

**Université 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 : géosciences

Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l' Environnement

Présenté par

Nicolas Seignez

**Nano-structures et mécanismes d'altération d'un vitrifiat issu de la
métallurgie du plomb : similitudes et spécificités vis-à-vis de matériaux
vitreux d'origine industrielle et naturelle**

Directeurs de thèse : Denis Damidot
et Jean-luc Potdevin

- Membres du jury -

J.-H. Thomassin	Univ. Poitiers	Rapporteur
H. Bril	Univ. Limoges	Rapporteur
D. Damidot	Ecole des Mines de Douai	Examineur
L. Dewindt	Ecole des Mines de Paris	Examineur
V. Ettlér	Univ. Prague (Tchéquie)	Examineur
A. Gauthier	Univ. Lille I	Examineur
J.L. Potdevin	Univ. Lille I	Examineur
L. Château	Ingénieur ADEME	Examineur

Laboratoires des Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires, UMR-CNRS 8110.
Département Génie Civil – Ecole des Mines de Douai

A M^{me} Polesel,

Remerciements

Je tiens tout particulièrement à remercier les financeurs de mon projet de thèse : la Région Nord-Pas-de-Calais et l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie. Leurs aides financières ont largement contribué aux bonnes conditions de travail et de vie dans lesquelles j'ai pu mener à bien ma thèse. De même, je tiens à remercier Laurent Château d'avoir régulièrement porté un regard sur les rapports semestriels demandés par l'ADEME. Ses avis m'ont toujours été profitables.

Un grand merci à mes encadrants de thèse : Denis Damidot, David Bulteel, Jean-Luc Potdevin et Arnaud Gauthier qui à de nombreuses reprises m'ont apporté une aide précieuse quant à la mise à disposition du matériel et du partage de leurs compétences scientifiques et linguistiques. Je souhaite d'autant plus remercier Arnaud Gauthier qu'il a toujours su me remonter le moral dans les « traditionnels » coups de déprime du thésard.

Je souhaite dire que c'est avec un grand plaisir que j'ai pu travailler avec Hélène Horen, Laurent Dewindt, Maxime Gommeau et Emmanuel Tertre. En effet, c'est grâce à ses compétences en magnétisme qu'Hélène m'a fait grandement avancer sur la caractérisation fine du matériau. Quant à Emmanuel, il m'a été d'une grande aide pour la mise en œuvre des essais en batch, le dépouillement des résultats de ces tests et aussi pour mener la réflexion sur le modèle d'altération proposé. De même, je dois tout particulièrement remercier Laurent Dewindt dont les connaissances en modélisation numérique m'ont été très profitables. Merci à eux trois.

Je ne voudrais pas oublier de remercier très sincèrement les ingénieurs et techniciens qui ont pu m'apporter une aide précieuse pour la préparation des expériences et l'utilisation des techniques d'observations et d'analyses. En effet, le montage des expériences aurait été beaucoup plus difficile sans l'aide de Miguel Vandaele, de Guillaume Potier, de Deny Malengros et de Léa-Marie Bernard. Les analyses de chromatographie ionique auraient été moins aisées sans l'aide de Dominique Dubois. Je n'aurais pas pu apprendre aussi rapidement à utiliser une ICP-AES sans les conseils de Bruno Malet (Ecole des Mines) et de Jean-François Barthe (UMR 8110 PBDS-Marine). Le dépouillement des analyses RAMAN m'a aussi été rendu plus facile grâce à l'avis éclairé de Martine Frère (LCL), d'Anne-Sophie Mamede (LCL) et de Jacky Laureyns (LASIR). Enfin, les contributions de Sophie Gouy, Philippe Recourt, David Troadec (IEMN) et d'Ahmed Addad (LSPES) ont été décisives quant à l'acquisition des résultats en microscopie électronique.

D'un point de vue un peu plus personnel :

J'aimerais remercier grandement Armelle qui connaît maintenant beaucoup mieux les côtés agréables mais aussi agaçants de vivre à mes côtés. Merci de me supporter tel que je suis. D'ailleurs, au fait, tu sais, le truc que tu ne retrouves plus et que tu cherches depuis... et bien quand j'ai sorti la voiture... l'autre jour...

Merci aussi aux amis du HBCL. Faire du Hand-Ball (ou la fête) avec vous et dans la très bonne humeur est un plaisir qui revigore (attention, l'abus d'alcool nuit gravement... à la précision des tirs).

Amis thésards nous avons parfois fait les 400 coups ensemble. Alors, sachez que vous serez toujours les bienvenus chez Armelle (et moi). Allez viendez les amis ! Laurent Riquier,

Vincent Lefèbvre, Marie Patin, Thomas Sionneau, Yvan Coquinot, Carine Randon, Julien Bailleul (sans la clope), Petit Fred et Bruno Minguely ! Ca sera sympa !

Merci aussi à Frédéric Becquart, Julien Waligora, Samira Brakni, Yann Monnin, Vincent Dubois, Isabelle Franquin et Murielle Meurisse que je n'oublierai pas.

Un remerciement spécial à Bénédicte Knafel étudiante en DEA de « Papy Guillot » qui a trouvé un moyen très pratique pour que je ne casse plus mes grains de scories en les prenant à la pince. C'est trois fois rien, mais ça calme les nerfs quand on passe la journée sur le microscope.

J'ai aussi beaucoup apprécié les discussions et les échanges fructueux que j'ai pu avoir avec bon nombre des membres des laboratoires dans lesquels je suis allé. Merci à David Decroocq, Mercedes Martinez, Monique Gentric, Alain Trentesaux (pour la St Leu aussi), Viviane Bout, Nicolas Tribovillard, Michel Dubois, Annette (dont je ne veux pas estropier le nom de famille), Siham Kamali, les deux Christophe« s », Eric Garcia, Patrick Degrugilliers, et Laurent Alleman. Alors merci à vous qui avez, avec bien d'autres, composé mon ambiance de travail.

Donatienne, Sophie, Jennifer et autres Amis de longue date, je ne vous ai pas oubliés. D'ailleurs, maintenant que cette boudiou de thèse est finie, je vais pouvoir revenir vous taquiner. Attention, j'arrive !!!

Enfin... un remerciement peut-être un peu étrange : « Inventeur du LEGO ! Tu es peut-être étonné, mais merci d'avoir développé mon envie de bricoler ! » (ça aide en science).

- Nicolas ! Tu n'as rien oublié ?

- Ben, non !?!

- Si !!!

- Ah oui !Merci Papa ! Merci Maman !

Sommaire

Remerciements.....	3
Sommaire.....	5
Liste des figures	7
Liste des tableaux	13

Introduction générale.....	17
----------------------------	----

Chapitre I : propriétés physico-chimiques et altération des scories métallurgiques – généralités

I. Traitement des sulfures de métaux non ferreux	26
A. Généralités.....	26
B. Traitement classique du minerai de plomb	26
II. Propriétés physico-chimiques.....	28
A. Caractéristiques physiques	28
B. Assemblage de phases	29
III. Les verres silicatés	31
A. Définition d'un verre	32
B. Structure des verres.....	32
C. Altération des verres.....	34
IV. Altération des scories métallurgiques.....	39
A. Altération des phases primaires	40
B. Phases secondaires	40
C. Mobilité des éléments	41

Chapitre II. Altération des scories en système ouvert – études préliminaires

Partie A. Influence of a new internal sampling method on the flux homogeneity in a leaching column	47
Partie B. Weathering of metallurgical slag heaps: multi-experimental approach of the chemical behaviours of lead and zinc	67
Partie C. Pb-rich and Fe-rich entities during alteration of a partially vitrified metallurgical waste by water	79

Chapitre III. Caractérisation complémentaire des scories LBF

Magnetic evidence and characterization of Zn-magnetite in metallurgical slags	107
---	-----

Chapitre IV. Etude détaillée des interactions eau/scories en système ouvert – matrice vitreuse et pellicule d'altération

Leaching of metallurgical slags in opened flow systems: a comparison with basaltic, industrial and nuclear glasses.....	121
---	-----

Discussion générale	207
Conclusion et perspectives	217
Références bibliographiques.....	223
Annexes	233

Liste des figures

Chapitre I. Propriétés physico-chimiques et altération des scories métallurgiques - généralités

Figure 1. Schéma détaillé du four Lead Blast Furnace (d'après Verguts, 2005). La charge est insérée par le haut et se réchauffe lors de sa descente dans le four. La fusion complète a lieu à proximité des tuyères.....	27
Figure 2. Schéma d'une fosse de décantation. Elle est disposée à la sortie d'un four LBF et reçoit le liquide en fusion en vue de séparer le plomb du reste du liquide silicaté (d'après Verguts, 2005).....	28
Figure 3. Variation du volume d'un matériau en fonction de la température et pour une vitesse de trempe donnée (d'après Scholze, 1990). Pour une température donnée, la forme vitreuse du matériau conserve toujours un volume plus important que sa forme cristallisée. Ceci est lié au désordre important qui caractérise la structure des verres.	32
Figure 4. Evolution du taux de dissolution d'un verre au cours du temps quand il est placé au contact d'une solution altérante (ex : eau pure) dans un système fermé (in Vernaz, 2001). On remarque une réduction importante du taux de libération des éléments en solution au cours du temps. Cette réduction est due à la formation d'une pellicule d'altération dense jouant le rôle de barrière diffusive.....	36
Figure 5. Représentation schématique de l'évolution des concentrations élémentaires en solution lorsqu'un verre frais est placé en système fermé et dans des conditions de saturation apparente (in Vernaz <i>et al.</i> , 2001).....	38

Chapitre II. Lixiviation en condition dynamique – colonne de lixiviation et altération sur sections polies

Partie A. Influence of a new internal sampling method on the flux homogeneity in a leaching column

Figure 1. Scheme of the experimental device. S_1 , S_2 and S_3 indicate where the internal sampling levels are localized.....	49
Figure 2. Disposition of 4 openings situated at an internal sampling level (A). Detailed scheme of a needle insertion opening (B).	51
Figure 3. Global scheme (A) and lateral scheme (B) of a sampler.	51
Figure 4. Evolution of lithium concentrations at the column outlet during echelon experiments.....	54
Figure 5. Level of lithium recovery at the outlet of the column during lithium pulse experiments using the slag and sampler column.....	55
Figure 6. Evolution of the lithium concentrations at the column outlet during lithium pulse experiments.....	56
Figure 7. Lithium recovery at two different internal sampling levels during glass bead and sampler experiments.....	58
Figure 8. Evolution of lithium concentrations at each internal sampling level during glass bead and sampler experiments.....	58
Figure 9. Lithium concentration at the outlet of the column during the 2 glass bead simulations.....	60
Figure 10. Simulation results of the lithium concentration at different level of the column during glass bead and sampler experiments.....	62

Partie B. Weathering of metallurgical slag heaps: multi-experimental approach of the chemical behaviours of lead and zinc

Figure 1: Photomontage showing the column interior and exterior	69
Figure 2: Scheme of the experimental device.....	70
Figure 3: Graphs showing the pH evolution at the column outlet (A). Graphs (B), (C), (D) and (E) respectively show Pb, Zn, Ca and Si releasing during the experiment.....	72

Figure 4: SEM images of waste surfaces altered in the different experiments: (A) and (B) in column, (C) and (D) in the polished section experiments	73
Figure 5: (A) altered glass matrix with fractures and micro-canyons (μC) both induced by leaching, (B) altered lead droplets and lead carbonates	74
Partie C. Pb-rich and Fe-rich entities during alteration of a partially vitrified metallurgical waste by water	
Figure 1. On the right: SEM backscattered micrograph of LBF slags showing spinel, wustite and metallic lead embedded into glass matrix. The proportions of each phase are specified on the left	82
Figure 2. (A) scheme of the experimental device. (B) detailed scheme of the lixiviation container (inside).....	85
Figure 3. SEM-BSE micrograph of the glass matrix showing plurimicrometric dendritical iron oxides (A). Spreading of iron-rich entities in the glass (B). Grey: glass matrix supposed to contain submicron iron-rich entities. Black: plurimicrometric crystallized iron oxides. White: glass matrix supposed to be free from iron-rich entities.....	86
Figure 4. Ternary diagram showing SEM-EDS analyses of the fresh glass (in mass %)	87
Figure 5. RAMAN spectra of a fresh and an altered glass. They suggest submicron iron-rich entities in the glass bulk. Altered glass spectra have been acquired in a similar zone than the one located around the analysis point P4 (see Figure 8 A).....	88
Figure 6. Transmission electron micrograph of a glass area containing nanometric iron-rich entities. Circled zones indicate the more individualized of such entities (dark dendrites).....	88
Figure 7. SEM-BSE micrograph showing lead carbonates around a group of metallic lead droplets after 15 day alteration (A). SEM-BSE micrograph showing the surface of an altered droplet covered with lead carbonates (B). LC: Lead Carbonates. LD: Lead Droplets. Typical RAMAN spectrum of such secondary phases (C).....	90
Figure 8. Glass alteration zones which are not under the influence of lead droplets (A and B). On micrograph (A), 4 EDS analyses are localized (corresponding analyses, see Figure 9). On micrograph (C), there are less glass alteration evidences: only some cracks appear next to the plurimicrometric crystallized oxides. Micrographs (D), (E) and (F) show glass alteration next to lead droplets. In particular, (D) and (E) show the evolution of glass matrix and crystallized iron oxides between the initial step (D) and after 26 days of alteration (E).....	91
Figure 9. Ternary diagram showing analyses of the fresh and altered glass (in mass %). Analyses named P1, P2, P3 and P4 are localised on Figure 8 (A).	93
Figure 10. SEM-BSE micrograph of an altered glass at the surrounding of a lead droplet (A) and the corresponding EDS cartographies of iron (B), silicone (C), calcium (D) and lead (E)	94
Figure 11. (A) Vertical cutting in an altered slag. The altered layer appears in darker grey levels. Its thickness approximates 10 μm . (B) SEM-EDS analyses corresponding to the straight line profile [AB] are localised in Figure 11 (A).	96

Chapitre III. Caractérisation complémentaire des scories LBF

Magnetic evidence and characterization of Zn-magnetite in metallurgical slags

Figure 1. Distribution of magnetic susceptibilities ($n_{\text{samples}} = 49$). The range of susceptibility corresponding to the samples used for the thermomagnetic curves are labelled with numbers from 1 to 5.	112
Figure 2. Thermomagnetic curves under a low magnetic field.	113

Figure 3. (a) example of hysteresis loop and determination of hysteresis parameters. Ms: saturated magnetization (obtained by the intersect of linear dia-paramagnetic slope); Mrs: remanent saturated magnetization (magnetization value without magnetic field); Hc: coercitive field (value of magnetic field annulling the saturated magnetization); Hcr: remanent coercitive field (field annulling the remanence). (b) Mrs/Ms and Hcr/Hc ratios of 8 slags samples reported in a Day plot. These samples have an apparent PSD behaviour	114
Figure 4. (a): Curie temperature versus composition relative to solid solutions of substituted magnetite (Ti substituted: black points; Ni-Zn: black line). Curie temperatures below 0°C have been estimated by extrapolation (dotted line). (b): Saturation moment and specific magnetization versus x-composition of Ti-magnetite solid solutions.....	115

Chapitre IV. Etude détaillée des interactions eau/scories en système ouvert – matrice vitreuse et pellicule d’altération

Leaching of metallurgical slags in opened flow systems: a comparison with basaltic, industrial and nuclear glasses

