~ Aleph 137813

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE I U.F.R. DES SCIENCES DE LA TERRE

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE I

Discipline : Dynamique et Environnements Sédimentaires Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Présentée et soutenue publiquement

Par

Dimitri DENEELE

Le 20 décembre 2002

CARACTERISATION, SIMULATIONS EXPERIMENTALES ET THERMODYNAMIQUES DE L'ALTERATION DE DECHETS VITREUX Les scories de première fusion de plomb et de zinc

Directrice de thèse : B. LEDESERT

Membres du Jury

E. VERNAZ J. YVON G. BERGER H. BRIL E. GARCIA-DIAZ J.L. POTDEVIN Rapporteur Rapporteur Examinateur Examinateur Examinateur Examinateur



TABLE DES MATIERES

50 50

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I CARACTERISATION DES SCORIES BRUTES	
I – DU MINERAI A LA SCORIE	6
 II – LA CARACTERISATION DES SCORIES BRUTES A – Analyse physique B – Analyses chimiques globales C – Analyse cristallographique 1 – Généralités 2 – Assemblages de phases a – La scorie LBF b – La scorie ISF 	7 7 8 11 11 11 11 15
 III - CARACTERISATION CRISTALLOCHIMIQUE DES PHASES A - Le verre B - Les oxydes Les spinelles Les phases métalliques Le plomb natif Mattes Speiss D - Quantification de l'abondance des différentes phases 	15 15 17 17 20 20 20 20 21 30 32
IV – SYNTHESE	33
CHAPITRE II ETUDE DE L'ALTERATION NATURELLE : CARACTERISATION DES SCORIES DE CRASSIER	
 I – LES SCORIES DE CRASSIER : GENERALITES A – Echantillonage des scories B – Préparation et étude des échantillons C – Le crassier et l'environnement 	36 36 36 37
 II – LA CARACTERISATION DES SCORIES DE CRASSIER A – La scorie LBF B – La scorie ISF C – Etude due une duite d'altération : 	37 38 38
 C - Elude des produits d'altération : couplage des approches chimiques et spectroscopique 1 - Altération du speiss et des mattes de la scorie ISF a - Les produits d'altération b - Interprétations sur le comportement des sulfures 	40 40 40 47

- b Interprétations sur le comportement des sulfures
 2 Altération de la matrice vitreuse
 - a Les observations

b – Interprétations	52
3 - Altération des billes de plomb	54
a – Les observations	54
b – Interprétations sur le comportement des billes de plomb	62
III – CONCLUSIONS SUR LE COMPORTEMENT DES SCORIES	
SOUMISES A L'ALTERATION METEORIQUE	63

CHAPITRE III INTERACTION EAU-SCORIE/ RECHERCHE DES MECANISMES D'ALTERATION

I – L'ALTERATION DES VERRES : BIBLIOGRAPHIE	65							
A – La structure des verres	65							
B – Les éléments constitutifs du réseau vitreux	66							
C – Les modes de dissolution des verres D – Les mécanismes de dissolution des verres								
2 – Hydrolyse du réseau silicaté	68							
3 – Compétition entre interdiffusion et hydrolyse	68							
II – LA LIXIVIATION DES DECHETS : GENERALITES	69							
A – Classification des essais de lixiviation	69							
B – Essais de lixiviation : conditions et paramètres	70							
1 – La préparation des échantillons	70							
2 – La solution altérante	70							
a – Composition de la solution	70							
b – Le pH	71							
c – Le potentiel d'oxydo-réduction	71							
d – Rapport liquide/solide	71							
e – Température	71							
f - Le renouvellement de la solution	71							
g – La durée de l'essai	72							
III – Etude de la lixiviation des scories en conditions statiques	72							
A – Conditions opératoires	72							
B – Protocoles analytiques	73							
1 – Analyse des solutions	73							
2 – Analyse des échantillons	73							
C – Description des résultats	73							
1 – La scorie LBF	73							
a – Paramètres physico-chimiques	73							
b – Analyse des anions	75							
c – Analyse des cations	76							
d – Observation et analyse des scories lixiviées	79							
2 – La scorie ISF	86							
a – Paramètres physico-chimiques	86							
b – Analyse des anions	87							

c – Analyse des cations	88							
d – Observation et analyse des scories après lixiviation								
D – Synthèse des essais								
E – Le comportement global des scories et des diverses phases	98							
1 – Détermination de la surface réactive des matériaux	99							
2 – Influence du pH sur l'altération des scories								
a – La scorie LBF	99							
b – La scorie ISF	101							
c – Remarques	103							
d – Comparaison du comportement de la scorie LBF								
et la scorie ISF à pH initial 3.	104							

CHAPITRE IV

SIMULATIONS ET INTERPRETATIONS THERMODYNAMIQUES DES INTERACTIONS EAU-SCORIES

I – La modélisation géochimique : généralités	108
A – Introduction	108
B – Courte introduction sur les codes de calcul	108
C – Le code de calcul EQ3/6	109
1 – EQ3	109
2 – Le code EQ6	109
3 – Les formalismes utilisés dans EQ3/6	109
a – Calculs de spéciation	109
b – Calculs des indices de saturation	111
4 – La base de données et structure du code	111
II – Calcul de spéciation et indices de saturation :	
exploitation des données expérimentales	113
A – Paramètres d'entrée dans EQ3	113
B – Résultats	114
1 – Les anions	114
a – Les nitrates	114
b – Les sulfates	114
c – Les chlorures	115
d – Les espèces carbonatées	115
2 - Les cations	116
a – Les alcalins (Na et K)	116
b – Les alcalino-terreux	117
c – Les autres éléments	118
C – Synthèse	130
III – Modélisation dynamique : calcul des chemins réactionnels	132
A – Concepts de la simulation avec EQ6	132
B – Le fichier d'entrée EQ6	133
1 – Description des paramètres initiaux	133
a – La solution	133
b – Les phases minérales	133
C – Simulation de l'altération de la scorie LBF	134

134
135
136
136
139
140
143
143
144
144
146
147
149
149
151
152
156
167
XIX
XXII

INTRODUCTION GENERALE

I – CONTEXTE DE L'ETUDE

La dégradation de la qualité de l'environnement et son impact sur la santé humaine sont des préoccupations aujourd'hui majeures. Elles ont conduit la région Nord-Pas-de-Calais (NPC) à initier le Programme de Recherches Concertées (PRC) sur les sites et sols pollués au début des années 1990. En effet, fortement industrialisée au XIXème siècle, cette région est, à l'heure actuelle, la plus polluée de France d'après le recensement réalisé en 1996 par le Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement. En particulier, des industries métallurgiques se sont installées dans le bassin minier du NPC pour bénéficier du charbon, source d'énergie indispensable à la production des métaux. Plusieurs sites de production de métaux non ferreux (Pb et Zn principalement) y sont encore en activité. Ils continuent à émettre des quantités importantes de rejets gazeux et liquides responsables de la contamination des sols et sédiments de cours d'eau par des éléments toxiques (Pb, Zn, Cd, As...). Ils produisent également, pour certains d'entre eux, de grandes quantités de déchets solides, appelés scories dans la suite de ce mémoire. Ce sont les scories de l'usine Métaleurop (Nord), située à proximité de Douai, qui font l'objet de cette étude. Une des thèses réalisées dans le cadre du PRC (Sobanska, 1999) a montré la présence de scories dans les sols aux alentours de Métaleurop. Ces scories présentaient des signes importants de dégradation . Des particules denses, assimilées à des scories pouvant provenir de l'usine Metaleurop, sont mentionnées dans d'autres études sur les sols de la région NPC (Buatier et al., 2001; Juillot, 1998).

Jusqu'à présent, les scories ont été stockées à l'air libre et sans protection particulière, sur le site de l'usine. La réglementation environnementale en vigueur prévoit que la mise en décharge de ce type de déchet ne sera plus possible et qu'il devra être valorisé. Le département Génie Civil de l'Ecole des Mines de Douai collabore avec l'industriel à l'étude de l'altération expérimentale des scories préalable à leur valorisation. Par ailleurs, l'étude de Sobanska (1999) sur l'altération naturelle des grains de scories présents dans les sols a été réalisée à l'Université des Sciences et technologies de Lille (USTL), au laboratoire de Sédimentologie et Géodynamique devenu par la suite UMR Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires (PBDS). C'est donc tout naturellement qu'est née une collaboration entre ces deux laboratoires autour d'un sujet commun : l'**altération des scories** produites par l'usine Métaleurop. Pour l'un, comme pour l'autre, cette thèse est la première étude détaillée réalisée sur des scories métallurgiques.

II - PROBLEMATIQUE SCIENTIFIQUE ET ORGANISATION DU MEMOIRE

Le devenir des scories métallurgiques est une préoccupation importante. En effet, qu'elles soient entreposées sur un crassier soumis aux intempéries, intégrées à des sols ou sédiments de cours d'eau, ou confinées dans des bétons ou bitumes, elles représentent toujours une source de pollution potentielle pour leur environnement. L'objectif de cette thèse est de caractériser et de quantifier les mécanismes de remobilisation et de fixation de ces polluants, notamment le plomb et le zinc, lors de l'altération de ces scories métallurgiques sous l'action de l'eau.

Pour atteindre cet objectif, plusieurs approches sont possibles :

- l'étude de matériaux altérés dans des conditions naturelles,
- l'altération expérimentale, et
- la modélisation.

Dans le premier cas, les produits d'altération peuvent être étudiés, mais les conditions de l'altération sont mal connues et les eaux d'altération sont rarement conservées.

Dans le deuxième cas (altération expérimentale), les paramètres physico-chimiques sont imposés au système et les produits de la réaction peuvent être observés et analysés. En revanche, le facteur temps ne peut pas être pleinement pris en compte dans le cadre d'une thèse du fait de sa trop courte durée.

Dans le troisième cas (modélisation), les paramètres physico-chimiques sont fixés et l'utilisation de codes de calcul adaptés au problème à traiter permet d'obtenir des modèles de comportement du matériau. Ceux-ci sont parfois nombreux et seules les observations des produits d'altération naturelle ou expérimentale permettent de les valider.

Afin de réaliser un travail le plus complet possible, cette thèse regroupe ces trois approches.

L'altération d'un matériau ne peut être étudiée avec précision que si l'on connaît le **matériau sain**, qui représente l'état initial. Les scories produites par l'usine ont été caractérisées en détail grâce à l'utilisation de nombreuses techniques analytiques : granulométrie, diffraction de rayons X, analyses chimiques globales et ponctuelles, microspectrométrie Raman. Cette caractérisation est le fruit d'une collaboration avec des chimistes de l'USTL. Les données recueillies et leur interprétation font l'objet du chapitre I.

L'étude de scories ayant séjourné 10 ans sur le crassier est présentée au chapitre II. Très peu de données sont disponibles sur les conditions physico-chimiques de leur altération. Seul l'état final est observé. Il a été caractérisé avec les mêmes techniques que celles employées pour caractériser le matériau sain. La mobilité des éléments et leur flux sont inconnus.

Pour tenter de remédier à ce manque, des essais d'altération expérimentale ont été réalisés en laboratoire, dans différentes conditions physico-chimiques. Ils visaient à permettre de comprendre les mécanismes responsables de l'altération et à quantifier les flux d'éléments. De plus, les scories ont été observées après ces essais et les données obtenues ont été comparées à celles disponibles pour les scories du crassier. Ces essais d'altération expérimentale sont présentés au chapitre III.

3

Enfin, **des simulations des essais d'altérations** ont été tentées avec les codes de calcul thermodynamique EQ3/6. Elles avaient pour but de retrouver les résultats des essais afin de préciser les mécanismes qui contrôlent l'altération et de pouvoir servir ultérieurement pour simuler l'altération à long terme de ces scories dans les milieux naturels. Cette modélisation est exposée au chapitre IV.

L'ensemble de ce travail devra servir de base pour des études ultérieures sur l'évolution à long terme des scories et leur comportement dans différents environnements.

CHAPITRE I

CARACTERISATION DES SCORIES BRUTES

5

Ce présent chapitre a pour objectif de présenter les données issues de la caractérisation des scories prélevées en sortie de four. La caractérisation détaillée de ces scories brutes est une étape indispensable avant toute étude de leur comportement lors de leur altération naturelle et expérimentale. Cette caractérisation a consisté à déterminer leur composition chimique et minéralogique et d'identifier la spéciation des métaux.

I – DU MINERAI A LA SCORIE

Les scories étudiées lors de cette thèse, proviennent de l'usine Métaleurop basée à Noyelles-Godault (Nord). Ces scories de première fusion sont issues de traitements pyrométallurgiques de minerais de Pb et Zn (galène et blende). Les procédés métallurgiques en activité à Noyelles Godault sont présentés en détail en annexe (annexe I). Nous rappelons ici les principales étapes aboutissant à la formation de ces scories.

Les minerais préalablement enrichis par flottation subissent une première étape d'oxydation encore appelée grillage des sulfures. Cette oxydation s'effectue selon le procédé Dwight Lloyd où on soumet le minerai à l'action oxydante de l'air sous haute température. A l'aggloméré ainsi obtenu des fondants composés de silice, de calcaire et de fer sont ensuite additionnés. Ces fondants ont pour but de faciliter l'extraction de la gangue des minerais. Cette charge ainsi constituée et destinée à l'atelier de production de Pb peut être complétée par des matières secondaires, parmi lesquelles les résidus d'électrolyse du zinc d'une usine voisine (Union Minière d'Auby), des batteries au plomb broyées ou de déchets recyclés en interne (poussières provenant du grillage, et boues de station d'épuration). La charge destinée à la filière de production de Zn peut être complétée par des matières secondaires de résidus de galvanisation (Batonneau, 2002)

La charge et le coke alimentent les hauts fourneaux où fusion et réduction sont associées. C'est l'étape de réduction permettant d'obtenir les métaux désirés (Pb et Zn). Le procédé Imperial Smelting utilisé dans la filière de production de Zn présente l'avantage de produire à partir du traitement de minerais mixtes du Zn et du Pb. Dans les deux filières, les fours à cuve permettent de réduire l'oxyde de plomb à l'état métal et de scorifier les éléments de la gangue des minerais. Les divers produits obtenus en base de four sont le plomb brut ou plomb d'œuvre (ultérieurement affiné) sur lequel surnagent le speiss (arséniure de fer), la matte (sulfure de fer et de cuivre) et le laitier silicaté. Le laitier recueille les résidus de coke, la gangue des minerais et les fondants. C'est une solution ionique d'oxydes de métaux sous forme libre ou liée à des composés silicatés (Ettler, 2000), pouvant également contenir des phosphates, des borates, des sulfures, des carbures ou des chlorures (Gilchrist, 1989). La composition du laitier dépend fortement des minerais traités, de la qualité et de la quantité des fondants.

Une décantation insuffisante de ces différentes couches formées en base de four entraîne la présence de résidus de plomb métal, de la matte et du speiss dans le laitier silicaté. Les mattes sont des sulfures d'éléments métalliques à forte affinité pour le soufre (surtout Ni et Cu) qui se séparent de la gangue lors de la fusion de la charge. Leur miscibilité dans la phase métallique ou dans le laitier est limitée (Gilchrist, 1989). Le speiss est un arséniure de Fe qui forme une phase insoluble dans le métal fondu, les mattes et le laitier. Il peut également recueillir des éléments tels que Ni, Cu, Co, Pb, Sb et Sn. Le laitier obtenu est ensuite grenaillé par un violent courant d'eau, produisant ainsi la scorie. Cette scorie est ensuite évacuée sur un crassier présent sur le site de l'usine depuis 1936. La production annuelle de 170 000 tonnes de Pb et 105 000 tonnes de Zn génère des quantités de scories de l'ordre de 105 000 tonnes pour la filière de production de Pb et 65 000 tonnes pour la filière de production du Zn. Les scories issues des deux filières sont déposées sans tri sur le crassier.

On parlera dans la suite du mémoire de la scorie LBF (Lead Blast Furnace) pour celle issue de l'atelier de production de Pb et de la scorie ISF (Imperial Smelting Furnace) pour celle issue de l'atelier de production de Pb et Zn.

II – LA CARACTERISATION DES SCORIES BRUTES : GENERALITES

La caractérisation initiale des scories a été réalisée sur les matériaux prélevés à la sortie des fours, après grenaillage. Ces prélèvements ont été effectués par l'industriel sur une durée d'un mois, à raison de 2 à 3 prélèvements par semaine. Environ 300 kg de scories de chaque filière ont ainsi été livrés. Ceux-ci ont fait l'objet d'un quartage puis d'un séchage à l'étuve (60°C). Ils ont ensuite été stockés dans des sachets en plastique fermés.

Les techniques analytiques utilisées lors de cette étude sont celles classiquement employées en Sciences de la Terre. Pour les observations pétrographiques, les échantillons ont été inclus dans de la résine puis polis à la poudre diamantée. Les surfaces polies obtenues ont ainsi été étudiées au microscope optique en lumière réfléchie puis au microscope électronique à balayage (MEB). Les analyses chimiques ponctuelles ont été effectuées par une sonde à dispersion d'énergie refroidie par effet Pelletier couplée à un microscope électronique à balayage (MEB-EDS, UMR PBDS) et par microsonde électronique Camebax SX50 (service CAMPARIS, Jussieu). L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X a été réalisée au laboratoire de Cristallochimie et Physico-chimie du solide (USTL). Les analyses chimiques globales des scories ISF et LBF ont été réalisées par le Service d'Analyse des Roches et Minéraux (CRPG-CNRS, Nancy) après fusion des échantillons avec LiBO₂ puis attaque acide. Les éléments majeurs y ont été analysés par ICP-AES et les éléments en traces par ICP-MS. Enfin, cette étude présente l'originalité d'utiliser la microspectrométrie Raman couplée à de l'imagerie Raman, étude réalisée au LASIR (USTL). Cette approche structurale se révèle très précieuse dans la description des phases composant ces scories.

A - Analyse physique

La trempe du laitier est directement à l'origine de la granulométrie des scories. L'analyse granulométrique montre que ces scories se présentent sous forme de particules de taille inférieure à 5 mm avec peu de particules inférieures à 100 μ m (moins de 2%) et 90 % des particules inférieures à 2 mm. Les scories ISF sont légèrement plus grossières que les scories LBF. De couleur noire, ces scories sont anguleuses et d'aspect vitreux. Leur observation microscopique révèle la présence de quelques pores et de fissures vraisemblablement hérités du refroidissement (Sobanska et al., 2000). Ces scories sont assimilées granulométriquement à des sables de carrières lavés (Mandin et al., 1997) mais présentent des densités plus élevées (3,81 pour la scorie LBF et 3,62 pour la scorie ISF).

B - Analyses chimiques globales

Les analyses globales des scories LBF et ISF sont présentées dans le Tableau 1. Des dosages élémentaires du Fe^{2+} (par volumétrie, après attaque acide HF, H₂SO₄) permettent de distinguer Fe^{2+} et Fe^{3+} ($Fe^{3+}=Fe_T-Fe^{2+}$). S_{total} et CO_{2 total} ont été déterminés par absorptiométrie infrarouge (LECO).

							Scorie	LBF						<u></u>
% poids	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Zn	Pb	Stot
Min	23,17	21,8	8,0	23,01	2,44	2,61	0,80	0,58	0,27	0,19	0,22	8,06	3,41	0,19
Max	26,59	22,47	8,22	23,53	2,48	2,80	0,81	0,64	0,38	0,20	0,29	9,22	3,55	0,20
ppm	Ag	As	Ba	СІ	Cr	Sn	Ni	Mo	Cd	Sr	Se	Cu	Sb	CO _{2t}
Min	12	717	5919	104	908	1275	71	266	3,2	1572	1,9	1150	1389	0,1%
Max	13	780	6500	110	965	1430	83	280	4	1680	2,1	1250	1410	0,1%
						Sc	orie ISI	F				<u> </u>		<u> </u>
% poids	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Zn	Pb	Stot
Min	22,94	18,33	0,36	30,53	9,89	1,78	1,02	0,55	0,68	0,48	0,5	6,54	1,52	1,05
Max	25,82	18,77	0,42	31,68	10,16	1,84	1,06	0,58	0,70	0,49	0,56	7,51	1,56	1,07
ppm	Ag	As	Ba	Cl	Cr	Sn	Ni	Mo	Cd	Sr	Se	Cu	Sb	CO _{2t}
Min	44	930	2410	<20	1460	925	198	81	<0,5	640	35	2600	280	0,1%
Max	45	1210	2440	<20	1510	1030	267	83	<0,5	640	37	2900	300	0,1%

Tableau 1 : Composition chimique globale des scories LBF et ISF.

Les scories LBF et ISF contiennent essentiellement Si, Ca et Fe et présentent des variations importantes de la teneur en certains éléments (Al, S, Pb et Zn).

Les teneurs en Si et Ca dépendent des fondants utilisés lors de l'étape de grillage des minerais. Elles sont très proches dans les deux scories.

La scorie LBF présente des teneurs plus élevées en Pb et Zn que la scorie ISF. La concentration de Pb dans la scorie LBF est héritée du processus de décantation du Pb métal et du laitier à la sortie du four. Des gouttelettes de Pb métal piégées dans le laitier sont à l'origine de ces teneurs importantes. La teneur en Zn de cette scorie peut s'expliquer par une vaporisation partielle suivie d'une condensation du Zn libéré lors de la fusion des minerais de Pb. Zn peut ainsi précipiter sous forme d'oxydes ou de sulfures si la teneur en

oxygène ou en soufre est suffisamment élevée (Chaudhuri et Newesely, 1993). La teneur en Zn de la scorie ISF s'explique par le contrôle nécessaire de la réduction du Zn dans le four afin de limiter la formation de Fe métal (voir annexe I). On retrouve donc des concentrations moyennes en Zn dans le laitier qui atteignent 7,45 % en poids.

Les teneurs en Fe total sont élevées et différentes dans les deux scories. La présence plus importante de Fe divalent dans la scorie ISF pourrait être surestimée en raison de l'attaque effectuée sur les échantillons contenant éventuellement du Fe sous forme métallique. Le passage de Fe métal (Fe⁰) à Fe divalent (Fe^{II}) altèrerait ainsi le signal propre au Fe^{II} initialement présent dans le matériau. Le Fe métal est en effet couramment rencontré dans les scories sidérurgiques voire dans les scories polymétalliques (Ettler, 2000; Kucha et al., 1996; Mahé-Le Carlier, 1997). Des billes métalliques peuvent se former par séparation entre le Fe et le liquide silicaté après réduction des oxydes de Fe. (voir annexe I). Le Fe trivalent est présent dans les analyses de ces scories en dépit des conditions réductrices dans les fours.

Parallèlement aux teneurs en soufre plus élevées dans la scorie ISF, on remarque une teneur plus importante en As, Cu, Ni ou Sb dans cette même scorie pouvant être liée à la présence de mattes sulfurées ayant de fortes affinités pour ces éléments. Une décantation imparfaite à la sortie du four pourrait ainsi expliquer la présence de ces particules dans la scorie, à l'origine de concentrations métalliques non négligeables.

L'aluminium est un élément courant des scories de première fusion de Pb et de Zn (Chaudhuri et Newesely, 1993) car il provient des minerais employés.

La source de chrome reste énigmatique et sujet à controverse. L'origine du chrome dans nos scories pourrait être à rechercher du côté des oxydes de Fe utilisés comme fondants. Ces ferrailles, provenant d'une usine sidérurgique régionale (Derouet, Comm. Pers.), pourraient contenir du chrome qui serait évacué du four par la scorie. L'autre source de chrome pourrait être les batteries de Pb broyées ou les boues de station d'épuration utilisées comme addition à la charge traditionnelle lors du grillage des minerais de Pb. Ettler, (2000) mentionne des teneurs plus élevées en Cr dans les laitiers provenant du traitement de batteries automobiles ou d'une utilisation accidentelle de piles alcalines en complément des seules batteries automobiles. Ces dernières pourraient également influer sur la concentration en baryum et en chlore des laitiers. En effet, ces éléments sont présents dans les polymères constituant les boîtes des batteries automobiles. On remarque d'ailleurs une concentration plus importante de ces éléments dans la scorie LBF. La teneur en baryum pourrait provenir de la barytine (BaSO₄) associée aux minerais de Pb (Ettler, 2000).

On retrouve donc, à travers ces analyses globales, l'influence des procédés d'extraction des métaux. La composition globale reflète en effet la composition des matières premières, celle des ajouts, l'utilisation éventuelle de matières secondaires (batteries automobiles), les pressions partielles de gaz dans les fours (O_2 , CO, CO₂) et l'efficacité du processus de décantation de la fraction métallique.

La projection de ces analyses chimiques dans les diagrammes ternaires nous apporte une information sur la température du liquidus du laitier formé en base de four. Les principaux diagrammes utilisés pour l'étude de scories métallurgiques proviennent du système quaternaire $SiO_2-Al_2O_3$ -FeO-CaO (Mahé-Le Carlier, 1997), éléments majoritaires dans nos scories. La connaissance incomplète de ce système nous amène à utiliser les diagrammes ternaires $SiO_2-Al_2O_3$ -CaO, $SiO_2-Al_2O_3$ -FeO ou le diagramme SiO_2 -FeO-CaO. Ce dernier semble le plus adapté à nos scories. Nos analyses se situent dans le domaine de l'olivine, suggérant une température du liquidus comprise entre 1150 et 1200°C (Figure 1), cohérente avec celle indiquée par l'industriel (Derouet, comm. Pers.).



Figure 1 : Projection des analyses chimiques des scories dans le diagramme SiO2-CaO-FeO

C - Analyse cristallographique

Cette étude permet d'identifier les phases majeures qui composent ces matériaux et de définir leurs relations texturales.

1 - Généralités

L'assemblage constitutif de ces scories est proposé à partir des observations en microscopie optique (lumière réfléchie) et électronique (MEB) et de l'identification minéralogique réalisée à partir de la diffraction des rayons X. Un essai de quantification du volume occupé par chacune des phases identifiées sera ensuite effectué (paragraphe IV-D).

2 – Assemblages de phases

Les différentes phases rencontrées dans chaque scorie sont tout d'abord présentées. Elles ont été identifiées par DRX (Figure 2) et par microscopie.

La piètre qualité des diffractogrammes (pics rares, larges et de faible intensité, forte intensité du bruit de fond et bombement observé vers $30^{\circ} 2\theta$; (Figure 2)) est caractéristique d'une mauvaise cristallisation des échantillons et de la présence d'une phase vitreuse majoritaire.

a - La scorie LBF

La DRX couplée aux observations microscopiques montre un assemblage de phases relativement simple. En effet, elle est composée majoritairement d'un verre dans lequel sont dispersés des oxydes bien cristallisés, de forme cubique dans certains cas, appartenant à la famille des spinelles (Fe₃O₄, FeCr₂O₄; Figure 2). On rencontre également des particules dendritiques de petite taille correspondant à des oxydes de Fe ou oxydes mixtes de Fe et de Zn (Fe_{0,85-x}O; Figure 2). Le verre renferme également des gouttelettes de Pb métal formées par non miscibilité de la fraction métallique avec la fraction silicatée (Pb; Figure 2). Ces gouttelettes ont des tailles variées (jusqu'à 100 µm). Des gouttelettes de taille nanométrique sont également dispersées dans le verre. La planche photos 1 présente les différentes observations effectuées pour cette scorie LBF.

Ecartant les billes de Pb, héritées du processus de décantation et ne dépendant donc pas de la cristallisation à partir du liquide silicaté, il est possible de proposer une séquence de cristallisation de ces phases. Les gouttelettes de Pb sont fréquemment trouvées au cœur de spinelles et d'oxydes de forme dendritique. Ces gouttelettes étaient donc déjà présentes lors de leur cristallisation. La formation des cristaux dendritiques résulte d'une croissance cristalline très rapide stoppée par la trempe (Ettler, 2000; Mahé-Le Carlier, 1997; Scott et al., 1986). La formation de ce type de particule à la bordure externe des spinelles prouve que la trempe a eu lieu après la cristallisation des spinelles. Les premières phases qui se forment sont donc les gouttelettes de Pb, suivies par les spinelles vraisemblablement développés avant la trempe du laitier, celle-ci interrompant ensuite la formation de cristaux dendritiques d'oxydes de fer ou d'oxydes de Fe mixtes (Fe-Zn).



12



Chapitre I – Caractérisation des scories brutes

Planche photos 1 : **Photos A, B, C, D = SCORIE LBF** A) Image MEB, Cristaux automorphes de spinelles et oxydes dendritiques dispersés dans le verre. La particule claire au centre de la photo est une bille de Pb. (Barre d'échelle = 45 μ m) B) Image MEB, bille de Pb entourée d'oxydes dendritiques. (barre d'échelle = 20 μ m) C) Photo en lumière réfléchie représentant les spinelles et oxydes dendritiques. D) Photo en lumière réfléchie, Développement d'oxydes autour d'une bille de plomb. **Photos E et F = SCORIE ISF**. E et F) Photos en lumière réfléchie : Oxydes de fer dendritiques et cristaux de spinelles dispersés dans le verre



Planche photos 2 : **SCORIE ISF** :A) Image MEB, Cristaux automorphes de spinelles zonés. Les gouttelettes dispersées dans le verre sont des gouttelettes sulfurées (barre d'échelle = $100 \mu m$) B) Photo en lumière réfléchie, bille de Pb, présentant une couronne externe riche en Cu. C) Photo en lumière réfléchie représentant un sulfure complexe (matte). D) Photo en lumière réfléchie représentant un complexe polymétallique (speiss). E) Photo en lumière réfléchie représentant ce speiss à fort grossissement. On distingue les plages très réfléchissantes de fer métal dans une matrice à structure myrmékitique (sulfures complexes). F Image MEB de ce speiss où on distingue des plages claires dans le fer métal (gris foncé). Ces plages sont des zones riches en métaux dont les analyses montrent des composés de type Fe₂As et (Fe, Cu)₂(Sn, Sb, As).

b - La scorie ISF

Comme pour la scorie LBF, c'est une phase vitreuse qui domine dans cette scorie. Des spinelles, des particules dendritiques et des gouttelettes de Pb métal y sont dispersés (voir analyse DRX figure 2).

En plus de ces phases communes aux deux scories, des particules sont observées uniquement dans la scorie ISF (Figure 2). Il s'agit de sulfures FeS ou ZnS (de type Sphalérite) qui se présentent, au microscope optique, sous la forme de gouttelettes blanchâtres très réfléchissantes. Elles ont la même composition que les mattes décrites en annexe I. On observe également des amas polymétalliques, composés d'une myrmékite sulfurée associée à des plages ovoïdes métalliques. Ces amas sont assimilés au speiss mentionné en annexe I. La distinction entre mattes et speiss se fait sur leur aspect et sur leur taille. Les gouttelettes de speiss présentent régulièrement une extension millimétrique alors que les mattes sont présentes sous forme de gouttelettes ne dépassant que très rarement les $100 \mu m$.

De même que pour les gouttelettes de Pb métal, la présence des particules de mattes et speiss est due à une décantation imparfaite en base de four. La forme arrondie de ces particules indique leur formation en phase liquide. Ces phases seraient le résultat de la démixtion d'un liquide riche en soufre du bain fondu restant après la formation des oxydes (Ploquin et al., 1999). Leur formation interviendrait donc après celle des spinelles et dendrites.

Speiss et mattes sont donc caractéristiques de la scorie ISF, mais ne sont toutefois pas présents dans tous les grains de cette scorie. Les planches photos 1 et 2 présentent les différentes phases composant les scories ISF.

III – CARACTERISATION CRISTALLOCHIMIQUE DES PHASES

Cette partie a pour objectif de proposer une caractérisation chimique détaillée des phases constituant les scories LBF et ISF qui nous renseignera sur leur contenu en métaux. Nous approcherons ainsi la spéciation des métaux dans ces scories. Cette étape est primordiale pour l'étude ultérieure du comportement de ces matériaux.

A - Le verre

La quantité de verre présent dans les scories dépend de la vitesse de refroidissement du laitier. Dans notre cas, la trempe a entraîné la formation d'un verre représentant une part importante des scories. Les analyses réalisées à la microsonde électronique montrent que le verre a une composition relativement homogène dans tous les grains analysés pour une même scorie. Par contre, les analyses entre le verre de la scorie LBF et celui de la scorie ISF révèlent des concentrations variables de certains éléments (Tableau 2).

			S	corie Ll	BF	and the second secon		Scorie ISF								
	a	b	с	d	е	f	g	h	i	j	k	1	m	n	0	p
SiO ₂	26,57	26,06	26,03	26,06	27,30	26,57	26,06	24,25	24,69	24,01	24,62	24,58	24,97	24,20	29,90	29,94
TiO ₂	0,20	0,24	0,23	0,23	0,19	0,20	0,24	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,63	0,66
Al ₂ O ₃	2,72	2,34	2,45	2,47	2,72	2,72	2,34	8,87	9,05	9,77	9,69	9,43	9,14	8,99	12,38	12,46
Cr_2O_3	0,02	0,04	0,10	0,01	0,04	0,02	0,04	0,03	0,07	0,10	0,00	0,03	0,00	0,00	0,17	0,23
FeO	27,08	28,10	25,92	25,72	23,51	27,08	28,10	25,48	24,58	24,44	24,74	25,65	24,75	25,64	24,79	24,65
CaO	21,90	22,09	24,82	24,59	23,08	21,90	22,09	20,90	21,24	20,75	20,98	20,81	21,85	20,92	22,48	22,67
MgO	1,70	2,07	2,10	2,12	1,61	1,70	2,07	1,88	1,83	1,76	1,89	1,71	1,64	1,78	1,88	1,85
MnO	0,98	0,92	0,60	0,64	0,86	0,98	0,92	0,87	0,83	0,88	0,86	0,80	0,76	0,85	0,88	0,84
ZnO	11,09	10,11	12,27	12,25	11,20	11,09	10,11	9,97	10,10	10,10	10,35	10,27	9,82	10,87	1,38	1,54
PbO	4,29	4,08	3,76	3,46	6,14	4,29	4,08	0,34	0,28	0,20	0,08	0,12	0,32	0,30	0,15	0,20
Na ₂ O	0,70	0,88	1,32	1,22	0,63	0,70	0,88	0,76	0,89	0,85	0,86	0,85	0,41	0,43	0,76	0,74
K ₂ O	0,40	0,37	0,47	0,42	0,38	0,40	0,37	0,74	0,81	0,84	0,90	0,76	0,81	0,81	1,13	1,16
CuO	0,11	0,13	0,05	0,11	0,28	0,11	0,13	0,19	0,11	0,20	0,16	0,12	0,21	0,14	0,12	0,11
SO ₃	1,05	0,60	1,10	0,99	1,22	1,05	0,60	3,33	3,36	4,18	3,46	3,30	3,03	3,57	2,62	2,19
P_2O_5	0,18	0,06	0,24	0,22	0,19	0,18	0,06	0,45	0,39	0,42	0,36	0,46	0,47	0,44	0,52	0,50
BaO	0,75	0,91	0,74	0,88	1,00	0,75	0,91	0,31	0,28	0,26	0,33	0,34	0,28	0,31	0,25	0,18
As ₂ O ₃	0,18	0,06	0,07	0,10	0,14	0,07	0,09	0,12	0,08	0,1	0,06	0,05	0,09	0,15	0,08	0,10
Total	99,91	99,06	100,27	99,79	100,50	99,80	99,09	99,06	99,17	99,43	99,91	99,87	99,13	99,98	100,12	99,92

Tableau 2 : Composition du verre dans les scories LBF et ISF

16

Chapitre I – Caractérisation des scories brutes

Ces différences sont surtout marquées pour Al nettement plus abondant dans le verre de la scorie ISF. Cela était déjà observé dans les analyses globales où on remarquait la même tendance. On retrouve, pour le verre, la différence de concentration en Pb observée entre les deux scories. Une précaution particulière a été prise pour les analyses du verre. La multiplication des analyses et leur très bonne reproductibilité semblent confirmer que le Pb dosé est réellement présent dans le verre. On ne peut cependant écarter une possible analyse de gouttelettes de très petite taille (nanométrique) que les observations au MEB à fort grossissement permettent d'observer. On note toutefois que si on retrouve dans le verre LBF la concentration totale en Pb de la scorie (~3,3% poids), cela n'est pas le cas dans la scorie ISF avec une teneur moyenne en Pb de l'ordre de 1,6% poids contre 0,2 % poids dans le verre.

Ces données montrent donc que les métaux (Pb mais aussi Zn) peuvent se trouver dans la structure du verre et ne sont pas seulement présents sous forme de particules isolées dans les grains de scories.

En bordure de grain de scorie, le verre présente parfois une texture rubanée exempte de phases cristallisées. Les analyses du verre de cette bordure diffèrent quelque peu de celles réalisées en cœur de grain. Cette différence est probablement liée au fait que les éléments ne sont pas intégrés dans une quelconque structure cristalline et viennent donc modifier la composition du verre.

De même, lorsque les grains de scorie ISF contiennent des amas polymétalliques, le verre présente des concentrations faibles en Zn (1,5 % poids pour environ 9 % poids dans les grains sans amas polymétalliques).

B - Les oxydes

Dans les scories ISF et LBF, on désigne sous le terme d'oxydes des cristaux bien individualisés de la famille des spinelles et des cristaux dendritiques de wustite ou de wustite substituée. Ils sont dispersés dans le verre.

1 - Les spinelles

Les spinelles se présentent le plus souvent sous la forme de petits cristaux automorphes et sont les phases cristallines les mieux développées dans ces scories (voir planches photos 1 et 2). Ce sont des phases de haute température concentrant fortement les métaux et notamment le Fe^{3+} . Leur présence explique donc les quantités importantes de Fe^{3+} des analyses chimiques globales.

La maille élémentaire des spinelles est composée de 24 cations pour 32 oxygènes et leur formule générale est $R_8^{2+} R_{16}^{3+} O_{32}$ (Deer et al., 1992).

Les spinelles analysés dans cette étude sont listés dans le tableau 3 et reflètent les variations de composition décrites dans la littérature. A partir des analyses effectuées à la microsonde électronique, le Fe^{3+} a été calculé en assumant la balance des charges (Droop, 1987) permettant ainsi de distinguer Fe^{2+} et Fe^{3+} . Les formules structurales sont proposées dans la partie inférieure du tableau 3.

[SCORI	E LBF			SCORIE ISF							
	MgC	r ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄		Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ O ₄		2	ZnCr₂O	4	ZnAl ₂ O ₄				
SiO ₂	0,32 0,24		0,10	0,09	0,08	0,02	0,01	0,04	0,03	0,06	0,10	0,07		
TiO ₂	0,65	0,57	0,09	0,08	0,43	0,25	0,12	0,07	0,04	0,41	0,24	0,10		
Al ₂ O ₃	16,16	15,50	0,58	0,66	6,96	8,23	1,93	0,71	3,23	51,75	50,4	50,02		
Cr ₂ O ₃	44,47	44,64	1,76	1,55	12,03	15,15	61,61	60,62	61,17	0,96	6,13	5,00		
Fe ₂ O ₃	8,08	9,82	68,02	67,21	47,48	43,42	2,88	5,12	1,37	5,33	2,73	3,74		
FeO	6,23	4,86	7,62	7,76	17,65	16,92	10,31	11,12	13,14	5,64	8,99	5,14		
MnO	0,78	0,80	0,91	0,90	0,75	0,73	2,44	2,51	1,85	0,12	0,29	0,15		
MgO	12,14	12,77	5,00	4,65	1,92	2,05	1,08	1,01	0,83	2,56	4,01	3,00		
ZnO	9,87	9,93	15,91	15,67	12,42	13,01	19,27	17,97	17,19	33,62	26,93	32,70		
CaO	0,49	0,65	0,57	0,78	0,10	0,15	0,24	0,27	0,22	0,16	0,11	0,12		
	99,11	99,72	100,5	99,34	99,81	99,92	99,89	99,45	99,08	100,6	99,99	100,0		

	Formules structurales calculées sur la base de 32 oxygènes											
Si	0,08	0,06	0,03	0,03	0,02	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
Ti	0,13	0,11	0,02	0,02	0,10	0,06	0,03	0,02	0,01	0,07	0,04	0,02
AI	4,92	4,69	0,2	0,23	2,42	2,83	0,68	0,26	1,14	14,68	14,22	14,29
Cr	9,09	9,06	0,41	0,37	2,80	3,50	14,61	14,52	14,51	0,18	1,16	0,96
Fe ³⁺	1,57	1,90	15,28	15,31	10,54	9,55	0,65	1,17	0,31	0,97	0,49	0,68
Fe ²⁺	1,35	1,04	1,90	1,96	4,35	4,13	2,59	2,82	3,30	1,13	1,80	1,04
Mn	0,17	0,17	0,23	0,23	0,19	0,18	0,62	0,64	0,47	0,02	0,06	0,03
Mg	4,68	4,89	2,23	2,10	0,84	0,89	0,48	0,46	0,37	0,92	1,43	1,08
Zn	1,90	1,88	3,51	3,50	2,70	2,81	4,27	4,02	3,81	5,97	4,75	5,85
Ca	0,14	0,18	0,18	0,25	0,03	0,05	0,08	0,09	0,07	0,04	0,03	0,03

Tableau 3 : Analyses des spinelles réalisées à la microsonde électronique dans les scories LBF et ISF et formules structurales correspondantes ; pourcentages pondéraux.

Dans la scorie LBF, les spinelles se présentent sous la forme de cristaux cubiques ou octaédriques de taille inférieure à 20 μ m. Les observations au MEB-EDS montrent que les cristaux les plus développés présentent régulièrement une zonation chimique. Dans ce cas, le cœur de la particule est riche en Cr alors que la bordure est riche en Fe. Les compositions varient entre les pôles magnésiochromite (MgCr₂O₄) au cœur des cristaux et franklinite (ZnFe₂O₄) à la bordure. Dans certains cas, la bordure des cristaux présente une composition proche de la magnétite (Fe²⁺Fe³⁺₂O₄). La chromite (FeCr₂O₄) mise en évidence en DRX n'a pas été retrouvée lors de ces analyses ponctuelles.

La bordure de certains cristaux montre des dendrites, témoins de la trempe du laitier. Les analyses effectuées montrent qu'elles présentent une composition proche du cristal sur lequel elle se sont développées (franklinite ou magnétite).

Les spinelles de la scorie LBF concentrent une part importante de métaux et notamment le chrome dont la teneur peut atteindre 44,64 % poids de Cr_2O_3 . Les teneurs en Zn et en Al sont assez élevées avec des teneurs respectives en ZnO et Al₂O₃ de 15,91 et 17,92 % poids. Les concentrations en Fe³⁺ sont également élevées car on trouve jusqu'à 68,02 % de Fe₂O₃ dans la franklinite. Malgré les conditions réductrices dans le four, il peut donc se former de la franklinite, alors qu'elle se forme classiquement sous forte fugacité en oxygène (Ettler, 2000).

Les spinelles de la *scorie ISF* se présentent sous la forme de cristaux automorphes pouvant atteindre 50 μ m. Une zonation est observée dans ces cristaux avec une variation de composition entre un cœur riche en Cr et une bordure riche en Al. Les analyses présentent une composition variant d'un pôle zincochromite (ZnCr₂O₄) au cœur à gahnite (ZnAl₂O₄) en bordure.

La différence majeure entre les spinelles des scories LBF et ISF réside dans leur teneur en Zn. Les spinelles de la scorie ISF présentent systématiquement des teneurs en ZnO plus importantes et variant de 15,97 à 33,62 % poids. Les teneurs en Al₂O₃ sont également plus élevées alors que Fe₂O₃ ne dépassent pas les 5% poids. Ces particules sont le siège d'une concentration importante en Cr puisqu'on dose jusqu'à 61,61 % poids de Cr₂O₃. Les teneurs en Mg sont plus faibles que dans la scorie LBF. Les analyses en DRX montrent la présence d'une phase que l'on attribue à ces spinelles puisque sa composition est proche de la composition de la gahnite (Zn (Al _{1,8} Fe_{0,2})O₄).

Par comparaison avec les spinelles rencontrés dans d'autres scories issues du traitement du Pb, les spinelles de cette étude présentent des concentrations en Cr beaucoup plus élevées. Ettler, (2000) et Kucha et al., (1996) mentionnent des teneurs inférieures à 10 % poids de Cr_2O_3 à opposer aux 61,61 % poids analysés dans la scorie ISF. Les teneurs en Fe₂O₃ sont également plus élevées même si les spinelles décrits dans la littérature présentent des teneurs élevées (68,02 % poids dans notre étude contre 53,68 et 56,37 % poids pour Chaudhuri et Newesely, (1993) et Kucha et al., (1996)). Les teneurs en Zn sont similaires dans la scorie LBF alors qu'elles sont plus élevées dans la scorie ISF.

