (g)	**Teneur (%)**							
		Mg	**Ca**	**Fe**	**La**	**Ce**	**Nd**	**ETR***	**F**
Concentré de flottation	400	5,7	18,8	6,4	2,0	3,6	1,2	5,8	2,2
Concentré pré-lixivié	169,9	2,9	15,8	6,1	4,5	8,3	3,0	13,4	5,5
Rendement de lixiviation (%)	57,5	78,2	64,3	59,1	2,8	2,7	0,0	2,1	-

**** ETR : Terres rares totales = (La + Ce + Nd) / 0,85***

5.1.2 Séparation magnétique

L'efficacité de la séparation magnétique humide à haute intensité a été évaluée en termes de récupération des ETR dans la fraction magnétique et de rejet du fluor dans la faction non magnétique. Le principal minéral porteur de fluor ciblé était la fluorite, un minéral indésirable à l'étape de cuisson acide, à cause de sa teneur élevée en fluor (48,7%), un élément qui peut non seulement poser des défis environnementaux et de corrosion par la génération d'acide fluorhydrique gazeux (HF), mais aussi entraîner la précipitation des ETR susceptibles d'en réduire le rendement de lixiviation (Boulanger, 2021). Certains minéraux porteurs d'ETR comme la bastnaésite en contiennent aussi mais en plus faible teneur.

Les résultats de l'analyse chimique par WDFRX des différentes fractions issues de la séparation magnétique sont présentés dans le Tableau 5-2. L'impact de la libération, de la taille des particules et des paramètres opératoires, à savoir l'intensité du champ magnétique et la fraction solide de la pulpe alimentée, a fait l'objet d'un article de conférence présenté à l'Annexe A. Il en ressort qu'en moyenne, 66% des ETR ont été récupérés dans le concentré magnétique, les 34% restants dans le rejet non magnétique pouvant s'expliquer par la finesse des particules du concentré pré-lixivié utilisé et par la faible susceptibilité magnétique des minéraux porteurs d'ETR présents. Aussi, seulement 29% du fluor s'est retrouvé dans la fraction magnétique, ce qui permet d'affirmer que la séparation magnétique a permis une séparation partielle. Le concentré est passé d'une teneur en F de 5,3% à 2,8%, avec une teneur finale en ETR de 15,8%. La teneur résiduelle en F du concentré magnétique s'explique par une certaine récupération de la fluorite au produit magnétique par association avec des minéraux susceptibles magnétiquement (i.e., ferro-dolomite, minéraux porteurs d'ETR) et par la présence de fluorocarbonates d'ETR, eux-aussi susceptibles magnétiquement.

Par ailleurs, les résultats indiquent une récupération élevée du Mg (84%) et du Fe (60%), ce qui témoigne d'une récupération importante de la dolomite dans la fraction magnétique. La dolomite étant un minéral diamagnétique à l'état pur, sa récupération rappelle que dans le cas du gisement d'Ashram, il s'agit plutôt de ferro-dolomite. Cette récupération importante de dolomite a conduit au choix de réaliser une seconde lixiviation à l'acide chlorhydrique, afin d'atteindre une teneur acceptable en ETR dans le concentré pour la cuisson à l'acide sulfurique.

Tableau 5-2 Composition chimique des fractions de la séparation magnétique et récupération au concentré magnétique

	Teneur (%)							
	Mg	**Ca**	**Fe**	**La**	**Ce**	**Nd**	**ETR**	**F**
Conc. Pré-lixivié*	2,96	16,1	6,11	4,52	8,31	2,92	13,4	5,31
Conc. Magnétique	4,49	12,4	6,59	5,33	9,79	3,42	15,8	2,81
Non. Magnétique	1,04	20,8	5,53	3,52	6,48	2,30	10,5	9,52
Récupération (%)	84	43	60	66	66	65	66	29

**Combinaison de concentrés pré-lixiviés de 3 essais de lixiviation (triplicata)*

5.1.3 Seconde lixiviation HCl

Dans cette seconde lixiviation à l'HCl, le pH a été ajusté à une valeur plus faible (jusqu'à 1,5) que lors de la première lixiviation, afin de lixivier davantage de minéraux de gangue, au risque de perdre un peu d'ETR, les fluorocarbonates d'ETR comme la bastnaésite et la parisite pouvant réagir et former des chlorures d'ETR à des pH proches de 0 (Bian et al., 2011; Boulanger, 2021). Ainsi, cet essai a permis la lixiviation de 63, 65 et 45% du Mg, du Ca et du Fe présents, respectivement. Une moyenne de 10% des ETR a été solubilisé lors de cette opération. Les autres 90% sont restés dans la phase solide, représentant le concentré enrichi en minéraux d'ETR, qui sera par la suite utilisé dans les essais d'extraction et de solubilisation des ETR et RON. La composition de ce nouveau concentré est détaillée dans à la Section 5.2.

La Figure 5-2 présente les variations de la composition du matériau étudié. Un enrichissement continu en ETR est observé le long des étapes de traitement réalisées. Les teneurs en Mg, en Ca et en Fe, portés essentiellement par les minéraux de gangue comme la dolomite, diminuent progressivement le long des étapes de traitement. La teneur en Ca est passée de 20,2% dans le matériau de départ à 7,1% dans le concentré magnétique lixivié, destiné aux essais de cuisson à l'acide (CAS). Le magnésium est passé de 6,74% à 2,11%, tandis que le matériau s'est principalement appauvri en Fe à l'étape de flottation, passant de 9% à 5% Fe, avant de s'enrichir lors de la séparation magnétique. Alors que la ferro-dolomite était rejetée lors de la flottation, sa récupération élevée lors de la séparation magnétique s'explique probablement par son caractère paramagnétique (Tableau 4-1).

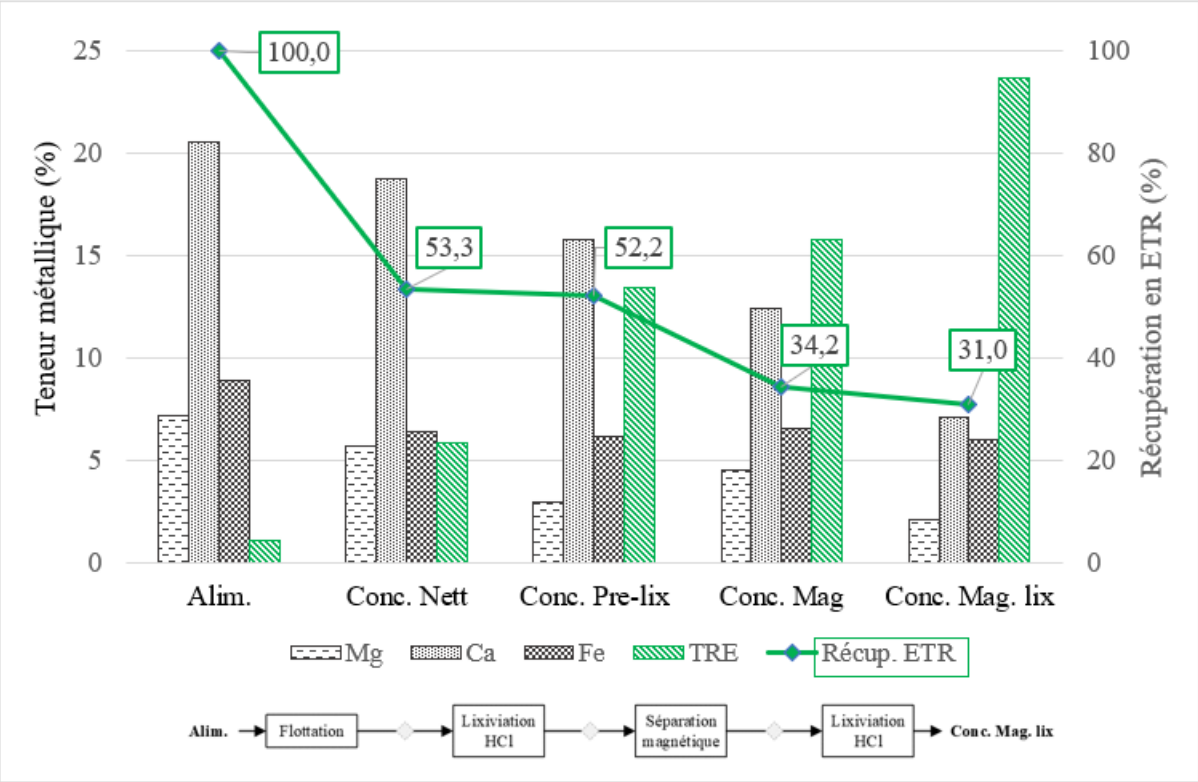

Figure 5-2 Variation de la composition du matériau le long des étapes de traitement et de d'enrichissement du concentré

En termes de récupération, une moyenne de 31% des ETR ont été récupérées dans le concentré final enrichi, dans 1,6% de la masse du matériau de départ. En revanche, seulement 0,5%, 0,5% et 0,8% du Mg, du Ca et du Fe ont été récupérés dans ce concentré final. Il en ressort que bien que ces étapes de prétraitement aient été moyennement efficaces en termes de rendement, l'objectif d'améliorer la qualité du matériau destiné à la cuisson acide a été atteint.

En résumé, la flottation a permis de produire un concentré avec une teneur en ETR de 5,8% (6,7% OTR). Cette pureté n'étant pas optimale et ne reflétant pas celle d'un concentré minéral à l'échelle industrielle, des étapes de lixiviation à l'acide chlorhydrique et de séparation magnétique ont été effectuées et ont permis d'améliorer la teneur jusqu'à 23,7% ETR (27,7% OTR), tout en enlevant une certaine quantité de fluor, indésirable pour les installations de cuisson acide. Même si des pertes importantes d'ETR ont été observées, il est important de souligner que l'objectif à ce stade n'était pas de reproduire un processus industriel hautement efficient et rentable, mais de produire

un concentré d'ETR de qualité pour les essais d'extraction et de solubilisation ultérieurs, objectif qui a été atteint.

5.2 Analyse de l'impact des facteurs sur le rendement de la cuisson acide (CAS)

Les résultats des différents essais de CAS, effectués selon le plan factoriel présenté au Tableau 5-3, ont été analysés avec le logiciel Design-Expert 23 dans le but d'évaluer l'impact de la température et de la quantité d'acide sulfurique sur le rendement de solubilisation des ETR, des radionucléides et des éléments usuels. Ce rendement d'extraction des éléments a été calculé à partir des masses et compositions des résidus et de l'alimentation pour les ETR, le Th, le Ra, le Mg, le Ca et le Fe, et à partir des volumes et teneurs de lixiviats et des masses et teneurs d'alimentation dans le cas de l'U et du Pb. Ces rendements, discutés aux paragraphes suivants (chaque regroupement annoncé **en gras**) expriment la proportion des éléments solubilisés, à partir des formules présentées aux Équations 5.1 et 5.2, où les teneurs dans les solides sont exprimées en pourcentages massiques.

À partir du résidu et l'alimentation :

$$Rend.X\ (\%) = \frac{\text{Teneur } X_{Résidu}\ (\%) * \ Masse_{Résidu}(mg)}{\text{Teneur } X_{Alimentation}\ (\%) * \ Masse_{Alimentation}(mg)} * 100 \qquad \text{Éq. 5.6}$$

À partir du lixiviat et l'alimentation :

$$Rend.X\ (\%) = \frac{\text{Concentration } X_{Lixiviat}\ \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) * \ Volume_{Lixiviat}(L)}{\text{Teneur } X_{Alimentation}\ (\%) * \ Masse_{Alimentation}(mg)} * 100 \qquad \text{Éq. 5.7}$$

Le Tableau 5-3 présente les rendements élémentaires pour les essais réalisés aux différentes conditions du plan factoriel. Dans chaque cas, les modèles présentés, ainsi que les réponses retenues dans ces modèles, n'ont été considérés que s'ils rencontraient le seuil de significativité de 95%, indiqué par une valeur p (*p-value)* inférieure à 0,05, jugée suffisante ici pour rejeter l'hypothèse nulle. Les résultats détaillés de l'analyse statistique sont présentés à l'Annexe C.

Tableau 5-3 : Rendements élémentaires des essais du plan factoriel

	Température (°C)	Ratio (%)	Rendement (%)										
			La	**Ce**	**Nd**	**ETR**	**U**	**Th**	**Ra**	**Pb**	**Mg**	**Ca**	**Fe**
CAS 1	200	150	66	66	65	66	57	50	88	56	82	65	75
CAS 2	200	300	95	96	96	95	54	96	95	79	100	94	95
CAS 3	500	300	85	83	80	83	98	10	72	58	69	31	20
CAS 4	500	150	64	63	61	63	61	18	39	47	65	27	34
CAS 5	350	225	77	76	73	76	79	5	40	52	77	45	39
CAS 6	350	225	85	84	80	83	94	0	53	61	79	50	34
CAS 7	350	225	85	84	81	84	81	2	60	57	79	49	37

Pour ce qui est du **rendement en ETR**, les résultats de l'analyse du plan factoriel indiquent que seul l'effet de la quantité d'acide sulfurique par rapport au concentré alimenté s'est révélé significatif, effet qui est représenté dans la Figure 5-3. Un effet presque identique peut être observé sur le rendement de solubilisation du La, du Ce et du Nd, ce qui est attendu puisque ces éléments ont des comportements similaires et se retrouvent dans les mêmes minéraux. L'effet de courbure est non significatif pour toutes les réponses étudiées.

L'équation du modèle (Équation 5-8) suggère une extraction supplémentaire de 1,63% des ETR pour chaque 100 kg de H_2SO_4/t de concentré dans l'intervalle expérimenté (150–300% du dosage stœchiométrique, ce qui correspond à 900 à 1800 kg de H_2SO_4/t).

$$Rendement\ ETR\ (\%) = 41{,}821\% + 0.16333 * \text{Ratio}\ (\%) \qquad \text{Éq. 5.8}$$

$$[valeur\ \text{p} = 0{,}0062]$$

Le fait que l'augmentation de l'ajout d'acide sulfurique favorise le rendement d'extraction des ETR est donc confirmé et s'explique par le fait qu'une plus grande quantité d'acide assure non seulement un dosage suffisant mais aussi un meilleur mélange et un meilleur contact entre l'acide et les particules minérales du concentré, favorisant leur réaction. En revanche, une faible quantité d'acide sulfurique entraîne un matériau partiellement réagi, comme observé sur les gâteaux obtenus lors des essais CAS-1 (150% – 200°C) et CAS-4 (150% – 500°C) (Figure 5-4). Bien qu'il puisse y avoir assez d'acide d'un point de stœchiométrique, des enjeux de contact physique et de répartition de l'acide (i.e., formation d'agrégats avec de l'acide) peuvent amener de tels défis. En résumé, ces

essais semblent confirmer que lors de la cuisson à l'acide sulfurique aux températures utilisées, l'acide sulfurique réagit de manière chimique avec les minéraux porteurs d'ETR pour former des sulfates d'ETR ($Ln_2(SO_4)_3$), dissous dans l'eau lors de l'étape de lixiviation post-cuisson.