Figure 1. Simplified scheme of the column test. The column is supplied in pure water <i>via</i> a peristaltic pump in order to create an ascending flux and avoid unsaturated zones. A fraction collector is connected to the column outlet in order to sample the leachate with high frequency	128
Figure 2. Top left corner: SEM micrograph of the Focused Ion Beam cutting before its extraction from the sample. On the right: TEM micrograph which corresponds to this FIB cutting. This is a transition area between zones occupied by micrometric dendrites (on the left) and nanometric Fe-rich entities (on the right)	130
Figure 3. TEM micrograph corresponding to a focus into Figure 2 in the area occupied by nanometric Fe-rich entities. This micrograph shows highly intertwined phases, <i>i.e.</i> glass, nanometric lead droplets and nano-dendrites.	131
Figure 4. (a) Measured (empty circles) and calculated (filled circles) Saturated Magnetization (Ms) versus magnetic susceptibility (K). On the right, Zn-Magnetite content (mass %) are estimated for the minimum and maximum specific magnetization (Js) values. (b) Low field magnetic susceptibility versus temperature: determination of the Curie temperature.	132
Figure 5. Concentrations ($\mu\text{g.l}^{-1}$) versus time of Si, Ca (graph a), Pb and Zn (graph b) liberated by slag grains in pure water at 293°K.....	134
Figure 5. Concentrations ($\mu\text{g.l}^{-1}$) versus time of Mg, Mn (graph c), Al and Ba (graph d) liberated by slag grains in pure water at 293°K.....	135
Figure 6 a. Molar ratios versus time of the elements liberated by slag grains in pure water at 293°K. $n_{\text{element}}/n_{\text{Si}}$ ratios which have been measured in the fresh vitreous phase or in the entire waste are given for comparison (top right corner).....	136
Figure 6 b. Molar ratios versus time of the elements liberated by slag grains in pure water at 293°K. $n_{\text{element}}/n_{\text{Si}}$ ratios which have been measured in the fresh vitreous phase or in the entire waste are given for comparison (at the top).....	137
Figure 7. Normalised mass losses (g.m^{-2}) versus time of Ca, Pb, Si, Mg (graph a), Al, Mn and Zn (graph b) liberated by slag grains in pure water at 293°K.....	138
Figure 8. SEM micrograph showing the slag surface after alteration of a polished section (during 26 days). Both altered and non altered glass areas are observable. In the altered zone, spinel crystal and dendritical iron oxides appear in relief.....	139
Figure 9. SEM micrograph showing the slag surface after alteration of a polished section (during 26 days). Both altered and non altered glass composes this slag surface. EDS	

maps show that the altered glass usually is characterized by a total Ca loss and a partial Si and Zn loss. In parallel, enrichments in Fe and Pb are observable.	140
Figure 10. Ternary diagram (in mass %) showing FeO, CaO and SiO ₂ contents in fresh glass and after the leaching test. Altered glass have been analysed in the whole column. The farther from the inlet slags are, the lower altered glass matrix is	141
Figure 11. TEM micrograph of a FIB cutting showing the development of an altered layer at the slag / leachate interface. Data corresponding to the linescan profile (on the left) are given in Figure 12.....	141
Figure 12. TEM-EDS profiles (course position: see Figure 11) showing the distribution of Ca, Si, Fe, Pb and Zn in depth: from the slag / leachate interface (0 nm) passing through the altered layer (till 1700 nm) and the pristine glass	143

Chapitre V. Modélisation des mécanismes d'altération des scories en conditions très éloignées de l'équilibre

Figure 1. Schéma montrant la dépendance partielle de la libération du plomb à la propagation du front d'altération. Les nano-billes de plomb deviennent progressivement accessibles lors de l'altération.	164
Figure 2. Profil TEM-EDS de l'élément Si. La répartition de Si le long du profil évoque une diffusion de Si dans la pellicule d'altération depuis la phase vitreuse saine vers l'interface (a). Méthode d'estimation des pertes moyennes en Si dans la pellicule d'altération (b).....	166
Figure 3. Profil TEM-EDS des éléments Fe et Al. Les concentrations en Fe et en Al semblent relativement peu différentes entre la pellicule d'altération et la phase vitreuse saine	168
Figure 4. Variation du terme de dépendance proposé par Oelkers et Gislason (2001) en fonction du pH et pour une concentration aqueuse totale en Al ³⁺ égale à 10 ⁻⁵ mol.l ⁻¹	172
Figure 5. Evolution du pH au cours du temps dans les 3 expériences en batch <i>i.e.</i> à pH imposé et à pH libre (Deneele, 2002).	173
Figure 6. Concentrations en Si, Ca, Pb et Zn en fonction du temps dans l'expérience batch à 10 g.l ⁻¹	175
Figure 7. Concentrations en Si, Ca, Pb et Zn en fonction du temps dans l'expérience batch à 100g.l ⁻¹	175
Figure 8. Concentrations en Si, Ca, Pb et Zn en fonction du temps dans l'expérience en batch de Deneele (2002).....	176
Figure 9. Pertes normalisées (NL) en Si dans les expériences en batch imposé à 10 g.l ⁻¹ et à 100 g.l ⁻¹ et dans l'expérience de Deneele (2002).	177
Figure 10. Taux de dissolution dans les deux expériences en batch imposé et dans l'expérience de Deneele, 2002 (basés sur les pertes normalisé de Si).	178
Figure 11. Valeurs du pH en fonction du temps dans la simulation et dans l'expérience à 10 g.l ⁻¹ (modèle 1)	185
Figure 12. Valeurs du pH en fonction du temps dans la simulation et dans l'expérience à 100 g.l ⁻¹ (modèle 1)	185
Figure 13. Concentrations de la phase vitreuse saine en fonction du temps dans la simulation à 10 et à 100 g.l ⁻¹ (modèle 1).....	186
Figure 14. Concentrations en pellicule d'altération, en phosphates de plomb et en phosphates de zinc en fonction du temps dans la simulation à 10 g.l ⁻¹ (modèle 1).....	186

Figure 15. Concentrations en pellicule d'altération, en phosphates de plomb et en phosphates de zinc en fonction du temps dans la simulation à 100 g.l ⁻¹ (modèle 1).....	187
Figure 16. Concentrations aqueuses totales en Ca, Si, Pb et Zn en fonction du temps dans la simulation et dans l'expérience à 10 g.l ⁻¹ (modèle 1).....	187
Figure 17. Concentrations aqueuses totales en Ca, Si, Pb et Zn en fonction du temps dans la simulation et dans l'expérience à 100 g.l ⁻¹ (modèle 1)	188
Figure 18. Concentrations aqueuses totales en Pb et en Zn dans les simulations et dans les expériences à 10 g.l ⁻¹ (modèle 1) avec précipitation de phosphates (a) et sans précipitation de phosphates (b).....	189
Figure 19. Concentrations aqueuses totales en Pb et en Zn dans les simulations et dans les expériences à 100 g.l ⁻¹ (modèle 1) avec précipitation de phosphates (a) et sans précipitation de phosphate (b)	190
Figure 20. Pertes des masses normalisées de Si en fonction du temps dans les deux simulations et dans les expériences en batch (modèle 1).....	191
Figure 21. (a) concentrations aqueuses totales en éléments majeures (Ca et Si) et (b) en éléments mineurs (Pb, Zn et Al) dans la colonne à t _{100h} (modèle 1). Comparaison des résultats de simulation avec quelques points expérimentaux obtenus au niveau des échantillonneurs et de la sortie de la colonne.....	194
Figure 22. Concentrations de la phase vitreuse saine et de la pellicule d'altération dans la colonne de t _{2h} à t _{100h} (modèle 1)	195
Figure 23. Concentrations en goethite, plomb (métal) et hydrocérusite dans la colonne de t _{2h} à t _{100h} (modèle 1).....	196
Figure 24. pH dans la colonne à t _{100h} (modèle 1)	197
Figure 25. Valeurs du pH dans la colonne à t _{100h} (modèle 2).....	199
Figure 26. Concentrations en O _{2(aq)} et concentrations aqueuses totales données en SO ₄ ²⁻ et en CO ₃ ²⁻ dans la colonne à t _{100h} (modèle 2)	199
Figure 27. (a) Concentrations aqueuses totales en éléments majeures (Ca et Si) dans la colonne à t _{100h} (modèle 2). Comparaison des résultats de simulation avec quelques points expérimentaux obtenus au niveau des échantillonneurs et de la sortie de la colonne	200
Figure 27 (b). Concentrations aqueuses en éléments mineurs (Pb, Zn et Al) dans la colonne à t _{100h} (modèle 2). Comparaison des résultats de simulation avec quelques points expérimentaux obtenus au niveau des échantillonneurs et de la sortie de la colonne	200
Figure 28. Indices de saturation des phases secondaires potentielles dans la colonne à t _{100h} (modèle 2).....	201
Figure 29. Concentrations de la phase vitreuse et de la pellicule d'altération dans la colonne de t _{2h} à t _{100h} (modèle 2)	202
Figure 30. Concentrations en goethite dans la colonne de t _{2h} à t _{100h} (modèle 2).....	202

Liste des tableaux

Chapitre I. Propriétés physico-chimiques et altération des scories métallurgiques - généralités

Tableau 1. Composition moyenne des scories issues d'un four Lead Blast Furnace (d'après Verhaeghe *et al.*, 2002)..... 28

Tableau 2. Composition moyenne de la matrice vitreuse des scories anciennes fortement cristallisées de Pribram (Ettler *et al.*, 2001) et des scories récentes de Noyelles-Godault (Deneele, 2002) calculée à partir d'analyses chimiques faites à la microsonde électronique (n= nombre d'analyses). 31

Chapitre II. Lixiviation en condition dynamique – colonne de lixiviation et altération sur sections polies

Partie B. Weathering of metallurgical slag heaps: multi-experimental approach of the chemical behaviours of lead and zinc

Table 1: Statistics of EDS analyses of fresh and altered glass (% in weight)..... 73

Partie C. Pb-rich and Fe-rich entities during alteration of a partially vitrified metallurgical waste by water

Table 1. Slag composition has been estimated by ICP-AES and ICP-MS after meltings and acid attack. Fe(III) and Fe(II) concentrations are evaluated by titration and S_{tot} and CO_{2tot} by using infrared absorptiometry (Deneele, 2002; Deneele com. pers). LOI: Lost On Ignition. 83

Table 2. LBF glass composition measured with an electron microprobe (in Deneele, 2002)..... 84

Table 3. Minimum and maximum contents of several oxides in spinel solid solutions (from Deneele, 2002) 84

Chapitre III. Caractérisation des propriétés magnétiques des scories – présence de magnétite nanométrique

Table 1. Results obtained on 8 samples with high field magnetometer measurements. Estimation of Zn-magnetite contents are displayed in the two last columns (in mass percents) 113

Chapitre IV. Etude détaillée des interactions eau/scories en système ouvert – matrice vitreuse et pellicule d'altération

Leaching of metallurgical slags in opened flow systems: a comparison with basaltic, industrial and nuclear glasses

Table 1. LBF glass composition measured in 7 different places (from A₁ to A₇) in the glass matrix using an electron microprobe (in Deneele, 2002)..... 127

Table 2. Statistics concerning 167 SEM-EDS analyses of fresh glass. They are divided in two groups: Fe-poor glass areas ($m_{FeO}<30\%$) and Fe-rich glass areas ($m_{FeO}>30\%$). 130

Table 3. TEM-EDS analyses of fresh glass areas (in mass %). For each analysis, the distance to the nearest Fe-rich phase (x) is indicated. In NPA (NanoPhases Arrangements) x generally is inferior to $0.1\mu\text{m}$. GLBF is proposed as a referring glass. It approximates the average composition of the “real glass fields”.	133
Table 4. Minimum, maximum and average values of the releasing rate (r) of the element i during the column experiment. $\text{Mean}_{\text{total}}$ and mean_{II} are respectively the average values of the releasing rates during the whole experiment and during the second part of the experiment <i>i.e.</i> when an apparent steady-state is reached (from $t_{92\text{h}}$ to $t_{2270\text{h}}$).	139
Table 5. References and glass compositions relative to the data shown in Table 6	147
Table 6. Dissolution parameters and results of open flow leaching tests found in the literature (initial solutions are free from any inhibiting elements). Most of the values have been converted in units used in this study (see Table 5 for glass composition)	147

Chapitre V. Modélisation des mécanismes d’altération des scories en conditions très éloignées de l’équilibre

Tableau 1. Analyses chimiques obtenues au MET sur des découpes FIB de scories non-altérées. La composition chimique de la phase vitreuse est donnée en fonction de sa proximité avec des oxydes de fer cristallisés. La composition de la phase vitreuse modèle figure aussi dans ce tableau	164
Tableau 2. Rapports molaires élémentaires correspondant à des analyses ponctuelles effectuées au MET sur une découpe FIB d’une scorie altérée. Ces points d’analyse suivent un profil perpendiculaire à l’interface. Ce profil traverse la couche altérée depuis la matrice saine vers la surface de l’échantillon.....	166
Tableau 3. Equations et constantes d’équilibre des réactions de formation des pôles purs qui ont été prises en compte.	169
Tableau 4. Fractions molaires prises en compte lors du calcul du $\text{Log}K$ de la phase vitreuse saine et de la pellicule d’altération modèle.....	169
Tableau 5. Indices de saturations (IS) des phases susceptibles d’intervenir dans les systèmes étudiés. Valeurs calculées à l’état stationnaire à l’aide du code de calcul CHESS	180
Tableau 6. Réaction de formation et $\text{Log}K_{298\text{K}}$ des phases utilisées dans les simulations (d’après la base de données Minteq modifiée)	180
Tableau 7. Principaux paramètres pris en compte dans les simulations des expériences en système fermé à pH imposé (modèle 1).....	184
Tableau 8. Principaux paramètres hydrodynamiques utilisés dans les simulations en colonne (modèle 1)	192
Tableau 9. Principaux paramètres pris en compte dans la simulation en colonne (modèle 1).....	193

Introduction générale

Introduction générale

Contexte de l'étude

Depuis le XIX^{ème} siècle, grâce à ses ressources naturelles (combustible fossile), la région Nord-Pas-de-Calais a accueilli sur son territoire de nombreux sites d'extraction minière et de traitement des matières premières. Ces activités polluantes ont contribué pendant des décennies à la dégradation de la qualité de l'environnement. Dans le contexte économique actuel, ces industries disparaissent progressivement et laissent derrière elles des friches polluées et des déchets présentant des risques pour l'environnement. De ce fait, l'une des préoccupations majeures de la région Nord-Pas-de-Calais est de connaître l'impact des activités industrielles sur l'environnement, et en particulier sur la santé humaine.

Dès le début des années 1990, la région est parvenue à fédérer les organismes de recherche autour de cette problématique via un Programme de Recherche Concertées (PRC) sur les sites et sols pollués. Un effort particulier a porté sur les sites de production des métaux non-ferreux (Pb, Zn...) tel que l'usine MetalEurop de Noyelles-Godault (Pas-de-Calais). Son activité entraînait des rejets atmosphériques polluants et la production d'une quantité importante de déchets solides (scories) contenant des éléments nocifs (Pb, Zn, Cr, Cd, As...). Ces scories sont stockées sur un crassier, à l'air libre, à côté du site de production. Des études ont aussi porté sur les rejets atmosphériques et les envols de particules nocives liés à ce type d'activités (Sobanska *et al.*, 1999 ; Perdrix *et al.*, 2000 ; Sterckeman *et al.*, 2002). D'autres travaux (Sobanska, 1999, Sobanska *et al.*, 2000) qui se sont intéressés à la pollution des sols ont notamment montré que les scories contenues dans les terrains autour de MetalEurop présentaient des signes non négligeables de dégradation.