En résumé, les spinelles des scories LBF et ISF concentrent très fortement les métaux et notamment Cr, Zn ou encore Al et Fe.

2 - La wustite

La wustite rencontrée dans ces scories est présente sous forme de petits cristaux dendritiques dispersés dans le verre. Plus abondants dans la scorie LBF, ces cristaux sont de taille variable, de forme anguleuse, branchue ou globulaire (voir planche photo 1).

L'analyse de ces cristaux s'est révélée délicate à la microsonde électronique en raison de leur difficile distinction d'avec la matrice. Leur composition a été approchée par quelques analyses ponctuelles couplées aux cartographies X. Nous avons ainsi pu déterminer la présence systématique de Fe et dans certains cas de Fe et Zn. En couplant ces données à la DRX, ces particules présentent donc une composition de wustite (FeO, JCPDS n°46-1312) ou de wustite substituée au Zn (Fe_{0,85-X} Zn_xO avec 0.085<x<0.170, JCPDS n° 34-1127). La présence de ces deux phases a été mentionnée par Hammade, (2000) et Sobanska, (1999) lors de l'analyse DRX d'une scorie de la filière de production du Pb. L'oxyde mixte de Fe et de Zn a été identifié par Claude (1978), lors de l'étude de la répartition du Pb et du Zn dans les poussières secondaires de hauts-fourneaux. C'est une phase appartenant au système Fe-Zn-O et située dans le domaine ZnO-Fe_{1-x}O-Fe₃O₄). Ce composé est non stœchiométrique est une phase courante des laitiers (Gilchrist, 1989).

C - Les phases métalliques

Les phases métalliques complétant les assemblages de phases dans ces scories peuvent être répertoriées selon trois catégories : les métaux natifs (le Pb), les mattes et le speiss. Mattes et speiss se forment en même temps que le laitier et le plomb d'œuvre en base de four et peuvent donc se retrouver au sein même du laitier.

1 - Le plomb natif

Les gouttelettes de Pb sont couramment rencontrées dans les sous-produits issus des procédés de traitement du Pb et du Zn (Chaudhuri et Newesely, 1993; Ettler, 2000; Kucha et al., 1996). Ces gouttelettes atteignent 100 μ m dans la scorie LBF et 400 μ m dans la scorie ISF. Les analyses de ces gouttelettes montrent une association de divers métaux en concentration variable (% poids) : 0,5 % de Fe, 1% de As, 2 % de Ag, 3 % de Cu et 5 % de Sn et Sb. Les analyses ponctuelles pourraient être contaminées par l'analyse conjointe de micro-inclusions de Sn, Sb ou Ag qui ne sont pas toujours visibles. Ces métaux proviennent des impuretés que contient le plomb d'œuvre à sa sortie du four, avant affinage voir Annexe I).

Les gouttelettes de Pb rencontrées dans la scorie ISF montrent fréquemment une auréole riche en Cu et présentent des concentrations différentes puisqu'elles sont composées de 69,85 % de Pb, 16,23 % de Cu, 5,34 % de Sb, 4,77 % de Sn, 0,84 % de Si, 0,74 % de As, 0,40 % de Ag, 0,37 % de Ni, 0,31 % de Fe, 0,12 % de S, 0,11 % de Ca, 0,11 % de Co, 0,09 % de Mn et 0,01 % de Zn. Ces gouttelettes sont donc dispersées dans le verre et ont fréquemment servi de point de nucléation pour les oxydes précédemment décrits. Lorsque les grains de scorie ISF sont composés essentiellement de speiss, le Pb peut former des amas de taille atteignant 3 à 4 millimètres. On trouve d'ailleurs certaines scories présentant une association du Pb avec ces amas polymétalliques ou même les mattes. Ce Pb métal se distingue de ces phases par un mauvais polissage et par les inclusions métalliques en son sein (Sn, Sb, Ag).

2 - Mattes

Ce sont des particules complexes formant des gouttelettes de taille nanométrique à pluri-micrométrique (jusqu'à 200 μ m), que l'on retrouve dispersées dans le verre. Seule les particules de taille supérieure à 10 μ m ont fait l'objet d'analyses ponctuelles. Une cartographie réalisée au MEB (Figure 3) révèle une association systématique de Fe et S avec une présence dispersée de Zn et Cu. Le Cu est présent de manière ponctuelle alors que le Zn semble être individualisé dans des particules en baguettes. Ces particules sont composées de sulfures dont l'analyse est complexe en raison de la difficulté de repérage au sein même de ces particules. Les analyses réalisées à la microsonde électronique montrent que nous sommes en présence de sulfures de Fe plus ou moins riches en Cu et Zn. Les analyses de ces sulfures sont présentées dans le Tableau.4.

On distingue des compositions proches de FeS (déterminée en DRX) avec des substitutions plus ou moins importantes en Mn, Cu et Zn. Les phases analysées présentent des concentrations variant d'un pôle pyrrhotite (Fe_{1-x}S) à un pôle mackinawite (FeS_{1-x}) représentant les pôles idéaux. Nous observons des substitutions importantes et plus élevées dans nos particules que celles décrites dans la littérature (Craig et Scott, 1974; Deer et al., 1992). Deux analyses ponctuelles ont révélé la présence de chalcopyrite (CuFeS₂) en association avec pyrrhotite et mackinawite (analyse colonne 3 du Tableau 4). De petites quantités de Cu, Mn, Ni et Co peuvent se substituer au Fe dans la pyrrhotite. On décrit classiquement la présence de chalcopyrite (CuFeS₂) et de galène (PbS) en association avec la pyrrhotite qui expliqueraient ces teneurs en Cu et Pb (Deer et al., 1992). Il y a peu, voire pas, de substitutions de Zn dans FeS (DEER). Les teneurs en Fe sont ainsi très inférieures à ce que la pyrrhotite présente classiquement alors que Zn et Cu sont plus élevées. Les substitutions Fe \Leftrightarrow Cu et Fe \Leftrightarrow Zn sont possibles mais la bibliographie ne signale pas de teneurs en Zn et Cu pouvant atteindre 25 % poids dans la pyrrhotite ou la mackinawite, teneurs observées dans cette étude.

Les pyrrhotites sont des composés courants des assemblages sulfurés des scories de la métallurgie du Pb. Ces pyrrhotites forment des associations myrmékitiques avec la wurtzite (ZnS) mais peuvent être également associées à la galène (PbS) et la bornite (Cu₅FeS₄) (Ettler, 2000; Kucha et al., 1996). Si des substitutions Fe \Leftrightarrow Cu \Leftrightarrow Zn sont notées dans la pyrrhotite, les teneurs en Cu et Zn sont faibles avec respectivement 1 et 0.14%. (Chaudhuri et Newesely, 1993) mentionnent des concentrations en Zn dans la pyrrhotite de 31,60%. Ces teneurs élevées sont vraisemblablement le résultat de l'analyse de deux phases (wurtzite/sphalérite (ZnS)+pyrrhotite) comme le note Ettler, (2000).

Nos analyses reflètent la complexité structurale des sulfures dont les analyses ponctuelles pourraient être le résultat de l'analyse de plusieurs phases (peut être ZnS, Fe_{1+x}, Fe_{1-x} voire des sulfures de Cu tels que CuFeS₂). Seules quelques analyses présentent des compositions de pyrrhotite avec des déficiences en Fe qui sont celles de la littérature (Fe de 0 à 0,125). On ne rencontre dans ce cas que de très faibles concentrations de Cu et Zn (exemple colonnes 1 et 2 du Tableau 4).

	Γ	Fe ₁ .	×S	CuFeS ₂	"Fe _{1-x} S"			"Fe _{1+x} S"		
	ŀ	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Γ	As	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
	Sn	0.00	0.01	0.08	0.06	0.19	0.05	0.01	0.01	0.00
	Sb	0.00	0.00	0.03	0.00	0.07	0.02	0.02	0.02	0.05
	Mn	0.08	0.37	0.21	0.40	0.64	0.37	0.44	0.39	0.41
	Fe	61,76	61,89	33,18	41,37	40,74	56,39	37,83	51,10	53,51
	Cu	0,63	0,04	24,23	5,38	5,69	5,31	2,89	7,04	4,03
	Zn	0,28	0,31	6,10	16,32	15,09	0,04	21,26	3,12	2,13
	S	36,76	36,92	33,30	35,24	35,12	36,62	33,45	34,52	34,62
	Pb	0,23	0,35	2,65	0,92	1,35	0,72	4,11	2,98	4,95
	Ni	0,01	0,02	0,02	0,00	0,00	0,01	0,03	0,01	0,00
L		99,75	99,91	99,81	99,69	98,88	99,53	100,04	99,20	99,70
					% ato	miques				
	As	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
	Sn	0,00	0,00	0,03	0,02	0,07	0,02	0,00	0,00	0,00
Ì	Sb	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02
	Mn	0,06	0,30	0,18	0,34	0,54	0,30	0,38	0,33	0,34
	Fe	48,74	48,74	27,96	33,88	33,69	44,94	31,96	42,13	44,25
	Cu	0,44	0,03	17,94	3,87	4,13	3,72	2,15	5,10	2,93
	Zn	0,19	0,21	4,39	11,42	10,66	0,03	15,34	2,20	1,50
	S	50,52	50,64	48,86	50,27	50,58	50,83	49,21	49,56	49,85
	Pb	0,05	0,07	0,60	0,20	0,30	0,15	0,94	0,66	1,10
	Ni	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00
		100	100	100	100	100	100	100	100	100
Г		1	1	Pr	oportion	s Atomiq	ues	1		
	As	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Sn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Sb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Mn	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	Fe	0,97	0,97	1,12	0,68	0,67	0,90	0,64	0,84	0,88
	Cu	0,01	0,00	0,72	0,08	0,08	0,07	0,04	0,10	0,06
	Zn	0,00	0,00	0,18	0,23	0,21	0,00	0,31	0,04	0,03
	S	1,01	1,01	1,95	1,01	1,01	1,02	0,98	0,99	0,99
	Pb	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01	0,02
	Ni	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
			1					1		

Tableau 4: analyses des sulfures réalisées à la microsonde électronique



Figure 3 : Cartographie X réalisée au MEB EDS d'un sulfure de la scorie ISF. La couleur bleue correspond à de faibles quantités d'un élément.

L'analyse détaillée de ces sulfures par l'approche chimique (microsonde électronique) se révèle délicate. L'utilisation de la microspectrométrie Raman et de l'imagerie Raman en complément de ces analyses chimiques nous renseigne sur la composition des phases constituant ces sulfures. Les principes de cette technique sont décrits en annexe II. Ces analyses ont permis de mettre en évidence les composés suivants :

- La pyrrhotite Fe_{1-x}S

Dans nos échantillons de scorie ISF, nous observons principalement un spectre (présenté sur la Figure 4) possédant une bande de diffusion Raman large entre 300 et 350 cm⁻¹. D'après des travaux récents (Rolle, 2002; Wang et al., 1999), nous pouvons attribuer ce spectre à celui d'un sulfure de Fe, la pyrrhotite.



Figure 4 : Spectre de diffusion Raman de la pyrrhotite

Il est à noter que ce type de composé est très instable sous le faisceau laser même pour des puissances < 10 mW (puissance de travail en sortie de la source). Les spectres observés (Figure 5) vont alors de Fe_xS à α -Fe₂O₃ en passant par les intermédiaires marcasite puis pyrite comme cela a déjà été observé (Rolle, 2002). Les bandes supplémentaires observées à 1300 et 1600 cm⁻¹ sur les spectres correspondent au spectre du carbone en trace sur la surface de la lame après polissage.



Figure 5 : Evolution sous le faisceau de Fe_xS

- La chalcopyrite CuFeS₂.

Le spectre présente une bande fine à 285 cm⁻¹ en accord avec le spectre de référence (Figure 6). Notons que la qualité du spectre sur nos échantillons est inférieure à celle du spectre de référence mesuré sur un échantillon de chalcopyrite bien cristallisée, homogène et sans impureté. Ce composé est très minoritaire dans les sulfures analysés et n'est présent que ponctuellement.



Figure 6: Spectre Raman de la chalcopyrite (CuFeS₂)

- Les Polysulfures

Le spectre présente une bande de vibration unique à 468 cm⁻¹ caractéristique des polysulfures. Le composé identifié est très ponctuel et ne représente pas le composé majoritaire constituant les sulfures (Figure 7).



Figure 7: Spectre Raman des polysulfures FeSn

- Des sulfures complexes de type (Fe, Zn, Cu)S

Les composés majoritaires qui constituent les sulfures présentent des spectres possédant une bande intense qui varie de 276 à 296 cm⁻¹ (Figure 8) et des largeurs de bandes variables. Les spectres obtenus sont différents des spectres des composés cités précédemment. Il est difficile d'attribuer ces spectres à des composés précis. Cependant, nous savons que la bande vers 300 cm⁻¹ est caractéristique d'une vibration Fe-S. Ces spectres ne peuvent être attribués à des spectres de mackinawite qui présentent des bandes de vibrations à 374 et 536 cm⁻¹ (Shridhar et al., 2001), ni à des polysulfures FeS_n dont les bandes de vibration sont situées entre 440 et 550 cm⁻¹ (Mycroft et al., 1990).

Nous attribuons ces spectres à ceux de sulfures complexes de types (Fe, Zn)S ou bien (Fe, Zn, Cu)S. En effet, la pyrrhotite présente une bande de vibration vers 300 cm⁻¹. Une substitution du Fe par le Zn dans le réseau conduirait à un déplacement de la bande de vibration vers les plus faibles nombres d'ondes comme observé.

En outre, les composés de type ZnS (sphalérite ou wurtzite) possèdent des bandes de vibrations, respectivement, à 251, 345 cm⁻¹ et 280, 356 cm⁻¹. Quant aux composés de type marmatite (Zn_{1-x}Fe_xS) (Figure 9), ils présentent des bandes à 287, 327 et 347 cm⁻¹. Plus la substitution en Fe est importante plus les bandes se déplacent vers les plus faibles nombres d'ondes et les bandes à 327 et 347 cm⁻¹ présentent des intensités faibles quand le Fe atteint 10 % (en % atomique).

Ces spectres sont plus proches de ceux de la marmatite (Figure 9) que de chalcopyrite. C'est pourquoi, nous pensons que les spectres obtenus proviennent d'espèces dont la composition varie de (Fe,Zn)S à (Zn,Fe)S. Une substitution supplémentaire par le Cu n'est pas à exclure mais il serait minoritaire en comparaison du Fe et non décelable sur les spectres Raman.



Figure 8: Spectre Raman de sulfures complexes (Fe, Zn, Cu)S



Figure 9 : Spectre Raman des sulfures de Zn et de la marmatite $(Zn_{1-x}Fe_xS)$

Enfin, si la sphalérite n'a pu être mise en évidence dans ces analyses chimiques ou structurales par Raman, elle a été identifiée en DRX. Il est possible que cette phase soit présente, ce qui viendrait confirmer la complexité de ces mattes composées de sulfures variés.

L'imagerie moléculaire de la surface des échantillons montre que les surfaces des sulfures qui ont été analysées sont très hétérogènes à l'échelle du micron. La Figure 10 et la Figure 11 représentent des exemples de ces images. Les couleurs attribuées aux différents spectres correspondent aux couleurs sur l'image moléculaire. Les spectres obtenus par SIMPLISMA sont similaires à ceux obtenus ponctuellement.

Remarque : De façon générale, les sulfures analysés (sauf la chalcopyrite) sont sujets au phénomène de photo-oxydation induit par le laser dès que la puissance de ce dernier est élevée. Ce phénomène est celui qui se produit dans l'environnement naturel lorsque le matériau est exposé à la lumière. Aussi, cette observation laisse présager un comportement chimique instable des sulfures, notamment une oxydation rapide des matériaux et leur transformation dès qu'ils seront exposés aux conditions atmosphériques.



Figure 10: Image moléculaire 1 de la surface d'un sulfure.

28





29

3 - Speiss

Ce terme désigne les assemblages polymétalliques que l'on distingue des mattes par une association systématique de Fe métal et de sulfures. La dénomination « speiss » attribuée à ces assemblages vient de la présence de composés intermétalliques de composition type $M_x Y_z$ (où M correspond aux métaux Cu, Fe, Ni et Y correspond aux métalloïdes As, Sn, Sb (Gilchrist, 1989)) que l'on trouve en association avec le Fe métal. Ces assemblages sont uniquement présents dans la scorie ISF et forment des amas pouvant atteindre 3 millimètres.

Les observations microscopiques montrent donc une masse ovoïde dont l'analyse révèle la présence de Fe métal en association avec As, Cu ainsi que Sn et Sb (analyses A, B et C dans le Tableau 5). Les teneurs de ces métaux et métalloïdes sont variables et peuvent atteindre 10 % poids pour l'As, 5 % poids pour le Cu alors que les teneurs en Sn et Sb sont inférieures à 2 % poids. Au sein même de cette masse de Fe métal, on distingue des inclusions dont les analyses nous montrent des teneurs en métaux et métalloïdes élevées. Ces inclusions correspondent à des composés proche d'une formule idéale de type Fe₂As D à F Tableau 5). L'analyse D se décrit selon (analyses la formule $(Fe_{1.81}Cu_{0.13}Ni_{0.05}Co_{0.01})_{1.99}$ (As_{0.86}Sb_{0.05}Sn_{0.08}S_{0.01})_{1.0}. On observe des substitutions Fe \leftrightarrow Cu, Ni ainsi que As \leftrightarrow Sn, Sb et dans certains cas les analyses se rapprochent d'une composition (Fe, Cu)₂ (Sn, Sb, As) comme le montrent les analyses G, H et I du Tableau 5.

Fer métal et composés intermétalliques (speiss au sens strict du terme) sont associés à des sulfures dont les compositions sont très proches des sulfures composant les mattes (Analyses J à M du Tableau 5). Ces sulfures composent la matrice de ces assemblages et présentent une structure myrmékitique dont la très petite taille des composés rend difficile l'analyse (<1 μ m). Ainsi les analyses ponctuelles, comme pour les sulfures des mattes, présentent vraisemblablement des analyses de plusieurs composés. On note toutefois que les teneurs en Zn sont inférieures ce qui laisse penser que les sulfures complexes de type (Fe,Zn)S ou (Zn, Fe)S ne sont pas ou peu présents dans ces assemblages. On est en présence de sulfures de composition proche de la pyrrhotite (Fe_{1-x} S) aux teneurs en Cu élevées (jusqu'à 16,79 % Cu).
	FEF	R MET	AL			Fe ₂ As		(Fe, 0	Cu) ₂ (Sn, S	b, As)		SULF	URES	
	A	B	C		D	E	F	G	H	Ι	J	K	L	M
Fe	91 55	86.97	89.89	Fe	51.79	49,14	50,74	21,15	23,57	24,56	35.81	36.84	45.16	47.13
Mn	0.04	0.00	0.05	Mn	0.03	0.02	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.01	0.05	0,12
Zn	0.02	0.08	0.04	Zn	0.05	0,02	0.09	0.01	1.30	0.52	2.52	3,18	1.94	1.75
As	6.04	7.39	5.89	As	32.98	30.95	31.75	4.54	4.09	3,11	0,50	0,45	0.07	0.00
S	0.05	0.38	0.05	S	0,19	0.27	0.41	0.16	0.38	2,42	35.09	34.73	35.14	35.57
Čo	0.00	0.00	0.00	Co	0,34	0.37	0.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.47	0.67	0.50	Ni	1.59	2.22	1.93	3.48	4.91	3.81	0.06	0.17	0.04	0.01
Cu	1.89	2.71	2.15	Cu	4.23	5.40	5.84	28.66	22.90	27.86	15.57	16.79	13.51	10.62
Pb	0.06	0.12	0.09	Pb	0.14	1,19	0.00	0.00	0.03	0.03	6.85	5.60	2.63	2,96
Sn	0.47	0.99	0.50	Sn	4.90	3,88	5.64	26.27	26.01	25.61	1,95	1.76	0.53	1.41
Sb	0.43	0,81	0.78	Sb	3,03	6,57	3.03	14.94	16.09	12.37	0.74	0.80	0.00	0.20
Total	100.60	99.31	99.16	Total	99.26	100.02	99.78	99.25	99.29	100.28	99.09	100.33	99.07	99,77
	%8	atomiqu	ues						% ator	niques				
Fe	92.90	89.91	92.60	Fe	60.18	57.75	58.63	29.15	32,37	31,74	30.79	31.21	37.32	38.76
Mn	0.00	0.00	0.00	Mn	0,03	0.02	0.00	0.04	0.01	0.00	0.00	0.01	0.04	0.10
Zn	0.02	0.07	0.03	Zn	0,04	0.02	0.09	0.02	1.52	0.58	1.85	2.30	1.37	1.23
As	4.57	5,69	4,52	As	28.57	27.12	27,35	4.66	4.18	3.00	0.32	0.28	0.04	0.00
S	0.09	0,69	0.09	S	0.38	0.55	0.83	0.39	0.90	5.44	52,56	51.26	50.59	50,96
Со	0.00	0,00	0.00	Co	0.37	0.41	0.37	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.45	0,66	0.49	Ni	1.75	2.49	2.12	4.56	6.42	4.68	0.05	0.14	0.03	0.01
Cu	1.68	2.46	1.95	Cu	4.32	5,58	5,93	34.71	27.64	31.65	11.76	12.50	9.81	7.67
Pb	0.02	0.03	0.03	Pb	0.04	0.38	0.00	0.00	0.01	0.01	1.59	1,28	0.59	0.66
Sn	0.23	0,48	0.24	Sn	2.68	2.14	3.07	17.03	16,81	15.57	0,79	0.70	0.21	0.54
Sb	0.20	0.38	0,37	Sb	1.61	3.54	1.60	9,44	10.13	7,33	0,29	0.31	0.00	0.08
Total	100	100	100	Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
								I	Proportions	s atomique	S			
				Fe	1,81	1.73	1.76	0.87	0.97	0.95	0.62	0.62	0.75	0,78
				Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
				Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.02	0.04	0.05	0.03	0.02
				As	0,86	0.81	0.82	0.14	0.13	0.09	0.01	0.01	0.00	0.00
				S	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0,16	1.05	1.03	1.01	1.02
				Co	0.01	0.01	0,01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
				Ni	0.05	0.07	0.06	0.14	0,19	0,14	0.00	0.00	0.00	0.00
				Cu	0.13	0.17	0,18	1.04	0.83	0.95	0.24	0.25	0.20	0.15
				Pb	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0,01	0.01

Tableau 5 : Analyses ponctuelles dans les amas polymétalliques complexes (speiss)

Chapitre I – Caractérisation des scories brutes

31

D – Quantification de l'abondance des différentes phases

L'étude minéralogique et pétrographique détaillée de ces scories a révélé la présence de plusieurs phases au contenu métallique variable. Afin d'estimer la proportion de ces phases rencontrées dans les scories, un logiciel d'analyse d'images (Image-Pro Plus) a été utilisé sur des photographies réalisées en microscopie optique (lumière réfléchie). Une estimation volumique de chaque phase est obtenue en se basant sur le postulat classiquement utilisé lors de l'utilisation du compteur de points. On considère que la proportion surfacique peut être assimilée à une proportion volumique car les scories sont homogènes et présentent des assemblages identiques dans les trois dimensions de l'espace. En couplant cette approche aux analyses chimiques effectuées sur chaque phase, il a ainsi été possible de proposer la distribution du Pb, du Zn et du Fe dans ces scories. Le Fe compose avec le silicium et le calcium une part importante de la chimie de ces matériaux et se concentre dans plusieurs phases. Pb et Zn ont été choisis pour leurs teneurs élevées dans ces scories.

Scorie LBF Concentration Distribution									
Verre	80	3,3	8,8	19,5	73	 79	87		
Oxydes	19	-	10,2	42	-	21	13		
Billes Pb	1	100	-		27	-	-		
Calculé	100	3,6	9	23,5	100	100	100		
Analysé	100	3,5	9,2	23,7	100	100	100		

Scorie ISF									
Concentration Distribution									
	% vol	% Pb	% Zn	% Fe	% Pb	% Zn	% Fe		
Verre	84	0,2	6,7	20	12	81	67		
Oxydes	4	-	20,5	11,3		12	2		
Speiss	10	2,6	3,2	72	17	5	29		
Mattes	1	4,3	15,2	50	3	2	2		
Billes Pb	1	100	-		68	-			
Calculé	100	1,5	7	25	100	100	100		
Analysé	100	1,5	7,4	24	100	100	100		

Tableau 6 : Estimation des pourcentages volumiques des phases dans les scories et distribution du Pb, du Zn et du Fe dans les différentes phases.

L'analyse a été effectuée à partir d'images où 1 pixel représente 5. La résolution est de 2 pixels pour chaque phase individualisée. Afin de faciliter le traitement des images, certaines d'entre elles ont fait l'objet d'un pré-traitement sous Adobe Photoshop afin de bien individualiser les phases dont les teintes sont proches. Le verre est la phase la plus abondante dans les matériaux étudiés et les proportions volumiques respectives dans les scories LBF et ISF sont estimées à 80 % et 84 % (Tableau 2). Les oxydes représentent 19 % dans la scorie LBF contre 4 % dans la scorie ISF et les billes de Pb 1% du contenu de chaque scorie. Enfin, les proportions des mattes et du speiss dans la scorie ISF sont estimées respectivement à 10 et 1 %. Ces valeurs sont proches des proportions volumiques de phases évaluées par Chaudhuri pour des scories de plomb de la région de Harz (Allemagne) : 71-85% de silicates cristallisés et amorphes, 9,6-15,4 % d'oxydes et 4,2 à 13,2 % de sulfures (chalcopyrite, galène, pyrrhotite, sphalérite et wurtzite).

Sont rappelées, dans le Tableau 6, les teneurs moyennes en Pb, Zn et Fe de chaque phase. Ces concentrations correspondent aux concentrations moyennes relevées lors des analyses de ces différentes phases réalisées à la microsonde. En ce qui concerne le Fe, les analyses des spinelles ont montré qu'il pouvait être sous forme de Fe II ou Fe III. Les concentrations considérées ici sont les concentrations en Fe total, dosé à la microsonde sans tenir compte de la distinction Fe II/Fe III effectuée par calcul (voir paragraphe sur les spinelles). Pour le Fe composant le speiss, on a pris en compte le Fe métal et les sulfures puisque les composés intermétalliques, peu nombreux, sous forme d'inclusions et très localisés n'ont pu être considérés dans l'estimation de l'abondance des phases. L'analyse d'images a montré que Fe métal et sulfures représentent chacun 50 % de la totalité du speiss. La teneur moyenne en Fe du speiss a ainsi été estimée à 72%. Le même raisonnement a été mené pour le Pb et le Zn qui présentent ainsi des teneurs respectives dans le speiss de 2,6 et 3,2%.

On remarque tout de suite une distribution différente du Pb dans les deux scories. La majeure partie du Pb se concentre sous forme de billes individualisées dans la scorie ISF alors que pour la scorie LBF, il est principalement concentré dans le verre. Il se confirme que le verre est une des principales phases porteuses de métaux : il représente, dans les deux scories, le réservoir principal de Fe et de Zn, mais aussi de Pb dans la scorie LBF. On s'aperçoit que le speiss qui ne représente que 10 % de la scorie ISF est à l'origine de concentrations élevées en Pb et que les oxydes concentrent respectivement 21 et 12 % du Zn total dans les scories LBF et ISF.

IV - SYNTHÈSE

La caractérisation détaillée de ces matériaux montre que leur chimisme et leur contenu minéralogique sont très dépendant des processus intervenant lors de la production des métaux correspondant, dans notre cas, le Pb et le Zn.

Le type de minerai utilisé, le traitement du laitier (grenaillage ou refroidissement plus lent), l'utilisation de fondants et de produits recyclés, la fusion dans le four et l'évacuation du laitier et du métal, sont autant de paramètres qui influencent la composition des scories.

La trempe du laitier empêche le développement des phases cristallines telles qu'olivines, pyroxènes, melilites couramment décrites (Chaudhuri et Newesely, 1993; Ettler, 2000; Kucha et al., 1996) pour laisser place à quelques oxydes baignant dans un verre à teneur en métaux élevée (Pb, Zn). On est donc en présence d'une phase vitreuse abondante (80 à 84 % en volume) au contenu métallique important, variable pour le Pb suivant la scorie considérée (Tableau 6). Dans le verre se trouvent environ 80 % du Zn des scories, de 67 à 87 % du Fe, 73 % du Pb pour la scorie LBF et seulement 12 % du Pb pour la scorie ISF. Les gouttelettes de Pb concentrent 27 % du Pb dans la scorie LBF et 68 % dans la scorie ISF. Les oxydes sont de deux types : spinelles et wustite. Les spinelles sont fréquemment zonés et contiennent des quantités variables de Mg, Cr, Fe, Zn. C'est dans la scorie ISF que la teneur en Zn des spinelles est la plus élevée. La wustite contient systématiquement du Fe et a généralement la composition FeO ; du Zn lui est parfois substitué et sa composition devient alors Fe_{0,85-x}Zn_xO. Les phases métalliques (mattes et speiss) complètent cet assemblage dans la scorie ISF. Ensemble, elles contiennent 20 % du Pb, 7% du Zn et 31 % du Fe.

Les différentes phases identifiées dans la scorie LBF sont classiquement rencontrées dans les scories issues du traitement du plomb (Chaudhuri et Newesely, 1993; Ettler, 2000; Gee et al., 1997; Kucha et al., 1996; Sato et Lawson, 1983), mais également dans d'autres déchets métallurgiques (Gasser et al., 1996; Lastra et al., 1998; Mahé-Le Carlier, 1997; Parsons et al., 2001)

La microspectrométrie Raman a apporté une contribution importante à cette étude en permettant la détermination de nombreux sulfures de trop petite taille pour être identifiés au MEB-EDS ou à la microsonde. Elle a notamment été très utile pour la caractérisation de la scorie ISF dans laquelle elle a montré la présence de pyrrhotite (Fe₁. _xS), de chalcopyrite (CuFeS₂) et de sulfures complexes de type (Fe,Zn)S ou (Fe,Zn,Cu)S entrant dans la composition des mattes.

CHAPITRE II

ETUDE DE L'ALTERATION NATURELLE : CARACTERISATION DES SCORIES DE CRASSIER

Ce chapitre est consacré à l'altération naturelle des scories LBF et ISF, entreposées sur le crassier et soumises aux conditions atmosphériques. Ce crassier représente le lieu de stockage ultime des scories une fois que celles-ci sont grenaillées. Les scories LBF et ISF y sont entreposées sans tri et n'ont cessé d'alimenter ce crassier dont l'origine remonte à la création de la fonderie de plomb (1936). Il occupe aujourd'hui une superficie avoisinant les 9 hectares et culmine à environ 70 mètres. Les scories et différents produits entassés représentent une masse de 4 millions de tonnes et occupent un volume de 1 800 000 m³. Le crassier sur lequel les échantillons ont été prélevés n'est plus alimenté. Dans un souci d'intégration de ce crassier dans le paysage local et afin de limiter l'envol des particules, il a été recouvert de terres végétales et des essais de verdissement sont entrepris. L'impact des scories et du crassier sur l'environnement est difficile à estimer car seules des scories de surface ont été prélevées et aucune donnée sur les eaux à l'exhaure du crassier n'est disponible. Nous essayerons néanmoins de tirer un maximum d'informations de la caractérisation détaillée de ces scories.

I – LES SCORIES DE CRASSIER : GENERALITES

A- Echantillonnage des scories

Des scories ont été prélevées en février 2000, sur la face sud du crassier, exposée aux vents dominants. Les prélèvements (environ 10 kg) ont été effectués sur les 30 premiers centimètres de profondeur. L'âge des échantillons est estimé à 10 ans (Derouet, comm. pers.). Les échantillons ont été séchés à l'étuve (60 °C) pendant 48 heures puis stockés dans des sachets fermés. Certains grains de scories dévoilent à l'issue de ce séchage une coloration brunâtre qui n'est pas observée sur les scories à leur sortie du four.

B- Préparation et étude des échantillons

La caractérisation des grains de scories du crassier a été principalement effectuée à partir de surfaces polies. Des grains de taille supérieure à 2 mm ont été inclus dans de la résine époxy puis sciés et polis à la poudre diamantée. Ces sections ont été étudiées au microscope optique en lumière réfléchie et au microscope électronique à balayage. Les analyses chimiques ponctuelles ont été réalisées au MEB-EDS et par microsonde électronique. Ces scories ont également fait l'objet d'une étude poussée par microspectroscopie et imagerie Raman. Cette étude Raman a été effectuée au LAboratoire de Spectroscopie Infra-rouge et Raman de l'université de Lille I (LASIR), en collaboration avec S. Sobanska.

Les scories LBF et ISF étant mélangées, leur analyse chimique globale présente une composition intermédiaire entre la scorie LBF et la scorie ISF. L'analyse minéralogique par DRX ne met en évidence que les phases détectées lors de l'analyse des scories brutes (voir chapitre I). C'est à l'issue de l'observation des grains de scories en microscopie optique, en lumière réfléchie, qu'il est possible de distinguer la scorie LBF de la scorie ISF. Cette distinction se fait par la reconnaissance des assemblages minéralogiques initiaux constituant chaque scorie. De plus, la scorie ISF montre une précipitation importante de phases secondaires de type oxy-hydroxydes et/ou hydroxydes de fer. Le développement de ces phases est à l'origine de la coloration de surface que présentent certains grains à l'issue de leur séchage.

C- Le crassier et l'environnement

La mise à disposition par la DRIRE Nord - Pas de Calais des données relatives aux eaux de pluie autour du site de l'usine nous permet d'estimer les conditions d'altération de ces scories stockées dans l'environnement. En effet, depuis 1985, un réseau de surveillance de la pollution atmosphérique dans la région Nord - Pas de Calais, géré par la DRIRE, avec l'aide scientifique du département Chimie et Environnement de l'école des Mines de Douai a permis d'étudier l'évolution des retombées atmosphériques de la région et notamment leur impact sur la pollution des sols. Les eaux de pluie et les retombées associées sont prélevées par l'intermédiaire de jauges de sédimentation de type OWEN (Duchesne, 1999). Pour ce qui concerne le crassier, nous avons relevé le pH de ces eaux de pluies en 3 sites, dans un rayon de 5 kilomètres autour de l'usine. Ces relevés ont été effectués pour la période 1990-2000, correspondant à la période d'exposition des scories étudiées. Ces pH sont très fluctuants selon les saisons et la localisation des jauges de sédimentation. Pour la période considérée, les eaux de pluie présentent des pH compris entre 3,28 et 7,81. Les eaux de pluie présentent une acidité naturelle (pH de 5,6) du fait de l'équilibre avec le dioxyde de carbone (CO_{2g}) mais cette acidité peut être augmentée par les émissions naturelles de composés soufrés et azotés (Seinfeld et Pandis, 1998). Les pH très bas de certaines eaux de pluie autour du site sont liés à la présence abondante de sulfates provenant de la transformation du dioxyde de soufre. Le SO₂ provient essentiellement des activités humaines et notamment de l'usine dont sont issues les scories, mais aussi des centrales électriques et des usines d'incinération d'ordures ménagères situées en amont de l'usine. Ces rejets sont soumis aux vents dominants sud/sud-ouest qui les entraînent vers le site de l'usine.

En ce qui concerne le crassier et son impact sur l'environnement, peu d'informations ont été mises à notre disposition. La DRIRE nous a toutefois permis de consulter les résultats d'une étude d'impact menée en 1993 sur le crassier. Cette étude mentionne que l'impact du crassier sur la nappe est nul. Ceci est confirmé par Fossi, (1999) qui mentionne cependant, sous l'usine, une pollution en Zn et As attribuée aux remblais constituant le substratum. Ces remblais sont essentiellement constitués de scories reprises au crassier lors de la mise en place de la fonderie de zinc (DRIRE Nord-Pas-de-Calais, 2000).

II – LA CARACTERISATION DES SCORIES DE CRASSIER

Nous allons présenter dans un premier temps les caractéristiques globales et les manifestations de l'altération naturelle des scories LBF et ISF. Nous présenterons ensuite en détail les produits secondaires issus de l'altération des phases constituant l'assemblage minéralogique initial de nos matériaux.

A - La scorie LBF

Les observations effectuées sur cette scorie montrent peu de signes d'altération et ces scories se caractérisent surtout par le développement de phases secondaires de type calcitique. Des carbonates de calcium précipitent à la fois à la surface des échantillons et dans les fissures primaires. Seules les billes de plomb situées en surface de scories ou au contact immédiat de fissures primaires présentent une dissolution importante et le développement de produits secondaires. Les observations de surface révèlent la présence de puits de dissolution en surface du verre. Aucune autre manifestation d'altération de la phase vitreuse n'a été mise en évidence. De même, aucun signe d'altération des oxydes n'a été observé. Les produits d'altération observés sur ces scories sont illustrés sur la planche photo 1 (photo A, B et C).

B - La scorie ISF

La scorie ISF présente des signes d'altération bien plus marqués que la scorie LBF. La coloration de surface de ses grains est liée au développement de composés riches en fer (photos D et E, planche 1) que l'on retrouve systématiquement associés avec les sulfures isolés et les complexes polymétalliques (speiss) composés principalement de fer métal et de sulfures (photo F planche 1). La dégradation de ces phases, pouvant aller jusqu'à leur dissolution totale (photo D planche 1), semble être à l'origine d'une importante fissuration de la scorie. De nombreuses fissures de petite taille prolifèrent dans la phase vitreuse. Ces fissures sont systématiquement colmatées par ces phases ferrifères. Comme pour la scorie LBF, on observe une dissolution des billes de plomb situées en surface de scorie ou au contact de fissures primaires. Les observations de surface mettent en évidence la formation de carbonates de calcium et plus rarement la formation de carbonates de plomb. Aucun signe d'altération des oxydes (spinelles et wustite) n'est visible.



Planche photos 1; A) Photo en lumière réfléchie d'une bille de plomb en bordure de scorie LBF. B) Photo en lumière réfléchie illustrant la précipitation de carbonates de calcium dans les fissures primaires (scorie LBF). C) Photo au MEB de la surface d'une scorie recouverte de carbonates de calcium. D) Photo MEB de la scorie ISF : vue en surface polie d'une cavité partiellement remplie d'oxy-hydroxydes de fer. On note une dissolution importante d'un sulfure sur la droite de la photo et le développement d'oxy-hydroxydes de fer à sa périphérie. On observe également la dissolution de la matrice vitreuse au contact des fissures et de cette cavité (zone sombre). E) Photo MEB : Précipitation d'oxy-hydroxydes de fer en surface d'une scorie ISF. F) Dissolution du speiss dans la scorie ISF. Dégradation de la zone externe du speiss marquée par la précipitation d'oxy-hydroxydes de fer. Le cœur de la particule n'est pas dégradé. On observe le développement périphérique de fissures secondaires colmatées par des oxy-hydroxydes de fer.

C - Etude des produits d'altération : couplage des approches chimique et spectroscopique

Une étude détaillée par microspectroscopie et imagerie Raman a été menée sur les scories du crassier afin d'identifier les produits d'altération issus de la dissolution des phases primaires. Cette approche spectroscopique est couplée aux analyses ponctuelles effectuées au MEB EDS et à la microsonde électronique. Les analyses Raman ont été effectuées dans des conditions non destructives (puissance laser < 1mW) afin d'altérer le moins possible les matériaux qui pourraient être thermiquement ou photo – sensibles.

1 - Altération du speiss et des mattes de la scorie ISF

a – Les produits d'altération

Les analyses élémentaires au MEB-EDS montrent que les produits d'altération des sulfures et assemblages métalliques sont des composés riches en fer. Leurs analyses présentent des concentrations variables en éléments (As, Cu, Zn, Pb, mais aussi Si) (Tableau 1). Afin d'identifier les composés moléculaires de ces phases ferrifères et d'évaluer l'homogénéité des produits d'altération, plusieurs complexes polymétalliques altérés ont été analysés par microspectrométrie Raman. Les sulfures isolés présentant des signes d'altération évidents sont du même type que ceux qui composent les complexes polymétalliques. Seuls ces derniers seront présentés.

La photo 1A montre une particule de speiss altérée et la précipitation de composés riches en fer dans des fissures adjacentes ou au sein même de la particule. Plusieurs images moléculaires ont été réalisées pour cette particule afin d'identifier les différents types de phases formées lors de l'altération.



Photos 1A et 1B : Altération des complexes polymétalliques (speiss) contenus dans la scorie ISF (photo de gauche : photo 1A, photo de droite : photo 1B)

	Verre Sain Verre altéré		Composés riches en Fe				
SiO ₂	23,78	30,10	27,08	8,81	9,37	3,74	1,69
TiO ₂	0,42	0,68	0,69	0,11	0,07	0,00	0,01
Al2O ₃	7,18	12,64	11,76	1,28	1,26	0,25	0,10
Cr ₂ O ₃	0,01	0,03	0,05	0,00	0,01	0,00	0,02
FeO	30,76	23,93	29,53	56,99	56,53	59,49	64,39
MnO	0,31	0,25	0,18	0,14	0,18	0,00	0,06
MgO	1,89	0,64	0,51	0,03	0,03	0,09	0,00
ZnO	7,64	6,37	7,63	4,09	3,78	2,74	1,10
CaO	17,76	5,29	2,11	0,57	0,56	0,81	0,31
Na ₂ O	0,80	0,45	0,37	0,16	0,16	0,19	0,08
K ₂ O	0,62	0,56	0,54	0,03	0,02	0,01	0,00
BaO	0,80	0,16	0,05	0,00	0,16	0,00	0,00
CuO	0,27	0,75	0,46	0,05	0,07	1,38	0,58
SO ₃	4,77	3,97	6,56	0,44	0,36	0,53	0,19
РЬО	0,43	0,28	0,28	0,39	0,17	2,58	1,20
P ₂ O ₅	0,26	0,40	0,34	0,06	0,09	0,05	0,00
As ₂ O ₃	0,00	0,05	0,08	0,77	0,86	0,41	1,49
Total	97,81	86,58	88,31	73,93	73,78	72,48	71,22

	Α	В	С	D	Е	F				
	Carbonates									
FeO	0,37	0,44	0,41	0,18	0,60	0,72				
MnO	0,00	0,12	0,00	0,01	0,02	0,00				
MgO	1,17	0,67	3,07	2,11	1,17	0,33				
ZnO	0,45	0,31	0,72	0,91	1,96	1,27				
CaO	57,77	56,62	47,45	49,32	45,84	58,30				
BaO	0,00	0,38	1,46	0,00	0,42	0,08				
CuO	0,34	0,15	0,20	0,05	0,23	0,02				
PbO	0,06	0,40	2,12	0,85	2,41	0,11				
Total	60,15	59,07	55,43	53,44	52,64	60,84				

Tableau 1 : Analyses réalisées à la microsonde électronique du verre sain, du verre altéré, des composés riches en fer et des carbonates (analyses A, B et C) de la scorie ISF. Les analyses D, E et F sont des carbonates analysés dans la scorie LBF.

L'image moléculaire 1 (page suivante) a été effectuée à l'interface complexe polymétallique/matrice. Elle montre la présence majoritaire de ferrihydrite ($Fe_5HO_8.4H_2O$) que l'on différencie au Raman des autres hydroxydes et/ou oxydes de fer par sa bande intense à 710 cm⁻¹ et sa bande large vers 390 cm⁻¹ (voir spectre correspondant) (Mazzetti et Thistlethwaite, 2002).



Image 1 : Image moléculaire 1 du speiss altéré (taille de l'image 21x31 µm).

42

Les espèces déshydratées FeOOH ont été identifiées mais seulement sur des plages limitées. Deux formes d'oxy-hydroxydes de fer III ont été identifiées : la forme α (goethite) et γ (lépidocrocite). On note que tous les spectres des composés contenant du fer présentent une bande de faible intensité vers 980 cm⁻¹, caractéristique du mode d'élongation symétrique A₁ du sulfate (SO₄ tétraédrique - Td). Les analyses ponctuelles effectuées montrent effectivement la présence de soufre associé à ces phases ferrifères. La pyrrhotite ou les sulfures de fer complexes (Fe,Zn,Cu)S ne sont pas présents sur l'image moléculaire.

Sur l'image moléculaire 2 (page suivante), effectuée au cœur de la particule, la chalcopyrite apparaît en association avec la goethite. L'hématite (α -Fe₂O₃), également identifiée sous forme de particules discrètes, est le produit final de la déshydratation des oxy-hydroxydes de fer (Rolle, 2002). Cette déshydratation a pu se réaliser à l'air ou être induite par la puissance du laser. Sur cette image, la lépidocrocite n'est plus présente laissant supposer que ce composé est uniquement présent en bordure de ces particules altérées. Notons qu'un composé isolé PbMoO₄ a été identifié sans ambiguïté. Son spectre de référence est présenté sur la figure 1.