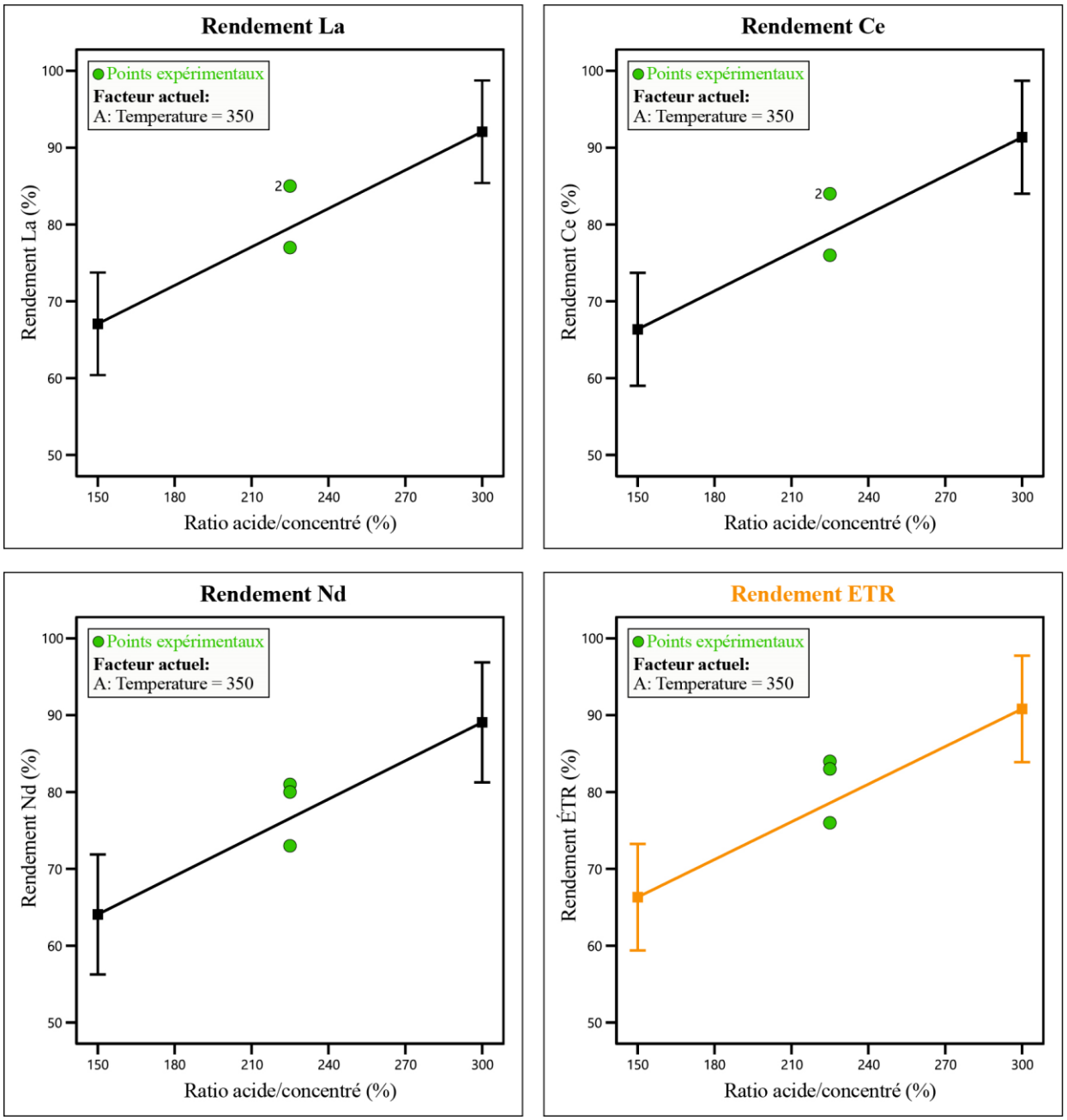

Figure 5-3 Modèles linéaires simples du rendement des ETR en fonction du dosage d'acide sulfurique à 350°C

Figure 5-4 Matériau partiellement décomposé obtenu dans l'essai CAS 1 (faible dosage d'acide sulfurique)

Pour ce qui est de **l'uranium et du radium**, aucun effet significatif des différents facteurs étudiés n'a été observé sur leur rendement de solubilisation pour l'échantillon étudié. Cette absence d'effets significatifs peut notamment être due à la faible teneur en U et Ra dans le matériau étudié et/ou à la nature des minéraux présents. Avec des rendements variant de 54 à 98% pour l'U et de 39 à 95% pour le Ra, il apparaît toutefois que pour des matériaux contenant des quantités appréciables d'uranium, il sera important d'en évaluer l'extraction, ne serait-ce que parce qu'il semble probable, selon la littérature, qu'une certaine proportion soit solubilisée dans le lixiviat après la CAS.

Pour le **rendement thorium**, deux types de modèles ont été considérés, soit un modèle incluant seulement des facteurs linéaires (modèle dit factoriel dans le logiciel *Design Expert*) et un modèle incluant des relations polynomiales. Tout d'abord, l'analyse des effets sur les rendements de solubilisation du Th avec un modèle linéaire met en évidence que les deux facteurs étudiés, à savoir la température de cuisson et le dosage d'acide sulfurique, ont un effet significatif. L'effet de l'interaction de ces 2 facteurs est également significatif, avec un effet de courbure lui aussi significatif (valeur p de 0,0022). L'équation de ce premier modèle en termes de facteurs réels (non codés) est présentée à l'Équation 5.4.

$$Rend.Th\ (\%) = -0{,}1067\ \% + 0{,}0007 * \mathrm{T} + 0{,}0055 * R - 1{,}2.10^{-5} * T * R \qquad \text{Éq. 5.9}$$

$$[valeur\ \mathrm{p} = 0{,}0041]$$

Où T est la température en °C et R est le ratio massique acide/concentré en %

Comme le montre les résultats présentés en Figure 5-5a, ce modèle suggère une diminution continue du rendement de solubilisation du Th entre 200 à 500°C, l'augmentation du dosage d'acide sulfurique accentuant cette diminution. Sur le graphique de la Figure 5-5a, les trois points des conditions centrales se situent en bas des droites du modèle, ce qui suggère que le rendement de solubilisation du Th connaîtrait un minimum quelque part dans la plage de température testée (200–500°C). Une observation similaire apparaît également dans une étude où un rendement presque nul du Th est observé entre 450 et 500°C et des rendements plus élevés lorsque la température augmente au-delà de cette plage (Demol et al., 2018). La présence d'un effet de courbure significatif suggère que le modèle linéaire simple (factoriel) n'est pas adéquat. Par conséquent, des modèles polynomiaux ont été testés et ont permis d'obtenir le modèle significatif présenté à la Figure 5-5b. Cette fois-ci, en plus de la température, de la quantité d'acide et de leur interaction, le carré de la température s'est révélé avoir un impact significatif sur le rendement de solubilisation du Th. L'équation correspondant à ce deuxième modèle est présenté à l'Équation 5.5.

$$Rend.Th\ (\%) = 1{,}723 - 0{,}012 * \mathrm{T} + 0{,}005 * R - 1{,}2 * 10^{-5} * T * R \qquad \text{Éq. 5.10}$$

$$+1{,}8 * 10^{-5} * T^2$$

$$[valeur\ \mathrm{p} = 0{,}0034]$$

Où T est la température en °C et R est le ratio massique acide/concentré en %

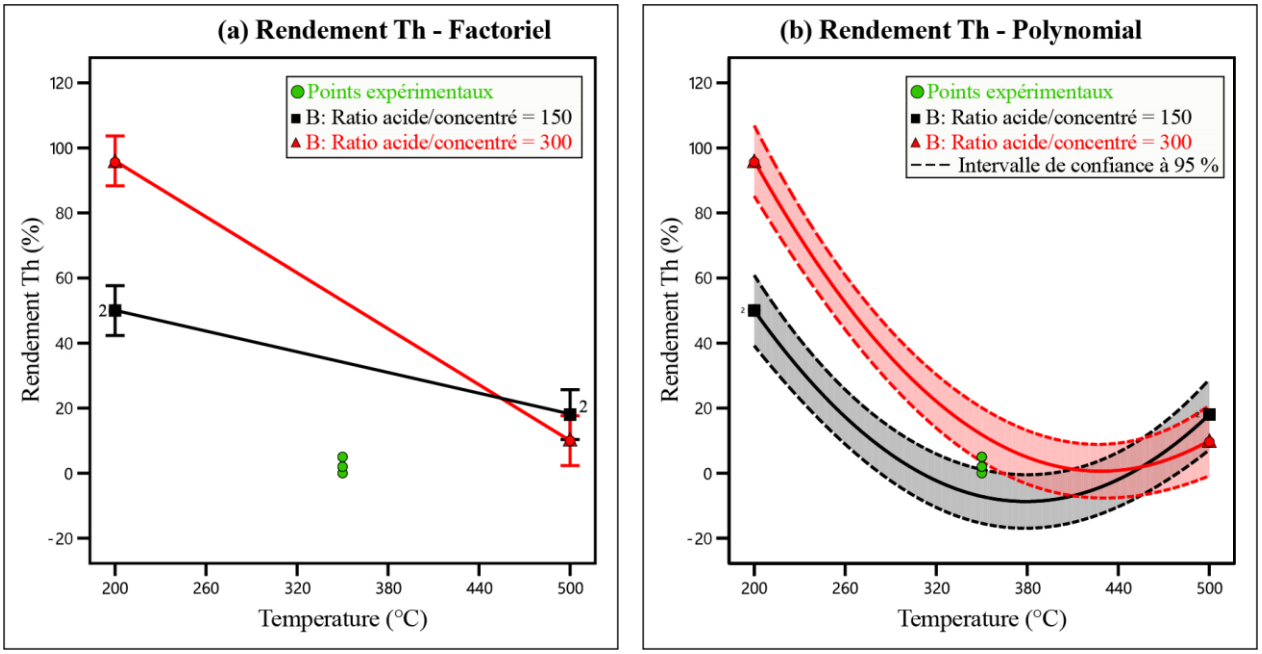

Figure 5-5 Modèles mathématiques établissant la relation entre le rendement de solubilisation du Th et les facteurs opératoires significatifs

La Figure 5-5b illustre bien comment le modèle reflète la diminution du rendement de solubilisation du Th avec la température jusqu'à un minimum situé entre 340 et 420°C, puis une augmentation à des températures plus élevées. Une température intermédiaire optimale semble donc exister si nous souhaitons immobiliser le thorium, tout en favorisant la formation d'espèces d'ETR solubles lors de la lixiviation à l'eau. L'augmentation de la solubilisation du Th au-delà d'une certaine température est probablement liée au manque d'acide dans le milieu lorsqu'une température trop élevée est utilisée. En effet, lors de la cuisson acide à 148–250°C, l'acide sulfurique réagit d'abord avec les minéraux phosphatés présents (i.e., monazite), pour former du sulfate de thorium et de l'acide phosphorique H_3PO_4 (Wang et al., 2010). À des températures plus élevées (285–367°C), cet acide phosphorique peut se déshydrater pour former de l'acide pyrophosphorique ou orthophosphorique ($H_4P_2O_7$), capable de réagir avec le sulfate de Th pour former du pyrophosphate de thorium (ThP_2O_7), un composé très peu soluble dans l'eau (Demol et al., 2019). Plusieurs études antérieures associent la diminution de la solubilisation du Th à la formation de ce pyrophosphate pendant l'étape de cuisson, favorisé par l'augmentation de la température (Wang et al., 2010; Wylie, 1959). Lors des cuissons à une température supérieure à

300°C, le calcium contenu dans le gâteau pourrait lui aussi réagir avec l'acide pyrophosphorique pour former du pyrophosphate de calcium ($Ca_2P_2O_7$) (Li et al., 2010). De même, à partir de 400°C, le sulfate de fer ($Fe_2(SO_4)_3$) présent pourrait à son tour réagir avec l'acide pyrophosphorique pour former du pyrophosphate de fer ($Fe_4(P_2O_7)_3$) . Ces deux réactions pourraient consommer une partie de l'acide phosphorique présent, limitant ainsi sa disponibilité pour réagir avec le thorium. Cette hypothèse expliquerait ainsi l'augmentation de la solubilisation du thorium à des températures élevées. Dans une autre étude (Demol et al., 2022), l'ajout de minéraux de fer dans des essais entre 300 et 800°C a conduit à une solubilisation accrue du thorium, appuyant ainsi cette hypothèse. Les phénomènes sur lesquels se base cette hypothèse sont présentées sur la Figure 5-6, suivie des réactions en jeu.

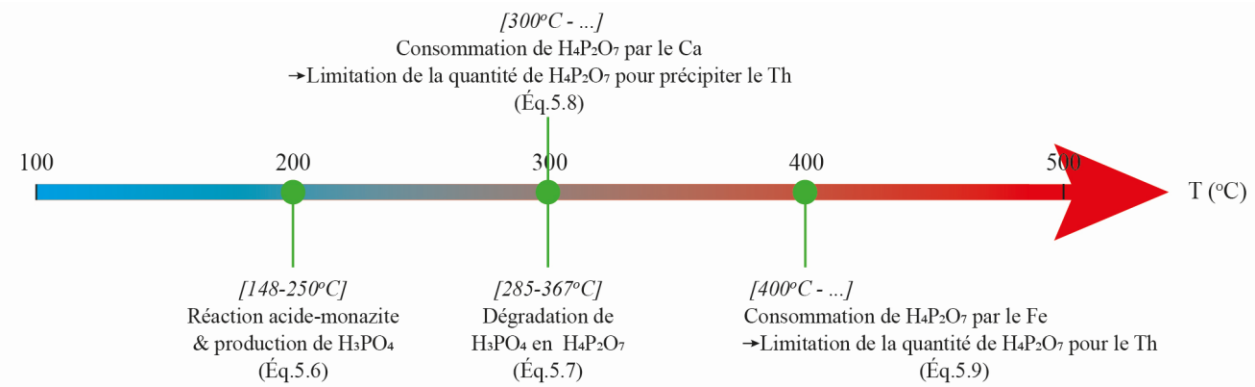

Figure 5-6 Températures d'initiation des réactions en jeu lors de la cuisson acide d'un concentré d'ETR et la formation de pyrophosphates

$$2LnPO_{4\,(s)} + 3H_2SO_{4\,(l)} \rightarrow Ln_2(SO_4)_{3\,(s)} + 2H_3PO_{4\,(l)} \qquad \text{Éq. 5.11}$$

$$2H_3PO_{4\,(l)} \rightarrow H_4P_2O_{7\,(s)} + H_2O_{\,(g)} \qquad \text{Éq. 5.12}$$

$$2CaSO_{4\,(s)} + H_4P_2O_{7\,(s)} \rightarrow Ca_2P_2O_{7\,(s)} + 2H_2O_{\,(g)} + 2SO_{3\,(g)} \qquad \text{Éq. 5.13}$$

$$2Fe_2(SO_4)_{3\,(s)} + 3H_4P_2O_{7\,(s)} \rightarrow Fe_4(P_2O_7)_{3\,(s)} + 6H_2O_{\,(g)} + 6SO_{3\,(g)} \qquad \text{Éq. 5.14}$$

Enfin, il est à noter que pour des dosages d'acide sulfurique élevés, la température optimale permettant de limiter la solubilisation du thorium est d'environ 430°C, contre 380°C à plus faible dosage d'acide (Figure 5-5). Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'en situation « de carence d'acide », la sensibilité à la perte d'acide par dégradation à haute température est plus importante. Par le même principe, à température élevée, la consommation d'acide par la formation de pyrophosphate de fer pourrait être palliée en partie par l'ajout d'un excédent d'acide sulfurique. Comme le suggère la littérature, la stabilisation du thorium lors de la CAS implique plusieurs réactions complexes avec des produits intermédiaires et devrait faire l'objet d'une attention particulière aux conditions (température et dosage d'acide) dans la conception d'un procédé industriel.

Quant au **rendement de solubilisation du Pb**, l'analyse statistique indique que la température et la quantité d'acide ont tous deux un effet significatif antagoniste. En effet, le rendement de solubilisation du Pb diminue avec l'augmentation de la température mais augmente avec la quantité d'acide sulfurique. L'interaction entre les facteurs n'a pas d'effet significatif. Le modèle mathématique linéaire établi est représenté à l'Équation 5.10.

$$Rend.Pb\ (\%) = 50{,}57\ \% - 0{,}05 * Température\ (°C) + 0{,}11 * Ratio(\%) \qquad \text{Éq. 5.15}$$

$$[valeur\ p = 0{,}0246]$$

Où T est la température en °C et R est le ratio massique acide/concentré en %

Le fait que les deux droites soient parallèles signifie qu'il n'y a pas d'interaction entre les deux facteurs étudiés (Figure 5-7), c'est-à-dire que l'effet de la température est constant, peu importe la quantité d'acide utilisée dans la plage de température, à la différence du cas du Th.

