



**Prétraitement thermique et dissolution incongruente de l'apatite du Lac à Paul :
implications pour la biodisponibilité du phosphore et la séquestration du carbone**

Par

David Sénéchal

Sous la direction de L. Paul Bédard et Julien Walter

**Mémoire présenté à l'Université du Québec à Chicoutimi en vue de l'obtention du
grade de Maîtrise en Géologie et génie géologique**

Québec, Canada

© David Sénéchal, 2025

RÉSUMÉ

Dans un contexte de croissance démographique mondiale et de changement climatique posant des défis majeurs pour l'agriculture durable, ce mémoire explore le potentiel de l'apatite ignée ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$) thermiquement traitée provenant du gisement du Lac à Paul, situé dans la région du Saguenay–Lac-Saint-Jean au Québec. Cette recherche intégrant minéralogie et géochimie vise à développer des alternatives écologiques aux fertilisants phosphatés conventionnels chimiques dont la préparation et l'application génèrent de graves problèmes environnementaux.

L'étude se concentre sur les mécanismes de dissolution (ratio apatite/solvant de 1 :10) en contexte acide (acide formique) de l'apatite préalablement chauffée mettant en lumière la libération de phosphore et de calcium, ainsi que leurs implications pour les applications agricoles et environnementales. Le traitement thermique à 800 °C s'est révélé optimal pour la libération de phosphore, bien que les concentrations dans les solutions après les dissolutions (129,8 mg/L) restent inférieures à certains engrais conventionnels NPK 10-52-10 (1171,1 mg/L). Cependant, la durée limitée des expériences (30 minutes) semble limiter le plein potentiel de libération de phosphore, qui pourrait être plus important avec des temps de réaction prolongés.

La microscopie électronique à balayage a révélé la formation de cavités hexagonales sur les grains d'apatite, indiquant une modification rapide de la surface des grains lors de l'attaque par l'acide. Un aspect crucial de la recherche est la nature incongruente de la dissolution, caractérisée par une libération préférentielle du calcium (atteignant 330 mg/L) dans les premiers temps de la dissolution. Cette dynamique entraîne une modification chimique de l'apatite résiduelle, qui devient enrichie en phosphore et déficiente en calcium.

Un aspect connexe de l'étude concerne les interactions entre le calcium libéré et la formation de minéraux carbonatés. L'excès de calcium en solution causée par la dissolution incongruente des minéraux d'apatite dans les premiers stades de la dissolution ouvre une piste de réflexion intéressante sur les interactions géochimiques de l'excès de calcium avec le CO_2 dissous dans les sols. Cet aspect ne constitue cependant pas un résultat central de ce travail de maîtrise.

L'apatite ignée se distingue par de faibles concentrations en contaminants (U, Th, Cd), limitant les risques de contaminations environnementales lors de son application en agriculture. Sa stabilité géochimique (phosphore piégé) suggère une libération prolongée et plus graduelle des nutriments, contrairement aux engrais conventionnels à libération rapide.

En définitive, ce mémoire contribue à une meilleure compréhension des propriétés chimiques de l'apatite ignée chauffée et de ses applications potentielles. Les résultats offrent des bases pour le développement d'alternatives durables aux engrais chimiques, tout en répondant simultanément aux défis de productivité agricole et de réduction des émissions de carbone, et en valorisant une ressource minérale du Québec.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	i
LISTE DES FIGURES	iv
LISTE DES TABLEAUX.....	v
REMERCIEMENTS.....	vi
FINANCEMENT.....	vii
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 Problématique générale.....	1
1.2.1 Contexte global	2
1.2.2 Vers une agriculture durable	3
1.2.3 L'apatite comme source de nutriments	5
1.2.4 Recherches antérieures et perspectives.....	6
1.3 Problématique spécifique et objectifs.....	8
1.3.1 Le gisement du Lac à Paul.....	9
1.4 Méthodologie	11
1.4.1 Choix des échantillons	12
1.4.2 Processus de concentration des échantillons	12
1.4.3 Chauffage des échantillons	12
1.4.4 Dissolution des concentrés d'apatite.....	12
1.4.5 Analyses du phosphore et du calcium.....	13
1.4.6 Microscope électronique à balayage.....	13
1.4.7 Éléments majeurs, mineurs et traces : LA-ICP-MS.....	14
1.4.8 Simulations	14
CHAPITRE 2 : PRÉSENTATION DE L'ARTICLE	15
2.1 Contribution scientifique et lien avec les objectifs du mémoire.....	16
2.2 Contribution des co-auteurs.....	17
CHAPITRE 3 : PRÉTRAITEMENT THERMIQUE ET DISSOLUTION INCONGRUENTE DE L'APATITE DU LAC À PAUL : IMPLICATIONS POUR LA BIODISPONIBILITÉ DU PHOSPHORE ET LA SÉQUESTRATION DU CARBONE	19
Abstract.....	21
3.1 Introduction.....	22
3.2 Materials and methods	27

3.2.1 Rock sample geology.....	27
3.2.2 Sample preparation	30
3.2.3 Sample heating.....	31
3.2.4 Sample dissolution and analysis	32
3.2.5 Physical observations.....	34
3.2.6 Concentrate geochemistry.....	34
3.2.7 Geochemical modeling	35
3.3 Results.....	37
3.3.1 Aqueous solution analyses	37
3.3.2 Scanning electron microscopy	41
3.3.3 LA-ICP-MS	43
3.3.4 Experimental and expected Ca-P values.....	47
3.4 Discussion.....	48
3.4.1 Local variability	48
3.4.2 Heat treatment.....	49
3.4.3 Dissolution model	50
3.4.4 Interaction with soils.....	53
3.4.5 Comparison with market-available fertilizer	56
3.5 Conclusions.....	57
3.6 References.....	60
CHAPITRE 4 : DISCUSSION ET RÉSULTATS SUPPLÉMENTAIRES	66
4.1 Contexte et pertinence des éléments supplémentaires	66
4.2 Le traitement thermique : accélérateur de la réaction incongruente ?	66
4.3 Implications des cavités d'attaque sur la dissolution.....	68
4.5 Déterminer le rapport Ca/P dans les grains après réaction	70
4.6 Rentabilité.....	72
4.7 Immobilité/mobilité des éléments.....	73
4.8 Analyses par diffraction des rayons X (XRD)	74
CHAPITRE 5 : CONCLUSION GÉNÉRALE	76
5.1 Conclusion	76
5.2 Recommandations et travaux futurs	79
RÉFÉRENCES	83
ANNEXES.....	86

LISTE DES FIGURES

Figure 1 – Carte géologique de la région du Saguenay-Lac-Saint-Jean et emplacement du secteur du Lac à Paul (Modifié de la compilation de Avramtchev, 1993)	11
Figure 2 – Location of the Lac à Paul Ti-P project, Québec, Canada (a), and its general geology (Maps made from SIGEOM on September 26, 2024) (b)	28
Figure 3 – Flowchart of the analytical process used in this study	33
Figure 4 – Measured Ca/P molar ratio of concentrates UQC1 and UQC2 in solution. Apatite's stoichiometric Ca/P ratio value of 1.667 is included for reference.....	40
Figure 5 – Back-scattered imaging of apatite grains from the UQC2 concentrate showing a) hexagonal holes on the surface following its submersion in acid; b) a close-up of the grain in a); and c) a close-up of a grain from concentrate UQC1.	42
Figure 6 – Back-scattered imaging of an apatite grain from the UQC1 concentrate presenting triangular holes on its surface after interacting with acid.	43
Figure 7 – Chondrite-normalized REE pattern of apatite grains from concentrates UQC1 and UQC2 (all experimental settings). Chondrites values for normalization are from McDonough and Sun (1995).....	45
Figure 8 – Zoomed view of the chondrite-normalized REE pattern of apatite grains from concentrates UQC1 and UQC2 (all experimental settings). Chondrites values for normalization are from McDonough and Sun (1995).....	46
Figure 9 – Computed concentrations of calcium and phosphorus (mmol) and the variation of pH during fluorapatite dissolution at 25 °C and an initial pH of 2.08 with increasing time.....	47

LISTE DES TABLEAUX

Table 1 – Mineralogical proportions of APC, UQC1, and UQC2 concentrates (before heating and reaction with acid).....	37
Table 2 – Released PO_4^{3-} and Ca^{2+} of the different apatite concentrates (APC, UQC1 and UQC2) following temperature treatments.	38
Table 3 – Average released PO_4^{3-} and Ca^{2+} from the apatite concentrates (n = 3) following heating treatments.	38
Table 4 – pH before and after batch reaction; the value in bold indicates the most notable difference.	40
Table 5 – Mean concentration (n = 6) of some elements, measured in fluorapatite grains (pristine samples without heating and without acid) by LA-ICP-MS.	43
Table 6 – Highest normalized differences for the calculated and the associated concentrations	44
Table 7 – Quantities (mmol) of released calcium and phosphorus from unheated samples after 30 min of reaction.	48

REMERCIEMENTS

Au terme de ce projet de maîtrise, je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué à sa réalisation.

Mes premiers remerciements vont naturellement à mes directeurs de recherche, Paul Bédard et Julien Walter, dont l'encadrement a été déterminant dans la réussite de ce projet. Leur expertise, leur disponibilité et leur capacité à allier rigueur scientifique et humour ont créé un environnement de travail aussi stimulant qu'enrichissant. Je remercie également Maxime Paré pour ses contributions et son expertise qui ont considérablement enrichi notre démarche.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Raphaël Gaudreau et à l'équipe d'Arianne Phosphate pour leur confiance. Leur flexibilité a été un atout précieux dans la conduite de cette recherche.

Cette étude n'aurait pu aboutir sans l'expertise technique et le professionnalisme de nombreuses personnes. Je remercie particulièrement Dany Savard et Audrey Lavoie du LabMaTer pour leur appui technique continu et la réalisation des analyses, ainsi que Catherine Tremblay du laboratoire EcoTer. Ma gratitude va également à David Noël et Maryse Tremblay pour avoir facilité l'accès aux équipements et certaines infrastructures essentiels, notamment dans les phases initiales du projet.

Les analyses spécialisées ont bénéficié du concours de plusieurs experts que je tiens à remercier: Jonathan Tremblay pour les analyses au MEB, Natacha Fournier et l'équipe d'IOS Services Géoscientifiques pour leur rigueur dans la préparation des concentrés.

Je suis reconnaissant envers Rémy Poulin pour nos échanges enrichissants, ainsi qu'à Laura-Pier Perron-Desmeules pour ses encouragements constants et ses conseils avisés

Un grand merci à tous les membres et organisateurs du R2Eau pour leur patience et leurs conseils précieux lors de mes présentations. Votre soutien et vos commentaires ont joué un rôle important dans l'avancement de ce projet.

Sur un plan plus personnel, je remercie ma famille et particulièrement mes parents qui m'ont encouragé à poursuivre des études supérieures et n'ont jamais cessé de me soutenir. Une pensée va à mes camarades de maîtrise ; autant ceux qui m'accompagnent depuis le baccalauréat que ceux rencontrés en chemin.

Je tiens à adresser un remerciement particulier à Cécile, dont la présence et le soutien indéfectible ont été déterminants dans cette aventure. Merci de m'avoir fait réaliser toutes sortes de choses, dont certaines sur moi.

FINANCEMENT

Je tiens à souligner le soutien financier essentiel du programme Mitacs Accélération (projet IT31301) et d'Arianne Phosphate.

J'ai également obtenu du soutien financier grâce au Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) par l'octroi de la bourse d'études supérieures du Canada au niveau de la maîtrise (BESC M).

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GÉNÉRALE

1.1 Introduction

Le présent document vise à présenter les résultats obtenus dans le cadre d'un projet de maîtrise en sciences de la Terre mené au sein de l'Université du Québec à Chicoutimi. Les résultats sont présentés sous la forme d'un article rédigé en anglais et soumis à une revue scientifique ; Minerals Engineering. Le projet a été mené sous la codirection des professeurs L. Paul Bédard et Julien Walter dans le cadre du programme Mitacs Accélération.

Le projet de maîtrise fut instigué à la suite de résultats positifs du projet de fin d'études complété à l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC) en 2022, par le même auteur que ce mémoire. Une affiche exposant des résultats préliminaires a été présentée lors de l'exposition du congrès Québec Mines + Énergie 2023. Le format numérique de cette dernière est fourni en tant que matériel supplémentaire.

1.2 Problématique générale

Dans un monde en constante évolution, l'humanité se trouve à la croisée de défis importants. La croissance démographique grandissante et les changements climatiques accélérés exercent une pression considérable sur les systèmes agricoles et les ressources naturelles. Ces enjeux interconnectés nécessitent des solutions novatrices et durables, capables de concilier la sécurité alimentaire mondiale avec la préservation de l'environnement.

1.2.1 Contexte global

L'augmentation rapide de la population mondiale représente l'un des défis les plus pressants des temps actuels. Selon des projections (United Nations, 2022), le cap des 9,7 milliards d'habitants devrait être atteint d'ici 2050 et certaines estimations indiquent un maximum de 12,4 milliards en 2100. Cette croissance démographique s'accompagne inévitablement d'une hausse significative de la demande en produits agricoles. Pour mettre ces chiffres en perspective, l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) (2017) estime que la production alimentaire mondiale devra augmenter de 60% d'ici 2050 pour répondre aux besoins nutritionnels de cette population croissante.

Cette situation soulève des questions cruciales sur la capacité à nourrir une population en constante augmentation sans épuiser les ressources naturelles déjà sous pression, et sur les moyens d'intensifier la production agricole de manière durable, sans exacerber les problèmes environnementaux existants.

La relation entre l'agriculture et les changements climatiques est complexe, car elle peut être un réservoir tout comme un émetteur de gaz à effet de serre (GES), créant un cycle qui mérite une attention particulière. L'agriculture est l'un des secteurs les plus vulnérables aux effets des changements climatiques, avec des impacts directs sur la productivité agricole dus aux variations de température, aux modifications des régimes de précipitations et à l'augmentation de la fréquence des événements météorologiques extrêmes (Lobell et al., 2011). D'ailleurs, les changements climatiques risquent de stimuler l'expansion de l'agriculture au nord du Québec.

Parallèlement, l'agriculture est elle-même une source significative d'émissions de GES. Selon un rapport du GIEC (Masson-Delmotte et al., 2019), l'agriculture, la foresterie et les

autres utilisations des terres sont responsables d'environ 23% des émissions anthropiques de GES. Une part importante de ces émissions provient de la production et de l'utilisation de fertilisants synthétiques (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2021).

Bien que l'activité agricole permette la fixation de certains GES (les plantes étant des puits de carbone naturels), la production de fertilisants reste un émetteur majeur de GES, de par leurs procédés de fabrication. Ces émissions influencent à leur tour le climat, dont dépend l'agriculture, créant ainsi une boucle potentiellement négative.

Pareek (2017) souligne que les changements climatiques pourraient entraîner une demande accrue en fertilisants pour maintenir les niveaux de production face à la dégradation des conditions environnementales. Cette situation pourrait agrandir le problème en augmentant davantage les émissions de GES liées à l'agriculture.

1.2.2 Vers une agriculture durable

Face à ces défis systémiques, la transition vers des pratiques agricoles plus durables apparaît comme une nécessité. L'agriculture durable vise à répondre aux besoins alimentaires actuels et futurs tout en préservant l'environnement, en conservant les ressources naturelles et en maintenant la viabilité économique des exploitations agricoles.

Dans ce contexte, l'agriculture biologique connaît un essor remarquable, tant au Canada qu'à l'échelle mondiale. Selon l'Association pour le commerce des produits biologiques (Guerra & Martin, 2017), le secteur biologique canadien a connu une croissance constante ces dernières années, avec une augmentation de 53% des superficies cultivées en bio entre 2011 et 2017.

Cette approche, qui exclut l'utilisation d'engrais de synthèse et de pesticides chimiques, représente une voie prometteuse pour réduire l'impact environnemental de l'agriculture tout en maintenant la productivité nécessaire pour répondre aux besoins alimentaires. L'agriculture biologique présente plusieurs avantages environnementaux, notamment la réduction des émissions de GES liées à la production et à l'utilisation de fertilisants synthétiques, l'amélioration de la santé des sols et l'augmentation de leur capacité à séquestrer le carbone, la préservation de la biodiversité en favorisant des écosystèmes agricoles plus diversifiés, et la réduction de la pollution des eaux souterraines et de surface par les nitrates et les pesticides.

Dans le cadre de l'agriculture biologique, l'utilisation de fertilisants biologiques apparaît comme une alternative prometteuse aux engrais de synthèse. Hui et al. (2017) et Ning et al. (2017) soulignent que l'application de fertilisants biologiques est non seulement économiquement viable, mais aussi l'une des approches environnementales les plus pertinentes pour une agriculture durable à long terme.

Les fertilisants biologiques présentent plusieurs avantages, tels que leur faible contribution à la production de GES, l'amélioration de la structure et de la fertilité des sols à long terme, le développement d'une vie microbienne diversifiée dans les sols, et la réduction des risques de pollution des eaux par lixiviation.

Cependant, comme le notent Khaliq et al. (2006), l'effet des fertilisants biologiques sur les cultures peut être lent et variable à court terme. Cette caractéristique souligne la nécessité de recherches approfondies pour optimiser leur efficacité et leur application dans divers contextes agricoles.

1.2.3 L'apatite comme source de nutriments

Dans la quête de solutions durables pour la fertilisation des cultures, l'apatite émerge comme une option particulièrement intéressante pour le développement de fertilisants minéraux biologiques. L'apatite est un minéral phosphaté de formule générale $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$, riche en phosphore et en calcium, deux nutriments essentiels pour les plantes. Le phosphore, en particulier, joue un rôle crucial dans de nombreux processus physiologiques des plantes, notamment la photosynthèse, la respiration, et le transfert d'énergie.

La faible solubilité naturelle de l'apatite constitue une limitation majeure à son efficacité comme source directe de nutriments (Zairi et Rouis, 1999). Cette faible solubilité est due à la structure cristalline stable de l'apatite, qui rend difficile la libération des ions phosphate et calcium dans la solution du sol.

Pour surmonter cette limitation, diverses approches ont été explorées, notamment le traitement chimique, le traitement thermique, et l'utilisation de micro-organismes. Le traitement thermique, en particulier, a montré des résultats prometteurs dans des études récentes, comme celle de Francisco et al. (2008), qui a permis de démontrer que le traitement thermique peut mener à une augmentation de la solubilité de certaines roches phosphatées. La solubilité des roches phosphatées non-apatitiques calcinées augmente avec le chauffage, car le processus de calcination transforme la structure cristalline des minéraux de crandallite en une forme amorphe, ce qui améliore significativement leur solubilité dans les solutions de citrate d'ammonium neutre (NAC) (Francisco et al., 2008).

L'apatite d'origine ignée, comme celle trouvée dans le gisement du Lac à Paul au Saguenay, présente des avantages significatifs par rapport aux phosphates sédimentaires couramment utilisés dans la production de fertilisants. Ilhen et al. (2014) ont mis en évidence

que l'apatite d'origine ignée contient généralement moins d'éléments contaminants tels que l'uranium, le thorium et le cadmium. Cette caractéristique est particulièrement importante pour la sécurité alimentaire, la santé des sols, et la compatibilité avec l'agriculture biologique.

1.2.4 Recherches antérieures et perspectives

L'utilisation de l'apatite comme source de nutriments pour l'agriculture a fait l'objet de nombreuses études au cours des dernières années. Ces recherches ont jeté les bases de la compréhension actuelle et ont ouvert de nouvelles perspectives pour l'optimisation de son utilisation.

Francisco et al. (2008) ont mené une étude pionnière sur la caractérisation et l'évaluation de roches phosphatées (qui ne sont pas des apatites) calcinées dans un contexte de culture du riz en serre. Leurs résultats ont mis en évidence l'impact du traitement thermique sur la solubilité des phosphates, montrant une augmentation significative de la solubilité à partir de certaines températures de chauffage (plateau maximum à partir de 500 °C). Le matériel à l'étude était de la crandallite $[\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Al})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, et non de l'apatite. Toutefois, les deux sont des constituants de roches phosphatées.

D'autres recherches ont approfondi la compréhension de la dissolution des minéraux phosphatés. Barrow et al. (2023) ont exploré les changements de forme du phosphore au fil du temps, suggérant que la diffusion du phosphore dans les matériaux joue un rôle important. Lachkar-Zamouri et al. (2019) et Chaabouni et al. (2013) ont étudié la cinétique de dissolution des phosphates dans différentes conditions en laboratoire, mettant en évidence l'influence de facteurs tels que la vitesse d'agitation, la température et la concentration sur le taux de dissolution.

Un projet de fin d'études antérieur (Sénéchal, 2022) a exploré l'effet du traitement thermique sur la libération du phosphore à partir d'un concentré d'apatite provenant du gisement du Lac à Paul. Cette étude s'inscrit dans la continuité des travaux de Francisco et al. (2008), qui ont caractérisé et évalué des roches phosphatées calcinées pour la culture du riz. Francisco et al. ont montré que le traitement thermique a un effet sur la dissolution des minéraux de crandallite $[\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Al})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ dans une solution neutre de citrate d'ammonium, avec une augmentation significative de la solubilité à partir de 500 °C.

Dans ce contexte, Sénéchal (2022) a cherché à évaluer l'effet du traitement thermique sur la libération du phosphore contenu dans les apatites $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})]$ issues de roches ignées au Lac à Paul. L'étude a révélé une augmentation significative de la libération du phosphore dissous après traitement thermique, particulièrement en milieu acide. Le concentré d'apatite provenant d'Arianne Phosphate a été chauffé par paliers de 100 °C jusqu'à 900 °C. Les tests de dissolution ont été réalisés avec un ratio apatite/solvant de 1:10, utilisant une solution à 2 % d'acide formique et de l'eau distillée comme solvants.

Les résultats ont montré que l'acide formique produisait des concentrations élevées de phosphore dissous par rapport à l'eau distillée, ce qui est cohérent avec les études antérieures sur la solubilité des apatites dans les acides organiques (Abouzeid, 2008) et leur relative insolubilité à des pH proches de la neutralité (Welch et al., 2002). De plus, une hausse significative du pH a été observée pour la solution d'acide formique à 2 %, passant de 2,08 à 2,25 entre 0 °C et 700 °C, puis atteignant 6,15 à 800 °C.

Ces résultats préliminaires prometteurs ont ouvert la voie à une investigation plus approfondie. Ils ont en effet motivé la mise en place d'un projet de maîtrise, visant à explorer

d'avantage les mécanismes de libération du phosphore et à optimiser les conditions de traitement thermique pour une utilisation potentielle dans le domaine agricole.

1.3 Problématique spécifique et objectifs

L'utilisation d'apatite du gisement du Lac à Paul comme fertilisant minéral biologique présente un potentiel prometteur pour l'agriculture durable et la séquestration du carbone. Cependant, sa faible solubilité naturelle limite son efficacité directe. Le traitement thermique a montré des résultats encourageants pour augmenter la libération du phosphore, mais les mécanismes sous-jacents et les implications pour la séquestration du carbone restent à élucider.

Cette étude vise à approfondir la compréhension des processus physico-chimiques impliqués dans la dissolution de l'apatite traitée thermiquement, en mettant l'accent sur la libération incongruente du calcium et du phosphore, et ses implications pour la fertilisation et la séquestration du carbone dans les sols agricoles. Dans un contexte agricole où l'équilibre est rarement atteint en raison des fluctuations d'humidité et des apports en eau irréguliers, les expérimentations de courte durée prennent toute leur pertinence pour simuler des conditions réalistes de dissolution des minéraux.

Les objectifs principaux de cette étude sont :

1. Caractériser les transformations physiques et chimiques induites par le chauffage du concentré d'apatite.
2. Déterminer la plage de température optimale pour la libération du phosphore.
3. Identifier les mécanismes physico-chimiques sous-jacents à la dissolution.

4. Investiguer la potentielle formation de minéraux carbonatés comme pièges à CO₂ à partir du calcium libéré de l'apatite.