Plus récemment, une thèse en collaboration entre l'UMR Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires (Université de Lille I) et le département Génie Civil de l'Ecole des Mines de Douai a porté sur l'altération expérimentale de scories métallurgiques générées lors de la production du plomb et du zinc (Deneele, 2002). L'objectif de cette thèse était de caractériser précisément les propriétés physico-chimiques de ces matériaux et d'en comprendre les mécanismes d'altération en milieu aqueux en condition statique. L'intérêt était de discuter des phénomènes liés à la libération et à la rétention des polluants lors de la formation de phases secondaires en système fermé (eau pure et acidifiée). Suite à cette première étude détaillée, un second projet a été mis en place en collaboration avec les deux mêmes laboratoires. Ce nouveau travail est centré sur la compréhension et la modélisation des mécanismes de libération et de transfert de polluants lors de l'altération des scories en régime dynamique. Ce projet s'inscrivant dans la continuité du PRC, il a reçu un soutien régional. Le projet a aussi été porté par un organisme national avec la participation de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME).

Problématique et démarche scientifique

Le crassier du site MetalEurop (Noyelles-Godault) a accueilli des scories de première fusion entre les années 1936 à 2003. Il est actuellement constitué de 4 millions de tonnes de ces matériaux générés par les deux procédés pyrométallurgiques les plus usités dans le monde pour la production du plomb et du zinc: le procédé Lead Blast Furnace (LBF) et le procédé Impérial Smelting Furnace (ISP). L'utilisation de ces scories en tant que matériau de

substitution dans les ciments et dans les routes a été envisagée et à fait l'objet de recherches (Gervais, 1999 ; Morrison *et al.*, 2003 ; Barna *et al.*, 2004), mais présente des risques environnementaux, c'est-à-dire, essentiellement la dissémination de polluants.

Leur stockage sur crassier pose des problèmes identiques car peu de précautions ont été prises pour éviter les transferts des polluants vers les sols situés sous le site de stockage. L'étude de Deneele (2002) a permis d'identifier certaines phases porteuses du plomb et du zinc et d'appréhender les mécanismes contrôlant leur altération dans des environnements aqueux et en présence d'acides minéraux. D'autres études (Ettler *et al.*, 2004 ; Ettler *et al.*, 2005) portant sur les scories du site industriel de Příbram (Tchéquie), menées elles aussi en système fermé, ont permis de mieux comprendre les phénomènes de libération et de rétention des polluants en présence d'acides organiques.

Bien que très utiles pour discuter de l'impact environnemental du crassier, ces études n'intègrent pas la notion de transport de fluides et de transfert de polluants. Or, l'altération des scories sur crassier a lieu en régime dynamique avec parfois des taux de renouvellement des eaux importants lors des pluies via les eaux de ruissellement et de percolation.

Il apparaît dès lors indispensable de travailler en conditions dynamiques pour comprendre les mécanismes d'altération intervenant lors du ruissellement ou des infiltrations d'eaux de pluie dans le crassier.

En conséquence, **les objectifs de cette thèse sont :**

(1) de parvenir à une identification précise des phases porteuses de certains métaux lourds en vue de proposer une caractérisation physico-chimique complète des scories,

(2) d'étudier les mécanismes d'altération et de transfert de polluants sous l'action d'une eau pure, à l'aide d'expériences en système dynamique, et

(3) de proposer un modèle d'altération tenant compte des mécanismes influençant la cinétique de dissolution du matériau. L'objectif est notamment de discuter de l'influence et de la prépondérance des phénomènes contrôlant l'altération des scories dans un système dynamique proche des conditions expérimentales.

Dans ce travail, les scories étudiées sont celles produites par le procédé LBF. En laboratoire, deux types d'expériences en régime dynamique sont utilisés : des lixiviations en **colonne** et sur **sections de scories polies**. Ces expériences sont complémentaires. Le premier type permet un suivi régulier et très fréquent de la chimie des lixiviats (solution altérante) tandis que le second permet d'analyser l'état du solide pendant l'altération. Les résultats permettront de faire le lien entre la chimie des solutions et la dissolution des phases porteuses de Pb et de Zn. Des expériences annexes, effectuées en conditions extérieures, permettent d'exposer le matériau aux intempéries. Leur altération a été suivie et brièvement comparée aux scories altérées en laboratoire.

Le modèle d'altération proposé suite aux expériences sera simulé numériquement à l'aide du code de calculs géochimique CHESS et de réaction-transport HYTEC.

Organisation du mémoire

Ce manuscrit est organisé autour de 5 papiers scientifiques dont un est déjà publié et 4 sont soumis dans des revues internationales. Ces papiers sont répartis dans 3 des 5 chapitres composant ce document :

- **Chapitre I - Propriétés physico-chimiques et comportement à l'altération des scories métallurgiques – généralités** : ce chapitre permet de faire une synthèse sur les propriétés physico-chimiques et les mécanismes d'altération de scories anciennes et récentes issues de la métallurgie du plomb. Les scories étudiées dans cette thèse étant essentiellement composées d'une matrice vitreuse riche en silicium, les propriétés physico-chimiques des verres silicatés et leurs mécanismes d'altération sont aussi évoqués dans cette partie.

Les chapitres suivants font intervenir des propositions d'articles scientifiques soumis à différentes revues et pour partie déjà acceptés à la publication. Ces chapitres s'organisent comme suit.

- **Chapitre II - Lixiviation en condition dynamique – colonne de lixiviation et altération sur sections polies** : dans un premier temps, ce chapitre présente de façon détaillée le principal dispositif de lixiviation (colonne) utilisé dans cette thèse. Une discussion ainsi que des simulations sont proposées concernant l'homogénéité du flux dans ce dispositif. Dans une deuxième partie, les résultats d'études préliminaires obtenues à l'aide des expériences de laboratoire et en conditions extérieures sont présentés. Les travaux se rapportant à ce chapitre ont été soumis aux revues suivantes : *Environmental Modelling and Software*, *Transactions on Ecology and the Environment* et *Applied Geochemistry*.

- **Chapitre III - Caractérisation des propriétés magnétiques des scories – présence de magnétite nanométrique** : dans cette partie, les propriétés magnétiques du matériau non altéré ont été étudiées pour tenter de mettre en évidence la présence de quantités non négligeables de nano-oxydes de fer porteur de Zn (non détectés dans les études précédentes). Leur présence dans la masse de l'échantillon est courante dans d'autres déchets industriels vitrifiés ce qui entraîne un changement dans les proportions et la composition de la phase vitreuse (*sensu stricto*). Les résultats obtenus permettront d'apporter dans le chapitre IV des éléments de discussion concernant la mobilité du zinc lors de l'altération des scories. Le chapitre III est organisé sous la forme d'un papier scientifique soumis à la revue *European Journal of Mineralogy*.

- **Chapitre IV - Altération de la phase vitreuse en condition très éloignée de l'équilibre – étude détaillée** : cette partie porte essentiellement sur la caractérisation de la phase vitreuse et les mécanismes contrôlant sa dissolution pendant les expériences en régime dynamique. La composition et les proportions de la phase vitreuse sont discutées de façon détaillée. Le développement d'une pellicule d'altération lors de la dissolution de la phase vitreuse est discuté, la propagation du front d'altération étant fortement liée à la libération du Pb et du Zn. La note présentée dans ce chapitre a été récemment soumise à la revue *Chemosphere*.

- **Chapitre V - Modélisation des mécanismes d'altération des scories en conditions très éloignées de l'équilibre** : Après une brève présentation des codes de calculs CHESS et HYTEC, un modèle d'altération des scories est présenté. Les choix concernant l'assemblage de phases modèle (décrivant les scories) et la loi de dissolution cinétique qui lui est appliquée sont argumentés. Le modèle est ensuite simulé en condition statique et dynamique afin de comparer les résultats expérimentaux et ceux obtenus en simulation.

Chapitre I. Propriétés physico-chimiques et comportement à l'altération des scories métallurgiques - généralités

Chapitre I : propriétés physico-chimiques et altération des scories métallurgiques - généralités

I. Traitement des sulfures de métaux non ferreux	26
A. Généralités	26
B. Traitement classique du minerai de plomb	26
II. Propriétés physico-chimiques	28
A. Caractéristiques physiques	28
B. Assemblage de phases	29
III. Les verres silicatés	31
A. Définition d'un verre	32
B. Structure des verres	32
C. Altération des verres	34
IV. Altération des scories métallurgiques	39
A. Altération des phases primaires	40
B. Phases secondaires	40
C. Mobilité des éléments	41

Les scories de première fusion issues de la métallurgie du plomb et du zinc sont des matériaux partiellement vitrifiés présentant des risques environnementaux en condition de stockage sur crassier. Pour cette raison, des études précédentes ont porté sur la caractérisation de ces matériaux. Ces travaux ont permis une meilleure compréhension des mécanismes contrôlant leur altération. Ces études ont notamment contribué à l'identification des phases porteuses d'éléments polluants (*ex*: As, Cd, Cr, Pb, Zn) et à une bonne appréciation de l'importance de leur relargage. Ce chapitre permet, dans un premier temps, de présenter succinctement le principal procédé métallurgique utilisé pour la transformation du plomb et, dans un deuxième temps, de faire une synthèse sur les mécanismes d'altération des matrices vitreuses et des scories issues de la métallurgie du zinc et du plomb.

I. Traitement des sulfures de métaux non ferreux

A. Généralités

Dans les minerais, le plomb et le zinc sont souvent contenus dans des sulfures de type galène (PbS) et blende (ZnS). Ces phases sont très stables, ce qui rend difficile le traitement du minerai via une étape unique de désulfuration. Certains procédés relativement récents (*ex*: QSL, Isamelt, Kivcet...) le permettent (Verguts, 2005) mais sont peu employés. En revanche, les deux procédés pyrométallurgiques les plus usités font intervenir plusieurs étapes de traitement : une oxydation des sulfures (le grillage) suivie d'une fusion réductrice (Ettler, 2000 ; Deneele, 2002 ; Verguts, 2005). Ces deux techniques sont le procédé Lead Blast Furnace (LBF) et le procédé Imperial Smelting Furnace (ISF) qui contribuent respectivement à 90% et 5% de la production mondiale de plomb. Ils utilisent respectivement des concentrés sélectifs de plomb et des concentrés combinés plomb-zinc.

B. Traitement classique du minerai de plomb

Le procédé pyrométallurgique LBF a été utilisé dans l'atelier de fusion du plomb de l'usine de Noyelles-Godault (Pas-de-Calais, France). C'est un procédé qui nécessite plusieurs étapes de préparation. La première est généralement effectuée sur le lieu d'extraction et consiste à enrichir le minerai après son broyage par séparation gravitaire ou par flottation. Grâce à cette étape, les concentrations en plomb dans le minerai passent de quelques pourcents à des valeurs comprises entre 40 et 80% en masse (Ettler, 2000 ; Deneele, 2002).

Sur le site de production, une étape de grillage des sulfures permet l'oxydation du plomb (réaction 1) grâce au procédé Dwight Lloyd. Cette étape est réalisée en présence de fondants et de coke. Ceci permet une élimination quasi complète du soufre à haute température (*ca.* 1000°C) et sous l'action de l'air (Deneele, 2002 et Verguts, 2005). Les teneurs en soufre représentent alors moins de 2% de la masse du minerai (Gadeau, 1959 ; Chaussin & Hilly, 1968 ; in Ettler, 2000). L'ajout de fondants tels que la castine (CaO), la silice (SiO₂) et des oxydes de fer (FeO) permettra d'abaisser la température de fusion pendant l'étape de réduction du plomb et de faciliter l'extraction de la partie stérile du minerai (Deneele, 2002). Notamment, le fer est à l'origine de réactions d'ordre secondaire dans le four. Ces réactions permettent d'améliorer la désulfuration du plomb et son extraction de la gangue du minerai (Ettler, 2000).



Lors de l'étape de fusion réductrice, la charge est insérée dans le four (Figure 1). Celui-ci est aussi appelé *counter-current reactor* (Verguts, 2005). L'insertion de la charge se fait au premier étage (*charge floor*), par les ouvertures situées sur les côtés (*filling funnels*). En descendant dans le four, la charge se réchauffe au contact des gaz chauds qui remontent. Ces gaz sont ensuite évacués par le gueulard (*exhaust hood*) à des températures relativement basses (*ca.* 400°C). La zone de combustion se situe en bas, à proximité des tuyères qui permettent l'insertion d'air dans le four. Selon Verguts (2005) le réacteur est séparable en 4 zones. La zone de réduction des oxydes de plomb se situe autour de 900°C, tandis que la zone de fusion complète est atteinte vers 1050°C. Bien qu'il y ait insertion d'oxygène en bas du four, les conditions y sont réductrices pour le plomb dans la mesure où l'oxygène réagit principalement avec le carbone contenu dans le coke. En résulte la formation de monoxyde de carbone qui joue le rôle de principal réducteur du plomb. Des modélisations semblent montrer que le plomb métal se forme essentiellement dans la partie basse du four (Verhaeghe *et al.*, 2002) selon la réaction (2).

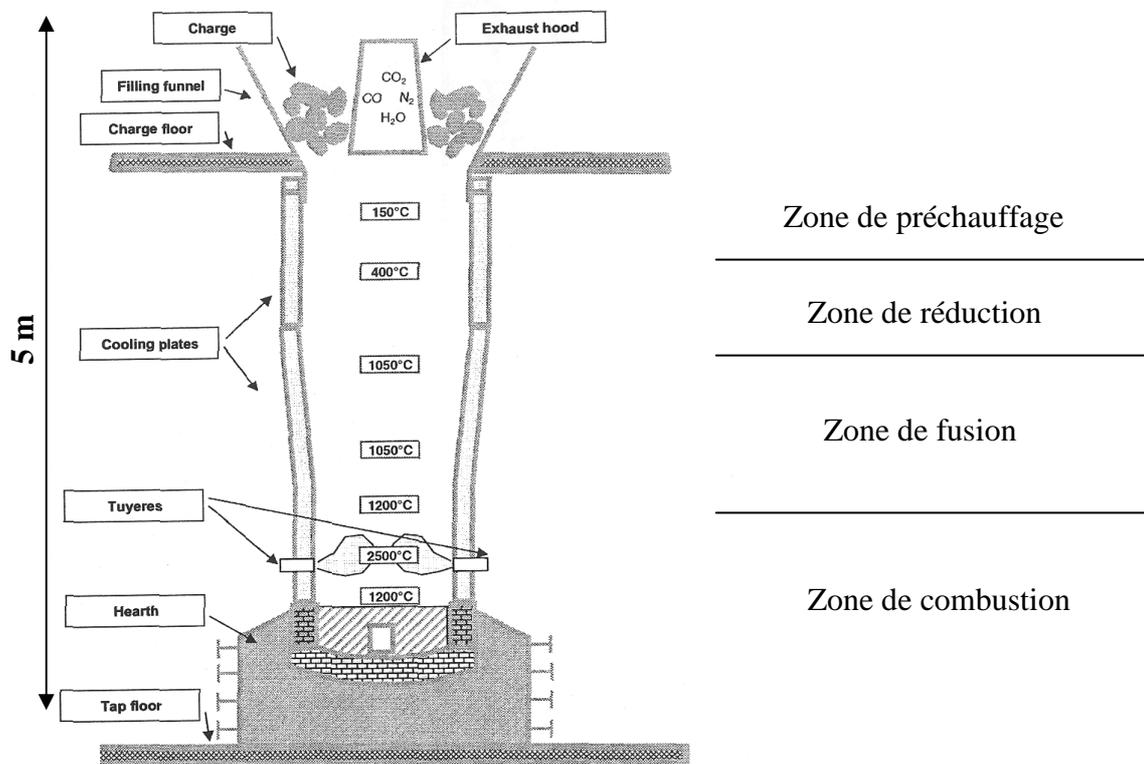


Figure 1. Schéma détaillé du four Lead Blast Furnace (d'après Verguts, 2005). La charge est insérée par le haut et se réchauffe lors de sa descente dans le four. La fusion complète a lieu à proximité des tuyères.