Bien qu'il ne soit pas possible de statuer directement sur le comportement du Pb-210, les rendements de Pb modérés observés aux différentes conditions (50–80 %) suggèrent à tout le moins une certaine solubilité du plomb dans ce système. Ceci confirme qu'il faudrait poursuivre les efforts afin de confirmer le sort du Pb-210 lors de la CAS. Ces données seront utilisées à la Section 5.4 pour établir un portrait des principales espèces documentées dans ce travail.

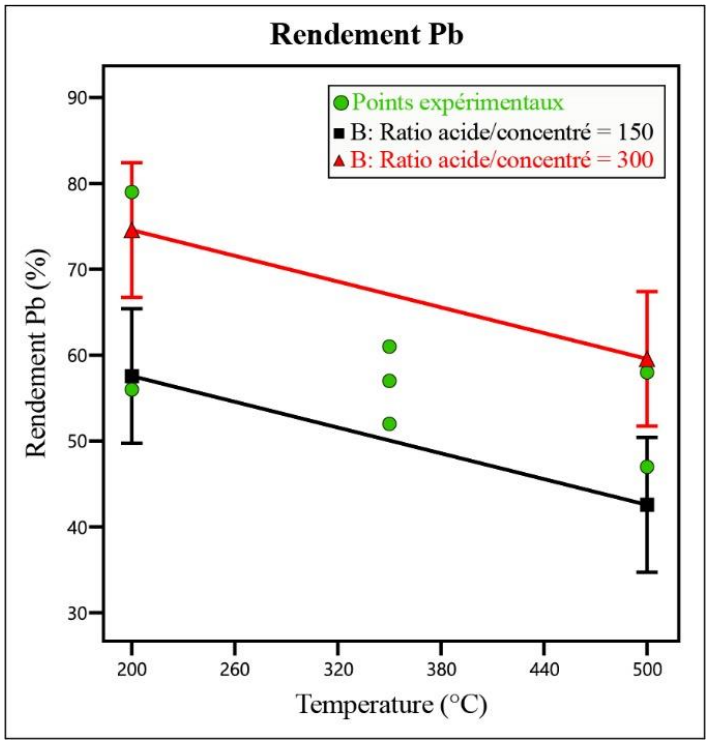

Figure 5-7 Modèle mathématique linéaire établissant la relation entre le rendement de solubilisation du Pb et les facteurs opératoires significatifs

Le modèle obtenu pour le **rendement de solubilisation du Fe**, tel que présenté illustré sur la Figure 5-8, est un modèle polynomial montrant une diminution du rendement Fe avec la température. L'effet de la quantité d'acide devient significatif lorsqu'il est intégré dans la plage des essais mais pas l'interaction. Ainsi, le modèle final ne tient compte que de la température (Équation 5.16).

$$Rendement\ Fe\ (\%) = 209{,}59\ \% - 0{,}7948 * T + 0{,}00086 * T^2 \qquad \text{Éq. 5.16}$$

$$[valeur\ p = 0{,}0052]$$

Où T est la température en °C et R est le ratio massique acide/concentré en %

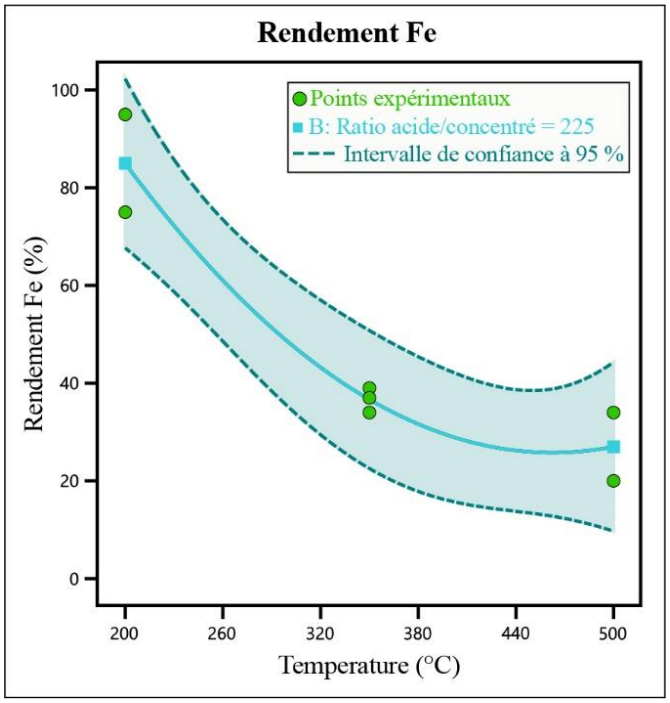

Figure 5-8 Modèle mathématique établissant la relation entre le rendement de solubilisation du Fe et les facteurs opératoires significatifs

Ainsi, à une même température (200–500°C), le passage d'un dosage d'acide de 150% à 300% permet de solubiliser 10% de plus de Fe, et ce en raison de la disponibilité d'acide sulfurique pour former le sulfate de fer ferreux ($FeSO_4$) ayant une bonne solubilité dans l'eau. Pour la température, le rendement de solubilisation du Fe diminue de 4,4% pour chaque augmentation de la température de 10°C. Cette diminution est possiblement due à la formation de pyrophosphate de fer qui commence à 400°C, mais pourrait aussi impliquer la formation d'autres composés. En effet, dans la cuisson à des températures comprises entre 300 et 800°C, la réaction simultanée de l'acide sulfurique avec les minéraux de fer et la monazite conduit à la formation d'une phase insoluble et amorphe contenant du fer. Cette phase pourrait être un sulfate-polyphosphate de fer (Demol et al., 2022).

Dans le cas **du magnésium**, la température, le dosage d'acide et leur interaction ont tous eu un effet significatif sur le rendement en solubilisation et le modèle linéaire simple (Équation 5.8), sans effet de courbure significatif, représente bien les résultats expérimentaux (Figure 5-9). Le

rendement de solubilisation du Mg est plus élevé à température faible qu'à température élevée. Le dosage d'acide a un effet positif plus accentué à de faibles températures. Alors que l'effet positif d'un dosage élevé d'acide s'explique simplement par un contact accru avec les minéraux porteurs de Mg et la diminution des poches non-réagies montrées à la Figure 5-9, l'effet négatif de la température, pour sa part, résulte possiblement, comme pour d'autres éléments, d'une dégradation plus importante de l'acide sulfurique ou de sa consommation par d'autres réactions.

$$Rend.Mg\ (\%) = 65{,}7143\ \% - 0{,}0100 * T + 0{,}1822 * R - 0{,}0003 * T * R \qquad \text{Éq. 5.17}$$

$$[valeur\ p = 0{,}0052]$$

Où T est la température en °C et R est le ratio massique acide/concentré en %

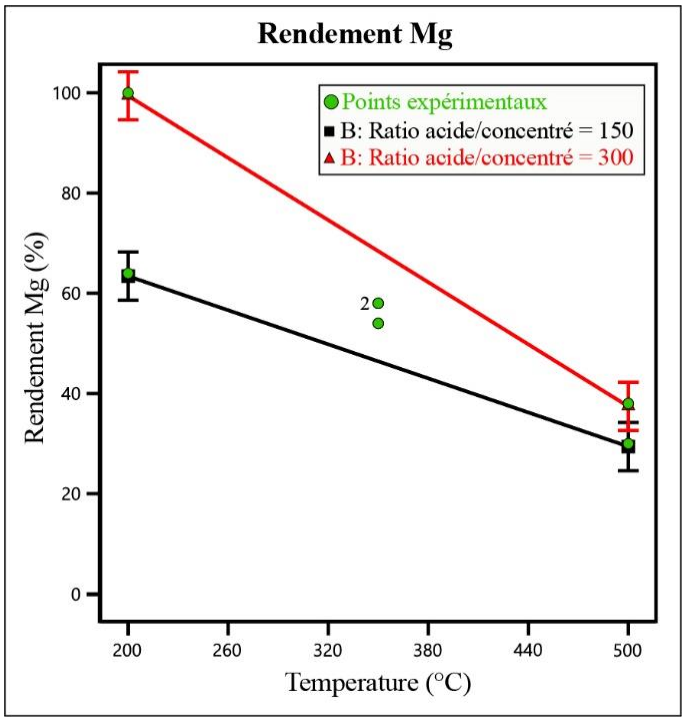

Figure 5-9 Modèle mathématique établissant la relation entre le rendement de solubilisation du Mg et les facteurs opératoires significatifs

Enfin, pour le **rendement de solubilisation du Ca**, l'analyse statistique montre que la température a un effet significatif. En revanche, aucun d'effet significatif du dosage d'acide ou de son interaction avec la température n'a été observé. L'effet de courbure n'est pas significatif, le modèle linéaire passant à peu près par les points centraux (Figure 5-10). Le modèle indique une baisse du rendement de 10% pour chaque augmentation de la température de 60°C dans l'intervalle allant de 200 à 500°C (Équation 5.13). Cette diminution de l'extraction du Ca à températures plus élevées pourrait s'expliquer soit par la dégradation de l'acide sulfurique ou par la transformation du gypse ou de l'anhydrite en pyrophosphate de calcium ($Ca_2P_2O_7$), très insoluble, dont l'apparition serait possible à partir de 300°C (Li et al., 2010). Ceci appuierait les observations réalisées précédemment sur les rendements Th à température élevée.

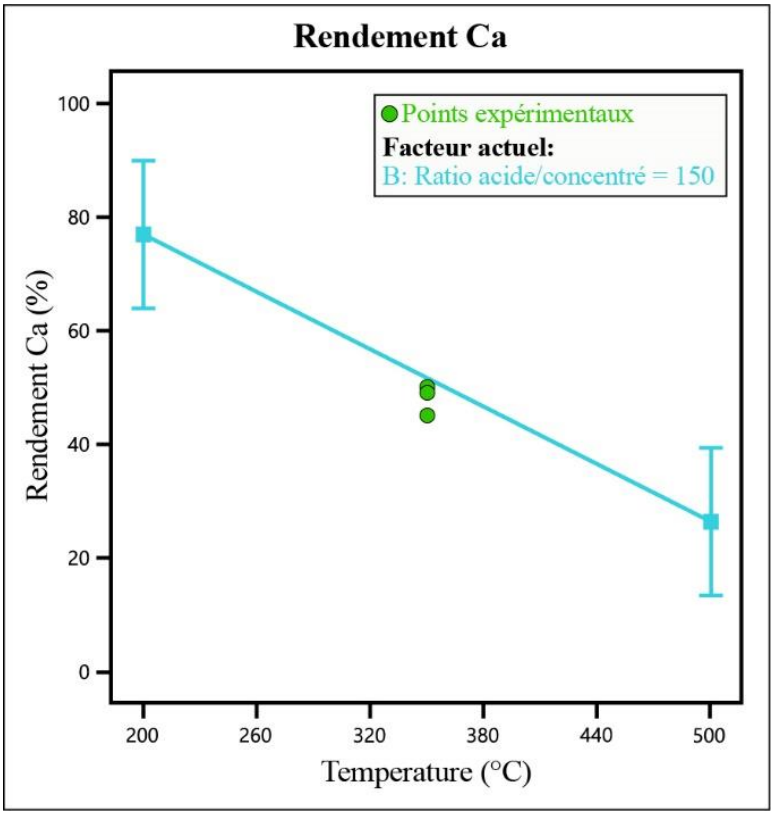

Figure 5-10 Modèle mathématique établissant la relation entre le rendement de solubilisation du Ca et les facteurs opératoires significatifs

$$Rendement\ Ca\ (\%) = 110{,}4880\ \% - 0{,}1683 * Température\ (°C) \qquad \text{Éq. 5.18}$$

$$[valeur\ p = 0{,}0246]$$

Où *T* est la température en °C et *R* est le ratio massique acide/concentré en %

En résumé, le comportement de plusieurs espèces lors de la CAS suivie d'une lixiviation à l'eau est fortement influencé par la température de cuisson et le dosage d'acide sulfurique. Un dosage élevé d'acide favorise le contact et par la suite la réaction entre les particules minérales et l'acide, ce qui conduit à une meilleure solubilisation des ETR, des RON ainsi que d'autres éléments, alors qu'un manque d'acide sulfurique peut conduire à une cuisson incomplète du matériau. En parallèle, la température de cuisson joue un rôle crucial dans le craquage des minéraux, mais aussi dans la nature soluble ou insoluble des nouveaux composés formés, comme détaillé dans cette sous-section. En présence de suffisamment d'acide, une température élevée tend à diminuer la solubilisation de la plupart des éléments ciblés. L'interaction entre ces deux facteurs a également un impact significatif sur le rendement de certains éléments.

Pour une meilleure évaluation de l'impact des facteurs, il est important de bien connaître non seulement la teneur en ETR et leurs minéraux porteurs, mais aussi les espèces présentes, incluant la gangue. Cette connaissance du matériau de départ combinée à une bonne caractérisation des produits de cuisson (gâteau post-cuisson et résidu post-lixiviation) permet de bien identifier et de mieux comprendre les mécanismes et interactions (notamment avec le Fe et le Ca). La stabilisation du Th requiert de bien connaître tout ceci, car il est possible que la présence de fer puisse être bénéfique jusqu'à un certain point (Demol et al., 2022). Bien que le comportement d'autres radionucléides n'ait pu être mesuré directement, le comportement de l'uranium, du radium et du plomb présents, discuté davantage en Section 5.4, laisse à penser qu'une portion importante de ces éléments peut être lixiviée lors de la CAS, et que ceux-ci devraient être surveillés lorsque leur concentration dans le concentré le justifie

Tableau 5-4 Récapitulatif des modèles mathématiques établissant les relations entre les rendements des éléments ciblés et les paramètres opératoires significatifs

Élément	**Modèle**	**Effet de courbure**	**Température**	**Dosage acide**	**Température * Dosage acide**	**Température * Température**	**Dosage acide* Dosage acide**
La	Linéaire	x	x	v	x	x	x
Ce	Linéaire	x	x	v	x	x	x
Nd	Linéaire	x	x	v	x	x	x
ETR	Linéaire	x	x	v	x	x	x
U	-	x	x	x	x	x	x
Ra	-	x	x	x	x	x	x
Th	Polynomial	v	v	v	v	v	x
Pb	Linéaire	x	v	v	x	x	x
Fe	Polynomial	v	v	x	x	v	x
Ca	Linéaire	x	v	x	x	x	x
Mg	Linéaire	x	v	v	v	x	x

5.3 Neutralisation

Dans la cuisson à l'acide sulfurique, les ETR ont été solubilisés, mais avec beaucoup d'autres éléments tels que le Th et le Fe, indésirables dans les prochaines étapes de séparation et de précipitation des OTR commercialisables. L'essai de neutralisation a été réalisé dans le but de purifier le lixiviat contenant les ETR via la précipitation des autres éléments, notamment le Fe et le Th, et d'étudier la répartition d'autres espèces lors de cette étape. Comme décrit dans le Chapitre 3, l'ajout d'oxyde de magnésium (MgO) a permis de générer un précipité orange (Figure 3-8). La composition chimique du lixiviat avant et après l'essai est présentée dans le Tableau 5-5, avec le rendement de précipitation de certains éléments calculé à partir de la composition des deux solutions.