Ces objectifs visent à comprendre le comportement de l'apatite du Lac à Paul traitée thermiquement, en vue de son application éventuelle comme fertilisant minéral biologique et agent de séquestration du carbone dans les sols. Les sols étant un milieu favorable à la formation de carbonates en raison de leur saturation en CO₂; un avantage notable par rapport à la formation de carbonates à partir de l'air atmosphérique qui contient 400 ppm de CO₂ (Hashimoto, 2019).

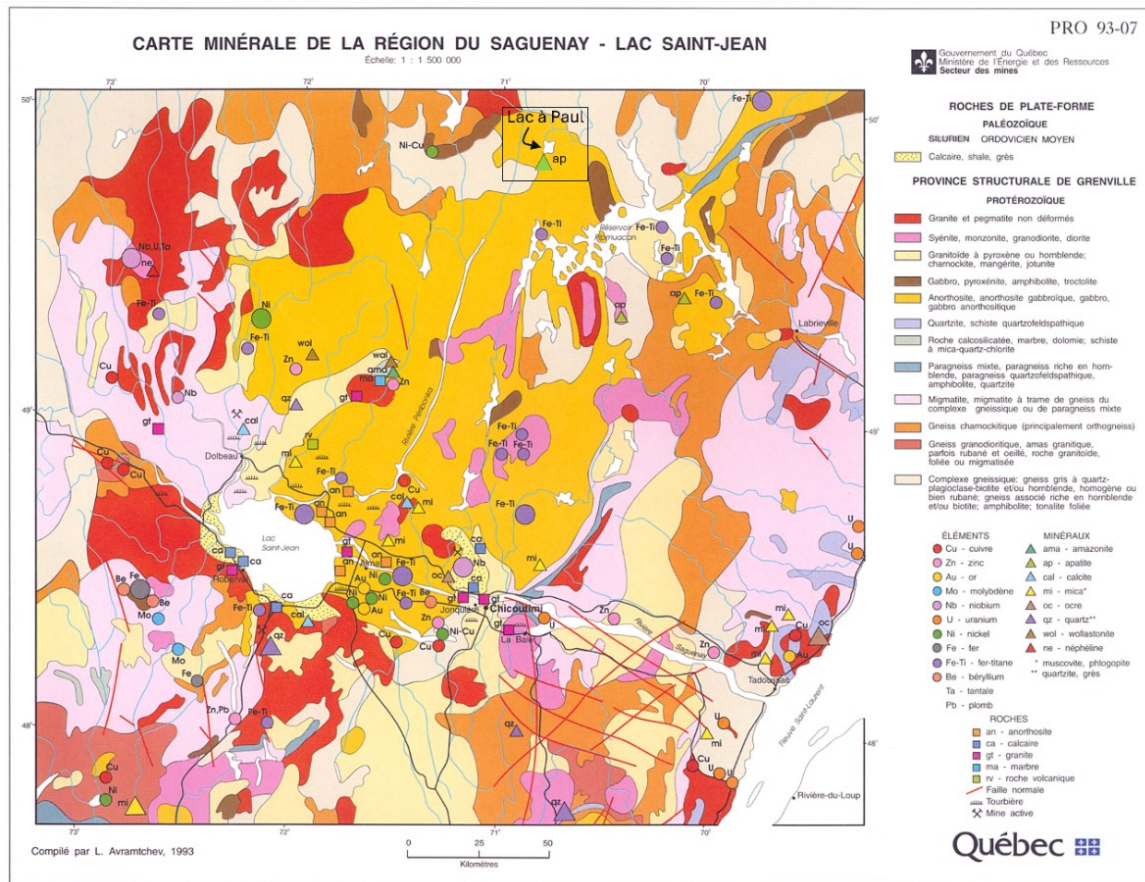
En combinant les aspects agronomiques et environnementaux, cette recherche s'inscrit dans une perspective plus large de développement durable, cherchant à répondre simultanément aux défis de la sécurité alimentaire et de l'atténuation des changements climatiques. Elle vise à développer des solutions pour l'agriculture biologique tout en contribuant à la lutte contre le changement climatique par la séquestration du carbone dans les sols (Berling et al., 2020).

1.3.1 Le gisement du Lac à Paul

Le gisement de Lac à Paul est situé dans la partie nord de la Suite Anorthositique du Lac-Saint-Jean (SALSJ) datée entre 1 160 et 1 135 Ma (Higgins et van Breemen, 1992) (Fig. 1), au sein de la ceinture allochtone de l'Orogène de Grenville. Le gisement offre un cas d'étude particulièrement intéressant pour l'exploration du potentiel de l'apatite comme fertilisant biologique, il est d'ailleurs en stages avancés d'exploration et les réserves prouvées et totales estimées sont de 472.09 Mt (Arianne Phosphate, 2013). Le secteur présente des dépôts d'origine magmatique, caractérisés par deux occurrences principales de type apatite-ilménite

: la nelsonite et le gabbro anorthositique (Hébert et al., 2009). Ces formations font partie du complexe anorthositique du Lac-Saint-Jean, une structure géologique majeure de la région.

Les éléments de description suivants sont présentés dans Fredette (2006). Le gisement est une structure stratiforme, d'environ 4 km de long et 500 m de large, encaissée dans des unités anorthositiques. Il comprend deux unités nelsonitiques minéralisées principales enrichies en oxydes de fer et en apatite. L'unité de nelsonite périodotitique (7-12% P_2O_5), présente à la base présumée du gisement au nord, est un assemblage à grain fin d'olivine riche en fer, d'oxydes de fer et d'apatite. La recouvrant dans la région sud se trouve l'unité de gabbro nelsonitique (4-6% P_2O_5), principalement composée de plagioclase, d'apatite et d'oxydes de fer, avec des compositions variables d'olivine et de pyroxène. Cette unité présente des grains plus grossiers par rapport à la nelsonite périodotitique et peut présenter des tailles mégacristiques dans certaines zones. Une "zone de mélange" se trouve entre ces deux unités, caractérisée par des bandes alternées de nelsonite périodotitique et de gabbro nelsonitique, ou un mélange coalescent de ces deux unités. Des dykes de ferrodiorite à grain fin, potentiellement associés à la formation du gisement, sont observés à proximité du site du gisement (Fredette, 2006). L'emplacement du Lac à Paul au sein d'une carte géologique du Saguenay-Lac-Saint-Jean est montré à la figure 1. La nelsonite du Lac à Paul, qui constitue l'unité géologique principale d'intérêt économique, est composée typiquement d'ilménite, de magnétite, et d'apatite en proportions presque égales. Cette composition confère au gisement du Lac à Paul des caractéristiques particulièrement intéressantes pour l'exploitation de l'apatite à des fins agricoles.



1.4.1 Choix des échantillons

L'étude se base sur un concentré d'apatite d'Arianne Phosphate (APC) et deux concentrés (UQC1 et UQC2) préparés à l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC). La localisation des roches à partir desquelles les concentrés ont été préparés est inconnue.

1.4.2 Processus de concentration des échantillons

La préparation d'UQC1 et UQC2 implique plusieurs étapes : concassage, broyage, et concentration par densité et magnétisme. Le matériau est d'abord réduit en taille, puis tamisé pour atteindre une granulométrie cible de 90-250 μm . La séparation densimétrique est réalisée à l'aide d'une solution dense de tungstate de lithium (LST) pour isoler l'apatite. Cette étape est suivie d'une séparation magnétique à l'aide d'un séparateur Frantz LB-1, permettant d'obtenir une fraction diamagnétique principalement composée d'apatite. Le processus de concentration est décrit de façon plus détaillée à la fin du document (Annexe 2).

1.4.3 Chauffage des échantillons

Le traitement thermique a été réalisé dans un four à moufle (Thermoscientific™ Lindberg Blue M) au LabMaTer (UQAC). Le concentré APC a été chauffé par incréments de 100°C jusqu'à 900°C, avec une durée d'une heure par palier. Pour UQC1 et UQC2, trois températures spécifiques ont été sélectionnées : 300°C, 600°C et 800°C, également avec une durée d'une heure pour chaque température. Des échantillons de 5 g ont été utilisés pour chaque test de chauffage.

1.4.4 Dissolution des concentrés d'apatite

La dissolution a été effectuée en deux phases : d'abord pour APC (chauffé par paliers de 100°C), puis pour UQC1 et UQC2 (chauffés à 300, 600 et 900°C). Deux solvants ont été

utilisés : de l'eau distillée et une solution d'acide formique à 2% (pH initial de 2,08). Le ratio apatite/solvant était de 1:10 (2 g d'échantillon pour 20 mL de solvant). L'utilisation d'acide formique vise à simuler les conditions acides du sol et les processus naturels de libération d'acides organiques par les plantes et les champignons mycorhiziens.

1.4.5 Analyses du phosphore et du calcium

Les mesures ont été effectuées après 30 minutes de réaction. Pour APC, un photomètre portable HANNA HI97717 a été utilisé pour mesurer la concentration en phosphore. Pour UQC1 et UQC2, un analyseur discret Gallery™ Plus (Thermo Scientific™ 9862001) a permis la mesure simultanée du pH, du calcium (Ca^{2+}) et du phosphore (PO_4^{3-}). Cette approche automatisée améliore l'efficacité de l'analyse et réduit les erreurs potentielles.

1.4.6 Microscope électronique à balayage

Deux applications principales ont été réalisées :

1. Observation des caractéristiques de surface des grains d'UQC1 et UQC2 pour analyser les changements physiques dus au chauffage ou à l'attaque acide. Des images additionnelles de celles incluses dans le Chapitre 2 sont présentées à la fin du document (Annexes 3).
2. Minéralogie automatisée (ARTMin) pour vérifier l'efficacité du processus de concentration et la pureté des concentrés. Cette technique utilise la cartographie par rayons X pour identifier les phases minérales et leurs proportions. Le tableau complet des proportions minéralogiques est présenté à la fin du document (Annexe 4). Les analyses ont été effectuées chez IOS Services Géoscientifiques inc. avec un Zeiss Sigma 300 VP couplé à deux détecteurs Ultim-Max 170 mm² d'Oxford Instruments.

1.4.7 Éléments majeurs, mineurs et traces : LA-ICP-MS

La composition élémentaire des concentrés d'apatite, avant et après chauffage et dissolution, a été analysée par LA-ICP-MS au LabMaTer (UQAC) selon deux méthodes : l'analyse in situ des grains et l'analyse sur billes de fusion au LiB. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un système d'ablation laser RESolution (Applied Spectra) Excimer 193nm, équipé d'une cellule S-155 (Laurin Technic), couplé à un ICP-MS Agilent 7900. Les conditions opératoires incluaient une fluence de $5\text{J}/\text{cm}^2$ et une fréquence de 15Hz. La calibration a été effectuée avec les matériaux de référence NIST-610 et l'apatite de Durango, et le traitement des données réalisé avec le logiciel IOLITE v4 utilisant le 3D-DRS (Paul et al., 2023). Le contrôle qualité a été assuré par la comparaison avec un matériau de référence interne.

1.4.8 Simulations

Le logiciel PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2013) et la base de données llnl ont été utilisés pour simuler les quantités de Ca^{2+} et PO_4^{3-} attendues en solution acide après la dissolution complète. Les paramètres de simulation ont été basés sur les travaux de Guidry et Mackenzie (2003), utilisant, pour certains de leurs essais, des conditions initiales similaires à celles de cette étude ($\text{pH} \approx 2$). Ces simulations permettent de comparer les résultats théoriques aux données expérimentales. Le script utilisé pour la simulation et les valeurs de phosphore associées est présenté à la fin du document (Annexe 5). Pour les autres éléments, il suffit de modifier le script en y inscrivant ce qui est voulu.

CHAPITRE 2 : PRÉSENTATION DE L'ARTICLE

Titre en anglais du manuscrit : Thermal pretreatment and incongruent dissolution of Lac à Paul apatite : implications for phosphorus bioavailability and carbon sequestration

Journal : Minerals Engineering

Statut : Soumis pour publication le 18 novembre 2024. Arbitrage reçu le 6 avril 2025, en cours de correction pour second envoi.

Auteurs : David Sénéchal^{a,b,c}, L. Paul Bédard^{a,b}, Julien Walter^{a,b,c}, Maxime C. Paré^{a,d}

^a Université du Québec à Chicoutimi

^b Centre d'études sur les ressources minérales (CERM)

^c Laboratoire de métallogénie et hydrogéochemie expérimentale et quantitative (LAMHEQ)

^d Laboratoire sur les écosystèmes terrestres boréaux (EcoTer)

2.1 Contribution scientifique et lien avec les objectifs du mémoire

Cet article présente une contribution au niveau des mécanismes de dissolution de l'apatite traitée thermiquement, un aspect crucial pour l'optimisation de l'usage de ce minéral dans l'agriculture durable et la séquestration du carbone. En caractérisant les transformations physiques et chimiques de l'apatite du gisement de Lac à Paul, cette étude permet d'identifier les conditions optimales de libération du phosphore (et du calcium), et les résultats apportent des éclaircissements sur la façon dont l'apatite peut jouer un rôle multifonctionnel, à la fois pour améliorer la fertilité des sols et pour contribuer aux stratégies de cristallisation de carbonates solidifiant et stabilisant le carbone dans les sols.

L'article constitue le cœur de l'étude, en ce sens il reprend les méthodes présentées dans la section précédente et présente des résultats interprétés et discutés à la lumière de la littérature. Plus spécifiquement, il contribue à :

- La caractérisation des transformations physiques et chimiques de l'apatite, en montrant l'impact du chauffage jusqu'à 800 °C sur la libération du phosphore.
- La détermination de la plage de température optimale pour la libération du phosphore, confirmant que 800 °C est une température clé pour maximiser la libération.
- L'identification des mécanismes de dissolution par l'observation d'une dissolution incongruente, mettant en évidence une libération disproportionnée de calcium et de phosphore.

- L'investigation du potentiel de libération de calcium pouvant former des carbonates séquestrant du carbone, ce qui constitue un double avantage environnemental et agronomique.

En somme, cette recherche approfondit et élargit les connaissances sur l'utilisation de l'apatite pour l'agriculture durable et la séquestration du carbone, des aspects au cœur des objectifs du mémoire.

2.2 Contribution des co-auteurs

L'auteur principal de ce mémoire est le 1^{er} auteur de l'article présenté dans ce chapitre 2. Il a mené l'essentiel du travail expérimental, incluant la préparation des échantillons, les dissolutions et les analyses en laboratoire, à l'exception des analyses LA-ICP-MS et MEB réalisées par des spécialistes. Il a également pris en charge l'interprétation des données, la modélisation avec le logiciel PHREEQC, la production des figures et la rédaction initiale du manuscrit.

L. Paul Bédard, initiateur conceptuel du projet, a joué un rôle déterminant dans son développement et sa réalisation. Il a établi la collaboration stratégique avec Arianne Phosphate et a assuré l'intégration du projet au Programme Mitacs Accélération, garantissant ainsi une part majeure du financement. En tant que directeur, il a fourni une supervision scientifique rigoureuse tout au long du projet, enrichissant le travail de ses conseils experts et de son expérience. Sa révision approfondie du manuscrit a contribué de manière substantielle à sa qualité finale.

Julien Walter, en tant que co-directeur, a apporté une contribution essentielle à la réussite du projet. Son expertise technique et scientifique a été particulièrement précieuse dans la

maîtrise et l'optimisation des simulations PHREEQC, un élément clé de l'étude. Il a activement participé à la supervision du projet, offrant un encadrement rigoureux et des perspectives innovantes. Sa contribution significative à la révision et à l'amélioration du manuscrit, à travers plusieurs itérations, a considérablement enrichi tant le contenu que la présentation des résultats.

Maxime C. Paré, agronome et spécialiste en sciences du sol, a contribué à ce projet par la révision du manuscrit et par des apports significatifs à sa rédaction. Son expertise à l'interface entre les sciences du sol et l'environnement a permis d'enrichir la discussion. Son apport a été particulièrement précieux dans l'analyse statistique des données, où l'utilisation du test ANOVA qu'il a recommandé a permis de démontrer statistiquement la significativité de l'influence du chauffage à 800 °C. Ses contributions ont renforcé la qualité scientifique du manuscrit tout en élargissant sa portée multidisciplinaire.

CHAPITRE 3 : PRÉTRAITEMENT THERMIQUE ET DISSOLUTION INCONGRUENTE DE L'APATITE DU LAC À PAUL : IMPLICATIONS POUR LA BIODISPONIBILITÉ DU PHOSPHORE ET LA SÉQUESTRATION DU CARBONE

Mots clés : Concentré d'apatite magmatique, nelsonite, engrais biologique, agriculture durable, rapport Ca/P, Carbonatation minérale, Cavités d'attaque acide, Symbiose mycorhizienne arbusculaire (MA)

Résumé traduit

Une population mondiale croissante et le changement climatique posent des défis importants pour l'agriculture durable, nécessitant des approches innovantes en matière de production d'engrais et de séquestration du carbone. Cette étude examine le potentiel de l'apatite ignée traitée thermiquement du gisement magmatique du Lac à Paul (Québec, Canada) comme alternative écologique aux engrais phosphatés conventionnels. La recherche examine les transformations physiques et chimiques du concentré d'apatite chauffé, en se concentrant particulièrement sur les mécanismes de libération du phosphore et le potentiel de séquestration du carbone. Le traitement thermique à 800 °C a démontré la plus forte libération de phosphore (ratio apatite/solvant 1 :10), bien que les concentrations soient restées inférieures aux engrais conventionnels (129,8 mg/L contre 1171,1 mg/L pour NPK 10-52-10) ; cependant, il est important de noter que les dissolutions ont duré 30 min et que davantage de phosphore pourrait être mis en solution. La microscopie électronique à balayage a révélé

la formation de puits de corrosion sur les grains attaqués par l'acide en 30 min de réaction, indiquant une modification rapide de la surface. Notamment, le processus de dissolution a montré une incongruence au stade initial favorisant la libération du calcium, avec des concentrations atteignant 330 mg/L. Cette libération préférentielle du calcium suggère un potentiel de séquestration du CO₂ par la formation de minéraux carbonatés. Bien que la disponibilité immédiate du phosphore de l'apatite ignée chauffée soit inférieure à celle des engrais conventionnels, sa stabilité géochimique favorise des capacités de libération soutenue des nutriments. De plus, la faible concentration en contaminants (U, Th, Cd) dans l'apatite ignée par rapport aux sources sédimentaires rend l'apatite ignée particulièrement adaptée aux applications agricoles. Nos résultats contribuent au développement d'alternatives durables aux engrais qui pourraient simultanément répondre aux enjeux de productivité agricole et d'atténuation du changement climatique par la séquestration du carbone, et offrent un aperçu de la relation complexe entre la composition minérale et la disponibilité des nutriments.

THERMAL PRETREATMENT AND INCONGRUENT DISSOLUTION OF LAC À PAUL APATITE : IMPLICATIONS FOR PHOSPHORUS BIOAVAILABILITY AND CARBON SEQUESTRATION

Keywords : Magmatic apatite concentrate, nelsonite, organic fertilizer, sustainable agriculture, Ca/P ratio, mineral carbonatation, acid-attack etch pits, arbuscular mycorrhizal (AM) symbiosis

Abstract

A growing global population and climate change pose significant challenges to sustainable agriculture, requiring innovative approaches to fertilizer production and carbon sequestration. This study investigates the potential of thermally treated igneous apatite from the Lac à Paul magmatic deposit (Québec, Canada) as an environmentally friendly alternative to conventional phosphate fertilizers. The research examines the physical and chemical transformations of heated apatite concentrate, focusing particularly on phosphorus release mechanisms and carbon sequestration potential. Heat treatment at 800 °C demonstrated the highest phosphorus liberation after 30 min, although concentrations remained lower than conventional fertilizers (129.8 mg/L for UQC2 versus 1171.1 mg/L for NPK 10-52-10); Scanning electron microscopy revealed the formation of etch pits on acid-attacked grains within 30 min of reaction, indicating rapid surface modification. Notably, the dissolution process exhibited early-stage incongruency favoring calcium release, with concentrations reaching 330 mg/L. This preferential calcium liberation suggests potential for CO₂

sequestration through carbonate mineral formation in the soil. Although the immediate phosphorus availability from heated igneous apatite is lower than conventional fertilizers, its geochemical stability favors sustained nutrient release capabilities in the longer term. Furthermore, the low concentration of contaminants (U, Th, Cd) in igneous apatite relative to sedimentary sources makes igneous apatite particularly suitable for agricultural applications. Our findings contribute to the development of sustainable fertilizer alternatives that could simultaneously address agricultural productivity and climate change mitigation through carbon sequestration and offer insights into the intricate relationship between mineral composition and nutrient availability.

3.1 Introduction

The United Nations (2022) reports that the world's population is growing (between 8.9 and 12.4 billion in 2100), adding to existing strains on agricultural and natural resources. Simultaneously, the Earth's climate is undergoing dramatic transformations as a result of the increasing concentration of greenhouse gases (GHGs) in the atmosphere. Agricultural activities both mitigate and contribute to GHG concentrations. Some soil additives, such as wollastonite (CaSiO_3), can help mineralize CO_2 (Haque et al., 2020), whereas the production of synthetic fertilizers (pre-agricultural production) represents a major source of GHG emissions (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2021). In this context, the rise of organic farming, which uses GHG-minimizing organic fertilizers, presents a promising avenue toward more sustainable agriculture.

Alternatively, the urgency of addressing climate change, primarily driven by the accumulation of greenhouse gases, especially carbon dioxide (CO₂) (Hecht, 2014), requires not only immediate emissions control but also long-term sequestration strategies, which may endure for thousands or millions of years (Chiang and Pan, 2017).

In the last century, the fertilizer industry developed a chemical process that involved the treatment of apatite [Ca₅(PO₄)₃(OH, F, Cl)] with sulfuric acid (H₂SO₄) to produce highly available, plant-assimilable phosphoric acid (H₃PO₄), commonly used as synthetic fertilizers. In this acidic form, phosphates are more readily released, which facilitates plant uptake. However, the type of phosphate rock used in chemical fertilizer production is mainly from sedimentary rocks and the processing method produces numerous environmental contaminants (Schnug et al., 1996). These contaminants include heavy metals and radioactive elements that can accumulate in soils and water systems, posing risks to both environmental health and food safety. Moreover, by-products such as phosphogypsum present significant disposal challenges due to their potential toxicity (Leikam & Achorn, 2005).

In Canada, using apatite as a phosphate fertilizer is allowed in organic agriculture provided that it has not undergone any chemical transformations (Offices des normes générales du Canada, 2020). The increased prominence of organic farming in Canada and worldwide (Guerra & Martin, 2017) has led to a questioning of and willingness to reduce synthetic fertilizer use. Some South American countries have made significant strides in developing organic fertilizers (Adnan et al., 2017), emphasizing the economic viability and long-term environmental friendliness of this approach (Hui et al., 2017; Ning et al., 2017; Tuomisto et al., 2012). Given current and future trends, the global production of new fertilizer

products will likely shift toward organic production. Nevertheless, the effects of organic fertilizers can differ from chemical fertilizers and offer advantages.

Mineral fertilizers, particularly those rich in calcium, e.g., apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$), offer a potential mechanism for stabilizing atmospheric CO_2 levels by facilitating the precipitation of carbonates, e.g., CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{CO}_3)_2$ and FeCO_3 , and providing phosphorus for fertilization. Investigations of calcium being released from apatite dissolution, undergoing carbonation reactions, and then enhancing carbon sequestration in soils are increasing given the current concerns regarding climate. The formation of calcite from the released calcium ions can contribute to carbon sequestration in agricultural soils, as calcite is a stable mineral that can store carbon for extended periods (Berling et al., 2020).