A la sortie du four, le liquide en fusion est évacué dans une fosse de décantation (Figure 2). Elle permet la séparation du plomb et autres métaux précieux (Cu, Ag, Zn...) de la matte et du liquide silicaté constituant la majorité des stériles du minerai. La matte est souvent composée de sulfures de fer, de zinc, de plomb et de cuivre (Deneele, 2002 ; Verguts, 2005). Cependant, la présence de mattes dépend beaucoup des teneurs en soufre dans la charge. Sur le site de production de Noyelles-Godault, les teneurs en soufre dans les scories LBF étaient

très faibles. Les mattes étaient essentiellement générées par l'utilisation du procédé Imperial Smelting Furnace qui traitait des minerais mixtes de plomb et de zinc (Deneele, 2002).

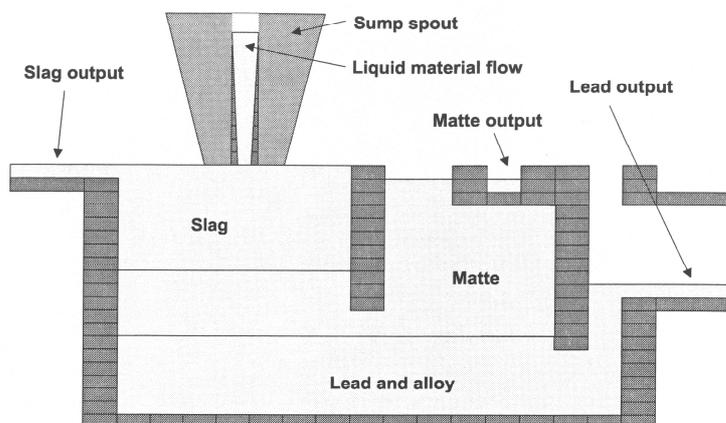


Figure 2. Schéma d'une fosse de décantation. Elle est disposée à la sortie d'un four LBF et reçoit le liquide en fusion en vue de séparer le plomb du reste du liquide silicaté (d'après Verguts, 2005).

Le liquide silicaté subit ensuite une trempe par jet d'eau froide. Cela permet de le solidifier sous forme d'un matériau granulaire. Ces scories sont généralement très riches en fer, en silicium et en calcium. Elles sont caractérisées par des concentrations résiduelles en plomb et en zinc relativement élevées (Tableau 1). Chaque année, sur le site de production de Noyelles-Godault, 105 000 tonnes de scories LBF étaient ainsi produites.

Tableau 1. Composition moyenne des scories issues d'un four Lead Blast Furnace (d'après Verhaeghe *et al.*, 2002).

% en masse	FeO	SiO ₂	CaO	PbO	ZnO	CuO
Scories	38,5	20,2	15,6	5,5	15,6	0,2

II. Propriétés physico-chimiques

Bien que la plupart des sites de production utilisent des méthodes comparables aux procédés LBF et ISF, les propriétés physico-chimiques des scories métallurgiques peuvent varier en fonction des sites industriels et de l'époque. Dans cette partie, une comparaison succincte est proposée entre des scories du 19^{ème} siècle (Ettler *et al.*, 2001) produites dans le district de Příbram (Tchéquie) et des scories récentes (Deneele, 2002) générées à Noyelles-Godault (Pas-de-Calais, France).

A. Caractéristiques physiques

Les scories LBF produites à Noyelles-Godault sont sous forme granulaire. Les grains sont noirs et d'aspect vitreux. Leur diamètre est généralement compris entre 100 µm et 2 mm avec une classe granulométrique dominante autour de 500 µm (Sobanska *et al.*, 2000 ; Deneele, 2002). Les scories ISF produites sur le même site ont une granulométrie globalement comparable. Généralement la densité de ce type de scories est comprise entre 3,5 et 3,8 g.cm⁻³. Ces matériaux sont généralement peu poreux et ne sont traversés que par quelques

fractures. Dans le district de Příbram, ces sous-produits peuvent être trouvés sous forme de blocs massifs. Typiquement, le cœur de ces blocs est sous forme partiellement cristallisée et leur bordure est généralement composée d'une couche vitreuse de couleur verte à noire.

B. Assemblage de phases

A la fin de l'étape de fusion réductrice, lors de la décantation et du refroidissement des scories, le liquide silicaté est sujet à des cristallisations fractionnées. En fonction de la composition, de la charge et des temps de refroidissement, la composition de l'assemblage de phases varie. Ces scories peuvent contenir des oxydes, des minéraux silicatés, des sulfures, une matrice vitreuse silicatée et des phases contenant des métaux natifs.

Les oxydes

Dans les scories métallurgiques, les oxydes sont généralement présents sous forme de solutions solides de spinelles et sous forme de wüstite (Deneele, 2002 ; Ettlér *et al.*, 2001). Ces phases sont minoritaires. Dans les scories anciennes, elles font parfois partie de l'assemblage. Dans les scories récentes, elles sont toujours observées, même si leurs proportions restent relativement faibles : 19% en volume dans les scories LBF et 4% en volume dans les scories ISF. Lorsque les conditions le permettent, les spinelles sont les premiers cristaux à se former. Ils sont automorphes. Leur taille est de l'ordre de quelques micromètres (Deneele, 2002). Ce sont des solutions solides complexes dont les principaux pôles purs dans les scories LBF sont la magnésiochromite (MgCr_2O_4), la franklinite (ZnFe_2O_4) et la magnétite ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$). D'ailleurs, la formation de magnétite est particulièrement prononcée lorsque l'état d'oxydation du fer est caractérisé par un rapport $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ proche de celui de la magnétite (Karamanov *et al.*, 2000). Dans les scories ISF, on retrouve fréquemment les pôles zincochromite (ZnCr_2O_4) et gahnite (ZnAl_2O_4). Quel que soit le type de scories, les concentrations en ZnO dans les spinelles sont relativement élevées (ca. 20 % en masse).

La croissance des spinelles est généralement aidée par la présence de chrome. Il joue le rôle de nucleus (Karamanov *et al.*, 1999). Les cristaux de spinelles sont donc caractérisés par des zonations chimiques (Deneele, 2002 ; Ettlér *et al.*, 2001). Le chrome et le magnésium sont préférentiellement contenus dans le cœur des cristaux alors que les bordures sont riches en fer. Le zinc et l'aluminium sont aussi touchés par ces zonations, mais peuvent préférentiellement être localisés en bordure ou au cœur des spinelles en fonction du type de scories. La cristallisation des spinelles permet un enrichissement du liquide silicaté en silicium et en aluminium.

La wüstite représente une part très importante des oxydes cristallisés dans les scories LBF (Deneele, 2002). Elle apparaît principalement sous forme de cristaux micrométriques et plurimicrométriques. Leur forme est dendritique, globulaire et parfois anguleuse. La wüstite peut être substituée en zinc. Dans ce cas, sa formule générale est : $\text{Fe}_{0,85-x}\text{Zn}_x\text{O}$ (avec $0,085 < x < 0,170$).

- Les minéraux silicatés

La cristallisation des minéraux silicatés intervient lorsque le refroidissement du liquide en fusion est relativement lent. Les scories récentes sont solidifiées par trempe rapide. Elles ne contiennent donc pas ce type de minéraux (Deneele, 2002). En revanche, les scories métallurgiques de Příbram contiennent souvent des silicates et aluminosilicates de haute température tels que les olivines, les mélilites et les clinopyroxènes (Ettlér *et al.*, 2001). Un ou plusieurs de ces minéraux domine souvent l'assemblage de phases. La formation précoce

d'olivine intervient après la formation des spinelles. Dans ce cas, l'olivine a une composition proche du pôle pur fayalite (Fe_2SiO_4). En revanche, lorsque l'olivine cristallise après les autres silicates, elle contient plus de calcium et sa composition s'approche de celle de la kirschsteinite (CaFeSiO_4). Toutefois, quelque soit le moment où intervient leur formation, ces olivines sont caractérisées par des concentrations non négligeables en zinc (de 1,98 à 6,28 % en poids de ZnO) et des concentrations très faibles en plomb ($< 0,12\%$ en poids de PbO).

Les mélilitites cristallisent après les olivines précoces. Leur composition est assez variée. Elle s'approche souvent de celle des pôles purs de type mélilite sodique ($\text{CaNaAlSi}_2\text{O}_7$) et géhlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$). Elles peuvent aussi contenir des quantités non négligeables de zinc via la formation d'hardysonite ($\text{CaZnSi}_2\text{O}_7$). Dans certains cas, ces solutions solides peuvent contenir jusqu'à 10% de ZnO (en masse).

Lorsque le refroidissement est lent, des clinopyroxènes peuvent cristalliser. Dans les scories de Pribram, ils présentent aussi des zonations avec des bordures riches en fer et en aluminium et appauvries en silicium et magnésium. Les concentrations en PbO dans ces clinopyroxènes sont très faibles (*ca.* 0,20 % en poids) et les concentrations en ZnO atteignent 2,26% (en poids).

- Les sulfures

Grâce à l'étape de grillage utilisée à Noyelles-Godault, les scories LBF ne contiennent pas de phases sulfurées. En revanche, dans les scories ISF, une part non négligeable du matériau est constituée de composés sulfurés bien individualisés (Deneele, 2002). Les sulfures sont immiscibles dans les liquides silicatés (Ettler *et al.*, 2001). On distingue des plages massives de speiss (10 % du volume), composées d'assemblages polymétalliques de fer métal et de phases sulfurées, et les mattes (1% du volume), essentiellement constituées de sulfures de fer, de cuivre et de zinc. Dans les scories anciennes de Pribram, on retrouve ce type de mattes composées de sulfures complexes. Des inclusions inframicrométriques de galène (PbS) et de wurtzite (ZnS) sont aussi décrites dans la littérature (Ettler *et al.*, 2002).

- Le plomb métal

Le plomb métal est une phase couramment rencontrée dans les scories métallurgiques. Elle se trouve sous forme de gouttelettes dans la matrice vitreuse. Elles peuvent être inframicrométriques dans les scories anciennes et récentes (Deneele, 2002 ; Ettler *et al.*, 2001). Mais leur taille peut dépasser 100 μm dans les scories ISF et LBF (Deneele, 2002). Dans ces deux types de scories, ces billes occupent 1% du volume total. Dans les scories LBF, elles sont composées essentiellement de plomb (88,50% en masse) et contiennent aussi les éléments suivants : Cu, Sb, Ag, As, Fe. Dans les scories ISF, les concentrations en plomb atteignent seulement 69,85% (en masse). Les concentrations en cuivre et en antimoine sont respectivement de 16,23% et 5,34% (en masse). Ces gouttelettes contiennent aussi les éléments suivants en faibles quantités ($<1\%$ en masse) : Sn, Si, As, Ag, Ni, Fe, S, Ca, Co, Mn et Zn.

- La matrice vitreuse

Les scories LBF et ISF produites à Noyelles-Godault sont composées respectivement à 80% et 84% (en volume) d'une matrice vitreuse. Dans le cas des scories anciennes provenant du site de Pribram, la matrice vitreuse est très minoritaire du fait de cristallisations massives. La composition moyenne de ces différentes matrices vitreuses est donnée en Tableau 2. Ces phases sont essentiellement composées de silicium, de fer et de calcium. Les proportions en

soufre sont très faibles contrairement aux concentrations en zinc et en plomb qui restent élevées. Généralement, la phase vitreuse des scories issues du procédé ISF a une composition très proche de celle des scories LBF. Cependant, les concentrations en aluminium et en soufre sont respectivement 4 fois et 3 fois plus élevées que dans les scories LBF. En revanche, la concentration en plomb est fortement inférieure (divisée par 20) dans les scories ISF. Les concentrations en zinc restent relativement comparables dans les deux types de matrice.

Tableau 2. Composition moyenne de la matrice vitreuse des scories anciennes fortement cristallisées de Pribram (Ettler *et al.*, 2001) et des scories récentes de Noyelles-Godault (Deneele, 2002) calculée à partir d'analyses chimiques faites à la microsonde électronique (n= nombre d'analyses).

% en masse d'oxydes	Scories de Pribram		Scories de Noyelles-Godault	
	matrice vitreuse en profondeur (n=7)	couche vitreuse de surface (n=9)	Scories LBF (n=7)	Scories ISF (n=9)
TiO ₂	0,37	0,24	0,22	0,59
SiO ₂	38,52	35,42	26,38	25,68
Al ₂ O ₃	9,95	5,43	2,54	9,98
FeO	19,97	23,45	26,50	24,97
MnO	1,45	2,41	0,84	0,84
MgO	0,35	1,88	1,91	1,80
CaO	16,66	21,81	22,92	21,40
Na ₂ O	0,89	0,87	0,90	0,73
K ₂ O	1,69	0,72	0,40	0,88
Cr ₂ O ₃	0,01	0,03	0,04	0,07
PbO	2,35	0,57	4,30	0,22
ZnO	4,74	5,2	11,16	8,27
SO ₃	0,6	1,8	0,94	3,23
As ₂ O ₃	0,04	0	0,10	0,09
	97,61	99,82	99,16	98,76

Dans les scories anciennes de Pribram et les scories récentes produites à Noyelles-Godault, les matrices vitreuses ont une composition relativement comparable. Les principales différences résident dans les concentrations en SiO₂ et en Al₂O₃. Les concentrations en ces deux oxydes sont relativement plus élevées dans les scories anciennes que dans les scories récentes. De même, les concentrations en FeO, ZnO et PbO sont plus faibles dans les scories anciennes. Les principales phases porteuses de zinc dans les assemblages bien cristallisés sont essentiellement les spinelles et les silicates. En revanche, dans les scories récentes qui sont essentiellement vitreuses, la matrice porte une part non négligeable du zinc contenu dans le matériau. La répartition du plomb semble relativement comparable entre les scories anciennes et récentes. Dans les deux cas, le plomb est contenu dans la matrice vitreuse, dans des billes de plomb natif et dans des sulfures métalliques.

III. Les verres silicatés

Lors de l'altération des scories métallurgiques, la matrice vitreuse est une phase qui s'altère de façon relativement importante et dans des gammes variées de pH. Ce n'est pas toujours le cas des phases cristallisées telles que les spinelles et la wüstite (Ettler *et al.*, 2002, Deneele, 2002). Dans ce travail, les scories LBF produites à Noyelles-Godault ont été

(quelques Angströms), les liaisons atomiques dans les verres et dans les phases cristallisées obéissent à des règles assez similaires. Selon lui, pour considérer qu'un solide est un verre, les chaînes polymériques le composant doivent remplir 4 conditions nécessaires : (1) le nombre de coordination des cations est faible, (2) un atome d'oxygène n'est pas lié à plus de deux cations, (3) la connexion de polyèdres cations-oxygènes doit se faire uniquement par leurs sommets et non par leurs arêtes ou leur faces et (4) au moins 3 des sommets des polyèdres doivent être connectés à d'autres polyèdres (Zachariasen, 1932 ; in Scholze, 1990).

L'oxygène est le principal anion dans les verres silico-alcalins. Il peut être non pontant ou pontant selon qu'il est lié à un seul ou à deux cations formateurs. Les oxygènes libres ne sont liés qu'à des modificateurs de réseau uniquement. Les proportions de chaque type d'oxygène dépendent essentiellement de la composition du verre.

Selon sa composition, le verre sera plus ou moins polymérisé. Trois groupes de cations sont communément différenciés en fonction de leur rôle quant à la formation ou la déstabilisation des chaînes de polyèdres. On distingue :

- **les éléments formateurs du réseau vitreux.** Ce sont des éléments comme Si, P, B, et Ge qui établissent des liaisons covalentes relativement fortes avec les oxygènes pour former des polyèdres de faible coordinence (ex: voir Cormier, 2003). Ils peuvent occuper de façon peu fréquente des sites de coordinence 5. Toutefois, ils occupent préférentiellement des sites tétraédriques $[TO_4]^{4-}$ à peine plus déformés que ceux composant les phases cristallisées (voir Greaves *et al.*, 1981; Seifert *et al.*, 1982; Eckersley *et al.*, 1988). Ils contribuent à la polymérisation du réseau vitreux *i.e.* à la formation de chaînes ordonnées de polyèdres. Ces polyèdres sont liés uniquement par leurs sommets à l'aide des oxygènes pontants. Q^n indique le nombre d'oxygènes pontants par tétraèdre TO_4 . Plus la concentration en ces formateurs est grande, plus n tend vers 4. Les chaînes sont alors très polymérisées (Cormier *et al.*, 2003).