Figure 1 : Spectre Raman d'un produit d'altération présent dans le speiss et comparé au spectre du composé PbMoO₄.

Sur l'image moléculaire 3 (page 45), plus au cœur de la particule, les hydroxydes de fer III sont largement présents sur toute la surface analysée. Des composés évolués (FeOOH ou bien Fe_2O_3) sont également présents dans des zones plus réduites. Ils témoignent vraisemblablement d'une déshydratation des hydroxydes de fer. Notons que sur cette image la bande de sulfate a disparu.

Enfin, sur l'image moléculaire 4 (page 46), on retrouve les sulfures de fer et les sulfates sont à nouveau présents, en association avec la ferrihydrite. On remarque que les produits d'altération de cette zone sont principalement des hydroxydes de fer(III).



Image 2 : Image moléculaire 2 du speiss altéré (taille de l'image 46x51 $\mu m).$

4



Image 3 : Image moléculaire 3 du speiss altéré (taille de l'image $22x23 \ \mu m$).

Chapitre II – Etude de l'altération naturelle des scories : caractérisation des scories de crassier

45



A partir de ces observations nous pouvons donc supposer que les sulfures de fer de type pyrrhotite et les sulfures complexes présentant une structure lacunaire s'altèrent plus facilement que des composés non lacunaires de type chalcopyrite. Ces observations confirment les conclusions tirées des études sur la réactivité des sulfures dans différents types de déchets (Jambor, 1994).

b - Interprétations sur le comportement des sulfures

La pyrrhotite s'oxyde à l'air en présence d'eau dans les conditions ambiantes selon la réaction suivante (Lin et Qvarfort, 1996):

$$Fe_{1-x}S$$
 (pyrrhotite) + (2-x/2)O₂ + xH₂O \rightarrow (1-x)Fe²⁺ + SO₄²⁻ + 2xH⁺

Cette réaction entraîne une libération de Fe(II) et de sulfates. Dans les mêmes conditions il peut se former de la ferrihydrite selon la réaction :

 $2Fe^{2+}+O_2+3H_2O \rightarrow Fe_5HO_8.4H_2O$ (Ferrihydrite) + $4H^+ + \frac{1}{2}O_2$

Le fer (II) peut également s'oxyder en Fe(III) selon la réaction :

$$Fe^{2^+} + \frac{1}{4}O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3^+} + \frac{1}{2}H_2O$$

puis former les hydroxydes de fer (III)

$$Fe^{3+}+3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3+3H^+$$

que l'on peut généraliser sous la forme Fex(OH)v,nH2O

$$Fe^{3+} + 2 H_2O \rightarrow \alpha$$
-FeOOH + $3H^+$

Nos observations sur ces sulfures montrent que la goethite est plus abondante que la lépidocrocite. La goethite (α -FeOOH) se forme généralement à partir de la déshydratation des hydroxydes de fer(III) et sa formation est favorisée en présence de sulfates (Cornell et Schwertmann, 1996). Ces auteurs signalent que la goethite peut se former en conditions alcalines par dissolution/précipitation de la lépidocrocite. Par contre, la transformation de la goethite en lépidocrocite n'est pas réalisable. La lépidocrocite se forme préférentiellement par l'oxydation de sulfate de fer (II) (Cornell et Schwertmann, 1996). Selon ces considérations, nous expliquons difficilement la présence de lépidocrocite en bordure de matrice vitreuse uniquement.

En effet, d'après les expériences réalisées sur l'altération de pyrrhotites naturelles dans l'eau distillée et en milieu fermé, il ne se forme que la lépidocrocite (γ -FeOOH) et non de la goethite (Rolle et al., en préparation). La littérature décrit également la formation de sulfates de fer (III) de type schwertmannite et jarosite (Cornell et Schwertmann, 1996; Lin, 1997; Lin et Qvarfort, 1996) comme produit d'altération de ces sulfures. Nous n'avons pas clairement identifié ces composés mais seulement la trace de sulfates de fer en association avec les hydroxydes et /ou oxy-hydroxydes. Cette observation a déjà été effectuée lors de

l'étude spécifique des produits d'altération de la pyrrhotite (Alpers et al., 1994). Notons que certains sulfates basiques de fer(III) sont instables dans l'eau à 20°C (Cornell et Schwertmann, 1996) et se décomposent rapidement en FeOOH selon la réaction

 $Fe_8O_8(OH)_6SO_4 + 2H_2O \rightarrow 8FeOOH + H_2SO_4$

Ceci pourrait expliquer l'absence de sulfates comme produits d'altération de ces sulfures mais l'association systématique des sulfates avec les phases ferrifères formées. C'est ce que semble confirmer nos analyses ponctuelles effectuées à la microsonde électronique (voir tableau 1).

Enfin, l'image moléculaire 5 (page 49) a été réalisée en bordure de scorie. Cette image montre les composés identifiés précédemment et apparaît un autre type de composé, de formule δ -FeOOH (feroxyhyte). Comme les composés précédemment cités, cette phase est un produit secondaire fréquemment observé lors de l'altération des sulfures de type pyrrhotitique (Alpers et al., 1994; Bigham, 1994; Jambor, 1994). Cette image montre en outre la présence de chalcopyrite alors que les sulfures pyrrhotitiques sont absents. Il se confirme que la chalcopyrite présente une meilleure résistance à l'altération que la pyrrhotite. Cette image révèle la présence de carbonates de calcium en bordure de scorie.

Les produits de dégradation des sulfures forment un assemblage complexe de différents hydroxydes et/ou d'oxy-hydroxydes de fer. Leur organisation en diverses couches s'observe fréquemment en surface d'échantillon mais est difficile à expliquer. Elle pourrait, par exemple, témoigner de modifications des conditions de surface favorisant la précipitation de lépidocrocite plutôt que celle de goethite. Elle pourrait également être due à des états de déshydratation différents des hydroxydes de fer (III). Les analyses ponctuelles de ces phases trouvées fréquemment dans les fissures montrent qu'elles semblent efficaces pour le piégeage des métaux (Zn, Pb, As, Cu..., voir tableau 1), sans pouvoir toutefois affirmer que la totalité des métaux libérés lors de l'altération des sulfures est immobilisée.

Remarque : De la barytine (BaSO4) a également été mise en évidence par analyses au Raman et à la microsonde électronique. Elle est présente comme produit d'altération des sulfures, mais n'est que très rarement observée.



Image 5 : Image moléculaire du speiss altéré en bordure de scorie (Taille de l'image 33x29µm).

2 - Altération de la matrice vitreuse :

a – Les observations

Une observation attentive des fissures traversant les composés sulfurés met en évidence, à leur contact, une dégradation de la matrice vitreuse. Cette dégradation se manifeste par la persistance d'une zone résiduelle enrichie en Al et Si alors que les autres éléments constitutifs du verre sont absents. Lorsque les fissures ne recoupent pas de sulfures, cette dégradation du verre n'est pas observée.



Photo 2 : Illustration au MEB de la dégradation de la matrice vitreuse de la scorie ISF au contact des fissures remplies de goethite. La photo de droite correspond à un zoom sur la fissure et cette zone de verre altéré.

La cartographie EDS des éléments majeurs (Image 6, page suivante) constituant le verre altéré montre un enrichissement en aluminium et dans une moindre mesure en silicium en bordure d'une large fissure alors qu'un appauvrissement en calcium est net sur la même zone. Le remplissage des fissures est essentiellement constitué de fer et l'imagerie moléculaire montre que ces fissures sont constituées majoritairement de goethite (α -FeOOH) dont le spectre est bien caractéristique et d'hydroxyde de fer(III) hydraté en faible proportion probablement sous la forme d'un gel qui se caractérise par la bande large de faible intensité vers 670 cm⁻¹.



Image 6 : Cartographie EDS des éléments majeurs et image moléculaire illustrant la dégradation du verre au contact des fissures.

L'analyse de la zone enrichie en aluminium présente deux spectres Raman différents, attestant de la présence de deux composés distincts. Ils possèdent des larges bandes respectivement à 283, 313 et 660 cm⁻¹ pour le spectre (1); et à 360 et 705 cm⁻¹ pour le spectre (2). La différence de composition qui existe entre les deux zones est la teneur en fer qui parait un peu plus importante pour la zone du spectre (2). Ces deux spectres n'ont pu être identifiés car ils ne correspondent ni aux oxydes ni aux hydroxydes d'aluminium donnés dans la littérature. Les larges bandes sont caractéristiques en Raman d'un composé mal organisé (un verre ou un gel) qui serait ici riche en aluminium. Pour comparaison, le spectre de SiO₂,nH₂O est présenté.

L'image 7 (page 53) présente une autre figure d'altération de la matrice vitreuse, en bordure de speiss, qui se caractérise optiquement par un contraste de couleur. L'image moléculaire montre effectivement deux signatures Raman distinctes. On reconnaît le spectre Raman de la matrice non altérée. La zone de matrice en bordure du speiss présente un spectre de fluorescence non caractéristique mais qui témoigne d'une différence de composition ou de structure par rapport à la matrice non altérée. Nous remarquons également sur l'image quelques zones à l'interface des deux ensembles que nous venons de distinguer. Leur spectre Raman présente les mêmes caractéristiques que celui identifié pour le composé riche en aluminium (spectre 2 image 6) ce qui attesterait de l'altération de la matrice.

b – Interprétations

Ces deux images montrent une observation systématique à l'interface verre-fissure en présence de sulfures. Le verre présente une composition particulière puisque riche en Si et Al témoignant de la mobilisation des autres constituants lors de la circulation de la solution altérante. Le résultat de cette altération est un composé probablement amorphe dont la signature spectrale est caractéristique. L'acidité liée à la dissolution des sulfures semble être à l'origine de la dégradation de la matrice à leur proximité immédiate (voir photo D planche 1 et photo 2). Nous observons également en complément de ces zones d'altération, le développement dans le verre de petites fissures systématiquement reliées aux sulfures (voir photo F, planche photo 1 et photos 1A et 1B). On distingue ces petites fissures de celles héritées de la trempe de la scorie par leur extension et leur taille limitée. Elles sont colmatées par la précipitation de composés riches en fer, résultant probablement de l'infiltration de la solution altérante acide dans le verre. De telles fissures sont également observées au contact des fissures primaires.

L'acidité qu'entraîne la dissolution des sulfures lacunaires et/ou la précipitation d'hydroxydes de fer libérant des ions H^+ semblent être à l'origine une dissolution préférentielle du verre marquée par la mobilisation des alcalins (Na, K) et alcalino-terreux (Ca, Mg).

On observe alors, comme semblent le montrer les images EDS et moléculaires, la persistance d'une structure résiduelle constituée des éléments formateurs du verre (Si, Al) (voir analyses du verre altéré tableau 1). Le fer mobilisé lors de la dissolution du verre précipite ainsi à la surface de la zone altérée (dans les fissures). Une observation attentive des fissures secondaires ne permet pas d'observer ces zones de verre altéré.



Image 7 : Image moléculaire illustrant le verre altéré en bordure de speiss (Taille de l'image 17x15µm).

3 - Altération des billes de plomb

a – Les observations :

La caractérisation initiale des scories LBF et ISF montre qu'elles renferment des billes de plomb métal contenant des traces de Cu, Sn, Sb et As (voir chapitre I). Les scories de crassier montrent une dégradation importante des billes de plomb situées en bordure de scories ou au contact de fissures primaires, héritées de la trempe (Photos 3). Cette observation se vérifie pour les deux scories.



Photos 3 : Illustration en microscopie optique en lumière réfléchie de la dégradation des billes de plomb situées en bordure de scorie (coin inférieur gauche) (A, scorie LBF) ou au contact de fissures primaires (B, scorie ISF).

Afin d'identifier les différents produits d'altération de ces billes de plomb nous avons effectué des cartographies moléculaires. Puisque les résultats obtenus sont tout à fait similaires et reproductibles d'une particule à l'autre, nous ne présentons ici que les plus significatifs, pour une bille englobée dans la matrice vitreuse et située au contact de fissures (photo 3 B).

Les images moléculaires (images 8 à 11) sont présentées pages suivantes. Elles ont été effectuées sur une même bille de plomb, en allant de l'extérieur de la bille (au contact d'une fissure) vers l'intérieur de celle-ci. Sur l'image optique on remarque que l'altération de Pb métal semble débuter à la naissance de la fissure.

L'image 8 (page 55), en bordure de fissure, montre, outre la présence de la matrice, de sulfures de fer et sulfures complexes (Fe,Zn,Cu)S, des traces de sulfates basiques de type xPbO.PbSO₄. Ils sont caractérisés par la bande de vibration totalement symétrique (mode A_1) des sulfates, généralement située entre 979 cm⁻¹ pour PbSO₄ et 960 cm⁻¹ pour le sulfate basique extrême 4PbO.PbSO₄ (Batonneau et al., 2000). L'oxyde de plomb PbO sous sa forme quadratique, caractérisé par les bandes à 145 et 337 cm⁻¹ (Figure 2), est largement distribué à la surface de la zone analysée. Enfin, les carbonates de plomb, cérusite et carbonates basiques (xPbCO₃.Pb(OH)₂), sont également présents, mais en moindre proportion.



Image 8 : Image moléculaire des produits d'altération d'une bille de plomb (taille de l'image 23x29µm).

Les carbonates sont identifiables par la bande de vibration totalement symétrique (mode A_1) de la molécule carbonate située pour la cérusite à 1053 cm⁻¹ et pour l'hydrocérusite à 1037 cm⁻¹ (Figure 3). Cependant il existe entre ces deux composés de composition extrême des carbonates basiques (xPbCO₃.Pb(OH)₂) dont la bande de vibration se situe entre 1037 et 1053 cm⁻¹.







Figure 3 : Spectres Raman de référence pour les carbonates de plomb.

Sur l'image 9 (Page 58), les carbonates et sulfates de plomb basiques sont plus largement représentés. On note également la présence de la malachite $(Cu_2CO_3(OH)_2)$, composé identifié sans ambiguïté sur cette même zone. Un spectre de référence de ce composé est présenté sur la figure 4.



Figure 4 : Spectre Raman de la malachite.



Figure 5 : Spectre Raman de la jarosite ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) et de la plumbojarosite ($Pb_{0.5}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$).



Image 9 : Image moléculaire illustrant les produits d'altération d'une bille de plomb (taille de l'image 32x25 µm).

De plus, le traitement de l'image par SIMPLISMA, sur la même zone, met en évidence le sulfate de cuivre (Cu₂SO₄(OH)₂,H₂O) en faible proportion et non montré dans cette image. Ces composés secondaires sont probablement minoritaires et formés après altération des sulfures complexes situés en périphérie de la bille de plomb et en bordure des fissures. Etonnamment, nous n'avons pas identifié de carbonates, ni de sulfates de fer que l'on aurait pu attendre à proximité de la malachite. Or, les spectres des composés sulfatés sont caractéristiques (Figure 5) et il n'est pas possible de les confondre avec les composés identifiés précédemment. Ceci laisse supposer comme précédemment que les conditions du milieu ne sont pas favorables à la formation des sulfates ou hydroxy-sulfates de fer à partir de la dégradation des sulfures. En effet, les composés de type $Fe_8O_8(OH)_6SO_4$ sont instables en milieu humide à 20 °C et d'après Cornell et Schwertmann, (1996) se transforment spontanément en FeOOH selon la réaction :

$$Fe_8O_8(OH)_6SO_4 + 2H_2O \rightarrow 8FeOOH + H_2SO_4$$

Ces oxy-hydroxydes de fer (III) sont très largement observés dans les fissures comme produit d'altération des sulfures. On les retrouve au contact des billes de plomb. Les profils élémentaires effectués dans les fissures remplies de FeOOH montrent une diminution de la concentration en plomb à mesure que l'on s'éloigne de la bille de plomb. Le plomb ainsi mobilisé semble être, tout du moins partiellement, piégé lors de la précipitation de ces oxy-hydroxydes de fer.

L'image 10 (page 60), effectuée au cœur de la bille de Pb montre une prédominance des sulfates de plomb. Lorsque l'on s'éloigne du cœur de la particule (image 11, page 61), on retrouve les oxydes et les carbonates de Pb. Il faut noter que le carbonate de plomb identifié ici est nettement moins bien cristallisé que sur les autres images. Le carbonate de calcium qui apparaît en faible proportion en bordure de l'image est minoritaire et ne provient probablement pas directement de la dégradation de la bille de plomb.

Tous les composés identifiés dans notre étude concordent avec les observations faites quant à l'altération des billes de plomb métalliques placées dans l'environnement et notamment dans les sols (Jorgensen et Willems, 1987; Lin et al., 1995).



Image 10 : Image moléculaire illustrant les produits d'altération d'une bille de plomb (taille de l'image 30x45µm).

Chapitre II-Etude de l'altération naturelle des scories : caractérisation des scories de crassier



61

b - Interprétations sur le comportement des billes de plomb

L'ensemble de ces résultats nous permet d'émettre des hypothèses quant au processus chimique d'altération des billes de plomb piégées dans ces scories.

Le plomb métal, Pb(0), s'oxyde à l'air en présence d'eau et d'oxygène selon la réaction suivante:

$$Pb + \frac{1}{2}O2 + H_2O \rightarrow Pb^{2+}+2OH^{-}$$

Par ailleurs nous avons vu que l'altération de la pyrrhotite produit la formation de SO_4^{2-} et Fe(II) en solution selon la réaction :

Fe_{1-x}S + (2-x/2)O₂ + xH₂O → (1-x)Fe²⁺ + SO₄²⁻ + 2xH⁺ four events we feature the formation de FeOOH à partir de sulfates

Nous avons vu également que la formation de FeOOH à partir de sulfates basiques de fer conduit également à la libération de H_2SO_4 selon la réaction :

$$Fe_8O_8(OH)_6SO_4 + 2H_2O \rightarrow 8FeOOH + H_2SO_4$$

La circulation de l'eau issue de l'altération des complexes polymétalliques mobilise les sulfates qui, au contact des billes de plomb, entraînent la précipitation de sulfates de plomb selon la réaction :

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$$

La formation de ces sulfates de plomb se produit vraisemblablement simultanément à l'oxydation du Pb(0). En milieu basique carbonaté, les carbonates de plomb se forment selon la réaction :

$$Pb^{2+} + HCO_3^- \rightarrow PbCO_3 + H^+$$

Ensuite, en milieu aqueux alcalin, $PbSO_4$ se transforme en sulfate basique (xPbO.PbSO₄) puis en PbO qui se carbonate à l'air et à température ambiante selon les réactions :

$$3PbO + H_2O + 2CO_2 \rightarrow 2PbCO_3.Pb(OH)_2$$

 $2PbCO_3.Pb(OH)_2 + CO_2 \rightarrow 3 PbCO_3 + H_2O$

Les sulfates de plomb ont été identifiés plutôt au cœur de la particule alors que les espèces carbonatées et les oxydes sont observés à proximité des fissures. Cela laisse supposer que le fluide riche en sulfates, eau et oxygène qui circule dans les fissures altère progressivement la bille de Pb vers son centre. Les particules se carbonatent dans un second temps avec l'augmentation du pH et la présence du CO_2 de l'air.

Remarque : Les surfaces polies des échantillons de scories ont été gardées dans des boites fermées afin d'éviter au maximum l'exposition à l'air et à l'humidité. Or il n'est pas à exclure qu'une partie de ces échantillons s'est altérée après leur préparation, notamment en ce qui concerne leur carbonatation.

III – CONCLUSIONS SUR LE COMPORTEMENT DES SCORIES SOUMISES A L'ALTERATION METEORIQUE

Cette étude montre un comportement nettement différent des deux scories stockées sur le crassier et soumises aux conditions atmosphériques. La scorie LBF présente peu de signes d'altération alors que la scorie ISF est très dégradée.

La forte réactivité de la scorie ISF est directement liée à la présence des particules sulfurées. La circulation des eaux rendues acides par la dissolution des sulfures entraîne une dissolution de la matrice vitreuse. Cette double dissolution aboutit à une dégradation importante de certains grains de scories et à la précipitation de grandes quantités d'hydroxydes et/ou d'oxy-hydroxydes de fer.

On observe en outre, dans la scorie ISF, en complément de la fissuration primaire, la formation d'une fissuration secondaire accentuant vraisemblablement la dissolution du verre. La prolifération de ces fissures secondaires au sein de la matrice vitreuse et la précipitation de phases ferrifères pourraient engendrer des phénomènes de gonflement de la scorie qui restent toutefois à vérifier.

Les images moléculaires montrent que les composés riches en fer issus de la dissolution des sulfures et de la matrice vitreuse sont très variés (goethite, lépidocrocite, FeOOH amorphe, ferrihydrite, ...). La goethite semble être la phase dominante comme en attestent les images effectuées dans les fissures primaires. Ces phases se révèlent d'ailleurs efficaces contre la mobilisation des éléments toxiques (Pb, Zn, As...) présents dans les sulfures, dans la matrice ou associés aux billes de plomb. Nous ne pouvons toutefois affirmer une immobilisation et un piégeage total des éléments mobilisés par la seule observation de ces scories de surface. Des calculs de bilans de matière devraient être effectués pour s'en assurer en prenant en compte les teneurs en éléments toxiques dans les phases primaires, les quantités de ces phases dissoutes, les quantités de phases néoformées et leur teneur en éléments toxiques.

La carbonatation est un autre phénomène efficace dans le contrôle des éléments polluants mobilisés lors de la dissolution des billes de plomb ou des sulfures. On observe en effet la précipitation de carbonates de plomb et de carbonates de cuivre. Le calcium mobilisé lors de la dissolution de la matrice semble contrôlé par la précipitation de calcite.

Enfin, cette caractérisation des scories de crassier montre la grande utilité de la microspectroscopie Raman et de l'imagerie moléculaire, en complément des analyses chimiques ponctuelles dans l'étude des produits d'altération formés lors de l'altération de ces scories.

CHAPITRE III

INTERACTION EAU-SCORIE : RECHERCHE DES MECANISMES D'ALTERATION

Le chapitre précédent montre combien les scories sont sensibles à l'altération en milieu naturel sous l'action de l'eau. Des expériences bien contrôlées d'altération (lixiviation) en laboratoire peuvent préciser les mécanismes et les cinétiques des interactions entre les scories et l'eau. Toutefois, malgré différents essais de lixiviation, de nombreuses questions demeurent (Van Der Sloot et al., 1996; Wilson, 1994). Les modèles d'altération sont encore peu développés (Mandin et al., 1997; Parsons et al., 2001; Tack et al., 1993). Ils souffrent d'une caractérisation insuffisante de la minéralogie initiale et finale des scories et de leur surface réactive. Ils utilisent des hypothèses sur les équilibres chimiques et manquent de validation par des données de terrain (Parsons et al., 2001).

Nous avons donc cherché à simuler l'altération des scories en laboratoire par l'eau, sous deux conditions de pH. Ces expériences ne prétendent pas décrire le comportement à long terme des scories ou leur éventuelle toxicité mais doivent nous permettre de préciser les mécanismes d'interactions entre eau et scorie. Elles fourniront des éléments de comparaison aux observations réalisées sur les scories de crassier. Elles serviront également de base à une modélisation thermodynamique des interactions eau-scorie qui sera développée dans le chapitre suivant à l'aide du code de calcul EQ3/6 (Wolery, 1979).

L'altération des scories sera en grande partie due à l'altération de sa matrice vitreuse alumino-silicatée. Nous reviendrons donc tout d'abord sur les connaissances acquises sur l'altération des verres avant de s'intéresser aux principes de la lixiviation. La description des différents paramètres de l'altération nous permettra d'enchaîner sur les protocoles expérimentaux choisis pour notre étude et de présenter les principaux résultats de ces lixiviations.

I - L'ALTERATION DES VERRES : BIBLIOGRAPHIE

De l'étude de roches volcaniques comme analogue de verres naturels de stockage (Byers et al., 1985; Ewing, 1979; Grambow et al., 1985) aux études expérimentales sur la stabilité des verres sous différentes conditions (Berger et al., 1994; Crovisier et al., 1992; Gislason et al., 1993; Thomassin et Touray, 1979; Vernaz et Dussossoy, 1992), cela fait plusieurs décennies que les travaux sur l'altération d'une grande variété de matériaux vitrifiés sont menés. Ils ont conduit à différentes théories sur les mécanismes d'altération des verres. Ces mécanismes seront décrits après une rapide description de la structure des verres.

A- La structure des verres

D'un point de vue physico-chimique, un verre est un liquide surfondu figé (Scholze, 1980). D'un point de vue thermodynamique, un verre est un matériau métastable. Un verre est un solide isotrope dont la périodicité tridimensionnelle fait défaut à grande distance, contrairement aux solides cristallisés. Il présente un ordre à courte distance par la constitution de tétraèdres d'oxydes d'éléments métalliques plus ou moins liés entre eux. Pour Zachariasen, (1932), les tétraèdres de ce réseau désordonné peuvent se regrouper et former des anneaux répartis au hasard dans l'édifice vitreux. L'ordre ferait défaut au-delà

de 8 Angströms. Cette théorie du réseau désordonné est le modèle le plus couramment proposé pour la structure des verres.

B - Les éléments constitutifs du réseau vitreux

Ils sont classés d'après leur aptitude à former un réseau vitreux. On distingue trois types de cations :

• Les éléments formateurs de réseau (B, Si, P, As, Ge, Sb).

Ce sont des cations de coordinence 3 ou 4 qui peuvent constituer seuls des verres d'oxydes. Le nom de formateur vient de leur faculté à former une charpente de tétraèdres $[MO_4]^{4-}$ où M est un cation métallique relié à des oxygènes. Ces liaisons sont principalement covalentes et peuvent former des polymères à l'origine de l'ordre cristallin à courte distance.

 Les éléments modificateurs de réseau (Li, Na, Mg, K, Ca, Sn, Ba, Fe²⁺, Mn).

Ils forment difficilement à eux seuls des verres et viennent dépolymériser le réseau vitreux en s'intercalant entre deux tétraèdres. Ces cations présentent généralement une coordinence supérieure ou égale à 6 et leur liaison avec les atomes d'oxygène sont principalement ionique.

• Les éléments intermédiaires (Be, Al, Ti, Fe³⁺, Zn, Pb)

Selon leur coordinence, ces cations jouent le rôle de formateur ou de modificateur. Leur coordinence dépend de la composition du verre ; ainsi Al^{3+} ou Fe^{3+} sont en coordinence 4 (site tétraédrique) si des cations monovalents ou divalents (alcalins ou alcalino-terreux) viennent compenser le déficit de charge, liés à la substitution de Si⁴⁺ par Al^{3+} ou Fe^{3+} .

Enfin, l'oxygène est pratiquement le seul anion des verres silicatés. Trois types d'oxygène sont distingués d'après la nature de leur liaison avec les cations: les oxygènes pontants liés à deux atomes de Si, les oxygènes non-pontants liés à un atome de Si et un atome d'un cation modificateur et les oxygènes libres, liés à deux atomes de cations modificateurs. Le soufre peut être présent. Il serait incorporé de façon homogène sous forme de S²⁻ à la place des oxygènes du réseau (Smolczyk, 1980).

Peu d'informations sont disponibles sur la position des éléments Pb et Zn. Elle dépendrait de leur valence mais également de la nature des autres éléments présents. Ainsi Pb et Zn se comporteraient en modificateurs du réseau même si Zn peut être potentiellement formateur de réseau (Legrand, 1999). La valence du fer dépendrait de l'état redox du liquide silicaté. Fe³⁺ peut avoir une coordinence 4 ou 6 dans ces liquides (Hess, 1980) et un comportement similaire à celui de Al³⁺. Par contre, Fe²⁺ est considéré comme un modificateur de réseau (coordinence 6, (Mysen et al., 1985)) même si, pour de faibles fugacités d'oxygène, il peut se situer en position tétraédrique ou octaédrique (Darby Diar, 1985).
${\it C}\,$ - Les modes de dissolution des verres

La dissolution d'un verre dans une solution aqueuse est un mécanisme complexe. Elle résulte d'un échange d'ions avec la solution dont l'intensité varie avec le pH et la nature du verre.

On distingue trois modes de dissolution (Touray, 1980) :

• Le mode congruent.

Il se caractérise par une dissolution simultanée de tous les éléments du verre. Leurs rapports de concentration dans la solution sont alors les mêmes que dans le verre ; la dissolution est dite stœchiométrique.

• Le mode incongruent.

La précipitation de phases secondaires entraîne des rapports de concentrations différents entre le verre et la solution. La dissolution n'est pas stœchiométrique.

• Le mode sélectif

La précipitation de phases secondaires n'est pas seule responsable d'une dissolution non stœchiométrique. Il y a une extraction préférentielle de certains éléments contenus dans le verre par échange d'ions. Elle implique la constitution d'une structure résiduelle constituée des éléments les moins mobiles (pellicule d'altération). Ce type de dissolution est également appelé lixiviation.

La cinétique de dissolution du réseau vitreux s'explique par la conjugaison de 5 mécanismes élémentaires (Guy, 1989)

- 1 Transport des réactifs vers l'interface,
- 2 Adsorption à la surface (surtout H^+ et H_3O^+),
- 3 Réaction chimique de surface ; formation de complexes activés par rupture des liaisons oxygènes associées aux cations de la matrice,
- 4 Désorption des produits de la réaction,
- 5 Transport des produits loin de la surface.

Ces mécanismes se rapportent à deux phénomènes fondamentaux : les réactions de transport (étapes 1 et 5) et les réactions de surface (étapes 2, 3 et 4). Selon les conditions d'altération du milieu silicaté, la dissolution peut être contrôlée par l'un ou l'autre de ces mécanismes ou par les deux à la fois (Guy, 1989).

D - Les mécanismes de dissolution des verres

Ils impliquent plusieurs étapes.

1 - L'interdiffusion

Si les verres contiennent des alcalins ou d'autres éléments modificateurs, ils sont extraits par échange avec les protons de la solution. Il y a formation d'une pellicule hydratée dépourvue d'alcalins et d'alcalino-terreux décrit par la réaction :

$$Si-O-Na + H^+ \rightarrow Si-OH + Na^+$$
 (1)

Elle est favorisée en milieu acide ou neutre. C'est le processus qui prédomine en début d'altération. En système fermé, il entraîne une augmentation du pH jusqu'à des valeurs qui dépendent des conditions expérimentales, de la composition du verre et du rapport surface du verre/solution (Doremus, 1975).

2 - Hydrolyse du réseau silicaté

L'élévation du pH augmente la concentration en OH⁻ qui provoque la dépolymérisation des liaisons Si-O-Si par la réaction 2, qui se poursuit par la dissolution du réseau vitreux (réaction 3)

$$Si-O-Si + OH^{-} \leftrightarrow Si-OH + Si-O^{-}$$
(2)
$$Si-O^{-} + H_{2}O \leftrightarrow Si-OH + OH^{-}$$
(3)

C'est un mécanisme de réaction de surface qui sera favorisé en un milieu basique et dont l'intensité sera inversement proportionnelle au degré de connection des atomes de silicium entre eux. Les éléments du verre passent en solution de manière stœchiométrique ; la dissolution est congruente tant qu'aucune phase secondaire ne se forme (Vernaz et Dussossoy, 1992).

3 - Compétition entre interdiffusion et hydrolyse

Au début de l'altération, l'interdiffusion domine (I) puis il s'instaure une compétition entre l'interdiffusion et l'hydrolyse (II). Pendant cette phase, la dissolution peut être congruente. Aussi longtemps que le milieu est suffisamment dilué, la vitesse de dissolution est maximale et correspond à la vitesse de dissolution initiale Vo. Si la vitesse d'avancée du front d'interdiffusion ralentit puis devient inférieure ou égale au front de dissolution, on parlera d'atteinte de conditions stationnaires. Les vitesses d'altération deviennent de plus en plus différentes suivants les éléments considérés ; la dissolution est incongruente. Les causes de cette incongruence sont multiples et encore insuffisamment comprises. On l'attribue à l'existence d'une réaction retour de recondensation ou plus globalement à la formation d'une pellicule d'altération. Au fur et à mesure de l'altération, cette dissolution incongruente est de plus en plus marquée et la pellicule d'altération de plus en plus importante. Cette pellicule est généralement amorphe avec parfois quelques inclusions cristallisées. Elle freinerait le transfert des espèces chimiques du verre sain vers la solution en constituant un deuxième milieu de confinement. Cette incongruence peut également être le résultat de la précipitation de phases secondaires. Les phases secondaires classiquement décrites lors de l'altération des verres sont des phyllosilicates, des zéolites, des oxy-hydroxydes, des phosphates...(Advocat et al., 1991; Jercinovic et al., 1990; Thomassin, 1984; Vernaz et Dussossoy, 1992).



Figure 1 : Concentrations en solution ou épaisseur de matériau altéré en fonction du temps lors de l'altération d'un verre en système fermé (d'après Frugier, 2000).

II – LA LIXIVIATION DES DECHETS : GENERALITES

A - Classification des essais de lixiviation

Les tests de lixiviation sont menés pour comprendre les mécanismes d'altération d'un déchet ou pour répondre à des exigences réglementaires concernant leur mise en décharge ou leur utilisation. On distingue :

- Les tests d'extraction.
- Les tests dynamiques.

Les tests d'extraction (ou essais « en batch ») sont la mise en contact, sous agitation, d'un matériau avec une quantité prédéfinie de lixiviat. Ils permettent classiquement d'obtenir une quantité maximale lixiviable dans des conditions arbitraires ou d'estimer la solubilité des polluants contenus dans une matrice en fonction du contexte physico-chimique (test à pH contrôlé, Van Der Sloot, (1996). Ces essais sont réalisés sur des matériaux broyés pour augmenter la surface d'échange. Les essais « en batch » sont simples. Il peuvent être réalisés sur un temps limité (quelques heures à quelques jours) et présentent une bonne reproductibilité.

Les tests dynamiques caractérisent le relarguage des éléments lors de renouvellements successifs de la solution. Ils sont réalisés sur des matériaux massifs avec des temps variables (plusieurs jours à quelques semaines ou mois). Les essais « en colonnes » s'appliquent aux déchets granulaires. Ils simulent la circulation d'une solution au travers d'un site de stockage de déchets granulaires. Ils posent des problèmes de reproductibilité des résultats et impliquent une mise en œuvre assez lourde. Le remplissage

des colonnes, les effets chenalisants, les effets de colmatage, le rôle des gaz (O_2, CO_2) , l'activité biologique sont autant de problèmes qui peuvent entraîner une mauvaise reproductibilité de ces essais (Van Der Sloot, 1996).

A cette première distinction, classique, vient s'ajouter la classification en cours d'élaboration Centre Européen de Normalisation (Van Der Sloot, 1996; Mehu, 1999), qui distingue les tests selon leurs objectifs :

- Les tests de conformité (ou d'acceptation) qui vérifient la qualité de produits solidifiés vis à vis de la réglementation. Ils déterminent si un déchet est en conformité ou non avec des seuils de référence réglementaires. Ils ne permettent pas de déterminer le comportement d'un déchet à court terme et encore moins à long terme.
- Les tests de caractérisation proposent, par une approche couplée de la dynamique de relarguage (tests comportementaux), de la disponibilité des polluants (tests paramétriques) et la modélisation, une prévision du comportement à long terme de produits solidifiés.

B - Essais de lixiviation: conditions et paramètres

1 - La préparation des échantillons

La réduction de la taille des grains par broyage permet, en augmentant la surface de contact matériau-solution, d'augmenter la cinétique des réactions d'altération et donc de réduire les temps des essais. Le lavage des échantillons permet de nettoyer la surface du matériau ou d'éliminer des particules fines collées aux grains dont la dissolution pourrait interférer avec celle du matériau étudié.

2 - La solution altérante

a – Composition de la solution

La présence en solution de composés inorganiques (Cl⁻) ou organiques (carbone organique dissous) peut favoriser la formation de complexes métalliques. Celle de certains ions peut diminuer les cinétiques d'altération du matériau (Gin et al., 2000; Menard et al., 1998). Ainsi, Si ou Al inhiberaient l'altération. Les carbonates, sulfates, nitrates et phosphates peuvent inhiber partiellement ou totalement l'altération en fonction du pH. Ainsi l'altération de matériaux par de l'eau de pluie variera avec son acidité et sa concentration en certains éléments (Langmuir, 1997; Seinfeld et Pandis, 1998). Les variations de concentration en CO₂ atmosphérique (265 ppm en 1850 contre 360 ppm en 1996) et plus encore, les concentrations en SO₂, HCl ou HNO₃⁻ peuvent modifier le pH des eaux de pluie (Langmuir, 1997; Stumm et Morgan, 1996). L'eau déminéralisée reste toutefois la solution habituellement utilisée dans les essais de lixiviation.

b -Le pH

L'altération semble peu dépendre du pH pour des valeurs comprises entre 4 et 9. Elle augmente sensiblement pour des pH plus acides ou plus basiques (Brady & Walther, 1989). D'autre part, la solubilité des oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium est la plus faible des pH neutres. (Langmuir, 1997).

Pour des essais en conditions acides, le pH est ajusté par un ajout d'acide nitrique voire d'acide chlorhydrique qui est toutefois moins recommandé car des teneurs élevées en chlore peuvent gêner l'analyse ICP de certains métaux tels que l'arsenic (Fallman, 1997; Van Der Sloot, 1996). Des acides organiques (acide citrique) sont parfois utilisés pour simuler les conditions rencontrées dans les sols (Eick et al., 1996; Ettler, 2000). Pour des pH basiques, la soude (NaOH) est la plus utilisée et récemment des essais ont été réalisés avec des solutions saturées par un excès de chaux (Ca(OH)₂) pour simuler un milieu proche des bétons (Ettler, 2000).

c – Le potentiel d'oxydo-réduction

Van Der Sloot et al. (1994) notent de fortes variations des concentrations en certains éléments (Cd, Cr, Cu, Pb et Zn), liées aux conditions oxydantes ou réductrices à pH constant d'essais de lixiviation de scories et de déchets miniers. Le potentiel d'oxydoréduction intervient notamment dans le partage entre solution et produits secondaires des éléments qui présentent plusieurs état d'oxydation (Fallman, 1997). Le potentiel redox pourra d'ailleurs varier en fonction de la taille du réservoir gazeux dans le réacteur (système ouvert ou fermé).

d - Rapport liquide/solide

Le rapport entre volume de liquide et volume de solide doit éviter à la fois une saturation trop rapide de la solution et une trop grande dilution qui empêcherait l'analyse des solutions (Fallman, 1997; Van Der Sloot et al., 1996). La plupart des essais utilisent un rapport de 10. Le ratio S/V est plutôt utilisé dans l'étude de l'altération des verres. Il exprime la surface du verre par rapport au volume de la solution altérante.

e - Température

Plus la température est forte, plus la cinétique des réactions est élevée. C'est pourquoi les températures des essais vont jusqu'à 200°C. Toutefois, par commodité, de nombreux essais se déroulent à température ambiante (25°C).

f-Le renouvellement de la solution

Des renouvellements de la solution sont effectués pour maintenir de faibles concentrations qui entretiennent l'altération du matériau. Ce type d'essai dynamique simule l'effet de la pluie sur un site de stockage. Le temps de contact de la solution altérante avec le matériau (ou temps de résidence) devient un paramètre essentiel de l'intensité de l'altération qui est contrôlée par le taux de renouvellement de la solution. Ces simulations font classiquement appel à des essais « colonnes » même si des essais « batch » peuvent être utilisés (Bäverman, 1997; Tack et al., 1993).

g – La durée de l'essai

La durée d'un essai varie de quelques heures à quelques jours, voire à quelques semaines pour les essais colonnes. Pour ces derniers, cette durée dépendra des débits utilisés et de la quantité d'eau que l'on souhaite faire circuler au travers de la colonne. La durée d'un essai est difficile à estimer et dépendra bien sur de l'ensemble des paramètres susceptibles d'intervenir dans le processus d'altération simulé.

III – ETUDE DE LA LIXIVIATION DES SCORIES EN CONDITIONS STATIQUES

L'altération des scories est très sensible au pH (Deneele et al., Soumis). Les eaux de pluie du site de stockage sont acides à très acides avec un pH de 3,2 à 7,8. Aussi, deux conditions de pH initial (pH 3 et pH 5,6) ont été testées. Pour faciliter la quantification des transferts d'éléments entre scories et solution, nous avons réalisé des essais « batch » statiques en système fermé sur une période de 300 jours qui permet d'atteindre un état stationnaire dans nos réacteurs. Le pH de la solution varie librement au cours de l'essai. Les essais sont effectués sur des scories de sortie de four (voir chapitre I). Ils sont réalisés à température ambiante et donc avec une eau plus chaude que dans le milieu naturel.

A – Conditions opératoires

Pour s'affranchir d'un effet de dissolution des particules fines, les essais utilisent des scories d'un diamètre supérieur à 1 mm lavées selon le protocole (Abraitis et al., 2000) (trois rinçages de 5 minutes à l'acétone puis un à l'eau pure d'une minute, effectués sous ultra-sons).

Le rapport eau-scorie est de 5 avec 20 g d'échantillon pour 100 ml de solution. L'essai est effectué à température ambiante $(20 \pm 2^{\circ}C)$. 11 réacteurs (flacons en polyéthylène) sont préparés pour analyser la solution aux 11 échéances suivantes : 24 et 48 heures, 1 et 2 semaines, 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 10 mois (300 jours). Cela évite l'ouverture des réacteurs qui poursuivent l'essai, et de devoir ajouter de la solution. Les deux scories LBF et ISF sont traitées séparément.

Deux conditions initiales de pH sont utilisées pour l'eau d'altération et chaque type de scorie. Un pH de 3 avec de l'eau déminéralisée Milli-Q et de l'acide nitrique (essai pH3 ISF ou LBF). Un pH de 5,6 avec de l'eau déminéralisée Milli-Q (essai pH5,6 ISF ou LBF). Il y a donc 44 réacteurs qui sont fermés hermétiquement et stockés dans un lieu sec et à l'abri de la lumière. 10 réacteurs témoins pour chaque pH montrent l'absence de contamination sur la durée de l'essai.

B – Protocoles analytiques

1 – Analyse des solutions

A chaque échéance, le pH et l'Eh sont mesurés. La solution est filtrée sous vide à 0,2 μ m puis divisée en deux parties : l'une sert à l'analyse des anions, et l'autre, acidifiée à l'acide nitrique, à celle des cations. Les cations (Si, Ca, Fe, Mg, Al, Na, K, Ba, Cu, Mn, Pb et Zn) sont analysés par ICP-AES avec un seuil de détection de 0,01 mg/l. L'arsenic est analysé par absorption atomique four avec un seuil de 1 μ g/l. Les anions (NO₃⁻, SO₄²⁻ et Cl⁻) sont analysés par chromatographie ionique avec un seuil de 0,05 mg/l. Enfin l'alcalinité est mesurée par titration et exprimée en mg/l de HCO₃⁻. Les analyses ont été effectuées par nos soins au département « Chimie et Environnement » de l'Ecole des Mines de Douai. Les résultats complets sont donnés en annexe III.

2 – Analyse des échantillons

Après filtration, les filtres et les échantillons sont séchés puis stockés dans des flacons stériles. Les filtres sont analysés en DRX. Des échantillons sont collés sur des plots puis métallisés au carbone pour une analyse de surface au MEB-EDS. D'autres échantillons sont imprégnés dans la résine puis polis à la poudre diamantée pour les observer au microscope et les analyser à la microsonde électronique.

C – Description des résultats

Les résultats des essais sont présentés pour la scorie LBF puis pour la scorie ISF avec des diagrammes binaires qui montrent l'évolution du pH, du potentiel redox et des concentrations des anions et des cations en fonction du temps et pour les deux pH.

1 – La scorie LBF

a - Paramètres physico-chimiques

• Evolution du pH (Figure 2)

Dans l'essai pH3, le pH augmente rapidement pour se stabiliser autour de 9,85 et diminuer en fin d'essai à 9,2. Dans l'essai pH5,6, l'évolution est similaire avec un pH qui se stabilise autour de 10 et diminue en fin d'essai à 9,2. L'augmentation serait liée à la consommation des protons (H^+) lors des réactions d'hydrolyse ou d'oxydation du verre et des phases métalliques. La formation de produits secondaires (oxydes et/ou hydroxydes, carbonates...) contrôlerait le pH dans un second temps.



Figure 2 : Evolution du pH dans les lixiviats au cours du temps pour des solutions au pH initial de 3 et 5,6.