A mineral such as apatite could provide the phosphorus required for agriculture; however, its chemistry and crystalline structure make the mineral poorly soluble for this purpose (Zairi and Rouis, 1999), which reduces phosphorus assimilation by plants. In recent years, a number of studies have addressed the question of phosphorus bioavailability directly from the mineral dissolution of phosphates. Francisco et al. (2008) characterized and evaluated calcined non-apatite phosphate rocks in a greenhouse setting for rice cultivation. They found that thermal treatment applied to phosphate rocks affected the dissolution of crandallite [$\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Al})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$] in a neutral ammonium citrate solution. The solubility of crandallite increased significantly from a heating temperature (400 °C), reaching a plateau from 500 to 700 °C, before decreasing as temperatures increased to 800 °C. Barrow et al. (2023) explored the changes in phosphate forms over time by testing the extraction of phosphate with alkali and acid. They suggested there was diffusion of phosphate into materials (geothite and aluminium oxide) rather than the formation of different chemical forms. Lachkar-Zamouri et

al. (2019) investigated the dissolution kinetics of phosphate ore using a mixture of phosphoric and sulfuric acids and demonstrated that the dissolution rate depended on factors such as stirring speed, temperature, and acid concentration. Studying the dissolution kinetics of Tunisian natural phosphate (francolite) $[\text{Ca}_{10-n/2}[\text{PO}_4]_{6-n}(\text{CO}_3)_n(\text{F},\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}]$ in industrial phosphoric acid, Chaabouni et al. (2013) highlighted the influence of stirring speed, acid concentration, and temperature on the dissolution rate. Finally, Adcock et al. (2011) synthesized chlorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) and whitlockite ($\text{Ca}_9(\text{Mg},\text{Fe})(\text{PO}_4)_6\text{PO}_3\text{OH}$) for dissolution experiments and highlighted the importance of well-characterized mineral material for accurately determining dissolution rates.

Given existing environmental concerns related to fertilizer, apatite from mafic igneous rocks (nelsonite) is a particularly interesting avenue for this research and for agriculture because of its low concentration in contaminants such as U, Th, and Cd (Ihlen et al. 2014), e.g., U in igneous apatite ranges from 0.001% to 0.01%, compared to 0.005% to 0.02% in marine phosphorites, which can reach up to 0.1% with post-depositional enrichment in marine phosphorites (Altschuler et al., 1958). This makes igneous apatite more suitable for applications where such elements are undesirable, e.g., agricultural use.

Here, building upon previous research, we examine the dissolution of igneous apatite minerals during thermal treatments (Francisco et al., 2008), and explore how the dissolution process interacts with the environment and, therefore, the implications of this interaction for carbon sequestration and agricultural needs. Considering that agricultural soils are dynamic systems where equilibrium is rarely achieved due to constant fluctuations in moisture and precipitation, short-term experimental approaches provide a relevant framework to assess phosphate dissolution kinetics under field-relevant conditions.

We use apatite from the Lac à Paul igneous apatite deposit from Quebec, Canada, located in the northern part of the Lac-Saint-Jean Anorthosite Suite (SALSJ), which has a total reserve (proven + probable) of 472.09 Mt (Arianne Phosphate, 2013). We aim to identify the optimal conditions for releasing inorganic phosphorus from fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) deposits originating from the Lac à Paul magmatic deposit. Our primary objectives are to 1) characterize the physical and chemical transformations induced by heating apatite concentrate; 2) determine the optimal heating range for releasing phosphorus; 3) identify the physicochemical mechanisms underlying dissolution; and 4) examine the possible formation of carbonate minerals as CO_2 traps from the release of calcium from apatite.

The research reveals the incongruent dissolution behavior observed in batch tests, as highlighted by Chairat et al. (2007). Notably, the early-stage incongruency favoring the release of calcium over phosphorus could have implications for plant bioassimilation. The preferential dissolution of calcium and phosphate ions could also facilitate the stabilization of CO_2 through the formation of calcium carbonates in soils. This process could thus enhance carbon sequestration and mitigate the environmental impact of greenhouse gas emissions. Furthermore, the availability of phosphate ions could improve soil fertility and promote plant growth, thereby supporting sustainable organic agricultural practices and overall ecosystem health.

3.2 Materials and methods

3.2.1 Rock sample geology

The study uses samples of igneous apatite collected from the Lac à Paul Ti-P deposit, owned by Arianne Phosphate, located approximately 250 km north of Saguenay, Québec (Fig. 2a). This region, part of the Lac-Saint-Jean anorthosite Suite, hosts deposits of magmatic apatite–oxides (ilmenite-magnetite), such as nelsonitic rocks and leucogabbro (Fig. 2b). Nelsonite is an igneous rock mainly composed of ilmenite $[\text{FeTiO}_3]$ and apatite $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})]$.

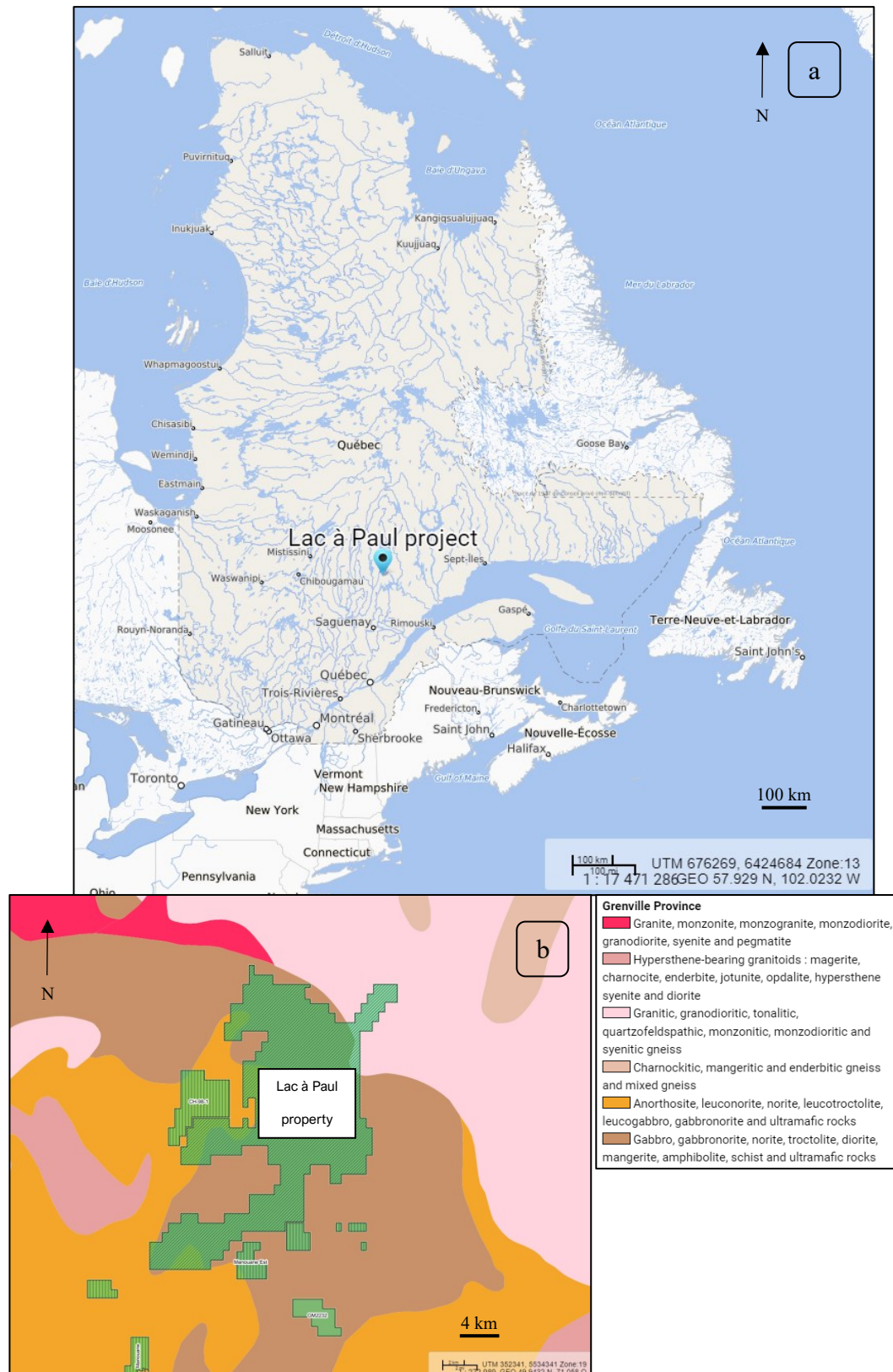


Figure 2 – Location of the Lac à Paul Ti-P project, Québec, Canada (a), and its general geology (Maps made from SIGEOM on September 26, 2024) (b)

The Lac à Paul deposit is located on the northern margin of the Lac-Saint-Jean anorthosite Suite and is dated between 1.160 and 1.135 Ga (Higgins & van Breemen, 1992) within the allochthonous belt of the Grenville Orogeny. Regional geology includes sequences enriched in Fe-Ti±P minerals, with varying levels of ilmenite, magnetite, and apatite (Néron et al., 2011). These rocks exhibit evolved compositions, indicating a differentiated parental magma, and the widespread distribution of apatite suggests a magma composition enriched in Ti and P (Fredette, 2006). The Lac à Paul Ti-P deposit has a stratiform structure, approximately 4 km long and 500 m wide, hosted within anorthositic units. It consists of two primary mineralized nelsonitic units enriched in iron oxides and apatite. The peridotitic nelsonite unit (7%–12% P₂O₅), found at the presumed base of the deposit in the north, is a fine-grained assemblage of iron-rich olivine, iron oxides, and apatite. Overlying this, in the southern region, is the nelsonitic gabbro unit (4%–6% P₂O₅), which is primarily composed of plagioclase, apatite, and iron oxides, with varying compositions of pyroxene and olivine. This unit has coarser grains than the peridotitic nelsonite and can exhibit megacrystic sizes in certain areas. A "mixing zone" lies between these two units, characterized by alternating bands of peridotitic nelsonite and nelsonitic gabbro or a coalescent mixture of these two units. Fine-grained ferrodioritic dikes, potentially associated with the formation of the deposit occur near the deposit site (Fredette, 2006).

For this study, we used apatite concentrate from Arianne Phosphate (APC) and two concentrates (UQC1 and UQC2) made from rocks provided by Arianne Phosphate, and prepared at the Université du Québec à Chicoutimi (UQAC), Québec, Canada and IOS Services Géoscientifiques Inc. (Québec, Canada). There is no indication of whether UQC1 and UQC2 are from the northern or southern zones of the Lac à Paul site.

Our study integrates material separation phases, which are crucial for: i) enhancing the efficacy of the thermal treatment process, a factor influencing the solubility of phosphorus rocks and thus the release of phosphorus (Francisco et al., 2008); and ii) isolating the variables (minerals) to better understand the phenomena.

3.2.2 Sample preparation

The preparation of UQC1 and UQC2 involved several steps: crushing, grinding, concentration by density, and magnetic susceptibility (specifically with Frantz Isodynamic Separator, Tullytown, PA, USA). The APC sample was already in concentrated form, being produced earlier by Arianne Phosphate and given to us, nothing additional was done to it for this study. The material of UQC1 and UQC2 initially underwent crushing and grinding to reduce grain size (UQAC), with a focus on separating phosphate minerals (apatite) from the associated minerals. The resultant fine fraction is enriched in phosphorus, although a notable proportion of the phosphorus remains within the coarse and discarded fraction. Sequential sieving further refined the material to a target particle size of approximately 90 to 250 μm .

We then used density-based separation to concentrate apatite from gangue minerals. This process involved using a separating funnel for density separation (3.16–3.2) with lithium heteropolytungstate (LST) as the dense solution (two densities used: 2.85 and 3.00). Apatite's density allows it to settle at the base of the separation along with other denser minerals, such as ilmenite and magnetite. Magnetism is then applied to optimize apatite isolation by removing impurities, such as magnetite, using a Frantz-type barrier magnetic separator (LB-1). By varying amperage levels, different minerals can be isolated selectively to ultimately

yield a predominantly apatite diamagnetic fraction. This was carried out at IOS Services Géoscientifiques Inc. (Québec, Canada).

Phase reconstruction from x-ray radiation maps

An automated mineralogy technique (ARTMin) using a scanning electron microscope (SEM) was applied to verify the effectiveness of the concentration process and the purity of the resulting UQC1 and UQC2 concentrates relative to APC. This technique consists of acquiring x-ray maps of the samples, without the need for backscattered imaging, to deconvolute the signal of each pixel to create clusters (mineral species) and thus identify the mineral phases, modal proportions, and actual chemical compositions. These analyses were performed at IOS Services Géoscientifiques Inc., using a Zeiss Sigma 300 VP (Oberkochen, GER) coupled with two Ultim-Max 170 mm² from Oxford Instruments (Abingdon, England).

3.2.3 Sample heating

Concentrates APC, UQC1 and UQC2 were heated in a muffle furnace (ThermoscientificTM Lindberg Blue M; Waltham, MA, USA) for a duration of 1 h in 5 g batches. Samples were added once the furnace attained the specific temperature; 5 g of apatite concentrate was introduced and then removed after 1 h. Each sample was only heated at a single temperature; this was not a progressive method in which 5 g was gradually removed as the temperature increased. Preliminary tests were done with increments of 100 °C for concentrate APC. For concentrates UQC1 and UQC2, we selected three heating temperatures: 300, 600, and 800 °C, so for the comparison between APC, UQC1 and UQC2, these 4 heating parameters were used: unheated (0), 300, 600 and 800 °C. This heating

procedure was conducted at LabMaTer, UQAC. We used a sample mass of 5 g to ensure sufficient material available for all tests.

3.2.4 Sample dissolution and analysis

The dissolution experiment was undertaken in two stages: the APC sample was heated in 100 °C steps up to 900 °C, and the UQC1 and UQC2 samples were heated at 300, 600, and 800 °C. Unheated samples were also analyzed.

The APC apatite samples were put into beakers with one of two different solvents at room temperature: distilled water and a solution of 2% formic acid with an initial pH of 2.08 to produce an apatite/solvent ratio of 1:10 (2 g of sample for 20 mL of solvent). In the soil environment, mycorrhizal fungi, particularly arbuscular mycorrhizae (AM), form symbiotic relationships with plant roots, which aids in the assimilation of phosphorus from the soil (Tanwir et al., 2023). These fungi extend extraradical hyphae into the soil, enhancing phosphorus uptake in host plants and promoting plant growth by increasing the nutrient supply, especially in phosphorus-deficient conditions. Plants secrete organic acids themselves (Wu et al., 2018)—various acids being released into the soil, mainly as root exudates and lysates of plant cells—contributing to phosphate dissolution in the rhizosphere (Kaur et al., 2016). Organic acids of plant origin that enter the soil include lactic, acetic, oxalic, and succinic acids. These organic acids, released in response to nutrient starvation, play a crucial role in nutrient uptake, including phosphorus, iron, and manganese. To simulate in situ acidic conditions and to ensure that the experimental process aligns with natural processes, we used formic acid (HCOOH), an organic acid, to mimic the release of organic

acids by plants. The dissolution of apatite concentrate was followed by several analytical steps (Fig. 3). The details of each step are presented in subsequent sections.

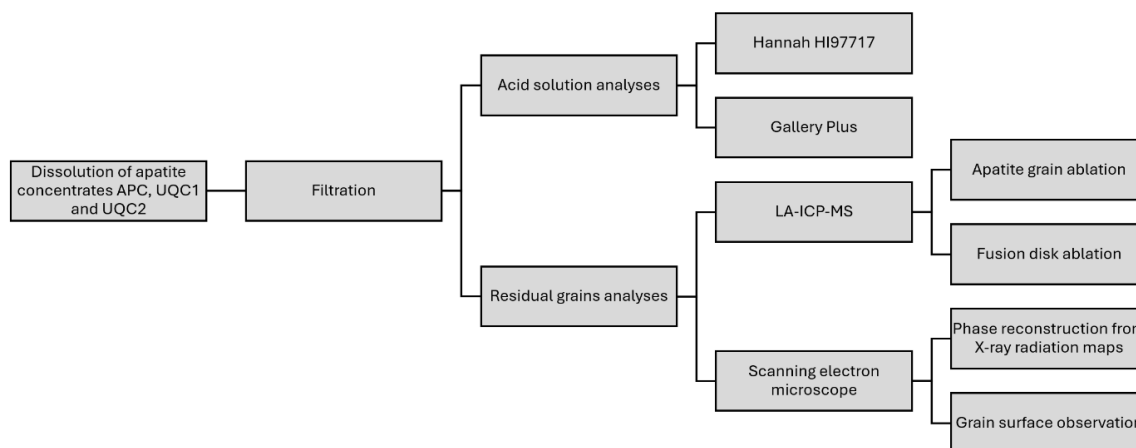


Figure 3 – Flowchart of the analytical process used in this study

Phosphorus release for each apatite heating increment (and for the unheated sample) was measured after a residence time of 30 min. We measured phosphorus release by colorimetry using a portable phosphate photometer (HANNA HI97717; Woonsocket, RI, USA). Calibration of the device for PO_4^{3-} was successfully done at 0 mg/L and 15 mg/L. We also recorded pH values before and 30 min after the reactions using a probe calibrated at pH values of 4, 7, and 10.

The dissolution tests for UQC1 and UQC2 were done with similar reaction parameters and conditions as for the APC but only with the formic acid solution. For these tests, 4 g of sample were dissolved in 40 mL of 2% formic acid solution at an apatite/solvent ratio of 1:10. The initial pH was 1.98 for these tests, and distilled water was not used as a secondary solvent. The solutions were analyzed on a Gallery™ Plus discrete analyzer (Thermo Scientific™ 98621001; Waltham, MA, USA) at UQAC (EcoTer laboratory). This analytical instrument offers the advantage of automated simultaneous measurement of the selected

analytes—pH, calcium (Ca^{2+}), and phosphate (PO_4^{3-})—whereas HANNAH HI97717 could only measure various forms of phosphorus (PO_4^{3-} ; P_2O_5 ; P_{total}). This automation significantly enhanced the efficiency of the analysis, reduced potential human error, and ensured highly accurate results. The analyses were carried out in two stages: Ca^{2+} and pH, followed by PO_4^{3-} and pH. Calibrations were successfully done for the three analytes to ensure accurate and reliable quantification in subsequent analyses. The reference solution used for calcium was $1000 \pm 4 \mu\text{g/mL}$ ($\text{CaCO}_3 + \text{HNO}_3$) and $1005 \pm 4 \mu\text{g/mL}$ for phosphate ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) (both from SCP Science: 140-051-201 and 140-050-151).

3.2.5 Physical observations

To verify whether there were visible physical changes to apatite grains because of heating and/or acid attack, we used a SEM at IOS Services Géoscientifiques Inc. to observe the surface characteristics of UQC1 and UQC2 grains, analyzing the images for signs of physical alteration. These images were then compared against the natural untreated apatite. The observed grains were retrieved by filtration of the acid solution after the dissolution test period (1 μm and 25 μm filters).

3.2.6 Concentrate geochemistry

To verify the elemental composition of the rock concentrates, before and after heating and dissolution, we ran two preparation methods for LA-ICP-MS analyses at LabMaTer: i) in situ grain analysis, and 2) whole rock LiB fusion bead analysis. In both cases, the laser ablation system, a RESolution (Applied Spectra) Excimer 193 nm equipped with a S-155 cell (Laurin Technic) was attached to an Agilent 7900 ICP-MS. A fluorecence of 5 J/cm^2

and 15 Hz pulsing was used for all experiments, and the beam size varied (see details below). Calibration was achieved using NIST-610 and Durango apatite (Kieffer et al., 2023). Data reduction was performed using IOLITE v4 software using 3D-DRS (Paul et al., 2023). Quality control was ensured by comparing with an in-house reference material with their accepted values.

Grain analyses (spot) were conducted in several steps. The grains are mounted in epoxy and polished. First, six fluorapatite grains from each of the raw (untreated) UQC1 and UQC2 concentrates were analyzed using an ablation beam size of 75 μm . Then, using a 55 μm beam size, we performed analyses on six grains each of UQC1 and UQC2 for each of four experimental conditions: 1) without heating and without acid (raw); 2) without heating and with acid; 3) after heating at 800 $^{\circ}\text{C}$ and without acid; and 4) after heating at 800 $^{\circ}\text{C}$ and with acid. Whole rock analyses by fusion were prepared according to a 1:4:0.5 ratio (sample : LiBr : NH_4NO_3) using a Claisse (Yu et al., 2003). Three-line scan LA-ICP-MS analyses were performed on each bead. Analyses began with a 30 s gas blank (i.e., background) followed by 60 s of signal, for a total of 90 s per sample, using a 75 μm ablation radius.

3.2.7 Geochemical modeling

The program PHREEQC (version 3) (Parkhurst & Appelo, 2013) and the llnl database were used to determine by simulation the expected quantities of Ca^{2+} (mmol) and PO_4^{3-} (mmol) in the acidic solution once the dissolution reactions were completed; these results were then compared against experimental results. PHREEQC is a widely used program for modeling geochemical reactions in aqueous systems. Our choice of PHREEQC was driven by its versatility, ability to handle complex reactions, and common use in the scientific

community. In this study, the PHREEQC script was executed to simulate chemical reactions over time until the system reached equilibrium. The modeling projected the concentrations of chemical species, pH evolution, and other relevant parameters.

Before modeling the apatite dissolution reaction, it was necessary to define the initial conditions of the system. These include parameters such as temperature, pH, initial calcium concentration, and other relevant parameters depending on the study context (dissolution rate(s), duration of simulated reactions and represented elements/compounds on the graphics). The modeling relies on defining solid-phase equilibrium and is represented by a series of chemical reactions. The software calculates the concentrations of calcium ions (Ca^{2+}), phosphate ions (PO_4^{3-}), and relevant equilibrium parameters. The dissolution reaction of fluorapatite in an acidic solution is also defined in the script. Guidry and Mackenzie (2003) presented the dissolution rates of natural and synthetic fluorapatite according to the solutions' initial conditions. The dissolution parameters of their sample, FAP-A (for fluorapatite), were similar to ours. Their initial pH was 2.02, which is similar to the initial pH of the dissolution of APC (1.98) and UQC1–UQC2 (2.08). From these conditions, Guidry and Mackenzie (2003) calculated a dissolution rate of $10^{-6.91}$ mmol/cm²/s, with a granulometry of 106-212 μm , which is similar to ours (90-250 μm). This dissolution rate was used to run the PHREEQC simulation for this study.

3.3 Results

The ARTMin SEM analyses (Table 1) showed that the processes of phosphate concentration for both UQAC samples were effective, as they contain 95.21% and 97.76% apatite, which are a bit less than that of the APC concentrate (98.38%). UQC1 and UQC2 contain more plagioclase (4.75% and 2.11%) than APC (0.007%). Based on this, the rocks used to prepare UQC1 and UQC2 must have originated from the nelsonitic gabbro or the mixed zone (which also has some plagioclase), there is no plagioclase in the high-grade zone (peridotitic nelsonite), which is the case for APC (these statements remain hypothetical). The same SEM analysis identified the chemical composition of each mineral phase; the Ca/P ratios of the apatite for the three concentrate samples were 1.756; 1.753 and 1.751, respectively, for UQC1, UQC2, and APC, which were a bit higher than the stoichiometric value of 1.667, but similar nonetheless.

Table 1 – Mineralogical proportions of APC, UQC1, and UQC2 concentrates (before heating and reaction with acid)

Mineral	Chemical formula	APC (%vol.)	UQC1 (%vol.)	UQC2 (%vol.)
Apatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$	98.83	95.21	97.76
Plagioclase	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	0.007	4.75	2.11
Biotite	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH}, \text{F})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}$	0.06	0.02	0.001
Enstatite	$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	0.03	0.006	0.0005
Ilmenite	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{TiO}_3$	0.48	0.003	0.0008
Calcite	CaCO_3	0.005	0.002	
Others	N/A	0.588	0.009	0.1277
Total		100	100	100

3.3.1 Aqueous solution analyses

Aqueous solution analyses were used to compare the release of PO_4^{3-} and Ca^{2+} between the apatite concentrates and to potentially use pH variations to explain the observed results, Table 2 shows the obtained values of PO_4^{3-} and Ca^{2+} in mg/L (1 mg/L = 1 ppm). Formic acid

yielded high concentrations of dissolved phosphorus relative to apatite dissolved in distilled water (approx. 4 mg/L), consistent with previous findings on the solubility of apatites in organic acids (Abouzeid, 2008) and the relative insolubility of apatite at near-neutral pH values (Welch et al., 2002). The results of the dissolution in distilled water (low solubility) are not included in Table 2 and will not be discussed further, as the release of phosphate was low (approx. 4 mg/L) and showed no change with heating. Moreover, we also aimed to investigate the influence of thermal pretreatment on apatite concentrate, Table 3 shows the average PO_4^{3-} values between three concentrates for each applied heating temperature.