- **les éléments modificateurs du réseau** sont essentiellement des éléments alcalins et alcalino-terreux tels que Ca, K et Na. A cause d'une faible charge et une grande taille, ils contribuent à la formation de polyèdres de grande coordinence *i.e.* 6 et plus (Cormier, 2003). Ils vont permettre d'accroître le désordre dans les verres (ex: voir Greaves *et al.*, 1981). Ils s'insèrent dans les interstices laissés entre les polyèdres des formateurs de réseau et occupent des sites très déformés (Eckersley *et al.*, 1988). Ce sont souvent des éléments compensateurs de charges. Ils peuvent notamment concourir à la dépolymérisation du réseau vitreux (Cormier *et al.*, 2003) en augmentant le nombre d'oxygènes non pontants.

- **Les éléments intermédiaires.** Ils sont susceptibles de jouer aussi bien un rôle de formateurs que de modificateurs du réseau (ex: Al, Fe, Ti). Cela dépend essentiellement de la composition du verre et de la coordinence qu'ils peuvent adopter. S'ils remplacent Si dans des sites TO_4 , le déficit de charge doit être compensé par des ions mono- ou divalents tels les alcalins et les alcalino-terreux.

- Cas du fer

Généralement, le fer est considéré comme un élément intermédiaire (Cormier, 2003). Le fer ferrique jouerait plutôt un rôle de formateur alors que le fer ferreux serait plutôt modificateur de réseau (Karamanov & Pelino, 2001; Calas *et al.*, 2003). Cependant, des études récentes montrent que Fe(III) et Fe(II) peuvent tous les deux occuper des sites de coordinence 4 et 5 (Holland *et al.*, 1999; Rossano *et al.*, 2000; Farges *et al.*, 2004). Les liaisons entre Fe(III) et le réseau vitreux restent tout de même relativement fortes comparativement à Fe(II) (Holland *et al.*, 1999).

- Cas du plomb et du zinc

Le zinc peut être localisé dans des sites de coordinence 4 et 6 dans les verres silico-alcalins avec une préférence pour les sites tétraédriques. Les sites de type ZnO_4 sont souvent connectés aux tétraèdres SiO_4 . Cependant, les sites de coordinence 6 sont privilégiés pour de fortes teneurs en alcalin et alcalino-terreux (Della Mea *et al.*, 1986 in Calas *et al.*, 2003).

Le plomb est un élément réputé intermédiaire (Wang *et al.*, 1996 ; Cormier, 2003). Cependant, quand sa concentration est suffisante, il est en compétition avec Si pour former des chaînes de PbO_4 (Rybicki *et al.*, 2001).

- Ordre à moyenne distance

Bien que l'ordre à courte distance (0-0,5 nm) soit relativement bien décrit par le modèle de Zachariasen, celui-ci ne suffit pas pour expliquer correctement l'ordre à moyenne distance (0,5-1,5 nm). Des modèles tels que ceux de Greaves (1989), appelé *Modified Random Network Model*, de Goodman (1985) et d'Ingram (1991) y répondent mieux (voir aussi Calas *et al.*, 2003; Cormier, 2003 et Gaskell, 2001 pour un aperçu général). Selon ces modèles, des micro-ségrégations conduisent à l'entrelacement de deux sous réseaux. L'un est composé des éléments formateurs tandis que le second est constitué d'éléments modificateurs. Certains auteurs (Ingram, 1991) emploient le terme de « *cluster pseudophases* » pour décrire les îlots d'éléments formateurs et de « *connective tissue* » pour désigner ce que Greaves interprète comme des chenaux de percolation préférentiels pour les éléments modificateurs lors de l'altération d'un verre (Greaves *et al.*, 1995 ; voir aussi Calas *et al.*, 2003 et références associées). Ces micro-ségrégations interviendraient essentiellement pour des verres dont les teneurs en éléments modificateurs dépassent 16% en masse. Une tentative d'observation de ces sous réseaux a été proposée par Frischat (2004) à l'aide d'un microscope à force atomique. Il apparaît alors évident qu'en fonction des proportions en éléments formateurs et modificateurs, la tenue du verre à l'altération va être plus ou moins élevée.

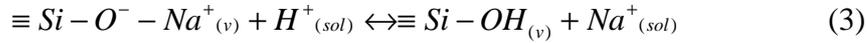
C. Altération des verres

De nombreuses études traitent de la compréhension des mécanismes de dissolution des verres. Ces travaux sont souvent en rapport avec l'incorporation des radionucléides dans des matrices vitreuses borosilicatées (*i.e.* à haute résistance thermique). En effet, des verres tels que le MW, le SON 68 ou encore le British Magnox (voir Abratis^a *et al.*, 2000 ; Vernaz *et al.*, 2002 ; Munier *et al.*, 2004 ; Rebiscoul *et al.*, 2005 ; Curti *et al.*, 2006) sont envisagés pour le confinement des déchets nucléaires en stockage profond. L'altération à long terme de ces verres est parfois approchée à l'aide d'analogues anciens tels que les scories historiques (Mahé-le-Carlier *et al.*, 2000) et surtout par l'étude de l'altération des verres naturels comme les basaltes (*ex:* voir Daux *et al.*, 1997 ; Legal *et al.*, 1999 ; Techer *et al.*, 2000 ; Crovisier *et al.*, 2003). De nombreux facteurs influencent les cinétiques de dissolution et les mécanismes d'altération des matrices vitreuses. L'un des plus importants facteurs est le pH de la solution altérante.

1. Mécanismes de dissolution

- **En milieu acide** la réaction de dissolution dominante est appelée interdiffusion (Vernaz *et al.*, 2001). Cette réaction est sélective. La libération d'éléments en solution ne se fait pas selon la stoechiométrie du verre. Les éléments modificateurs sont les plus labiles. Des échanges cationiques entre les protons de la solution (*sol*) et les modificateurs du réseau vitreux (*v*) prédominent selon la réaction 3 (in Scholze, 1990). Les alcalins et alcalino-terreux

passent donc préférentiellement en solution tandis qu'une couche de verre altéré (résiduelle) se forme et s'épaissit. Elle est essentiellement constituée des éléments formateurs du verre (*ex*: voir Eick *et al.*, 1996). En système fermé ou avec de faibles taux de renouvellement et à pH non imposé, la solution d'altération se charge rapidement en éléments modificateurs. Le pH devient basique du fait de la consommation des protons via la réaction 3.



- **En milieu basique** la dissolution devient congruente ou incongruente. Dans les deux cas, le verre se dissout de façon stoechiométrique. Les éléments formateurs sont libérés en solution grâce aux réactions d'hydrolyse 4 et 5 (in Scholze, 1990) permettant une dépolymérisation et une dissolution complète des chaînes. Cependant dans le cas d'une réaction incongruente, la condensation d'un gel ou la formation de phases secondaires donnent généralement des rapports élémentaires différents en solution de ceux observés dans le verre frais. Les précipitations secondaires les plus communément observées sont souvent des phases tels que les aluminosilicates et les phyllosilicates (*ex*: voir Abrajano *et al.*, 1990 ; Gin *et al.*, 2000).



En système fermé, le pH de la solution altérante devient rapidement basique. Les taux de relargage d'éléments en solution sont d'abord élevés (voir Figure 4, « *initial rate* »), puis ces taux diminuent progressivement (voir Figure 4, « *intermediate rate* ») jusqu'à ce que les concentrations élémentaires atteignent un état quasi stationnaire (voir Figure 4, « *saturation conditions* »). En fait, les concentrations en Si se stabilisent tandis que des éléments modificateurs continuent à être libérés avec des cinétiques réduites (voir Figure 4, r^*) de plusieurs ordres de grandeurs par rapport au taux initial (voir Figure 4, r_0). Dans le cas de verres nucléaires, on considère souvent que des éléments comme B et Li sont assimilables à des traceurs de l'altération d'un verre puisqu'ils ne sont pas retenus dans les pellicules d'altération contrairement aux formateurs de réseau.

Souvent, les concentrations atteintes à l'état stationnaire sont plus faibles que celles qui auraient été obtenues à l'équilibre dans les mêmes conditions. Cet équilibre apparent est dû à des phénomènes inhibiteurs de l'altération. De plus, les concentrations d'éléments en solution à l'état stationnaire peuvent fortement varier en fonction de paramètres autres que le pH. Ils ont un effet important sur l'intensité de la réaction de dissolution.

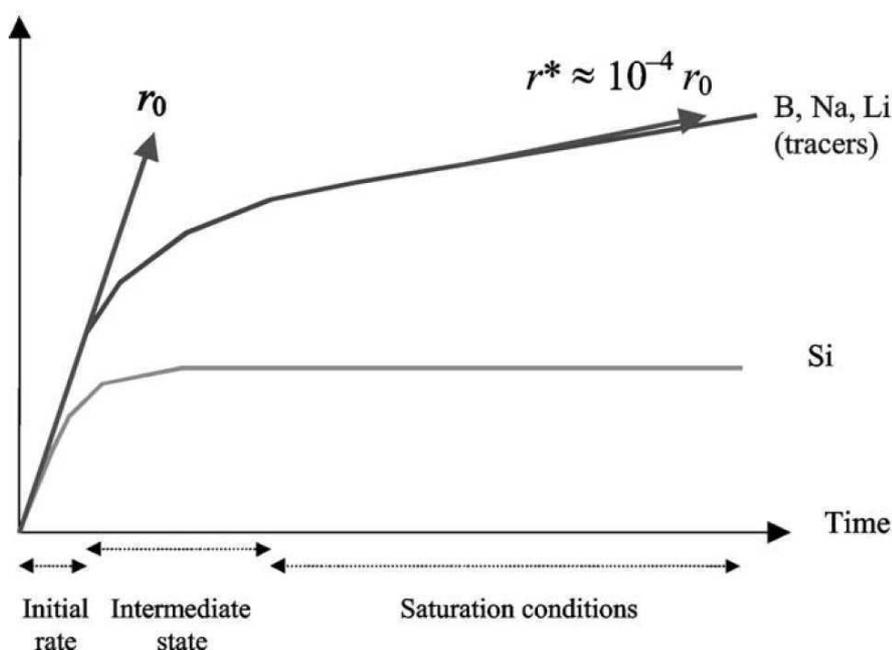


Figure 4. Evolution du taux de dissolution d'un verre au cours du temps quand il est placé au contact d'une solution altérante (ex : eau pure) dans un système fermé (in Vernaz, 2001). On remarque une réduction importante du taux de libération des éléments en solution au cours du temps. Cette réduction est due à la formation d'une pellicule d'altération dense jouant le rôle de barrière diffusive.

- Mécanismes élémentaires de la dissolution

Selon Guy (1989), il existe 5 mécanismes élémentaires conduisant à la dissolution cinétique du réseau vitreux. On distingue des phénomènes de transport et de réaction de surface.

- (1) le transport d'espèces depuis la matrice vitreuse vers l'interface eau-verre,
- (2) l'adsorption d'espèces comme les protons en surface du verre,
- (3) des réactions chimiques de surface conduisant à la formation de complexes activés par la rupture des liaisons oxygènes associées aux cations de la matrice,
- (4) la désorption des produits de la réaction,
- (5) le transport des produits de la réaction vers la solution.

A des pH extrêmes, les mécanismes de transports (1 et 5) seront privilégiés. A des pH intermédiaires, ce seront les réactions de surface (2, 3 et 4) qui domineront.

2. Inhibition de l'altération

- Couche d'altération

Dans le cas relativement simple d'un système fermé, en pH acide, le front d'altération se propage en profondeur grâce à la libération préférentielle des alcalins et alcalino-terreux. Leur transport vers l'interface puis la solution ainsi que la pénétration des protons dans la couche d'altération se fait par diffusion. Ils empruntent les chenaux de percolation préférentielle qui étaient initialement composés d'éléments modificateurs (modèle de Greaves *et al.*, 1981). Tant que le pH est acide, l'interdiffusion permet le développement

de la pellicule d'altération. Dans ce cas, il est rare qu'un état stationnaire soit atteint (Advocat *et al.*, 1991 in Vernaz *et al.*, 2001 ; Eick *et al.*, 1996). La couche d'altération peut alors continuer à s'épaissir. Cependant, la propagation du front a tendance à diminuer à mesure que l'épaisseur de la couche augmente. Ceci est compensé pour partie par le fait que les valeurs de diffusion sont généralement élevées en milieu acide (Grambow & Müller, 2001).

En système fermé et à pH basique, des gels protecteurs peuvent se former et se maintenir (ex: Jégou *et al.*, 2000 ; Gin & Mestre, 2001 ; Gin *et al.*, 2001 ; Rebiscoul *et al.*, 2005). Grâce à la condensation d'éléments formateurs, la formation d'un gel dense peut réduire de beaucoup la porosité de la couche altérée. Elle devient progressivement protectrice car la diffusion y est fortement limitée. Elle empêche les éléments d'être transportés du front d'altération jusqu'à l'interface. Les concentrations en solution se stabilisent et un état stationnaire est atteint. Cependant, les seuils de saturations à l'équilibre ne sont pas atteints et la saturation est dite apparente (Vernaz *et al.*, 2001). Les concentrations en solution indiquent seulement la formation d'un gel protecteur qui crée un gradient de concentration entre le verre et la solution. Ceci est confirmé lorsque du verre frais est ajouté à un test en batch qui a déjà atteint un état stationnaire. Le système évolue alors vers un autre état de saturation apparente où les concentrations en solution sont plus élevées (Figure 5). Ceci montre que le verre ajouté au système peut aussi développer une pellicule d'altération protectrice. Son altération n'est pas empêchée par l'état de saturation apparent qui existait avant son incorporation.

Le taux de saturation apparent varie de façon importante en fonction du rapport S/V (surface du verre/volume de la solution altérante). L'écart à l'équilibre sera d'autant plus important que la surface exposée sera faible. Par exemple, il est préférable que le rapport S/V choisi dans le cadre d'expériences en condition éloignée de l'équilibre soit faible.

Les propriétés protectrices d'une couche d'altération peuvent néanmoins décroître si la densité du gel diminue. Différents effets de pompages peuvent jouer en ce sens. Par exemple, des néoformations de type argiles (de pH 8 à 9) et aluminosilicates tel que des zéolithes (pH 10) utilisent des éléments composant le gel pour se former. Ce type de déstabilisation intervient souvent à des pH supérieurs à 10 (Gin & Mestre, 2001). Le pompage peut aussi être causé par la présence d'argiles natives dans l'environnement de stockage (Lemmens, 2001). De même, un renouvellement de solution peut causer une dissolution importante du gel si les conditions d'altération varient fortement après le changement de solution (Rebiscoul *et al.*, 2005).