• Evolution du potentiel redox (Eh)

Pour les deux pH, le potentiel redox (Eh) évolue de façon similaire avec une baisse importante en début d'essai puis une stabilisation autour de 360 mV avec toutefois une légère augmentation finale pour l'essai pH5,6 (Figure 3). Les valeurs initiales sont 556 mV (pH3) et 446 mV (pH5,6). Les variations de potentiel redox d'une solution s'exprime également par pɛ, le logarithme négatif de l'activité de l'électron, lié à l'Eh par (Langmuir, 1997) :

$$p\varepsilon = \frac{[nF]Eh}{2.303RT} = \frac{Eh(volts)}{0.05916}$$

où n est le nombre d'électrons, F la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits et T la température. Dans une réaction, il exprime la disponibilité en électrons de la solution comme le pH donne celle des ions H⁺. La somme p ϵ +pH vaut 20,8 pour les solutions les plus oxydantes, 0 pour les plus réductrices (Lindsay, 1979). Si p ϵ +pH>14,8, la mesure du Eh peut être faussée par la précipitation d'oxydes à la surface de l'électrode (Whitfield, 1974). Cette somme est très rarement supérieure à 15 pour les essais LBF (voir annexe). Le potentiel redox montre que nos essais sont sous conditions oxydantes.





b-Analyse des anions

• Les nitrates

Les nitrates proviennent de l'acide nitrique utilisé pour l'essai pH3 (Figure 4). Ils sont consommés les deux premiers mois avec une concentration qui baissent progressivement de 62 à 40 mg/l pour se stabiliser ensuite.



• Les sulfates (Figure 5)

Pour l'essai pH3, leur concentration passe à 1,9 mg/l au bout de 14 j puis diminue et se stabilise à 1,5 mg/l en toute fin d'essai. Pour l'essai pH5,6, elle augmente progressivement les 3 premiers mois pour atteindre 2,25 mg/l puis diminue et se stabilise également à 1,5 mg/l.

• Les chlorures (Figure 5)

Pour l'essai pH3, leur comportement est similaire à celui des sulfates avec une concentration finale de 1,1 mg/l. Dans l'essai pH5,6, ils sont libérés progressivement avec une concentration qui se stabilise vers 2 mg/l pour les trois dernières échéances.



Figure 5 : Evolution de la concentration en sulfates et chlorures pour les essais LBF pH3 et pH5,6

• L'alcalinité (Figure 6)

Dans les deux essais, l'alcalinité, exprimée en concentration de HCO_3^- , augmente progressivement. Elle est toujours plus élevée dans l'essai pH3 avec une valeur finale de 54,1 mg/l contre 41,6 mg/l pour l'essai pH5,6.



Figure 6: Evolution de la teneur en HCO_3^- des lixiviats en fonction du temps.

c – Analyse des cations

Schématiquement, trois types de comportement peuvent être distingués dans nos essais à partir des analyses des cations (Figure 7 et Figure 8)

- Type 1 : une mise en solution progressive et continue au cours du temps (K).
- Type 2 : une mise en solution importante en début d'essai qui diminue progressivement pour devenir très faible en fin d'essai (Ca, Si, Mg, Na).
- Type 3 : une mise en solution importante en début d'essai qui diminue brutalement pour devenir très faible en fin d'essai (As).

Pour K, Ca, Si, Mg, Na et As, le comportement est identique dans les deux essais. Ce n'est pas le cas des autres éléments.



Figure 7 : Evolution de la concentration des cations pour les essais LBF pH3 et pH5,6.



Figure 8 : Evolution de la concentration des cations pour les essais LBF pH3 et pH5,6.

Fe, Mn, Cu et Ba présentent un comportement de type 3 pour l'essai pH3. Il est plutôt de type 1 pour l'essai pH5,6, avec une mise en solution plus tardive de Fe, Mn et Cu dont les concentrations sont inférieures au seuil de détection de l'ICP en début d'essai. Pour l'essai pH3, Pb et Zn montrent un comportement de type 3. Pour l'essai pH5,6, Zn garde le même comportement avec toutefois une augmentation de concentration en fin d'essai alors que le comportement du Pb se rapproche du type 1. Enfin, pour les deux essais, Al garde une concentration inférieure au seuil de détection de l'ICP (0,01 mg/l).

d – Observation et analyse des scories lixiviées (planche photos 1 et 2 pages 80 et 81)

Le MEB montre une altération importante du verre mais celle-ci est hétérogène à l'échelle des grains. Elle augmente avec la durée de l'essai. Elle se caractérise par le développement d'un squelette résiduel (photos 1, 2 et 3) dont l'analyse au MEB-EDS (voir tableau planche photo 1) révèlent l'absence de Na, K et la présence en quantités variables de Mg, Al, Si, Ca, Fe, Zn, Pb et Mn. Ce squelette est observé dans les deux essais mais il est moins fréquent dans l'essai pH5,6. Au fur et à mesure de l'altération, il est masqué par les phases néoformées. Les scories se couvrent de composés riches en fer (oxy-hydroxydes de fer et/ou d'hydroxydes de fer) (photo 4), de cérusite et de calcite (photos 5, 6, 7). Un carbonate de cuivre sous forme de rosaces constituées de fines aiguilles, certainement de la malachite, est également présent (photo 8). Ces carbonates de cuivre ne sont que très rarement observés.

Enfin de rares cristaux en aiguille sont observés l'essai pH3 à 300 j (photo 9). Leur petite taille rend leur analyse EDS délicate. Ils contiendraient Na, Al, Si, Ca, Mg, Fe et Zn mais une pollution des analyses par le verre ou la pellicule d'altération sous-jacente n'est pas exclue.

Planche photos 1 (pages suivantes) : Images MEB de la surface des échantillons lixiviés : Photo 1, 2 et 3 : état de surface du verre après un mois de lixiviation montrant le développement d'un squelette résiduel dont un spectre EDS est représenté. Le tableau décrit des analyses effectuées sur ce squelette. Photo 4 : Composés riches en fer (oxy-hydroxydes et/ou hydroxydes de Fe) recouvrant la surface de la scorie après 2 mois de lixiviation. Photo 5 : Précipitation de carbonates de Pb. Ces cristaux sont situés de part et d'autre d'une fissure primaire atteignant la surface de l'échantillon (observation après 2 semaine de lixiviation). Photo 6 : dissolution d'une bille de Pb et précipitation in situ de carbonates. On remarque également la dissolution du verre et le squelette résiduel (photo après 1 mois de lixiviation). Photo 7 : précipitation de carbonates de calcium en surface de scorie (observation après 300 jours de lixiviation). Photo 8 : Rosace constituée de fines aiguilles correspondant probablement à de la malachite (CuCO3) (Observation à 300 jours de lixiviation). Photo 9 : Cristaux en aiguilles développés à la surface du verre (Observation à 300 jours).





Les cartographies EDS effectuées (Cartographies EDS 1 et 2 pages 84 et 85) sur les scories LBF imprégnés dans la résine montrent la complexité de leur surface d'altération même si l'imprégnation peut l'avoir partiellement endommagée. Elles permettent cependant de montrer une forte dégradation de la surface des grains dont une illustration est proposée figure 9.

Contrairement aux observations classiques réalisées sur les verres altérés, le front de dissolution n'est pas parallèle à la surface initiale de la scorie. La fissuration permettrait une progression hétérogène de l'eau et donc de son altération vers l'intérieur de la scorie. La parfaite préservation des spinelles confirme leur résistance à l'altération (Colombel, 1996; Frugier, 2000; Kucha et al., 1996).

La première cartographie ne montre pas d'organisation particulière en bordure du verre. Elle indique une zone assez étendue dépourvue de Si, Ca (partie gauche du verre) même si on devine un léger enrichissement de ces éléments dans la bordure du verre située sur la droite de la photo. La cartographie de détail montre un enrichissement en Na, Al, Si et Ca voire en Zn laissant vers l'intérieur du grain une zone plus large où les particules dendritiques (oxydes de type wustite) semblent dissoutes alors qu'elles sont visibles à l'extrême droite de la photographie. Nous observons aussi une bande enrichie en calcium pour laquelle nous n'avons pas d'explication. Nous observons enfin un enrichissement en plomb à la surface qui serait lié à la précipitation de cérusite.

Ces observations expliqueraient les faibles teneurs en aluminium et sodium des lixiviats par leur rétention dans une pellicule superficielle enrichie en Si, Ca et Zn. Avec nos moyens d'observation, il est impossible de voir si ces éléments sont concentrés dans une phase secondaire qui se serait formée en surface puisque nous n'observons pas de formes cristallines particulières. Nous retiendrons donc cet enrichissement local de cet élément alors que les analyses EDS effectuées en surface n'avaient pas révélé de concentrations en Na à la surface du verre.

Si les spinelles résistent à l'altération, ce n'est pas le cas des billes de plomb qui sont entourées d'une auréole de plomb (voir cartographie 1). L'altération de la scorie ne semble pas se limiter à une altération de surface en raison d'un front de dissolution complexe. La fissuration primaire des échantillons permet la circulation de la solution au cœur des grains. Cette circulation augmentera la surface de dissolution et entraînera une dissolution préférentielle des phases et notamment des billes de plomb si celles-ci se trouvent à proximité de telles fissures.

La photo 5 de la planche photos 1 montre une précipitation de carbonates de plomb de part et d'autre d'une fissure. La circulation de la solution altérante par l'intermédiaire de ces fissures semble être à l'origine de la dissolution des billes de Pb englobées dans le verre et le plomb mobilisé par la solution précipitera ensuite en surface où les conditions sont favorables à la formation de carbonates. La dissolution d'une bille de plomb en cœur de grains est illustrée figure 9. Ces observations rejoignent les précédentes observations effectuées sur les scories de crassier où les billes de plomb à l'intersection de fissures ou à proximité immédiate de celles-ci présentaient des signes d'altération évidents, de même que la précipitation des phases secondaires in situ (oxy-sulfates de plomb, non observés ici, carbonates de plomb et du cuivre et une oxydation de la particule résiduelle). La dissolution de ces billes de plomb dépendra de leur position par rapport aux fissures et à proximité de celles-ci leur dissolution sera indépendante de la dissolution du verre. Ce qui ne sera pas le cas des billes englobées totalement dans le verre. La photo 6 planche photos 2 montre la dissolution d'une bille de plomb englobée dans le verre dont sa dissolution permet de révéler cette particule présentant une précipitation in-situ des carbonates. Enfin, les oxydes dendritiques de composition proche de la wustite semblent ne pas résister à l'altération puisqu'ils sont absents de la zone périphérique de dissolution de nos scories, correspondant à la zone de dissolution du verre. La vitesse de dissolution de ces oxydes sera dépendante de la vitesse de dissolution du verre.



Figure 9 : Photographies à 300 jours pour l'essai pH 3, illustrant l'état de dégradation de la surface du verre (photo de gauche) et la dissolution de billes de plomb à proximité de fissures, (photo de gauche).



Carto 2



Cartographie 1

Si





Cartographie 1 et cartographie 2 : Observation en lumière réfléchie et au MEB de la bordure d'une scorie LBF altérée 300 jours à pH3. Cartographie EDS des différents éléments.

2 – La scorie ISF

a - Paramètres physico-chimiques

• Evolution du pH (Figure 10)

Dans l'essai pH 3, le pH augmente rapidement jusqu'à 10,75 à 84 jours puis se stabilise à 10,5. Dans l'essai pH5,6, il montre la même évolution.



Figure 10 : Evolution du pH pour la scorie ISF.pour l'essai pH3 et pH5,6

• Evolution du potentiel redox (Figure 11)

Elle est similaire à celle observée pour la scorie LBF. Le potentiel redox diminue rapidement en début d'essai pour se stabiliser vers 350 mV. L'altération est en condition oxydante sur la durée de l'essai. La somme $p\epsilon$ +pH est supérieure à 16.



Figure 11 : Evolution du potentiel redox (Eh) pour la scorie ISF

b-Analyse des anions

• Les nitrates (Figure 12)

Présents uniquement dans l'essai pH3, leur concentration évolue de 62 mg/l vers 20 mg/l après 112 jours.



Figure 12 : Evolution de la concentration en nitrates des lixiviats pour l'essai pH3 ISF.

• Les sulfates (Figure 13)

Pour l'essai pH3, leur concentration marque un pic en tout début d'essai avant d'augmenter progressivement pour se stabiliser vers 4,5 mg/l en toute fin d'essai. Le comportement est similaire pour l'essai pH5,6 avec toutefois une diminution marquée et une stabilisation de la concentration en fin d'essai vers 2,5 mg/l.

• Les chlorures (Figure 13)

Dans les deux essais, leur concentration marque un pic important puis se stabilise respectivement à 1,5 et 1 mg/l



Figure 13 : Evolution de la concentration en sulfates et chlorures au cours du temps, lors des essais pH 3 et pH 5,6 ISF.

• L'alcalinité (Figure 14)

Dans l'essai pH3, l'alcalinité augmente fortement en tout début d'essai puis plus progressivement avec une valeur finale de 34,7 mg/l. L'essai pH5,6, montre le même comportement en début d'essai suivi d'une légère diminution et une stabilisation vers 25 mg/l en fin d'essai.



Figure 14: Evolution de la concentration en HCO₃ dans les lixiviats pour les essais pH3 et pH 5,6 ISF.

c – Analyse des cations

Les résultats sont assez proches de ceux qui sont observés pour la scorie LBF. L'essai pH3 montre les concentrations les plus fortes. On retrouve aussi les trois types de comportement :

- Type 1 : une mise en solution progressive et continue au cours du temps (K).
- Type 2 : une mise en solution importante en début d'essai qui diminue progressivement pour devenir très faible en fin d'essai (Ca, Si, Mg, Na, Ba).
- Type 3 : une mise en solution importante en début d'essai qui diminue brutalement pour devenir très faible en fin d'essai (Fe, Pb, Al, Mn, As).

Le comportement du potassium est toutefois moins net que dans l'essai LBF. Dans l'essai pH3, si la concentration en K augmente globalement, elle montre toutefois un palier entre 2 semaines et 4 mois. D'autre part, la concentration en K semble se stabiliser très rapidement pour l'essai pH5,6.

Comme pour la scorie LBF, certains cations montrent des différences de comportement entre les deux types d'essais. Dans l'essai pH3, la concentration de Cu marque un pic en tout début d'essai suivi d'une forte décroissance et devient inférieure à 0,01 mg/l. Dans l'essai pH5,6, elle augmente globalement et de façon plus importante en début qu'en fin d'essai. Celle en Zn se stabilise sous 0,01 mg/l après un pic de concentration précoce dans l'essai pH3. Elle continue à augmenter dans l'essai pH5,6.













d – Observation et analyse des scories après lixiviation (Planche photos 2, pages 92 et 93)

Les scories lixiviées sont recouvertes d'une couche épaisse de phases secondaires. La photo 1 illustre la précipitation abondante de composées riches en fer à la surface de ces scories. Là où elle est arrachée, la pellicule d'altération permet de révéler l'interface verrepellicule d'altération/phases secondaires (photos 2, 3, 4). A l'analyse, elle montre des compositions très variables mais caractérisées par l'appauvrissement ou l'absence de Na et K. Le plomb y est fortement concentré (jusqu'à 58% contre 3% en poids d'oxyde dans le verre sain). La pellicule d'altération semble composée de plusieurs couches et de ce fait son épaisseur est difficilement estimable. Sa frontière avec la couche de phases secondaires est en effet difficile à déterminer. La photo 5 présente une autre observation de la surface du verre dévoilant une surface craquelée qui correspond vraisemblablement à un gel amorphe sur lequel se développent des hydroxydes de fer riches en As (10,8 %) et de faibles concentrations en Si et Ca. L'arsenic est probablement adsorbé à la surface de ces hydroxydes alors que Si et Ca proviennent plus sûrement du gel sous-jacent.

On retrouve à la surface des échantillons la précipitation de carbonates de calcium (calcite, photo 6) et de carbonates de plomb (cérusite, photo 7). Enfin, on observe la formation de petits cristaux (photo 8) dont l'analyse révèle la présence de Pb mais aussi de S. Nous sommes vraisemblablement en présence de sulfates et/ou d'oxy-sulfates de Pb.

Les cartographies EDS fournissent des informations sur la structure et la composition de l'interface eau-scorie. La cartographie 3 page 94 montre une pellicule assez large situé uniquement en surface et qui ne montrant que la dissolution est essentiellement une dissolution de surface. Cette cartographie effectuée après 300 jours de lixiviation montre que l'interface réactionnelle se limite à la bordure du verre. Elle se marque par une concentration en surface de Ca, Si, Na, Pb et Zn. Une cartographie détaillée de la pellicule de surface (cartographie, 4 page 95) montre un front de dissolution parallèle à la surface initiale. Nous observons une structuration complexe de la bordure du verre. La zone la plus externe est marquée par un fort enrichissement en plomb. Cet enrichissement est relié à la précipitation des carbonates de plomb observés précédemment. Cette pellicule externe montre localement des enrichissements en Na alors qu'on observe également Si, Al et Ca. Ces derniers éléments sont surtout concentrés dans la pellicule sous-jacente, intermédiaire entre cette pellicule externe et le verre. Fe peut être parfois associé directement à ces éléments ou présent individuellement. La concentration locale de fer peut être attribuée à la précipitation d'hydroxydes de fer. Cette pellicule montre un enrichissement relatif en calcium par rapport au verre sous-jacent. Cet enrichissement est peut être attribuable à la présence de carbonates de calcium dont la précipitation abondante en surface des échantillons est illustrée par la Figure 17.

Cependant, ces observations sont vraisemblablement faussées par une mauvaise préservation de précipités de surface pourtant très abondants. Comme nous l'observions pour nos scories de crassier, la résine d'imprégnation semble dissoudre une partie des phases secondaires.





Planche photos 2 : images MEB. (PHOTOS 1 à 5 PAGE PRECEDENTE).

Photo 1- Précipitation d'oxy-hydroxydes et/ou d'hydroxydes de Fe en surface d'échantillon (Observation à 300 jours). **Photos 2, 3** – Développement de la pellicule d'altération en surface de verre. La photo 3 montre la superposition de « plusieurs couches » constituant cette pellicule d'altération (Observations à 1 mois) On distingue les composés ferrifères qui se forment en surface. **Photo 4** – Etat de la pellicule d'altération + phases secondaires au contact du verre sain (visible sur la gauche). Les cristaux qui ressortent sont des carbonates de Pb (Observation à 300 jours). **Photo 5** – Développement d'un gel amorphe en surface de verre. On y distingue la précipitation de composés riches en Fe et As.

Photo 6: Précipitation de carbonates de calcium en surface d'échantillon (observation à 300 jours). **Photo 7**: Précipitation des cristaux plats de cérusite (PbCO3) en surface d'échantillon (Observation à 300 jours). **Photo 8**: Petites cristaux riches en Pb et S correspondant vraisemblablement à des sulfates et/ou oxy-sulfates de Pb.





Cartographie 3 et cartographie 4 : Observation au MEB de la bordure d'une scorie ISF altérée 300 jours à pH3. Cartographie EDS des différents éléments.

Nous observons une surface de verre dont la morphologie est totalement différente de ce que nous avons observé pour la scorie LBF. L'établissement de la pellicule d'altération est net et nous nous rapprochons plus de ce qui est observé lors de l'altération d'un verre avec un front de dissolution parallèle à la surface initiale de la scorie. D'ailleurs l'interface scorie-solution représentée par la limite scorie-résine sur la Figure 17 présente une morphologie quasi rectiligne qui contraste nettement avec ce que nous observions pour l'autre scorie. Cette pellicule d'altération est le siège de précipitation de carbonates que nous attribuons aux enrichissements en Ca et Pb. La zone la plus externe montre à nouveau la présence de Na de manière ponctuelle et non diffus. Il est compris dans cette zone externe où on observe également un enrichissement en Zn. La dissolution des oxydes dendritiques est moins nette que pour la scorie LBF mais d'autres zones ont montré une absence de ces particules qui n'ont pas résisté à l'altération. Les spinelles sont toujours observés dans la bordure altérée des grains témoignant ainsi de leur stabilité. Une circulation de la solution par l'intermédiaire des fissures semble effective puisque nous observons systématiquement des signes d'altération des particules au contact de celles-ci ou à leur proximité immédiate. Les billes de plomb présentent les mêmes signes d'altération que dans la scorie LBF. La dissolution des sulfures et des phases métalliques riches en Fe se traduit par un développement périphérique d'hydroxydes de fer comme l'illustre une cartographie EDS effectuée sur un sulfure en cœur de scorie (cartographie 4 page 97). Cette cartographie peut être comparée à la cartographie EDS d'un sulfure sain présentée au chapitre I. L'observation des surfaces polies montre une forte réactivité des complexes polymétalliques et des sulfures. Nous effectuons les mêmes observations que sur les échantillons provenant du crassier. La prolifération des composés riches en fer est importante en surface d'échantillon mais également dans les fissures (figure 17). La dissolution du verre au contact de ces fissures n'est cependant que rarement observée.

Nous ne tirerons pas de conclusions hâtives sur ces essais quant à la reproduction des conditions régnant sur le crassier. Cependant, les observations confirment celles effectuées précédemment et la dissolution des sulfures et du speiss est manifeste. L'altération de ces phases entraîne la précipitation des composés riches en fer dans les fissures.



Figure 17 : Observation de la surface de la scorie ISF par microscopie optique en lumière réfléchie. La photo de gauche illustre la précipitation de carbonates de calcium et le colmatage de fissures par des hydroxydes de fer. La photo de droite montre la précipitation de carbonates de calcium à la périphérie d'une bille de plomb partiellement dissoute.



Cartographie 4 : Cartographie EDS d'un sulfure altéré dans la scorie ISF après 300 jours de lixiviation.

D – Synthèse des essais

Les différents essais montrent dans l'ensemble une stabilisation des concentrations des éléments dissous en fin d'expérience. L'observation des scories lixiviées suggère trois processus susceptibles de concourir à fixer les éléments issus de la dissolution du verre :

- La précipitation de phases secondaires,
- L'adsorption d'éléments sur les phases secondaires (notamment les hydroxydes de fer).
- La rétention de certains éléments dans la pellicule d'altération du verre.

L'abondance des phases secondaires et l'état de surface du verre sont différents pour les deux scories. La pellicule d'altération du verre est bien visible pour la scorie ISF, nettement moins pour la scorie LBF. Le développement de la pellicule d'altération et son recouvrement par des phases secondaires pourraient limiter le transfert des espèces chimiques entre le verre sain et la solution et ainsi ralentir l'altération.

E – *Le* comportement global des scories et des diverses phases

Nous allons estimer les pertes en éléments dans les essais pour mieux définir leur comportement, les comparer dans les deux scories et préciser ainsi les mécanismes d'altération. La perte de masse d'un élément rapportée à sa teneur dans le verre de la scorie et à la surface de la scorie est donnée par :

$$NL_{(i)} = \frac{C_i V f_i}{x_i \cdot S}$$

avec

NL(i) perte de masse normalisée du matériau pour l'élément i en g.m⁻²

Ci concentration de l'élément i dans le lixiviat en g.l⁻¹

- V volume du lixiviat en l
- Fi facteur de conversion élément/oxyde de l'élément i
- Xi teneur en oxyde i dans le verre
- S surface du matériau en m²

Cette perte peut être également rapportée à la durée de l'essai et s'exprime alors en $g/m^2/j$. Un des intérêts des valeurs NL(i) est de pouvoir comparer des "mobilités relatives" des éléments puisque d'une certaine manière, le terme C_i.V donne la perte de masse liée à l'altération et que celle-ci est rapportée à la teneur initiale de l'élément dans le verre.

1 - Détermination de la surface réactive des matériaux

La mesure BET (adsorption d'azote) de la surface spécifique s'est révélée impossible. La surface spécifique a donc été estimée par le calcul. Les scories sont assimilées à des sphères parfaites de diamètre d=3 mm¹ dont la surface spécifique par unité de masse vaut (Gregg et Sing, 1982):

$$S = \frac{6}{\rho d}$$

où ρ est la masse volumique (g/cm³). Les masses volumiques des scories LBF et ISF, déterminées au pycnomètre à hélium, sont respectivement de 3,81 et 3,62 g/cm³. Les calculs mènent à une surface spécifique de 105 cm⁻¹ pour la scorie LBF et 110,4 cm⁻¹ pour la scorie ISF. Ces valeurs sont très proches et le rapport S/V (surface sur volume de scorie) est très faible (environ 1 cm⁻¹).

2 – Influence du pH sur l'altération des scories

a - La scorie LBF

La perte de masse normalisée totale (NL_T) est reportée pour les deux essais dans la Figure 18. Elle est toujours plus importante pour l'essai pH3 (environ trois fois à 14 jours) mais cette différence diminue avec le temps. Elle est de 17 et 13 g/m² à 300 jours soit environ 6 10^{-2} et 4 10^{-2} g/m²/j pour les essais pH3 et pH5,6.



Pertes de masse normalisées totales en g/m²

Figure 18 : Perte de masse normalisée totale de la scorie LBF en fonction du temps pour les essais pH3 (LBF AC) et pH5,6 (LBF ED).

¹ Rappelons que les essais ont été réalisés sur des scories de taille supérieure à 1 mm alors que les scories ont une taille comprise entre 0 et 5 millimètres. Une valeur de 2 mm aurait peut être été plus représentative mais pour s'affranchir de la tortuosité des grains ,de leur fissuration liée au refroidissement et de leur porosité, nous avons considéré que la taille moyenne des grains est de 3 millimètres.

Pour les deux essais, l'évolution des pertes de masse normalisées (Nl_i) pour les éléments majeurs² est présentée figure 19 et 20 et le Tableau 1. Elles montrent que la dissolution est incongruente dès le début de l'essai et que la libération des éléments se ralentit voire s'arrête pratiquement pour certains éléments au bout de quelques jours. Ce comportement est d'autant plus marqué que les quantités libérées sont importantes, ce qui est favorisé par un pH initial bas.

Le comportement de Na et K diffère. K est libéré progressivement tout au long de l'essai au contraire de Na dont le comportement est proche de Ca, Si ou Mg.

Fe, Zn, Pb présentent un pic initial correspondant à une mobilisation initiale rapide suivie d'une forte décroissance et d'une stabilisation puisque ces éléments ne sont pas détectés dans les lixiviats.

Il apparaît que le pH de la solution altérante entraîne un comportement différent de la scorie même si les évolutions des pertes de masse semblent montrer des valeurs à 300 jours qui se rapprochent. Cela se traduit d'ailleurs par une valeur de pH identique à cette échéance alors que les conditions initiales sont très différentes (pH final pour les deux essais = 9,2).



Figure 19 : Evolution des pertes de masse normalisées de Si, Ca, Mg, Na et K pour la scorie LBF pour l'essai pH3.

² Les concentrations en Al étant sous le seuil de détection de l'ICP, il n'est pas considéré ici.



Figure 20 : Evolution des pertes de masse normalisées de Si, Ca, Mg, Na et K pour la scorie LBF pour l'essai pH 5,6.

	LBF ACIDE	LBF ED
pH en fin d'essai	9,2	9,2
[Si] à l'état stationnaire en mg/l	5,22	6,69
[Ca] à l'état stationnaire en mg/l	25,30	18,70
[Na]à l'état stationnaire en mg/l	0,92	0,55
[K] à l'état stationnaire en mg/l	3,76	2,78
[Pb] à l'état stationnaire en mg/l	0,02	0,2
[Zn] à l'état stationnaire en mg/l	0,03	0,2
NL totale à 300 jours en g/m ²	16,67	13,18
Taux d'altération moyen en g/m²/j	5,6 10-2	4,4 10-2

Tableau 1 : Comparaison du comportement de la scorie LBF pour les essais pH3 et pH 5,6.

b – La scorie ISF

La Figure 21 et Tableau 2 donne les NL_T pour les essais ISF. L'évolution de la NL_T de l'essai pH3 est marquée par sa nette augmentation vers 112 et 140 jours. Ce pic de concentration est lié à celui de As. Pour ce même essai, on observe un léger pic initial correspondant à une libération importante de Fe, Zn, Pb qui sont par la suite stabilisés.

Pour l'essai pH5,6, l'évolution des NL_T montre une stabilisation de la dissolution. Les NL_T sont très proches à la fin des deux essais : 10,9 et 7,7 g/m² soit par unité de temps 3,6 10⁻² et 2,6 10⁻² g/m²/j.





Figure 21 : Evolution des pertes de masse normalisées totales pour la scorie ISF pour ces essais statiques à pH3 (ISF AC) et à pH5,6 (ISF ED).

On retrouve le même comportement que la scorie LBF pour l'évolution des Nl_i (Figure 22 et 23). La dissolution est incongruente dans les deux essais. L'évolution de la Nl_i de Na suit à nouveau celle de Si, Ca et Mg alors que le potassium a un comportement différent suivant l'essai. Les Nl_i évoluent progressivement lors de l'essai pH3 alors qu'elles se stabilisent lors de l'essai pH5,6. Hormis une légère stabilisation des Nl_i en K entre 14 et 112 jours, on considèrera que celles-ci augmentent globalement et que le potassium peut être utilisé comme marqueur de l'avancement de l'altération. Comme pour la scorie LBF, les Nl_i de Fe, Pb, Zn ne peuvent pas être discutés.



Figure 22 : Evolution des pertes de masse normalisées de Si, Ca, Mg, Na et K pour les essais pH3.


Figure 23 : Evolution des pertes de masse normalisées de Si, Ca, Mg, Na et K pour les essais statiques réalisés avec une solution à pH initial 5,6.

	ISF ACIDE	ISF ED
pH en fin d'essai	10,1	10,5
[Si] à l'état stationnaire en mg/l	3,43	2,5
[Ca] à l'état stationnaire en mg/l	34,1	17,95
[Na]à l'état stationnaire en mg/l	0,38	0,50
[K] à l'état stationnaire en mg/l	5,22	3,49
[Pb] à l'état stationnaire en mg/l	0,15	0,07
[Zn] à l'état stationnaire en mg/l	<0,01	<0,01
NL totale à 300 jours en g/m ²	10,94	7,71
Taux d'altération moyen en g/m²/j	3,64 10 ⁻²	2,57 10-2

Tableau 2 : Comparaison des données relatives à la scorie ISF pour les deux conditions initiales de pH testées lors de ces tests statiques.

c - Remarques

La valeur exacte du pH initial semble avoir peu d'influence sur l'altération et le milieu apparaît rapidement tamponné à des valeurs de pH plus élevées et très proches à la fin des deux types d'essai. Les concentrations élevées en certains éléments dans les lixiviats en début d'essai (Fe, Pb, Zn) ne sont que transitoires et se stabilisent rapidement suggérant un contrôle secondaire de ces éléments. Ils montrent d'ailleurs de très faibles concentrations en fin d'essai et leur influence sur les pertes de masse totales est limitée. Les pertes de masse normalisées montrent d'ailleurs que la dissolution des scories reste faible dans les deux conditions testées.

Des conditions initiales acides entraînent une augmentation du pH de la solution par la mobilisation des alcalins du verre. Le comportement global des scories dépendra donc fortement de l'altération du verre et d'une rapide mise en solution de ces éléments. L'altération du verre entraîne l'établissement d'une pellicule d'altération qui pourrait limiter le transfert des éléments par diffusion. Les chutes de concentration lors des essais sont d'autant plus importantes que les conditions initiales étaient agressives. Le développement d'une telle pellicule peut être une des causes de cette chute tout comme la précipitation de phases secondaires peut « blinder » la surface de la scorie et ralentir le transfert des éléments.

Un essai à pH contrôlé pourrait préciser l'effet du pH sur l'altération des scories. Toutefois, les conditions de ce type d'essai s'éloigneraient de celles rencontrées par les scories sur un crassier. En raison de la précipitation abondante de phases secondaires, la transposition des résultats de nos essais au crassier est également discutable. La mobilisation des éléments lixiviés par l'eau de pluie n'est pas considérée, pas plus que leur évolution dans des milieux dont les conditions peuvent être très différentes (milieu réducteur, activité bactérienne, équilibre avec les gaz atmosphériques...). Nos essais représentent donc un cas particulier d'interactions eau-scories mais ils permettent néanmoins d'étudier leurs mécanismes dans des conditions bien contrôlées.

d - Comparaison du comportement de la scorie LBF et la scorie ISF à pH initial 3

Ce sont pour ces conditions initiales de pH que seront effectués les calculs de chemins réactionnels présentés au chapitre V. Nous proposons donc de comparer le comportement des scories LBF et ISF dans les essais pH3.

La scorie LBF montre une NL_T supérieure à celle de la scorie ISF. Une comparaison des Nl_i de K, traceur de l'avancement de la dissolution du verre, montre un comportement différent des deux scories avec une quantité de verre dissoute supérieure pour la scorie LBF (figure 24).Un rapide calcul de la quantité de verre dissous à partir des teneurs en K en solution montre une dissolution de 0,121 g de verre LBF contre 0,07 g de verre LBF.





Trois raisons peuvent être évoquées pour expliquer cette différence de l'intensité de la réaction entre les deux scories :

- Des différences de chimisme de leurs verres.
- Des différences d'assemblage minéralogique. La scorie ISF contient des phases sulfurées et des assemblages polymétalliques complexes qui ne sont pas présents dans la scorie LBF.
- Une combinaison de ces deux facteurs

La composition chimique des verres

Le verre ISF se distingue du verre LBF par de plus faibles concentrations en plomb alors qu'il est plus riche en aluminium, en zinc et en soufre. Les alcalins présentent des teneurs comparables de même que le silicium et le calcium (Tableau 3).

	% SiO ₂	% CaO	% FeO	% Al ₂ O ₃	% РЬО	% ZnO	% SO3	% Na ₂ O	% K ₂ O
Verre LBF	26.43	22,01	27,07	2,43	3,58	11,03	0,86	0,67	0,36
Verre ISF	24.47	21,12	25.04	9,27	0,24	8,36	3,00	0,57	0,89

Tableau 3 : Rappel de la composition initiale des verres LBF et ISF pour quelques éléments

L'altération des verres est fortement influencée par la composition (Gin et al., 2000; Jegou, 1998). L'examen des compositions chimiques révèle une différence non négligeable de la teneur en Al. Cet élément joue un rôle important dans la structure des verres puisqu'il présente la capacité de réparer les coupures du réseau vitreux dues aux oxygènes non-pontants créés par les alcalins et alcalino-terreux. Il présente aussi une forte affinité pour les pellicules d'altération. Ainsi une concentration initiale plus importante permettrait la formation d'une pellicule d'altération plus dense et plus à même de limiter le transfert des espèces en solution (barrière diffusionnelle) et de ralentir la dissolution du verre. Pb et sa coordinence dans le verre pourrait également jouer un rôle. En le considérant comme modificateur du réseau, il sera fortement mobilisé lors de la phase d'échange ionique avec la solution. Cette mobilisation sera plus importante en milieu acide ou basique (comportement amphotère de Pb), et entraînera la persistance d'un réseau vitreux moins réticulé et moins résistant à l'altération. D'après les teneurs en Pb de nos verres, nous ne pouvons que suggérer cette hypothèse. Cet élément présente classiquement une affinité marquée pour les pellicules d'altération et la confection de verres du même nom confirme la bonne tenue des verres contenant cet élément. Les alcalins ne présentent pas de variations de composition à même d'envisager un rôle prépondérant de ces éléments dans la stabilité des verres. Zn, en fonction de sa position de formateur ou de modificateur du réseau vitreux, aura également un rôle déterminant sur la stabilité du verre, pour les mêmes raisons évoquées pour Al et Pb.

Cette distinction chimique entre les deux verres et les hypothèses formulées quant au rôle de ces différents éléments sur leur stabilité nous amènent à comparer les observations effectuées à l'issue de ces essais. On peut raisonnablement envisager une influence favorable de l'aluminium sur la scorie ISF en raison de l'observation importante de pellicules d'altération alumineuses mais concentrant également d'autres éléments (Fe, Zn, Mn, Pb...). Ces pellicules sont bien visibles et pourraient être une des raisons du comportement distinct des deux verres puisqu'elles sont peu ou pas visibles sur les échantillons de la scorie LBF. Celle-ci présente une structure résiduelle squelettique témoignant d'une stabilité inférieure du verre LBF puisque ces essais sont réalisés dans les mêmes conditions. La morphologie de surface du verre en fin d'essai serait donc le résultat d'une stabilité moindre pour le verre LBF en raison d'une composition chimique différente.

L'assemblage minéralogique initial

La présence de particule à forte réactivité en milieu acide (les sulfures et les phases métalliques riches en fer) dans la scorie ISF peut être à l'origine d'une mobilisation d'éléments dont la solubilité limitée engendre la précipitation abondante de phases secondaires en surface de grains ou dans les fissures initiales. La réactivité importante des sulfures a été de nombreuses fois démontrée (Alpers et al., 1994; Jambor, 1994; Mc Gregor et al., 1998) et nos observations confirment cet état de fait. L'altération de ces phases engendre une mobilisation importante du fer qui se traduit ensuite dans nos conditions d'essais par la précipitation abondante de phases secondaires de type hydroxydes de fer, qui viennent à la fois blinder ces mêmes particules mais également blinder la surface du verre. C'est globalement une surface de contact eau-sulfures mais également une surface de contact eau-verre qui devient moins importante par la prolifération de ces hydroxydes de fer. Ce mécanisme montre combien les sulfures considérés comme néfastes dans le comportement de sous-produits industriels ou dans les stériles miniers auront une influence plutôt favorable dans nos conditions d'essai.

L'altération du verre et le développement de pellicules d'altération comme la dissolution des sulfures générant des solutions riches en éléments à solubilité limitée peuvent être à l'origine du comportement différent de la scorie ISF. Ces produits d'altération viennent ainsi protéger la scorie contre l'avancée de la dissolution. Le développement de ces phases secondaires riches en fer ont ainsi un rôle positif dans la poursuite de la dissolution comme dans le contrôle en solution de certains éléments qui viendront éventuellement s'adsorber à la surface de ces phases (exemple de l'arsenic). Une contribution de ces deux phénomènes peut bien sûr être effective mais il est difficile de faire la part de la contribution individuelle de ces deux mécanismes pour expliquer le comportement différent des deux scories. Les pertes de masse normalisées de K montrent en effet un comportement similaire des deux verres jusqu'à l'échéance à 14 jours où les pH des solutions relatives à la scorie LBF ou ISF sont de 9,16 et 10,4. C'est à partir de cette échéance que le comportement se différencie, où l'établissement de la pellicule d'altération mais également la précipitation des hydroxydes de fer en surface d'échantillons (observé au MEB EDS) entraînent un ralentissement de la vitesse de dissolution du verre ISF.

CHAPITRE IV

SIMULATIONS ET INTERPRETATIONS THERMODYNAMIQUES DES INTERACTIONS EAU-SCORIES

I – LA MODELISATION GEOCHIMIQUE : GENERALITES

A - Introduction

Tout système naturel qui évolue sous l'action de paramètres comme la température, la composition des fluides... tend vers un équilibre thermodynamique qui correspond à un minimum de son énergie libre. Différents codes de calcul (Kindis, Chess, EQ3/6...) simulent cette évolution et notamment les interactions entre un fluide en déséquilibre avec un ensemble de constituants solides (verre, minéraux). A l'aide du code de calcul EQ3/6, nous avons tenté de modéliser les essais de lixiviation, réalisés sur nos scories. Différentes conditions favorables sont à priori rassemblées pour cette modélisation :

- Le matériau de départ, la composition de la solution altérante et les conditions de l'altération sont connus.

- Le système est fermé et sa géométrie est simple. La circulation ou un renouvellement des fluides n'est pas à prendre en compte.

- La plupart des données thermodynamiques nécessaires sont disponibles.

- Nous disposons d'observations et d'analyses sur les produits d'altération qui permettent de discuter des résultats de la modélisation.

Il s'agit bien sur d'une première approche de la modélisation de l'altération de nos scories mais celle-ci nous semble fondamentale pour préciser ses mécanismes et estimer ses effets à long terme.

B – Courte introduction sur les codes de calculs

Les premiers codes de calcul thermodynamiques cherchaient à prédire la distribution ionique des éléments dans les eaux naturelles à partir des travaux de Garrels et Thompson (1962) sur la spéciation de l'eau de mer et de Garrels et Christ (1965) sur les équilibres minéraux-solutions. Helgeson, ses élèves et de nombreux autres chercheurs à leur suite ont développé les programmes du type « PATH » qui permettent de simuler la transformation d'une roche au contact d'une solution altérante dans un système fermé. Schématiquement, le fonctionnement de ces programmes est basé sur la résolution numérique d'un système d'équations non linéaires qui intègrent les contraintes de neutralité électrique de la solution, de conservation de la masse des éléments chimiques et d'équilibre thermodynamique (lois d'action de masse) entre minéraux et solutions et entre espèces en solution. La résolution pas à pas pour un petit incrément d'avancement de la réaction ou de temps de ce système d'équations permet de simuler l'évolution vers l'état d'équilibre.

De nombreux codes de calculs existent aujourd'hui qui prennent en compte des systèmes et des processus de plus en plus complexes et font appel à des algorithmes de calcul de plus en plus sophistiqués.

$C - Le \ code \ de \ calcul \ EQ3/6$

Nous avons utilisé le code EQ3/6 dans sa version 7.2 associé à la base de données thermodynamique Data0.comV7 (Wolery et Daveler, 1992b). Il s'agit du programme classique de type "PATH" développé à la suite des travaux d'Helgeson et de son équipe au « Lawrence Livermore National Laboratory ». Il contient deux programmes : EQ3 et EQ6.

1 –EQ3

EQ3 établit un simple diagnostic « thermodynamique » du système étudié. Il détermine à partir des lois d'action de masse et pour des conditions fixées par l'utilisateur (composition de la solution, température, pH, Eh, fO_2 , fCO2, équilibre avec un minéral...):

- La distribution des espèces aqueuses dans la solution (**spéciation**). Pour cela, il calcule leur activité.
- L'état de saturation de la solution. Il calcule l'indice de saturation (log Q/K) de la solution pour chaque minéral de sa base de données.

Ce diagnostic établit les déséquilibres entre minéraux et solution et donne donc le sens naturel d'évolution du système étudié dans les conditions choisies.

2 – Le code EQ6

A partir du diagnostic établit par EQ3 et pour le système étudié, EQ6 calcule pour un petit incrément de temps (ou d'avancement d'une réaction) les quantités de minéraux dissous (ou précipités) et la nouvelle composition de la solution qui en résulte. La répétition de ce calcul définit un "chemin réactionnel" qui simule l'évolution du système. Toutefois, si les constantes d'équilibre thermodynamiques sont maintenant bien connues, il n'en est pas de même des paramètres voir des lois qui contrôlent la cinétique de réaction des minéraux. Il est donc essentiel de bien définir la réaction qui pilotera l'évolution du système.

3 – Les formalismes utilisés dans EQ3/6

a – Calcul de spéciation

Les analyses chimiques ne donnent que la concentration totale d'un élément dissout. En réalité, un élément se trouve dans différentes espèces aqueuses dont les activités dépendent du pH, de la température, de la composition... de la solution. Le calcul de spéciation consiste à déterminer ces activités. Il s'agit pour cela de résoudre un système d'équation (conservation de la masse, loi d'action de masse, neutralité électrique) par la méthode d'itération de Newton-Raphson (Wolery, 1992a). Pour Pb, l'équation de conservation de la masse s'écrit :

 $m_{\rm T, Pb} = m_{\rm Pb}^{2^+} + m_{\rm Pb (OH)2}^0 + m_{\rm PbCO3}^0 + m_{\rm PbHCO3}^+ + m_{\rm PbSO4}^0 + m_{\dots}$

où m représente la concentration de chaque espèce aqueuse qui porte le plomb. La valeur de ces concentrations est également contrainte par la loi d'action de masse des réactions de dissociation des espèces aqueuses. Par exemple, pour la dissociation de l'espèce PbCO₃ en solution :

$$PbCO_{3 (aq)} \Leftrightarrow Pb^{2+} + CO_{3}^{2-} \text{ et } K_{PbCO_{3(aq)}} = \frac{a_{Pb}^{2+}a_{CO_{3}}^{2-}}{a_{PbCO_{3(aq)}}}$$

Avec K, la constante d'équilibre de la réaction et a, l'activité de l'espèce aqueuse i (Wolery, 1992a). L'activité est liée à la concentration par :

$a_i = m_i \gamma_i$

où γ_i est le coefficient d'activité et m_i la concentration de i (mol/kg H₂O).

Dans une solution idéale, le coefficient d'activité vaut 1. C'est généralement le cas des solutions très diluées. Dans une solution non idéale, en général plus concentrée, il existe des interactions entre les espèces, notamment les espèces chargées, qui font qu'elles ne sont plus en totalité disponibles pour les réactions. γ_i mesure cet écart à l'idéalité (Made, 1991).