Table 2 – Released PO_4^{3-} and Ca^{2+} of the different apatite concentrates (APC, UQC1 and UQC2) following temperature treatments.

Concentrate	Applied heating temperature (°C)	PO_4^{3-} (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)
APC	0	65.2	-
	300	68.2	-
	600	80.6	-
	800	103.4	-
UQC1	0	81.8	232.7
	300	66.8	262.1
	600	67.9	240.2
	800	106.9	230.5
UQC2	0	108.3	327.5
	300	84.1	270.4
	600	53.3	186.5
	800	129.8	330.7

Table 3 – Average released PO_4^{3-} and Ca^{2+} from the apatite concentrates (n = 3) following heating treatments.

Applied heating temperature (°C)	PO_4^{3-} (mg/L) †	Ca^{2+} (mg/L)
0	85.1 ± 21.7 ^b	280.1 ± 67.1
300	73.0 ± 9.6 ^b	266.3 ± 5.9
600	67.3 ± 13.7 ^b	213.4 ± 37.9
800	113.4 ± 14.3 ^a	280.6 ± 70.9

† Mean ± standard deviation. Superscripts (a & b) indicate significant differences ($P < 0.05$) between means using the least significant difference (LSD) post-hoc test ($\alpha=0.05$).

Compared to the control temperature (0 °C), our results showed that heating apatite concentrates up to 800 °C significantly increased the solubility of phosphorus by about 33% when the values of the three concentrates are averaged (Table 3). Our results also showed that heating apatite concentrates at 300 °C and 600 °C did not significantly change the solubility of P (Table 3). Heating apatite concentrates did not significantly change the solubility of Ca (Table 3) up until 800 °C, where some changes can be observed based on the conservative statistical test used. Furthermore, phosphorus and calcium differed in their release among the heating temperatures and apatite concentrates (Table 2), as the obtained values, especially for calcium, are very different for UQC1 and UQC2. Heating seems to have influenced the release potential of PO_4^{3-} . Sample APC increased its release from 65.2 to 103.4 mg/L after being heated to 800 °C. Similar results were observed for the UQC1 and UQC2 concentrates. Heating from 0 to 800 °C changed the measured PO_4^{3-} by 158.6% (APC), 130.7% (UQC1), and 119.9% (UQC2). Heating to 800 °C produced the highest release for all three concentrates: 103.4 mg/L (APC), 106.9 mg/L (UQC1), and 129.8 mg/L (UQC2). Although APC contained the highest proportion of apatite (98.38%), it liberated less phosphorus than UQC1 and UQC2. Sample UQC2 exhibited a higher dissolution Ca^{2+} rate than that of sample UQC1, except after heating at 600 °C. The Ca^{2+} values for APC were not measured in this initial experiment (Table 2). The natural ratio of Ca^{2+} to PO_4^{3-} , defined by the stoichiometry of apatite, is a molar ratio of 5 moles of Ca^{2+} to 3 moles of PO_4^{3-} (approx. 1.667). However, observed ratios exceeded this theoretical ratio significantly by ratios between 5 and 9.5 (Fig. 4).

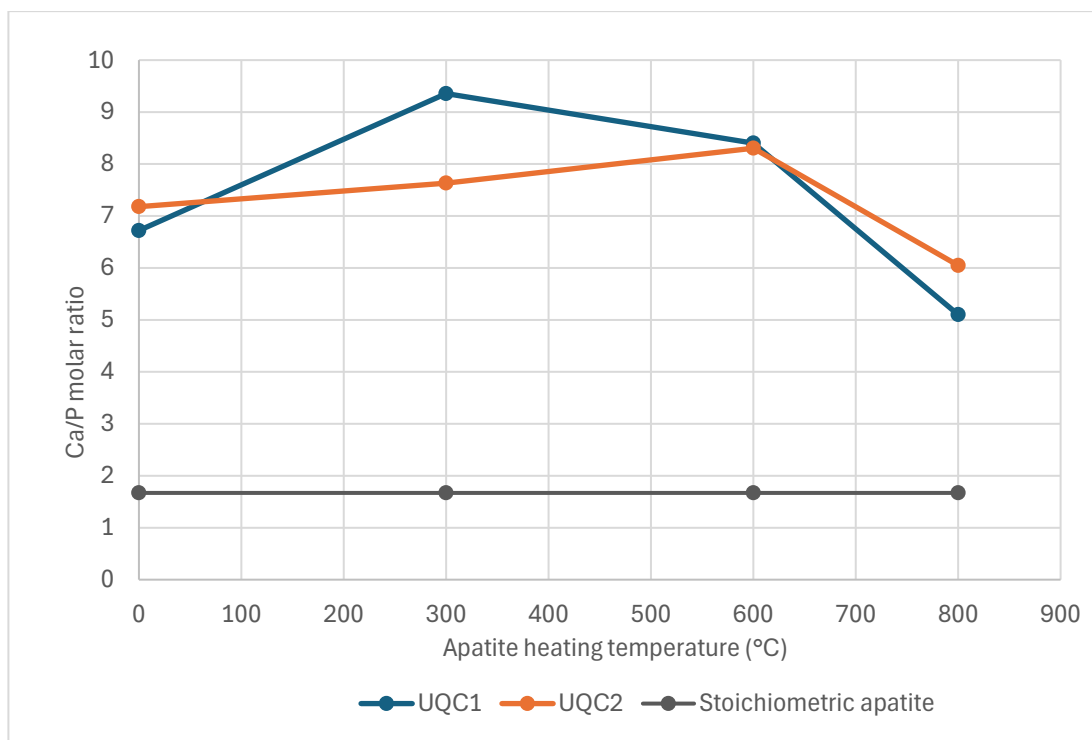


Figure 4 – Measured Ca/P molar ratio of concentrates UQC1 and UQC2 in solution. Apatite's stoichiometric Ca/P ratio value of 1.667 is included for reference.

We then measured pH before and 30 min after the reaction (Table 4). The three concentrates varied in a similar manner, except for APC at 800 °C with a final pH of 6.15. In general, heating temperatures did not significantly influence pH values. The initial pH (2.08) for APC was slightly greater than that of UQC1 and UQC2 (1.97).

Table 4 – pH before and after batch reaction; the value in bold indicates the most notable difference.

	pH before reaction	pH after 30 min
APC 0 °C	2.08	2.25
APC 300 °C	2.08	2.25
APC 600 °C	2.08	2.23
APC 700 °C	2.08	2.24
APC 800 °C	2.08	6.15
UQC1 0 °C	1.98	2.08
UQC1 300 °C	1.98	2.10
UQC1 600 °C	1.98	2.10
UQC1 800 °C	1.98	2.09
UQC2 0 °C	1.98	2.13
UQC2 300 °C	1.98	2.11
UQC2 600 °C	1.98	2.08
UQC2 800 °C	1.98	2.14

The reaction for all samples of UQC1 and UQC2 increased pH (Table 4); however, no high values were measured at 800 °C. The content of concentrates UQC1 and UQC2 may differ mineralogically relative to APC. To investigate this significant increase in pH, we focused on the mineralogical composition of the apatite concentrates. We observed no surface or shape changes induced by heating, even when using high-resolution SEM imaging. We did observe a macroscopic gradual heating-related color change, with samples changing from light gray to reddish-brown, likely because of the chemical reduction of residual iron particles.

3.3.2 Scanning electron microscopy

SEM observations showed "concavities" (Fig. 5) present on grains attacked by acid for both heated and unheated tests. Further SEM analysis revealed that many grains exposed to the 2% formic acid solution developed micrometric scale etch pits on their surface (Dorozhkin, 2012) (Fig. 2.4). We found no significant differences between the two observed granulometries (1 µm and 25 µm filters). Most of these holes are hexagonal, although some triangular holes were observed on one grain (Fig. 6).

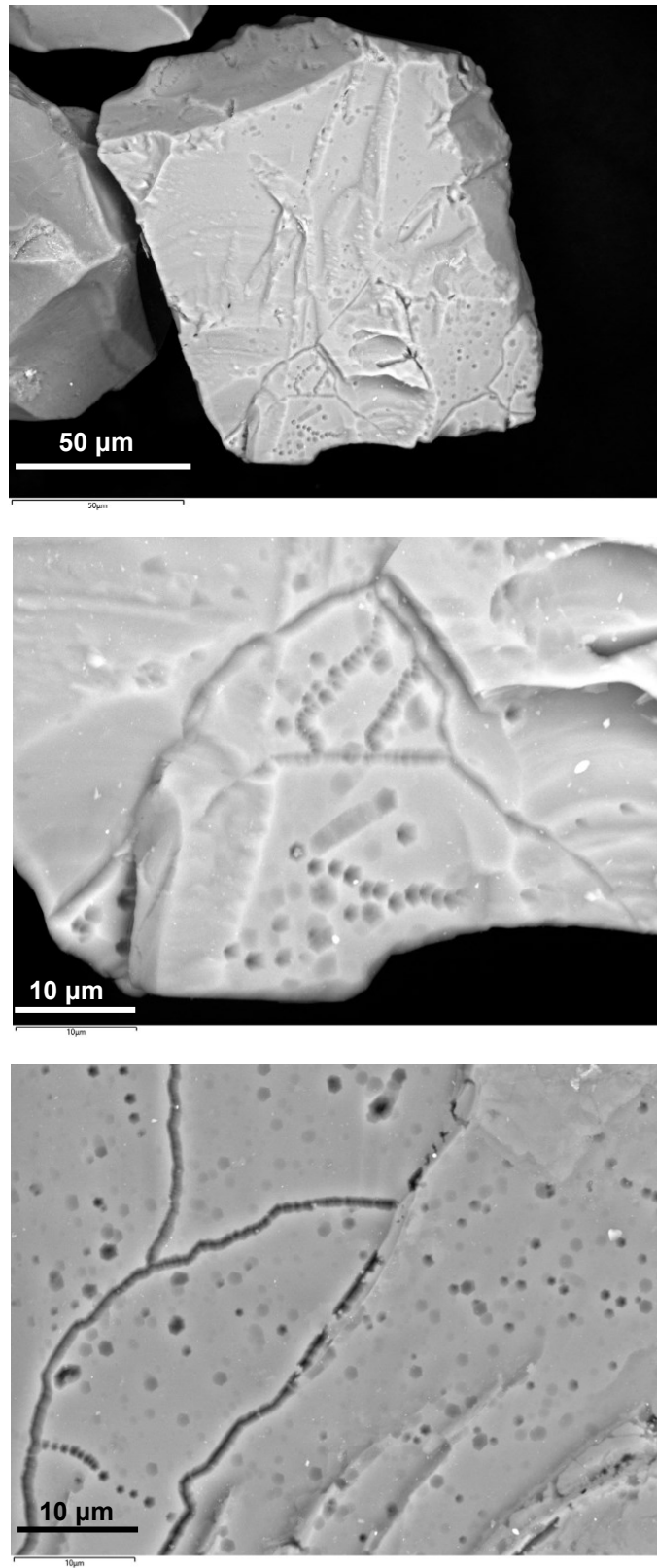


Figure 5 – Back-scattered imaging of apatite grains from the UQC2 concentrate showing a) hexagonal holes on the surface following its submersion in acid; b) a close-up of the grain in a); and c) a close-up of a grain from concentrate UQC1.

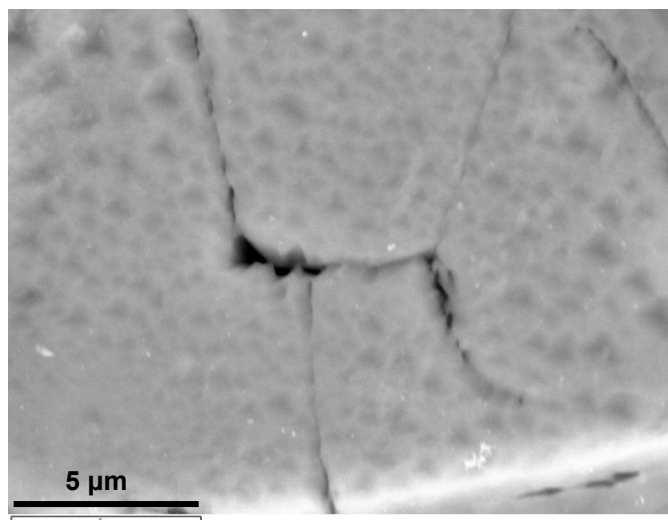


Figure 6 – Back-scattered imaging of an apatite grain from the UQC1 concentrate presenting triangular holes on its surface after interacting with acid.

3.3.3 LA-ICP-MS

We used LA-ICP-MS on the grains to investigate further the potential differences in mineralogical composition and chemical reactivity between the fluorapatite UQC1 and UQC2 concentrates, which differ in their Ca^{2+} liberation patterns (Table 2). We averaged the values of six apatite grains from both UQC1 and UQC2 (unheated samples and pristine material without acid). Table 5 presents the concentration of several elements measured during the initial grain analyses (see Section 2, Materials and methods).

Table 5 – Mean concentration ($n = 6$) of some elements, measured in fluorapatite grains (pristine samples without heating and without acid) by LA-ICP-MS.

Element	UQC1	UQC2
P (%)	18.85 ± 0.17	18.76 ± 0.18
Ca (%)	NA	NA
Cd (mg/L)	0.13 ± 0.04	0.18 ± 0.04
La (mg/L)	222.71 ± 3.65	198.25 ± 3.32
Pb (mg/L)	1.65 ± 0.09	3.95 ± 0.12
Th (mg/L)	2.75 ± 0.07	1.64 ± 0.05
U (mg/L)	1.61 ± 0.05	1.21 ± 0.04

After conversion, P_2O_5 concentrations were 43.17% and 42.97% in UQC1 and UQC2, respectively. The APC concentrate contained 43.08% P_2O_5 according to earlier LA-ICP-MS

analyses. The similarities in phosphorus concentrations for UQC1, UQC2, and APC indicate that the concentration process was effective; however, Ca^{2+} liberation from the dissolution in formic acid differed between the concentrates.

Differences between the pristine UQC1 and UQC2 concentrates were normalized as

Eq. 1
$$(|\text{Mean UQC1} - \text{Mean UQC2}|) / (\text{Mean UQC1} + \text{Mean UQC2}) .$$

Absolute values range between 0 (most similar) and 1 (most different) when the concentrates are compared. With this calculation, measurements close to the detection limit can produce large differences in normalization values, despite a small difference in concentrations (e.g., Hf) (Table 6). The largest normalized differences were observed for the rare earth elements (REE).

Table 6 – Highest normalized differences for the calculated and the associated concentrations

Element	Normalized difference between UQC1 and UQC2	Concentration (mg/L)	
		UQC1	UQC2
Cu (63)	0.806	0.024 ± 0.031	0.226 ± 0.179
Se	0.457	0.54 ± 1.20	0.20 ± 1.15
Mo	0.702	0.0043 ± 0.0047	0.0007 ± 0.0013
Hf (178)	0.902	0.041 ± 0.023	0.0021 ± 0.0019
Ta	0.699	0.0022 ± 0.0038	0.00039 ± 0.00040

As shown by the work of Chartier-Montreuil et al. (2007), differences between the two mineralized nelsonitic units (peridotitic nelsonite and nelsonitic gabbro) at Lac à Paul can be visually represented by the REE distribution of apatites normalized to chondrites (Fig. 7).

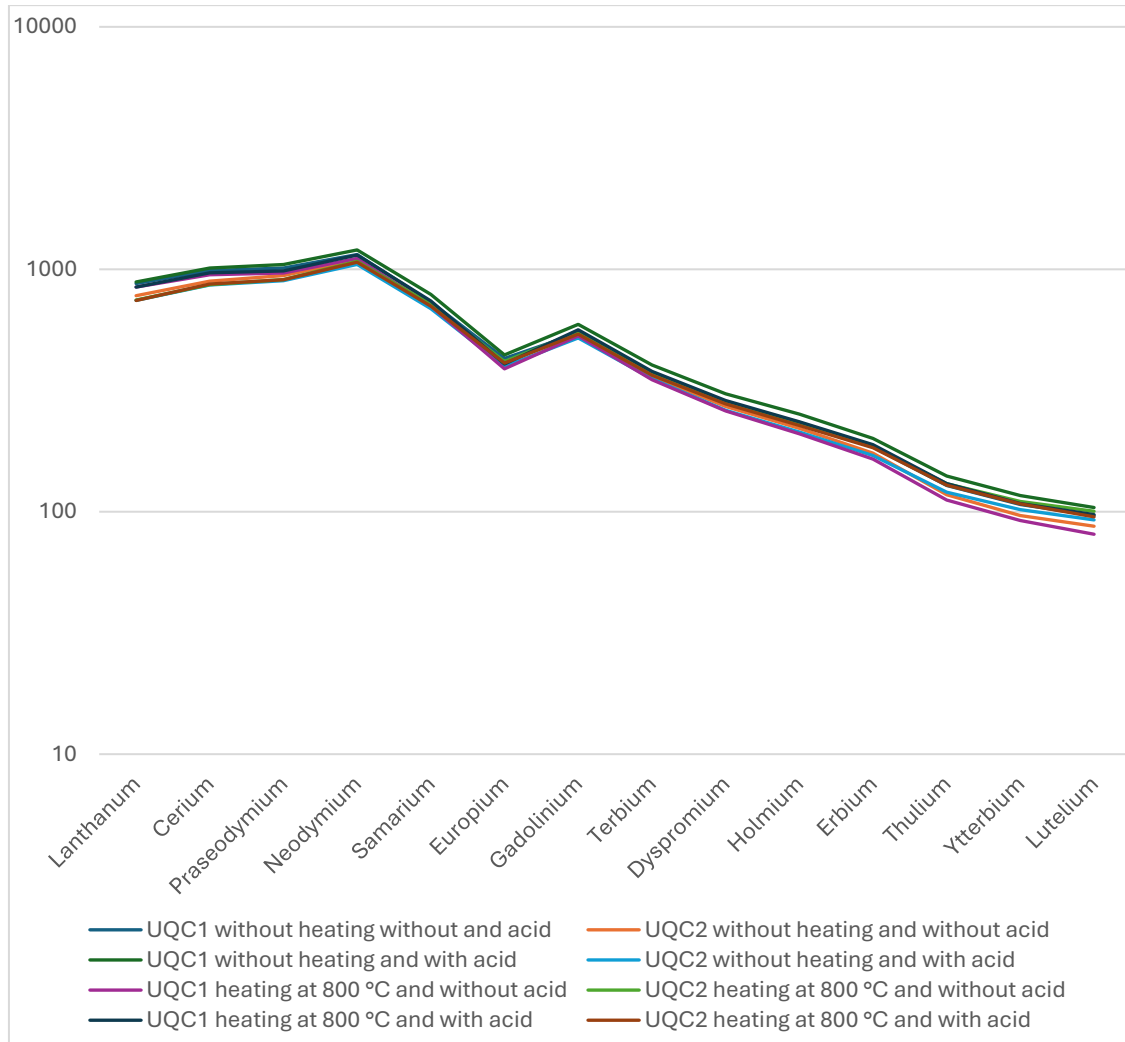


Figure 7 – Chondrite-normalized REE pattern of apatite grains from concentrates UQC1 and UQC2 (all experimental settings). Chondrites values for normalization are from McDonough and Sun (1995).

We compared the REE means of six grains for each of UQC1 and UQC2 (Fig. 7). The observed patterns are similar to that in Miloski et al. (2024), showing a subtle difference in the LREEs of the concentrates. Concentrate UQC1 showed slightly higher values of lanthanum (La), cerium (Ce), praseodymium (Pr), and neodymium (Nd). HREE patterns of both concentrates are very similar.

We then adjusted our scaling of the y-axis of Fig. 7 to a narrower range of 70 to 1300, so as to provide a clearer difference between apatite from the two concentrates, particularly for

the LREEs (Fig. 8). We produced a similar diagram using lithium borate fusion disk analyses, which included all minerals of the UQC1 and UQC2 concentrates (Annexe 6). Again, we observed a difference in the LREE content of the concentrates.

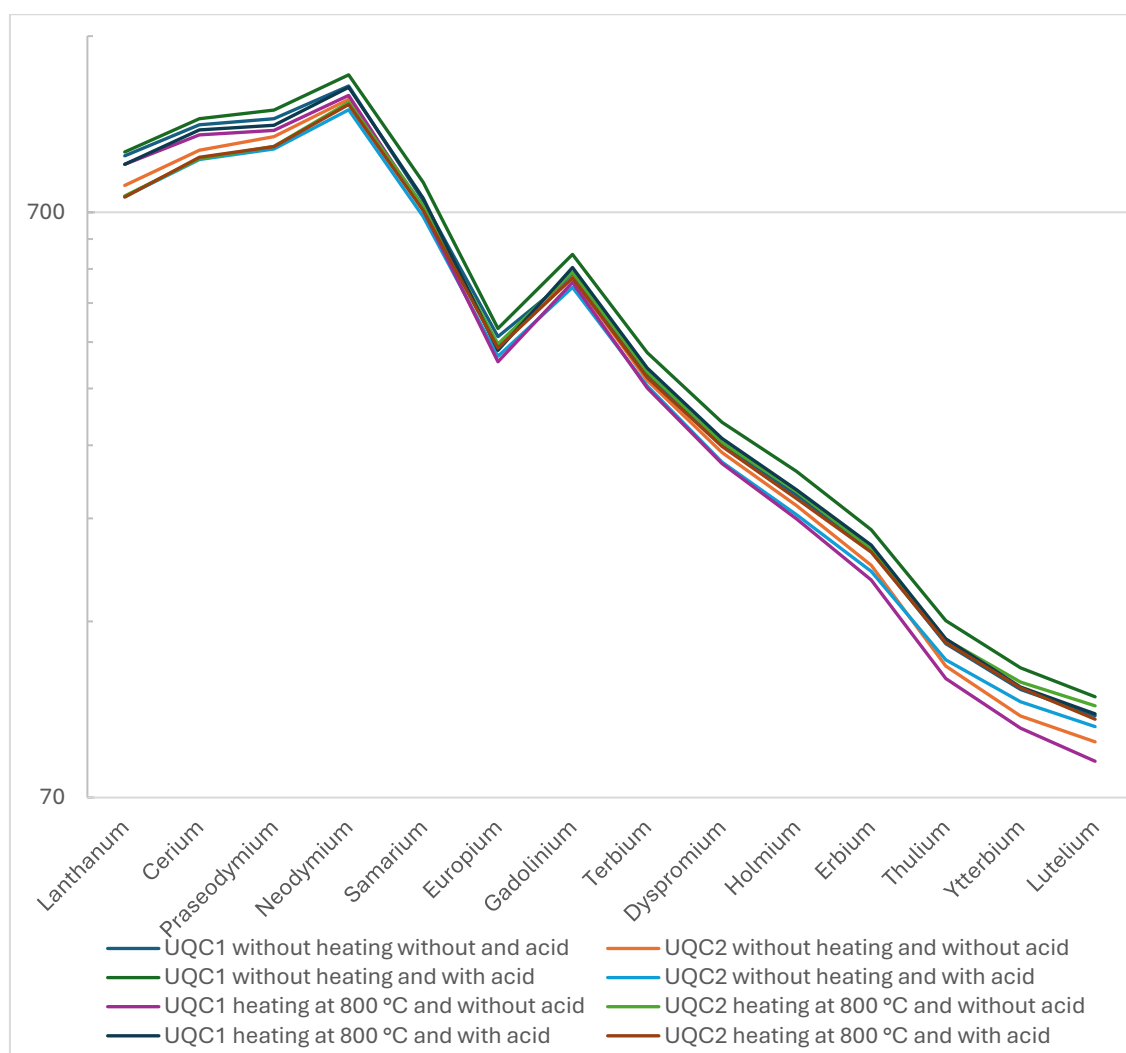


Figure 8 – Zoomed view of the chondrite-normalized REE pattern of apatite grains from concentrates UQC1 and UQC2 (all experimental settings). Chondrites values for normalization are from McDonough and Sun (1995).