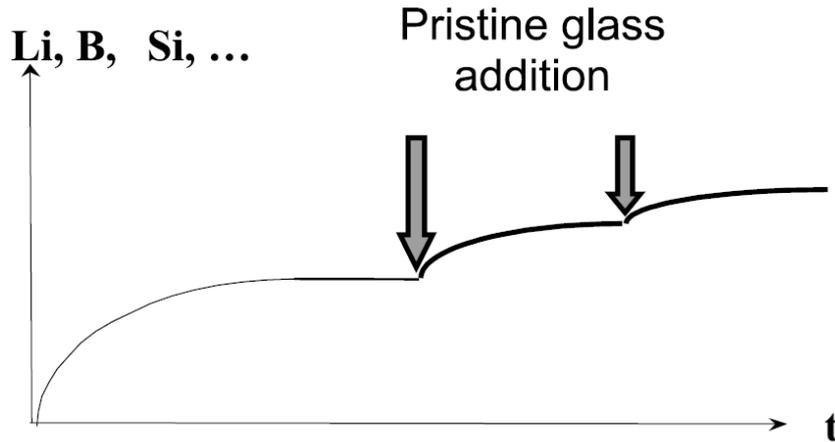
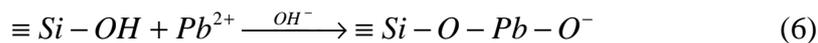


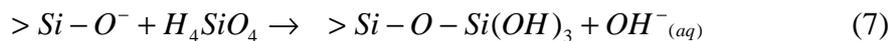
Figure 5. Représentation schématique de l'évolution des concentrations élémentaires en solution lorsqu'un verre frais est placé en système fermé et dans des conditions de saturation apparente (in Vernaz *et al.*, 2001)

- Réactions de surface

La capacité d'altération des verres peut aussi varier en fonction des concentrations et du type d'éléments en solution. Des éléments comme Pb, Zn et Al sont connus pour influencer de façon importante les taux de dissolution des verres (Hudson & Bacon, 1958 ; Buckwalter & Pederson, 1982). Par exemple, la présence de fortes teneurs en Al (quelques mg.l^{-1}) en solution tamponne le pH à des valeurs proches de 8,5. Les taux de dissolution sont ainsi moins élevés que ceux communément rencontrés à des pH supérieurs. En revanche, le plomb semble inhiber complètement la dissolution du verre même à des pH légèrement supérieurs à 10. Cet élément est adsorbé à la surface du verre selon la réaction 6 (Buckwalter & Pederson, 1982). De cette manière, il vient occuper des sites de surface qui deviennent négativement chargés. Cela permettrait de repousser les ions OH^- en solution et inhiberait la dissolution de la matrice vitreuse.



Ces cas sont toutefois particuliers. Les verres sont rarement placés en contact de solutions aussi chargées en Al (quelques mg.l^{-1}), Pb (200 mg.l^{-1}) ou en Zn. Cependant, de manière plus générale, l'altération du verre est fortement liée à la quantité de sites de surfaces tels que $> \text{Si} - \text{OH}_2^+$, $> \text{Si} - \text{OH}$ et $> \text{Si} - \text{O}^-$ (Brady & House, 1996; in Abratis^a *et al.*, 2000). Par exemple en milieu basique, le taux de dissolution est fortement lié à la présence de $> \text{Si} - \text{O}^-$ (Guy & Scholze, 1989 in Abratis^a *et al.*, 2000). Le nombre de ces sites augmente avec le pH du fait de leur déprotonation croissante. Ces sites sont susceptibles de réagir avec l'acide silicique en solution selon la réaction 7 (Bunker *et al.*, 1988; in Abratis^a *et al.*, 2000). Les sites deviennent alors beaucoup plus stables et le taux de dissolution du verre diminue.



3. Cinétique de dissolution

Lors de l'altération des verres, l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint. C'est une cinétique de dissolution qui domine l'altération. Les vitesses de dissolution sont contrôlées par différents mécanismes d'inhibition ou de catalyse. Ils sont liés à la chimie de la

solution et/ou au développement d'une pellicule d'altération. Les différentes lois de premier ordre qui sont utilisées pour traduire le comportement à l'altération d'un verre tiennent généralement compte de ces dépendances. Les modèles de dissolution proposés dans la littérature dérivent de la loi générale d'Aagard & Hegelson (1982; in Vernaz *et al.*, 2001) :

$$r = k^+ \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \prod_i a_i^{n_i} \left[1 - \left(\frac{Q}{K}\right)^\sigma\right] \quad (8)$$

où r est le taux de dissolution ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), k^+ , la constante de dissolution intrinsèque du verre ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), E_a , l'énergie d'activation (J.mol^{-1}), R , la constante des gaz parfait ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T , la température (K), a_i , l'activité de l'espèce i en solution, n_i le coefficient stoechiométrique de l'espèce i , Q , le produit d'activité ionique et K , la constante d'équilibre de la réaction. Pour sa part, σ rend compte de l'ordre de la réaction. La valeur de la constante de dissolution intrinsèque du verre dépend fortement de la température. Ceci rend compte de l'augmentation du taux de dissolution du verre lors de l'élévation de la température.

Le terme $\prod_i a_i^{n_i}$ permet donc d'exprimer une dépendance de la dissolution du verre vis-à-vis d'une espèce inhibitrice ou catalytique de la réaction. Pour sa part, $\left(\left(\frac{Q}{K_s}\right)^p - 1\right)$ est apparenté à l'indice de saturation d'une phase. Il permet de limiter la dissolution de la phase lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint.

Cette loi a été adaptée au verre pour la première fois par Grambow (1985). D'autres adaptations ont ensuite été proposées ou évoquées par de nombreux auteurs (Ménard *et al.*, 1998; Abraitis^b *et al.*, 2000; Jégou *et al.*, 2000; Jollivet *et al.*, 2000; Gin & Mestre, 2001; Techer *et al.*, 2001, Gislason & Oelkers, 2003; Wolf-Boenisch *et al.*, 2004).

Les facteurs de dépendance cinétique les plus usités sont généralement la dépendance des taux d'altération vis-à-vis du pH de la solution. De même, une dépendance vis-à-vis d'un seuil de saturation apparent (constaté expérimentalement) est généralement proposée dans les modèles. En guise d'approximation, on considère souvent que $\frac{Q}{K}$ peut se résumer à (aux) l'indice(s) de saturation apparent(s) du(des) pôle(s) pur(s) limitant la réaction de dissolution du verre *e.g.* le pôle SiO_2 . Le terme $\frac{Q}{K}$ équivaut alors souvent au ratio d'activités suivant $\frac{(H_4\text{SiO}_4)}{(H_4\text{SiO}_{4,\text{sat.app.}})}$ (Vernaz *et al.*, 2001). Ce rapport d'activités traduit le ralentissement de la réaction de dissolution lorsque la couche d'altération se forme.

IV. Altération des scories métallurgiques

Les mécanismes d'altération des scories métallurgiques sont étudiés par l'observation détaillée des scories stockées sur crassier ou contenues dans des sols (Mahé-Le-Carlier, 2000 ; Sobanska *et al.*, 2000 ; Ettler *et al.*, 2001 ; Deneele, 2002) et par des expériences de lixiviation en laboratoire (Deneele, 2002 ; Ettler *et al.*, 2002 ; Ettler *et al.*, 2004 ; Ettler *et al.*, 2005). En fonction des solutions d'altération (eau pure, solution alcaline, acides organiques), les phases constituant le matériaux initial sont plus ou moins stables. Leurs dissolutions entraînent notamment la libération de polluants et la formation de phases secondaires.

A. Altération des phases primaires

La matrice vitreuse

Les scories altérées en condition naturelle sont caractérisées par une dissolution importante de la matrice vitreuse. Cette altération peut se produire à proximité des fissures ou à la surface de la matrice sous forme d'une pellicule d'altération ou de puits de dissolution. Il arrive que la dégradation de la matrice soit relativement plus importante à proximité d'un complexe sulfuré partiellement ou totalement dissous (Deneele, 2002).

Les pellicules d'altération formées peuvent atteindre des épaisseurs relativement importantes. Par exemple, à Pribram, sur certains blocs de scories anciennes (de 100 à 150 ans), la progression du front d'altération s'est faite jusqu'à 200 μm de profondeur (Ettler *et al.*, 2001). Ces couches altérées sont caractérisées par un enrichissement relatif en éléments formateurs des réseaux vitreux tels que le silicium et l'aluminium. Ceci est dû à un départ préférentiel des éléments modificateurs tels que Ca, Mg, Mn, Ba, Na, K et Zn (Ettler *et al.*, 2001 ; Mahé-Le-Carlier *et al.*, 2000). Ces appauvrissements affectent la couche altérée de façon significative dès le front d'altération (Mahé-Le-Carlier *et al.*, 2000). Dans des conditions oxydantes, le fer ferreux solubilisé peut être maintenu dans la pellicule d'altération sous forme ferrique. A proximité de l'interface eau-scories, les départs de silicium peuvent devenir relativement plus marqués et permettent un enrichissement relatif en aluminium et en fer en bordure de pellicule. Les couches altérées sont aussi appauvries en soufre et en plomb. Ceci est causé par l'altération de la matrice, mais correspond plutôt à la dissolution des gouttelettes inframicrométriques de sulfures métalliques et de plomb natif (Ettler *et al.*, 2001).

Les phases cristallisées

Des expériences en système fermé ont montré que la dissolution des sulfures métalliques et des billes de plomb est conséquente quelque soit la solution d'altération utilisée (solution alcaline, acides organiques et eau pure). Ceci est confirmé sur crassier, où, les sulfures et les complexes polymétalliques contenus dans les scories ISF peuvent être partiellement ou totalement altérés (Deneele, 2002). Leur dégradation est plutôt favorisée à des pH extrêmes (Ettler *et al.*, 2002).

Au contact d'une eau pure, la matrice vitreuse, s'altère de façon relativement importante comparativement aux autres phases. En effet, lorsque l'assemblage de phases comporte des minéraux silicatés, ils sont moins touchés par les dissolutions que la matrice. De plus, les oxydes de type spinelles et wüstite restent très stables (Deneele, 2002 ; Ettler *et al.*, 2002). A l'inverse, en présence d'acides organiques, la durabilité des minéraux silicatés de type olivine, clinopyroxène et mélilite est fortement réduite. Dans ces conditions, la durabilité des spinelles est moindre qu'au contact d'une eau pure (Ettler *et al.*, 2002).

B. Phases secondaires

Dans le cadre d'une altération décennale en condition naturelle, les carbonates de calcium sont les principales phases secondaires se formant à la surface des scories LBF (Deneele, 2002). Des fissures peuvent aussi être partiellement colmatées par le développement de carbonates (PbCO_3) et d'oxydes de plomb à proximité de gouttelettes de plomb. Grâce à la dégradation des mattes et des plages de speiss, les scories ISF présentent une plus grande diversité de phases secondaires. Outre les néoformations observées sur les scories LBF, des oxy-sulfates de plomb et des phases ferrifères précipitent. C'est la dissolution des mattes et du speiss qui semble mettre à disposition le fer nécessaire à leur

formation. En surface, ce sont des oxy-hydroxydes de fer globuleux qui se forment. Ces néoformations sont aussi observées dans les cavités et les fissures. Cela peut aussi conduire à leur colmatage. De ce fait, la dissolution des complexes polymétalliques et autres phases sulfurées peut être fortement ralentie. Parmi ces phases, on distingue essentiellement de la goéthite (α -FeOOH), mais aussi de la ferrihydrite ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), de la lépidocrocite (γ -FeOOH), de l'hématite (α - Fe_2O_3) et des oxy-hydroxydes amorphes.

Ces phases secondaires apparaissent aussi sur les blocs massifs de Příbram (Ettler *et al.*, 2001). Toutefois, contrairement aux scories ISF et LBF, où une part importante des néoformations a été détectée dans les fissures, celles des scories anciennes se sont développées massivement en surface. Ces phases précipitent indifféremment au dessus de la matrice altérée ou non altérée. Elles sont organisées en couche d'oxy-hydroxydes de fer, de zinc et de manganèse, en couche de minéraux argileux, de sulfates de plomb, et de silicates amorphes. Dans les mattes sulfurées, d'autres carbonates se forment comme la malachite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$). Les sulfates sont aussi plus variés. Le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la thénardite (Na_2SO_4) et la jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) précipitent (Ettler^a *et al.*, 2003).

Les phases secondaires sont rares à pH très acides, sauf dans certains cas. En effet, lors de l'altération des mattes sulfurées, certains sulfates comme la beaverite ($\text{PbCuFe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) et la jaroïte (Ettler^a *et al.*; 2003) se forment. Cependant, l'altération des scories métallurgiques entraîne généralement une augmentation forte du pH de la solution altérante (*ex*: Ettler^b *et al.*, 2003 ; Deneele, 2002). Entre pH 4 et pH 10, les oxy-hydroxydes de fer précipitent. Les carbonates comme la malachite et la cérusite se développent plutôt à pH basique. Toutefois, les carbonates de plomb sont observés à partir de pH 6 (Dimitrova & Mehandgiev, 1998).

C. Mobilité des éléments

À pH acide, les éléments contenus dans l'assemblage de phases sont libérés en solution en relativement grandes quantités. Ceci est particulièrement visible en présence d'acides organiques (Ettler *et al.*, 2002). À pH faiblement acide et neutre, les quantités libérées sont beaucoup plus faibles. En effet, les taux de dissolution des scories métallurgiques et des matériaux vitreux sont relativement élevés aux pH extrêmes comparativement à ceux rencontrés à pH faiblement acide (*ex*: Ettler *et al.*, 2002 ; Ettler^b *et al.*, 2003 ; Oelkers & Gislason, 2001 ; Abratis^a *et al.*, 2003). Toutefois, à pH basique les concentrations en solution restent peu élevées pour certains éléments tels que : As, Si, Fe et Zn. Ceci est expliqué par la consommation de ces éléments par la formation de phases secondaires. En particulier, l'arsenic, le zinc, le plomb et le cuivre peuvent être adsorbés par les oxy-hydroxydes de fer (Deneele, 2002 ; Ettler *et al.*, 2004). Ces oxy-hydroxydes de fer se forment dès les pH acides, mais l'adsorption du zinc est plutôt constatée à pH neutre et basique. Les éléments comme le zinc et le manganèse peuvent aussi être piégés dans la structure des cristaux de calcite néoformés (Ettler *et al.*, 2004). De même, les concentrations de silicium restent basses à pH basique grâce à la formation de composés silicatés amorphes. À l'inverse, les concentrations en ions sulfate, en plomb et en aluminium peuvent redevenir élevées à pH basique (Ettler *et al.*, 2001, Ettler *et al.*, 2002).

La rétention du plomb grâce aux carbonates n'est effective qu'à partir de pH 6. En dessous de cette limite, sa rétention est principalement provoquée par des mécanismes de sorption au niveau de la matrice vitreuse altérée (Dimitrova & Mehandgiev, 1998 ; Dimitrova, 2002). Elle est le résultat d'échanges cationiques entre les éléments alcalins et alcalino-terreux du réseau vitreux et cet élément polluant. À pH basique, malgré le développement de phases

secondaires, l'altération importante des billes de plomb et des mattes permet de conserver des concentrations relativement élevées en plomb en solution (Ettler *et al.*, 2002).

Chapitre II. Lixiviation en condition dynamique – expériences en colonne et sur sections polies

Sur le site industriel de MetalEurop (Noyelles-Godault, Pas de Calais), le stockage des scories Lead Blast Furnace et Imperial Smelting Furnace se fait sur un crassier qui n'est pas protégé des intempéries. En effet, il n'est pas recouvert par un géotextile et seulement très partiellement par une couverture végétale. Ce crassier, constitué de 4 millions de tonnes de sous-produits industriels, est au contact des eaux de ruissellement et de percolation. Le matériau est donc placé dans un système ouvert plus ou moins complexe où il est susceptible de s'altérer. Afin de comprendre comment se comporte le matériau en système ouvert, deux expériences de laboratoire ont été développées. La première est une colonne de lixiviation, la deuxième, un test de lixiviation sur sections de scories polies. Une expérience d'exposition en milieu extérieur a aussi été développée afin de comparer les résultats avec ceux obtenus dans des conditions contrôlées, *i.e.* en laboratoire.