Le calcul des coefficients d'activité γ_i est généralement basé sur la relation de Debye-Hückel étendue :

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_i \sqrt{I}} \text{ et } I = \frac{1}{2} \sum (m_i z_i^2)$$

avec I la force ionique de solution qui mesure les interactions liées à la charge z_i des espèces, a_i le diamètre du noyau de l'espèce et A et B les constantes de Debye-Hückel qui dépendent de la température et du solvant. Cette loi s'applique à une solution peu concentrée dont la force ionique est inférieure à un.

EQ3/6 utilise deux équations dérivées de la relation de Debye-Hückel.

L'équation de Davies (1962) :

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + 0.2I$$

C'est une simple extension du modèle de Debye-Hückel (Wolery, 1992a) qui s'utilise pour des systèmes à 25°C et des forces ioniques de quelques dixièmes de mole par kg. La charge électrique est le seul paramètre spécifique requis (Wolery, 1992a). Par contre, elle ne prend pas en compte les interactions entre espèces neutres

L'équation B-dot d'Helgeson, (1969) (Wolery, 1992a) :

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1+a_i B_v \sqrt{I}} + \dot{B}I$$

C'est également une extension du modèle de Debye-Hückel avec le paramètre B-dot \hat{B} qui dépend de la charge électrique de l'espèce. Cette équation couvre une plus large gamme de températures (0 à 300°C) et prend en compte les interactions entre espèces neutres.

b – calculs des indices de saturation

L'état de saturation d'une solution par rapport à un minéral est donné par l'index de saturation:

$$IS_{M} = \log \frac{Q_{M}}{K_{M}}$$

où Q est le produit d'activité et K la constante d'équilibre de la réaction de dissolution. Par exemple, la réaction de dissolution de la cérusite s'écrit :

Cérusite + H⁺= Pb²⁺ + HCO3⁻ et
$$Q_{C\acute{e}rusite} = \frac{a_{Pb^{2+}}a_{HCO_3^-}}{a_{C\acute{e}rusite}a_{H^+}}$$

L'activité d'une phase solide pure est égale à l'unité.

A l'équilibre $K_M = Q_M$ et IS=0. Si IS<0, le minéral est susceptible de se dissoudre, si IS>0 le minéral peut précipiter (Wolery, 1992a).

Différentes raisons peuvent expliquer un décalage entre les résultats d'une simulation et un cas réel :

L'absence de prise en compte de la cinétique et notamment à basse température.

La complexité des phases minérales (solutions solides, phases amorphes, mal cristallisées...) qui n'est pas prise en compte dans la base de donnée.

La qualité des données thermodynamiques. L'incertitude sur les indices de saturation est de \pm 0,5 unité log.

4 – La base de données et structure du code

La base de donnée DATA0-V7-COM-R22a est spécifique à une utilisation des équations de Davies et des équations B-dot d' Helgeson, (1969). C'est la base de données la plus complète de la famille « Debye-Hückel » créée par le *Lawrence Livermore National Laboratory* (LLNL). La Figure 1 présente l'architecture du code EQ3/6 et notamment la liaison entre EQ3 et EQ6. La modélisation d'une interaction fluide-roche passe par un calcul de spéciation-solubilité de la solution effectué par EQ3, résumé dans un fichier pickup à intégrer au fichier d'entrée de EQ6 (Input EQ6). Le calcul sous EQ6 génère de même un fichier pickup qui peut servir de point de départ à une nouvelle simulation. Le fichier Output présente l'évolution du système en fonction de l'avancement de la réaction (relatif ou absolu), évolution visible également par l'intermédiaire d'un fichier Tab.

Chapitre IV - Simulation et interprétations thermodynamiques des interactions eau-scories



Figure 1 : architecture et flux de données de EQ3/6

II – CALCUL DE SPECIATION ET INDICES DE SATURATION : EXPLOITATION DES DONNEES EXPERIMENTALES

L'observation directe de la précipitation de phases secondaires sur nos scories permet d'expliquer les variations de concentration de certains éléments. Par exemple, le plomb libéré par l'altération est consommé par la formation de cérusite. Toutefois, toutes les phases secondaires n'ont pas été identifiées et le comportement de certains éléments reste mal compris. Nous allons donc utiliser EQ3 pour calculer la spéciation des éléments en solution et identifier dans sa base de données les minéraux susceptibles de précipiter. Nous discuterons alors, élément par élément, du contrôle possible de leur concentration en solution à partir des données de la littérature, de nos essais (observations, analyses des solutions et teneur dans les scories) et des prédictions de EQ3. Cela nous permettra de poser les bases d'une simulation par EQ6.

A - Paramètres d'entrée dans EQ3

Nous avons complété la base de données d'EQ3 avec la willémite (Zn2SiO4), souvent rencontrée dans les systèmes eau-déchets (Hudson-Edwards et al., 1996; Parsons et al., 2001; White et al., 1998) et la mansfieldite (AlAs₂O₄ :2H₂O). Ces données proviennent de la base de données CHESS (Van Der Lee et De Windt, 2000) pour la willémite et de MINTEQA2 (Allison et al., 1991) pour la mansfieldite (Tableau 1)

Willémite Zn ₂ SiO ₄	Mansfieldite AlAsO4:2H ₂ O
$2Zn^{2+} + SiO_{2(aq)} + 2H_2O \rightarrow Willémite + 4 H^+$	$H_2AsO_4^- + Al^{3+} + 2H_2O \rightarrow Mansfieldite + 2H^+$
log k (0-25-60-100/150-200-250-300 C) 15,7056 13,8695 11,6373 9,6176 -7,7052 6,2515 500,0000 500,0000	log k (0-25-60-100/150-200-250-300 C) 500,0000 -4,2700 500,0000 500,0000 500,0000 500,0000 500,0000 500,0000

Tableau 1 : Données thermodynamiques de la willémite et de la mansfieldite intégrées dans la base de données Data 0.com.

Les concentrations en éléments tirées des analyses permettent de rentrer les concentrations des espèces de référence (appelées espèces de base) de EQ3. Par exemple, l'espèce de base pour le silicium est $(SiO2)aq^1$ et $H_2AsO_4^-$ pour l'arsenic. Si la concentration est inférieure au seuil de détection, la moitié de la valeur du seuil est rentrée (Eary, 1999).

¹ A partir de l'analyse ICP: $SiO_{2(aq)}[mg/l] = Si [mg/l]/0,4674$ (masses molaires de Si = 28,086 et $SiO_2=60,086$).

B- Résultats

1 - Les anions

a - Les nitrates

Les nitrates proviennent de l'acide nitrique utilisé dans l'essai pH3. Leur concentration tend à baisser dans cet essai. EQ3 montre une réduction des nitrates. Ils sont en partie convertis en $N_{2(aq)}$ suivant la réaction (Langmuir, 1997) :

$$NO_3^{-} + 6H^{+} + 5e^{-} = 1/2 N_2(g) + 3H_2O$$

La précipitation d'oxy-hydroxydes de Fe favoriserait la réduction des nitrates par la libération d'électrons suivant la réaction :

$$Fe^{2+} + 3H_20 = Fe(OH)_{3(s)} + 3H^+ + 3e^-$$

Les nitrates en solution sont sous forme libre. Il ne forme pas de complexes aqueux de type $CaNO_3^+$ ou $BaNO_3^+$.

b - Les sulfates

Dans les deux essais, leur concentration se stabilise en fin d'essai avec une concentration plus importante pour la scorie ISF liée à la dissolution des sulfures (voir chapitre I). D'après EQ3, SO_4^- est l'espèce majoritaire. CaSO₄(aq) ne dépasse pas 5 %.

Différentes phases peuvent contrôler la concentration en sulfates : alunite, anglésite, barytine, gypse, jarosite, brochantite (Alpers et al., 1994; Bigham, 1994; Eary, 1999; Parsons et al., 2001; Shum et Lavkulich, 1999; Strömberg et Banwart, 1999b). Ils peuvent également s'adsorber sur la ferrihydrite pour des pH plutôt inférieurs à 7,5 (Eary, 1999).

Les indices de saturation sont présentés Figure 2. La solution est fortement soussaturée en sulfates de fer (jarosite), sous-saturée en alunite, en gypse et en anglésite mais plutôt saturée en barytine aux pH inférieurs à 9. Pour les pH supérieurs à 9, elle est sursaturée en oxy-sulfates de Pb.



Figure 2 : Indice de saturation des phases sulfatées en fonction du pH pour les lixiviats des scories LBF et ISF.

Les petits cristaux riches en Pb et S de l'essai ISF pourraient être des oxy-sulfates de Pb qui ont d'ailleurs été identifiés dans les scories de crassier (chapitre II).

c - Les chlorures

Les chlorures présentent des comportements différents dans la scorie LBF et ISF. Après une libération importante en début d'essai pour la scorie ISF, la concentration chute et se stabilise autour de 1 mg/l. L'essai pH3 LBF montre un comportement similaire alors que l'essai ph5,6 voit une libération progressive des chlorures. Cl⁻ est la seule espèce aqueuse prédite par EQ3. Les concentrations en chlore des scories LBF et ISF sont très faibles (106 et < 40 ppm). Le chlore n'a été détecté dans aucune de nos phases minérales. Ettler (2000) décrit sa présence dans la phase vitreuse résiduelle de scories de la métallurgie du plomb. Vu sa très faible concentration dans les scories et son absence des phases minérales, nous ne tiendrons pas compte du chlore dans la simulation de l'altération. EQ3 n'indique d'ailleurs aucune saturation ou sursaturation par rapport à une phase chlorurée.

d - Les espèces carbonatées

En conditions acides, $CO_{2(aq)}$ domine puis HCO_3^- pour les pH plus élevés. Audessus de pH 9, $CO_3^{2^-}$ apparaît et atteint 40 % à pH 10,48. Pour les pH supérieurs à 9, $CaCO_3(aq)$ représente jusqu'à 32% des espèces et le complexe CuCO₃ (OH)₂ atteint 60,47% du cuivre en solution. Les espèces BaCO₃, MgCO₃, MnCO₃ sont présentes en faibles quantités (< à 15%). D'après les observations, la cérusite précipite dès le début de l'essai pour les pH supérieurs à 6. La calcite précipite pour les pH supérieurs à 8 tout comme la malachite dans les essais LBF. Elle n'a pas été observée dans les essais ISF mais sa présence est probable car EQR indique sa sursaturation pour les pH supérieurs à 8. D'après les calculs, les phases telles que withérite et dolomite, non observées dans nos échantillons pourraient expliquer le contrôle de Ba et Mg.

La fugacité de CO₂ en début d'essai est bien sûr proche de la fugacité atmosphérique $(3,16x10^{-4} \text{ atm})$. Elle décroît ensuite vers $10^{-6} - 10^{-7} \text{ atm}$, ce qui confirme a priori la bonne tenue de notre expérimentation en système « fermé ».

2 – Les cations

a - Les alcalins (Na et K)

K est libéré progressivement au cours des essais alors que la stabilisation de la concentration en Na témoignerait d'un contrôle secondaire. D'après EQ3, ces éléments sont uniquement sous la forme Na⁺ et K⁺. Il indique une sursaturation par rapport à différentes phases sodiques (Tableau 2): des argiles de la famille de la nontronite-Na, de la montmorillonite-Na et de la saponite-Na ainsi que des zéolites de type mésolite ou stilbite. Argiles et zéolites sont observées dans l'altération des verres basaltiques (Crovisier et al., 1987; Gislason et al., 1993; Jercinovic et al., 1990; Thomassin, 1984), des verres nucléaires (Gin et Mestre, 2001; Vernaz et Dussossoy, 1992) ou même de mâchefers (Yan et Nieretnieks, 1995; Zevenbergen et al., 1996) mais apparaissent à un stade avancé de l'altération et surtout dans des essais à température élevée (60 à 250 °C). Elles semblent absentes à température ambiante. Ettler (2000) écarte la formation de ces phases à cinétique de formation trop faible pour expliquer le comportement du sodium dans la lixiviation de scories de la métallurgie du plomb.

D'après EQ3, seuls les argiles et/ou zéolites pourraient expliquer le comportement de Na. Aucune de ces phases n'a été directement observée, ni détectée aux RX. Par contre, les cartographies EDS de bordure de grains montrent une association de surface en Na, Si, Al, Ca, Mg très localisée. De petites fibres, impossibles à analyser, se développent à la surface de la scorie LBF. La présence éventuelle de telles phases sera discutée lors des calculs des chemins réactionnels.

I	Scorie LBF Acide					Scorie ISF Acide						
	5.78	6.19	7.50	9.16	9.58	9.96	4.59	5.69	9.85	10.17	10.3	10.75
Montmor-Na	0.994	1.750	1.392	0.033	-0.202	-1.943	-5.342	-0.5	-2.479	-2.748	-1.087	-3.125
Nontronite-Na	13.691	10.081	11.114	10.553	10.219	8.391	8.547	12.749	6.894	7.068	6.230	4.438
Saponite-Na	-17.075	-14.304	- 6.357	3.868	6.120	6.497	-27.090	-19.166	4.344	7.157	5.013	5.688
Mesolite	-0.413	0.843	1.543	1.600	1.455	0.337	-8.399	-1.701	0.467	0.567	1.077	1.270
Stilbite	4.287	4.921	4.315	4.315	4.662	2.162	-6.084	0.410	0.390	0.400	2.939	-0.772

Tableau 2 : Evolution des indices de saturation pour les phases argileuses et zéolitiques au cours de ces essais dans les lixiviats présentant un pH initial de 3.

b - Les alcalino-terreux

• Le calcium

Le calcium est uniquement présent dans la phase vitreuse et sa libération est importante au cours des essais. Son comportement laisse présager un contrôle secondaire en solution, confirmé par la précipitation de la calcite dès 14 jours. Ca⁺⁺ est l'espèce dominante en solution avec CaSO₄(aq) (<6%) et CaCO₃(aq) pour les pH supérieurs à 8 (jusqu'à 21%).

Le gypse en pH acide et neutre et la calcite en pH basique sont les phases calciques d'altération couramment observées (Eary, 1999). D'après EQ3, les solutions sont sursaturées par rapport à différentes phases calciques pour des pH supérieurs à 9: carbonates (aragonite, calcite, monohydrocalcite, dolomite, alstonite et barytocalcite), argiles (Beidellite-Ca, Montmorillonite-Ca, Nontronite-Ca, Saponite-Ca ou zéolites (mésolite stilbite, laumontite et Clinoptilolite-Ca).

A priori, les carbonates de type calcitique (observés sur les scories altérées) suffiraient à expliquer le contrôle des concentrations en calcium. Celui-ci semble être aussi retenu dans la pellicule d'altération formée à la surface des verres. Un contrôle par la précipitation d'argiles ou de zéolites semble peu probable et ceci pour les mêmes raisons que celles exposées pour Na. Les solutions sont sous-saturées par rapport au gypse. Enfin, l'éventuelle précipitation de la ferrite de Ca sera abordée avec le cas du fer.

• Le magnésium

Mg est principalement concentré dans la phase vitreuse. Il est libéré progressivement au cours des essais mais de façon moins importante que Ca.

 Mg^{++} est l'espèce majoritaire mais $MgCO_3(aq)$ et $MgH_2SiO_4(aq)$ peuvent se former. Ces derniers peuvent représenter jusqu'à 65,25 % du magnésium dans l'essai ISF à 300 jours et jusqu'à 40 % dans l'essai LBF.

Nous retrouvons la sursaturation en argiles (beidellites, montmorillonites, nontronites, saponites). En conditions alcalines, la solution est sursaturée en dolomite mais celle-ci n'a pas été observée, pas plus qu'une autre phase magnésienne. Toutefois Mg est associé de manière très locale à Ca, Si, Na et Al dans la bordure d'altération verre.

Les solutions sont sous-saturées par rapport à la brucite qui est pourtant parfois retenue pour expliquer le contrôle de Mg dans des lixiviats de mâchefers aux pH supérieurs à 10 (Johnson et al., 1995).

• Le baryum

Seul le verre contient du baryum (0,70 % dans le verre LBF, 0,28 % dans le verre ISF). L'évolution de ces concentrations semble montrer un contrôle secondaire de Ba.

 Ba^{++} est l'espèce dominante et BaCO₃ peut se former aux pH supérieurs à 9 (jusqu'à 5,6%).

Classiquement, la barytine dans des solutions acides à neutres riches en sulfates, ou la withérite (BaCO₃) en conditions alcalines contrôlent la teneur en Ba (Eary, 1999). Ici, les solutions sont sursaturées en withérite et en barytocalcite (BaCa(CO₃)₂) pour des pH>9. Elles sont sous-saturées en barytine. Aucune de ces phases n'a été observée mais la withérite ou la baryto-calcite pourraient être présentes.



Figure 3 : Indices de saturation des phases riches en baryum dans les lixiviats LBF et ISF.

c - Les autres éléments

• Le silicium

Le silicium est uniquement contenu dans le verre avec des concentrations très proches dans les deux scories (~ 25 % poids SiO₂). La concentration en Si montre globalement une stabilisation au cours des essais ou une très faible augmentation après une mobilisation initiale rapide.

 $SiO_2(aq)$ prédomine pour les pH acides et neutres alors qu'apparaît $HSiO_3^-$ aux pH supérieurs à 8 (jusqu'à 43,4%) et $H_2SiO_4^-$ aux pH supérieurs à 9 (jusqu'à 6,2%).

 $CaH_2SiO_4(aq)$ et MgH₂SiO₄ (aq) sont surtout présents dans les essais ISF à partir de pH 9 et peuvent représenter jusqu'à 60,4 % et 23,4%.

Trois mécanismes peuvent expliquer la stabilisation des concentrations en Si en fin d'essai.

- L'adsorption à la surface des oxy-hydroxydes de fer (Cornell et Schwertmann, 1996; Herbillon et An, 1969; Parfitt et al., 1992). Elle semble favorisée en milieu basique mais paraît insuffisante pour consommer la quantité de Si libéré. Les analyses EDS réalisées sur les oxyhydroxydes de fer montrent en effet de faibles teneurs en Si mais cette présence n'est pas constante et ces observations ne permettent pas de proposer ce seul mécanisme pour expliquer le contrôle de Si en solution.
- La précipitation d'argile, zéolites et/ou micas permettrait également d'expliquer le contrôle de Na, Mg ou Ca. (Kirby et Rimstidt, 1994; Meima et Comans, 1999; Yan et Nieretnieks, 1995; Zevenbergen et al., 1996) le suggère pour le contrôle de la silice dans la lixiviation de mâchefers.
- La formation de la pellicule d'altération et/ou d'un gel protecteur. La recondensation d'une fraction de la silice hydrolysée agira comme une barrière de diffusion pour les espèces réactives et limitera les échanges entre le verre et la solution (Vernaz et al., 2001).

D'après EQ3, un grand nombre de phases siliceuses est susceptible de précipiter : on retrouve les argiles et les zéolites mais également les polymorphes de la silice (Figure 4)

Les lixiviats de la scorie LBF sont sursaturés en quartz et en calcédoine alors qu'ils sont sous-saturés en silice amorphe (SiO_{2am}). La silice amorphe est pourtant souvent citée dans le contrôle de Si en solution dans des systèmes à 25°C (Freyssinet et al., 1998; Guerci, 1998). La calcédoine n'a pas été identifiée mais pourrait être présente. Aucun des polymorphes de la silice n'est saturé dans nos solutions aux pH supérieurs à 9,5.

Les lixiviats de la scorie ISF sont sous-saturés par rapport aux polymorphes de la silice. La seule exception est le quartz, qui ne peut se former pour des raisons cinétiques. L'abondance du fer peut faire penser à des phases riches en silice et en fer (cronstedtite et ferrosilite) mais ces phases sont très sous saturées dans nos solutions.

Les résultats de ces calculs thermodynamiques ne nous permettent pas de proposer une phase plutôt qu'une autre qui contrôlerait la silice de nos solutions. Nous n'avons pas clairement identifié de phases secondaires siliceuses hormis pour un échantillons LBF en fin d'essai. Il apparaît des concentrations locales en silicium corrélées à d'autres éléments suggérant la précipitation éventuelle d'une phase silicatée. A partir des moyens de caractérisation utilisés, nous ne pouvons toutefois l'affirmer. Le développement de la pellicule d'altération du verre pourrait contrôler la concentration en Si car celui-ci semble s'y concentrer. Enfin l'adsorption de la silice sur les hydroxydes de fer pourrait également être envisagée.



Figure 4 : Evolution des indices de saturation des polymorphes de la silice en fonction du pH avec en haut les lixiviats de la scorie LBF et en bas les lixiviats de la scorie ISF.

• L'aluminium

Le verre ISF est beaucoup plus riche en aluminium que le verre LBF (9,27 contre 2,43 % poids Al_2O_3). D'ailleurs dans les essais LBF, la concentration en aluminium est sous le seuil de détection de l'ICP. Dans les essais ISF, cette concentration augmente progressivement avant de chuter en fin d'essai suggérant un contrôle par une phase secondaire.

 Al^{+++} est l'espèce dominante (jusqu'à 99,8%) pour les pH les plus acides (inférieurs à 5). $Al(OH)^{++}$ (jusqu'à 19 %), $Al(OH)_2^+$ (jusqu'à 55%) et $Al(OH)_{3(aq)}$ (jusqu'à 24%) sont présents pour les compris entre 5 et 7. $Al(OH)_4^-$ est seul présent aux pH supérieurs à 8.

Dans les systèmes aqueux de basse température, la gibbsite contrôlerait la concentration en Al et plus probablement sa forme amorphe $Al(OH)_{3am}$ pour des solutions à pH>6 (Eary, 1999; Nordstrom et Ball, 1986). D'autres phases sont également proposées pour jouer ce rôle : sulfates alumineux (jurbanite, alunite, basalunite), des oxy-hydroxydes (boehmite et diaspore) voire des argiles et des zéolites. Seuls la gibbsite, l'alunite, le diaspore et la boehmite sont présents dans la base de données avec les argiles et les zéolites.

Les solutions des essais LBF sont saturées en gibbsite, en boehmite et en diaspore aux pH inférieurs à 9. A pH supérieur à 9, elles sont sous-saturées par rapport à ces phases mais sursaturées en argiles. Rappelons que les concentrations, sous le seuil de détection de l'ICP, ont été arbitrairement fixées à 0,05 mg/l. Les solutions des essais ISF sont proches de l'équilibre avec la gibbsite aux pH supérieurs à 8 et sous-saturées en diaspore et en boehmite. Ces trois phases sont sursaturées aux pH compris entre 5 et 8. A pH acide, seule la gibbsite présente un indice de saturation positif.

Les analyses EDS sur les scories de fin d'essai montrent parfois une association de Al avec les hydroxydes de fer, indiquant une possible co-précipitation d'hydroxydes de Fe et Al. On observe également une concentration résiduelle de Al dans la pellicule d'altération du verre. Ces deux mécanismes peuvent être retenus pour expliquer le contrôle de l'aluminium dans nos lixiviats. A l'opposé du silicium, nous observons une chute des concentrations en Al qui ne peut qu'être attribuée à la formation d'une phase secondaire, consommant l'aluminium en solution. Les calculs des indices de saturation montrent une sursaturation par rapport aux phases évoquées précédemment à savoir les argiles ou les zéolites. Nous ne nous suffirons pas de l'observation des petites aiguilles développées à la surface de la scorie LBF après 300 jours de lixiviation pour affirmer la formation de phases de ce type. Nous retiendrons un possible contrôle de l'aluminium par la précipitation d'hydroxydes alumineux en association avec les hydroxydes de fer.



Figure 5 : Evolution des indices de saturation de la gibbsite, de la boehmite et du diaspore pour les lixiviats de la scorie ISF.

• Le manganèse (Mn)

Le manganèse est principalement concentré dans le verre des scories (~0,9% poids MnO) mais les spinelles et les sulfures de la scorie ISF en contiennent de faibles concentrations. Il est davantage libéré à pH acide et à cette libération rapide succède une chute des concentrations.

 Mn^{++} est seul présent pour un pH inférieur à 8,7. MnOH⁺ (jusqu'40,3%), $Mn_2(OH)_3^+$ (jusqu'à 28%) et surtout MnCO₃(aq) (jusqu'à 74,4 %) apparaissent au dessus de pH 9.

Les lixiviats sont sursaturés vis à vis de nombreuses phases riches en Mn : la bixbyite, la hausmannite, la manganite et la pyrolusite. La précipitation de manganite ou de pyrolusite, expliquerait la chute des concentrations en Mn de nos solutions. Les analyses EDS montrent parfois la présence de Mn en association avec les hydroxydes de Fe suggérant ainsi une co-précipitation d'hydroxydes de Fe et de Mn. La précipitation de phases riches en Mn, à partir de solutions légèrement sulfatées et alcalines, conduit à la formation de composés de type manganite ou hausmannite qui évolueront ensuite vers des composés plus stables de type birnéssite (δ -MnO₂) (Hem et Lind, 1983). La birnéssite n'a pas été représentée sur la Figure 6 mais présente aux pH supérieurs à 9 des indices de saturation très élevés (<20). La rhodocrosite est souvent citée dans le contrôle de Mn dans les solutions à pH>7,5 mais les indices de saturation indiquent une sous-saturation par rapport à cette phase dans nos lixiviats. Il en est de même pour la forme hydroxylée (Mn(OH)₃). Il semblerait que le manganèse de nos lixiviats soit contrôlé par la précipitation des oxy-hydroxydes de type manganite ou par de la pyrolusite.



Figure 6 : Evolution des indices de saturation en fonction du pH des phases manganifères pour les lixiviats des scories LBF et ISF

• Le fer

Bien que présent dans les oxydes, dans les sulfures et les phases métalliques (scorie ISF), le fer est surtout concentré dans la phase vitreuse des scories. Il est fortement libéré dès le début des essais alors que sa concentration devient inférieure à la limite de détection de l'ICP. Ce comportement traduit un contrôle secondaire du fer.

La spéciation du fer est fortement dépendante du pH. Il est principalement sous forme Fe^{++} en conditions acides mais Fe^{+++} et $Fe(OH)_2^+$ (jusqu'à 58%) apparaissent pour des pH compris entre 5,7 et 6,2. Aux pH supérieurs, $Fe(OH)_{3aq}$ et $Fe(OH)_4^-$ deviennent majoritaires.



Figure 7 : Distribution des principales espèces de Fe dans nos solutions en fonction du pH (les courbes de tendance sont des régressions polynomiales).

Les solutions sont sursaturées en goethite, hématite, magnétite et des ferrites de cuivre, calcium, magnésium et zinc. Elles sont sous saturées en ferrihydrite, en jarosite et en sidérite.

Le terme ferrite est le terme anglais pour désigner les spinelles présents dans la base de données. Shum et Lavkulich, (1999) montrent que les eaux de drainage acides de déblais miniers sont sursaturées par rapport à la ferrite-Cu alors qu'Ettler, (2000) observe une sursaturation en ferrite-Cu et en ferrite-Zn dans les lixiviats de scories de la métallurgie du plomb. Il n'existe que peu de travaux à propos de ces ferrites pour expliquer le contrôle du fer et des éléments qui lui sont associés (Cu, Zn). Lindsay, (1979) suggère que la précipitation d'une phase de type ferrite-Cu expliquerait le contrôle du cuivre dans les sols. Plus récemment, Sobanska et al., (2000) et Thiry et al., (2002) signalent la présence de franklinites (ZnFe₂O₄) comme produits d'altération de scories retrouvées dans des sols. Ettler (2000) se range derrière le fait que ces phases sont des phases de haute température à cinétique très lente ; il est donc impossible qu'elles se forment lors de l'altération de scories à 25° C.

Les avis divergent à propos de ces phases et nos observations ne permettent pas de dire si ces ferrites existent réellement. Nous remarquons toutefois la présence occasionnelle de Cu ou Zn en association avec les hydroxydes de fer. La présence de ces éléments peut être liée à leur co-précipitation ou à des mécanismes d'adsorption de ces éléments sur ces mêmes phases ferriques. Nous ne distinguons pas de cristallisation particulière suggérant la précipitation d'une phase minérale de ce type. Les indices de saturation de ces phases sont très élevés et nos lixiviats semblent plus proches de l'équilibre avec la goethite qui sera donc la phase retenue pour expliquer le contrôle du fer en solution. Cette phase est d'ailleurs observée dans les échantillons altérés. Les phases telles que hématite ou magnétite, certes plus stables, ne se formeront pas dans notre système, également pour des raisons cinétiques. La bibliographie mentionne la formation de phases métastables amorphes ou faiblement cristallines (Fe(OH)_{3am} ou FeOOH) dans le contrôle du fer en solution plutôt que des phases théoriquement plus stables mais à cinétique de cristallisation plus lente (goethite et hématite) (Bigham, 1994; Langmuir, 1997; Shum et Lavkulich, 1999). La formation de ces phases stables, au produit de solubilité très proche (Ksp goethite = 10^{-44} et hématite 10^{-43}) est différée en raison de la lente dissolution des phases métastables préalablement formées ou la présence d'autres éléments gênant ainsi leur nucléation (Bigham, 1994).

Ettler, (2000) montre que les oxy-hydroxydes de fer formés lors de l'altération de scories de la métallurgie du plomb sont principalement amorphes ou faiblement cristallisés et de composition proche de la goethite. Dans les systèmes à basse température, ces phases métastables se transformeront en goethite et lépidocrocite plutôt qu'en hématite (Langmuir, 1997), ce qui semble se confirmer dans l'étude des échantillons après lixiviation. En effet, les analyses DRX sur les filtres et sur les phases secondaires extraites par ultra-sons, effectuées en complément des observations de surface des échantillons présentent l'association goethite, lépidocrocite mais également la présence de ferrihydrite. Ces oxy-hydroxydes et/ou hydroxydes de fer sont amorphes comme le montrent les seuls pics principaux de la goethite, de la lépidocrocite et de la ferrihydrite. On retrouve ici les phases mises en évidence comme produits d'altération des scories de crassier.

• Le cuivre (Cu)

Le cuivre est un élément présent en faible quantité dans nos scories et les teneurs plus élevées dans la scorie ISF sont à relier à la présence des sulfures. Cet élément est également associé aux billes de plomb dont certaines présentent le développement d'une couronne riche en cuivre à leur périphérie (surtout la scorie LBF). La concentration en cuivre des verres est identique (0,14 % poids CuO) et sa présence en solution sera fortement liée à la dissolution de cette phase mais également à celle des sulfures dans la scorie ISF. Pour les essais pH3, on observe un pic de concentration initial suivi d'une stabilisation des concentrations liée à un processus secondaire. Pour l'essai pH5,6, le cuivre est libéré progressivement avec des concentrations plus importantes dans les lixiviats de la scorie LBF alors qu'un contrôle secondaire semble s'exercer dans les lixiviats de la scorie ISF.

La spéciation du cuivre est très dépendante du pH avec prédominance de Cu⁺⁺ aux pH acides (jusqu'à 100%). Pour les pH proches de la neutralité, CuOH⁺ domine alors que CuCO_{3aq} est dominante aux pH compris entre 8 et 9. Pour les pH supérieurs à 9, CuCO₃(OH)₂⁻⁻(jusqu'à 80%) et Cu(CO₃)₂⁻⁻ (jusqu'à 9,6 %) sont présents.

Le contrôle du Cu en solution s'explique par la précipitation de diverses phases secondaires comme la ténorite, la malachite, la brochantite, la ferrite-Cu ou par une coprécipitation ou l'adsorption avec les hydroxydes de fer (Benjamin et Leckie, 1981; Eary, 1999; Karthikeyan et al., 1997; Martinez et Mc Bride, 1998; Shum et Lavkulich, 1999). La précipitation de ferrite de cuivre vient d'être abordée dans le paragraphe consacré à Fe et sa précipitation semble peut probable. Les observations montrent la présence de ténorite et de malachite. Les carbonates sont toutefois peu présents au regard des oxydes qui semblent être la phase contrôlant majoritairement le cuivre dans nos solutions. Une possible adsorption ou co-précipitation avec les phases ferrifères est envisageable.

Les solutions sont effectivement saturées par rapport à ces deux phases (Figure 8). Les lixiviats à pH>7 sont seulement saturés en ténorite alors que les lixiviats à pH>9 sont saturés en ces deux phases. Les lixiviats sont sous-saturés en brochantite qui se forme plutôt à des pH<7 et dans des solutions riches en sulfates (Alpers et al., 1994; Eary, 1999).



Figure 8 : Evolution des indices de saturation des phases riches en cuivre en fonction du pH pour les lixiviats LBF et ISF.

• Le plomb (Pb)

Le plomb provient de la dissolution des billes de plomb dispersées dans les scories ou de la dissolution de leur verre. Sa concentration est plus importante dans la scorie LBF que dans la scorie ISF (3,67 % poids PbO contre 1,64 %). Il est surtout concentré dans le verre de la scorie LBF alors qu'il est surtout présent sous forme de billes dans la scorie ISF.

Le plomb est fortement libéré au début des essais avant que sa concentration ne se stabilise à des concentrations très faibles. Ce comportement traduit un contrôle du plomb par la précipitation de la cérusite, identifiée par les observations. La libération du plomb est fortement dépendante du pH (élément au comportement amphotère), ce que confirment les courbes de libération de cet élément.

 Pb^{++} est présent dans les lixiviats aux pH acides et neutres. Pour les pH compris entre 7 et 9, PbCO_{3aq} apparaît puis à pH >9,8, Pb(OH)_{2aq} (jusqu'à 78 %), Pb(OH)⁺ (jusqu'à 40 %), Pb(OH)₃⁻ (jusqu'à 21 %) et Pb(CO₃)₂⁻⁻(jusqu'à 13%) sont présents.



Figure 9 : Distribution des espèces aqueuses de plomb en fonction du pH des lixiviats LBF et ISF.

Deux processus majeurs sont décrits pour expliquer le contrôle du plomb en solution.

1. La précipitation de phases secondaires de type anglésite en conditions acides et dans les milieux riches en sulfates ou de cérusite en conditions alcalines et en présence de carbonates (Eary, 1999). Sont également proposés la lanarkite pour des solutions aux pH supérieurs à 7,5 ou des phosphates de Pb (pyromorphite, hydroxypyromorphite) (Davis, 1990; Hudson-Edwards et al., 1996).

2. L'adsorption de Pb à la surface des oxy-hydroxydes de Fe. Le plomb, comme d'autres cations (Cu et Zn) présentent une forte capacité d'adsorption sur les oxyhydroxydes de Fe et des expériences ont montré que 50% du plomb en solution peut s'adsorber à des pH compris entre 4,1 et 5 (Benjamin et Leckie, 1981).

Les solutions sont saturées par rapport à plusieurs phases riches en Pb (Figure 10). Aux pH supérieurs à 7, les lixiviats sont sursaturés en hydrocérusite et en cérusite. Aux pH supérieurs à 9, les lixiviats sont sursaturés par rapport aux oxydes (litharge et massicot, PbO) et aux oxy-sulfates de Pb cités précédemment pour expliquer le contrôle des sulfates. Les lixiviats sont sous-saturés en anglésite. Les observations confirment ces prédictions thermodynamiques puisque les oxydes, les carbonates et les oxy-sulfates ont été observés.



Figure 10 : Evolution des indices de saturation des diverses phases porteuses de Pb dans les lixiviats LBF et ISF.

• Le zinc

Zn est un élément majeur de nos scories (11,46 % dans la scorie LBF et 9,27 % ZnO dans la scorie ISF). Il entre principalement dans la phase vitreuse mais aussi dans les oxydes des deux scories et dans les sulfures de la scorie ISF. Les concentrations dans les verres LBF et ISF sont de 11,03 % et 8,36 % ZnO. Le comportement du Zn en solution est proche de celui du Pb avec une libération importante en début d'essai suivi d'une chute importante des concentrations. Il est très dépendant du pH et est davantage mobilisé en conditions acides (comportement amphotère du zinc).

 Zn^{++} est dominant jusqu'à des valeurs de pH de 9. A partir de pH 7, ZnOH⁺ (jusqu'à 17%), Zn(OH)_{2ag} (jusqu'à 95 %) et ZnCO_{3ag} (jusqu'à 3%) se forment.

Les solutions sont saturées en willémite et zincite. Elles sont sous-saturées en smithsonite.



Figure 11 : Indices de saturation des phases porteuses de zinc en fonction du pH pour les lixiviats des scories LBF et ISF.

D'après la littérature, plusieurs phases peuvent contrôler Zn et notamment la zincite, la willémite mais aussi l'hydrozincite et l'hémimorphite (Eary, 1999; Hem et Lind, 1983; Parsons et al., 2001).

Dans certains sites miniers, la willémite contrôlerait le Zn dans les eaux au contact de roches silicatées (Eary, 1999; Hudson-Edwards et al., 1996) et dans les eaux naturelles à pH 7-8 avec des teneurs en SiO2< à 5mg/l (Hem et Lind, 1983). Elle n'est pas observée dans nos essais et ne précipite pas pour des raisons de cinétiques (Parsons et al., 2001). D'ailleurs nos solutions sont plus proches de l'équilibre avec la zincite dont la présence dans nos essais expliquerait le contrôle de Zn. Toutefois, Zn peut entrer dans la compostion ou s'adsorber sur les hydroxydes de fer. Ces derniers montrent d'ailleurs à l'analyse la présence de Zn. Enfin, Zn est parfois associé aux pellicules d'altération des verres. A une libération initiale importante menant à la précipitation de zincite, la libération du zinc peut ensuite être limitée par sa rétention dans les pellicules d'altération.

• L'arsenic (As)

En faibles teneurs dans les scories LBF et ISF (800 et 1087 ppm), il est principalement dans le verre mais aussi dans les phases métalliques (bille de plomb dans les deux scories et dans les assemblages polymétalliques de la scorie ISF). La courbe de libération de cet élément montre une évolution « en cloche » qui semble indiquer un contrôle secondaire à l'origine de la chute ou de la stabilisation des concentrations. Dans l'environnement, l'arsenic peut se présenter sous différents états d'oxydation (-3, 0, +3, +5) et dans les eaux naturelles, on le trouve le plus souvent sous forme As(III) ou As(V) (Smedley et Kinniburgh, 2002). Par opposition aux cations dont la solubilité est limitée lorsque le pH augmente, en raison de précipitations ou co-précipitations avec des oxydes ou de leur adsorption sur des hydroxydes métalliques, l'arsenic sera plutôt adsorbé aux pH acides ou proches de la neutralité qu'à des pH élevés (Dzombak et Morel, 1990).

 $H_2AsO_4^-$ est majoritaire pour les solutions à pH inférieur à 7 (jusqu'à 99%). Quand le pH augmente, $HAsO_4^-$ devient majoritaire alors que AsO_4^{3-} apparaît dans les solutions aux pH supérieurs à 9 (jusqu'à 12 % à pH 10,7).

Les phases minérales arséniées, de la base sont : $Ca_3(AsO_4)_2$, $Cu_3(AsO_4)_2$, $Mn_3(AsO_4)_2$, $Mg_3(AsO_4)_2$, $Zn_3(AsO_4)_2$, As_2O_5 , As_4O_6 , As_2O_3 et FeAsO_4. La dernière est la scorodite non hydratée, souvent proposée pour expliquer le contrôle de As en solution en présence de fer (Langmuir et al., 1999). Des arséniates tels que la beudantite, la mansfieldite ou l'adamite pourraient contrôler l'As en solution (Smedley et Kinniburgh, 2002). En l'absence de données thermodynamiques, seule la mansfieldite a pu être prise en compte.

Les lixiviats sont sous-saturés par rapport à la scorodite et à la mansfieldite. Les observations de fin d'essai montrent As associé aux phases ferrifères. L'adsorption sur les hydroxydes de fer est abondamment citée comme le mécanisme de contrôle dominant de As (Dzombak et Morel, 1990; Eary, 1999; Langmuir, 1997; Langmuir et al., 1999; Smedley et Kinniburgh, 2002). Elle est effective à des pH inférieurs à 7,5 et la concentration en As doit réaugmenter pour les pH élevés. La présence d'autres anions, et notamment les sulfates, peut entraîner une compétition pour l'adsorption sur les sites chargés positivement à la surface des hydroxydes de fer (Eary, 1999).

L'augmentation des concentrations en As en cours d'essai s'expliquerait par des pH aux conditions devenues défavorables à l'adsorption sur les phases ferrifères. La légère baisse de pH en fin d'essai pourrait ramener des conditions plus favorables. Les sulfates limitent peut être l'adsorption de As. La précipitation d'oxy-sulfates de Pb, consommant les sulfates en solution et peut être les sulfates adsorbés, pourrait rendre l'adsorption d'As efficace. L'adsorption est donc le mécanisme retenu pour l'évolution des concentrations en As au cours de ces essais.

C - Synthèse

La confrontation des résultats de nos essais avec les prédictions de EQ3 semble montrer que l'altération des scories et l'évolution des concentrations en solutions sont contrôlée en grande partie par la précipitation des phases secondaires. En particulier par les carbonates qui stabilisent le pH autour de 9-10 et permettent, par exemple, la précipitation de cérusite qui limite ainsi la mobilisation de Pb. Le plomb, mais aussi le zinc ou le fer sont fortement dissous mais leur concentration en solution est rapidement contrôlée par la précipitation d'oxydes et d'hydroxydes de fer. Ces derniers contrôleraient également la concentration d'autres éléments avec vraisemblablement la co-précipitation d'oxydes de Cu, de Mn voire de Zn mais surtout l'adsorption de l'arsenic. Pour les éléments associés à la phase vitreuse (Si, Ca, Mg, Al, Na), EQ3 indique des saturations élevées en argiles et zéolites. La question qui reste à poser est de savoir si ces phases ne peuvent pas précipiter pour des raisons d'ordre cinétique ou si elles précipitent mais n'ont pas pu être identifiées avec les moyens de caractérisation dont nous disposions. Le développement d'une pellicule d'altération à la surface du verre piégeant ces éléments pourrait d'ailleurs contrôler leur concentration et ralentir leur mise en solution.

Afin d'affiner ces différentes suggestions, nous proposons d'utiliser EQ6 pour simuler nos essais. Le but de cette simulation sera de voir si nous pouvons reproduire la chimie des solutions et les paragenèses observées lors nos essais.

III - MODELISATION DYNAMIQUE: CALCUL DES CHEMINS REACTIONNELS

Nous avons choisi de simuler l'évolution du système eau-scorie lors de l'altération expérimentale réalisée avec un pH initial de 3. De façon pratique, EQ6 va simuler les interactions entre la solution de l'essai et un assemblage constitué des différentes phases présentes dans les scories. Il proposera la formation de certaines phases minérales à partir des éléments dissous et nous comparerons ces propositions aux résultats de nos essais pour déterminer les paramètres qui contrôlent effectivement l'altération des scories. L'évolution du système eau-scorie s'effectuera en fonction de la variable d'avancement réactionnel zi, indice de progression de la dissolution. Si la simulation reproduit correctement nos essais, notre modèle pourra être utilisé ultérieurement pour tester l'effet d'une eau de pluie sur l'altération des scories stockées à l'air libre.

A – Concepts de la simulation avec EQ6

EQ6 propose différentes options de simulation (Wolery et Daveler, 1992b). Nous utiliserons le principe de la titration où à chaque étape de la progression de la dissolution, une certaine quantité de réactant est introduite dans la solution. Le système est fermé. Les réactants vont se dissoudre de manière incrémentale par couches successives et le passage des éléments en solution entraînera une possible précipitation de phases qui auront atteint la saturation (Figure 12). Ne spécifiant pas de loi de précipitation pour nos réactants, si l'équilibre en solution est atteint pour l'un d'entre eux, sa dissolution s'interrompt. La part de réactant qui n'aura pas été dissoute sera directement transférée à l'état de phase secondaire

Les simulations ne prennent bien sûr pas en compte la formation de pellicules d'altération à la surface du verre pouvant contraindre la mobilisation du silicium comme d'autre éléments (Ca, Al, Mg ...). Aux contraintes imposées près, ces simulations traduiront l'évolution de notre système eau-scorie vers un état d'équilibre thermodynamique idéal.



Figure 12 : Représentation conceptuelle d'une réaction irréversible dans un système fermé (« closed system »). Les réactants composants l'assemblage minéralogique initial sont représentés par le gros cube qui se dissout par incréments représentés par la pellicule superficielle. Les phases secondaires produites sont représentées par les cristaux au fond du flacon (modifié d'après Wolery et Daveler, (1992b).

B - Le fichier d'entrée EQ6

1 – Description des paramètres initiaux

a - La solution

Sans la simulation, la solution de départ est une eau pure qui contient 10^{-3} mole de HNO₃⁻ et en très faibles teneurs $(10^{-12} \text{ mole/kg})^2$, tous les éléments présents dans nos scories. N_{2(aq)} est également introduit (10^{-12} mole) puisque EQ3 nous a indiqué la réduction des nitrates. Cette solution est en équilibre avec l'O₂ et le CO₂ atmosphériques.

b - Les phases minérales

Il s'agit des différentes phases décrites lors de la caractérisation des scories (chapitre I). Les solutions solides n'ont pas été utilisées dans cette première approche mais pourraient se révéler utiles pour les spinelles ou les sulfures.