Both analytical methods therefore confirm a LREE enrichment in the UQC1 concentrate. Nonetheless, we observed no significant influence from heating and/or acid reaction on the REE patterns or Ca/P ratios. We found only minor reproducible differences in LREE between UQC1 and UQC2 across all experimental conditions.

3.3.4 Experimental and expected Ca-P values

To explain the measured high Ca/P ratios in the solutions, we investigated the dissolution mechanisms of natural fluorapatite. High ratios may reflect an excess of calcium relative to the released phosphorus or a deficiency in phosphorus compared to stoichiometric measurements. We therefore applied thermodynamic simulations respecting stoichiometry to compare computed and experimental concentrations (Fig. 9).

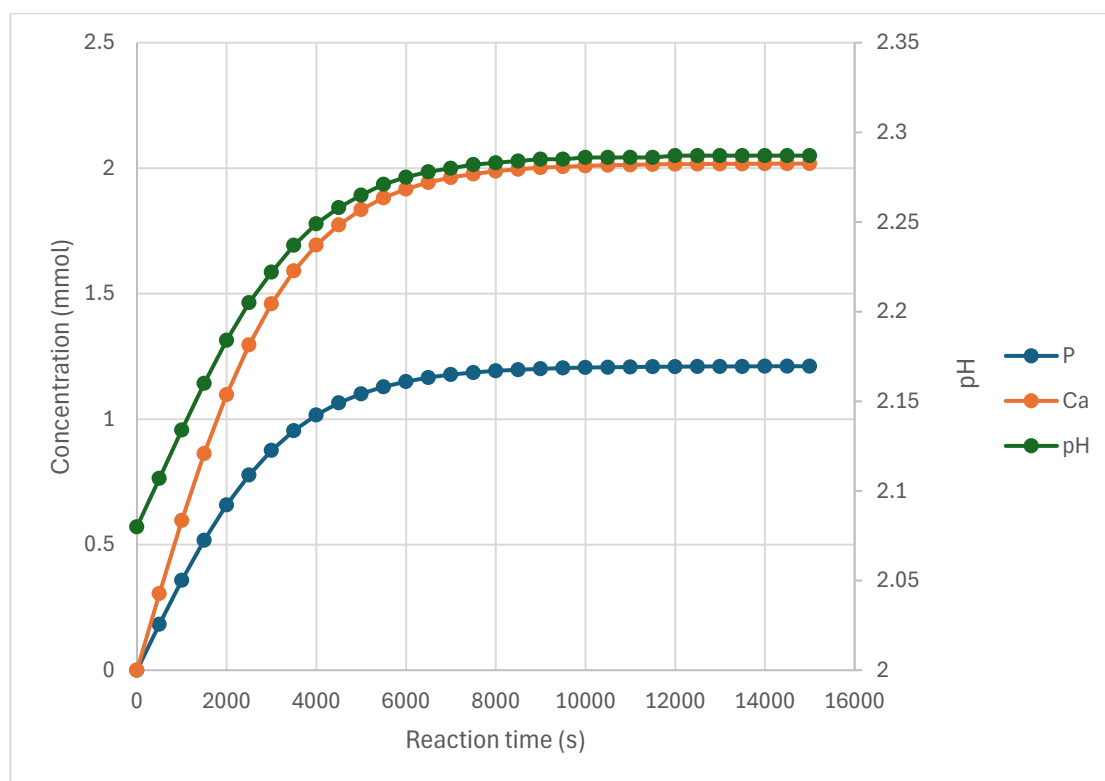


Figure 9 – Computed concentrations of calcium and phosphorus (mmol) and the variation of pH during fluorapatite dissolution at 25 °C and an initial pH of 2.08 with increasing time.

After 30 min of reaction, PHREEQC calculations, with the same parameters as the experiments, indicated that about 1 mmol of calcium and 0.6 mmol of phosphorus should be released from the unheated samples. The experimentally measured values are shown in Table 7. We can observe that the measured phosphorus concentrations were closer to the

stoichiometric and thermodynamic calculations than the calcium concentrations, indicating an excess of calcium release.

Table 7 – Quantities (mmol) of released calcium and phosphorus from unheated samples after 30 min of reaction.

Calcium (mmol)			Phosphorus (mmol)		
Measured		Computed	Measured		Computed
UQC1	UQC2	PHREEQC	UQC1	UQC2	PHREEQC
5.815	8.186	approx. 1.000	0.865	1.140	approx. 0.600

3.4 Discussion

Our results show slight differences between the concentrates and indicate that at certain temperatures (Tableau 2), phosphorus release is higher. Moreover, we observed that acid dissolution, regardless of temperature, led to non-stoichiometric reactions (incongruent dissolution), as evidenced by an excess of calcium relative to phosphorus in the solution; therefore, residual apatite grains after the 30 min dissolution have a calcium-deficient and phosphorus-enriched structure. The Ca^{2+} to PO_4^{3-} liberation discrepancy suggests potential disparities in mineralogical composition or reactivity between the concentrates. The geological context of the rocks could maybe explain the variations (i.e., separate formation events). Such insights are pivotal for understanding phosphate dissolution processes.

3.4.1 Local variability

The Lac à Paul deposit exhibits local variability in its apatite-bearing rocks, as evidenced by the characteristics of the three studied concentrates (APC, UQC1, and UQC2). The observed differences in LREE enrichment between UQC1 and UQC2 is natural and could be

attributed to variations in magmatic composition and evolution during fractional crystallization processes of Lac à Paul nelsonitic rocks.

However, it is important to note that these differences in LREE enrichment do not appear to be the primary cause of the different PO_4^{3-} and Ca^{2+} liberation patterns in this study (Table 2). The lack of significant changes in REE patterns after heating and acid treatment indicates that these processes do not substantially alter the fundamental geochemical signatures of the apatite grains. This compositional stability suggests that differences in dissolution behavior are more likely because of subtle variations in crystal structure or trace element substitutions rather than major compositional differences.

To summarize, the local, natural variability observed in the deposit does not appear to be the primary factor influencing the elemental liberation patterns observed in this study. Our findings highlight the importance of thoroughly characterizing the variability in mineral assemblages and geochemistry across a deposit. If a reproducible correlation can be established between the REE geochemical composition and their degree of phosphorus liberation in dissolution experiments, it would be possible to roughly predict the effectiveness of the final product based on its geochemical analyses. Currently, the correlation between phosphorus liberation and the REE pattern cannot be made.

3.4.2 Heat treatment

The heat treatment affected the release potential of PO_4^{3-} , with the greatest release occurring at 800 °C for all three concentrates, as demonstrated by the statistical test. When the values of the three concentrates are interpreted together, 33% more phosphorus is

liberated while in dissolution when samples are heated at 800 °C, compared to unheated samples.

Although concentrate APC contained the highest apatite proportion (98.38%), it released less phosphorus than UQC1 (95.21% apatite) and UQC2 (97.76% apatite), despite having similar P_2O_5 contents. While apatite is the major phase, its proportion alone does not seem to determine phosphorus release during heat treatment, suggesting that other factors remain to be identified. UQC2 released the highest concentrations of both phosphorus and calcium, whether the samples were heated to 800 °C or not heated. Plagioclase is not expected to be affected by heating and acid, as it is a highly insoluble mineral, even though it is slightly more abundant in both UQC samples.

Our results align with those of Francisco et al. (2008) who observed that heating increased the solubility of the phosphate mineral crandallite despite differences in mineral composition and experimental conditions. Although Francisco et al. (2008) focused on crandallite rather than fluorapatite, the underlying mechanism appears consistent—thermal treatment enhances the solubility of these phosphate minerals.

3.4.3 Dissolution model

SEM images show acid-caused etch pits (Fig. 5) on the grains (Chaïrat et al., 2007), confirming that acid dissolution affects the apatite grains directly. Such textures were present only on the acid-treated grains, both heated and unheated. Etch pits are key drivers of dissolution (Dorozhkin, 2012). In his study of natural fluorapatite, Dorozhkin (1997) demonstrated that up to 500 000 etch pits per cm^2 could be observed.

The morphology of etch pits on apatite surfaces offers valuable insights into incongruent dissolution mechanisms (Dorozhkin, 1999) and their effects on phosphorus and calcium release, especially for the Lac à Paul apatite. Typically, etch pits are hexagonal, reflecting the crystal symmetry of pure hydroxyapatite and fluorapatite (Kwon et al., 2008). However, triangular and other non-hexagonal forms can occur when specific ions like fluoride are present (Kwon et al., 2011), as shown in Figs. 5 and 6. These morphological differences correlate directly with dissolution rates and mechanisms. Hexagonal etch pits suggest uniform dissolution along all crystallographic directions, leading to a steady, controlled release of phosphorus and calcium. Conversely, triangular or irregular pits indicate preferential dissolution along specific crystallographic planes, potentially accelerating and directing ion release. This can result in higher local concentrations of released calcium and phosphate ions, affecting nutrient availability and secondary mineral formation. For example, rapid calcium release from areas with non-hexagonal pits may enhance calcium release and, hence, carbonate precipitation, which might contribute to carbon sequestration in agricultural soils (Berling et al., 2020). Additionally, the size and shape of etch pits indicate the reactivity of specific surface sites, with larger or more irregular pits pointing to areas of increased dissolution. This variability has significant implications for phosphorus bioavailability and the potential for calcium carbonate formation when applying igneous nelsonitic apatite in agriculture.

As dissolution time increases, both the number and size of the etch pits increase (Dorozhkin, 1997), altering porosity. Greater porosity correlates with an increased dissolution rate. Understanding the relationships between surface area, total surface-integrated rate, and the distribution of surface asperities is crucial for predicting dissolution

behavior (Lasaga & Blum, 1986; Lasaga & Lüttge, 2001). SEM images from our study reveal variability in etch pit density, suggesting different dissolution rates for the grains based on their pre-reaction characteristics (e.g., size, number of initial dislocations, and asperities). This variability is evident not only when comparing different grains but also within individual grains, where some sectors exhibit greater or fewer etch pits.

Fluorapatite has been observed to dissolve non-stoichiometrically (incongruently). Dorozhkin (1999) demonstrated that this process follows a specific sequence: fluorine first, followed by calcium, and then phosphate. These conclusions were reached by determining the specific dissolution rates of F^- , Ca^{2+} , and PO_4^{3-} ions. It was noted that hydroxyapatite dissolution in an aqueous medium is consistently non-stoichiometric (the same applies to fluorapatite). However, in the study of Dorozhkin (1999), when the solid was successively equilibrated at a given pH, the Ca/P ratio in the solution approached a limiting value of 1.667. Thus, once this ratio was reached, it was maintained by the grain dissolving stoichiometrically. Non-stoichiometric dissolution occurs initially and then shifts to stoichiometric dissolution. This insight is particularly relevant for predicting nutrient availability in soils, where controlled dissolution rates can affect the effectiveness of fertilizers and soil amendments. Our SEM analyses indicated that the Ca/P ratios of UQC1, UQC2, and APC were 1.756, 1.753, and 1.751, respectively (before treatment). Analyses carried out by LA-ICP-MS to verify the change in Ca/P ratio on residual grains that reacted with acid were inconclusive. This is because the reaction surfaces observable by SEM (etch pits) appear to be at the atomic scale and the cavities represent only a small part of the grain volume, the LA-ICP-MS analyses with a 55 μm ablation beam were too coarse to detect only the variations caused by the acid reaction. Therefore, most ablated material was from the

intact grain, rather than the reacted surface. Additional analyses with a higher spatial resolution (or a smaller ablation beam in the case of LA-ICP-MS) should be used to detect these subtle changes in the Ca/P ratio in the etch pits.

In this study, within the 30 min dissolution period, primarily Ca^{2+} ions were released, implying that higher concentrations of PO_4^{3-} (and possibly Ca^{2+}) are expected over time in the solution, which is also shown by the graph of computed concentrations (Fig. 9). It is anticipated that with extended reaction times, these ratios would approach equilibrium, similar to the findings of Chaïrat et al. (2007). They showed that shortly after the onset of the reaction, the Ca/P ratio in the solution was high, reflecting the incongruent dissolution stage, as we obtained here. After half a day, the Ca/P ratio decreased toward the stoichiometric value; by the end of the third day, the variation was minimal, and values approached the stoichiometric ratio of 1.667, indicating that the remaining reaction proceeded congruently toward equilibrium. Although Chaïrat et al. (2007) conducted their experiments at an initial pH of 4.5, which differs from the pH of approx. 2 used here, we observed similar trends. Validating whether these trends align with those reported by Chaïrat et al. (2007) requires conducting longer batch dissolution experiments.

3.4.4 Interaction with soils

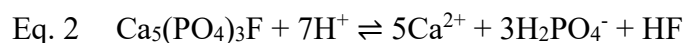
The initial stage of incongruity during fluorapatite dissolution affects the potential for CO_2 mineralization in soil. Because the Ca/P ratio initially favors calcium, releasing more Ca^{2+} than PO_4^{3-} ions into the solution, the excess calcium can react with dissolved CO_2 in soil to form carbonate (CaCO_3) according to Le Chatelier's principle, which states that a

chemical system at equilibrium will shift to counteract any external changes (Stumm et al., 1996).

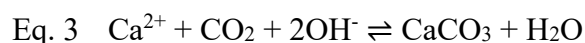
Interest in soil carbon dynamics, particularly soil inorganic carbon (SIC), has increased recently because of its crucial role in the global carbon cycle. Recent studies, including Huang et al. (2024), reveal faster SIC dynamics affecting carbon sequestration and soil health. Huang et al. (2024) estimate the global SIC pool at 2305 ± 636 billion tonnes of C (GtC) in the top 2 m of soil. This SIC stock, shaped by various carbonates, is vulnerable to soil acidification from N deposition and fertilization, with significant reductions of carbonates containing SIC expected by 2050, especially in rapidly acidifying croplands in India and China. SIC dynamics are complex, involving both carbon sequestration (via bicarbonate ions) and release (via CO₂ degassing). Understanding these processes is vital, particularly in regard to mineral dissolution, such as apatite, which releases calcium (Ca²⁺) into the environment. This calcium influences soil chemistry and can enhance soil carbonate formation, altering SIC dynamics and contributing to long-term carbon storage. Further research, particularly field studies, is needed to assess the effect of apatite-based fertilizers under varying environmental conditions. Fluoride will also be liberated; however, this aspect was not studied here.

Soils are a massive carbon pool, as they contain up to 2.5 Gt C, which is more than three times the amount of carbon in the atmosphere and four times the amount stored in all living plants and animals; only fossil fuels and oceans represent larger carbon pools (Lal, 2009). Zomer et al. (2017) estimated that improved management of global croplands could increase soil carbon storage by 1.85 Gt annually, matching the annual emissions of the global transportation sector.

The incongruent dissolution of fluorapatite can be represented by (Dorozhkin, 2012)



This reaction releases an excess of Ca^{2+} relative to PO_4^{3-} ions. The excess Ca^{2+} can then react with dissolved CO_2 (Morse & Mackenzie, 1990):



shifting the equilibrium toward the formation of CaCO_3 to compensate for the excess Ca^{2+} . This process is thermodynamically favored, as the CaCO_3 formation reaction is exothermic (Laidler, 1987). The formation of CaCO_3 is a crucial process in the carbon cycle, as it sequesters atmospheric CO_2 into a stable mineral form (Golubev et al., 2009). The initial incongruent dissolution of fluorapatite provides a source of excess Ca^{2+} ions, which can drive this mineralization process in soils, effectively removing CO_2 from the atmosphere and storing it in calcium carbonate.

The tests were carried out in controlled environments using 2% formic acid to reproduce *in situ* soil conditions, specifically mimicking the organic acid exudation by plant roots and mycorrhizal fungi in the rhizosphere. Although this simplified approach cannot fully replicate the complex dynamics of the arbuscular mycorrhizal (AM) symbiosis, it provides a standardized method to assess the phosphorus solubilization potential from fluorapatite concentrate under controlled acidic conditions similar to those created by plant-fungal interactions in soil. The presence of iron (Fe) and aluminum (Al) ions in soils can influence apatite dissolution and CaCO_3 formation by competing with Ca^{2+} for adsorption sites and by forming insoluble compounds with released PO_4^{3-} (Ryden et al., 1987; Essington, 2015).

However, the interaction between these ions and AM symbiosis in soils, particularly regarding CO₂ capture and phosphorus uptake, requires further investigation (Andrino et al., 2021).

The incongruent dissolution of fluorapatite observed in laboratory settings provides valuable insights into its behavior in natural soil environments. Under laboratory conditions, the dissolution sequence of fluorapatite— F⁻, then Ca²⁺, then PO₄³⁻—results in an initial excess of Ca²⁺ relative to PO₄³⁻. This phenomenon is crucial for understanding the dynamics of nutrient release and availability in soils. Note that this process could potentially constitute an organic source of contamination, for water resources, for example. Subsequent methods could be used to limit this aspect.

In natural soils, the incongruent dissolution of fluorapatite can lead to a slower and more controlled release of phosphorus. This gradual release would benefit agronomy, particularly in the presence of AM symbiosis (Kuramshina et al., 2020). AM fungi form symbiotic relationships with plant roots, enhancing phosphorus uptake through their extensive hyphal networks. The slow phosphorus release from fluorapatite allows AM fungi to mobilize effectively and transport phosphorus to plants, optimizing nutrient availability and uptake efficiency. The gradual release of phosphorus aligns with the nutrient demands of crops. This ensures that phosphorus is available to plants over an extended period, improving nutrient use efficacy, which is a considerable agronomical benefit.

3.4.5 Comparison with market-available fertilizer

To obtain a comparative idea of the efficiency of the phosphorus liberation from the dissolution of heated apatite grains, we made a simple phosphorus content comparison with

a 10-52-10 (NPK) market-available water-soluble plant fertilizer from Botalflora. Following the recommended formula from the manufacturer (10 g in 1000 mL), the PO_4^{3-} measured by the Gallery Plus for this fertilizer diluted in water was 1171.1 mg/L (mean of six tests). This value is around nine times the maximum liberated phosphorus measured in this study (129.8 mg/L). Note that this 10-52-10 fertilizer is used to start rooting, which requires more nutrients, and that the dissolution of the apatite concentrates did not appear to be close to completion after 30 min, as also observed by Chaïrat et al. (2007).

3.5 Conclusions

We investigated the reactivity of igneous apatite after heat treatment and its potential applications in carbon sequestration and sustainable agriculture. The research addressed four primary objectives. First, we successfully characterized the physical and chemical transformations induced by heating apatite concentrate by examining the physical and chemical changes in apatite samples subjected to heat treatment. Higher heating temperatures led to the concentrates having a greater reddish-brown tint, probably related to a slight iron content. Using SEM, we observed no visual changes caused by heating.

Second, heating apatite concentrate to 800 °C before dissolution produced the greatest phosphorus release relative to the non-heated samples. The heat treatment had a significant impact on the release potential of phosphate (PO_4^{3-}). The greatest release was observed at a temperature of 800 °C across all three sample concentrates, as confirmed by statistical analysis. When the results for the three concentrates are considered together, heating the samples to 800 °C led to a 33% increase in the amount of phosphorus liberated during dissolution, compared to the unheated samples. The UQC2 concentrate released the highest

phosphorus and calcium concentrations under heated conditions. Third, we identified the physicochemical mechanisms underlying the dissolution process through SEM observations, observing the presence of etch pits on acid-attacked grains, even after only 30 min of reaction. Subsequently, connections were made with the dissolution sequence of apatite, particularly with the studies by Dorozhkin (1997; 1999), which could explain why such high Ca/P ratios are measured in the dissolution waters after 30 min (incongruence stage where Ca^{2+} liberation dominates over PO_4^{3-}). Simulations performed using PHREEQC software indicated that differences between experimental Ca/P ratios and the predicted ratios stemmed from an excess of calcium relative to phosphorus, confirming Dorozhkin (1997; 1999) and Chaïrat et al. (2007).

Finally, investigation on the possible formation of carbonate minerals as CO_2 traps from the release of calcium from apatite was supported by our findings that demonstrated significant amounts of Ca^{2+} (up to 330 mg/L) were released during dissolution. This Ca^{2+} could potentially undergo carbonation reactions to form CaCO_3 , contributing to carbon sequestration and benefiting agricultural soil improvement.

To contextualize the efficacy of phosphorus liberation from heated apatite grains, we compared a commercially available 10-52-10 (NPK) water-soluble plant fertilizer. The PO_4^{3-} concentration measured for this fertilizer was 1171.1 mg/L, approximately nine times higher than the maximum liberated phosphorus observed in this study (129.8 mg/L). It is important to note that the 10-52-10 fertilizer is specifically used to initiate root development, a process that demands a higher nutrient concentration. Additionally, Chaïrat et al. (2007) suggested that the dissolution of apatite concentrates is an ongoing process, with significant undissolved material remaining even after 30 min. This comparison highlights the lower immediate

phosphorus availability from heated apatite relative to conventional fertilizers. However, several factors support the potential of heated apatite as an alternative fertilizer. The geochemical stability of apatite suggests long-term nutrient availability, whereas heat treatment enhances phosphorus bioavailability, optimizing phosphate recovery by plants.

Interestingly, despite having the highest apatite content at 98.38% and a similar P_2O_5 content, APC unexpectedly released less phosphorus than UQC1 and UQC2 during the heat treatment. This observation indicates that factors beyond mere apatite content influence phosphorus liberation during thermal processing, highlighting the complexity of the dissolution mechanisms.

In conclusion, although heated igneous apatite releases less phosphorus than conventional fertilizers, its unique properties and potential environmental benefits warrant further investigation as a sustainable agricultural amendment. Our findings contribute significantly to developing effective, eco-friendly fertilizer alternatives that balance immediate nutrient availability with long-term soil health and beneficial environmental impact.

3.6 References

Abouzeid, A. Z. M. (2008). Physical and thermal treatment of phosphate ores—An overview. *International Journal of Mineral Processing*, 85(4), 59-84.

Adcock, C. T., Simon, A. C., & Hausrath, E. M. (2011, March). Synthesis of phosphate minerals for use in dissolution experiments. In 42nd Annual Lunar and Planetary Science Conference (No. 1608, p. 2300).

Adnan, N., Nordin, S. M., Rahman, I., & Noor, A. (2017). Adoption of green fertilizer technology among paddy farmers: A possible solution for Malaysian food security. *Land Use Policy*, 63, 38-52.

Altschulter, Z. S., Clarke R. S., Jr, & Young, E. J. (1958). Geochemistry of uranium in apatite and phosphorite (USGS Professional Paper, No. 314-D).

Andrino, A., Guggenberger, G., Kernchen, S., Mikutta, R., Sauheitl, L., & Boy, J. (2021). Production of organic acids by arbuscular mycorrhizal fungi and their contribution in the mobilization of phosphorus bound to iron oxides. *Frontiers in Plant Science*, 12, 661842.

Barrow, N. J., Debnath, A., & Sen, A. (2023). Investigating the dissolution of soil phosphate. *Plant and Soil*, 490(1), 591-599.

Berling, D. J., Kantzas, E. P., Lomas, M. R., Wade, P., Eufrasio, R. M., Renforth, P.,... & Banwart, S. A. (2020). Potential for large-scale CO₂ removal via enhanced rock weathering with croplands. *Nature*, 583(7815), 242-248.

Chaabouni, A., Chtara, C., Nzihou, A., & El Feki, H. (2013). Kinetic study of the dissolution of Tunisian natural phosphate or francolite in industrial phosphoric acid. *Journal of Advances in Chemistry*, 6(1), 908-916.

Châirat, C., Schott, J., Oelkers, E. H., Lartigue, J. E., & Harouiya, N. (2007). Kinetics and mechanism of natural fluorapatite dissolution at 25 °C and pH from 3 to 12. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(24), 5901-5912.