Ce chapitre est divisé en trois parties. La première est dédiée à la présentation du dispositif expérimental en colonne. Cette colonne de lixiviation est équipée pour permettre un suivi très régulier de la chimie des fluides à trois niveaux régulièrement espacés dans la colonne ainsi qu'en sortie de colonne. Les prélèvements internes de fluides sont rendus possibles par l'insertion d'accessoires appelés échantillonneurs. Les dimensions et les formes de ces accessoires ainsi que celles de la colonne sont susceptibles d'entraîner des hétérogénéités de flux dans le dispositif expérimental. Il est pourtant nécessaire que le flux soit homogène pour qu'en tout point de la colonne, le matériau puisse être soumis aux mêmes conditions d'altération. Pour s'assurer de l'homogénéité du flux, l'hydrodynamisme de la colonne a été étudié à l'aide d'un traceur (LiBr) et à fait l'objet de simulations à l'aide du code de calculs de géochimie/transport HYTEC.

Dans la deuxième partie, les premiers résultats expérimentaux obtenus en laboratoire et en conditions extérieures sont présentés et comparés. Les expériences sur sections de scories polies permettent un suivi régulier de la surface du solide au Microscope Electronique à Balayage. Les résultats de cette expérience sont confrontés à ceux de la colonne pour déterminer le mode d'altération des phases composant les scories et la provenance des polluants détectés en milieu aqueux. Une attention particulière est portée à la libération de polluants et à leur rétention par la formation de phases secondaires en laboratoire comme à l'extérieur.

Dans la dernière partie, les résultats obtenus en laboratoire sur les sections de scories polies sont présentés dans le détail. Cette partie s'intéresse, entre autres, aux propriétés intrinsèques de la matrice vitreuse. Le but est d'apporter des éléments de réponse pour expliquer pourquoi l'altération de la matrice, et donc la formation d'une pellicule d'altération, est hétérogène spatialement.

- **Partie I :** Seigneur, N., Bulteel, D., Gauthier, A., Damidot, D., Potdevin, J.L., *submitted*. Influence of a new internal sampling method on the flux homogeneity in a leaching column. *Environmental Modelling and Software* 59
- **Partie II :** Seigneur, N., Bulteel, D., Damidot, D., Gauthier, A., Potdevin, J.L., 2006. Weathering of metallurgical slag heaps: multi-experimental approach of the chemical behaviours of lead and zinc. *Transactions on Ecology and the Environment*, 92, 31-41.97
- **Partie III :** Seigneur, N., Gauthier, A., Bulteel, D., Damidot, D., Potdevin, J.L., Buatier, M., Recourt, P., *submitted*. Pb-rich and Fe-rich entities during alteration of a partially vitrified metallurgical waste by water. *Applied Geochemistry* 109

INFLUENCE OF A NEW INTERNAL SAMPLING METHOD ON THE FLOW HOMOGENEITY IN A LEACHING COLUMN.

N. Seigneur⁽¹⁾, D. Bulteel⁽²⁾, A. Gauthier⁽¹⁾, D. Damidot⁽²⁾, J.L. Potdevin⁽¹⁾

⁽¹⁾ Université de Lille1, UFR des Sciences de la Terre, UMR 8110, Bâtiment SN5, 59655Villeneuve d'Ascq cedex, France

⁽²⁾ Ecole des Mines de Douai, Département Génie Civil, 941, rue Charles Bourseul, BP 838, 59508 Douai, France.

Abstract

Hydrodynamic tests have been performed on a leaching column to determine the effects of a new internal sampling method on flow homogeneity. PTFE samplers are inserted in the column. It could induce flow disturbances in the column. Results concerning tracer experiments are here presented in order to discuss the hydrodynamic effects of the samplers onto the flow homogeneity. Simulations made with the numerical reactive transport code HYTEC are also presented and discussed. Three types of column are considered: (1) a column filled with glass beads, (2) with glass beads and samplers and (3) with primary smelting slags with samplers. The results show that the samplers can create some negligible disturbances in the glass bead experiments. Immobile water zones created by the samplers can induce few retention phenomena. Nevertheless, the retention provoked by the waste itself is more pronounced and may be induced by immobile water in dead ends or by temporary sorption at the slag surface. Compared to the waste effects, the retention provoked by the samplers is negligible. Then, this internal sampling method appears as a suitable technique in such type of leaching experiments. Internal samplings do not cause substantial disturbances on the flux homogeneity.

Keywords: leaching column – internal samplings – transport – fluid flow – tracer – hydrodynamic conditions

E-mail : Nicolas.Seigneur@ed.univ-lille1.fr Phone:
+33320436014 Fax: +33320434910

Transition

Dans cette première partie, nous avons présenté le principal dispositif expérimental qui va être utilisé pour altérer les scories LBF en condition dynamique. L'altération des scories se fera dans une colonne de lixiviation. Ses dimensions sont inspirées d'un test normalisé dédié à l'altération de ce type de matériaux (AFNOR CEN/TS 14405). Dans le cas d'un système où l'écoulement est descendant, il y a généralement subsistance de nombreuses zones non saturées (présence d'air) où les matériaux ne s'altèrent pas de la même façon que dans les zones saturées. Dans ce travail, le dispositif est monté de manière à créer un flux ascendant dans la colonne. L'intérêt est, bien sûr, d'éviter la création d'hétérogénéités dans l'interporosité lors du passage de la solution d'altération dans la colonne.

La principale originalité du dispositif est l'addition de systèmes de prélèvements internes. Ces échantillonneurs sont placés de façon régulière suivant la hauteur de la colonne et permettent des prélèvements de lixivat à tout moment lors de l'expérience. La présence de ces accessoires dans la colonne aurait pu provoquer une hétérogénéité de flux, c'est-à-dire, des chemins préférentiels et de zones appelées « bras morts ». Cela aurait pu générer une altération différentielle des scories en fonction de leur localisation dans de la colonne. Des tests hydrodynamiques élaborés à l'aide d'un traceur (LiBr) ont permis de s'assurer de l'homogénéité du flux. Le fait de travailler avec un écoulement homogène permet notamment de proposer un modèle de transport relativement simple utilisable lors de simulations numériques.

Ce dispositif en colonne permet donc d'altérer le matériau dans les conditions expérimentales souhaitées. Il permet notamment de suivre de façon très régulière la chimie des fluides dans et en sortie de colonne grâce au dispositif d'échantillonnage interne et de prélèvement en sortie de colonne. Durant la thèse, deux expériences ont été menées avec ce dispositif. Les résultats du premier essai colonne sont évoqués dans la partie B de ce chapitre. Les résultats de la deuxième expérience en colonne sont donnés dans le chapitre IV.

Dans la partie B, le protocole expérimental utilisé dans les essais en colonne est détaillé (fréquence de prélèvement, méthodes d'analyse des fluides...). Les premiers résultats expérimentaux sont ensuite évoqués. Pour l'essai en colonne, la chimie des fluides est comparée aux observations MEB (Microscopie Electronique à Balayage) faites sur les produits d'altération en fin d'expérience. Ces résultats sont aussi confrontés aux résultats obtenus dans les expériences sur plaques polies de scories où les observations MEB ont été beaucoup plus nombreuses. Cela permet de proposer une relation entre les phases préférentiellement altérées, les formations secondaires et la chimie des fluides. Les expériences de laboratoire sont ensuite brièvement comparées aux observations menées dans le cadre d'expositions des scories aux intempéries.

Weathering of metallurgical slag heaps: multi-experimental approach of the chemical behaviours of lead and zinc

N. Seignez¹, D. Bulteel², D. Damidot², A. Gauthier¹ & J.L. Potdevin¹

¹ *UMR 8110 PBDS, University of Lille I, France*

² *Civil Engineering Department, Ecole des Mines de Douai, France.*

Abstract

The production of lead and zinc in the Lead Blast Furnaces of metallurgical factories produces a huge amount of slags. These slags are a Pb-Zn-rich vitreous material with a CaO-SiO₂-FeO-rich glass matrix containing metallic lead droplets and Fe oxides. The resulting slag heap is exposed to weathering and can be a source of chemical pollution. In this study, different experiments allowed to study the behaviour of Zn and Pb during the weathering of slags. First, a Teflon leaching column (ascending flux) equipped with samplers in order to collect the fluid inside and at the outlet of the column was used. The second experiment was a pure water flow on a polished section of slag. The third system was an outdoor experiment where the slag was exposed to natural weathering comparable to the heap one. ICP-AES and ESEM-EDS have been used to follow the evolution of the water chemistry and the slag compositions and textures during the experiments. Two episodes of Pb and Zn releases were noticed at the column outlet. A first brief episode might be caused by some colloids or slag dust releases. The second episode essentially results from glass and metallic lead dissolution. Hydrocerusite locally appeared in the column. Investigations carried out on the polished sections show complex alteration patterns. They suggest that the behaviour of the glass and of minor phases is closely linked to the local structure and composition at the slag surface. Outdoor experiments show slower kinetics than in the other experiments, but the alteration type is similar despite some differences.

Keywords: metallurgical slag, iron-silica-lime glass, waste leaching, lead and zinc releases

Transition

La première expérience en colonne a montré que les scories étaient maintenues dans des conditions très éloignées de l'équilibre pendant la presque totalité de l'expérience. Le pH, après un bref passage dans des valeurs faiblement basiques en début d'expérience, se maintient ensuite à une valeur proche de celle d'une eau pure. En parallèle, les concentrations des éléments en sortie du dispositif restent relativement faibles par rapport aux expériences en système fermé de [Deneele \(2002\)](#). Les seuls éléments détectés sont les deux polluants majeurs (Pb et Zn) ainsi que les deux éléments majoritaires de la phase vitreuse (Si et Ca). Le fer n'est pas détecté en sortie. L'examen de la surface des scories en fin d'essai colonne et sur section de scories polies montre que ce sont essentiellement les billes de plomb métal et la phase vitreuse qui s'altèrent. Les oxydes de fer cristallisés semblent relativement stables dans ces conditions. L'enrichissement relatif en fer dans la pellicule d'altération de la phase vitreuse semble confirmer la stabilité de l'élément fer dans ce type de conditions.

Etonnement, l'altération en colonne de lixiviation se produit essentiellement à l'entrée du dispositif mais pas vers le haut de la colonne. Pourtant, les conditions de lixiviation semblent maintenues relativement éloignées de l'équilibre sur toute la hauteur de la colonne. De même, il a été constaté que, dans les expériences sur plaques polies de scories, l'altération de la phase vitreuse ne progresse pas partout avec la même rapidité.

Les phases secondaires observées semblent être des carbonates de plomb. Ils se forment dans les trois types d'expériences de laboratoire, mais sont moins fréquents dans les expériences à l'extérieur (remplacé par des précipités riches en plomb). En laboratoire, les phases secondaires se forment toujours à proximité directe des billes de plomb de grande taille. Aucun oxy-hydroxyde de fer n'a pu être observé dans les expériences mises en œuvre. Ceci est certainement lié à l'absence de cet élément en solution dans des concentrations mesurables (<20 ppb). Cela constitue une grande différence par rapport aux expériences en batch de [Deneele](#) où ce type de phase a été observé.

L'observation des scories après l'altération en milieu extérieur met en évidence des similitudes fortes entre les produits d'altération en laboratoire et en extérieur. La phase vitreuse semble s'altérer de façon relativement similaire, même si cela se passe sur des échelles de temps beaucoup plus importantes.

Au regard de ces premiers résultats expérimentaux, plusieurs questions se posent. Notamment, il est important de se demander pourquoi la phase vitreuse s'altère préférentiellement à certains endroits. De même, il peut être intéressant de comprendre pourquoi les carbonates de plomb restent localisés autour des billes de plomb. On peut se demander si cela est dû aux propriétés intrinsèques du matériau ou à des micro-hétérogénéités dans la composition des fluides à proximité de certaines phases (ex : différences de pH).

Dans la troisième partie, l'altération du matériau a été étudiée en détail à l'aide d'expériences sur sections de scories polies. Nous nous sommes intéressés aux propriétés intrinsèques de la phase vitreuse afin de montrer que des différences significatives, mais difficilement observables au MEB, pourraient expliquer pour partie l'altération différentielle constatée à la surface de la phase vitreuse. Cet article propose aussi de discuter plus en détail de la progression de l'altération des phases et des relations possibles entre la dissolution des billes de plomb et l'altération des phases situées à proximité (matrice vitreuse et oxydes de fer cristallisés).

Effect of Pb-rich and Fe-rich entities during alteration of a partially vitrified metallurgical waste by water

N. Seigneur^{*(1) & (2)}, A. Gauthier⁽¹⁾, D. Bulteel⁽²⁾, D. Damidot⁽²⁾, J.L. Potdevin⁽¹⁾, M.

Buatier⁽³⁾, P. Recourt⁽¹⁾

⁽¹⁾ Université de Lille 1, UMR CNRS 8110 « Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires », Bâtiment SN5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

⁽²⁾ Ecole des Mines de Douai, Département Génie Civil, 941, rue Charles Bourseul, BP 838, 59508 Douai, France.

⁽³⁾ Département de GéoSciences, UFR Sciences et Techniques, 16, route de Gray, 25030 Besançon, France

Abstract

Lead Blast Furnace (LBF) slags are mainly composed of an iron-silica-lime glass matrix and minor phases such as solid solutions of Mg-Cr-rich and Fe-Zn-rich spinel crystals, crystallised iron oxides such as wüstite and metallic lead droplets. In this study, results from Raman spectroscopy, Transmission Electron microscopy and Scanning Electron Microscopy allow to argue that widely submicron iron rich phases are very common in the glass matrix and could have an effect on the general alteration pattern of the glass matrix during leaching experiments. Open flow tests also point out close relationships between glass alteration ability and the presence of large lead droplets. According to numerous papers on nuclear glass leaching, acidic pH encountered in such open flow tests lead to preferential releases of the main alkali-earth metal composing the glass. Altered glass is mainly characterized by relative enrichments in iron. It is induced by high calcium or calcium-silicon depletions. Surprisingly, such type of alteration layer is not uniformly spread on the slag surface. In this work, it is also assumed that previous chemical analyses of the LBF glass matrix having micrometric resolution can not give a realistic glass composition. A short discussion is also proposed about which characterisation techniques can be used to correctly identify submicron iron-rich entities and evaluate their proportions and composition.

Keywords

Lead metallurgical slag - iron-silica-lime glass - altered layer - submicron iron rich phases

* Corresponding author : Nicolas.Seigneur@ed.univ-lille1.fr

Conclusion

Dans ce chapitre, deux types d'expériences de laboratoire ont été utilisés. Dans un premier temps, le principal dispositif expérimental de l'étude, *i.e.* la colonne de lixiviation, a été présenté en détails. L'hydrodynamisme de cette colonne a été étudié à l'aide d'un traceur et de simulations numériques. Le flux est homogène dans la colonne. Cela indique que les conditions d'altération du matériau sont acceptablement les mêmes en tout point du dispositif. L'altération des scories LBF à l'aide de la colonne a permis d'altérer le matériau en régime dynamique. Les résultats expérimentaux obtenus concernent la chimie des lixiviats et l'état du solide après altération. Ils ont été complétés par un suivi de l'état du solide à l'aide d'expériences sur plaques de scories polies.