Le fichier d'entrée demande la surface réactive de chaque phase, leur nombre de mole initial et de déterminer ensuite la quantité dissoute (en mole) pour chaque phase.

• Détermination de la surface réactive

La surfaces spécifique est de 1050 cm⁻² pour la scorie LBF et de 1104 cm⁻² pour la scorie ISF (voir chapitre IV). La détermination des surfaces des phases sera présentée avec la description des fichiers d'entrée de chaque scorie. EQ6 calcule les chemins réactionnels pour une quantité d'eau initiale de 1 kg. Il simulera donc l'altération de 200 g d'échantillon pour 1 kg de solution (L/S initial=5).

² C'est une nécessité « mathématique » liée au mode de calcul du code EQ6 (Wolery et Daveler, 1992b).

• Détermination du nombre de mole des phases

Nous ne disposons initialement de peu d'informations sur les scories, hormis leur masse volumique. La surface spécifique a été déterminée par le calcul et la représentativité surfacique des phases par analyse d'image. La masse volumique du verre n'est pas connue et nous avons considéré dans cette étude que la densité des phases vitreuses est de 3. Cette valeur a été choisie en fonction de la masse volumique des scories (3,81 g/cm³ pour la scorie LBF et 3,62 g/cm³ pour la scorie ISF) mais aussi en raison de la présence abondante de métaux dans ces verres. La détermination du nombre de mole de chaque phase minérale passe par la détermination préalable de leur masse respective. Nous avons pour cela calculé le rapport de masse volumique pour chaque phase entre la masse volumique de la-dite phase et celle de la scorie. A partir du postulat, certes discutable, que les surfaces sont assimilables à des volumes, la valeur obtenue lors du précédent calcul a été multipliée par le pourcentage volumique de chaque phase, pondéré à 100%. Nous obtenons ainsi une représentation en masse de chaque phase nous permettant de calculer ensuite le nombre de mole de chaque phase minérale. Les précédents calculs effectués lors de la quantification des phases au chapitre II montrent que l'approximation volume=surface n'est pas totalement fausse. Un calcul basé sur la composition chimique de la scorie et sur la composition chimique de chaque phase nous permet de retrouver les proportions déterminées lors de l'analyse d'image.

• Détermination du volume gazeux initial (volume mort)

Le volume d'air présent dans le flacon est de 100 ml soit 1 l de volume mort pour 1 l de solution et $9.37 \ 10^{-3}$ mole de O_2 et $1.34 \ 10^{-5}$ mole de CO_2 .

• Détermination des taux de dissolution

Nous nous sommes basés sur la cinétique de dissolution du verre marquée par la libération progressive de K^+ dans les lixiviats. Nous modifierons cette cinétique pour certaines phases en fonction des résultats des simulations.

C – Simulation de l'altération de la scorie LBF

1 - Description du fichier d'entrée LBF

Le verre est considéré comme un réactant spécial dont la composition a été déterminée à la microsonde. Il contient des éléments (Ti, P, Cr) que nous n'avons pas suivi dans les essais. Le terme d'oxyde désigne la wustite (FeO), la wustite substituée (Fe_{0,85-x} Zn_xO) et les spinelles. Ces oxydes représentent 19% de la scorie LBF. La wustite ou wustite substituée représente 90 % de ces oxydes alors que les 10 % restants sont attribués aux spinelles (pourcentages déterminés par analyse d'images). Nous retiendrons pour ces derniers uniquement le pôle pur franklinite (ZnCr₂O₄) même si les analyses montrent la présence de solutions solides (magnésio-chromite – franklinite). Les oxydes isolés seront décrits par l'intermédiaire de la wustite décrite dans la base de données thermodynamique (wustite, (Fe_{0,947} O)). Les billes de plomb seront décrites par le plomb métal : Pb. La Figure 13 présente la surface des différentes phases considérées lors de ces simulations et leur nombre de mole respectif.

Les taux de dissolution relatifs sont initialement basés sur la dissolution de la phase vitreuse. La perte de masse normalisée du verre LBF à 300 jours est de 14,92 10^{-4} g/cm². Celle-ci nous permet d'estimer un taux de dissolution relatif de 5,39 10^{-8} mole/cm²/j. Les données nous permettant d'estimer ce taux de dissolution sont présentées dans le Tableau 3.



Figure 13 : Représentations de la surface de chaque phase et du nombre de moles associé pour la scorie LBF.

	VERRE LBF	VERRE ISF
Perte de masse normalisée à 300 jours en g/cm ²	14,92 10 ⁻²	7,09 10 ⁻²
Surface en cm ²	840	927
Masse molaire en g/mol	91,8666	97,2138
Nombre de moles dissoutes	1,36 10 ⁻²	7,17 10 ⁻³
Taux de dissolution relatif en mol/cm²/j	5,39 10-6	2,58 10-6

Tableau 3 : Données permettant d'estimer les taux de dissolution relatifs des verres LBF et ISF.

2 – Modélisation de l'interaction eau-scorie

EQ3 montre que les lixiviats sont sursaturés par rapport à de nombreuses phases (argiles, zéolites, oxydes de fer...). Afin de limiter la formation de ces diverses phases secondaires, nous imposerons un déséquilibre simple du système eau-scorie en exerçant un contrôle sur la formation de certaines phases.

Pour un état équilibre idéal de notre système eau-scorie, le fer présent en solution sera contrôlé par la précipitation de la phase la plus stable, en l'occurrence l'hématite. En raison de contraintes cinétiques, l'hématite ne se formera pas dans notre système. Nous avons vu précédemment que le fer sera plutôt contrôlé par des phases de type FeOOH voire des hydroxydes amorphes. Nous imposons une contrainte de non formation de l'hématite en proposant un contrôle du fer par la précipitation de goethite et de ferrihydrite (Fe(OH₃)).

Nous imposons le même type de contrainte pour le silicium en proposant uniquement la formation de calcédoine. Les calculs effectués avec EQ3 indiquaient que nos lixiviats était saturés ou proches de la saturation avec la calcédoine. Nous empêchons de la sorte la formation des phases à cinétiques de précipitation très lente, et notamment les argiles et les zéolites.

En considérant en première approximation que toutes les phases se dissolvent avec la même cinétique, le taux de dissolution du verre permet d'estimer le nombre de mole dissout de chaque phase. Rapportée à la durée de l'essai et à leur surface respective, nous considérons la dissolution de 2.90 10⁻³ mole de wustite et 2 10⁻⁴ mole de plomb. En ce qui concerne les spinelles (la franklinite), les observations des échantillons ont montré qu'ils ne présentaient aucun signe d'altération, même après 300 jours de lixiviation (voir chapitre IV). Plusieurs auteurs mentionnent le caractère résistant de ces cristaux lors de l'altération expérimentale ou naturelle de vitrifiats de réfiom et de scories métallurgiques (Colombel, 1996; Ettler, 2000; Frugier, 2000; Kucha et al., 1996). Nous avons considéré lors de ces simulations que la dissolution des spinelles était nulle.

a - Simulation 1 : système brut (SIMLBF 1)

Elle simule la mise en contact des nos scories avec la solution altérante et le réservoir gazeux initial. Elle conduit à un pH final de 10,76 et un Eh de 593 mV (Tableau 4). Le CO_2 est consommé et sa fugacité chute à $10^{-9,1640}$ atm. Les concentrations finales en Ca et Si sont plus élevées que dans nos essais (Ca=213, Si=159 contre 25,3 et 5,2 mg/l). Les concentrations en Pb sont très faibles (8,45 10^{-9} mg/l) et la simulation prévoit la précipitation de plattnérite (PbO₂) mais pas de carbonates alors que la cérusite et la calcite devraient être présentes. Cette simulation ne traduit pas du tout les résultats de notre essai.

En fait, un apport de CO_2 apparaît nécessaire pour former les carbonates. Il met donc en cause l'étanchéité de nos réacteurs même si EQ3 semblait confirmer la bonne tenue de nos essais à l'écart des conditions atmosphériques (voir Chapitre III).

b - Simulation 2 : Système initial + diffusion de CO_2 et O_2 (SIMLBF 2).

Puisqu'un apport de CO_2 semble nécessaire, nous y associerons un apport de O_2 . Ces apports peuvent résulter d'une diffusion au travers des parois du flacon ou d'une infiltration d'air au niveau de son bouchon. Les flacons utilisés (polyéthylène haute densité) ont une perméabilité au CO_2 et à O_2 de 45 10⁻¹⁰ et 10⁻⁹ cc.mm/sec.cm².cm Hg. Un calcul rapide de diffusion indique un apport possible de 4 10⁻² mole de CO_2 et 8,88 10⁻³ mole d' O_2 .

Ces additions successives de CO_2 et de O_2 ne permettent toujours pas de former des carbonates de plomb, même pour une simulation en équilibre avec le CO_2 atmosphérique (réservoir infini de CO_2 et O_2). Les observations montrent une dissolution importante des billes de plomb qui ne dépend pas uniquement de la dissolution du verre puisque celles situées dans des fissures sont également altérées. Nous avons donc certainement sous estimé la quantité de plomb dissout (1,7 10⁻⁴ mole de Pb). En effet, en augmentant cette quantité de deux ordres de grandeur, on reproduit les pH de fin d'essai et la précipitation

des carbonates de Pb. Les diffusions de CO_2 et de O_2 sont respectivement de 2 10^{-2} et 4,44 10^{-3} mole avec un pH en fin d'essai de 9,2. Les données de cette simulation (SIM 2) sont récapitulées dans le Tableau 4. Les phases secondaires formées sont la calcite, la cérusite, la calcédoine, la dolomite, la gibbsite, la goethite, l'hydrocerusite, la plattnérite, la pyrolusite, la ténorite, la withérite et la zincite. Le phosphore et le titane, non analysés, seraient contrôlés par la précipitation de rutile et de phosphates de Pb.

Ce calcul reproduit fidèlement les concentrations en solution à l'échéance finale. La différence de concentration en Pb entre notre solution à 300 jours et la solution simulée peut être le résultat de l'analyse de particules colloïdales. La filtration de nos solutions à $0,2 \mu m$ est peut être insuffisante et ces concentrations résiduelles sur-estimées.

L'assemblage minéralogique comprend les carbonates observés lors de la caractérisation post-essai (calcite, carbonates de plomb) et différents oxydes de plomb, de cuivre, de manganèse et de zinc. D'après cette simulation, il se confirme le contrôle de ces éléments par la précipitation d'oxydes que nous suggérions présents en association avec les hydroxydes de fer. L'aluminium semble être contrôlé par la précipitation de gibbsite (Al(OH)₃) et la formation de calcédoine semble expliquer la stabilisation des concentrations en silicium de nos lixiviats. Pour le magnésium, les concentrations en solution sont très proches de celles analysées dans les lixiviats. Le calcul prévoit la formation de dolomite. Cette simulation prévoit également la formation de carbonates de baryum (withérite). Il se confirme que le baryum est probablement contrôlé par cette phase mais nos observations ne nous permettent pas de l'affirmer. De nettes différences de concentrations sont observées pour le sodium et les sulfates. Les concentrations en fin de simulation sont supérieures aux concentrations analysées en solution. En ce qui concerne le sodium, il se confirme que la solution est sur-saturée par rapport aux phases argileuses (beidéllites, montmorillonites, nontronites, saponites) et zéolitiques (mésolite, mordénite, analcime). Les concentrations en fin de simulation sont 5 fois plus élevées que dans nos lixiviats. Nous allons autoriser la formation de ces phases en complément de la calcédoine, de la goethite et de la ferrihydrite pour tester leur effet sur la concentration en Na de nos lixiviats.

	Solution à 300 iours	SIMLBF1	SIMLBF2	SIMLBF3
pH	9,2	10,76	9,2	9,2
Eh (mV)	375	593	627	629
fCO ₂	10 ^{-4,63}	10 ^{-9,1640}	10 ^{-5,39}	10 ^{-5,39}
SO_4^{-} (mg/l)	1,5	1,28	13,2	13,1
NO_3 (mg/l)	44	61,69	61,8	61,8
Si (mg/l)	5,2	159	5,05	5,0
Ca (mg/l)	25,2	213	21,7	25,5
Al (mg/l)	<0,01	0,40	0,01	1,88e-4
Fe (mg/l)	<0,01	4376e-6	2,76e-4	3,20e-7
Mg (mg/l)	1,2	16	0,96	1,12
Mn (mg/l)	<0,01	7,36e-10	5,05e-12	5,77e-12
Pb (mg/l)	0,02	8,45e-9	7,23e-4	8,53e-3
Na (mg/l)	0,92	6,75	6,75	1,69
K (mg/l)	3,76	4,04	4,04	4,04
Ba (mg/l)	0,31	4,40e-3	1,18e-2	9,18e-4
Cu (mg/l)	<0,01	1,22e-5	2,76e-4	1,19e-2
As (mg/l)	0,01	1,02	1,02	1,02
Zn (mg/l)	0,03	2,79e-3	1,71e-2	2e-2
Ti (mg/l)	n,d,	1,08e-5	1,08e-5	1,08e-2
P(mg/l)	n,d,	1,97e-4	1,79e-3	1,60e-3
Diffusion CO ₂ (mol)	-	0	2e-2	2e-2
Diffusion O ₂ (mol)	-	0	4,44e-3	4,44e-3
Phases secondaires				<u></u>
formées	Calcite	Gibbsite	Calcite	Calcite
	Cérusite	Goethite	Cérusite	Cérusite
	Hydrocérusite	Hydroxylapatite	Calcédoine	Calcédoine
	Goethite	Plattnérite	Dolomite-ord	Dolomite-ord
	Gibbsite ?	Pyrolusite	Gibbsite	Goethite
	MnO?	Rutile	Goethite	Hydrocérusit
	PbO	Ténorite	Hydrocérusite	Mésolite
	Ténorite	Withérite	Pb4O(PO)2	Pb4O(PO)2
	Malachite	Zincite	Plattnérite	Plattnérite
	ZnO?		Pyrolusite	Pyrolusite
			Rutile	Rutile
			Ténorite	Ténorite
			Withérite	Withérite

Tableau 4 : Résultats de diverses simulations pour la scorie LBF comparés aux données de la solution à l'échéance de 300 jours.

Le soufre provient de la dissolution de la phase vitreuse et les concentrations finales exprimées en SO_4^- sont de 13,1 mg/l contre 1,5 mg/l en fin d'essai. Malgré les différentes simulations effectuées, il ne se forme pas de phases pouvant expliquer le comportement des sulfates en solution et permettant de reproduire à la fois le pH et les concentrations en solutions. Les calculs EQ3 montraient pourtant une sursaturation des lixiviats vis à vis des oxy-sulfates de plomb (lanarkite, Pb₃SO₆, Pb₄SO₇). Nous n'avons pas de solution particulière à proposer pour expliquer cette différence d'un facteur 10 entre les
concentrations à l'issue du calcul et les concentrations analysées en solution. La caractérisation des scories de crassier montre la présence régulière de sulfates en association avec les hydroxydes de fer. L'adsorption des sulfates sur ces hydroxydes de fer pourrait être envisagée pour expliquer ces différences de concentrations. Il semblerait toutefois que ce mécanisme soit plutôt efficace pour des solutions à pH inférieur à 7,5 (Eary, 1999). Cette différence de concentration pourrait être liée à la spéciation initiale du soufre dans nos scories. Les analyses effectuées à la microsonde électronique dans le verre révèlent une teneur résiduelle en soufre de 0,34 %. Ce soufre peut être intégré dans la structure vitreuse ou lié à la présence de phases sulfurées de très petite taille que nous n'aurions pu observer au MEB (de type FeS ?). Dans ce cas, une modification de la spéciation du soufre pourrait entraîner une mobilisation de cet élément ne dépendant pas uniquement de la dissolution du verre. L'analyse des sulfates révèle un important décalage entre la simulation que nous expliquons difficilement hormis ces deux hypothèses.

Les concentrations en arsenic sont supérieures en fin de simulation aux concentrations de nos lixiviats. L'adsorption a été retenue comme mécanisme principal pour expliquer le comportement de l'arsenic dans nos lixiviats. Ces mécanismes ne sont pas considérés dans ces calculs et les concentrations finales sont de 1,05 mg/l alors que les concentrations maximales de nos lixiviats étaient de 20 μ g/l. EQ6 ne permet pas de considérer les mécanismes d'adsorption qui pourraient intervenir dans le contrôle de l'arsenic, mais également d'autres éléments (Cu, Zn, Pb).

c - Simulation 3 : simulation 2 + phases zéolitiques (SIMLBF 3)

Nous avons effectué plusieurs simulations en autorisant la formation des phases citées précédemment et seule la simulation effectuée avec la mésolite (Na_{0.676}Ca_{0.657}Al_{1.99}Si_{3.01}O₁₀:2.647H₂O) permet d'obtenir un bon compromis entre les données de la solution à 300 jours et celles de la solution en fin de simulation (Tableau 4). Cette simulation est celle qui se rapproche le plus des données obtenues lors de notre altération expérimentale. Les concentrations en sodium sont de 1,69 mg/l contre 0,9 mg/l en fin d'essai. Le pH final est de 9,2 et les concentrations en Si, Mg, Al, Ca sont très proches de celles analysées dans nos lixiviats. La formation de cette phase semble contrôler les concentrations en aluminium et la gibbsite est absente de l'assemblage minéralogique final. Les phases secondaires formées sont présentées dans le Tableau 4. La simulation montre que la gibbsite se forme initialement dans notre système mais qu'elle se dissout lorsque la mésolite apparaît puis se dissout totalement. L'aluminium est alors uniquement contrôlé par la précipitation de mésolite (Figure 14).



Figure 14 : Formation-disparition des phases minérales riches en Si et Al lors de la simulation SIMLBF 3, en fonction de l'avancement réactionnel (relatif à la dissolution des phases minérales constitutives du système initial).

3 - Interprétations

Aux incertitudes sur les données thermodynamiques, aux incertitudes liées à l'expérimentation (pH, analyse des solutions, analyses ponctuelles des phases, ...), aux hypothèses établies pour ces simulations, il semblerait que la formation d'une phase zéolitique puisse expliquer les faibles concentrations en sodium de nos lixiviats. Les observations de fin d'essais montrent une concentration en sodium très locale dans la pellicule de surface du verre. Les techniques utilisées ne nous permettent pas d'affirmer si ce sodium est associé à la pellicule d'altération ou si sa concentration locale correspond à la formation d'une phase secondaire. De plus, de petites fibres riches comprenant Si, Al, Ca et Na ont été observées à la surface du verre. Il nous est toutefois difficile de cerner une composition exacte en raison de leur petite taille. Nos moyens d'investigation ne nous permettent donc pas d'être plus précis quant à la formation de zéolites. La bibliographie ne signale pas la formation de phases zéolitiques lors d'altérations expérimentales de verres à température ambiante. Ces zéolites comme les argiles, sont signalées lors d'étude expérimentale à température élevée et le facteur cinétique est souvent retenu pour expliquer la non-formation de ces phases dans des systèmes de basse température. Si d'après nos calculs, cette phase semble pouvoir se former, nous ne pouvons perdre de vue que cette simulation correspond à un modèle idéal. Nous retiendrons que la formation de mésolite est une explication possible du comportement du sodium. Néanmoins, les concentrations en sodium sont stabilisées dès les premiers stades d'altération. En raison de ces contraintes cinétiques, la formation d'une phase de type mésolite serait plutôt le résultat de la condensation des éléments retenus dans la pellicule d'altération et non pas d'une précipitation précoce de cette phase comme le suggère la simulation. Une

caractérisation plus poussée, en utilisant des techniques telle que la microscopie électronique à transmission, pourrait nous renseigner sur la formation éventuelle de cette phase, ou d'une phase à la chimie proche.

Ces simulations montrent en outre l'importance du CO_2 dans le contrôle exercé sur nos scories et les concentrations élémentaires en solution. La formation de carbonates de plomb tamponne le pH de nos solutions à 9,2. Elles confirment que la dissolution des billes de plomb n'est pas seulement dépendante de la dissolution du verre. Il est nécessaire d'augmenter la dissolution de ces phases de deux ordres de grandeur afin de reproduire notre système expérimental. La mobilisation du plomb de nos scories va être contrôlée par la formation de carbonates (cérusite et hydrocérusite) et d'oxydes de plomb (plattnérite). Cette simulation prévoit la possible formation de phosphates de plomb de type Pb₄O(PO₄)₂ et de rutile (TiO₂).

Le Tableau 5 montre que les quantités de phases secondaires produites sont faibles. Ceci explique que les phases supposées contraindre la mobilisation de certains éléments telles que la withérite (Ba) ou mésolite (Na) n'ont pu être identifiées par les moyens d'investigations utilisés. Nous identifions facilement les phases majeures (carbonates de plomb et de calcium, goethite) ou d'autres phases très localisée (ténorite). A ce sujet, les observations des échantillons secondaires ont permis d'identifier la présence de malachite (carbonate de cuivre) alors que les simulations ne montrent pas la précipitation de cette phase. La malachite a été observée de manière ponctuelle, à proximité de billes de plomb présentant la précipitation in-situ de carbonates de plomb. Le cuivre est fréquemment associé à ces billes de plomb, de même que l'arsenic. Les simulations sont basées sur la présence de plomb métallique (Pb) mais ne considèrent aucunement l'association d'autres éléments. Les concentrations en cuivre passées en solution pour ces simulations sont probablement inférieures à ce qu'elles sont véritablement. Néanmoins, il semblerait que cet élément soit contrôlé, à la fois par la précipitation de ténorite et de malachite. Ces carbonates de cuivre sont d'ailleurs observés en association avec les phases secondaires issues de l'altération des billes de plomb dans les scories de crassier (carbonates, oxysulfates et oxydes de Pb).

Phases secondaires formées pour SIMLBF 3	Moles	Volume,cc		Moles	Volume,cc
Calcite	3.87 10-3	1.43 10-1	Pb ₄ O(PO ₄) ₂	1.01 10-5	?
Cérusite	1.22 10 ⁻²	4.96 10 ⁻¹	Plattnérite	1.12 10 ⁻³	2.81 10 ⁻²
Calcédoine	4.48 10 ⁻³	1.01 10 ⁻¹	Pyrolusite	1.74 10 ⁻⁴	2.89 10 ⁻³
Dolomite-ord	6.12 10 ⁻⁴	3.93 10 ⁻²	Rutile	4.08 10 ⁻⁵	7.67 10 ⁻⁴
Goethite	8.16 10 ⁻³	1.69 10 ⁻¹	Ténorite	2.17 10 ⁻⁵	2.65 10 ⁻⁴
Hydrocérusite	1.27 10 ⁻³	1.60 10 ⁻¹	Withérite	6.93 10 ⁻⁵	3.17 10 ⁻³
Mésolite	3.25 10-4	5.58 10 ⁻²	Zincite	1.84 10 ⁻³	2.64 10 ⁻²

Tableau 5 : Phases secondaires formées et leurs quantités respectives pour SIMLBF3.

Ces simulations montrent que les nitrates présents initialement restent en solution sous forme NO₃⁻. Elles ne reproduisent pas la réduction NO₃⁻ \rightarrow N₂ que nous suggérions

pour expliquer la diminution des concentrations en nitrates au cours de l'essai. On note la formation du complexe CaNO₃⁺ (2 10⁻⁶ mole) mais les nitrates ne participent pas à la formation d'une phase. Le potentiel redox en fin de simulation est supérieur à celui de nos lixiviats (629 mV contre 325 mV) et vraisemblablement trop élevé pour que la réduction des nitrates puisse avoir lieu. D'ailleurs, ces conditions sont favorables à l'oxydation du Mn^{2+} et du Pb²⁺ entraînant la formation de MnO_2 et PbO₂ (pyrolusite et plattnérite) en fin de simulation. EQ3 nous a montré que le contrôle de ces éléments sera plutôt contraint par la formation de litharge (PbO) et manganite (MnOOH) ou hausmannite (Mn₃O₄). Pour les taux de dissolution et l'apport de gaz proposés lors de ces simulations, il nous est difficile de réellement mieux rendre compte des conditions redox de nos essais. La diminution de l'apport de O₂ montre que nous passons rapidement de ces conditions oxydantes à des conditions réductrices. Dans ce cas, nous ne contrôlons pas les concentrations en solution, le pH et l'assemblage minéralogique tel que nous l'observons. Le modèle ainsi proposé ne correspond pas à nos observations en fin d'essai.

Nous considèrerons globalement que le modèle proposé reproduit assez bien nos conditions expérimentales. Il confirme que les concentrations élémentaires sont contrôlées par la précipitation de carbonates et d'oxydes et/ou d'hydroxydes variés. La précipitation de ces phases entraîne de faibles concentrations en solution et un piégeage efficace des métaux.



Figure 15 : Formation des carbonates en fonction de l'avancement réactionnel (zi) pour la simulation SIMLBF3.



Figure 16 : Evolution de la formation des oxydes pour la simulation SIMLBF3 en fonction de l'avancement réactionnel (zi).

D – Simulation de l'altération de la scorie ISF

1 – Description du fichier d'entrée

La scorie ISF contient du verre, des spinelles, des oxydes de type wustite, des billes de plomb mais aussi des sulfures et des complexes polymétalliques. Ces complexes sont essentiellement composés de sulfures (de type FeS) et de fer métal en proportions identiques. Ils ont une composition complexe ((Fe, Zn, Cu)S) mais nous les représenterons par la pyrrhotite dans la simulation. Le plomb et le fer métal sont dans la base de données. Nous ne retiendrons que le pôle zinco-chromite pour les spinelles alors que la wustite sera représentée par la phase $Fe_{0,947}$ O de la base de données. Ces simulations correspondent à une approche simplifiée car les métaux associés aux sulfures et aux phases métalliques ne sont pas comptabilisés. Les quantités de métaux disponibles seront légèrement inférieures à celles de nos essais. Enfin, le verre est décrit comme un réactant spécial dont la composition est donnée par son analyse microsonde. Les proportions des phases sont basées sur les proportions en surface calculées par analyse d'image.

Le taux initial de dissolution relatif de chaque phase $(2,58 \ 10^{-8} \ mole/cm^2/j)$ est basé sur celui du verre d'après la libération du potassium (Tableau 3)





2 - Modélisation de l'interaction eau-scorie ISF

Les simulations de l'altération de la scorie ISF sont initialement calquées sur les simulations LBF. Nous imposons une contrainte de non formation de l'hématite et des phases siliceuses. Nous proposons un contrôle initial de ces éléments par la goethite, la ferrihydrite et la calcédoine. La saturation de nos solutions par rapport à la calcédoine est moins marquée que pour les lixiviats LBF. Néanmoins, nous utiliserons en première approche cette phase pour contrôler le silicium. Selon l'hypothèse initiale que toutes les phases se dissolvent comme le verre, les quantités dissoutes des diverses phases seront de 1,70 10^{-4} mole pour la wustite, 8,51 10^{-5} pour le plomb, 4,25 10^{-5} pour le fer métal et 5,10 10^{-4} pour la pyrrhotite. Les spinelles observés en fins d'essai ne présentent aucun signe d'altération. Nous considèrerons que la dissolution de ces phases est nulle.

a - Simulation 1 : système brut (SIMISF 1)

Les résultats de cette simulation sont décrits dans le Tableau 6. Elle montre un pH final de 10,4 assez proche de celui de fin d'essai. Par contre les différences sont importantes pour les concentrations et notamment les éléments majeurs (Ca, Si, Mg). Les phases secondaires prédites sont celles de l'essai (goethite, calcite, oxydes de manganèse, oxydes de cuivre) mais il ne se forme pas de carbonates de plomb. Le plomb est contrôlé par la plattnérite.

Chapitre IV	– Simulation	et interprétations	thermodynamiques	des interactions	eau-scories
			v 1		

	Solution à 300 jours	SIMISF1	SIMISF2	SIMISF3	SIMISF4
pH	10,2	10,4	10,3	10,5	10,4
Eh (mV)	347	618	513	496	508
fCO ₂	10 ^{-6,03}	10 ^{-7,98}	10 ^{-7,91}	10 ^{-8,17}	10 ^{-7,93}
SO_4 (mg/l)	4,33	68	33,81	15,94	24,59
NO_3^- (mg/l)	18,31	61,69	61,81 + N ₂	61,81+ N ₂	61,81 + N ₂
Si (mg/l)	3,43	55,5	51	8,30	5,48
Ca (mg/l)	34,1	104	81,5	36	35,3
Al (mg/l)	0,01	0,155	0,159	0,01	0,01
Fe (mg/l)	<0,01	1,94 10 ⁻⁶	1,99 10 ⁻⁶	2,97 10 ⁻⁵	2,27 10-6
Mg (mg/l)	1,23	7,88	7,88	3,33	2,97
Mn (mg/l)	<0,01	$2,37\ 10^{-10}$	1,85 10 ⁻¹²	1,33 10 ⁻¹²	1,48 10 ⁻¹²
Pb (mg/l)	0,15	6,03 10 ⁻⁸	2,06 10-4	1,21 10 ⁻⁴	1,53 10-4
Na (mg/l)	0,38	3,03	3,03	0,4	0,43
K (mg/l)	5,22	5,30	5,30	5,30	5,30
Ba (mg/l)	0,1	$2,04\ 10^{-3}$	1,53 10-3	0,001	1,15 10-3
Cu (mg/l)	<0,01	1,45 10-5	1,45 10-5	1,25 10-5	1,38 10-5
As (mg/l)	0,008	0,54	0,54	0,54	0,54
Zn (mg/l)	<0,01	8,21 10-4	7,34 10-4	4,54 10⁴	6,19 10-4
Ti (mg/l)	n.d.	1,08 10-3	1,08 10-3	1,08 10-5	1,08 10-3
P (mg/l)	n.d.	2,56 10-4	2,99 10-4	3,18 10-4	3,53 10-4
Diffusion CO ₂ (mol)	0	-	1,30 10-2	1,30 10-2	1.30 10-2
Diffusion O ₂ (mol)	0	-	2,88 10-3	2,88 10-3	2.88 10-3
		·			
Phases secondaires	Calcite	Calcite	Calcite	Brucite	Calcite
	Cérusite	Calcedoine	Calcedoine	Calcite	Dolomite-ord
	Hydrocerusite	Gibbsite	Gibbsite	Goethite	Goethite
	Gibbsite?	Goethite	Goethite	Hydrocerusite	Hydrocerusite
	Goethite	Hydroxylapatite	Hydrocerusite	Hydroxylapatite	Hydroxylapatite
	PbO	Plattnerite	Hydroxylapatite	Mesolite	Mesolite
	MnO?	Pyrolusite	P04SO/	Nontronite-Ca	Nontronite-Ca
	Tenorite	Rutile	Plattnerite	Pb4SO7	Plattnerite
	PbOSO ₄	Tenorite	Pyrolusite	Plattnerite	Pyrolusite
	ZnO	Witherite	Kutile	Pyrolusite	Rutile
		Zincite	I enorite	Kutile	Scolecite
			Witherite	Scolecite	Tenorite
			Zincite	Tenorite	Witherite
				Witherite	Lincite
				Zincite	

Tableau 6 : Résultats de diverses simulations pour la scorie ISF comparés aux données de la solution à 300jours (n.d. : non dosé)

Cette simulation montre en outre des concentrations en sulfates très élevées avec 68 mg/l en fin de simulation contre 4,33 mg/l en fin d'essai. Les sulfates proviennent majoritairement de la dissolution des sulfures, même si du soufre est à nouveau détecté lors des analyses ponctuelles effectuées dans le verre. Le soufre analysé dans ce verre est de 1,2%, et nous ne savons pas si cet élément est réellement associé au réseau vitreux ou lié à la présence de sulfures de très petite taille. Les observations au MEB à fort grossissement montrent la dispersion dans le verre de gouttelettes nanométriques que nous assimilons à ces sulfures. L'analyse de ces dernières peut donc entraîner une surestimation du soufre réellement contenu dans le verre. Les concentrations en sulfates dépendront donc de la cinétique de dissolution de ces sulfures, voire de la mobilisation du soufre associé au

réseau vitreux si cet élément y est associé. La cinétique de dissolution des sulfures dépendra de plusieurs paramètres et notamment de l'oxygène et/ou du Fe³⁺ dissout de la surface minérale disponible, de la température, du pH de la solution, de l'activité bactérienne et de l'effet protecteur lié à la précipitation de phases secondaires (Nicholson, 1994; Nordstrom et Ball, 1986). De nombreuses études ont montré l'importance des bactéries (Tthiobacillus ferrooxidans) dans la catalyse des réactions d'oxydation des sulfures et du Fe²⁺ aux pH inférieurs à 4 (Gould et al., 1994; Nicholson, 1994). Cette activité bactérienne est difficilement estimable dans nos essais et nos modélisations ne considéreront pas cet effet de bio-oxydation. En conditions de surface, le taux d'oxydation de la pyrrhotite est de 20 à 100 fois plus élevé que le taux d'oxydation de la pyrite (Nicholson, 1994). A pH 2, sous conditions atmosphériques et à 25°C, ce taux est de l'ordre de 1 10⁻⁹ mol/m²/s. Nous considérons uniquement l'oxydation de la pyrrhotite liée à la présence d'oxygène dissout. Néanmoins, nous retiendrons que l'oxydation de la pyrrhotite peut être plus importante par Fe³⁺ en raison d'une libération plus importante de H⁺ en solution que la seule oxydation par l'oxygène dissout. En considérant le précédent taux de dissolution proposé par Nicholson, (1994), la dissolution de la pyrrhotite, rapportée à sa surface et à la durée de l'essai est de 1,7 10⁻⁴ mol. Cette valeur correspond à une approximation haute car nos conditions d'essai sont différentes des conditions pour lesquelles ce taux de dissolution est donné. Nous ne sommes pas à l'équilibre avec l'atmosphère et le pH de la solution initiale est de 3. Nous prendrons toutefois cette valeur pour les simulations suivantes.

b - Simulation 2 : apport de CO_2 et O_2 , ajustement de la dissolution de la pyrrhotite et du plomb métal (SIMISF 2)

D'après les résultats de notre simulation, l'apport de CO_2 et de O_2 semble à nouveau nécessaire. Nous simulerons un apport initial identique à celui proposé pour la scorie LBF. Cependant les premières simulations montrent que pour ajuster le pH, il est nécessaire de diminuer cet apport gazeux. Les résultats de cette simulation 2 sont donnés pour un apport de 1,30 10^{-2} mol de CO_2 et 2,88 10^{-3} mol de O_2 . Par ailleurs, la dissolution des billes de plomb sera comme pour la scorie LBF augmentée jusqu'à 1,7 10^{-2} mol en raison des proportions initiales identiques de ces billes dans chaque scorie. La dissolution de la pyrrhotite est fixée à 1,7 10^{-2} mol. Les résultats de cette simulation sont donnés dans le Tableau 6 (SIMISF2).

Le pH final est maintenant très proche de celui que nous avons mesuré dans nos lixiviats. Pour ce pH, nous observons par contre des concentrations très différentes de celles que nous mesurons à 300 jours. Les nombreuses simulations effectuées ne permettent pas de proposer une meilleure approximation en considérant les contraintes minéralogiques imposées au système (contrôle du fer par la goethite et la ferrihydrite et contrôle du silicium par la calcédoine). L'assemblage minéralogique obtenu est donné dans le Tableau 5. Si les concentrations en solution sont très différentes pour les éléments majeurs, cet assemblage représente assez fidèlement ce que nous avons observé lors de la caractérisation des échantillons après essais. Nous notons toutefois une concentration en plomb supérieure dans nos lixiviats à 300 jours à celle que nous obtenons en fin de simulation. Ces faibles concentrations en Pb à 300 jours sont peut être le résultat de l'analyse de phases colloïdales. Une filtration insuffisamment efficace à 0,2 µm de nos

solutions peut entraîner l'analyse de celles-ci et surestimer dans ce cas la concentration en plomb en solution.

Comme pour la scorie LBF, la solution présente une sursaturation par rapport aux phases argileuses (beidellites, montmorillonites, nontronites, saponites, kaolinite, illite) et zéolitiques (mésolite, scolécite, mordenite) (indices de saturation <5). Nous testerons à nouveau ces diverses phases afin de vérifier si la précipitation de l'une d'entre elles pourraient expliquer les concentrations en solution à 300 jours de ces éléments majeurs (Si, Ca, Mg, Na).

c-Simulation 3 : simulation 2 + argiles et/ou zéolites (SIMISF3)

Comme le montre le Tableau 6 (SIMISF3), cette simulation approche des résultats de nos essais. Cependant elle prévoit la formation de mésolite, de scolécite et de nontronite-Ca qui n'ont pas été identifié dans les essais. Les éléments qui entrent dans la formation de ces phases présentent des concentrations très proches pour la solution simulée et la solution à 300 jours (Na, Al, Ca) alors que les concentrations en Si sont légèrement supérieures dans la simulation. La formation d'argiles et de nontronites semble être dans ce cas à l'origine du contrôle de Si au détriment de la calcédoine présente pour la simulation précédente. De même, la formation de brucite (Mg(OH)₂) présente un meilleur compromis en ce qui concerne les concentrations en solution. Dans la simulation précédente, Mg reste en solution et n'est contrôlé par aucune phase. Cette simulation montre que Mg est plutôt contrôlé par la précipitation de dolomite aux pH inférieurs à 10. A pH 10,5, la dolomite est dissoute et la brucite se forme et contrôle les concentrations en Mg de la solution (Figure 18).

Par rapport à SIMISF 2, on observe une diminution de la concentration en sulfates qui reste encore élevée par rapport à ce que nous analysons à 300 jours. SIMISF3 prévoit la formation de Pb₄SO₇ en quantité plus importante (2,6 10⁻⁴ mol contre 5,80 10⁻⁵ mol), à l'origine de la diminution des concentrations en sulfates. Il se confirme, comme le laissait penser les calculs EQ3 et nos observations, qu'un oxy-sulfate de plomb contrôle les concentrations en sulfates de nos solutions. La simulation montre une possible formation de barytine et de lanarkite dans les premiers stades de l'altération (Figure 19). Ces phases sont ensuite dissoutes et la phase Pb₄SO₇ se forme en fin de simulation. L'écart de concentration observé entre la simulation et l'analyse des solutions peut être lié à une dissolution trop importante des sulfures. Parsons et al. (2001) montre qu'il est nécessaire de diminuer de 2 ordres de grandeur la dissolution des sulfures afin d'obtenir un bon compromis entre la concentration réelle en solution et les résultats des modélisations. Nous avons vu précédemment que cette diminution pouvait être liée à la formation des phases secondaires qui viennent blinder la surface des sulfures et ralentir l'avancée de la dissolution de ces phases. L'oxydation des sulfures peut également être limitée par l'oxygène dissout et/ou le Fe³⁺ présent en solution. Les observations effectuées sur nos échantillons en fin d'essai montrent effectivement une précipitation importante d'hydroxydes de fer à la périphérie de ces sulfures (voir cartographie EDS, chapitre IV). Cette même observation se vérifie pour les complexes polymétalliques. Le même effet protecteur est envisageable et la dissolution de ces complexes et donc du fer métal, peut être dans ce cas, inférieure à la dissolution estimée à partir de la dissolution du verre.



Figure 18 : Formation et disparition des carbonates en fonction de l'avancement réactionnel pour SIMISF3.



Figure 19 : Formation et disparition des phases contrôlant les sulfates lors de la simulation SIMISF3.

d - Simulation 4 : simulation 3 + diminution de la dissolution des sulfures (SIMISF4)

Pour cette simulation, nous diminuons la dissolution des sulfures et du fer métal pour essayer d'obtenir des meilleurs résultats sur les concentrations en sulfates. Nous testons une dissolution de 1,7 10⁻⁶ mol de sulfure et de 4,25 10⁻⁶ mol de fer métal. Les résultats de cette simulation sont présentés Tableau 5 (SIMISF4). Malgré la diminution de deux ordres de grandeur de la dissolution de la pyrrhotite et du fer métal, nous observons une augmentation de la concentration en sulfates. L'oxy-sulfate de plomb (Pb₄SO₇) qui se formait précédemment ne fait plus partie de l'assemblage minéralogique terminal. Aucune phase ne contrôle les sulfates présents en solution au cours de la simulation. Le pH varie peu entre SIMISF3 et SIMISF4. Il semblerait que la dissolution des sulfures ne soit pas un facteur déterminant dans le contrôle des sulfates pour les conditions de pH dans lesquelles nous sommes. Les sulfates restent en solution et nous ne formons pas d'oxy-sulfates de Pb telles que les précédentes simulations le suggèrent. Les observations des échantillons nous confirment pourtant la formation de ce type de phase lors de l'altération de cette scorie. De ces observations, nous ne pouvons pas réellement en déduire le taux de dissolution des sulfures. Si cette dissolution peut effectivement être ralentie par la formation de phases secondaires, l'oxygène dissout peut être un autre facteur limitant la dissolution de ces phases. La diminution de l'apport en oxygène tel que nous le simulons dans notre système entraîne une augmentation du pH pour de faibles diminutions de O₂. Lorsque nous diminuons plus franchement l'apport de O₂ dans le système (1 ordre de grandeur), la solution présente un pH de 11 et l'Eh de la solution est de 163 mV. Nous nous éloignons donc de nos conditions à 300 jours. Les différentes tentatives de modification de l'apport de O2 afin d'obtenir un Eh inférieur se sont révélées infructueuses. Nous passons en effet très rapidement de 400 mV à 100 mV puis en conditions réductrices (Eh négatifs) lorsque l'on diminue l'apport de O₂. Il nous est ainsi difficile de mieux appréhender la dissolution des sulfures. Cette dissolution est probablement inférieure à la valeur utilisée pour la simulation SIMISF3 (soit 1.7 10⁻⁴ mol de pyrrhotite dissout) mais EO6 ne nous permet pas, pour les raisons évoquées précédemment, de mieux rendre compte de la dissolution de cette phase. Par opposition à cette augmentation des sulfates en solution, cette simulation nous montre une diminution des concentrations en Fe, Si, Mg et Al alors que les autres éléments varient peu. La brucite formée lors de la simulation précédente est absente et la concentration en Mg est contrôlée par la précipitation de dolomite. Enfin le phosphore et le titane mobilisés lors de la dissolution du verre sont contrôlés respectivement par la précipitation d'hydroxylapatite et rutile. Au cours de la simulation, nous observons la formation de phosphates de plomb et de la pyromorphite-OH mais seule l'hydroxylapatite est présente en fin de simulation.

3 - Interprétations

Les simulations des scories ISF ne permettent pas de retrouver simultanément les conditions pH/Eh de nos essais. La simulation SIMISF3 est la plus satisfaisante mais le pH est toutefois un peu trop élevé. La formation de zéolites (scolécite et mésolite) et de phyllosilicates de type smectitique (nontronite-Ca) est nécessaire pour caler nos simulations sur les données expérimentales. Ces phases n'ont pu être identifiées lors de

l'observation des échantillons post-essai et leur formation reste supposée. Les phyllosilicates sont décrits en tant que produits d'altération de verres ou lors de l'altération de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. Il est nécessaire d'affiner les observations en utilisant des techniques plus appropriées pour vérifier si la formation de ces phases lors de l'altération expérimentale de nos scories est possible. Nous ne pouvons perdre de vue la pellicule d'altération qui se forme à la surface du verre. Les cartographies EDS réalisées en bordure de verre présentent une pellicule externe enrichie en ces éléments (Si, Ca, Al) qu'il faudrait analyser plus en détail pour vérifier la formation de ces phases. On remarque de même une concentration très localisée de Na qu'il nous faudrait vérifier pour savoir si elle correspond à la formation d'une phase secondaire. La formation des argiles et zéolites est à considérer avec un maximum de précaution en raison des incertitudes des données thermodynamiques, des incertitudes sur nos données expérimentales et les hypothèses que nous avons considérées pour ces simulations.

Les faibles concentrations en solution sont le résultat de la formation de phases secondaires efficaces dans le piégeage des métaux. Le plomb est contrôlé par la formation de carbonates (hydrocérusite), d'oxydes (plattnérite) et d'oxy-sulfates de plomb (Pb4SO7). Le cuivre et le zinc sont contrôlés par la formation d'oxydes. Les concentrations en arsenic diffèrent de celles que nous analysons, mais l'adsorption vraisemblablement responsable de son contrôle dans nos solutions n'est pas considérée lors des simulations. Nous retrouvons pour cette scorie ISF les différentes phases observées lors de la caractérisation des scories de crassier. Pour les conditions redox obtenues en fin de simulation (Eh=508 mV), la formation de plattnérite traduit une oxydation de Pb²⁺ en Pb⁴⁺ qui ne se forme probablement pas pour des conditions redox inférieures. Il en est de même pour Mn avec la formation de pyrolusite. Les nitrates ne sont que très faiblement réduits et nous rencontrons le même problème que pour la scorie LBF. EQ6 ne nous permet pas de reproduire fidèlement les conditions redox de notre système expérimental. Les différentes tentatives de diminution des apports gazeux nous amènent dans des conditions totalement différentes de celles que nous observons. Une diminution de l'apport de O2 entraîne certes une diminution du potentiel redox de nos solutions mais nous observons par contre une augmentation du pH (voir précédemment).