Tableau 5-5: Composition chimique du lixiviat avant et après traitement par précipitation

		Teneur (mg/L)										
	pH	**La**	**Ce**	**Nd**	**ETR**	**Th**	**U**	**Pb**	**Mg**	**Ca**	**Fe**	**Al**
Lixiviat CAS 7	2,02	1 093	1 958	638	3 135	3,5	4,8	14,2	282	587	431	5,7
Solution purifiée	3,50	898	1 571	286	2 342	-	3,3	6,5	746	552	13	6,1
Rendement (%)	-	18	20	55	25	100*	31	54	-	6,0	97	0

**Estimé à partir de la teneur dans le résidu*

La Figure 5-11 présente les rendements de précipitation obtenus lors de l'ajout de MgO. Alors que près de 97 à 100% du Fe et du Th ont été enlevés, ce sont près de 18 à 55% des ETR qui ont été co-précipités. Le Pb a été moyennement précipité, puisque la solution finale contient encore 46% de cet élément initialement présent, avec une teneur résiduelle de 6,5 mg/L. Quant à l'U, sa précipitation n'a pas été efficace dans les conditions d'opération testées, puisque seulement un tiers de cet élément a été enlevé, la teneur de la solution passant de 4,8 à 3,3 mg/L.

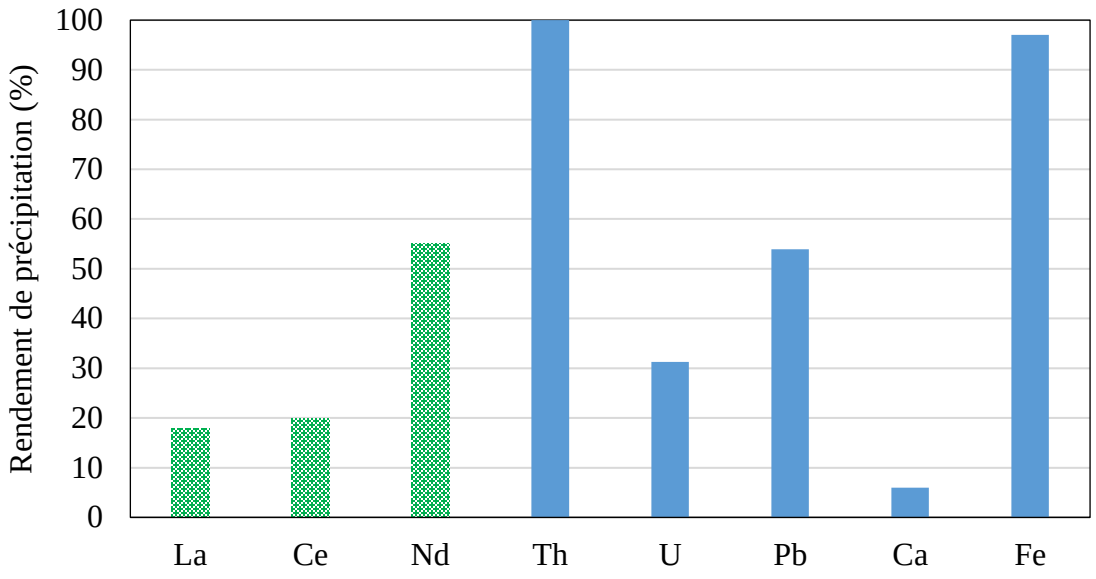

Figure 5-11 Rendements de précipitation des ETR et RON ainsi que des impuretés de l'essai de neutralisation en présence de MgO à pH 3,5

Considérant la précipitation importante du Fe par rapport aux autres éléments et la couleur orange du précipité, il apparaît probable que celui-ci soit majoritairement composé d'hydroxyde de Fe(III). Ce précipité pourrait se former selon les réactions décrites aux Équations 5.19 et 5.20.

$$MgO_{(s)} + H_2O_{(aq)} = Mg^{2+}_{(l)} + 2OH^-_{(l)} \qquad \text{Éq. 5.19}$$

$$Fe^{3+}_{(l)} + 3OH^-_{(l)} = Fe(OH)_{3\,(s)} \qquad \text{Éq. 5.20}$$

Comme une moyenne de 25% des ETR ont été « perdus » dans le précipité et que l'objectif est de les garder en solution pour les étapes de séparation et de précipitation subséquentes, les performances du procédé de neutralisation et de précipitation des impuretés sont mitigées. Cet enlèvement moyen des ETR est dominé par le Nd, qui a un rendement de précipitation de 55%. Ce rendement de précipitation plus élevé du Nd par rapport aux autres ETR a également été observé dans l'étude de Silva et al. (2019). Dans cette dernière, une pulpe de MgO a été utilisée comme base pour augmenter le pH jusqu'à 5,0 permettant de précipiter la plupart des impuretés (i.e., Fe,

Al, Th, U), avec une perte de 19% des ETR (Silva et al., 2019). La perte d'ETR peut notamment être causée par leur coprécipitation avec le Fe(III) sous forme d'hydroxydes ou leur incorporation d'autres composés ayant précipités (i.e., oxydes mixtes). Enfin, en plus de la précipitation des impuretés versus des ETR, il est important d'analyser le comportement du réactif ajouté au lixiviat, en l'occurrence le Mg. Dans cet essai de neutralisation, la teneur en Mg est passée de 282 mg/L dans le lixiviat de départ à 746 mg/L dans la solution finale, soit une augmentation de 264%. Ce résultat concorde avec ceux rapportés par Silva et al. (2019).

En résumé, il a été possible de mesurer le comportement de plusieurs des espèces d'intérêt dans le cadre du procédé de précipitation des impuretés. Bien que la précipitation semble efficace pour séparer certains des radionucléides vers un produit solide (i.e., Th), le fait que seulement une partie du Pb soit précipitée et qu'une partie importante des ETR co-précipite suggère que les conditions de précipitation auraient pu être optimisées, et que plusieurs étapes de précipitation suivies de re-solubilisation des solides pourraient être nécessaires dans le cadre d'un procédé industriel performant. L'intégration de telles étapes créant des boucles de recirculation, il est aussi probable qu'une bonne connaissance des équilibres chimiques en jeu soit essentielle pour une meilleure compréhension et simulation d'un tel procédé.

5.4 Distribution des radionucléides (U, Th, Ra et Pb)

L'analyse des résultats de la cuisson à l'acide sulfurique a montré que le rendement et l'efficacité de ce procédé dependent de la température et/ou du dosage d'acide. Certaines conditions se sont révélées favorables à la fois à la solubilisation des ETR et des RON, d'autres à une solubilisation sélective. Dans ce chapitre, la distribution des RON (Figure 5-12) est évaluée dans les conditions ayant conduit à une meilleure séparation ETR-Th (CAS 5-6-7). Les analyses réalisées ont permis de mesurer les concentrations en U, en Th et en Pb totaux (tous les isotopes de ces éléments).

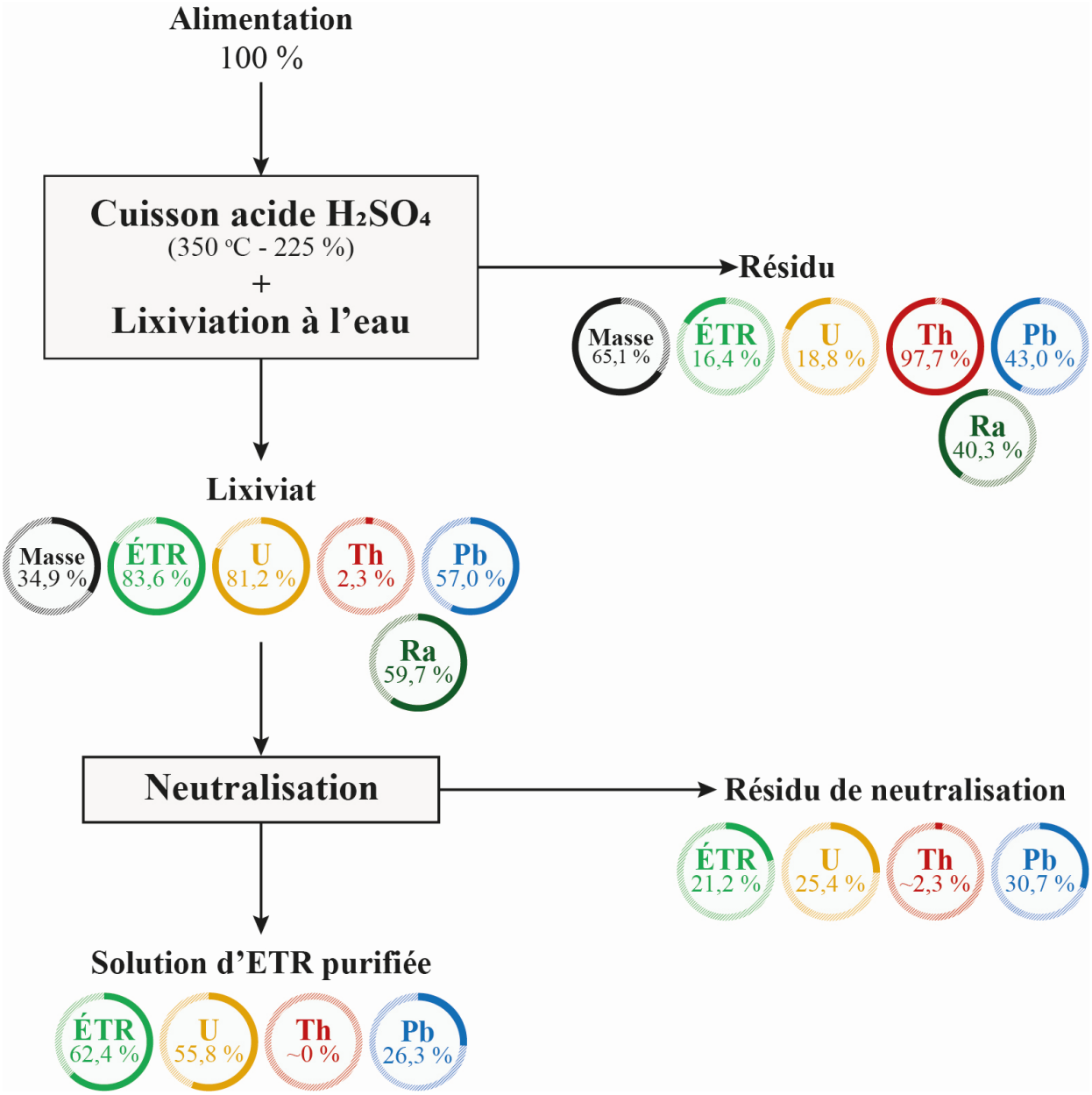

Figure 5-12 Distribution des RON dans les procédés d'extraction et de purification des ETR présent dans un concentré minéral provenant d'un gisement de type carbonatite

Toutefois, il est important de noter qu'en général, d'un point de vue chimique, les isotopes d'un même élément tendent à se comporter de manière analogue dans les procédés abordés ici, si nous faisons abstraction de leur niveau de libération ou de leur forme minéralogique (Lucas et al., 2015). Par conséquent, nous pouvons supposer que la distribution de l'U total équivaut à celle de l'U-238,

de l’U-235 et de l’U-234, que la distribution du Th total équivaut à celle du Th-234, du Th-232, du Th-230 et du Th-228 et que la distribution du Pb total équivaut à celle de son isotope Pb-210 qui est d’intérêt dans ce projet.

L'étape de cuisson acide a conduit à la formation d'un résidu contenant 97,7% du Th présent dans le concentré minéral à l'alimentation, ce qui témoigne d'une fixation quasi-totale de cet élément dans une phase solide dès cette étape. Ce résidu contient 43% du Pb et seulement 19% de l’U. En parallèle, le lixiviat riche en ETR obtenu, ayant une concentration de 3,14 g/L ETR, renferme seulement 2,3% du Th. Cependant, 81,3% de l’U et 57% du Pb du concentré enrichi se sont retrouvés dans cette solution. Tout ceci témoigne qu’à part le Th, tous les RON mesurés ont suivi les ETR lors de la cuisson acide. Après l'essai d'enlèvement des impuretés, 70,4% des ETR initiaux sont demeurés en solution. En ce qui concerne les RON, les résultats montrent que l'U a encore suivi les ETR, alors qu’un peu plus de la moitié du Pb a été précipité.

En somme, les faits suivants ressortent de cette analyse de la distribution des trois RON ciblés:

- Les ETR et le Th sont très bien séparés par l’essai de cuisson acide suivie d'une lixiviation à l'eau, le Th se retrouvant principalement dans le résidu de cuisson acide alors que les ETR sont solubilisés. La quasi-totalité du Th solubilisé a été récupéré dans le précipité de neutralisation, bien qu’il soit probable qu’une étape supplémentaire soit requise pour atteindre un ratio Th/ETR acceptable pour la production d’ETR.
- La faible quantité d'U présente dans le concentré minéral de départ a été solubilisée avec les ETR dans des proportions quasi-égales lors de la cuisson acide et cet élément demeure soluble dans la solution d’ETR lors de la neutralisation. Ainsi, il reste encore un peu plus de la moitié de l’U total en solution avec les ETR. D’autres étapes de purification avant la séparation et/ou la précipitation des oxydes d’ETR seraient donc à prévoir dans les cas où la teneur en U dans le concentré le justifie, ce qui ne serait possiblement pas le cas pour un concentré tiré du gisement Ashram.
- Le Pb a été distribué de façon presque égale entre le résidu et le lixiviat. Cela implique donc qu’environ 3/4 du Pb total s'est retrouvé dans les résidus combinés et qu’une étape de séparation du Pb-210 pourrait être requise encore une fois lorsque la teneur le justifie.
- Seulement 62% des ETR du concentré minéral initial ont été extraits dans la solution d'intérêt, ce qui traduit le caractère sous-optimal des essais exploratoires réalisés.

Un autre aspect important à considérer lors de l'extraction et la récupération des ETR est la quantité de résidus générée. Les 2 résidus combinés (i.e., résidus de cuisson acide, résidus de neutralisation) représentent 69,5% du concentré minéral alimenté (en masse). Autrement dit, pour chaque tonne de ce concentré traité via ce procédé, 695 kg de résidus constitués de Fe et d'autres impuretés telles que le Th et le Pb sont générés. Ces résidus contenant des quantités non-négligeables de RON doivent par conséquent être gérés de manière responsable. La cimentation et la vitrification présentées au Chapitre 2 sont des méthodes pouvant se prêter à la stabilisation de ces résidus afin d'immobiliser les RON qu'ils contiennent.

CHAPITRE 6 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Les ETR sont généralement associés à des radionucléides comme l'U et le Th, de même qu'à leurs produits de filiation. Bien que les teneurs en ces éléments ne soient généralement pas problématiques dans les minerais alimentant les usines, ils peuvent se concentrer, surtout le Th, dans les procédés de traitement et d'extraction des ETR, ce qui peut conduire à la formation de matériaux résiduels avec des teneurs élevées en RON. Il devient donc nécessaire de savoir comment se distribuent ces RON dans les différents procédés. L'objectif principal de ce mémoire était d'évaluer cette distribution des RON en un premier temps lors de l'enrichissement du matériau de départ par flottation et dans un deuxième temps, lors de l'extraction des ETR par la voie de cuisson à l'acide sulfurique suivie d'une lixiviation à l'eau, ces deux procédés étant couramment utilisés dans l'industrie des ETR. Ainsi, ce projet de maîtrise a également cherché à combler une partie du manque d'informations disponibles sur les RON en évaluant non seulement la distribution du Th (Th-232) et de l'U (U-238), mais aussi celle du Ra (Ra-226) et du Pb (Pb-210) du minerai à la solution d'ETR purifiée pour les étapes de séparation et de précipitation des ETR individuels.

La caractérisation du matériau de départ a permis de confirmer qu'il contient surtout des minéraux carbonatés (dolomite, calcite et ankérite) avec une teneur de 2,13% des minéraux porteurs d'ETR, soit la monazite, la bastnaésite et la parasite/synchysite. Le matériau initial contient aussi du Th (415 ppm) et un peu d'U (0.1 ppm) mais aucun minéral porteur de ces RON n'a été identifié.