Chartier-Montreuil, W., Dare, S.A.S., Barnes, S.-J., and Stevenson, R. (2017). Characterisation of rare earth elements in apatite from the Lac à Paul P-Ti deposit, Saguenay-Lac St. Jean, Quebec, p. 25 – 41 In : Wavrant, L.-M., Sappin, A.-A., Beland, C.M.J., Chartier-Montreuil, W., Fleury, F., Zhao, P., Beaudoin, G., Barnes, S.-J., Cheng, L.Z., Chouteau, M., Constantin, M., Dare, S., Dupuis, C., Stevenson, R., Williams-Jones, A.E. (2017) *Projet*

Terres Rares au Québec. MB2017-17. Ministère de l’Énergie et Ressources naturelles, 190 pp.

Chiang, P. C., & Pan, S. Y. (2017). Carbon dioxide mineralization and utilization (pp. 1-452). Singapore: Springer Singapore.

Dorozhkin, S. V. (2012). Dissolution mechanism of calcium apatites in acids: A review of literature. *World Journal of Methodology*, 2(1), 1-17.

Dorozhkin, S. V. (1997). Acidic dissolution mechanism of natural fluorapatite. I. Milli- and microlevels of investigations. *Journal of Crystal Growth*, 182(1-2), 125-132.

Dorozhkin, S. V. (1999). Inorganic chemistry of the dissolution phenomenon: The dissolution mechanism of calcium apatites at the atomic (ionic) level. *Comments on Inorganic Chemistry*, 20(4-6), 285-299.

Essington, M. E. (2015). *Soil and water chemistry: an integrative approach*. CRC Press.

Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2021). Greenhouse gas emissions from pre- and post-agricultural production processes – Global, regional and country trends, 1990–2020. FAOSTAT Analytical Brief Series No. 65. Rome.

Francisco, E. A. B., Chien, S. H., Prochnow, L. I., Austin, E. R., Toledo, M. C. M. D., & Taylor, R. W. (2008). Characterization and greenhouse evaluation of Brazilian calcined nonapatite phosphate rocks for rice. *Agronomy Journal*, 100(3), 819-829.

Fredette, J. (2006). *Péetrographie, géochimie et potentiel économique en Fe-Ti-P du secteur du Lac à Paul, partie nord de la suite anorthositique de Lac-Saint-Jean, province de Grenville, Québec. Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi.*

Golubev, S. V., Bénézech, P., Schott, J., Dandurand, J. L., & Castillo, A. (2009). Siderite dissolution kinetics in acidic aqueous solutions from 25 to 100 °C and 0 to 50 atm pCO₂. *Chemical Geology*, 265(1-2), 13-19.

Guidry, M. W., & Mackenzie, F. T. (2003). Experimental study of igneous and sedimentary apatite dissolution: control of pH, distance from equilibrium, and temperature on dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(16), 2949-2963.

Haque, F., Santos, R. M. and Chiang, Y. W. (2020). CO₂ sequestration by wollastonite-amended agricultural soils – An Ontario field study. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 97: 103017.

Hébert, C., Van Breemen, O., Cadieux, A. M., & Gosselin, C. (2009). Région du réservoir Pimpuacan,(SNRC 22E): synthèse géologique. Ministère des Ressources naturelles et de la Faune.

Higgins, M. D., & van Breemen, O. (1992). The age of the Lac-Saint-Jean anorthosite complex and associated mafic rocks, Grenville Province, Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 29(7), 1412-1423.

Hecht, A. D. (2014). Past, present and future: urgency of dealing with climate change. *Atmospheric and Climate Sciences*, 4(05), 779.

Hui, L. I., Feng, W. T., He, X. H., Ping, Z. H. U., Gao, H. J., Nan, S. U. N., & XU, M. G. (2017). Chemical fertilizers could be completely replaced by manure to maintain high maize yield and soil organic carbon (SOC) when SOC reaches a threshold in the Northeast China Plain. *Journal of Integrative Agriculture*, 16(4), 937-946.

Huang, Y., Song, X., Wang, Y. P., Canadell, J. G., Luo, Y., Ciais, P.,... & Zhang, G. L. (2024). Size, distribution, and vulnerability of the global soil inorganic carbon. *Science*, 384(6692), 233-239.

Ihlen, P. M., H. Schiellerup, H. Gautneb & Ø. Skår (2014). Characterization of apatite resources in Norway and their REE potential — A review. *Ore Geology Reviews* 58: 126-147.

Kaur, C., Selvakumar, G., & Ganeshamurthy, A. N. (2016). Organic acids in the rhizosphere: their role in phosphate dissolution. *Microbial Inoculants in Sustainable Agricultural Productivity: Vol. 2: Functional Applications*, 165-177.

Kieffer, M. A., Dare, S. A., & Namur, O. (2023). The use of trace elements in apatite to trace differentiation of a ferrobaltic melt in the Sept-Iles Intrusive Suite, Quebec, Canada: Implications for provenance discrimination. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 342, 169-197.

Kwon, K. Y., Wang, E., Chung, A., Chang, N., Saiz, E., Choe, U. J.,... & Lee, S. W. (2008). Defect induced asymmetric pit formation on hydroxyapatite. *Langmuir*, 24(19), 11063-11066.

Kwon, K. Y., Wang, E., Nofal, M., & Lee, S. W. (2011). Microscopic study of hydroxyapatite dissolution as affected by fluoride ions. *Langmuir*, 27(9), 5335-5339.

Kuramshina, Z. M., Khairullin, R. M., & Nasretdinova, L. R. (2020). Effect of phosphoric fertilizers on mycorrhization of plants roots. *Russian Agricultural Sciences*, 46, 248-250.

Lachkar-Zamouri, O., Brahim, K., Bennour, F., & Khattech, I. (2019). Dissolution of Tunisian phosphate ore by a mixture of sulfuric and phosphoric acid: Kinetics study by means of differential reaction calorimetry. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 55(1), 9-19.

Laidler, K. J. (1987). Chemical kinetics. Harper & Row, New York.

Lal, R. (2009). *The potential for soil carbon sequestration* (No. 16 (5)). International Food Policy Research Institute (IFPRI).

Lasaga, A. C., & Blum, A. E. (1986). Surface chemistry, etch pits and mineral-water reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(10), 2363-2379.

Lasaga, A. C., & Lüttge, A. (2001). Variation of crystal dissolution rate based on a dissolution stepwave model. *Science*, 291(5512), 2400-2404.

Leikam, D. F., & Achorn, F. P. (2005). Phosphate fertilizers: production, characteristics, and technologies. *Phosphorus: Agriculture and the environment*, 46, 23-50.

McDonough, W. F., & Sun, S. S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3-4), 223-253.

Miloski, P., Dare, S., Morisset, C. E., Perrot, M. G., & Davies, J. H. (2023). Petrogenesis of oxide-apatite mineralization associated with Proterozoic anorthosite massifs at Lac Mirepoix, Quebec, Canada: a multi-stage model for Fe-Ti-P mineralization in the Central Grenville Province. *Ore Geology Reviews*, 163, 105734.

Miloski, P., Dare, S., Morisset, C. E., Davies, J. H., Perrot, M. G., & Savard, D. (2024). Petrogenesis of Fe-Ti-P mineral deposits associated with Proterozoic anorthosite massifs in the Grenville Province: insights from oxide and apatite trace-element geochemistry at Lac à l'Original, Quebec, Canada. *Mineralium Deposita*, 59(3), 519-556.

Guerra, J., & Martin, L. (2017). État du secteur des produits biologiques: Rapport fédéral-provincial-territorial sur le rendement 2017. Association pour le commerce des produits biologiques.

Morse, J. W., & Mackenzie, F. T. (1990). *Geochemistry of sedimentary carbonates*. Elsevier.

Néron, A., Dare, S. A., & Barnes, S. J. (2011). Caractérisation géochimique des oxydes de Fe-Ti dans un dépôt de Fe-Ti-P associé à la suite anorthositique du Lac-Saint-Jean, Québec, Canada secteur Lac à Paul et intégration des données du secteur Lac à la Mine.

Ning, C. C., Gao, P. D., Wang, B. Q., Lin, W. P., Jiang, N. H., & Cai, K. Z. (2017). Impacts of chemical fertilizer reduction and organic amendments supplementation on soil nutrient, enzyme activity and heavy metal content. *Journal of Integrative Agriculture*, 16(8), 1819-1831.

Office des normes générales du Canada. (2015). *Système de production biologique, liste des substances permises*. CAN/CGSB-32-311-2015. Gouvernement du Canada, Comité l'agriculture biologique, p. 87

Paul, B., Petrus, J., Savard, D., Woodhead, J., Hergt, J., Greig, A.,... & Rayner, P. (2023). Time resolved trace element calibration strategies for LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 38(10), 1995-2006.

Ryden, J. C., Syers, J. K., & Tillman, R. W. (1987). Inorganic anion sorption and interactions with phosphate sorption by hydrous ferric oxide gel. *Journal of Soil Science*, 38(2), 211-217.

Schnug, E., Haneklaus, S., Schnier, C., & Scholten, L. C. (1996). Issues of natural radioactivity in phosphates. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 27(3-4), 829-841.

Stumm, W., Morgan, J. J., & Drever, J. I. (1996). Aquatic chemistry. *Journal of Environmental Quality*, 25(5), 1162.

Tanwir, K., Abbas, S., Shahid, M., Chaudhary, H. J., & Javed, M. T. (2023). Mycorrhizal symbiosis and nutrients uptake in plants. *Plant Ionomics: Sensing, Signaling, and Regulation*, 73-95.

Tuomisto, H. L., Hodge, I. D., Riordan, P., & Macdonald, D. W. (2012). Does organic farming reduce environmental impacts?—A meta-analysis of European research. *Journal of Environmental Management*, 112, 309-320.

United Nations (2022). Department of Economic and Social Affairs, Population Division. *World Population Prospects 2022: Summary of Results*. UN DESA/POP/2022/TR/NO. 3.

Welch, S. A., Taunton, A. E., & Banfield, J. F. (2002). Effect of microorganisms and microbial metabolites on apatite dissolution. *Geomicrobiology Journal*, 19(3), 343-367.

Wu, L., Kobayashi, Y., Wasaki, J., & Koyama, H. (2018). Organic acid excretion from roots: a plant mechanism for enhancing phosphorus acquisition, enhancing aluminum tolerance, and recruiting beneficial rhizobacteria. *Soil Science and Plant Nutrition*, 64(6), 697-704.

Yu, Z., Norman, M. D., & Robinson, P. (2003). Major and trace element analysis of silicate rocks by XRF and laser ablation ICP-MS using lithium borate fused glasses: Matrix effects, instrument response and results for international reference materials. *Geostandards Newsletter*, 27(1), 67-89.

Zairi, M., & Rouis, M. J. (1999). Impacts environnementaux du stockage du phosphogypse à Sfax (Tunisie). *Bulletin-laboratoires des Ponts et Chaussées*, 384, 29-40.

Zomer, R. J., Bossio, D. A., Sommer, R., & Verchot, L. V. (2017). Global sequestration potential of increased organic carbon in cropland soils. *Scientific Reports*, 7(1), 15554.

CHAPITRE 4 : DISCUSSION ET RÉSULTATS SUPPLÉMENTAIRES

4.1 Contexte et pertinence des éléments supplémentaires

Certains résultats et éléments de discussion n'ont pas été présentés dans l'article (Chapitre 2) pour diverses raisons, tel qu'un manque de valorisation pour une contribution scientifique (manque de certitude, de données, etc.). Il peut cependant être intéressant de les présenter dans ce mémoire.

4.2 Le traitement thermique : accélérateur de la réaction incongruente ?

L'étude de dissolution des concentrés de phosphate (APC, UQC1 et UQC2) dans l'acide formique à 2% a démontré une influence significative du traitement thermique sur la libération du phosphore pendant une période de dissolution de 30 minutes (augmentation jusqu'à 30% après avoir chauffé à 800°C). Cette observation soulève des questions importantes concernant les mécanismes sous-jacents de cette dissolution, caractérisée comme une réaction incongruente.

Dans des conditions naturelles, la dissolution des minéraux dans les sols ne s'opère pas sous un état d'équilibre stable, en raison des variations constantes d'humidité et d'approvisionnement en eau. De ce fait, l'utilisation d'expérimentations de courte durée permet de reproduire les réactions de dissolution effectives en conditions agricoles. Nos observations révèlent que le traitement thermique augmente le taux de libération du phosphore, et ce, pour les trois types de concentrés étudiés (APC, UQC1 et UQC2). Fait notable, cette augmentation de la cinétique de dissolution se produit sans modification visible de la structure apparente des échantillons. L'absence de changements visuels, malgré

l'amélioration significative de la dissolution, suggère que le traitement thermique pourrait agir comme catalyseur de la réaction plutôt que comme agent de modification de la structure du minéral. Cette hypothèse amenée à la fin du projet est particulièrement intéressante lorsqu'on considère le rôle potentiel des éléments volatils, notamment le fluor, dans le processus de dissolution.

Selon le modèle de séquence de libération élémentaire établi par Dorozhkin (1999), le fluor est libéré avant le calcium et le phosphore dans le processus de dissolution. Le traitement thermique à haute température pourrait donc favoriser la sublimation préalable du fluor (élément volatil), accélérant ainsi la séquence de dissolution subséquente et permettant une libération plus rapide du calcium et du phosphore. La volatilisation du fluor dans les fluorapatites débute à 800 °C et peut se prolonger jusqu'à 1200 °C (Qi et al., 2003) suggérant un mécanisme pour les plus hautes concentrations en phosphore mesurées pour les échantillons à 800 °C.

Si cette hypothèse est démontrée, le traitement thermique agirait essentiellement comme un accélérateur du processus naturel de dissolution. En effet, l'élimination préalable des éléments volatils, dans ce cas-ci, le fluor (Dorozhkin, 1999), qui constitue normalement une première étape de la dissolution, permettrait une accélération de la réaction de dissolution pour atteindre plus rapidement une libération de calcium et de phosphore, optimisant ainsi la cinétique globale de la réaction. Les analyses par LA-ICP-MS n'ont pas permis de quantifier la teneur en fluor, limitant notre capacité à confirmer directement ce mécanisme.

La validation de ces hypothèses améliorerait la compréhension des mécanismes en jeu, mais nécessite des travaux additionnels. La réalisation d'essais de dissolution sur des durées prolongées (plusieurs heures, voire des jours) permettrait d'observer l'évolution de la

cinétique de dissolution, de comparer les taux de libération finaux entre échantillons traités et non traités, et d'évaluer l'effet du traitement thermique sur des réactions de dissolution à long terme. Par ailleurs, la mise en place d'analyses complémentaires s'avère nécessaire pour vérifier quantitativement l'hypothèse de la volatilisation du fluor durant le traitement thermique, et établir une corrélation entre la perte en éléments volatils et l'augmentation de la cinétique de dissolution. De plus, l'évaluation de la quantité de fluor libérée lors du chauffage est essentielle pour quantifier son impact environnemental. Une estimation du flux de fluor dégagé par tonne ou kilogramme d'apatite traitée permettrait d'anticiper les implications potentielles sur la qualité de l'air et les stratégies d'atténuation à envisager. Par exemple, selon une estimation rapide et simplifiée dans le cas d'une volatilisation complète du fluor d'une apatite en contenant 3% (massique), 30 kg de fluor pourrait être libéré par tonne d'apatite chauffée. Pour affiner l'estimation, il faudrait prendre en compte le taux de volatilisation réel expérimental de l'apatite en fonction des conditions de traitement thermique.

4.3 Implications des cavités d'attaque sur la dissolution

Avec l'augmentation du temps de dissolution, le nombre de cavités d'attaque (appelées « *etch pits* » dans le Chapitre 2) et leurs dimensions augmentent (Dorozhkin, 1997). De cette manière, la porosité est augmentée. Une porosité plus élevée suggère également une augmentation du taux de dissolution. Comprendre les relations entre la surface et la distribution des aspérités superficielles est crucial pour prédire la dissolution. Plusieurs études ont été menées sur ce sujet, notamment par Lasaga & Blum (1986) et Lasaga & Luttge (2001). L'examen approfondi des surfaces au niveau atomique et des taux de dissolution expérimentaux ainsi que des simulations Monte Carlo (kMC) (Lasaga & Luttge, 2001)

suggèrent que la dissolution repose sur des *dissolution waves* induites par les défauts de surface (Lasaga et Blum, 1986 ; Lasaga et Luttge, 20001). Ces *dissolution waves* émergent des cavités d'attaque. Elles sont déterminantes dans l'établissement du taux de dissolution, établissant un cadre conceptuel pour comprendre la dissolution minérale loin de l'équilibre. Selon les images prises au MEB dans le cadre de ce projet de maîtrise, il existe une variabilité de la densité des cavités d'attaque, suggérant des taux de dissolution spécifiques pour différents grains d'apatite selon leurs caractéristiques avant la réaction (taille et nombre d'aspérités initiales). Ce phénomène complique la détermination d'un taux de dissolution théorique attendue, puisque les conditions à la surface des grains jouent un rôle important sur la mise en place des cavités d'attaque, et donc, sur le taux de dissolution expérimental. Cette variabilité est observable non seulement entre différents grains, mais aussi localement sur un même grain (il arrive que certaines parties sur un grain présentent des *etchs pits* et d'autres parties non; ce n'est pas uniforme à la surface; annexes 3.2 et 3.3).

La présence de cavités d'attaque peut être considérée comme une représentation du modèle de dissolution polynucléaire, un terme général indiquant que la dissolution peut provenir de multiples centres (Dorozhkin, 2012). Selon le modèle de dissolution polynucléaire, la dissolution de l'apatite se produit par la formation de centres de dissolution (noyaux de dissolution) sur la surface du cristal (qui mènent aux *etch pits*). Ces sites, où la dissolution démarre, sont en fait des lacunes où devraient normalement se trouver les ions calcium (Ca^{2+}), phosphate (PO_4^{3-}) et fluorure (F^-) qui constituent l'apatite. Lorsque ces sites se forment, ils se propagent à travers la surface du cristal (Christoffersen, 1980). La formation et la propagation de ces noyaux de dissolution dépendent de plusieurs facteurs. La sursaturation de la solution par rapport à l'apatite est un élément clé, car plus elle est élevée,

plus la formation de ces sites est favorisée. La présence d'irrégularités ou de défauts sur la surface du cristal agit également comme sites préférentiels pour leur apparition. La température et le pH de la solution jouent également un rôle important dans ces processus (Dorozhkin, 2012). Une fois formés, ces sites de dissolution se propagent latéralement à une vitesse qui dépend des conditions physicochimiques. Cela crée des zones de dissolution préférentielles qui vont s'approfondir au fil du temps, conduisant à la formation de cavités d'attaque.

En résumé, la formation et la propagation des noyaux de dissolution sur la surface de l'apatite sont une étape clé dans le processus de dissolution. Les observations réalisées dans cette étude concordent avec les conclusions de Lüttge et al. (2013), obtenues à travers leur modèle de simulation cinétique Monte Carlo (kMC). Cette approche, qui combine des simulations à l'échelle moléculaire avec des données expérimentales, permet d'améliorer la compréhension des dynamiques de dissolution à différentes échelles. Leurs conclusions soulignent cependant que la complexité des processus de dissolution pose encore des défis considérables dans la compréhension exhaustive des mécanismes impliqués, suggérant ainsi la nécessité de poursuivre les recherches dans ce domaine.

4.5 Déterminer le rapport Ca/P dans les grains après réaction

Dans notre étude, les analyses par MEB ont révélé que les rapports Ca/P des grains d'apatite des concentrés UQC1, UQC2 et APC avant réaction étaient respectivement de 1,756, 1,753 et 1,751, ce qui est légèrement supérieur à la valeur stœchiométrique de 1,667 (valeur théorique).

Les dissolutions de 30 minutes ont permis de mesurer des rapports Ca/P beaucoup plus élevés (Fig. 4) dans les solutions que la valeur initialement attendue de 1.667. Ce qui a été mesuré dans les solutions va dans le sens des résultats obtenus par Mika et al. (1976). Ils ont démontré que la dissolution de l'(hydroxy)apatite en milieu aqueux est initialement non-stœchiométrique. Cependant, lorsque le solide est mis à l'équilibre à un pH donné, le rapport Ca/P en solution tendait vers une valeur limite de 1.667 (respecte la stœchiométrie du minéral). Une fois cette valeur limite atteinte, le solide maintient ce rapport en solution en se dissolvant de manière stœchiométrique.

Cette dernière partie n'a cependant pas été atteinte dans le cadre de ce projet de maîtrise, après 30 minutes la réaction est encore au stade de non-stœchiométrie (incongruence), l'équilibre du minéral n'a pas encore été atteint. Cette observation revêt une importance particulière pour la prédiction de la biodisponibilité des nutriments dans les sols, puisque les taux de dissolution peuvent affecter l'efficacité des engrais et des amendements. Des analyses complémentaires par LA-ICP-MS avaient initialement été effectuées pour déterminer le rapport Ca/P de quelques grains d'apatite ayant été récupérés suite à la dissolution (grains résiduels) avec un faisceau d'ablation de 55 μm de diamètre. Cette résolution spatiale s'est avérée trop grossière pour détecter les variations subtiles du rapport Ca/P uniquement sur la surface réactionnelle, le matériau ablaté provenant majoritairement du cœur des grains non affectés par la réaction.

Vers la fin du projet, une approche expérimentale complémentaire (mais non mise en pratique) est apparue comme pertinente pour mieux comprendre ces variations subtiles du rapport Ca/P à la surface des grains. Des analyses par LA-ICP-MS utilisant un faisceau d'ablations plus fin (5 μm) devraient permettre de se focaliser spécifiquement sur la surface

réactionnelle, et ainsi détecter plus précisément les changements du rapport Ca/P induits par la réaction avec l'acide. La petite taille des cavités d'attaque observées complique leur analyse détaillée par cette technique. Il pourrait être intéressant de faire des analyses à la microsonde directement sur les cavités d'attaque.

4.6 Rentabilité

L'évaluation de la rentabilité du traitement thermique dans le processus de valorisation des concentrés phosphatés constitue un aspect indirect à l'étude, mais tout de même important. Cette analyse est d'autant plus pertinente sachant qu'Arianne Phosphate intègre déjà une étape de chauffage dans son processus de préparation du concentré, principalement destinée au séchage du concentré dans le but de réduire l'humidité et d'obtenir un contenu en humidité de $1.0 \pm 0.5\%$ (Arianne Phosphate, 2013).

La question de la rentabilité du traitement thermique doit être examinée sous l'angle du rapport coût-bénéfice. Bien que nos résultats démontrent une augmentation de la dissolution après traitement thermique, il est essentiel de quantifier précisément si cette augmentation d'efficacité justifie les coûts énergétiques supplémentaires potentiellement nécessaires. Dans le contexte actuel où les coûts énergétiques représentent une part importante des dépenses opérationnelles dans l'industrie minière, cette considération prend une importance particulière.

Un aspect favorable à considérer est la possibilité d'intégrer cette étape de traitement thermique au processus de séchage déjà existant chez Arianne Phosphate. Il s'agirait alors d'optimiser les paramètres de chauffage existants plutôt que d'implémenter un nouveau processus thermique distinct.

Une évaluation complète de la rentabilité nécessiterait la réalisation d'une étude technico-économique détaillée, incluant : une analyse précise des coûts énergétiques supplémentaires en fonction des différentes températures de traitement, une quantification des gains de productivité liés à l'amélioration de la cinétique de dissolution, et une évaluation des modifications nécessaires aux installations existantes. Cette étude devrait également tenir compte des variations potentielles des coûts énergétiques et de leur impact sur la viabilité économique du processus à long terme.

4.7 Immobilité/mobilité des éléments

Dans le cadre du projet, des grains d'apatite provenant de 4 contextes expérimentaux ont été analysés par LA-ICP-MS (sans chauffage et sans acide ; avec chauffage et sans acide ; sans chauffage et avec acide ; avec chauffage et avec acide). Les résultats obtenus sur les quelques échantillons (seulement 6 grains par contexte expérimental) sont précurseurs sur certaines différences dans les concentrations des éléments. En particulier, les valeurs minimales et maximales mesurées pour les éléments alcalino-terreux comme le strontium et le baryum semblent présenter davantage de variations par rapport aux autres éléments (Tableau 8). Un lien peut être établi entre la dissolution incongruente et les variations en Sr et Ba, étant donné que ces deux éléments peuvent se substituer au calcium, et que le calcium est préférentiellement libéré lors des dissolutions incongruentes. Dans l'environnement, cette dynamique peut créer une libération préférentielle du Ba^{2+} et du Sr^{2+} . Cette libération préférentielle suggère que les teneurs en Ba^{2+} et Sr^{2+} de l'apatite pourraient être modifiées dans ces conditions.