Ces simulations révèlent à nouveau l'importance des carbonates dans l'assemblage minéralogique final, surtout dominé par la présence d'hydrocérusite (Tableau 7). Cette simulation présente une bonne adéquation avec ce que nous observons après 300 jours de lixiviation de cette scorie ISF.

Phases secondaires formées pour SIMLBF 3	Mole	Volume cc		Mole	Volume cc
Brucite	1.87 10-4	4.60 10 ⁻³	Plattnérite	1.14 10-3	2.86 10 ⁻²
Calcite	1.13 10 ⁻³	4.17 10 ⁻²	Pyrolusite	8.60 10 ⁻⁵	1.42 10 ⁻³
Goethite	2.80 10 ⁻³	5.84 10 ⁻²	Rutile	5.3 10-5	9.98 10 ⁻⁴
Hydrocérusite	5.94 10 ⁻³	7.50 10 ⁻¹	Scolécite	4.43 10-4	7.63 10 ⁻²
Hydroxylapatite	1.50 10 ⁻⁵	2.40 10 ⁻³	Ténorite	1.29 10 ⁻⁵	1.57 10-4
Mésolite	1.67 10 ⁻⁴	2.87 10 ⁻²	Withérite	1.43 10 ⁻⁵	6.56 10-4
Nontronite-Ca	2.50 10-4	3.29 10 ⁻²	Zincite	7.36 10-4	1.05 10 ⁻²
Pb ₄ SO ₇	2.60 10-4	n.d.			

Tableau 7 : Phases secondaires formées lors de la simulation SIMISF3 (n.d. : non déterminé).

D – Conclusions

Les simulations de EQ3/6 de l'altération de nos scories montrent que les lixiviats sont tamponnés à des pH élevés et présentent de faibles concentrations en solution. La composition des solutions est bien contrôlée par la nature des phases secondaires que nous avons observées lors de la caractérisation des échantillons post-essai. Cette reproduction assez fidèle de la chimie des fluides traduit l'importance de la carbonatation dans le contrôle du plomb. Ces simulations suggèrent la formation de zéolites et d'argiles pour expliquer les concentrations de certains éléments majeurs libérés lors de l'altération du verre (Si, Na). Toutefois, ces phases n'ont été identifiées que dans les scories lixiviées. Ces simulations montrent également l'importance de la dissolution des billes de plomb dans l'altération des scories. Cet élément est efficacement piégé lors de la précipitation de carbonates, d'oxydes ou d'oxy-sulfates qui limitent les concentrations en solution. Les phases secondaires formées sont identiques ou très proches de celles que nous observons lors de la caractérisation de ces scories soumises à l'altération météorique. Pourtant, ces simulations sont difficilement transposables à ce que nous observons lors de l'altération des scories de crassier. Ces simulations ne prennent pas en compte les phénomènes de surface tels que l'adsorption ou l'échange ionique qui peuvent intervenir et modifier la mobilisation des éléments. De même, elles ne prennent pas en compte le transfert des éléments et la possible mobilisation des éléments par les eaux de pluies.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail montre que l'altération des scories de première fusion de plomb (LBF) et de zinc (ISF) dépend fortement de leur structure, de leur chimie et de leur minéralogie initiale. Elle dépend donc des procédés de production de plomb et de zinc qui conduisent à la formation des scories. Une caractérisation pétrologique et minéralogique détaillée des scories a donc été réalisée par les méthodes classiques (microscopie optique, MEB-EDS, DRX...) complétées par la microspectroscopie Raman afin d' identifier les constituants de la matte et du speiss (pyrrhotite, sulfures complexes, chalcopyrite) de la scorie ISF. Les minerais, les matières secondaires, les conditions dans le four et les méthodes de traitement des résidus de fonte sont autant de facteurs qui influencent la nature des scories produites. Ainsi le grenaillage du laitier produit en base de four limite sa cristallisation à quelques oxydes et produit des scories essentiellement vitreuses qui contiennent des gouttelettes de plomb-métal dispersées. Ce verre et ces oxydes concentrent des quantités non négligeables de métaux. Dans la scorie ISF, des résidus de la matte et du speiss formés en base de four s'ajoutent à cet assemblage verre/oxydes/billes de plomb. La trempe peut créer une fissuration des scories qui favorisera ultérieurement l'altération.

L'observation détaillée de scories de crassier montre que l'altération météorique des scories dépend fortement de leur assemblage minéralogique initial. Les phases métalliques et notamment les phases sulfurées de la scorie ISF sont fortement dissoutes. L'acidité générée par la dissolution de ces sulfures est à l'origine d'une altération de la phase vitreuse. La mobilisation des éléments semble être partiellement contrôlée par la précipitation de composés riches en fer (hydroxydes et/ou oxy-hydroxydes) et de carbonates qui piégent les métaux. Pour la scorie LBF, seules les gouttelettes de plomb-métal présentent des signes d'altération. Les produits d'altération de ces gouttelettes, identifiés par imagerie Raman sont, pour les deux scories, composés d'oxydes, d'oxy-sulfates et de carbonates de plomb. Les oxydes ne présentent aucun signe d'altération et sont donc efficaces dans la fixation des métaux (Zn, Cr, Al).

Des essais de lixiviation à long terme ont été réalisés afin de préciser les mécanismes d'altération des scories. Au bout de 300 jours et pour les deux conditions de pH testées (pH 3 et pH 5.6), les concentrations des éléments dans les lixiviats se stabilisent à de faibles valeurs. Les éléments mobilisés sont contrôlés par la précipitation abondante de phases secondaires (oxydes et carbonates principalement). Les carbonates semblent avoir un rôle prépondérant dans le contrôle de certains métaux (Pb, Cu), tout comme les composés riches en fer. Des phénomènes de co-précipitation et/ou d'adsorption avec les hydroxydes de fer sont en effet retenus pour expliquer les faibles teneurs en Zn et As de nos lixiviats. Pour les pH atteints en fin d'essai (9<pH<10), le plomb semble être également contrôlé par la précipitation d'oxysulfates de Pb. Le pH est tamponné par la précipitation des carbonates et l'effet de pH initial est rapidement annihilé malgré l'acidification liée à la dissolution des sulfures. En effet, celleci est très localisée et entraîne la création de micro-milieux acides pouvant être considérés comme fermés à l'échelle de l'échantillon analysé voire même à l'échelle de la scorie. Les assemblages minéralogiques observés après lixiviation sont très proches de ceux mis en évidence lors de la caractérisation détaillée des scories de crassier. On observe toutefois un comportement différent de la phase vitreuse de ces scories. L'altération expérimentale de cette phase dans la scorie ISF entraîne le développement d'une pellicule de surface où se concentrent divers éléments (Si, Al, Ca...). Les moyens d'investigation utilisés ne permettent pas de vérifier si ces éléments sont piégés par des phases secondaires où s'ils sont réellement intégrés dans cette pellicule d'altération. Le verre LBF est fortement dégradé et les observations de surface révèle le développement d'un squelette résiduel. Nous n'observons pas de pellicule d'altération, ou celle-ci n'est pas visible. Un tel comportement de la phase vitreuse n'est pas observé sur les scories de crassier où la scorie LBF est peu dégradée alors que l'altération de la scorie ISF semble fortement dépendante de l'altération des sulfures. L'altération expérimentale de la scorie ISF est par contre moins intense et différente de celle de la scorie LBF. Ces différences seraient liées au rôle protecteur de la pellicule d'altération du verre, en complément de la précipitation de phases secondaires riches en fer issues de la dissolution des phases sulfurées. La composition chimique des deux verres et la minéralogie initiale des scories expliquerait leur différence de comportement dans ces essais de lixiviation.

Enfin, pour tenter de modéliser l'altération et de préciser ses mécanismes, des simulations de nos essais ont été réalisées par le code de calcul EQ3/6. Un premier résultat est d'avoir montré que EQ3/6 peut simuler des essais de lixiviation de nos scories métallurgiques. Les phases majeures responsables du contrôle des concentrations en solutions sont retrouvées. Leur taux de dissolution peut être estimé. Les simulations confirment le rôle crucial des carbonates dans l'altération (précipitation de cérusite, hydrocérusite et calcite). Elles reproduisent fidèlement la chimie des lixiviats après 300 jours d'altération. Elles suggèrent la formation de zéolites et d'argiles qui, s'ils n'ont pas été observés, pourraient toutefois être présents. Cette modélisation géochimique permet d'approcher les conditions physicochimiques de l'altération naturelle des scories stockées sur le crassier. On observe en effet des assemblages secondaires très proches dans les conditions d'altération naturelles et expérimentales. Il est raisonnable de penser que l'effet tampon des carbonates se vérifie pour l'altération naturelle et expérimentale (pH 8 pour la calcite en conditions naturelles et pH 9-10 pour la cérusite dans les conditions expérimentales). On souligne ici l'importance de la carbonatation lors de l'altération de ces scories. On retrouve d'ailleurs des produits d'altération très proches dans les essais et sur le crassier. Cette modélisation empirique présente une première approche du comportement à long terme de ces scories LBF et ISF.

Finalement, cette étude montre combien l'altération des scories dépend de nombreux paramètres liés à leur mode de production. Elle explique la difficulté à comparer le comportement des différents types de scorie métallurgiques. Cette étude menée sur ces scories de première fusion de plomb et de zinc permet néanmoins d'obtenir de nombreuses informations sur le comportement de ces scories lors de leur interaction avec l'eau.

Perspectives

Cette étude démontre le besoin d'outils d'observation à très haute résolution pour caractériser les produits et les mécanismes de l'altération. Ainsi la microscopie électronique à transmission ou la microdiffraction X nous renseignerait sur la formation éventuelle d'argiles et/ou de zéolites lors de l'altération expérimentale de nos scories. Une utilisation de ces techniques, voire de la spectroscopie XPS serait précieuse pour une caractérisation plus poussée de la phase vitreuse. Le plomb et le soufre sont-ils réellement intégrés au réseau vitreux ou leur détection est-elle liée à la présence de particules nanométriques de plomb métal ou de sulfurées ?

Une étude Raman sur les produits secondaires formés lors de ces essais de lixiviation est envisagée afin de les comparer avec les produits d'altération formés lors de l'altération naturelle des scories.

Une altération dynamique des scories devrait être envisagée pour apprécier l'importance des transfert d'éléments lié à l'altération des scories. Elle pourrait être effectuée par des essais colonnes ou mieux encore par un suivi expérimental d'un tas de scories soumis à une altération naturelle. Ce site pilote permettrait de tester l'efficacité des précipitations secondaires dans le contrôle des éléments dissous.

Pour modéliser le comportement à long terme de ces scories, il est nécessaire de mieux prendre en compte la cinétique de la dissolution des phases vitreuses. Nos scories sont en effet composées majoritairement d'un verre dont la dissolution sera un des mécanismes clé dans l'altération à long terme de ces matériaux. Il faudrait également pouvoir prendre en compte les phénomènes d'adsorption et de développement des pellicules d'altération, ce que ne fait pas EQ3/6. Il ne prend pas non plus en compte la formation de phases colloïdales, les déséquilibres redox, l'évolution de la porosité et des caractéristiques des matériaux, les phénomènes de bio-oxydation bactérienne et surtout les phénomènes de transport. L'utilisation de programme couplé géochimie-transport tels que CHESS et HYTEC voire KIRMAT pourrait être envisagés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abraitis, P. K., Livens, F. R., Monteith, J. E., Small, J. S., Trivedi, D. P., Vaughan, D. J. et Wogelius, R. A., (2000). The kinetics and mechanisms of simulated British Magnox waste glass dissolution as a function of pH, silicic acid activity and time in low temperature aqueous system. Appl. Geochem., 15, p 1399-1416.

Allison, J., Brown, D. et Novo-Gradac, K., (1991). MINTEQA2/PRODEF2: A geochemical Assemssment Model for Environmental Systems. Versions 3.0 User's Manual, EPA/600/3-91/021 Athens,

Alpers, C. N., Blowes, D. W., Nordstrom, D. K. et Jambor, J. L., (1994). Secondary minerals and acid mine-water chemistry. In: Short course Handbook on environmental geochemistry of sulfide mine wastes, J.L. Jambor&D.W. Blowes (Ed.), Mineralogical association of Canada, Ontario, p 247-270.

Advocat, T., Crovisier, J. L., Vernaz, E., Ehret, G. et Charpentier, H., (1991). Hydrolysis of R7T7 nuclear waste glass in dilute media: mechanisms and rate as function of pH. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 506, p 63-70.

Batonneau, Y., Bremard, C., Laureyns, J. et Merlin, J. C., (2000). Microscopic and imaging Raman scattering study of PbS and its photo-oxidation products. J. of Raman Spectrosc., 31, p 1113-1119.

Batonneau, Y.,(2002). Approche physico-chimique des pollutions atmosphériques engendrées par la production pyrométallurgique de plomb et de zinc. Université de Lille I, Thèse de doctorat, 246 p.

Bäverman, C.,(1997). Long-term leaching mechanisms of ashes and slags: combining laboratory experiments with computer simulation. University of Stockholm, Ph.D. Thesis, 60p.

Benjamin, M. M. et Leckie, J. O., (1981). Multi-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxy-hydroxide. J. Colloid. Interf. Sci., 79, p 209-221.

Berger, G., Claparols, G., Guy, C. et Daux, V., (1994). Dissolution rate of a basalt glass in silica-rich solutions : Implications for long-term alteration. Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 22, p 4875-4886.

Bigham, J. M., (1994). Mineralogy of ochre deposits formed by sulfide oxidation. In: Short course Handbook on environmental geochemistry of sulfide mine wastes, J.L. Jambor&D.W. Blowes (Ed.), Mineralogical Association of Canada, Ontario, 103-131 p.

Buatier, M., Sobanska, S. et Elsass, F., (2001). TEM-EDX investigation on Zn- and Pbcontaminated soils. Appl. Geochem., 16, p 1165-1177.

Byers, C. D., Jercinovic, M. J., Ewing, R. C. et Keil, K., (1985). Basalt glass: an analogue for the evaluation of the long term stability of nuclear waste from borosilicate glasses. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 44, p 583-590.

Chaudhuri, J. N. B. et Newesely, J. H., (1993). Mineralogical characterization of old Harz Mountain slags. Can. Metall. Quart., 32, p 1-12.

Claude, (1978). Etude de la valorisatioin des boues d'épuration seconde des gaz de hauts fourneau, Rapport CERCA n°6254-22-3 258, 179 p.

Colombel, P.,(1996). Etude du comportement a long terme de vitrifiats de refiom. Université de Poitiers, Thèse de doctorat, 162 p.

Cornell, R. M. et Schwertmann, U., (1996). The iron oxides, structure, Properties, Reactions, Occurence and Uses. (Ed.), 573 p.

Craig, J. R. et Scott, S. D., (1974). Sulfide phase equilibria. In: Sulfide Mineralogy, Short course notes, vol 1, Ribbe P.H. (Ed.), Mineralogical Society of America, Southern Printing Co., Blacksburgh, Virginia.

Crovisier, J.-L., Honnorez, J., Fritz, B. et Petit, J.-C., (1992). Dissolution of subglacial volcanic glasses from Iceland: laboratory study and modelling. Appl. Geochem., Suppl. Issue, N°1, p 55-81.

Darby Diar, M., (1985). A review of Mössbauer data on inorganic glasses: the effects of the composition on iron valency and coordination. American Mineralogist, 70, p 304-316

Davies, C. W., (1962). Ion Association. Butterworths (Ed.), London,

Davis, B. E., (1990). Lead. In: Heavy Metals in Soils, B.J. Alloway (Ed.), Halsted Press, New York, 177-196 p.

Deer, W. A., Howie, R. A. et Zussman, J., (1992). An introduction to the Rock-Forming Minerals. Longman Publishing, London, 696 p.

Deneele, D., Ledesert, B., Garcia-Diaz, E., Degrugilliers, P. et Dubois, M., (Soumis). Detailed characterization of Pb/Zn metallurgical slags: from element speciation to chemical behaviour. Appl. Geochem..

Doremus, R. H., (1975). Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface. journal of non crystalline solids, 19, p 137-144

DRIRE Nord-Pas-de Calais, (2000). Etude d'impact approfondie du crassier, L'industrie au Regard de l'Environnement (IRE 2000), 200 p.

Droop, G. T. R., (1987). A general equation for estimating Fe^{3+} concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. Miner. Mag., 51, p 431-435.

Duchesne, C.,(1999). Impact des activités humaines sur le milieu naturel d'une zone centrrale du bassin minier Nord-Pas-de-Calais. Université de Lille I, Thèse de doctorat.

Dzombak, D. A. et Morel, F. M. M., (1990). Surface complexation modeling. Hydrous ferric oxides. John Wiley and Sons (Ed.), New York, 393 p.

Eary, L. E., (1999). Geochemical and equilibium trends in mine pit lakes. Appl. Geochem., 14, Review, p 963-987.

Eick, M., Grossl, P., Golden, D., Sparks, D. et Ming, D., (1996). Dissolution kinetics of a lunar glass simulant at 25°C. The effect of pH and organic acids. Geochim. Cosmochim. Acta, 60, 1, p 157-170.

Ettler, V.,(2000). Etude du potentiel polluant de rejets anciens et actuels de la métallurgie du plomb dans le district de Pribram (République Tchèque). Université d'Orleans, These de Doctorat, 300 p.

Ewing, R. C., (1979). Natural glasses: Analogues for radioactive waste forms. In: Scientific basis for nuclear waste management, G. Mc Carthy (Ed.), Plenum Press., 57-68 p.

Fällman, A. M., (1997). Performance and design of the availability test for measurement of leachable amounts from waste materials. Environ Sci. Technol., 37, p 735-744.

Fossi, P., (1999). Sols Pollués: étude d'un cas représentatif de l'industrie métallurgique en France, Sites et sols polués (ed), Colloque de Colfontaine, p 139-144.

Freyssinet, P., Piantone, P., Azaroual, M., Itard, Y., Clozel, B., Baudron, J. C., Hau, J. M., Guyonnet, D., Guillou-Frottier, L., Pillard, F. et Jezequel, P., (1998). Evolution chimique et minéralogique des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères au cours de la maturation, Doc BRGM, n°280, 146 p.

Frugier, P.,(2000). Influence des variations de composition des vitrifiats de refiom sur leur comportement à long terme. Université de Montpellier II, Thèse de doctorat, 218 p. Garrels, R. M. et Christ, C. L., (1965). Solutions, Minerals and Equilibria. Harper and Row (Ed.), New York, 450 p.

Garrels, R. M. et Thompson, M. E., (1962). A chemical model for sea water at 25°C and one atmosphere total pressure. American Journal of Science, 260, p 57-66.

Gasser, U. G., Walker, W. J., Dahlgren, R. A., Borch, R. S. et Burau, R. G., (1996). Lead release from smelter and mine waste impacted materials under simulated gastric conditions and relation to speciation. Environ. Sci. Technol, 30, p 761-769.

Gee, C., Ramsey, M. H., Maskall, J. et Thornton, I., (1997). Mineralogy and weathering processes in historical smelting slags and their effect on the mobilisation of lead. J. Geochem. Explor, 58, p 249-257.

Gilchrist, J. D., (1989). Extraction Metallurgy. Pergamon Press, Oxford, 431 p.

Hammade, N. V.,(2000). Caractérisation et valorisation de déchets et de sous-produits industriels dans le domaine du génie civil et en technique routière. Université de Lille I, Thèse de doctorat, 186 p.

Gin, S. et Mestre, J. P., (2001). SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and 11,5. Journal of Nuclear Materials, 195, p 83-96.

Gin, S., Jegou, C. et Vernaz, E., (2000). Use of orthophosphate complexing agents to investigate mechanisms limiting the alteration kinetics of French SON 68 nuclear glass. Applied Geoxhemistry, 15, p 1505-1525.

Gislason, S. R., Veblen, D. R. et Livi, K. J. T., (1993). Experimental meteoric water-basalt interactions: Characterization and interpretation of alteration products. Geochim. Cosmochim. Acta, 57, p 1459-1471.

Gould, W. D., Bechard, G. et Lortie, L., (1994). The nature and role of microorganisms in the taillings environment. In: Short course Handbook on environmental geochemistry of sulfide mine wastes, J.L. Jambor&D.W. Blowes (Ed.), Mineralogical Association of Canada, Ontario, 185-199 p.

Grambow, B., Jercinovic, M. J., Ewing, R. C. et Byers, C. D., (1985). Weathered basalt glass : A natural analogue for the effects of reaction progress on nuclear glass alteration. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 50, p 263-272

Gregg, S. J. et Sing, K. S. W., (1982). Adsorption, surface area and porosity. 2nd Edition Academic Press (Ed.), London.

Guerci, A.,(1998). Modélisation géochimique des interactions fluides-roches et du comportement de l'uranium: application à des paléo-altérations hydrothermales et à l'environnement des sites miniers. I.N.P.L. Nancy, Thèse de doctorat, 255 p.

Guy, C.,(1989). Mécanismes de dissolution des solides dans les solutions hydrothermales déduits du comportement de verres basaltiques et de calcites déformées. Université Paul Sabatier, Toulouse, Thèse de doctorat, 188 p.

Helgeson, H. C., (1969). Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. American Journal of Science, 267, p 724-804.

Helgeson, H. C., Brown, T. H., Nigrini, A. et Jones, T. A., (1970). Calculation of a mass transfert in geochemical processes involving aqueous solutions. Geochim. Cosmochim. Acta, 34, p 569-592.

Hem, J. D. et Lind, C. J., (1983). Non-equilibrium models for predicting forms of precipitated manganese oxides. Geochim. Cosmochim. Acta, 52, p 2347-2355.

Herbillon, A. J. et An, J. T. V., (1969). Heterogeneity in silicon-iron mixed hydroxydes. Journal of Soil Science, 20, p 223-235 Hess, P. C., (1980). Polymerization model for silicate melts. In: Physics of magmatic process, Press P.U. (Ed.), Hargraves, Princeton, p 3-48.

Hudson-Edwards, K. A., Maklin, M. G., Curtis, C. D. et Vaughan, D. J., (1996). Processes of formation and distribution of Pb-, Zn-, Cd and Cu--bearing minerals in the Tyne Basin, Northeast England: implications for metal-contaminated river systems. Environ. Sci. Technol, 30, p 72-80.

Jambor, J. L., (1994). Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. In: Short course Handbook on environmental geochemistry of sulfide mine wastes, J.L. Jambor&D.W. Blowes (Ed.), Mineralogical Association of Canada, Ontario, p 59-102.

Jegou, C.,(1998). Mise en évidence expérimentale des mécanismes limitant l'altération du verre R7T7 en milieu aqueux.: Critique et proposition d'évolution du formalisme cinétique. Université Montpellier II, Thèse de doctorat, 207 p.

Jercinovic, M. J., Keil, K., Smiths, M. R. et Schmitt, R. A., (1990). Alteration of basaltic glasses from north central British Columbia, Canada. Geochim. Cosmochim. Acta, 54, p 2679-2696.

Johnson, C. A., Brandeberger, S. et Baccini, P., (1995). Acid neutralizing capacity of municipal waste incinerator bottom ash. Environ. Sci. Technol, 29, 142-147, p 142-147.

Jorgensen, S. S. et Willems, M., (1987). The fate of lead in soils : the tranformation of lead pellets in shooting range soils. Ambio, 16, 1, p 11-15.

Juillot, F.,(1998). Localisation et spéciation de l'arsenic, du plomb et du zinc dans des sites et sols contaminés. Comparaison avec un sol développé sur une anomalie géochimique naturelle en plomb. Université Paris 7, Thèse de doctorat, 244

Karthikeyan, K. G., Helliot, H. A. et Cannon, F. S., (1997). Adsorption and coprecipitation of Cu with the hydrous oxides of iron and aluminium. Environ. Sci. Technol, 31, p 2721-2725.

Kirby, C. S. et Rimstidt, J. D., (1994). Interaction of municipal solid waste ash with water. Environ. Sci. Technol, 28, p 443-451.

Kucha, H., Martens, A., Ottenburgs, R., Vos, W. D. et Viane, W., (1996). Primary minerals of Zn-Pb mining and metallurgical dumps and their environmental behavior at Plombieres, Belgium. Env. Geol., 27, p 1-15.

Langmuir, D., (1997). Aqueous environmental geochemistry. Prentice Hall (Ed.), New Jersey, 600 p.

Langmuir, D., Mahoney, J., Donald, A. M. et Rowson, J., (1999). Predictiong arsenic concentrations in the porewaters of buried uranium mill tailings. Geochim. Cosmochim. Acta, 63, 19/20, p 3379-3394.

Lastra, R., Carson, D. et Koren, D., (1998). Mineralogical charaterization of leachable elements in ten slags from canadian non-ferrous sulfide smelters, Waste characterization and treatment Symposium (W. Petruck Eds), Littleton, C.O., USA, p 79-90.

Legrand,(1999). Les platinoïdes et le molybdène dans les verres d'intérêt nucléaire. Etude structurale. Université Paris 7, Thèse de doctorat, 242 p.

Lin, Z. et Qvarfort, U., (1996). Predicting the mobility of Zn, Fe, Cu, Pb, Cd from roasted sulphide (pyrite) residues - A case study of waste from the sulphuric acid industry in Sweden. Waste Management, 8, p 671-681.

Lin, Z., Comet, B., Qvafort, U. et Herbert, R., (1995). The chemical and mineralogical behaviour of Pb in shooting range soils from central sweden. Environ. Pollut., 89, p 303-309.

Lin, Z., (1997). Mineralogical and chemical characterizatin of wastes from the sulfuric acid industry in falu, Sweden. Env. Geol., 3-4, p 152-162.

Lindsay, W. L., (1979). Chemical equilibria in soils. John Wiley and Sons (Ed.), New York,

Made, B.,(1991). Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques dans les interactions eau-roche. Université Louis Pasteur de Strasbourg, Thèse de doctorat, 304 p.

Mahé-Le Carlier, C.,(1997). Caractérisation pétrographique et chimique d'analogues de déchets vitrifiés actuels : les scories de la métallurgie ancienne. Etude de l'altération naturelle et expérimentale. I.N.P.L., These de Doctorat, 337 p.

Mandin, D., Van Der Sloot, H. A., Gervais, C., Barna, R. et Mehu, J., (1997). Valorization of lead -zinc primary smelters slags. In: Waste Materials in Construction : Putting Theory into Practice. Studies in Environmental Science, 71, (Ed.), J.J.J. Goumans, Senden, G.J., van der Sloot, H.A. (Eds), Elsevier, Amsterdam, p 617-630.

Martinez, C. E. et Mc Bride, M. B., (1998). Solubility of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxydes. Environ. Sci. Technol, 32, p 743-748.

Mazzetti, L. et Thistlethwaite, P. J., (2002). Raman spectra and thermal transformation of ferrihydrite and schwertmannite. J. of Raman Spectrosc., 33, p 104-111.

Mc Gregor, R. G., Blowes, D. W., Jambor, J. L. et Robertson, W. D., (1998). The solid-phase control on the mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada. J. Of Cont. Hydrol., 33, p 247-271.

Meima, J. et Comans, R., (1999). The leaching of trace elements from municipal solid waste incinerator bottom ash at different stages of weathering. Appl. Geochem., 14, p 159-171.

Mehu, J., (1999). Déchets ultimes stabilisés: vers une stratégie environnementale unifiée, Waste Stabilization and Environment (J. Mehu, L. Gretier-Volatier and T. Burleigh, eds), Lyon, France, Société Alpine de Publication, p 11-13. Menard, O., Advocat, T., Ambrosini, J. P. et Michard, A., (1998). Behaviour of actinides (Th, U, Np and Pu) and rare earths (La, Ce and Nd) during aqueous leaching of a nuclear glass under geological disposal conditions. Appl. Geochem., 13, p 105-126.

Mycroft, J. R., Bancroft, G. M., Intyre, N. S. M., Lorimer, J. W. et Hill, I. R., (1990). Detection of sulphur and polysulphides on electrochemically oxidized pyrites surfaces by X-Ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy. J. Electroanal. Chem., 292, p 139-152.

Mysen, B. O., Virgo, D., Neumann, E. R. et Seifert, F. A., (1985). Redox equilibria anf structural state of ferric and ferrous iron in melts in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-FeO: relationship between redox equilibria, melt structure and liquidus phase equilibria. American Mineralogist, 70, p 317-331.

Nicholson, R. V., (1994). Iron-sulfide oxidation mechanisms: laboratory studies. In: Short course Handbook on environmental geochemistry of sulfide mine wastes, J.L. Jambor&D.W. Blowes (Ed.), Mineralogical Association of Canada, Ontario, 163-183 p.

Nordstrom, D. K. et Ball, J. W., (1986). The geochemical behavior of aluminium in acidified surface waters. Science, 232, p 54-56.

Parfitt, R. L., Van Der Gaast, S. J. et Childs, C. W., (1992). A structural model for natural siliceous ferrihydrite. Clays and Clay Minerals, 40, p 675-681.

Parsons, M. B., Bird, D. K., Einaudi, M. T. et Alpers, C. N., (2001). Geochemical and mineralogical controls on trace element release from the Penn Mine base-metal slag dump, California. Appl. Geochem., 16, p 1567-1593.

Ploquin, A., Mahé-Le Carlier, C. et Royer, J. J., (1999). Caractérisation pétrographique et chimique de vitrifiats de refiom, Stabilisation des déchets et environnement (J. Mehu, L. Gretier-Volatier and T. Burleigh, eds), Lyon, France, Société Alpine de Publication, p 41-45.

Rolle, A., (2002). Oxydation de la pyrrhotite $Fe_{1-x}S$: Microspectrométrie et Imagerie Raman, Université de Lille I, Rapport de DEA, 31 p.

Rolle, A., Sobanska, S., Dupuy, N., Laureyns, J. et Bremard, C., (en préparation). Oxidation of monoclinic pyrrhotite $Fe_{1-x}S$ in dry and wet conditions: "in situ" micro Raman imaging and chemometric investigations.

Sato, T. et Lawson, F., (1983). Differential leaching of some lead smalter slags with sulfurous acid and oxygen. Hydrometallurgy, 11, p 371-388.

Scholze, H., (1980). Le verre: nature, structure et propriétés. (Ed.), Berlin, 343 p.

Scott, P., Critchley, S. et Wilkinson, F., (1986). The chemistry and mineralogy of some granulated and pelletized blastfurnace slags. Miner. Mag., 50, p 141-147.

Seinfeld, J. H. et Pandis, S. N., (1998). Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. John Wiley and Sons (Ed.), New York,

Shum, M. et Lavkulich, L., (1999). Speciation and solubility relationships of Al, Cu anf Fe in solutions associated with sulfuric acid leached mine waste rock. Env. Geol., 38, 1, p 59-68.

Smedley, P. L. et Kinniburgh, D. G., (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Applies Geochemistry, 17, Review, p 517-568.

Smolczyk, (1980). Structure et caractérisation des laitiers, 7ème congrès international de la chimie des ciments, Paris, p

Shridhar, N., Dunn, D. S., Anderko, A. M., Lencka, M. M. et Schutt, H. U., (2001). Effect of water and gas composition on the internal corrosion of gas pipeline-modelling and experimental studies. Corrosion Science, 57, 3, p 221-235.

Sobanska, S.,(1999). Etude de la spéciation du plomb et du zinc dans des poussières industrielles et dans un sol contaminé. Approche par méthodes spectroscopiques. Université de Lille I, Thèse de doctorat, 137 p.

Sobanska, S., Ledesert, B., Deneele, D. et Laboudigue, A., (2000). Alteration of slag particles resulting from lead smelting. C.R. Acad. Sci., Serie II, 331, p 271-278.

Strömberg, B. et Banwart, S., (1999b). Weathering kibetics of waste rock from the Aitik copper mine, Sweden: scale dependent rate factors and pH controls in large column experiments. J. Of Cont. Hydrol., 39, p 59-89.

Stumm, W. et Morgan, J. J., (1996). Aquatic chemistry - Chemical equilibria and rates in Natural Waters. 3rd ed. Wiley-Interscience (Ed.), New York.

Tack, F. M. G., Masscheleyn, P. H. et Verloo, M. G., (1993). Leaching behavior of granulated non-ferrous smelter slag. In: Environmental contamination. Studies in Environmental Science, 55, Vernet J.P. (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 103-107

Thiry, M., Huet-Taillenter, S. et Schmitt, J. M., (2002). La friche industrielle de Mortagne-du-Nord: I - Prospection du site, composition des scories, hydrochimie, hydrologie et estimation des flux. Bull. Soc. géol. France, 173, n°4, p 369-381.

Thomassin, J. H.,(1984). Etude expérimentale de l'altération des verres silicatés dans l'eau douce et en milieu océanique. Apport des techniques d'analyse de surface des solides. Université d'Orleans, Thèse de doctorat, 215 p.

Thomassin, J. H. et Touray, J.-C., (1979). Etude des premiers stades de l'interaction eau-verre basaltique: données de la spectrométrie de photoélectrons et de la microscopie électronique à balayage. Bull. Mineral., 102, p 594-599

Touray, J. C., (1980). La dissolution des minéraux. Aspects cinétiques. Masson (Ed.), Paris, 109 p.

Van Der Lee, J. et De Windt, L., (2000). CHESS Tutorial and Cookbook. Updated for version 2.5, User's Manual, LHM/RD/00/13, 96 p.

Van Der Sloot, H., (1996). Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification. Waste Management, 16, 1-3, p 65-81.

Van Der Sloot, H., Comans, R. et Heljmar, O., (1996). Similarities in the leaching behaviour of traces contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils. Sci. Total. Environ., 178, p 111-126.

Van Der Sloot, H., Hoede, D. et Comans, R., (1994). The influence of reducing properties on leaching of elements from waste materials. In: WASCON 94, Environmental aspects of construction with waste material, Elsevier (Ed.), Amsterdam, 483-490 p.

Vernaz, E., Gin, S., Jegou, C. et Ribet, I., (2001). Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling. Journal of Nuclear Materials, 298, p 27-36.

Vernaz, E. Y. et Dussossoy, J. L., (1992). Current state knowledge of nuclear waste glass corrosion mechanisms: the case of R7T7 glass. Appl. Geochem., Suppl. Issue, N°1, p 13-22.

Wang, A., Jolliff, B. L. et Haskin, L. A., (1999). Raman spectroscopic characterization of a Martian SNC meteorite: Zagami. J. of Geophys. Res., 104, p 8509-8515.

White, W. B., Scheetz, B. E. et Silsbee, M. R., (1998). Interactions of aqueous metal silicates with mine water. In: Proc 5th Int. Conf. Tailings and Mine Waste '98, (Ed.), Balkema, Rotterdam, 589-598 p.

Whitfield, M., (1974). Thermodynamic limitations on the use of the platinium electrode in Eh measurements. Limnol. Oceanogr., 19, p 857-865.

Wilson, L., (1994). Literature review on slag leaching, Canada Centre for Mineral and Energy Technology, Mineral Sciences Laboratories Division Report, 94-3 (CR), 55 p.

Wolery, T. J., (1979). Calculation of chemical equilibrium between aqueous solutions and minerals: the EQ3NR sofware package, Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-MA-110662 PT III, 246 p.

Wolery, T. J., (1992a). EQ3NR, A Computer Program for Geochemical Aqueous Speciation-Solubility Calculations: Theoritical Manual, User's Guide and Related Documentation (version 7.0), Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-MA-110662-PT-III, 244

Wolery, T. J. et Daveler, S. A., (1992b). EQ6, A Computer Program for Reaction Path Modeling of Aqueous Geochemical Systems: Theoritical Manual, User's Guide and Related Documentation (version 7.0), Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-MA-110662-PT-IV, 337 p. Yan, J. et Nieretnieks, I., (1995). Is the glass phase dissolution rate always a limiting factor in the leaching processes of combustion residues? The Science of the Total Environment, 172, p 95-118.

Zachariasen, W. H., (1932). The atomic arrangement in glass. J. Amer. Chem. Soc., 54, p 3841-3851.

Zevenbergen, C., Rieeuwijk, L. P. V., Bradley, J. P., Bloemen, P. et Comans, R. N. J., (1996). Mechanism and conditions of clay formation during natural weathering of MSWI bottom ash. Clays and Clay Minerals, 44, 4, p 546-552.

ANNEXES

I. LE TRAITEMENT DES METAUX NON-FERREUX

A - Généralités

L'extraction des métaux non ferreux, parmi lesquels Pb et Zn, peut s'effectuer selon deux procédés : hydrométallurgie et pyrométallurgie. Cette deuxième technique produit des quantités importantes de déchets solides appelés scories, objet de cette thèse. La connaissance des différentes étapes à l'origine de la production de ces scories est importante puisqu'elles déterminent ses caractéristiques : composition chimique, granulométrie, minéralogie.

B – L'hydrométallurgie

L'extraction des métaux par voie humide a connu un essor important dans les années 70-80. Pour les métaux non-ferreux, elle reste limitée par rapport à la pyrométallurgie mais devient une pratique courante dans la production du zinc. Aujourd'hui, 80 % de la production mondiale de zinc sont ainsi assurés par hydrométallurgie (Gilchrist, 1989).

La production du métal passe par une succession d'opérations effectuées en milieu aqueux, à température inférieure à 100° C. On procède à une purification par élimination successive des éléments associés au métal désiré. L'étape ultime est une réduction par électrolyse.

C- La pyrométallurgie

C'est ce procédé qui est utilisé aussi bien pour Zn que pour Pb dans l'usine de Noyelles-Godault (Métaleurop Nord) d'où provient le matériau étudié durant cette thèse. D'un strict point de vue physico-chimique, les procédés pyrométallurgiques présentent l'avantage de limiter la consommation de combustibles et de réactifs en raison des vitesses et températures élevées des réactions chimiques (Blazy et Jdid, 1998). Avant l'obtention du métal désiré, il est nécessaire de procéder à une succession d'étapes dont les principales, présentées sur les figures 1 et 2, sont détaillées dans les paragraphes suivants. Les minerais utilisés pour produire Pb et Zn à Noyelles-Godault sont principalement de la galène (PbS) et de la blende (ZnS).

- Le grillage vise à éliminer, sous forme gazeuse, des éléments du minerai et à transformer la matière en vue des opérations ultérieures. C'est une étape de pré-traitement des minerais sulfurés qui consiste à soumettre le minerai à l'action oxydante de l'air sous haute température (Chaussin et Hilly, 1968). On distingue majoritairement le grillage oxydant et le grillage par sulfatation.
- L'agglomération permet la récupération des poussières issues de la préparation des matières premières. Sont distingués les procédés de frittage (agglomération des particules sous l'effet de la température) et les procédés

de briquettage (par addition d'un liant hydraulique) (Chaussin et Hilly, 1968). Cette agglomération est directement connectée à l'étape de grillage lors de l'utilisation d'un convertisseur Dwight Lloyd (Gilchrist, 1989).

- La fusion s'opère principalement à des températures élevées dans des hauts fourneaux où fusion et réduction sont associées ou encore fusion et volatilisation pour le procédé Imperial Smelting (production simultanée de plomb et de zinc).
- L'affinage (ou raffinage) des métaux bruts a pour rôle d'éliminer les impuretés des produits issus de la fusion. On distingue l'affinage par oxygénation sélective procédant par soufflage d'oxygène dans le bain de métal fondu (surtout affinage de Cu et de Pb). L'affinage par sulfuration est très utilisé pour l'élimination du cuivre sous forme de CuS lors de l'affinage de Pb et Sb. En complément de ces procédés par voie thermique, des procédés d'affinage entre métaux ou entre métaux et phase gazeuse sont utilisés. Ces procédés basés sur des changements d'états entraînent une séparation métal/impuretés et peuvent se décliner en trois groupes : 1°/ liquation (séparation métal à solubilité limitée /alliage) utilisée pour l'affinage de Pb, Sn et Sb, 2°/ distillation utilisée pour la séparation des métaux volatils (Zn, Hg...), 3°/ affinage sous vide, surtout utilisé pour le dégazage des métaux liquides (élimination de N₂, H₂, O₂...).



Figure 1 : Représentation schématique des différentes étapes de la métallurgie du plomb.



Figure 2 : Représentation schématique des différentes étapes de la métallurgie du zinc.

II - LES PROCEDES DE PRODUCTION DU PLOMB ET DU ZINC A NOYELLES GODAULT.

Le matériau étudié durant cette thèse provient d'une usine en activité à proximité de Douai (Nord). Après un bref historique des activités industrielles du site de Noyelles-Godault, les procédés d'élaboration du plomb et du zinc seront donc décrits. L'historique du site de Noyelles Godault a été élaboré à partir des travaux de Perdrix (1996) et de données de la DRIRE Nord-Pas-de-Calais.

A - Historique

Les premières activités sur le site de Noyelles-Godault datent de 1894 avec l'implantation d'une usine de traitement de minerais de zinc par la société des Mines de Mafildano. Les minerais importés de Sardaigne permettaient la production de zinc par fonderie à creusets horizontaux.

En 1920, après une reconstruction quasi-totale de l'usine suite à la première guerre mondiale, la société Penarroya rachète l'usine à la société Mafildano. Les activités de la fonderie de zinc reprennent en 1925 pour une production de 500 t/an, portée à 10 000 t/an en 1928 par l'adjonction de fours supplémentaires.

C'est en 1936 que sont lancées les activités de la fonderie de plomb qui se compose d'un haut fourneau de type Water-Jacket et d'un atelier de raffinage de plomb. Les productions atteignent 40 000 t Pb/an et 115 t Ag/an en 1939.

Le remplacement de la fonderie de zinc par une fonderie de type Imperial Smelting assurant une fusion en continu est effectué en 1962. Viennent ensuite la création de l'atelier de raffinage de zinc (1967) puis la création de l'atelier de fabrication d'alliages (1970). Les activités se concentrent ensuite essentiellement autour de la fonderie de plomb (haut fourneau à plomb) et de la fonderie de zinc selon le procédé Imperial Smelting (four Imperial Smelting).

B – Le traitement des minerais

1 - Les minerais de plomb et de zinc

Pb et Zn sont généralement associés dans les minerais. Ils ont des teneurs respectives dans l'écorce terrestre de 16 et 80 ppm. Les principaux minerais sont la galène (PbS) et la blende (ZnS) où Pb et Zn sont associés à de nombreux autres éléments : Fe, Cu, Cd, Bi, Sb, Ge, As, Ag, Au... Les minerais de zinc sont d'ailleurs les principales sources de In, Ge et Cd.

Sont fréquemment associés à blende et galène, de la pyrite (FeS₂) mais également de la cérusite (PbCO₃) et de la smithsonite (ZnCO₃). Le plomb se trouve également dans la pyromorphite (Pb₅(PO₄)₃Cl), l'anglésite (PbSO₄) ou en petite quantité dans d'autres espèces minérales telles que la crocoïte (CrO₄Pb), la wulfénite (MoO₄Pb), la vanadinite ((VO₄)₃Pb₄(PbCl₂), ainsi que des arséniosulfures, des tellurures, des antimoniosulfures

(Lhéraud, 1974). Le zinc peut se rencontrer sous forme de willémite (Zn_2SiO_4), de marmatite ((Zn_Fe)S) ou d'hémimorphite ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2$, H_2O) encore appelée calamine (Darcy, 1996; Gilchrist, 1989). Les minerais proviennent de différents pays (Australie, Etats Unis, Canada, Pérou, Suède, Irlande). Ils sont déchargés dans les ports de la mer du Nord et acheminés à l'usine par péniches.

2 - Concentration des minerais ou minéralurgie

La teneur des minerais tout venant varie de 1 à 12 % de plomb et 4 à 20 % de zinc. Il est nécessaire de procéder à un traitement physique de façon à éliminer un maximum de gangue stérile pour obtenir un minerai enrichi. Ces opérations sont réalisées dans des laveries installées sur les lieux d'extraction. Cette étape de concentration est effectuée par séparation gravitaire après un broyage grossier ou par flottation après un broyage plus fin.