La flottation réalisée en mode continu a permis d'enrichir le matériau d'une teneur en ETR alimentée de 1,29 à 6,87% dans le concentré. Le concentré minéral obtenu représente 10% de la masse du matériau alimenté et contient 54% des ETR. La distribution de l'uranium (U-238) et du thorium (Th-232) lors de la flottation des minéraux porteurs d'ETR a révélé que ces deux radionucléides primordiaux ne se comportent pas de la même manière; alors qu'une similarité entre la distribution du Th-232 et celle des ETR est observée, l'U-238 s'est distribué de manière presque égale, indiquant qu'il n'a été ni concentré ni appauvri dans les flux de sortie de la flottation. Bien que sa teneur soit faible dans tous les flux et que ceci puisse influencer la distribution de cet élément dans les procédés (p. ex. si sa limite de solubilité n'est pas atteinte), des tendances intéressantes peuvent se dégager. De plus, cette approche nous a permis d'estimer de possibles limites inférieures de quantification ou détection de certaines méthodes. L'analyse chimique des eaux du circuit de

flottation (eau de broyage et eau du rejet d'ébauchage) a révélé des concentrations négligeables de radionucléides, indiquant qu'ils ne sont pas solubilisés de manière marquée à cette étape. Les résultats montrent aussi que l'équilibre séculaire de la chaîne de l'U-238 a été brisé après le Ra-226, probablement en raison de l'émanation du Rn-222, dissipé lors du broyage du matériau. Dans la série du Th-232, aucun bris d'équilibre n'a été identifié, les activités des différents radionucléides demeurant toutes sensiblement égales.

En raison de l'importance de la qualité du concentré minéral pour les étapes de cuisson acide, le concentré final de flottation a été purifié via deux étapes de lixiviation à l'acide chlorhydrique entrecoupés d'une séparation magnétique à haute intensité. Ces étapes de d'enrichissement ont permis d'atteindre une teneur en ETR de 23,7%. Le concentré purifié a fait l'objet d'essais de cuisson à l'acide sulfurique suivie d'une lixiviation à l'eau afin de solubiliser les ETR. L'analyse statistique a permis d'identifier que dans la plage des essais réalisés (température : 200–500°C et dosage d'acide : 150–300%), les rendements de solubilisation en ETR, en Th, en Pb et en Mg sont significativement influencés par le dosage d'acide sulfurique notamment en raison du fait que la présence d'une quantité plus importante d'acide favorise la réaction entre les minéraux et l'acide. Aussi, à basse température (200°C), la quasi-totalité du concentré alimenté a été mise en solution lorsque la quantité d'acide était trois fois supérieure à la quantité requise d'un point de vue stœchiométrique. Par ailleurs, l'effet de la température s'est aussi révélé significatif sur les rendements de solubilisation du Th, du Pb, du Fe, du Mg et du Ca. À dosage d'acide constant, la diminution du rendement de solubilisation du Th avec l'augmentation de la température s'explique probablement par la formation d'un phosphate de Th insoluble résultant de la réaction entre l'acide pyrophosphorique et le sulfate de thorium lors de la lixiviation post-cuisson et non pendant la cuisson. Cependant, au-delà d'une certaine température (~400°C), le rendement de solubilisation du Th augmente, possiblement à cause d'un manque d'acide pyrophosphorique lié à sa consommation par le Fe et le Ca présents. Bien que les rendements en uranium et en radium aient été très variables dans les essais du plan factoriel, les résultats n'ont montré aucun effet significatif de la température ou du dosage d'acide sulfurique.

Enfin, un essai de neutralisation a démontré que bien que presque tout le fer et le thorium résiduels ait pu être enlevés de la solution d'ETR, environ un quart des ETR et l'U ont été perdu dans le précipité.

À la lumière de ces résultats, la distribution des radionucléides a pu être évaluée, ce qui représente une contribution importante de ce travail. Avec une récupération de 83,6% des ETR dans la solution finale, seuls 2,3% de Th étaient présents, ce radionucléide se retrouvant majoritairement dans le résidu de cuisson acide et dans une moindre mesure dans la boue de précipitation. Une grande partie du Pb s'est accumulée dans les résidus de la cuisson acide, alors que l'uranium a suivi les ETR, contrairement à ce qui a été observé dans la flottation. Le Ra, quant à lui, n'a pas pu être bien analysé à toutes les étapes pour des raisons techniques et son comportement approfondi nécessitera le développement de méthodes analytiques plus sensibles. Par ailleurs, les rendements de récupération en ETR n'étant pas strictement représentatifs de ceux rapportés en industrie, les conditions opératoires seront à revoir pour obtenir la même viabilité économique. Ceci ne devrait toutefois pas avoir d'impact important sur la qualité des résultats de ce projet de recherche qui s'intéresse plutôt à la distribution des RON, laquelle est largement dictée par la nature des espèces présentes. La réalisation d'une analyse technico-économique apparaît ici comme une suite logique du projet. Enfin, bien que plusieurs aspects doivent être pris en compte dans l'évaluation des risques liés à l'exploitation des ETR, notamment leur niveau de radioactivité, ces travaux montrent qu'il faudra aussi développer des méthodes de caractérisation robustes pour supporter la mise en place d'approches d'exploitation et de stockage responsables des résidus. Ayant permis de stabiliser une bonne partie du thorium, le besoin d'une méthode de stabilisation supplémentaire demeure toutefois questionnable. Ces travaux suggèrent qu'un entreposage en vrac dans des tranchées ou des bassins de rétention recouverts de membranes pourrait être adéquat, bien que des essais de stabilité et d'évaluation du comportement géochimique des rejets soient requis pour valider ceci.

RÉFÉRENCES

Abdel-Rehim, A.M. (2002). An innovative method for processing Egyptian monazite. *Hydrometallurgy*, *67*(1-3), 9-17. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00134-2

AECOM Consultants Inc., Torngat Metals Ltd. (2023). Strange Lake Rare Earth Mining Project Initial Project Description (IPD) and Registration Document. Rapport technique, 117 p.

Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA). (2011). Radiation protection and norm residue management in the production of rare earths from thorium containing minerals. Rapport technique N°68; Safety report series, pp. 75-150.

Anvia, M. (2015). Radionuclide Deportment in Rare Earth Processing from Monazite and Bastnasite using Conventional and Alternative Processing Routes. Thèse de doctorat, University of Sydney, Australie, 225 p.

Anvia, M., & Brown, S. A. (2017). Correction methods for uranium analysis by DNAA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *311*(2), 1453-1458. https://doi.org/10.1007/s10967-016-5105-x

Bataillon, C., Chabardes, A., Thieffry, C., Wybier, J. (2018). Risques radioactifs et radioprotection. Centre national de la recherche scientifique (CNRS). https://www.dgdr.cnrs.fr/SST/CNPS/guides/doc/radioprotection/Guide%20risques%20radioactifs%20et%20radioprotection%20v-01-2018.pdf

Bérard, P., Le Guen, B., Perrin, M. L., Gaillard-Lecanu, E., Chambrette, V., Brenot, J. (2001). Fiche Radionucléides—Thorium-232 et ses descendants à l'équilibre. Institut de radioprotection et de sureté nucléaire, Département de Protection de la santé de l'Homme

et de Dosimétrie. https://www.irsn.fr/sites/default/files/documents/larecherche/publications-documentation/fiches-radionucleides/Th232SAN.pdf

Bian, X., Yin, S., Luo, Y., Wu, W. (2011). Leaching kinetics of bastnaesite concentrate in HCl solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, *21*(10), 2306-2310. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61012-1

Borai, E. H., El-Ghany, M. S. A., Ahmed, I. M., M.Hamed, M., El-Din, A. M. S., Aly, H. F. (2016). Modified acidic leaching for selective separation of thorium, phosphate and rare earth concentrates from Egyptian crude monazite. *International Journal of Mineral Processing*, *149*, 34-41. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.02.003

Bouchard, S. (2001). Traitement du minerai : Flottation, méthodes physiques. https://www.cheneliere.ca/fr/traitement-du-minerai-9782894431566.html

Boulanger, J.-F. (2017). Valorisation des terres rares Traitement de minerais, mise en solution et purification. Mémoire de maîtrise, Université de Laval, Canada, 162 p.

Boulanger, J.-F. (2021). Extraction des éléments de terres rares (ETR) par flottation—Traitement caustique—Lixiviation HCl, Thèse de doctorat, Université de Laval, Canada, 268 p.

Brown, P.L., Ekberg, C., Matyskin, A.V. (2019). On the solubility of radium and other alkaline earth sulfate and carbonate phases at elevated temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *255*, 88-104. https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.04.009

Cassof, J., Richard, P.-L., Larochelle, T., Zampini, J. (2024). Mineral Resource Estimate for the Ashram Rare Earth Element and Fluorspar Deposit. Rapport technique No. NI 43-101, Commerce Resources Corp.

Cecilia, J. (2019). Lynas to move upstream processing of rare earths from Malaysia to Australia. https://www.mining.com/lynas-to-move-upstream-processing-of-rare-earths-from-malaysia-to-australia/

Cheng, S., Li, W., Han, Y., Sun, Y., Gao, P., Zhang, X. (2023). Recent process developments in beneficiation and metallurgy of rare earths : A review. *Journal of Rare Earths*, S100207212300087X. https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.03.017

Ciuculescu, T., Foo, B., Gowans, R., Hawton, K., Jacobs, C., Spooner, J. (2013). Technical report disclosing the results of the feasibility study on the Nechalacho rare earth elements project. Rapport technique, Avalon Rare Metals Inc., 307 p.

Ciuculescu, T., Weir, I., Vasquez, L., Goode, J. R. (2022). Technical Report on the Deep Fox and Foxtrot Project, Newfoundland and Labrador, Canada. Report for NI 43-101. Rapport technique No. SLR Project No: 233.03512.R0000. SLR Consulting (Canada) Ltd, 281 p.

CNESST. (2025). Répertoire toxicologique. Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail. https://reptox.cnesst.gouv.qc.ca/pages/fiche-complete.aspx?no_produit=315

CommerceResource Corp. (2024). The Ashram Rare Earth Element & Fluorspar Deposit. https://commerceresources.com/. Consulté en Avril 2025.

Cordier, D. J. (2025). U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries—Rare Earths. U.S. Geological Survey. https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2025/mcs2025-rare-earths.pdf

Costis, S., Coudert, L., Mueller, K. K., Neculita, C. M., & Blais, J.-F. (2021). Impact of freeze-thaw on the behaviour of flotation tailings from a rare earth deposit. *Applied Geochemistry*, *135*, 105106. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.105106

Da Costa Lauria, D., Rochedo, E. R. R. (2005). The legacy of monazite processing in Brazil. *Radiation Protection Dosimetry*, *114*(4), 546-550. https://doi.org/10.1093/rpd/nci303

Demol, J., Ho, E., Senanayake, G. (2018). Sulfuric acid baking and leaching of rare earth elements, thorium and phosphate from a monazite concentrate : Effect of bake temperature from 200 to 800 °C. *Hydrometallurgy*, *179*, 254-267. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.06.002

Demol, J., Ho, E., Soldenhoff, K., Karatchevtseva, I., Senanayake, G. (2022). Beneficial effect of iron oxide/hydroxide minerals on sulfuric acid baking and leaching of monazite. *Hydrometallurgy*, *211*, 105864. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105864

Demol, J., Ho, E., Soldenhoff, K., Senanayake, G. (2019). The sulfuric acid bake and leach route for processing of rare earth ores and concentrates : A review. *Hydrometallurgy*, *188*, 123-139. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.05.015

Dreisinger, D., Verbaan, N., Johnson, M., Andrews, G. (2016). *The Search Minerals Direct ExtractionN Technology for Rare Earth Recovery*. XXVIII International Mineral Processing Congress 2016.

Feasby, D. G., Chambers, D. B., Lowe, L. M. (2016). Management of radioactive wastes from rare earth element production. *IMPC 2016*, 12.

Feasby, D. G., Chambers, Douglas B., Lowe, L. M. (2013). Assessment and Management of Radioactivity in Rare Earth Element Production. Rapport technique, pp. 67-78.

Feasby, D.G., Goode, J.R., Lowe, L.M. (2018). Management of Radioactivity in REE Mining and Processing—A Technical and Literature Review.

Feasby, D. G., Lowe, L. M., Goode, J. R. (2014). Radioactive Elements Associated With Rare Earths – Identity And Management. Metals and mineral processing and the environment in memory of Dr. Ram Rao, COM 2014, Conference of Metallurgists, Vancouver, Canada.

Francisca, D., Iramina, W., Ayres Da Silva, A., De Tomi, G. (2023). New Evaluation Method of Exposure to Radon Gas in Mining Environments. *Minerals*, *13*(7), 897. https://doi.org/10.3390/min13070897

Gambogi, J. (2024). *2019* Minerals Yearbook U.S. Department of the Interior U.S. Geological Survey Rare Earths. U.S. Geological Survey. https://pubs.usgs.gov/myb/vol1/2019/myb1-2019-rare-earths.pdf

García, A. C., Latifi, M., Amini, A., Chaouki, J. (2020). Separation of Radioactive Elements from Rare Earth Element-Bearing Minerals. *Metals*, *10*(11), 1524. https://doi.org/10.3390/met10111524

Gérard, S. (2025). Quantification et traçabilité de la radioactivité d'origine naturelle dans le traitement des minerais de terres rares. Mémoire de maîtrise, Université Laval, Canada, 110 p.

Goode, J.R. (2016). Where Did that Earbud Come From ? Current Rare Earth Production Facilities. 19 p.

Goode, J.R. (2019). SME Mineral Processing and Extractive Metallurgy Handbook.

Gupta, C.K., Krishnamurthy, N. (1992). Extractive metallurgy of rare earths. *International Materials Reviews*, *37*(1), 197-248. https://doi.org/10.1179/imr.1992.37.1.197

Gupta, C., Krishnamurthy, N. (2005). *Extractive metallurgy of rare earths*. CRC Press.

Haynes, W.M., Lide, D.R., Bruno, T.J. (2017). CRC handbook of chemistry and physics : A ready-reference book of chemical and physical data (97ième édition). CRC Press.

Institut national de santé publique du Québec. (2023). *S*anté environnementale et toxicologie—Uranium. https://www.inspq.qc.ca/eau-potable/uranium

Jordens, A., Cheng, Y.P., Waters, K.E. (2013). A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Minerals Engineering*, *41*, 97-114. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.10.017

Krebs, D.G.I. (2015). The Kvanef Jeld project. Uranium-REE Conference, ALTA 2015 Uranium-REE Proceedings.

Krishnamurthy, N., Gupta, C.K. (2015). Extractive Metallurgy of Rare Earths. CRC Press. https://doi.org/10.1201/b19055

Krishnamurthy, N., Gupta, C.K. (2016). Extractive metallurgy of rare earths (2nd édition). CRC press.

Larivière, D. (2023). Cours de radioécologie (CH4151). Département de chimie, Université Laval, Canada.

Les éléments chimiques. (2023). Abondance dans la croute terrestre. https://www.elementschimiques.fr/?fr/proprietes/abondances/abondance-dans-la-croute-terrestre

Li, Chen, L., Wang, J. (2021). Solidification of radioactive wastes by cement-based materials. *Progress in Nuclear Energy*, *141*, 103957. https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2021.103957

Li, H., Huang, X., Long, Z., Liu, Y., Zhao, N., Zhang, G. (2010). A process of smelting monazite rare earth ore rich in Fe. *Patent AU 2008286599*.

Lucas, J., Lucas, P., Le Mercier, T., Rollat, A., Davenport, W. (2015). Extracting Rare Earth Elements from Concentrates. In *Rare Earths*, Elsevier, pp. 47-67. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62735-3.00004-8

Luhar, I., Luhar, S., Abdullah, M.M.A.B., Sandu, A.V., Vizureanu, P., Razak, R.A., Burduhos-Nergis, D.D., & Imjai, T. (2023). Solidification/Stabilization Technology for Radioactive Wastes Using Cement : An Appraisal. *Materials*, *16*(3), 954. https://doi.org/10.3390/ma16030954

Lynas Corporation Ltd. (2018). Action Plan for Residue Management 2018. https://lynasrareearths.com/wp-content/uploads/2019/06/Action-Plan-for-Residue-Management-2018.pdf

Marion, C., Li, R., Waters, K.E. (2020). A review of reagents applied to rare-earth mineral flotation. *Advances in Colloid and Interface Science*, *279*, 102142. https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102142

Merker, R. G., Smith, D. L., Morgenroth, H. (2017). Flotation of rare earth minerals from fuorite by pH shift. pp. 1-15.