La substitution entre alcalino-terreux et calcium est possible par leurs propriétés chimiques similaires (rayons ionique, valence ; les lois de Goldschmidt). Cependant, la taille

relativement importante du faisceau d'analyse (55 μm) par rapport à la granulométrie moyenne des grains (environ 75 μm) pourrait expliquer en partie ces différences de concentrations observées. En effet, certains grains analysés pourraient contenir des impuretés ou des inclusions minérales qui affectent la mesure de ces éléments mineurs. C'est pourquoi une sélection de grains plus adéquate serait nécessaire pour confirmer ces tendances observées au tableau 8 (valeurs maximales mesurées plus faibles suite à la réaction à l'acide) et mieux comprendre les processus en jeu. Cependant, les données actuelles sont trop limitées pour tirer des conclusions définitives à ce sujet. À noter que le Pb^{2+} peut lui aussi se substituer au Ca^{2+} , bien qu'il ne soit pas un alcalino-terreux, et il est aussi un élément qui a montré des variations (Tableau 8).

Table 8 – Teneurs minimales et maximales (ppm) mesurées en Ba^{2+} , Sr^{2+} et Pb^{2+} sur des grains d'apatite des concentrés UQC1 et UQC2 avant et après le chauffage à 800°C et le contact avec l'acide formique 2%

Élément	Minimum-Maximum (ppm) sans chauffage et sans acide		Minimum-Maximum (ppm) avec chauffage à 800°C et avec acide	
	UQC1	UQC2	UQC1	UQC2
Sr^{2+}	480-712	485-814	413-563	515-890
Ba^{2+}	0.05-1.45	0.11-10.94	0.11-0.51	0.15-4.57
Pb^{2+}	1.00-1.94	1.05-6.60	1.09-1.36	1.43-5.76

4.8 Analyses par diffraction des rayons X (XRD)

Des analyses par diffraction des rayons X (XRD) ont été effectuées sur les échantillons de concentrés soumis à différentes conditions thermiques (0°C comme référence non chauffée, 300°C, 600°C et 800°C) afin d'examiner l'évolution potentielle de leur structure

cristalline, et initialement pour connaître le contenu minéral. L'étude comparative des diffractogrammes n'a révélé aucune variation significative des pics caractéristiques entre les différents traitements thermiques, suggérant ainsi une stabilité structurale du matériau dans la plage de température étudiée. Cette absence de modification des patrons de diffraction indique que le traitement thermique n'a pas induit de transformation de phase ou de réorganisation cristalline détectable par XRD dans les conditions expérimentales utilisées.

CHAPITRE 5 : CONCLUSION GÉNÉRALE

5.1 Conclusion

Le présent mémoire de maîtrise porte sur l'étude de l'apatite ignée (du gisement du Lac à Paul), explorant ses potentialités comme source de phosphore et comme agent de séquestration de carbone dans un contexte d'agriculture durable. L'apatite ignée présente un profil géochimique particulièrement intéressant en raison de sa faible teneur en éléments contaminants (U, Th, Cd) comparativement aux sources de phosphates sédimentaires, ce qui en fait une alternative potentiellement viable aux fertilisants chimiques dans des pratiques agricoles respectueuses de l'environnement (Ihlen et al., 2014; Office des normes générales du Canada, 2020). Cependant, de fortes teneurs en lanthanides sont mesurées (Tableau 5). Les objectifs du projet étaient de 1) caractériser les transformations physiques et chimiques induites par le chauffage du concentré d'apatite ; 2) déterminer la plage de température optimale pour la libération du phosphore ; 3) identifier les mécanismes physico-chimiques sous-jacents à la dissolution; et 4) investiguer la formation potentielle de minéraux carbonatés comme pièges à CO₂ à partir du calcium libéré de l'apatite.

Le premier objectif visait à caractériser les transformations physiques et chimiques que subit l'apatite sous l'effet du traitement thermique. Pour ce faire, des échantillons de concentrés d'apatite (APC, UQC1 et UQC2) ont été soumis à des paliers de chauffage progressifs, allant de 300 °C à 800 °C, pendant une heure. Les modifications visuelles ont été évaluées, révélant une teinte brun-rouge croissante avec la température, probablement due à l'oxydation des faibles teneurs résiduelles en fer présentes dans les échantillons malgré les procédés de concentration (présence d'oxydes de fer (Tableau 1)). La composition

chimique et les structures de dissolution des échantillons ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB). Ces observations ont montré que, malgré les modifications chimiques de surface, la morphologie globale des grains d'apatite reste inchangée, confirmant la résistance de leur forme cristalline face à la chaleur. Les résultats obtenus confirment que le traitement thermique modifie principalement la chimie de surface des concentrés d'apatite sans entraîner de modifications significatives de leur structure cristalline (pas de changement observé dans les diffractogrammes de diffraction X).

Le deuxième objectif consistait à identifier la température optimale permettant une libération accrue de phosphore, un élément clé pour les applications agricoles. Les échantillons traités thermiquement ont été soumis à des tests de dissolution dans une solution d'acide formique à 2 %, simulant les conditions acides des sols agricoles. Un ratio apatite/solvant de 1:10 a été utilisé pour tous les tests. Les concentrations de phosphore dissous (PO_4^{3-}) ont été mesurées après 30 minutes de réaction à l'aide d'un photomètre portable et d'un analyseur discret Gallery Plus. Les résultats montrent que le chauffage des concentrés à 800 °C produit la libération la plus élevée de phosphore (jusqu'à 129,8 mg/L pour UQC2), soit une augmentation de 33 % par rapport aux échantillons non chauffés. Ces observations, cohérentes pour les trois concentrés étudiés, indiquent que la température de 800 °C optimise la réactivité chimique de l'apatite, rendant son phosphore plus biodisponible. Ces résultats soulignent que, bien que l'apatite chauffée libère moins de phosphore que les fertilisants chimiques (10-52-10), sa stabilité et sa libération prolongée en font un candidat prometteur pour les pratiques agricoles durables.

Le troisième objectif visait à comprendre les mécanismes responsables de la dissolution de l'apatite traitée thermiquement, en particulier la répartition entre calcium et phosphore

libérés. Les observations au MEB ont révélé des cavités d'attaque sur les grains après seulement 30 minutes de dissolution en milieu acide, indiquant une dissolution rapide et localisée des surfaces. Ces résultats sont caractéristiques d'une dissolution incongruente, un phénomène où le calcium est libéré en plus grande proportion que le phosphore lors des premières phases de la réaction. Des simulations géochimiques réalisées avec le logiciel PHREEQC ont permis de comparer les ratios expérimentaux Ca/P avec les ratios théoriques. Les résultats ont confirmé des ratios Ca/P significativement supérieurs à la valeur stœchiométrique de 1,667, renforçant l'idée d'une libération non-stœchiométrique du calcium. Ces observations mettent en évidence l'importance de la dissolution incongruente dans la libération des nutriments et expliquent pourquoi les concentrations mesurées diffèrent entre les échantillons malgré une teneur en apatite similaire. L'aspect d'incongruence est essentiel pour comprendre les interactions entre l'apatite et les sols agricoles.

Le quatrième objectif visait à examiner si le calcium libéré lors de la dissolution de l'apatite pouvait contribuer à la formation de minéraux carbonatés, apportant une double fonction de séquestration de carbone et d'amélioration des sols agricoles. Les résultats ont confirmé que la dissolution incongruente de l'apatite est un processus important, avec une libération initiale dominante de calcium par rapport au phosphore. À 800 °C, pour UQC2, les concentrations maximales de calcium dissous atteignent 330 mg/L, tandis que le phosphore reste à un niveau inférieur (129,8 mg/L). Ce phénomène est étroitement lié à la structure chimique de l'apatite et aux mécanismes d'attaque chimique par l'acide formique. La forte libération initiale de calcium est cruciale pour la formation de carbonates tels que la calcite (CaCO_3). En présence de CO_2 dans le sol ou dans des systèmes agricoles enrichis en carbone, le calcium dissous peut précipiter pour former des carbonates stables. Ce processus contribue

à la séquestration de carbone à long terme, limitant ainsi les émissions de gaz à effet de serre tout en améliorant la structure des sols. Le décalage dans la séquence de dissolution, où le calcium est libéré avant le phosphore, peut donc avoir des impacts sur l'utilisation agronomique de l'apatite. Une libération dominante de calcium en début de réaction pourrait modifier le pH local du sol, augmentant temporairement l'alcalinité et influençant l'assimilation du phosphore par les plantes.

Les observations expérimentales mettent en évidence le rôle clé des interactions entre le traitement thermique, les mécanismes de dissolution et les conditions chimiques du milieu. Bien que les résultats expérimentaux soient encourageants, leur transposition à des systèmes agricoles réels reste à évaluer. Comme indiqué précédemment dans la sous-partie « 4.1 Recommandations et travaux futurs », ces travaux soulignent la nécessité de recherches supplémentaires pour explorer la faisabilité et l'impact à long terme de l'utilisation de l'apatite dans des contextes agronomiques variés.

5.2 Recommandations et travaux futurs

Les résultats de cette étude soulignent l'influence du traitement thermique sur la dissolution des concentrés d'apatite dans des conditions acides et ouvrent des perspectives pour des recherches plus approfondies. Plusieurs axes de recherche pourraient permettre d'approfondir la compréhension des mécanismes de dissolution et d'optimiser l'utilisation des concentrés d'apatite comme amendement agricole durable.

Pour évaluer l'efficacité des concentrés d'apatite thermiquement traités comme source de phosphore en agriculture, il serait pertinent de réaliser des essais en conditions de sol réel, après avoir utilisé une approche cinétique. En se focalisant sur des interactions naturelles,

notamment avec les acides organiques sécrétés par les racines et les champignons mycorhiziens, ces tests permettraient de déterminer dans quelle mesure le phosphore est libéré dans la rhizosphère. L'utilisation de sols avec différentes compositions organiques et acidités naturelles offrirait une évaluation plus précise de l'effet des conditions environnementales sur la dissolution des concentrés. L'action des acides organiques sécrétés par les racines et des micro-organismes, en particulier les champignons mycorhiziens, est essentielle pour la libération du phosphore. Des études ciblant l'interaction entre les concentrés d'apatite et les communautés microbiennes du sol, notamment dans le contexte de la symbiose mycorhizienne, pourraient offrir des perspectives intéressantes pour maximiser la biodisponibilité du phosphore. La quantification des effets sur la mobilité du phosphore et son assimilation par les plantes constituerait un apport majeur dans l'utilisation de ces concentrés en agriculture biologique. Des essais dans des sols permettraient aussi de connaître la mobilité du phosphore dissous dans un milieu contenant du fer (facteur limitant de l'amendement phosphaté).

La poursuite des tests de dissolution sur des périodes prolongées et des mesures à des pas de temps plus serrés pourraient offrir un aperçu plus complet des cinétiques de libération du phosphore et du calcium. Les essais sur des périodes de plusieurs jours, voire des semaines, permettraient de déterminer si l'effet catalytique du traitement thermique se maintient dans le temps et d'observer l'évolution des rapports Ca/P vers des valeurs stœchiométriques. Idéalement, au cours de ces analyses plus longues, des prises de mesures pourraient être un ajout intéressant dans la compréhension des mécanismes de dissolution. Une telle étude fournirait des informations critiques pour optimiser les conditions d'application de ces concentrés en contexte agricole.

L'apatite thermiquement traitée, riche en calcium, pourrait contribuer à la formation de carbonates dans les sols, facilitant ainsi la séquestration du CO₂. Des études en conditions de sol réel, combinant l'usage d'apatites chauffées et d'analyses géochimiques in situ, permettraient de valider ce potentiel. Ce type de recherche pourrait aussi quantifier les impacts bénéfiques sur la santé des sols et la fertilité, particulièrement en agriculture biologique.

Nos récentes hypothèses suggèrent que le traitement thermique pourrait favoriser l'élimination du fluor par sa volatilisation à partir de 800 °C (Qi et al., 2003), influençant ainsi la séquence de libération (fluor → calcium → phosphore) démontrée par Dorozhkin (1999). Des analyses spécifiques visant à quantifier la volatilisation du fluor et d'autres éléments lors du chauffage à haute température aideraient à valider cette hypothèse. Cependant le fluor est un élément difficile à analyser en raison de sa haute réactivité et sa volatilité, d'ailleurs les analyses au LA-ICP-MS ne permettent pas sa mesure. La microsonde pourrait être envisagée.

Nos analyses par LA-ICP-MS ont révélé des variations de concentration en strontium, baryum et plomb (en comparant les valeurs minimales et maximales) après traitement thermique et dissolution par solution acide, suggérant une certaine mobilité de ces éléments et des substitutions possibles au calcium dans la structure de l'apatite. Bien que ces données n'aient pas été collectées dans ce but spécifique, nous avons exploré de manière limitée cet aspect de la mobilité élémentaire. Pour obtenir des résultats plus robustes, des analyses additionnelles sur plusieurs dizaines de grains par contexte expérimental seraient nécessaires, afin de mieux cerner les variations et les mécanismes en jeu. En effet, il n'est pas impossible que certains grains puissent contenir des impuretés ou des inclusions minérales pouvant

affecter les mesures de ces éléments mineurs. En augmentant considérablement la quantité d'analyses, on pourrait voir si les valeurs obtenues aux tableaux 8 et 9 peuvent être considérées comme des aberrations. De plus, des analyses comparatives avant et après traitement à l'acide ouvriraient des perspectives intéressantes sur les mécanismes de lixiviation subis par l'apatite en milieu naturel et sur la mobilité/immobilité de ses éléments, particulièrement ceux pouvant se substituer au calcium, dont la réactivité s'est avérée notable au contact de l'acide. L'étude actuelle ne nous permet pas de nous prononcer.

Un autre axe de recherche à considérer consisterait à évaluer les impacts environnementaux potentiels du relargage des terres rares (REE) dans les sols, en particulier des lanthanides (Tableau 5). Ces éléments, souvent présents en traces dans les concentrés d'apatite, peuvent être relâchés lors des processus de dissolution et influencer la chimie des sols et des écosystèmes environnants. L'étude de leur mobilité, de leur biodisponibilité et de leurs interactions avec les micro-organismes du sol pourrait permettre de mieux cerner les risques.

RÉFÉRENCES

- Abouzeid, A. Z. M. (2008). Physical and thermal treatment of phosphate ores—An overview. *International Journal of Mineral Processing*, 85(4), 59-84.
- Arianne Phosphate (2013). Feasibility Study to Produce 3Mtpy of High Purity Apatite Concentrate at the Lac a Paul Project, Québec, Canada. NI 43-101 Technical Report
- Avramtchev, L. (1993). Carte Minérale de la région du Saguenay - Lac Saint-Jean (1:1 500 000). Ministère des Ressources Naturelles du Québec, PRO 93-07, Québec
- Barrow, N. J., Debnath, A., & Sen, A. (2023). Investigating the dissolution of soil phosphate. *Plant and Soil*, 490(1), 591-599.
- Berling, D. J., Kantzas, E. P., Lomas, M. R., Wade, P., Eufrasio, R. M., Renforth, P.,... & Banwart, S. A. (2020). Potential for large-scale CO₂ removal via enhanced rock weathering with croplands. *Nature*, 583(7815), 242-248.
- Chaabouni, A., Chtara, C., Nzihou, A., & El Feki, H. (2013). Kinetic study of the dissolution of Tunisian natural phosphate or francolite in industrial phosphoric acid. *Journal of Advances in Chemistry*, 6(1), 908-916.
- Christoffersen, J. (1980). Kinetics of dissolution of calcium hydroxypatite: III. Nucleation-controlled dissolution of a polydisperse sample of crystals. *Journal of Crystal Growth*, 49(1), 29-44.
- Dorozhkin, S. V. (1997). Acidic dissolution mechanism of natural fluorapatite. I. Milli- and microlevels of investigations. *Journal of Crystal Growth*, 182(1-2), 125-132.
- Dorozhkin, S. V. (1999). Inorganic chemistry of the dissolution phenomenon: The dissolution mechanism of calcium apatites at the atomic (ionic) level. *Comments on Inorganic Chemistry*, 20(4-6), 285-299.
- Dorozhkin, S. V. (2012). Dissolution mechanism of calcium apatites in acids: A review of literature. *World journal of methodology*, 2(1), 1.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2021). Greenhouse gas emissions from pre- and post-agricultural production processes – Global, regional and country trends, 1990–2020. FAOSTAT Analytical Brief Series No. 65. Rome.
- Francisco, E. A. B., Chien, S. H., Prochnow, L. I., Austin, E. R., Toledo, M. C. M. D., & Taylor, R. W. (2008). Characterization and greenhouse evaluation of Brazilian calcined nonapatite phosphate rocks for rice. *Agronomy Journal*, 100(3), 819-829.
- Fredette J. (2006). Pétrographie, géochimie et potentiel économique en Fe-Ti-P du secteur du Lac à Paul, partie nord de la suite anorthositique de Lac-Saint-Jean, province de Grenville, Québec. Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi.

Guerra, J., & Martin, L. (2017). État du secteur des produits biologiques: Rapport fédéral-provincial-territorial sur le rendement 2017. Association pour le commerce des produits biologiques.

Guidry, M. W., & Mackenzie, F. T. (2003). Experimental study of igneous and sedimentary apatite dissolution: control of pH, distance from equilibrium, and temperature on dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(16), 2949-2963.

Hashimoto, K. (2019). Global temperature and atmospheric carbon dioxide concentration. *Global carbon dioxide recycling: for global sustainable development by renewable energy*, 5-17.

Hébert, C., Van Breemen, O., Cadieux, A. M., & Gosselin, C. (2009). Région du réservoir Pipmuacan,(SNRC 22E): synthèse géologique. Ressources naturelles et faune Québec.

Higgins, M. D., & van Breemen, O. (1992). The age of the Lac-Saint-Jean anorthosite complex and associated mafic rocks, Grenville Province, Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 29(7), 1412-1423.

Hui, L. I., Feng, W. T., He, X. H., Ping, Z. H. U., Gao, H. J., Nan, S. U. N., & XU, M. G. (2017). Chemical fertilizers could be completely replaced by manure to maintain high maize yield and soil organic carbon (SOC) when SOC reaches a threshold in the Northeast China Plain. *Journal of Integrative Agriculture*, 16(4), 937-946.

Ihlen, P. M., H. Schiellerup, H. Gautneb & Ø. Skår (2014). Characterization of apatite resources in Norway and their REE potential — A review. *Ore Geology Reviews* 58: 126-147.

Khaliq, A., Abbasi, M.K. et Hussain, T. (2006). *Effects of intergrated use of organic and inorganic nutrient sources with effective microorganisms (EM) on seed cotton yield in Pakistan*. *Bioreosour. Technol.* 97. pp. 967-972

Lachkar-Zamouri, O., Brahim, K., Bennour, F., & Khattech, I. (2019). Dissolution of Tunisian phosphate ore by a mixture of sulfuric and phosphoric acid: Kinetics study by means of differential reaction calorimetry. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 55(1), 9-19.

Lasaga, A. C., & Blum, A. E. (1986). Surface chemistry, etch pits and mineral-water reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(10), 2363-2379.

Lasaga, A. C., & Lüttge, A. (2001). Variation of crystal dissolution rate based on a dissolution stepwave model. *Science*, 291(5512), 2400-2404.

Lobell, D. B., Schlenker, W., & Costa-Roberts, J. (2011). Climate trends and global crop production since 1980. *Science*, 333(6042), 616-620.

Lüttge, A., Arvidson, R. S., & Fischer, C. (2013). A stochastic treatment of crystal dissolution kinetics. *Elements*, 9(3), 183-188.

Masson-Delmotte, V., Pörtner, H. O., Skea, J., Buendía, E. C., Zhai, P., & Roberts, D. (2019). Climate change and land. *IPCC Report*.

Mika, H., Bell, L. C., & Kruger, B. J. (1976). The role of surface reactions in the dissolution of stoichiometric hydroxyapatite. *Archives of Oral Biology*, 21(11), 697-701.

Negm, A. A., & Abouzeid, A. Z. M. (2002). Utilization of East Seba'eya Phosphate Plant Tailings. *Final Report to The Academy of Scientific Research and Technology*.

Ning, C. C., Gao, P. D., Wang, B. Q., Lin, W. P., Jiang, N. H., & Cai, K. Z. (2017). Impacts of chemical fertilizer reduction and organic amendments supplementation on soil nutrient, enzyme activity and heavy metal content. *Journal of Integrative Agriculture*, 16(8), 1819-1831.

Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) (2017). La situation mondiale de l'alimentation et de l'agriculture. Rome

Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. (2013). Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p

Pareek, N. (2017). *Climate change impact on soils : adaptation and mitigation*. Department of Soil Science, GB Pant University of Agriculture and Technology, India

Paul, B., Petrus, J., Savard, D., Woodhead, J., Hergt, J., Greig, A., ... & Rayner, P. (2023). Time resolved trace element calibration strategies for LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 38(10), 1995-2006.

Qi, Q., Liu, J. Z., Wang, J. R., Cao, X. Y., Zhou, J. H., & Cen, K. F. (2003). Study on pyrolysis and kinetics of fluorine emission of fluorapatite at high temperature. *Journal of Liaoning Technical University*, 22, 145-147.

Sénéchal, D. (2022). Effets du traitement thermique sur la dissolution du phosphore à partir d'un concentré d'apatite. Projet de fin d'études en géologie, Université du Québec à Chicoutimi. 47 pp.

United Nations (2022). Department of Economic and Social Affairs, Population Division. *World Population Prospects 2022: Summary of Results*. UN DESA/POP/2022/TR/NO. 3.

Welch, S. A., Taunton, A.E. et Banfield, J.F. (2002). *Effect of Microorganisms and Microbial Metabolites on Apatite Dissolution*. *Geomicrobiology Journal*, 19:3, 343-367

Zairi, M., & Rouis, M. J. (1999). Impacts environnementaux du stockage du phosphogypse à Sfax (Tunisie). *Bulletin-laboratoires des Ponts et Chaussées*, 384, 29-40.

ANNEXES

ANNEXE 1

Protocole de préparation des échantillons et des tests en laboratoire

Avec du recul, on peut établir une séquence d'analyse des différentes manipulations à faire pour l'obtention de nouveaux résultats.

1. Concasser et broyer les échantillons de roche jusqu'à obtenir une phase granulométrique principale de 90-250 μm .
2. Séparation à la liqueur dense.
3. Séparation magnétique au séparateur isodynamique Frantz à l'ampérage maximum.
4. Chauffer les échantillons pendant 1h aux températures souhaitées.
5. Préparation d'une solution d'acide formique à un pH d'environ 2 (ou tout autre pH voulu).
6. Procéder à des dissolutions (duration au choix, mais avec du recul on recommande au moins plusieurs heures, voire des jours) selon un ratio solide/solvant de 1:10 tout en mesurant de façon continu le pH (amène un nouvel aspect intéressant).
7. Filtrer au 5 μm et conserver les grains restants pour analyses ultérieures.
8. Observation de la surface des grains au MEB.
9. Procéder à une seconde dissolution dans les mêmes conditions initiales, en utilisant une partie des grains obtenus par filtration lors de la dissolution précédente.
10. Analyser les eaux de réaction selon une méthode au choix qui couvre les

éléments souhaités.

11. Analyser au LA-ICP-MS les grains d'apatite qui ont pu être récupérés suite aux dissolutions (2 groupes de grains) et tenter de déterminer le rapport Ca/P avec le faisceau d'ablation minimum (hypothèse). Tenter d'analyser seulement les cavités d'attaque.