La flottation est la séparation des particules valorisables d'un minerai sulfuré des minéraux de la gangue, à partir des propriétés de surface des particules, en particulier le caractère hydrophobe ou hydrophile de celles-ci (Darcy, 1996). La flottation est réalisée dans des cellules dans lesquelles le minerai broyé est mis en suspension aqueuse en présence de composés organiques et minéraux (pulpe). Une turbine permet de brasser énergiquement la pulpe afin de maintenir en suspension les particules et de favoriser la dispersion d'air et la formation de bulles. Le grain de galène rendu hydrophobe par la présence du produit choisi (xanthate de sodium ou de potassium, sulfates de zinc, sulfates de cuivre...) s'accroche à la bulle et monte à la surface. L'écume ainsi formée est raclée par des écumeurs, envoyée à l'épaississeur puis à la filtration. Dans le cas de minerais mixtes (Pb-Zn), on régule le pH de la pulpe alors basique par ajout de réactifs déprimants, afin de rendre hydrophiles les minéraux zincifères pendant la flottation du plomb. Les minéraux zincifères sont par suite réactivés par l'addition de sulfate de cuivre puis flottés dans une seconde opération, selon le protocole décrit précédemment. La figure 3 présente de façon schématique les différentes étapes de la concentration des minerais par flottation.

Grâce à cette opération, la teneur du minerai passe de quelques pour cent dans le tout-venant à 60-80 % de plomb dans le concentré. La même opération sur les minerais de zinc permet d'obtenir un concentré contenant 40 à 60 % de zinc. Le Tableau 1 présente les compositions moyennes des concentrés obtenus en fin de flottation.

Eléments	Concentré galène	Concentré blende
Zn (%)	4,7	50,3
S (%)	16,7	31,5
Pb (%)	70,0	1,0
Cu (%)	1,0	0,5
Cd (%)	/	0,15
Fe (%)	6,0	11,10
Sn (%)	/	0,007
Bi (%)	0,02	0.005
CaO (%)	0,6	0,5
MgO (%)	1	0,3
SiO2 (%)	0,4	0,25
Al2O3 (%)	/	0,8
Ag (g/t)	800	70
Sb (g/t)	0,2	0,01
As (g/t)	0,3	0,15

Tableau 1 : Composition moyenne des concentrés obtenus après flottation (compilé d'après Darcy, 1996).



Figure 3 : Représentation schématique des opérations de concentration par flottation.
C- La production de plomb et de zinc

Les procédés pyrométallurgiques en œuvre à Noyelles-Godault reposent sur deux étapes principales : grillage puis réduction.

Après une présentation de l'étape de grillage selon le procédé Dwight Lloyd, les procédés de réduction par pyrométallurgie classique (haut fourneau de plomb) et par procédé Imperial Smelting seront décrits.

1 - Le Grillage

Cette étape a deux objectifs :

- Elimination du soufre de la charge destinée au four à réduction,
- Agglomération de la charge pour qu'elle soit partiellement fondue tout en étant suffisamment dure pour résister à l'écrasement et poreuse pour permettre l'accès des gaz réducteurs et faciliter la fusion.

Le grillage est réalisé par chauffage vers 1000°C selon les réactions principales :

$PbS + 3/2O_2 \rightarrow PbO + SO_2$	(a)
$ZnS + 3/2 O2 \rightarrow ZnO + SO2$	(b)

Le procédé le plus utilisé dans le monde pour réaliser le grillage agglomérant est le procédé Dwight Lloyd. Les machines mettant en oeuvre ce procédé comportent une bande sans fin de chariots mobiles munis de grilles, glissant sur des caissons étanches (Figure 4). L'épaisseur de la couche grillée est de l'ordre de 30 cm, la surface de chaque caisson est de 50 à 90 cm², la vitesse de défilement d'environ 1m/min et le débit d'air de 15 à 40 m³/min/m². L'air nécessaire au grillage est soufflé à travers la couche au moyen de ventilateurs reliés aux caissons de la machine. La température doit dépasser 950°C afin d'éviter la formation des produits d'oxydation intermédiaires (sulfates, oxy-sulfates). Le soufflage d'air présente l'avantage de refroidir le plomb pouvant se former selon les réactions suivantes et de le piéger dans l'aggloméré :

 $PbS + 2PbO \rightarrow 3Pb + SO_2$ (c)

$$PbS + PbSO_4 \rightarrow 2Pb + 2SO_2$$
 (d)

La charge de la machine Dwight Lloyd est constituée de minerais nodulisés (6 mm), de fondants et des sous-produits tels que poussières et fumées. La charge destinée ultérieurement à l'atelier de production du plomb peut être complétée par des matières secondaires (les résidus d'électrolyse du zinc de l'usine voisine d'Union Minière, des batteries au plomb broyées) ou des boues de station d'épuration. De même, des résidus de galvanisation peuvent être utilisés lors du grillage agglomérant destiné à la filière de production du zinc (Batonneau, 2002).

Les fondants sont destinés à abaisser la température de fusion dans le four et ont pour rôle de faciliter l'extraction de la gangue des minerais. Ces fondants comprennent de la castine (source de CaO), de la silice (SiO₂) et des oxydes ferreux (FeO). La quantité de fondants utilisée dépend de la qualité et de la teneur en métaux du minerai de départ (Derouet, comm. pers).



Figure 4 : schéma de la grille Dwight Lloyd (d'après Blazy et Jdid, 1998).

Dans la pratique, il est nécessaire de diminuer la teneur en soufre de la charge initiale de 10-14 % à moins de 0,5% pour le four Imperial Smelting (2% pour le haut fourneau à plomb). Cette diminution peut être réalisée en deux étapes mais par un important taux de recyclage, le procédé Dwight Lloyd permet de se limiter à un seul passage. Ainsi, le minerai est mélangé à une proportion importante de « repasse » (fines grillées) afin d'obtenir une teneur intermédiaire en soufre de 6%. La quantité de repasse ainsi réintroduite va donc dépendre de la teneur en soufre du minerai. La repasse doit par ailleurs être suffisamment fine afin de respecter une porosité permettant la réduction ultérieure de l'oxyde obtenu, également appelé calcine. De plus, l'addition de concentrés pré-grillés permet avantageusement de limiter la concentration en PbS. Une quantité trop importante de PbS risquerait d'entraîner une élévation de la température, la réaction de grillage étant exothermique. On atteindrait donc la température de fusion du PbS (1114°C) et la formation de plomb qui ne pourrait être recyclé.

Ce procédé Dwight Lloyd assure en outre un entraînement du soufre brûlé par les gaz, sous forme d'anhydride sulfureux. Ces gaz sont collectés dans la partie supérieure de la machine dans une hotte étanche, puis dirigés vers un atelier de récupération du SO₂. Ils sont alors débarrassés des poussières de plomb héritées du grillage.

En plus des réactions décrites précédemment (réactions $a \ge d$), des réactions parasites peuvent se produire avec notamment la formation de ferrite de zinc (franklinite), lorsque le concentré est riche en fer, selon la réaction :

$$ZnO + 2FeS + 7/2 O_2 \rightarrow ZnO.Fe_2O_3 + 2 SO_2$$
 (e)

D'autres réactions parasites peuvent avoir lieu, comme la formation de willémite (silicate de zinc, Zn_2SiO_4) et dans une moindre mesure, la formation de différents spinelles de type alumineux. Notons également, comme pour le plomb, la formation de sulfate de zinc (ZnSO₄) vers 500-600°C qui sera ensuite décomposé vers 900°C. Le Tableau 2 présente une composition moyenne d'agglomérés issus du procédé Dwight Lloyd.

	Pb	Fe	S	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Zn
Aggloméré Pb	50 %	16%	1,5 %	10%	8%	n.d.	n.d.
Aggloméré Zn	17 à 22%	8 à 13%	0,3 à 0,9%	4%	4%	7%	36 à 43 %

 Tableau 2 :Exemple de composition d'aggloméré provenant du procédé Dwight Lloyd (compilé d'après Althabegoïty et Godfroi, 1996; Lefaucheux et Kollar, 1981).

2 - La réduction au four à cuve

a- Le haut fourneau à plomb (filière Pb)

Le four à cuve a pour fonction de réduire l'oxyde de plomb à l'état métal et de scorifier les éléments de la gangue du minerai. Il se forme ainsi en base de four un plomb liquide et un laitier silicaté.

On distingue du sommet à la base du four plusieurs parties (Figure 5):

- le gueulard qui comprend le dispositif de chargement et les gaines d'évacuation des fumées et des gaz. Les gaz chargés de poussières sont aspirés et envoyés vers une tour de lavage puis un électrofiltre. Ils sont ultérieurement évacués par une haute cheminée ;
- une cuve correspondant à la zone de fusion, entourée de chemises en tôles à circulation d'eau. (Water-Jacket). On peut y distinguer du haut vers le bas une zone de réduction indirecte par CO, une zone de réduction directe de PbO par C et enfin une zone oxydante au niveau des tuyères en base de four où se consume le coke ;
- un creuset en briques à armature externe en tôle dans lequel est recueilli le plomb. La coulée du plomb et du laitier se fait simultanément par l'intermédiaire d'un siphon unique les amenant vers un avant-creuset où ils seront séparés.



Figure 5 : Coupe schématique d'un four Water-Jacket (modifiée d'après Ettler, 2000).

La réduction est assurée par le carbone (C) et l'oxyde de carbone (CO) fournis par le coke. Coke et aggloméré sont chargés alternativement dans la partie supérieure du four. Ainsi, ces matières chaudes (~150 °C) sont traversées par les gaz chauds venant de la base du four et se réchauffent jusqu'à 500°C. Les gaz qui ressortent au niveau du gueulard ont une température proche de 380°C. Les constituants de la charge du haut fourneau ont des tailles variables (centimétrique à décimétrique), de préférence décimétriques afin d'uniformiser la circulation des gaz. Entre 500°C et 1000°C, l'oxyde de plomb est réduit par l'oxyde de carbone. Audelà de 1000°C, la réduction de l'oxyde de plomb est une réaction directe (réaction i). La température atteinte dans le four avoisine les 1440°C (Gill, 1980).

Les principales réactions se produisant dans le four sont (Althabegoïty et Godfroi, 1996):

 $C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad (f)$ $CO_2 + C \rightarrow 2CO \qquad (g)$ $PbO + CO \rightarrow Pb + CO_2 \qquad (h)$ $PbO + C \rightarrow Pb + CO \qquad (i)$

On obtient donc un plomb brut (ou plomb d'œuvre) titrant à 98,5 % de Pb entraînant des impuretés telles que As, Cu, Sn, Sb, Bi voire Au ou Ag, contenues dans les minerais. Ce plomb brut nécessite donc un affinage.

b - Le procédé Imperial Smelting (filière Zn)

La pyrométallurgie du zinc diffère fortement de celle des autres métaux par le fait que la réduction de son oxyde à haute température produit du zinc à l'état gaz. Le zinc est un des éléments les plus volatils avec le cadmium et le mercure. Sa condensation reste difficile lorsqu'il est trop dilué ou en présence d'une atmosphère trop peu réductrice. Une représentation schématique du four Imperial Smelting est proposée Figure 6.

C'est à partir du développement des études sur la thermodynamique de la réaction de réduction du zinc (réaction j) et sur la limitation de sa ré-oxydation que s'est développé le procédé Imperial Smelting.

La réduction du zinc se fait selon la réaction :

$$ZnO + CO \rightarrow Zn gaz + CO_2$$
 (j)

Ce procédé présente la particularité de pouvoir traiter des minerais mixtes (Pb-Zn) et de produire simultanément les deux métaux. L'air préchauffé à 950°C, injecté au niveau des tuyères en base de four, rencontre le coke. Les réactions f et g se produisent alors. Ces gaz très réducteurs rencontrent dans leur ascension des oxydes de Pb, Zn, Fe avec lesquels ils réagissent. Ils s'enrichissent ainsi en vapeur de zinc et en CO₂. Pour éviter la réoxydation du zinc, il est nécessaire de charger le four avec du coke et la charge préchauffée (températures respectives de 650°C et 180°C) mais aussi de procéder à une circulation d'air favorisant la combustion de CO et maintenant la température autour de 1020°C. On procède ainsi à une compensation de l'effet d'augmentation de la teneur en CO₂ favorisant la réduction de l'oxyde de zinc.

Après avoir quitté le sommet du four, les gaz arrivent au condenseur où des turbines, actionnant des rotors partiellement immergés dans du plomb liquide, pulvérisent du plomb, permettant ainsi la condensation du zinc. Les gouttelettes de plomb refroidissent

les gaz entre 460 et 500°C, température à laquelle la condensation est favorisée. En sortie de condenseur, les gaz contenant des gouttelettes de plomb et le zinc non condensé sont lavés dans des tours et utilisés pour le préchauffage de la charge. Le plomb est refroidi à la sortie du condenseur (~450°C) où le zinc est séparé par liquation pour donner une phase zinc à 1,5% de Pb. Il est nécessaire de mettre en œuvre 400t de Pb pour condenser 1t de Zn.

Les réactions permettant la production de plomb métal se produisent dans le haut fourneau. Les réactions mises en jeu sont celles décrites pour le haut fourneau à plomb.



Figure 6 : Coupe schématique du four Imperial Smelting

On peut noter, dans la partie inférieure du four (zone des tuyères), la formation, au contact du coke de la charge, d'oxyde de carbone qui entre en réaction avec les oxydes de Pb, Zn ou Fe. Une des difficultés dans la conduite de la cuve réside dans la formation de fer métallique. L'augmentation du rapport CO/CO_2 favorise la réduction du zinc dans les parties hautes du four et l'oxyde de carbone réduit ainsi l'oxyde de fer selon la réaction k:

$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$$
 (k)

Pour limiter la formation de fer métal, il faut donc influer sur le rapport CO/CO_2 dans le four en vue de limiter légèrement la réduction du zinc. La teneur en Zn de la scorie est un révélateur du fonctionnement idéal du four; elle doit être supérieure à 6%, concentration limite sous laquelle peut se former du fer métal. Une charge convenable du four peut permettre une réutilisation du fer métal comme réducteur et donc limiter sa prolifération.

Dans la zone inférieure du four se trouvent le plomb liquide contenant les impuretés déjà citées et un laitier qui sera décrit au paragraphe II-D-3. Plomb et laitier sont

coulés périodiquement puis sont séparés par décantation. Le plomb doit être purifié et pour cela est envoyé à l'affinage.

3 -Affinage des plombs d'œuvre (voir figure 1)

Cette étape consiste à éliminer les métaux associés au plomb d'œuvre en vue d'obtenir un plomb titrant à 99,9 % dont la somme des impuretés est inférieure à 100g/t (Althabegoïty et Godfroi, 1996).

Cet affinage est effectué en opérations discontinues dans des cuves en acier avec successivement le décuivrage, l'épuration, la désargentation, la dulcification et enfin le débismuthage.

a - Le décuivrage

Le décuivrage permet d'obtenir un plomb d'œuvre ne contenant que 100 g de Cu par tonne. Il se déroule en trois phases, décrites ci-dessous.

Le refroidissement du plomb d'œuvre à 450°C permet la séparation par densité des produits riches en cuivre sous forme de crasses sèches (speiss cuivreux¹ à 50-60 % Cu) qui sont ensuite écrémées et retraitées. Elles peuvent contenir du Ni et du Co.

L'étape suivante vise à éliminer la majeure partie de l'étain par l'intermédiaire de « crasses de désétamage ». Cette opération s'effectue par ajout de chlore à 400°C.

Le « décuivrage secondaire » se produit pendant que la température décroît $(330^{\circ}C)$. L'addition de soufre pulvérisé, à raison de 1 kg/t de plomb, entraîne la formation de crasses cuivreuses (matte cuivreuse à 15-30 %).

b - L'épuration (ou Harissage)

Cette seconde étape a pour but d'éliminer l'arsenic, l'antimoine et le reste de l'étain par oxydation en milieu sodique (NaOH + NaNO₃) vers 400°C. Utilisant le caractère acide des oxydes de As, Sn et Sb qui réagissent à chaud avec les oxydes de métaux alcalins (Gill), on obtient du plomb épuré à teneur résiduelle en Sb inférieure à 100 g/t et des résidus :

- des antimoniates de soude insolubles (62% Sb₂O₅, 4% Fe, 0-,2% As, 0,5-2% Pb et <0,1 % Zn);
- des arséniates de soude solubles, précipités sous forme d'arséniates de chaux, et destinés au four à plomb ou mis en décharge interne (10-25%As, 1-5%Sb, 0,5-1,5% Pb et Zn + chaux);
- des stannates.

¹ Le terme speiss désigne un composé de formule $M_x Y_z$ où M est un métal (Cu, Ni, Fe) et Y un métalloïde (As, Sn, Sb).

c - La désargentation

Cette extraction d'argent est réalisée par addition de zinc au plomb épuré pour former un triple alliage Pb-Ag-Zn à 65% d'argent que l'on retire du bain. Après liquation destinée à séparer le plomb, on procède à une distillation sous vide du zinc. Plomb et zinc ainsi récupérés sont renvoyés au bain de désargentation. L'alliage Pb-Ag obtenu est enfin chauffé à l'air afin de séparer l'oxyde de plomb (litharge, PbO) de l'argent doré (argent contenant de l'or).

d - La dulcification

L'ajout de zinc lors de la désargentation entraîne des teneurs résiduelles de l'ordre de 6 kg/t qu'il est nécessaire d'extraire du plomb épuré. Une distillation sous vide à 600°C est suivie d'une condensation du zinc sous forme solide, sur une paroi froide (Procédé St-Joe Minerals Co.). Le zinc obtenu est dirigé vers les opérations de désargentation et la teneur en zinc du plomb est de 150 g/t.

e - Le débismuthage (procédé Kroll-Betterton)

Cette étape est réalisée lorsque le plomb contient du bismuth. Par addition de calcium et de magnésium au plomb épuré selon une pratique proche de la désargentation, on forme un alliage de Pb-Bi-Ca-Mg et la teneur résiduelle en Bi du plomb est comprise entre 50 et 150 g/t. Le plomb débismuthé subit alors différents traitements afin d'éliminer les réactifs résiduels (traitement au chlore gazeux suivi d'un lavage à la soude et/ou aux nitrates). Un bismuth de haute pureté est obtenu à la suite du traitement des crasses formées lors de cette opération.

Ces différentes opérations effectuées, on arrive à l'ultime phase, à savoir le brassage du plomb avec de la soude liquide. Les dernières impuretés sont ainsi définitivement éliminées (Sb, Zn) en même temps que le plomb est débarrassé de toute trace d'oxyde. La quantité d'impuretés hormis le bismuth est inférieure à 50 g/t dans le plomb ainsi préparé pour le lingotage (lingots de 45 kg).

4 - Affinage du zinc d'œuvre (voir figure 2)

Comme pour le plomb, le zinc d'œuvre doit être affiné pour éliminer les impuretés, principalement le plomb (~1%), le cadmium, l'étain, le fer (~0,1%) et As, Sn, Sb, Cu (de 10 à 100 ppm).

Cet affinage est réalisé par distillation fractionnée, basée sur les différentes températures d'ébullition des éléments en présence (767°C pour Cd, 907°C pour Zn et 1740°C pour Pb). Le dispositif est composé de colonnes confectionnées par l'empilement de plateaux percés composés de carbure de silicium entourés d'un mur de briques réfractaires. Les colonnes sont chauffées au gaz à leur base.

Le zinc brut est introduit à mi-hauteur d'une première colonne à plomb (ou colonne bouilleuse) à 580°C. On recueille à la base de cette colonne, vers 1100°C, du zinc enrichi en plomb et autres éléments peu volatils. Ce zinc alimente ensuite un four à liquation où est réalisée la séparation Pb-Zn. Le zinc ainsi séparé est réchauffé (600°C) puis envoyé vers une seconde colonne à plomb (colonne re-bouilleuse). Au sommet de celle-ci, on récupère des vapeurs de zinc pur alors que la phase liquide recueillie à la base de la colonne est traitée par liquation.

Au sommet de la colonne bouilleuse (colonne 1), vers 450°C, on récupère des vapeurs enrichies en cadmium qui viendront alimenter une colonne à cadmium. On récupère à la base de celle-ci du zinc pur alors qu'à son sommet, on récupère un mélange cadmium-zinc (85%-15%). Ce mélange est enfin envoyé dans une petite colonne à cadmium afin de séparer à la base et au sommet, le zinc pur et le cadmium. Un lavage du cadmium brut par de la soude et du nitrate de soude permet d'obtenir du cadmium pur.

On obtient à la suite de cette distillation fractionnée un zinc à degré de pureté atteignant les 99,99%.

D - Les produits formés.

Les paragraphes précédents mentionnent la formation du plomb métal et d'un laitier silicaté en base de four. D'autres produits, appelés mattes et speiss, s'y forment également.

Dans le détail, il apparaît en effet que le métal fondu est surmonté d'un liquide qui se divise en trois couches après évacuation du creuset et décantation. On observe ainsi, de la base au sommet, les mattes, le speiss et enfin le laitier silicaté. D'après Althabegoïty et Godfroi, (1996), mattes et speiss se forment lors du traitement de matières premières riches en As et en Cu (2 à 5%). Des exemples de composition de mattes et de speiss, tirés de la littérature, sont présentés Tableau 3.

1 - Les mattes

Ce sont des sulfures d'éléments métalliques à forte affinité pour le soufre (surtout Ni et Cu) qui se séparent de la gangue lors de la fusion de la charge. Leur point de fusion est plus bas que celui des laitiers (900-1100°C) et ils sont plus denses que ces derniers. Leur miscibilité dans la phase métallique ou dans le laitier est limitée (Gilchrist, 1989).

Ces mattes recueillent une partie du cuivre issu du procédé de fusion du plomb brut mais se forment plus couramment comme produit intermédiaire du traitement des sulfures de cuivre. Dans l'industrie, les mattes les plus courantes sont les mattes à Cu-Fe mais on trouve également des mattes à Cu-Ni résultant du traitement des sulfures de Ni riches en Cu et Fe. Les mattes ordinaires contiennent de 24 à 26 % de S (Ettler, 2000).

Le manque de connaissances à leur sujet vient de leur caractère intermédiaire, des difficultés à les analyser mais surtout du fait qu'elles sont directement utilisées dans les procédés d'extraction du cuivre (Gilchrist, 1989).

2 - Le speiss

Le speiss est classiquement un arséniure de fer qui forme une phase insoluble dans le métal fondu, les mattes et le laitier. Il peut également recueillir des éléments tels que Ni, Cu, Co, Pb, Sb et Sn. Le traitement de ces speiss se révèle délicat en raison de leur dureté élevée. Ceci rend extrêmement difficile leur broyage fin et limite ainsi leur valorisation par voie hydrométallurgique (Darcy, 1996).

	Pb %	Cu %	As %	Fe %	S %	Ni+Co %	Sb %
Mattes	13,15	4,85	0,70	47	26,40	1	0,60
Speiss	1,88	3,17	25,40	54,60	2,75	2,26	4,80

Tableau 3 : Exemples de composition de mattes et de speiss (d'après Althabegoïty et Godfroi, (1996))

3 - Le laitier

Le laitier recueille les résidus de coke, la gangue des minerais et les fondants. Il se forme en base de four. C'est une solution liquide d'oxydes de métaux sous forme libre ou liée à des composés silicatés (Ettler, 2000), pouvant également contenir des phosphates, des borates, des sulfures, des carbures ou des chlorures (Gilchrist, 1989). La composition du laitier dépend fortement des minerais traités, de la qualité et de la quantité des fondants. Ce laitier est en général très ferrugineux car les faibles conditions réductrices ne permettent pas une réduction totale du fer. Ceci lui confère une fusibilité importante à partir de laquelle on estime la température dans le haut fourneau.

A la sortie du four, le laitier passe dans un pot de décantation d'où, par différence de densité, il se sépare des autres produits : plomb d'œuvre, mattes et speiss. Cette décantation n'est pas parfaite, ce qui explique la présence de faibles quantités de mattes, de speiss et de plomb dans le laitier.

Ce laitier est ensuite conduit vers l'atelier de grenaillage où il est refroidi sous un violent courant d'eau, produisant ainsi la scorie. Cette scorie est ensuite évacuée sur un crassier présent sur le site de l'usine depuis 1936.

La production annuelle de 170 000 tonnes de plomb et 105 000 tonnes de zinc génère aujourd'hui des quantités de scories de l'ordre de 105 000 tonnes pour la filière de production de plomb et 65 000 tonnes pour la filière de production du zinc. Les scories issues des deux filières sont déposées sans tri sur le crassier. Dans le mémoire, on parle de scorie LBF (Lead Blast Furnace) pour celle issue de l'atelier de production de plomb et de scorie ISF (Imperial Smelting Furnace) pour celle issue de l'atelier de production du zinc.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Althabegoïty, G. et Godfroi, J., (1996). Metallurgie du plomb. Tech. Ing., M7, 12, 2264, p 1-12.

Batonneau, Y.,(2002). Approche physico-chimique des pollutions atmosphériques engendrées par la production pyrométallurgique de plomb et de zinc. Université de Lille I, Thèse de doctorat, 246 p.

Blazy, P. et Jdid, E., (1998). Metallurgie extractive. Tech. Ing., ME7, 3, p 2231--1-2231-25.

Chaussin, C. et Hilly, G., (1968). Métallurgie. Dunod, Paris, 246 p.

Darcy, M., (1996). Métallurgie du zinc. Les techniques de l'ingenieur, M7, 12, p 2270-1-2270-23.

Ettler, V.,(2000). Etude du potentiel polluant de rejets anciens et actuels de la métallurgie du plomb dans le district de Pribram (République Tchèque). Université d'Orleans, These de Doctorat, 300 p.

Gilchrist, J. D., (1989). Extraction Metallurgy. Pergamon Press, Oxford, 431 p.

Gill, C. B., (1980). Nonferrous extractive metallurgy. John Wiley & Sons, New York, 346 p.

Lefaucheux, A. et Kollar, R., (1981). La métallurgie thermique du zinc, Le procédé Imperial Smelting. Les techniques de l'Industrie Minérale, p 395-402.

Lhéraud, M., (1974). Le plomb. Paris,

Perdrix, E., (1996). Historique des usines de Noyelles-Godault et d'Auby, PRC, Rapport Interne, 30 p.

ANNEXE II

MICROSPECTROMETRIE ET IMAGERIE RAMAN

Matériel : Microspectrométrie et imagerie Raman

Les mesures effectuées en microspectrométrie Raman sont menées grâce à un spectromètre confocal (LAbram) équipé d'un microscope optique permettant de focaliser le faisceau laser excitateur sur une zone d'échantillon de l'ordre du micromètre. La source excitatrice utilisée est un laser He-Ne émettant à 632.81 nm (rouge). Une table motorisée en XY couplée à un système d'autofocalisation (Z) permet d'effectuer des cartographies Raman confocales en 2 dimensions de la surface de l'échantillon. Les conditions choisies pour l'acquisition des images sont résumées dans le tableau 1 et permettent selon la section efficace Raman du composé analysé d'obtenir un volume d'analyse de l'ordre de 1 μ m³. Les mesures ont été réalisées à température ambiante sur des surfaces d'échantillons polis.

Tableau 1 : Conditions de mesure en Microspectrométrie Raman confocal

Ouverture du trou confocal	500 μm
Ouverture de la fente d'entrée	150 μm
Puissances Laser (sortie de source)	20 mW à 0.85 mW
Objectif	X 100 (ouverture numérique 0.90)
Temps d'acquisition	de 10 à 60 s
Nombre d'accumulations	de 1 à 5

Méthode de traitement des données spectrales – Reconstruction des images :

Deux méthodes ont été appliquées pour reconstruire l'image moléculaire de la surface des échantillons :

1/ Décomposition de spectres modèles :

La méthode consiste à décomposer chaque spectre expérimental F comme la somme de spectres modèles. En considérant que n composés, donc n spectres modèles $(M_1, M_2, M_3, ..., M_n)$ sont présents, chaque spectre des pixels F peut s'écrire :

$$F(x, y, z, \overline{v}) = \sum_{i=1}^{n} k_i(x, y, z) \cdot M_i(\overline{v})$$

Un algorithme utilisant la méthode des moindres carrés permet de calculer le coefficient de décomposition k_i en chaque spectre des pixels.

2/ SIMPLe-to-use-Interactive Self-modeling Mixture Analysis (SIMPLISMA)

Les données spectrales en un point d'analyse résultent souvent du mélange de plusieurs composés, de plus, sur l'ensemble d'une image, ces données varient d'un point d'analyse à un autre. Il devient alors difficile d'utiliser la méthode décrite précédemment pour des échantillons très hétérogènes à l'échelle du micron. Or c'est souvent le cas pour les échantillons "naturels".

La méthode SIMPLISMA permet d'extraire les spectres de produits purs à partir des spectres de mélanges et leurs contributions respectives. Le traitement repose sur le concept de la variable pure. Une variable pure (ici le nombre d'onde) est une variable dont l'intensité associée est due uniquement à la contribution d'un seul composé du mélange. L'intensité d'une variable pure permet d'estimer la concentration du composé auquel elle est associée. Il est donc possible à partir des variables pures de recalculer les spectres des composés purs et de connaître leur contribution relative en chaque pixel et ainsi de reconstruire la distribution de chacune des espèces extraites. Cette méthode a été adaptée au Raman par Batonneau et al. (2002). Cette méthode sera systématiquement appliquée dans les cas ou plus de 6 espèces sont présentes dans la zone analysée ou bien afin de discriminer les spectres de produits purs dans un spectre de mélange.

ANNEXE III

ANALYSE DES LIXIVIATS

SCORIE LBF (scorie de plomb)

ESSAIS pH 3

					mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Jours	pН	Eh	pH+pE	рE	HCO3-	NO3-	SO42-	CI-	Si	Ca	Fe
0	3	536	0,00	0,00	0	63	0	0	0	0	0
1	4,59	508	4,65	0,06	0	62,5	4,59	3,39	0,85	13,9	2,85
2	5,69	443	4,30	0,04	0	59,7	4,26	2,38	0,89	16,1	1,73
1	9,85	458	3,87	0,04	7,92	59,1	3,83	2,36	0,96	17,3	<0,01
14	10,4	396	3,08	0,03	16,73	48	3,05	1,8	1	19,6	<0,01
28	10,5	315	3,42	0,02	19,55	35,4	3,4	1,40	1,21	21,3	<0,01
00	10,37	364	3,71	0,02	18,48	29,6	3,69	1,24	2,21	23,3	<0,01
84	10,75	356	3,80	0,02	20,78	27,1	3,78	1,32	2,3	27,8	<0,01
140	10,48	354	3,90	0,02	21,51	20,1	3,88	1,10	2,01	33,8	<0,01
140	10,34	329	4,2/	0,02	20,02	17,4	4,25	1,31	2,39	33,9	<0,01
200	10,3	297	4,00	0,03	20,40	10 21	4,02	1,49	3,10	33,5	<0,01
300	10,17	347	4,55	0,02	33,79	10,51	4,00	1,40	3,43	34,1	<0,01
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/i	µg/l
Jours	pН	Ă	Mg	Mn	Na	ĸ	Cu	Ba	Pb	Zn	As
0	3	0	Õ	0	0	0	0	0	0	0	0
1	5,78	<0,01	0,56	0,20	0,54	1,30	0,03	0,42	3,92	3,25	2,05
2	6,19	<0,01	0,61	0,20	0,66	1,29	0,08	0,44	1,12	2,88	1,15
7	7,50	<0,01	0,66	0,18	0,65	1,52	0,07	0,45	0,25	1,89	<1
14	9,16	<0,01	1,05	0,05	0,80	1,87	0,05	0,55	0,11	0,09	1,70
28	9,08	<0,01	1,21	0,03	0,75	2,21	0,04	0,53	0,12	0,07	5,65
56	9,86	<0,01	0,85	0,02	0,48	2,57	0,03	0,38	0,10	<0,01	11,45
84	9,81	<0,01	0,67	0,02	0,52	2,78	0,02	0,40	0,08	<0,01	14,10
112	9,86	<0,01	0,91	<0,01	0,61	2,85	0,03	0,41	0,07	<0,01	16,00
140	9,96	<0,01	0,88	<0,01	0,68	3,19	<0,01	0,38	0,01	<0,01	13,35
168	9,58	<0,01	1,05	<0,01	0,72	3,64	<0,01	0,42	0,01	0,02	11,35
300	9,27	<0,01	1,21	<0,01	0,92	3,76	<0,01	0,31	0,02	0,03	10,80
					ESSAIS	pH 5,6					
					mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
Jours	pН	Eh (mV)	pH+pE	pΕ	HCO3-	SO42-	CI-	Si	Ca	Fe	
0	5,6	446	13,16	7,56	0	0	0	0	0	0	
1	8,72	400	15,50	6,78	0	1,35	1,23	0,27	4,74	<0,01	
2	9,26	390	15,87	6,61	10,64	1,49	1,43	0,43	5, 9 4	<0,01	
7	10,09	388	16,67	6,58	11,07	1,78	1,37	0,96	7,6	<0,01	
14	10,3	368	16,54	6,24	12,64	1,83	1,43	1,18	8,54	<0,01	
28	10,35	319	15,76	5,41	14,28	2,04	1,49	3,57	11,4	<0,01	
56	9,93	330	15,52	5,59	21,56	2,07	1,52	3,62	14,3	<0,01	
84	10,14	333	15,78	5,64	22,78	2,25	1,55	3,85	15,8	<0,01	
112	10	362	16,14	6,14	22,91	2,14	1,63	4,87	16	<0,01	
140	9,2	370	15,47	6,27	33,91	1,41	2,03	5,85	16,8	0,01	
168	9,45	408	16,37	6,92	34,12	1,48	1,99	6,93	17,2	0,015	
300	9,27	389	15, 86	6,59	41,65	1,51	1,92	6,69	18,7	0,02	
		ma/l	ma/l	ma/l	ma/ł	ma/l	ma/l	ma/l	ma/i	ma/l	µq/l
Jours	Hα	Al	Ma	Mn	Na	ĸ	Cu	Ba	Pb	Zn	As
0	5.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	8.72	<0.01	0.07	<0.01	0.25	0.54	<0.01	0.04	0.09	0.05	2.85
2	9.26	<0.01	0.11	<0.01	0.35	0.65	<0.01	0.05	0.09	0,04	2,75
7	10.09	<0.01	0.14	<0.01	0.42	0.78	<0.01	0.08	0,09	0.02	6,15
14	10,3	<0,01	0,15	<0.01	0,29	0,87	<0,01	0,09	0,09	<0,01	8,1
28	10.35	<0,01	0,50	<0.01	0,31	0,93	<0,01	0,15	0,09	<0,01	16,45
56	9.93	<0.01	0.53	<0.01	0,34	1.59	<0.01	0,17	0,10	<0,01	20,15
84	10,14	<0.01	0.44	<0.01	0.32	1.64	<0.01	0.14	0,10	<0.01	17.85
112	10	<0,01	0,50	<0.01	0,37	1,87	0,04	0,17	0,13	<0,01	17,05
140	9,2	<0,01	0,74	<0.01	0.41	2.41	0,04	0,24	0,17	0,03	15,25
168	9,45	<0,01	0.64	0,02	0,50	2,6	0,04	0,21	0,16	0,12	9
300	9,27	<0,01	0,74	0,06	0,55	2.78	0.09	0.30	0.21	0,23	9,45

SCORIE ISF (scorie de zinc)

ESSAIS pH 3

loure	nH	Eb	nHunE	nE	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l Si	mg/i	mg/l
00013	2	526	pri+pE	0.00	0	62	0042*	0	0	Oa O	10
4	4 50	500	0,00	0,00	0	60.5	4 50	2 20	0.95	120	2 95
- -	4,59	506	4,00	0,00	0	62,5	4,05	3,39	0,65	10,9	2,00
4	5,69	443	4,30	0,04	7.00	59,7	4,20	2,30	0,69	10,1	1,73
	9,85	458	3,87	0,04	7,92	59,1	3,83	2,36	0,96	17,3	<0,01
14	10,4	396	3,08	0,03	16,73	48	3,05	1,8	1	19,6	<0,01
28	10,5	315	3,42	0,02	19,56	35,4	3,4	1,46	1,21	21,3	<0,01
56	10,37	364	3,71	0,02	18,48	29,6	3,69	1,24	2,21	23,3	<0,01
84	10,75	356	3,80	0,02	20,78	27,1	3,78	1,32	2,3	27,8	<0,01
112	10,48	354	3,90	0,02	21,51	20,1	3,88	1,16	2,01	33,8	<0,01
140	10,34	329	4,27	0,02	26,02	17,4	4,25	1,31	2,39	33,9	<0,01
168	10,3	297	4,85	0,03	28,45	22,4	4,82	1,49	3,16	33,5	<0,01
300	10,17	347	4,35	0,02	33,79	18,31	4,33	1,43	3,43	34,1	<0,01
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/i	mg/i	mg/i	µg/l
Jours	pН	Ai	Mg	Mn	Na	ĸ	Cu	Ba	Pb	Zn	As
0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	4,59	<0,01	0,34	0,26	0,11	2,3	0,17	0,13	6,93	2,81	4
2	5,69	<0,01	0,42	0,34	0,17	3,12	0,08	0,16	2,33	2,65	4
7	9,85	0,02	0,63	0,03	0,17	3,46	0,03	0,15	0,02	<0,01	2
14	10.4	0.31	0.6	<0.01	0.18	4,16	<0.01	0.14	0.21	<0.01	<1
28	10,5	0,4	0.72	<0,01	0,20	4,23	<0,01	0,1	0,24	<0,01	17
56	10.37	0,5	0,71	<0.01	0.25	3,98	<0,01	0,1	0,1	<0,01	24
84	10.75	0.53	0.71	<0.01	0.22	3,93	<0.01	0.08	0.1	<0.01	261
112	10.48	0.59	1.18	<0.01	0.41	3.96	<0.01	0.08	0.49	<0.01	1663
140	10.34	0.05	1.11	<0.01	0.36	4,91	<0.01	0,11	0.12	<0.01	1824
168	10.3	0.03	1.21	<0.01	0.41	4.84	<0.01	0.12	0.14	<0.01	258
300	10.17	0.01	1.23	<0.01	0.38	5.22	<0.01	0.1	0.15	<0.01	8

ESSAIS pH 5,6

					mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
Jours	pН	Eh	pH+pE	pЕ	HCO3-	SO42-	CI-	Si	Ca	Fe	
0	5,6	447	0,00	0,00	0	0	0	0	0	0	
1	7,58	445	4,40	0,00	8,18	2,84	4,4	0,14	4,8	<0,01	
2	8,76	417	3,98	0,01	14,45	3,69	3,97	0,32	7,18	<0,01	
7	10,41	390	2,00	0,01	20,85	3,22	1,99	0,41	14,55	<0,01	
14	10,7	365	1,75	0,02	26,15	3,17	1,73	1,34	19,2	<0,01	
28	10,47	351	1,44	0,02	25,65	3,88	1,42	1,25	19,1	<0,01	
56	10,38	362	1,16	0,02	28,12	4,04	1,14	1,33	19,5	<0,01	
84	10,48	334	0,90	0,03	27,73	4,39	0,87	1,73	19,7	<0,01	
112	10,55	342	0,93	0,03	23,02	4,02	0,9	1,8	17,4	<0,01	
140	10,44	335	0,95	0,03	22,73	3,55	0,92	1,79	17,3	<0,01	
168	10,55	313	1,04	0,03	23,2	2,51	1,01	1,98	18,7	<0,01	
300	10,51	380	1,02	0,04	23,61	2,3	0,98	2,5	17,95	0,04	
		mg/l	mg/l	mg/i	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/∣
Jours	pН	Al	Mg	Mn	Na	к	Cu	Ba	Pb	Zn	As
0	5,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	7,58	0,04	0,08	<0,01	0,08	2,31	<0,01	0,03	0,03	0,06	<1
2	8,76	<0,01	0,14	0,04	0,12	3,48	0,03	0,04	0,16	0,48	<1
7	10,41	0,09	0,17	0,03	0,12	3,75	0,02	0,05	0,05	0,02	3
14	10,7	0,26	0,55	<0,01	0,29	3,55	0,03	0,05	0,04	<0,01	11
28	10,47	0,33	0,50	<0,01	0,24	3,26	0,02	0,05	0,05	<0,01	16
56	10,38	0,51	0,50	<0,01	0,17	3,37	0,02	0,05	0,11	<0,01	90
84	10,48	0,68	0,50	<0,01	0,22	3,66	0,03	0,05	0,11	<0,01	74
112	10,55	0,76	0,48	<0,01	0,32	3,35	0,03	0,05	0,11	<0,01	72
140	10,44	0,79	0,43	<0,01	0,36	3,17	0,04	0,05	0,18	<0,01	20
168	10,55	0,57	0,52	<0,01	0,41	3,07	0,04	0,05	0,22	<0,01	28
300	10,51	0,28	0,56	<0,01	0,50	3,49	0,07	0,05	0,07	<0,01	21

INDEX DES MINERAUX

Adamite $(Zn_2(AsO_4)(OH))$ Alstonite Alunite (KAl₃(SO₄)₂(OH)₆) Alunite, KAL₃(SO₄)₂(OH)₆ Anglésite (PbSO₄) Aragonite (CaCO₃) Barytine (BaSO₄) Barytocalcite (BaCa(CO₃) Basalunite, Al₄OH₁₀SO₄ Beidellite-Ca (Ca_{0.165}Al_{2.33}Si_{3.67}O₁₀(OH)₂) Beudantite (PbFe₃(AsO₄)(SO₄)(OH)₆ Bixbyite (Mn^{III}Fe^{III}₂O₃) Brochantite ($Cu_4(OH)_6SO_4$) Brucite $(Mg(OH)_2)$ Calcédoine (SiO₂) Calcite (CaCO₃) Cérusite (PbCO3) Clinoptilolite-Ca $(Ca_{1.7335}Al_{3.45}Fe^{+++}_{0.017}Si_{14.533}O_{36}:10.922H_2O)$ Cronstedtite, Fe₂Fe₂SiO₅(OH)₄ Dolomite, (Mg, Ca)CO₃ Ferrihydrite (Fe(OH)3 Ferrite-Ca (CaFe₂O₄) Ferrite-Cu (CuFe₂O₄) Ferrite-Mg (MgFe₂O₄) Ferrite-Zn (ZnFe₂O₄)) Ferrosilite FeSiO₃ Gibbsite $(Al(OH)_3)$ Gypse (CaSO₄, $2H_20$) Gypse (CaSO₄.2H₂O) Hausmannite (Mn₃O₄) Hématite (Fe₂O₃) Hémimorphite (Zn₄Si₂O₇(OH) 2H₂O) Hydrocérusite (Pb₃(CO₃)₂(OH)₂) Hydroxylapatite Ca5(OH)(PO4)3 Hydroxypyromorphite (Pb₅(PO₄)₃OH) Hydrozincite (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆) Jarosite ((Na,K)Fe^{lll}₃(SO₄)₂(OH)₆ Jarosite (KFe₃(SO₄)₂(OH)₆) Jurbanite, AlOHSO4 Lanarkite, PbOPbSO4 Laumontite (CaAl₂Si₄O₁₂:4H₂O) Litharge (PbO) Malachite $(Cu_2CO_3(OH)_2)$ Manganite (MnOOH)

Mansfieldite (AlAs₂O₄ :2H₂O) Massicot (PbO) Mésolite $(Na_{0.676}Ca_{0.657}Al_{1.99}Si_{3.01}O_{10}:_{2.647}H_2O)$ Monohydrocalcite (CaCO₃:H₂O) Montmorillonite-Ca $(Ca_{0.165}Mg_{0.33}Al_{1.67}Si_4O_{10}(OH)_2)$ Montmorillonite-Na $(Na_{0.33}Mg_{0.33}Al_{0.33}Si_{3.67}H_2O_{12})$ Mordenite Ca_{0.2895}Na_{0.361}Al_{0.94}Si_{5.06}O₁₂:3.468H₂O Nontronite-Ca $(Ca_{0.165}Fe^{+++}_{2}A_{1.33}Si_{3.67}H_2O_{12})$ Nontronite-Na $(Na_{0.33}Mg_{0.33}Al_{1.67}Si_4O_{10}(OH)_2)$ Phosphate de Pb (PO₄O (PO)₂) Plattnérite (PbO₂) Pyrolusite (MnO₂) Pyromorphite, Pb₅(PO₄)₃Cl Rutile (TiO2) Saponite-Ca $(Ca_{0.165}Mg_3Al_{0.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2)$ Saponite-Na (Na_{0.33}Mg₃Al_{0.33}Si_{3.67}O₁₀(OH)₂) Schwertmannite (Fe^{III}₈O₈(OH)₆SO₄) Scolécite (CaAl₂Si₃O₁₀:3H₂O Sidérite (FeCO₃). Smithsonite (ZnCO₃) Stilbite $(Ca_{1.019}Na_{0.136}K_{0.006}Al_{2.18}Si_{6.82}O_{18}:7.3$ $3H_2O)$ Ténorite (CuO) Willémite (Zn2SiO4) Zincite (ZnO)