MiningTechnology. (2022). Greenland Minerals' Kvanefjeld rare-earths project hits roadblock. https://www.mining-technology.com/news/greenland-minerals-kvanefjeld-snag/?cf-view

Mitchell, R.H., Smith, D.L. (2017). Geology and mineralogy of the Ashram zone carbonatite, Eldor Complex, Québec. *Ore Geology Reviews*, *86*, 784-806. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.04.004

Mobaraki Moghaddam, M., Traoré, M., Coudert, L., Grondin, T., Boulanger, J.-F. (2024). Batch vs. Continuous flotation : A comparative efficiency analysis of rare earth minerals and dolomite separation. *Symposium Laplante-Laskowsi de la Section Minerals Science and Engineering*. Canadian Mineral Processors 2025, Ottawa, Canada.

Norgren, A., Anderson, C. (2021). Recovery of rare earth oxides from flotation concentrates of bastnaesite ore by ultra-fine centrifugal concentration. *Metals*, *11*(9), 1498. https://doi.org/10.3390/met11091498

Oberteuffer, J.A. (1974). Magnetic Separation : A Review of principles, devices, and applications. *IEEE Transactions on Magnetic* https://ieeexplore-ieee-org.proxy.cegepat.qc.ca/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=1058315&tag=1

Ojovan, M.I., Yudintsev, S.V. (2023). Glass, ceramic, and glass-crystalline matrices for HLW immobilisation. *Open Ceramics*, *14*, 100355. https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100355

Oregon State University. (2025). Topic 4—Sources of radiation. *Radiation protection*. https://courses.ecampus.oregonstate.edu/ne581/four/decay_chains.htm

Payne, M.R., Gysi, A.P., Hurtig, N.C. (2023). Hydrothermal fluorite solubility experiments and mobility of REE in acidic to alkaline solutions from 100 to 250 °C. *Chemical Geology*, *617*, 121256. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.121256

Pradip, Fuerstenau, D.W. (1991). The role of inorganic and organic reagents in the flotation separation of rare-earth ores. *International Journal of Mineral Processing*, *32*(1-2), 1-22. https://doi.org/10.1016/0301-7516(91)90016-C

Provost, A., Pautard, Vlaam, WikiCleanerBot, Lomita, & Benoist, J.-C. (2025). Chaîne de désintégration. In *Wikimonde*. https://wikimonde.com/article/Cha%C3%AEne_de_d%C3%A9sint%C3%A9gration

Prutton, C.F., Maron, S.H. (1994). Fundamental principles of physical chemistry. The MacMillan Company. https://archive.org/details/perrys-chemical-engineers-handbook-9th-edition/2015.15009.Fundamental-Principles-Of-Physical-Chemistry/

Qi, D. (2018). *Hydrometallurgy of rare earths*. Elsevier. https://doi.org/10.1016/C2016-0-05328-7

Rosenblum, S., Brownfield, I.K. (2016). Magnetic susceptibilities of minerals. Rapport technique N° 99-0529. U.S. Geological Survey. https://pubs.usgs.gov/of/1999/ofr-99-0529/MAGRPTfinal.pdf

Sadri, F., Nazari, A.M., Ghahreman, A. (2017). A review on the cracking, baking and leaching processes of rare earth element concentrates. *Journal of Rare Earths*, *35*(8), 739-752. https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60971-2

Sauber, M. E., Di Feo, A., Isaa, S., Shahsavari, S., Zampini, J., Smith, D. L. (2023). The laboratory Practice of Benefication Flowsheet Development for the Ashram Rare Earth Element Project. 62th Conference of Metallurgists - 2023, Toronto, Canada.

Shuai, Z., Zhu, Y., Gao, P., Han, Y. (2024). Rare earth elements resources and beneficiation : A review. *Minerals Engineering*, *218*, 109011. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.109011

Silva, R.G., Morais, C.A., Teixeira, L.V., Oliveira, É.D. (2019). Selective precipitation of high-quality rare earth oxalates or carbonates from a purified sulfuric liquor containing

soluble impurities. *Mining, Metallurgy & Exploration*, *36*(5), 967-977. https://doi.org/10.1007/s42461-019-0090-6

Talan, D., Huang, Q. (2022). A review of environmental aspect of rare earth element extraction processes and solution purification techniques. *Minerals Engineering*, *179*, 107430. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107430

Traoré, M., Coudert, L., Larivière, D., Moghaddam, M.M., Boulanger, J.-F. (2024). Fluorite removal and purification of a rare earth concentrate by wet high-intensity magnetic separation. In Metallurgy and Materials Society (Éd.), *Proceedings of the 63rd Conference of Metallurgists, COM 2024*, pp. 1425-1433. Springer Nature Switzerland. https://doi.org/10.1007/978-3-031-67398-6_230

USGS. (2017). Critical Mineral Resources of the United States—Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply. Rapport technique USGS, 862 p.

Verbaan, N., Liu, J., Gunning, C., Aghamirian, M., MacNeil, T., Wallster, D., Taylor, C. (2020). Beneficiation and extraction of REE from defense metals' Wicheeda Deposit. 5 p.

Vijayalakshmi, R., Mishra, S. L., Singh, H., Gupta, C. K. (2001). Processing of xenotime concentrate by sulphuric acid digestion and selective thorium precipitation for separation of rare earths. *Hydrometallurgy*, *61*(2), 75-80. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00159-6

Wang, C.-H., Qiu, X.-Y., Hu, Z., Wang, T., Zou, J.-J. (2012). Study on improved beneficiation technology for rare earth ores. XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC) 2012, New Delhi, India.

Wang, L., Tian, M., Khoso, S. A., Hu, Y., Sun, W., Gao, Z. (2019). Improved flotation separation of apatite from calcite with benzohydroxamic acid collector. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, *40*(6), 427-436. https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1666126

Wang, Liu, J., Li, M., Fan, H., Yang, Q. (2010). Decomposition reaction kinetics of Baotou RE concentrate with concentrated sulfuric acid at low temperature. *Rare Metals*, *29*(2), 121-125. https://doi.org/10.1007/s12598-010-0021-7

World Nuclear Association. (2021). https://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/nuclear-wastes/treatment-and-conditioning-of-nuclear-wastes.aspx

Wylie, A.W. (1959). Extraction and purification of thorium. *Reviews of Pure and Applied Chemistry*, *9*(3), 169.

Xie, F., Zhang, T.A., Dreisinger, D., Doyle, F. (2014). A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Minerals Engineering*, *56*, 10-28. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021

Nguyen, Y.C., Tran, L.-H., Mueller, K.K., Coudert, L., Mercier, G., Blais, J.-F. (2021). Pre-concentration of fluorite from a rare earth element carbonatite deposit through the combination of magnetic separation and leaching. *Minerals Engineering*, *174*, 106998. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106998

Yucel, H., Solmaz, A. N., Kose, E., Bor, D. (2010). Methods for spectral interference corrections for direct measurements of 234U and 230Th in materials by gamma-ray spectrometry. *Radiation Protection Dosimetry*, *138*(3), 264-277. https://doi.org/10.1093/rpd/ncp239

Zhou, B., Li, Z., Chen, C. (2017). Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies. *Minerals*, *7*(11), 203. https://doi.org/10.3390/min7110203

ANNEXE A - ARTICLE DE CONFÉRENCE : Fluorite removal and purification of a rare earth concentrate by wet high-intensity magnetic separation

Traoré M[1], Coudert L[1], Larivière D[2] Mobaraki Moghaddam M[1] and Boulanger J-F[1]

[1] Research Institute on Mines and the Environment (RIME-UQAT), Rouyn-Noranda QC J9X 5E4, Canada
[2] Chemistry Department, Université Laval (ULaval), Québec QC G1V 0A6, Canada
jean-francois.boulanger@uqat.ca

Abstract.
The quality of a rare earth element (REE) concentrate can be negatively affected by the presence of fluorite, often recovered during the flotation of REE bearing-minerals. This study aims to better understand the high-intensity magnetic separation process from a finely ground REE concentrate, with a view to purifying a REE-flotation concentrate while producing a potential fluorite by-product.
Using a flotation concentrate produced during mini-piloting, particle size and suspected agglomeration were first investigated using laser diffraction particle sizing. Laboratory-scale magnetic separation tests were carried out using a factorial design with magnetic induction intensity (10000 to 20000 Gauss) and the solids fraction of the pulp (10%-20%) as variables. The material tested was comprised of monazite and bastnaesite as REE-bearing minerals, as well as Fe-bearing dolomite, ankerite, apatite, and fluorite, the latter two being assumed to be diamagnetic.
The results showed significant particle agglomeration in the concentrate before ultrasonication. Chemical and mineralogical analyses allowed for description of the recovery of the REE and gangue minerals in terms of their size, magnetic properties, and liberation. While magnetic separation was effective at rejecting fluorite to the non-magnetic fraction, a significant portion was carried over to the magnetic fraction through association with paramagnetic ferroan dolomite and REE minerals. Further, while a REE recovery to the magnetic product of 80% is achievable, REE mineral mainly resulted from difficulty in attracting fine (< 5 µm) particles, even after multiple passes. Liberation may also hamper REE recovery which increased upon an HCl pre-leaching step. This publication provides a better understanding of the impact of particle size and liberation on high-intensity magnetic separation of REE-bearing minerals from diamagnetic gangue minerals.

Keywords: Rare Earth, High-Intensity Magnetic Separation, Fluorite, Particle size, Liberation.

Article de conférence publié dans : Proceedings of the 63rd Conference of Metallurgists, COM 2024 - https://doi.org/10.1007/978-3-031-67398-6_230.

A1 1 Introduction

Rare earth elements (REEs) comprise the lanthanide group, Y, and sometimes Sc, grouped owing to their similar chemical properties and co-occurrence in nature. Some REE have exceptional optical and magnetic properties making them indispensable in many sectors, such as the high-performance magnet industry (Nd-Fe-B) and glassware [1].

The quality of a REE concentrate is a crucial factor in the subsequent chemical extraction and separation processes as certain minerals or elements are detrimental to subsequent treatments. While radionuclides such as thorium are often causes for concern in these concentrates, fluorine, often commonly found in rare earth element (REE) concentrates, can be undesirable during either the sulfuric acid baking route due to the formation of hydrofluoric acid (HF) or in the caustic treatment followed by HCl leach route where insoluble REE fluorides lead to recovery losses [2, 3]. Table A.1 shows some of the fluorine specifications for REE concentrates in China [3].

Table A.1. Fluorine content specifications in REE concentrates adapted from [3]

Type of concentrate	Minimum REE content (%)	Maximum F (%)
Bayan Obo	30	10
Monazite	50	4
Bastnaesite	50	8

Fluorine commonly reports to REE concentrates in the form of bastnaesite ($CeFCO_3$), which theoretically contains 8.7 % F. In contrast, it is anticipated that concentrates of Monazite $(Ce,La,Th)PO_4$) would contain lesser quantities of fluorine. However, fluorite (CaF_2), made up of 48.7 % F, can also contribute significant amounts of fluorine in a concentrate, especially since some flotation schemes tend to concentrate fluorite along with REE minerals [4]. Although some progress has been made in achieving flotation selectivity between REE minerals and fluorite [4, 5] magnetic separation offers an interesting potential for separating REE-bearing minerals, most of which are paramagnetic, from fluorite [6-8]. One potential drawback of the magnetic separation is the low REE mineral recovery obtained, especially when dealing with fine particles (< 20 μm) [9-11]. Since many Canadian REE deposits present fairly low REE grain sizes [12], it is therefore

of interest to investigate the magnetic separation of REE minerals from fluorite in concentrates to further delineate some of the established limitations of magnetic separation in terms of particle size [13, 14].

This study uses a real flotation concentrate, described below, to investigate the impact of liberation, magnetic induction intensity, and slurry solids fraction on the magnetic separation of REE minerals and fluorite.

A1 2 Materials and methods

A1 2.1 Materials

The material used in this study is a rare earth concentrate produced in a continuous flotation mini-pilot experiment conducted in March 2023 at the Centre Technologique des Résidus Industriels (CTRI) facilities in Rouyn-Noranda, QC, Canada. The feed sample for this mini-piloting comes from the Ashram Rare Earth and Fluorite Deposit in Quebec, Canada. It is composed mainly of carbonate minerals (dolomite) and monazite is the main REE mineral expected, along with some bastnaesite and lesser REE fluoro-carbonates, and lesser xenotime. REE minerals and fluorite contents in the mini-pilot feed sample were respectively 3% and 10-12%.

The flotation process, shown in **Fig. A1**., started with the grinding of a crushed whole rock material down to a P_{80} of 23 μm. The ground material was then conditioned in two different mechanically mixed containers: Floatsil (a sodium silicate Na_2SiO_3 supplied by National Silicates) was added as depressant in the first container and an aqueous solution of Florrea 8920 (2%) hydroxamic acid collector (supplied by Florrea Reagents) and caustic soda (0.5%) was added in the second container. The conditioning stages were followed by three rougher cells during which frother (MIBC) was added. A cleaning stage was fed by the three rougher cells. Global REE recoveries between 65 and 70% were obtained during mini-piloting with early analysis suggesting this may have been negatively affected by insufficient residence time in the rougher cells. A thorough examination of the experimental data collected during this mini-piloting is currently being prepared for publication elsewhere.

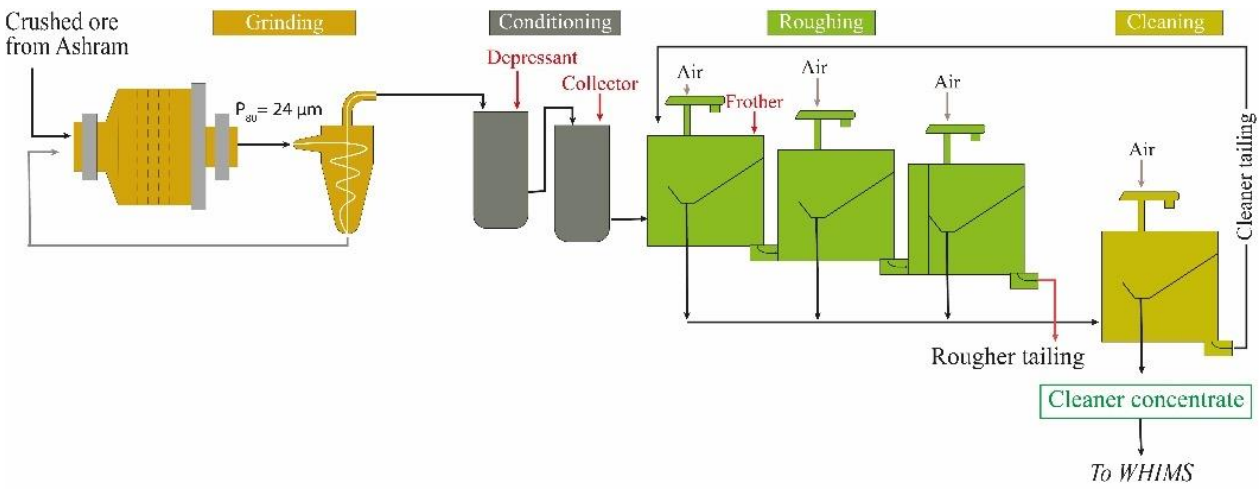

Fig. A.1. The concentrate production flowsheet

After collection, the cleaner concentrate slurry was filtered, dried, homogenized, and separated into sub-samples. The samples used for this study are an assemblage of cleaner concentrates collected at different periods during this mini-piloting.