ANNEXE 2

Méthode de préparation des concentrés UQC1 et UQC2

Puisque pour le projet de maîtrise il a été décidé de travailler avec des concentrés différents de celui fourni par Arianne Phosphate (APC) et étant donné que l'apatite n'est pas le seul constituant des roches hôtes, un processus de concentration est impératif pour augmenter la teneur en phosphore. Ces procédures entraînent une augmentation substantielle de la concentration en phosphore. Dans le cas d'Arianne Phosphate, le matériau initial, avec une teneur moyenne de 6,9% en P_2O_5 , est transformé en un concentré pouvant atteindre jusqu'à 40% de P_2O_5 (Arianne Phosphate Inc., 2022). La plupart des procédures de séparation minéralogique ont été effectuées par IOS Services Géoscientifiques. Ces procédures incluent le concassage et le broyage, la séparation par liquides lourds et la séparation magnétique. Les concentrés UQC1 et UQC2 ont été obtenus en suivant ces procédures.

La réduction de la taille des minéraux représente l'étape initiale critique, car elle facilite la séparation des grains. Cette technique repose sur le principe de friabilité différente, en particulier entre les minéraux phosphatés (apatite) et la gangue associée (c'est-à-dire les oxydes de fer et de titane, l'olivine) dans ce cas particulier. Étant donné que l'apatite présente une friabilité nettement supérieure à celle des minéraux de la gangue, la fraction fine obtenue après tamisage est enrichie en phosphore. Cependant, un pourcentage non négligeable de P_2O_5 reste dans la fraction grossière, et cette proportion peut dépasser 20% de P_2O_5 , comme l'ont rapporté Negm et Abouzeid (2002). La combinaison d'un concasseur à mâchoires et d'un broyeur à disques a permis la production d'un matériau finement granulé, ce qui améliore la dissolution ultérieure. Des étapes de tamisage séquentielles ont été utilisées pour séparer les grains surdimensionnés et les soumettre à un broyage supplémentaire. La granulométrie

cible pour ces concentrés (UQC1 et UQC2) était d'environ 90-250 μm , afin d'être comparable au concentré d'Arianne Phosphate (APC).

Après avoir réduit la taille des particules, le principe de séparation basée sur la densité a été utilisé pour maximiser l'isolement de l'apatite par rapport aux minéraux de gangue. La technique de séparation par densité de type ballon est couramment utilisée pour extraire la phase minérale souhaitée ou, du moins, éliminer une grande partie des minéraux indésirables. Un tamisage préliminaire a été effectué pour n'appliquer la séparation par densité qu'à la fraction de 90 à 250 μm , car des problèmes surviennent en dessous de 63 μm , entraînant une mauvaise séparation et une contamination de la solution dense). L'hétéropolytungstate de lithium, également connu sous le nom de "LST" en raison de sa composition, a été utilisé comme solution dense pour ces procédures. Deux solutions de densités différentes (2,85 et 3,00) ont été préparées, permettant de séparer le matériau (poudre de roche nelsonitique) en trois classes de densité. L'utilisation de LST a été privilégiée en raison de la facilité d'ajustement de la densité (à l'aide de l'eau et de la température) aux valeurs souhaitées. L'apatite a une densité comprise entre 3,10 et 3,30, ce qui la rend plus dense que les deux solutions, entraînant ainsi la sédimentation des grains d'apatite à la base de la séparation par densité. L'apatite, ainsi que l'ilménite, la magnétite et, éventuellement, des pyroxènes et des amphiboles, se retrouvaient dans la phase de densité supérieure. La séparation magnétique a ensuite été utilisée pour optimiser l'isolement de l'apatite, car les propriétés diamagnétiques de l'apatite la distinguent de ces autres minéraux.

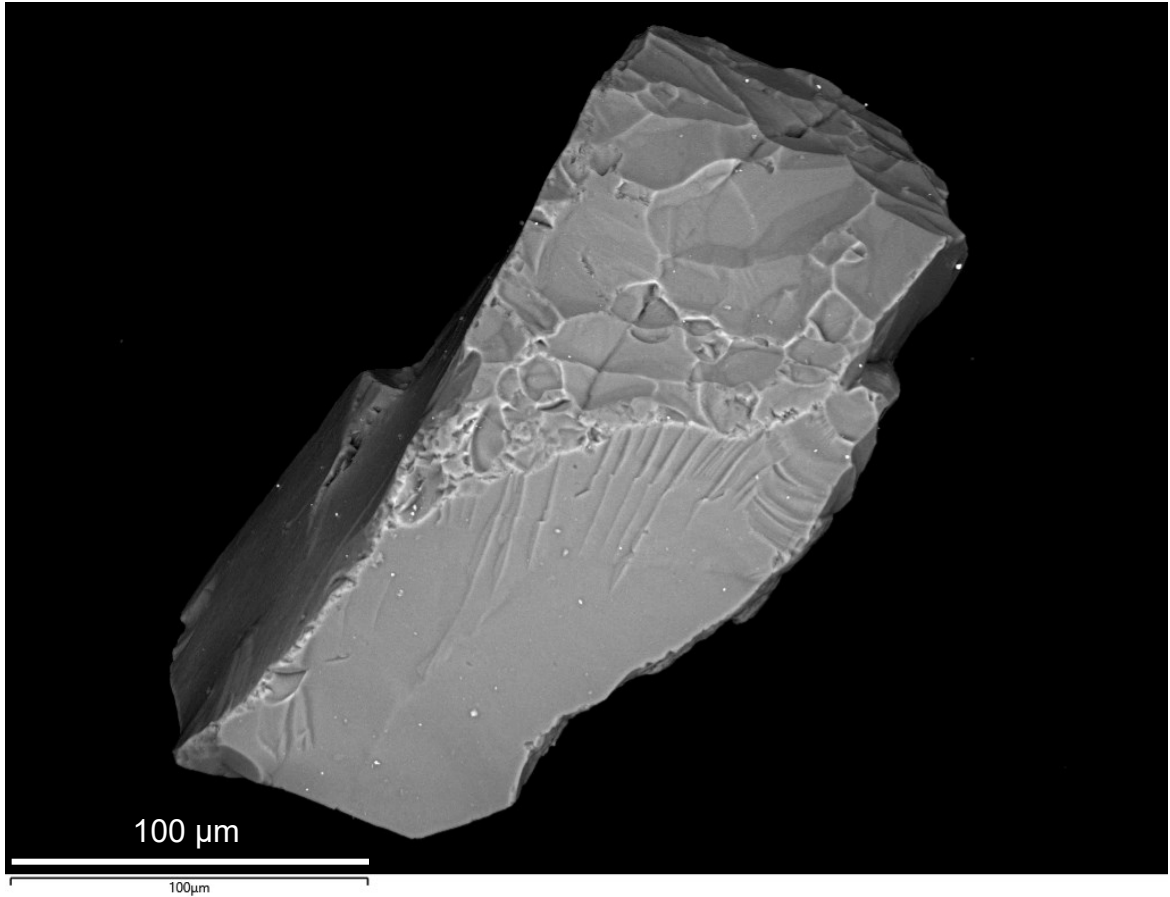
Étant donné que l'apatite est non magnétique, une isolation minérale plus précise est possible. Cette séparation peut être réalisée à l'aide d'un séparateur magnétique à barrière de type Frantz (modèle LB-1). La fraction non magnétique est principalement reconnaissable par sa

couleur plus claire. Dans cette étude, trois niveaux d'intensité de courant distincts (0,22 A; 0,4 A; 1 A) ont été utilisés dans un processus de séparation magnétique progressive. Les oxydes de fer ont été isolés sélectivement à l'aide d'une intensité de courant de 0,22 A, suivie de l'élimination de la biotite et de la chlorite à 0,4 A. Les amphiboles et les pyroxènes ont été séparés avec succès à 1 A. La fraction finale diamagnétique est principalement composée d'apatite, avec la possibilité de quelques feldspaths non séparés (5-10%). Ces feldspaths sont reconnaissables au microscope en raison de leur teinte verdâtre à violacée.

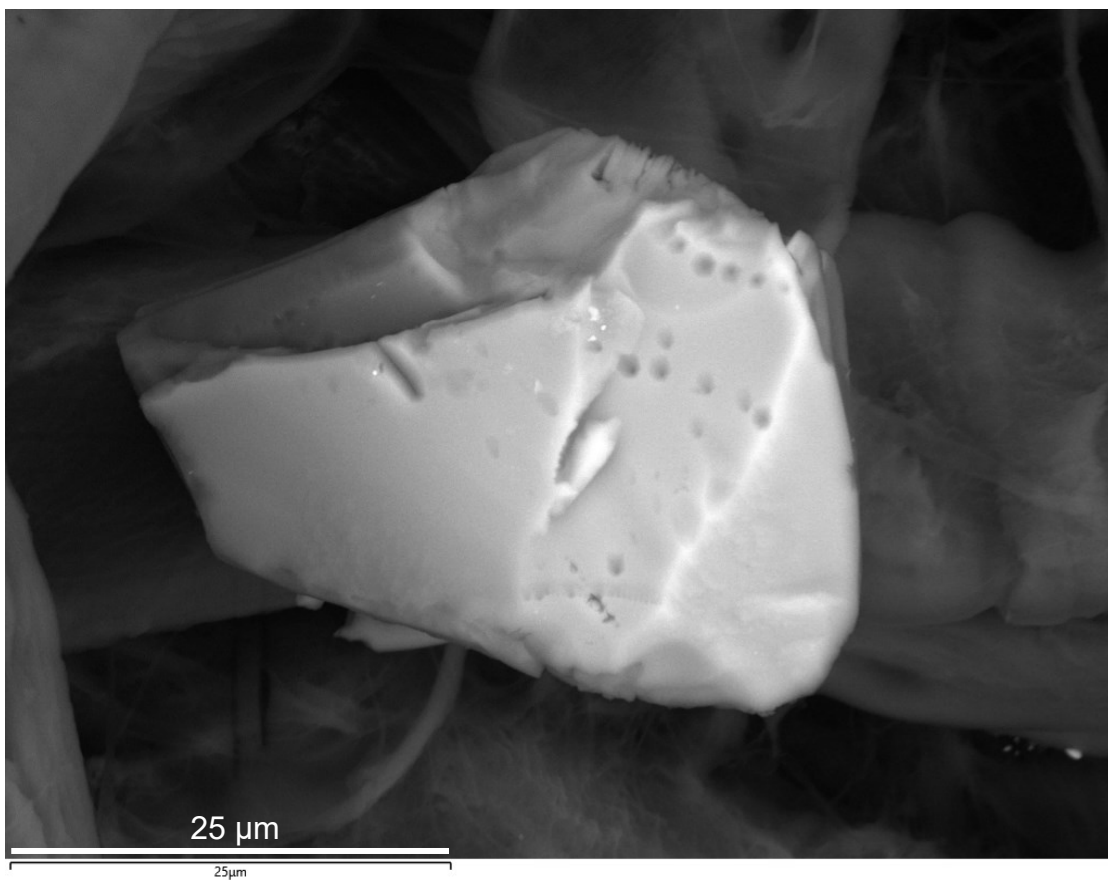
ANNEXE 3

Images additionnelles

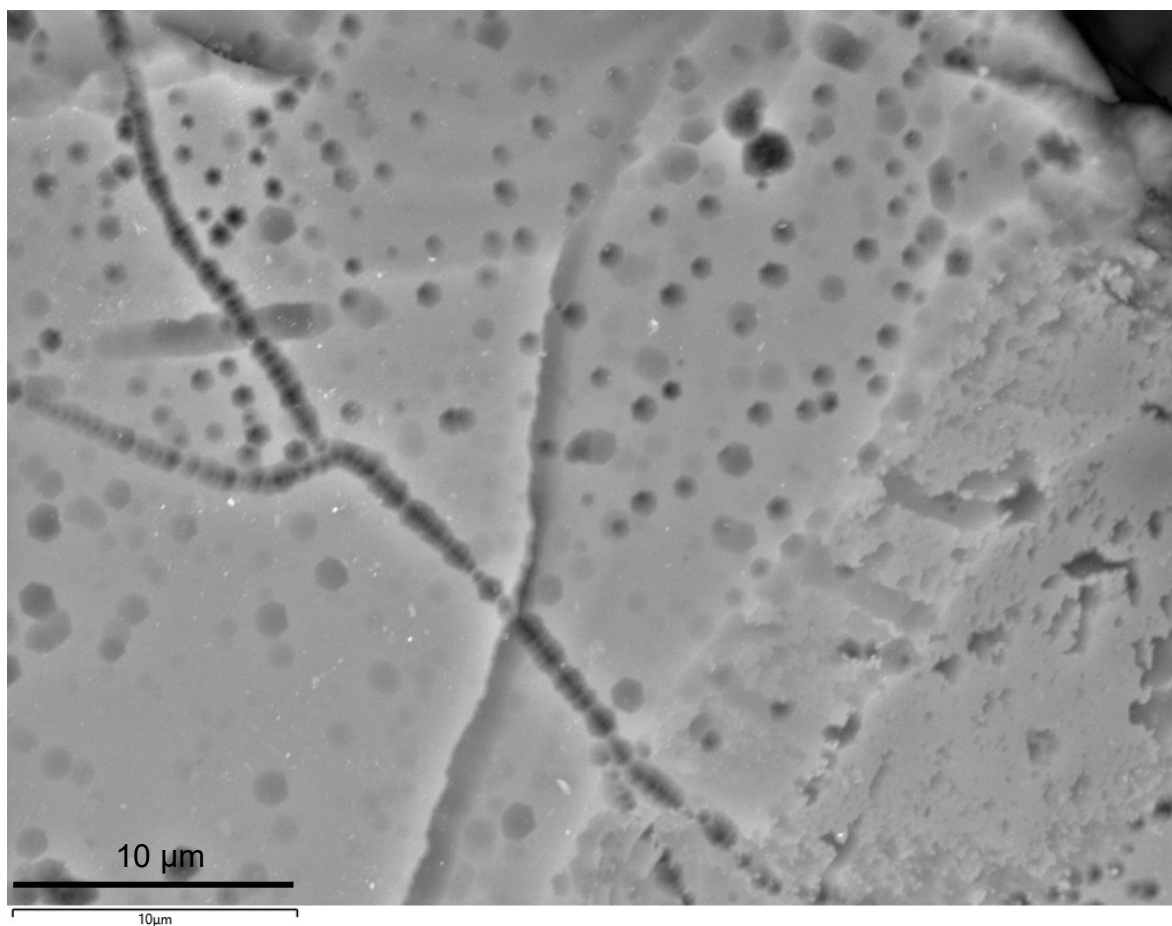
Annexe 3.1 - Image MEB d'un grain UQC1 sans chauffage et sans acide



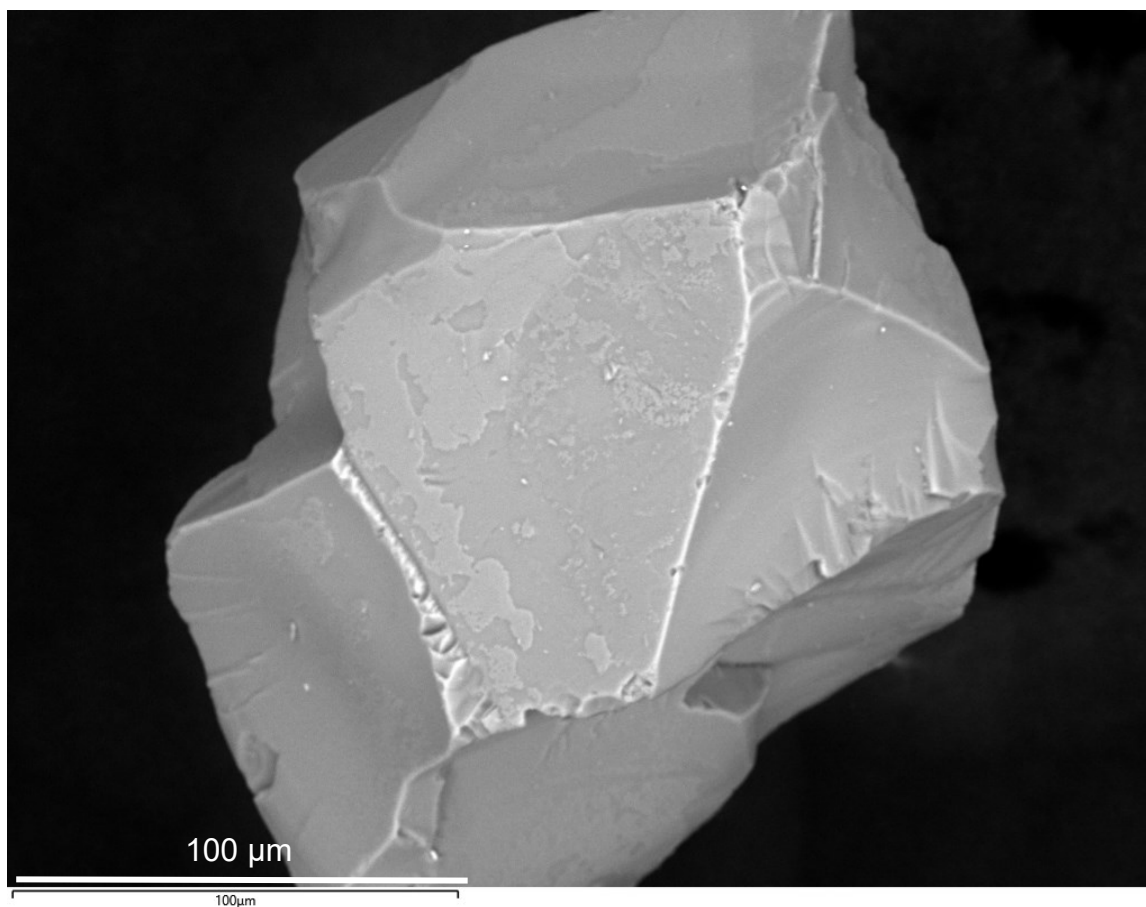
Annexe 3.2 - Image MEB d'un grain UQC1 avec chauffage à 800°C et avec acide



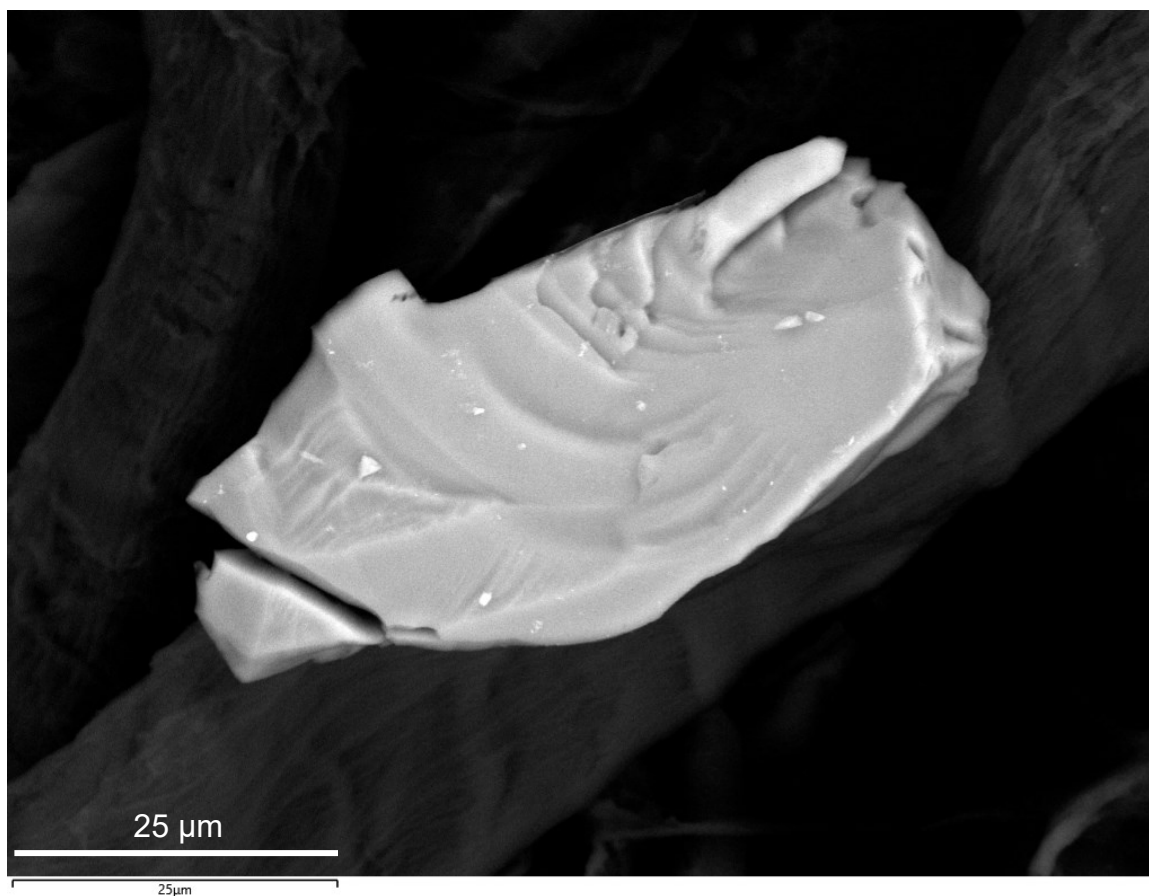
Annexe 3.3 - Image MEB d'un grain UQC1 avec chauffage à 800°C et avec acide



Annexe 3.4 - Image MEB d'un grain UQC1 avec chauffage à 800°C et avec acide



Annexe 3.5 - Image MEB d'un grain UQC1 avec chauffage à 800°C et avec acide



ANNEXE 4

Tableau complet des proportions minéralogiques par la technologie ARTMin (IOS Services Géoscientifiques Inc.) des concentrés APC, UQC1 et UQC2 (sans chauffage et sans réaction avec l'acide)

Minéral	APC (%vol)	UQC1 (%vol)	UQC2 (%vol)
Apatite	98.83	95.21	97.76
Plagioclase	0.007	4.75	2.11
Biotite	0.06	0.02	0.001
Enstatite	0.03	0.006	0.0005
Ilménite	0.48	0.003	0.0008
Calcite	0.005	0.002	
Pyrrhotite	0.07	0.0004	0.0006
Titanite		0.0003	
Corindon			0.12
Quartz			0.004
Olivine	0.2		0.003
Albite			0.003
Pargasite			0.002
Dolomite	0.005		0.001
Clinochlore			0.0006
Sphalérite			0.0002
Rutile			0.0002
Almandin	0.04		
Magnésite	0.03		
Pléonaste	0.02		
Aégririne	0.01		
Serpentine	0.01		
épidote	0.004		
Sidérite	0.003		
Zircon	0.0002		
Total	100	100	100

ANNEXE 5

Script PHREEQC – Base de données llnl

```

RATES
  Fluorapatit2
  -start
  10 rate = 10^-6.91 - 10^-1.52 * (tot("Ca"))^2    # mmol/cm2/s
  20 save 1 * rate * time                          # integrate in
moles/L
-end

SOLUTION 1
  temp      25
  pH        2.08
  pe        4
  redox     pe
  units     mmol/kgw
  density   1
  C         1 CO2(g)      -1.5
  -water    1 # kg

EQUILIBRIUM_PHASES 1
CO2(g) -1.5

KINETICS 1
Fluorapatit2
  -formula  Ca5(PO4)3F  1
  -m        1
  -m0       1
  -tol      1e-08
  -steps    15000 in 30 steps # seconds
  -step_divide 1
  -runge_kutta 3
  -bad_step_max 500
INCREMENTAL_REACTIONS

USER_GRAPH 1
  -headings          time P pH
  -axis_titles        "Temps de réaction (h)" "P (mM)" "pH"
  -chart_title        "Dissolution fluorapatite à 25°C et ph 2.08"
  -initial_solutions  true
  -connect_simulations true
  -plot_concentration_vs x
  -start
  10 graph_x total_time / 3600
  20 graph_y tot("P") * 1e3
  30 graph_sy -la("H+")
  -end
  -active             true
END

```

ANNEXE 6

Diagrammes des terres rares (REE) normalisés aux chondrites des disques de fusion au lithium-borate issus des concentrés d'apatite UQC1 et UQC2 (sans chauffage ni acide). A, B et C sont différents échantillons des concentrés. Les valeurs des chondrites pour la normalisation proviennent de McDonough et Sun (1995).