A1 2.2 Methodology

Sample preparation and particle size analysis

Slurries at solids fractions between 10 and 20% w/w were prepared by mixing the dried concentrate with tap water. As particle agglomeration was observed prior to magnetic separation tests, sonication of the slurries was conducted to deagglomerate the sample using a QSonica Q700 horn-type ultrasonic probe, operating at 100% power (700 W). The pulped material was ultrasonicated for 10 min, then analyzed using a laser-diffraction particle size unit (Malvern-Panalytical Mastersizer 3000 - Hydro LV) or used for a magnetic separation experiment. This analysis showed a decrease in P_{80} from 115 µm to 15 µm before and after sonication, confirming the deagglomeration of the mineral grains (**Fig. A2**).

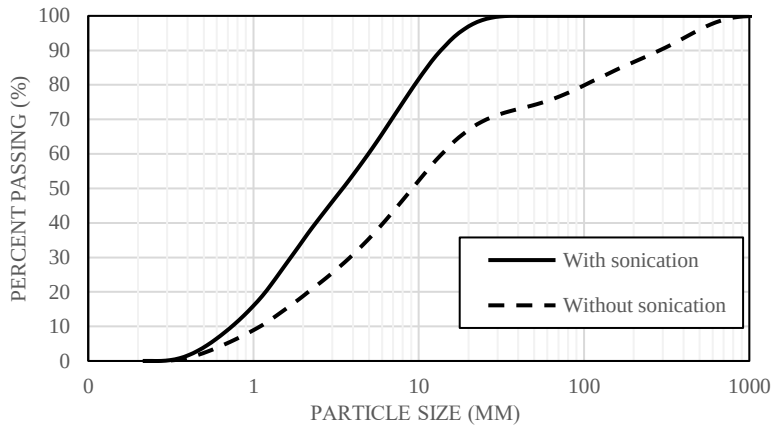

Fig. A.2. Result of particle size analysis of concentrate before and after sonication

Wet High-Intensity Magnetic Separation experiment

Magnetic separation tests were carried out using an Outotec – Wet High Intensity Magnetic Separator (WHIMS) 3X4L, supplied by Sepor. The matrix used was made up of 1319.68 g of 3/8" diameter spheres. A full factorial design with center-points was chosen to establish the effect of magnetic field intensity (10000 to 20000 Gauss) and slurry solids fraction (10% to 20% solids by weight) on separation performance responses. Three center-points (15000 Gauss and 15 % solids by weight) allow reproducibility assessment and identification of curvature.

A mass of 50 g of dried flotation concentrate was repulped at the different solids fractions and sonicated for 10 minutes, before feeding the WHIMS adjusted to the desired the magnetic induction intensity. The pulp was fed manually over a period of 10-15 seconds and from a constant height of 50 cm during all experiments.

Each pass of the pulp was followed by circulation of 200 ml of tap water to rinse the beads, with the rinsed material added to the non-magnetic fraction. This water addition decreased the solids fraction over the passes. After rinsing, the magnetic concentrate was recovered by shutting down the magnetic induction and rinsing the beads with tap water on a coarse mesh screen. The non-magnetic fraction was re-sonicated for 2 minutes and fed through the magnetized beads to improve REE recovery. This operation was repeated three times for a total of four passes, as shown in **Fig. A3**.

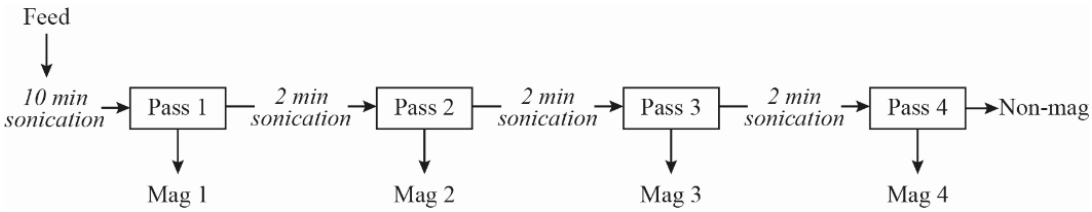

Fig. A.3. Magnetic separation process steps (*Mag = Magnetic concentrate)*

Pre-leaching and regrinding tests

To improve the efficiency of magnetic separation by releasing particles potentially associated with carbonates, a pre-leaching step was conducted prior to magnetic separation, with a similar aim to that proposed by Commerce Resources in their 2015 PEA [16]. The leaching was carried out using 6M HCl solution with a final target pH of 2 (**Fig. A.4**). The dry material was first repulped in a stirred 1 L beaker (104 g + 500 ml of deionized water). After consuming 200 ml, the HCl-carbonate reaction became less vigorous, and the pH stabilized suggesting most carbonates had been leached. The slurry was then vacuum-filtered using a Buchner funnel. The solid residue was dried and subsequently used to feed the magnetic separator the center-point conditions of the factorial design.

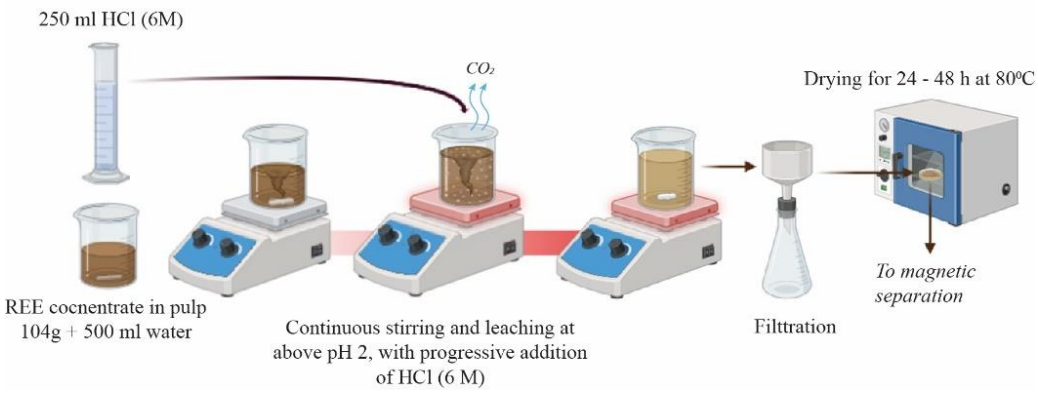

Fig. A.4. Pre-leaching experiment

Another 30 g of the initial concentrate was pulverized for 10 minutes before being subjected to the magnetic separation test at central conditions, with the aim of studying the effect of particle liberation size on separation. A planetary ball mill *Pulverisette 5* was operated at 200 rpm for pulverisation.

Elementary and mineralogical analysis

Feed material and test products were filtered and dried for 24-48 h (60°C) before being weighted and analyzed. Lanthanum, cerium, neodymium, iron, magnesium, calcium, phosphorus and silicon were analyzed by energy dispersion x-ray fluorescence (EDXRF) using an Epsilon 1 spectrometer on borated fusion beads. La, Ce and Nd, the main elements detectable by EDXRF, were used as indicators of the abundance of REE, since the Ashram material mainly contains light REE. These REE were assumed to represent 85% of the total REE present, based on previous studies [2, 15]. Beads were prepared by dissolving 1 g of sample in 10 g of lithium borates (66.67% lithium tetraborate/ 32.83% lithium metaborate/ 0.50% LiI). The sample and flux were weighed and fused in the same crucible (95%Pt/5%Au) using a CLAISSE TheOx Advanced borate fusion instrument. Fluorine was analyzed separately by wavelength dispersive x-ray-fluorescence (WDXRF) at SGS Canada facilities. Chemical analyses and measured masses were reconciled to establish coherence and reduce the impact of various errors, with less than 5% differences between the original and recalculated feed assays, indicating that the data are coherent from a mass conservation point of view.

Mineralogical analysis of selected separation products was carried out by scanning electron microscopy (SEM) on epoxy resin mounted samples prepared by SGS Canada. A TESCAN Integrated Mineral Analyzer (TIMA-X) was used for this project in Dot Mapping mode (TDM). The TDM analysis mode uses a backscattered electron (BSE) grid at a predetermined pixel spacing to segment areas of homogenous BSE intensities and identify the centre of the greatest inscribed circle (similar to the point spectroscopy), it then creates a grid for the X-ray acquisition with the specified resolution spacing the same as the BSE. X-ray data from zones of similar BSE and EDS signals are summed to produce a single higher quality spectrum for each final segment, which is used for the mineral identification. This analysis mode is good for modal mineralogy, grain size and liberation analysis. Analytical conditions for TIMA were a beam energy of 25 keV, a probe

current 10.08 nA, pixel and dot spacing of 2 μm and 6 μm respectively. Approximately 2 million particles were measured from each sample.

A1 3 Results and Discussion

3.1 Effect of parameters on magnetic separation performance

The initial flotation concentrate material assayed 10.91% REE, 2.2% F, 5.74% Fe and 19.19% Ca. The 5:1 ratio of REE to F is above that for final products in **Table A.2**, confirming the need for some separation of fluorine. The magnetic separation experimental conditions and responses are presented in Table A.2. Mass recoveries to the mixed magnetic fraction (mag 1 through mag 4) varied between 53% (tests C and E3) and 59% (test B).

Table A.2. Tests conditions and responses

Test	**Conditions**		**Recovery (%)**		**Concentration in mixed magnetic concentrate (%)**	
	Intensity (Gauss)	% Solids	REE*	F	REE	F
A	10000	10	74	29	14.93	1.16
B	20000	10	78	35	14.65	1.30
C	10000	20	70	30	14.62	1.26
D	20000	20	77	36	14.73	1.35
E_1	15000	15	76	30	14.81	1.17
E_2	15000	15	74	28	14.92	1.11
E_3	15000	15	72	25	14.77	1.01

**REE (estimated) = (La+Ce+Nd) / 0.85*

In terms of REE recovery in magnetic concentrates, test B (low % solids and high magnetic induction) provided the highest REE recovery with 78% after four passes, compared to the lowest REE recovery of 70%. Magnetic product REE grades were similar between tests, while fluorine grades ranged between 1.01 and 1.35. Statistical analysis of the responses was conducted using

Design Expert to build stepwise models keeping only significant factors (α = 0.05). This analysis shows that:

- Magnetic induction intensity has a positive but limited effect on REE and F recovery, increasing their recovery in the mixed magnetic concentrate by 3 % for each 10000 Gauss increase. This corresponds to the expectations since more particles should reach the threshold of recovery when using a higher induction. The increase in fluorine recovery with induction intensity suggests incomplete fluorite liberation or a significant increase in bastnaesite recovery.
- The solids fraction had no significant effect on the responses investigated and no interaction appeared between the factors.
- The factors had no significant effect on magnetic product REE or F grade.

REE recoveries along the four passes are shown in **Fig. A5**. The higher REE recovery is particularly obvious in the first pass, with passes 2, 3, and 4 alleviating the difference. Overall, the effect of the parameters on the separation performance, in the range chosen, was limited. A limited increase in REE recovery may occur by using a higher magnetic induction intensity, likely at the cost of added F recovery. The next sections attempt to better understand these aspects, by modelling the pass-by-pass REE recovery and through detailed mineralogical analysis

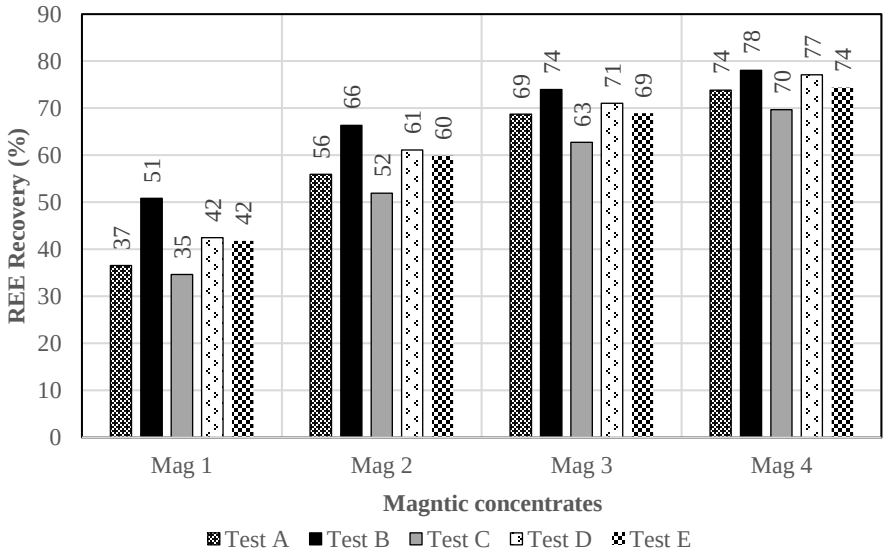

Fig. A.5. Recovery of rare earths in different tests

3.2 Effect of number of passes on rare earth recovery and model

Magnetic product REE grades show little variation between passes, with only the first magnetic concentrate (Mag 1) consistently showing a slightly lower grade of 14.2 % REE compared to other products which averaged 15.8% REE. Thus, increasing the number of passes beyond two does not result in lower product grade.

Cumulative REE recoveries (R) of test B and C, shown in Fig. A.6, show a reduced value with each increasing pass. Hence, they were modeled according to a first-order model shown in equation 1 where p is the number of passes. Constants k and R_∞, the maximum achievable recovery after an infinite number of passes, were fitted for each test by minimizing a least-squares criterion. The models provide a very good fit with the data. **Table A.3** shows the fitted parameters for the different tests.

$$R = R_\infty \left(1 - e^{-kp}\right) \qquad (1)$$

Table A.3. Fitted parameters of REE recovery models

Test	***k***	$\boldsymbol{R_\infty}$
A	0.588	82%
B	1.035	78%
C	0.603	76%
D	0.743	80%
E (Average)	0.759	77%

The REE recovery plateau, estimated by R_∞, varies between 76 and 82% and suggests the presence of 18-24 % of non-recoverable REE, which may correspond to poorly liberated or very fine REE-bearing minerals, 5 μm being a commonly referred size below which magnetic separation becomes challenging [8]. As expected, the tests run at higher magnetic induction resulted in higher k values, indicating that a higher proportion of the recoverable material is recovered after each pass. The values of R_∞, however, are not correlated with field intensity. The higher R_∞ value for test A may result from the higher estimation error incurred by insufficient passes i.e. not approaching R_∞ makes its estimation difficult.

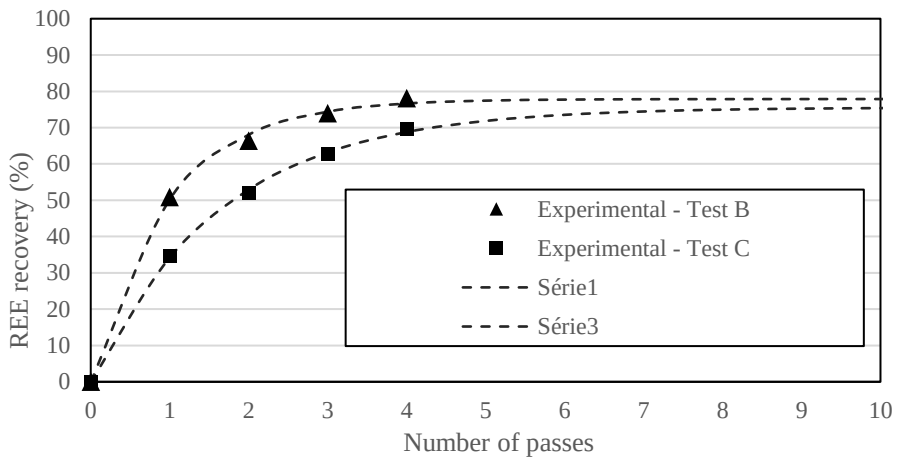

Fig. A.6. REE recovery prediction at condition B and C (model shown as dashed line)

The results suggest that while a higher field intensity achieves a given recovery with fewer passes, it does not result in much collection of additional particles but merely accelerates the recovery of the same particles. Lastly, the model, when rearranged to isolate the number of passes *p*, indicates that reaching 95% of achievable recovery ($R/R_\infty = 0.95$) can be done in 3 instead of 5 passes when *k* changes from 0.6 (tests A and C, 10000 Gauss) to 1 (test B, 20000 Gauss). Overall, over the range tested, a higher induction intensity achieves the theoretical REE recovery limit faster, but does not allow overcoming this limit, which is estimated at 80% for this material.

3.3 Impact of liberation and particle size on separation

Quantitative mineralogy data allows calculation of the individual mineral recoveries for test B, shown in **Table A.4**, where it appears that xenotime and bastnaesite recovery are much higher than that of monazite, with parasite and synchisite actually showing an enrichment in the non-magnetic fraction. While slight difference exists between the liberation degree of the REE minerals identified (monazite, bastnaesite, xenotime and Ca-REE carbonates), the data reveals that 84% of REE minerals found in the non-magnetic fraction occur as free (100% pure) or liberated (80-99% pure) particles. This indicates that insufficient liberation was not the main cause for REE lost to the non-magnetic fraction.

Table A.4. Mineral composition and recovery of separation products for test B

Mineral	**Grade in feed (%)**	**Grade in mag (%)**	**Grade in non-mag (%)**	**Recovery to mag (%)**
Monazite	17.6	19.3	14.4	66
Bastnaesite	2.88	4.24	0.85	88
Parisite+Synchisite	3.80	3.19	4.71	50
Xenotime	0.20	0.30	0.04	92
Fluorite	2.00	0.88	3.67	26
Dolomite	57.04	64.3	46.1	68

In order to assess the impact of particle size on recovery, grain size information was used to calculate size-by-size recovery data, plotted in **Fig. A7**. The trends first show that recovery drops sharply as particle size decreases, especially below 6 μm. While smaller grains are likely to be less liberated, the generally high liberation confirms that size definitely plays an important role in the recoverability of a given particle. Also, for a given size, the order of recovery *R* is such that $R_{xenotime} > R_{bastnaesite} > R_{monazite} > R_{parisite\text{-}synchisite}$. Previous data has showed that xenotime typically presents a higher magnetic susceptibility, which may explain its improved recovery [17]. Parisite and synchisite recovery being the lowest may result from the lower proportion of REE in their composition decreasing their magnetic susceptibility. The data also shows that magnetic separation was fairly effective at separating fluorite, with only 26% reporting to the magnetic product, mostly as a result of association with dolomite and REE minerals. The chemical and mineral complexity of this concentrate make quantitative mineralogy essential for the proper investigation of such a system where the same elements are found in multiple minerals.

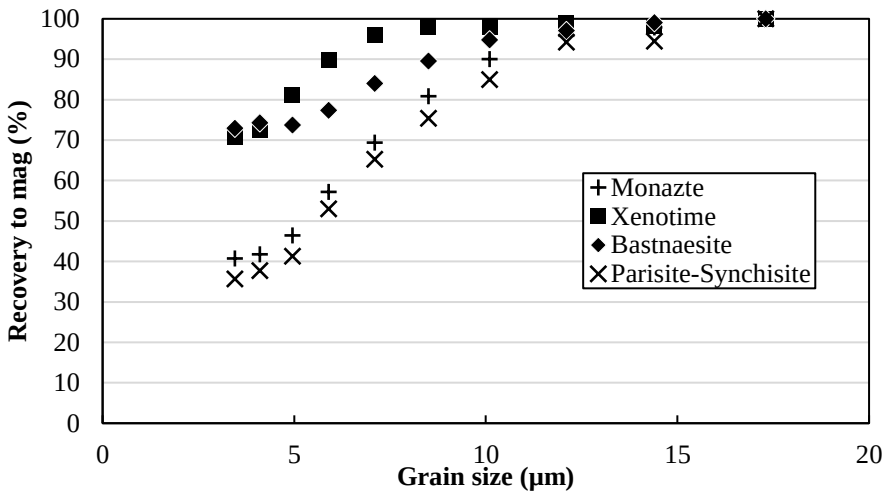

Fig. A.7. REE-bearing minerals recovery by size

In order to investigate whether additional liberation can further improve the separation of fluorite, the use of a regrinding or HCl pre-leaching step were tested at central conditions. The results are compared to those obtained previously under the same conditions in **Table A.5**. As might be expected given the results above, regrinding resulted in lowering REE recovery from 74% to 69% as well as the concentration in the mixed magnetic product. On the other hand, HCl pre-leaching increased REE recovery by 11%, which is a bit surprising given that REE-bearing particle size after leaching should remain the same. At the time of writing, fluorine assays were not available, procluding recovery.

Table A.5. Additional tests results

Test	**Recovery to mag. (%)**	**Concentration in feed (%)**	**Concentration in mixed mag. (%)**
	REE	REE	
E1-E3 (average)	74	10.91	14.83
With regrinding	69	10.91	12.95
With HCl pre-leach	85	22.94	26.17

Ultimately, the choice whether to integrate a magnetic separation step would have weigh the increased revenue (if any) from improved concentrate quality against the REE losses which still appear significant. While improvements to fine particle recovery may arise from equipment or media design, the results shown here suggest that improving fluorite rejection through flotation should also be pursued.

A1 4 Conclusion

The quality of a rare earth concentrate is an important factor, with fluorine being a notoriously important element to consider. Using a real REE flotation concentrate and beads as matrix, this paper first shows that while magnetic separation can improve concentrate quality by separating non-magnetic fluorite, REE losses to the non-magnetic product are significant, especially for particle sizes below 8 μm. Magnetic induction intensity and a HCl pre-leaching step have a slight positive effect in reducing these losses, which remain above 10% of the REE present. A recovery model was proposed to and showed that increasing the magnetic intensity allowed achieving the ultimate recovery R_∞ faster and more accurately. Lastly, the results also showed how the REE concentrate was made up of several REE minerals with different behaviors, highlighting how quantitative mineralogy is essential in properly assessing complex concentrates.

Acknowledgments.

The authors wish to acknowledge Commerce Resources for supplying the feed material for these tests and for agreeing to publish these results. This work was conducted as part of FRQNT project No. 309702, part of the Sustainable Development of the Mining Sector program.

References

1. Lucas, J., et al., Chapter 2 - Rare Earth Production, Use and Price, in Rare Earths. 2015, Elsevier: Amsterdam. p. 15-29.
2. Boulanger, J.-F., Extraction des éléments de terres rares (ETR) par flottation - traitement caustique - lixiviation HCl, in Département de génie des mines, de la métallurgie et des matériaux. 2021, Université Laval: Quebec City. p. 267.
3. Qi, D., Hydrometallurgy of Rare Earths: Extraction and Separation. 2018: Elsevier Science. 804.
4. Merker, R.G., D.L. Smith, and H. Morgenroth, Flotation of Rare Earth Minerals from Fluorite by pH Shift, in Flotation 2017. 2018: Cape Town, South Africa. p. 1-15.
5. Cao, Z., et al., Separation of bastnäsite from fluorite using ethylenediamine tetraacetic acid as depressant. Minerals Engineering, 2019. 134: p. 134-141.

6. Wang, J., et al., Preconcentration of Iron, Rare Earth, and Fluorite from Bayan Obo Ore Using Superconducting Magnetic Separation. Mining, Metallurgy & Exploration, 2020. 38(2): p. 701-712.

7. Yen Chau Nguyen, T., et al., Pre-concentration of fluorite from a rare earth element carbonatite deposit through the combination of magnetic separation and leaching. Minerals Engineering, 2021.

8. Jordens, A., Y.P. Cheng, and K.E. Waters, A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. Minerals Engineering, 2013. 41: p. 97-114.

9. Oberteuffer, J., Magnetic separation: A review of principles, devices, and applications. IEEE Transactions on Magnetics, 1974. 10(2): p. 223-238.

10. Zeng, J., et al., Theoretical description on size matching for magnetic element to independent particle in high gradient magnetic separation. Minerals Engineering, 2019. 135: p. 74-82.

11. Wang, Y., et al., Matching relation between matrix aspect ratio and applied magnetic induction for maximum particle capture in transversal high gradient magnetic separation. Minerals Engineering, 2020. 151.

12. Zhang, J. and C. Edwards, A Review of Rare Earth Mineral Processing Technology. 44th Annual Canadian Mineral Processors Operators Conference, 2012: p. 79-102.

13. Jordens, A., et al., Processing a rare earth mineral deposit using gravity and magnetic separation. Minerals Engineering, 2014. 62: p. 9-18.

14. Abaka-Wood, G.B., et al., Recovery of rare earth elements minerals from iron oxide–silicate rich tailings – Part 1: Magnetic separation. Minerals Engineering, 2019. 136: p. 50-61.

15. Mitchell, R.H. and D.L. Smith, Geology and mineralogy of the Ashram Zone carbonatite, Eldor Complex, Québec. Ore Geology Reviews, 2017. 86: p. 784-806.

16. Gagnon, G., et al., Commerce Resources Ashram NI 43-101 Preliminary Economic Assessment, in Commerce Resources News Release. 2015. p. 1-219.

17. Rosenblum, S. and K. Brownfield, Magnetic Susceptibilities of Minerals. 1999, United States Geological Survey (USGS). p. 1-38.

ANNEXE B Données brutes des essais de cuisson à l'acide sulfurique

Essai no		**Alim**	**Essai 1**		**Essai 2**		**Essai 3**		**Essai 4**		**Essai 5**		**Essai 6**		**Essai 7**	
ID Échantillon			Rés	Lix	Rés	Lix	Rés	Lix	Rés	Lix	Rés	Lix	Rés	Lix	Rés	Lix
Masse (g)		*14,00*	*5,10*	-	*1,05*	-	*10,42*	-	*10,04*	-	*9,27*	-	*9,20*	-	*9,12*	-
Volume (L)		-	-	*0,92*	-	*1,39*	-	*0,79*	-	*0,73*	-	*0,85*	-	*0,49*	-	*0,85*
Mg	XRF UQAT (%)	2,11	1,19	-	N.A	-	0,92	-	1,93	-	1,31	-	1,02	-	0,79	-
	Whole rock SGS (%)	2,26	1,12	-	N.A	-	0,93	-	1,10	-	0,79	-	0,74	-	0,74	-
	ICP-OES UQAT (mg/L)	-	-	291,9	-	236,7	-	276,5	-	276,8	-	279,0	-	301,9	-	282,2
	ICP-MS Ulaval (mg/L)															
Ca	XRF UQAT (%)	7,09	6,83	-	N.A	-	7,39	-	7,75	-	6,51	-	6,14	-	6,21	-
	Whole rock SGS (%)	8,22	8,01	-	N.A	-	7,58	-	8,37	-	6,84	-	6,23	-	6,40	-
	ICP-OES UQAT (mg/L)	-	-	801,6	-	774,7	-	410,6	-	386,8	-	583,7	-	624,4	-	587,1
	ICP-MS Ulaval (mg/L)															
Fe	XRF UQAT (%)	6,03	3,92	-	N.A	-	9,78	-	7,01	-	7,94	-	9,58	-	9,04	-
	Whole rock SGS (%)	9,09	6,17	-	N.A	-	9,72	-	8,32	-	8,32	-	9,09	-	8,74	-
	ICP-OES UQAT (mg/L)	-	-	1042,0	-	862,3	-	254,8	-	526,7	-	480,9	-	360,3	-	430,8
	ICP-MS Ulaval (mg/L)															
La	XRF UQAT (%)	8,01	7,45				1,66		4,00		2,78		1,87		1,87	
	Whole rock SGS (%)	5,00	2,40	-	N.A	-	0,79	-	1,90	-	N.A	-	N.A	-	N.A	-
	ICP-OES UQAT (mg/L)	-	-	785,7	-	764,6	-	1233,6	-	982,6	-	1023,86	-	1211,2	-	1092,6
	ICP-MS Ulaval (mg/L)															
Ce	XRF UQAT (%)	14,85	13,83	-	N.A	-	3,33	-	7,61	-	5,41	-	3,67	-	3,68	-
	Whole rock SGS (%)	9,00	4,20	-	N.A	-	1,60	-	3,60	-	N.A	-	N.A	-	N.A	-
	ICP-OES UQAT (mg/L)	-	-	1455,0	-	1417,9	-	2178,1	-	1771,8	-	1850,1	-	2147,3	-	1958,4
	ICP-MS Ulaval (mg/L)															

ANNEXE B Données brutes des essais de cuisson à l'acide sulfurique (SUITE)

Essai no		**Alim**	**Essai 1**		**Essai 2**		**Essai 3**		**Essai 4**		**Essai 5**		**Essai 6**		**Essai 7**	
ID Échantillon			Rés	Lix	Rés	Lix	Rés	Lix	Rés	Lix	Rés	Lix	Rés	Lix	Rés	Lix
Masse (g)		*14,00*	*5,10*	-	*1,05*	-	*10,42*	-	*10,04*	-	*9,27*	-	*9,20*	-	*9,12*	-
Volume (L)		-	-	*0,92*	-	*1,39*	-	*0,79*	-	*0,73*	-	*0,85*	-	*0,49*	-	*0,85*
Nd	XRF UQAT (%)	4,99	4,79	-	N.A	-	1,33	-	2,72	-	2,04	-	1,49	-	1,48	-
	Whole rock SGS (%)	3,30	1,40	-	N.A	-	0,66	-	1,30	-	N.A	-	N.A	-	N.A	-
	ICP-OES UQAT (mg/L)	-	-	488,9	-	478,4	-	711,4	-	582,0	-	601,0	-	695,7	-	637,5
	ICP-MS Ulaval (mg/L)															
U	ICP-OES UQAT (mg/L)	-	-	3,14	-	1,96	-	6,24	-	4,18	-	4,67	-	5,56	-	4,81
^{238}U	ICP-MS Ulaval (mg/L)															
Th	XRF UQAT (%)	0,93	1,28	-	N.A	-	1,12	-	1,06	-	1,33	-	1,42	-	1,39	-
	Whole rock SGS (%)	0,25	0,29	-	N.A	-	0,54	-	0,46	-	N.A	-	N.A	-	N.A	-
^{232}Th	ICP-MS Ulaval (mg/L)															
^{226}Ra	ICP-MS Ulaval (mg/L)															
Pb	ICP-OES UQAT (mg/L)	-	-	12,99	-	12,04	-	15,50	-	13,53	-	12,93	-	15,24	-	14,18

ANNEXE C Résultats bruts de l'analyse statistique par Design Expert

Element	Effet de courbure	Modèle	Facteurs significatifs	p-value modèle	p-value du facteur	Équation du rendement (%)	R^2
La	Non	Oui	Ratio	0.0068	0.0068	40,000 +0,16667*R	0.8685
Ce	Non	Oui	Ratio	0.0072	0.0072	41,357 +0,16667*R	0.7923
Nd	Non	Oui	Ratio	0.0092	0.0092	39,071 +0,16667*R	0.7719
ETR	Non	Oui	Ratio	0.0062	0.0062	41,821 +0,16333*R	0.8049
U	Non	Non	Aucun		#	#	#
Th	Oui	Oui	Température Ratio Interaction	0.0041	0.0018 0.0171 0.0086	-0.106667 +0.000733*T +0.005467*R -0.000012*T*R	0.9972
Th (Polynomial)	Oui	Oui	Température Ratio Interaction Température^2	0.0034	0.0018 0.0171 0.0086 0.0022		0.9983
Ra	Non	Non	Aucun		#	#	#
Pb							
Mg	Non	Oui	Température Ratio Interaction	0.0005	0.0002 0.0020 0.0072	65.71429 -0.010000*T +0.182222*R -0.000311*T*R	0.9954
Ca	Non	Oui	Température	0.0041	0.0041	110.488 - 0.16833*T	0.8335
Fe	Oui	Oui	Température Température ^{2}	0.0052	0,0028 0,0454	209.59259 -0.794815*T +0.000859*T^2	0.9280