Ces expériences en régime dynamique permettent de maintenir le déchet en conditions très éloignées de l'équilibre. Notamment, les concentrations en éléments libérés par le matériau restent relativement faibles en sortie de colonne. De même, le pH est maintenu assez proche de celui d'une eau pure pendant la presque totalité de ces expériences. Dans ce type de système, l'altération des scories LBF semble pouvoir se résumer à l'altération de la matrice vitreuse et des billes de plomb. On constate le développement d'une couche altérée relativement enrichie en fer et en silicium. Cette pellicule d'altération, épaisse de quelques micromètres, se forme au niveau de la phase vitreuse lors de la libération préférentielle de l'élément Ca et, dans une moindre mesure, de l'élément Si. Le fer semble très stable dans ces conditions expérimentales. Il n'a pas été détecté en solution malgré un seuil de détection relativement bas en ICP-AES. D'ailleurs, aucune phase secondaire de type oxy-hydroxydes de fer n'a été observée. Cela est pourtant courant lors de tests en système fermé (Deneele, 2002). Cette pellicule d'altération s'est développée de façon hétérogène à la surface du matériau, notamment dans l'expérience sur plaques de scories polies. Cela pourrait être lié à l'influence de certaines billes de plomb qui augmenteraient localement le pH lors de leur dissolution (micro-hétérogénéités de pH). Les seules phases secondaires clairement identifiées en colonne et sur plaques de scories ont été des carbonates de plomb.

Parallèlement, les expériences d'exposition à l'extérieur ont montré que dans ces conditions, la dégradation du matériau intervient beaucoup plus lentement. Ceci a été attribué à l'intermittence des pluies contrairement aux expériences de laboratoire où l'exposition du matériau à la solution d'altération est maintenue pendant toute l'expérience. Toutefois, les produits d'altération en extérieur semblent restés relativement comparables à ceux obtenus en laboratoire.

Dans la partie C, nous avons montré que la phase vitreuse était associée à la présence de nombreuses entités riches en fer de taille nanométrique. Leur nature et leurs proportions restent mal connues. On peut supposer que ce sont des phases riches en fer tout comme les dendrites micrométriques et que leur présence entraîne dans la phase vitreuse des variations importantes de composition. Une caractérisation complémentaire du matériau est donc nécessaire. Pour cela, nous proposons d'étudier les propriétés magnétiques des scories. Le but d'identifier les phases porteuses du magnétisme. C'est l'objet du chapitre III.

Dans le chapitre IV, une deuxième campagne d'expériences en régime dynamique est présentée. Cette fois, la microscopie électronique à transmission est utilisée. Les assemblages de phases constituant les scories et la pellicule d'altération de la matrice

vitreuse sont décrits à échelle nanométrique. Notamment, l'influence de la composition de la phase vitreuse sur sa durabilité fera l'objet d'une discussion. Les taux d'altération des scories seront comparés à d'autres matériaux tel que les basaltes et les verres nucléaires.

Chapitre III. Caractérisation des propriétés magnétiques des scories – présence de magnétite nanométrique

Magnetic evidence and characterization of Zn-magnetite in metallurgical slags

Hélène Horen¹⁽¹⁾⁽²⁾, Nicolas Seignez⁽³⁾⁽⁴⁾

- (1) Département de Géologie, Université de Picardie Jules Verne, 33 rue St Leu, 80039 AMIENS CEDEX 1, France
- (2) Département de Géologie, Ecole National Supérieure de Paris, 24 rue Lhomond, 75005 Paris, France
- (3) UMR 8110 PBDS, Université des Sciences et Technologies de Lille, bât SN5, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France
- (4) Département Génie Civil, Ecole des Mines de Douai, 941 rue Charles Bourseul, 59500 Douai, France

Abstract

Numerous studies evoke micron and submicron magnetite and franklinite in divers iron silica glasses. Previous studies on such a material (Lead Blast Furnace slag) indicate that these slag contains plurimicrometric solid solutions of spinel (from MgCr_2O_4 to ZnFe_2O_4 poles) and Zn substituted wüstite ($\text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O}$). A recent work also suggests the presence of iron rich nano-phases in the bulk. These nano-phases have been identified and quantified by studying slag magnetic parameters *i.e.* magnetic susceptibility, Curie temperature and hysteresis loop parameters. Magnetic susceptibility predominantly depends on the presence of ferromagnetic components. They essentially are Zn-magnetite situated in the single and superparamagnetic domains. Indeed, Curie temperature and hysteresis loops with distorted potbellies confirm the presence of small ($\approx 20\text{-}30$ nm) $\text{Zn}_{0.36-0.4}$ magnetite grains. These grains occupy a no negligible slag volume which ranges between 7.1 and 9.5 %. It implies that previously proposed glass composition may be wrong because such nano-phases are included in the analysed volume of glass; and especially since amounts of paramagnetic components such as nano-wüstite could exist, but are not taken into account here. This could drastically change glass amounts, glass composition and its chemical durability during leaching tests.

Keywords: metallurgical slag magnetism - iron-silica-lime glass matrix – Fe-rich nano-oxides

¹ Corresponding author : Hélène Horen, helene.horen@u-picardie.fr

Chapitre IV. Altération de la matrice vitreuse en conditions très éloignées de l'équilibre – étude détaillée

Leaching of metallurgical slags in opened flow systems: a comparison with basaltic, industrial and nuclear glasses

Nicolas Seignez⁽¹⁾, Arnaud Gauthier⁽¹⁾, Helen Horen⁽²⁾, David Bulteel⁽³⁾, Denis Damidot⁽³⁾,
Jean-Luc Potdevin⁽¹⁾

⁽¹⁾ Université de Lille 1, UMR CNRS 8110 « Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires », Bâtiment SN5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

⁽²⁾ Ecole Normale Supérieure de Géologie, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05

⁽³⁾ Ecole des Mines de Douai, Département Génie Civil, 941, rue Charles Bourseul, BP 838, 59508 Douai, France.

Abstract

Lead Blast Furnace (LBF) slags are an iron-silica-lime and partially vitrified material. As for many industrial silica melts, LBF slags contain plurimicrometric crystals such as Zn-substituted wüstite ($\text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O}$) and solid solutions of spinel crystals with magnesiochromite (MgCr_2O_4), franklinite (ZnFe_2O_4) and magnetite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) as end-members. In this study, Transmission Electron Microscopy and slag magnetic properties reveal (1) the massive presence of Fe-rich nanometric entities (*i.e.* essentially magnetite and perhaps wüstite and franklinite) in the glassy phase previously expected to be homogeneous, and (2) during melting, a liquid-liquid separation of nanometric to plurimicrometric Pb metallic droplets. This dramatically changes glass amounts and leads to a highly heterogeneous glass chemistry. LBF slags have been altered in conditions far from equilibrium to prevent any saturation effects and thus secondary phase formation. Then, glass matrix is the main phase to be altered in open flow system and slightly acidic pH conditions. As for lunar, basaltic and nuclear glasses, alkalis / proton exchanges prevail and lead to the formation of a non protective altered layer enriched in Si, Fe and Al. Composition of the altered layer is quite constant except for Si which concentration decreases towards the leachate interface. Nanometric Pb droplets are instantaneously dissolved while the altered layer is formed around. Nevertheless, Pb concentration in the leachate is rather controlled by plurimicrometric Pb droplets at the slag surface. This leads to high Pb releases in open flow systems. Leachate chemistry and dissolution rates of LBF Glass are closely comparable to previous leaching tests concerning basaltic and nuclear glasses in conditions far from equilibrium. Moreover, this study confirms that Fe is a rather stable element in such condition.

Discussion générale

Les procédés pyrométallurgiques utilisés pour la production du plomb génèrent de grandes quantités de scories. Ces sous-produits sont généralement stockés sur crassier. Ils contiennent des concentrations résiduelles importantes en différents éléments nocifs (e.g. Pb, Zn, Cd, Cr, As) qui peuvent être libérés au contact des fluides circulant dans le crassier (e.g. eaux météoriques, eaux de ruissellement). Les mécanismes contrôlant l'altération de ces matériaux ont déjà été étudiés dans diverses conditions : dans des sols (Sobanska *et al.*, 2000), sur crassier (Ettler, 2000 ; Ettler *et al.*, 2001; Deneele, 2002) et en laboratoire dans des expériences en système fermé, au contact de diverses solutions telles que de l'eau pure ou des acides organiques et minéraux (Deneele 2002; Ettler *et al.*, 2004; Ettler *et al.*, 2005). Dans ces conditions, la force ionique et le pH augmentent rapidement, conduisant à la formation massive de phases secondaires. A cette occasion, les polluants sont partiellement immobilisés par leur incorporation dans des carbonates de plomb ou par adsorption à la surface d'oxyhydroxydes de fer néoformés.

L'originalité de cette thèse est d'avoir préféré utiliser des expériences en régime dynamique en vue d'approcher les conditions d'écoulement qui peuvent parfois exister sur le crassier au moment des pluies. Le but était de déterminer si les polluants comme le plomb et le zinc pouvaient être immobilisés dans ce type de conditions. Ces expériences consistaient (1) à altérer des scories en colonne de lixiviation pour suivre régulièrement la chimie des fluides internes et de sortie, et (2), à altérer des plaques de scories polies pour observer l'évolution des phases à la surface du solide. Les expériences utilisées ici ont permis de maintenir le matériau en conditions très éloignées de l'équilibre. Les résultats obtenus viennent donc en complément de ceux acquis en régime statique. Des expériences d'exposition à l'extérieur en système drainé et non drainé ont aussi permis quelques comparaisons avec les résultats obtenus en laboratoire.

Dans ce travail, ce sont des scories générées par le procédé Lead Blast Furnace qui ont été utilisées. Une étude détaillée de ce matériau (Deneele, 2002) a montré qu'il était partiellement composé de phases cristallisées plurimicrométriques (19 % du volume total). Ce sont des wüstites substituées en Zn ($\text{Fe}_{0,85-x}\text{Zn}_x\text{O}$ with $0,085 < x < 0,170$) et des solutions solides de spinelles dont les pôles purs sont la magnésiochromite (MgCr_2O_4), la franklinite (ZnFe_2O_4) et la magnétite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$). Seulement 1% du volume est occupé par des billes de plomb métal de taille plurimicrométrique. La phase majoritaire est une matrice vitreuse riche en Fe, en Si et en Ca contenant aussi du Pb et du Zn en concentrations résiduelles. Cette matrice était considérée comme une phase homogène. Cependant, lors d'analyses préliminaires au tests sur section polies, des analyses MEB-EDS et RAMAN ont montré que les concentrations en fer dans la matrice variaient significativement. Nous avons formulé l'hypothèse que ces variations étaient dues à la présence d'entités de taille submicrométrique riches en fer.

Les propriétés physico-chimiques du matériau ont été précisées par la caractérisation détaillée de la matrice vitreuse. Les observations au MET ont permis de montrer que la matrice n'est pas assimilable à un verre. C'est un assemblage de phases « nanométriques » assez comparables à celles déjà observées à échelle micrométrique (*i.e.* billes de plomb et oxydes de fer dendritiques). Les plages vitreuses ne contenant pas de nano-phases sont rares. Généralement, les nano-oxydes de fer dendritiques occupent entre 30 et 60% du volume de la matrice. Ils sont supposés être de la magnétite, de la wüstite et de la franklinite. D'ailleurs, l'étude des propriétés magnétiques des scories indique que 10% du volume total du déchet est occupé par des grains de magnétite substitué en zinc de taille entre 20 et 30 nanomètres. Ces phases ont aussi été identifiées dans d'autres déchets vitrifiés (Romero & Rincon, 1998; Pisciella *et al.*, 2001; Karamanov & Pelino, 2001). Dans ce travail, leur apparition semble

indiquer un début de cristallisation fractionnée massive juste avant la trempe du liquide silicaté. Ces cristallisations sont généralement encouragées par la présence de Fe(III) en coordinence 6 (Galoisy *et al.*, 2001) et par des rapports Fe(III)/Fe(II) supposés proches de ceux de la magnétite (Karamanov *et al.*, 2000). Une prépondérance de Fe(III) dans les scories semble en accord avec les conditions dans le four (Verguts, 2005). La présence d'éléments nucleii (Karamanov *et al.*, 1999) tels que le Cr permet aussi la formation de spinelles automorphes dans les scories LBF (Deneele, 2002).

La présence de ces nano-oxydes modifie de façon importante les proportions respectives des phases constituant les scories. La répartition « fractale » des oxydes de fer dans ce matériau empêche toute estimation correcte de leur proportion. Cependant, ce travail a montré qu'ils occupent un volume non négligeable dans la matrice. Ceci modifie fortement les proportions et la composition de la phase vitreuse (*s.s.*). En effet, la cristallisation fractionnée réduit fortement les concentrations en fer dans la phase amorphe au dépend de celle du silicium. A l'inverse les concentrations en Al, Ca, et Zn restent assez stables. A cause de ces variations, il est très difficile de proposer une composition moyenne de la phase vitreuse. D'ailleurs, lors des expériences, les comparaisons au MET-EDS entre la matrice saine et les produits d'altération (pellicule d'altération) en seront rendues peu aisées. Toutefois, quelques certitudes ont été acquises concernant la répartition des polluants dans le déchet. Les concentrations en zinc dans la phase vitreuse sont 3 fois moins importantes qu'estimées auparavant. Le reste du zinc est incorporé dans les nano-oxydes de fer. De même, le plomb n'est pas contenu dans la matrice vitreuse. Il a subi une séparation liquide-liquide totale pendant la fusion. Il est sous forme de plomb métal organisé en nano-billes.

Cette cristallisation fractionnée est donc à l'origine de la très grande hétérogénéité du matériau. Elle entraîne de fortes modifications de composition au niveau de la phase vitreuse et en affecte peut-être la durabilité. En effet, le plomb et zinc sont des éléments jouant souvent le rôle d'éléments formateurs dans le réseau vitreux (Della Mea *et al.*, 1986 ; Rybicki *et al.*, 2001). Jusqu'à récemment, le fer était considéré comme un élément intermédiaire (Karamanov & Pelino, 2001) avec Fe(III), un élément formateur, et Fe(II), un modificateur de réseau. Toutefois, des études récentes laissent supposés que, dans les verres silicatés, Fe(II) est à l'origine de liaisons relativement fortes assez comparables à celles causées par Fe(III) (Holland *et al.*, 1999; Rossano *et al.*, 2000; Farges *et al.*, 2004). L'absence ou les faibles concentrations en ces 3 éléments (Zn, Pb, et Fe) dans la phase amorphe entraîne une augmentation significative des concentrations en éléments alcalin et alcalino-terreux, les modificateurs de réseau vitreux. La durabilité de la phase vitreuse en est donc assurément affectée.

L'altération de la matrice vitreuse pourrait aussi être perturbée par la disposition physique de ces nano-phases. L'hétérogénéité de la matrice rappelle, à une autre échelle, les modèles de Greaves (1989), de Goodman (1985) ou d'Ingram (1991) qui, pour les verres silicatés, proposent un ordre à moyenne distance (0,5-1,5 nm) caractérisé par une ségrégation et l'entrelacement de deux sous-réseaux : (1) des micro-chenaux composés d'éléments modificateurs permettant une « percolation » (diffusion des éléments) pendant l'altération et (2) des régions plus stables composées de formateurs du réseau. Pendant l'altération des scories, les oxydes de fer cristallisés sont relativement stables comparativement à la phase amorphe (Deneele, 2002). Cette phase vitreuse jouerait donc le rôle de chenaux de percolation. De plus, il est possible que l'ordre à moyenne distance dans la phase vitreuse s'organise réellement comme dans le modèle de Greaves. Dans ce type de matériau, la détection

fréquente de certaines structures (clusters de fer) vont dans ce sens (Bingham *et al.*, 1999 ; Stoch, 2001). Il semble donc difficile de prévoir comment la progression du front d'altération va se faire dans ce type de matériau très hétérogène.

Dans les deux types d'expériences en régime dynamique, la chimie des solutions confirme que les scories ont été maintenues dans des conditions très éloignées de l'équilibre. En sortie de colonne, les eaux sont faiblement chargées. La concentration élémentaire la plus élevée correspond à celle du calcium. Elle est inférieure à 0,6 mg.l⁻¹ dans la presque totalité de l'expérience. Le pH de sortie est proche de celui d'une eau pure. Dans ces conditions, les rapports molaires en solution montrent clairement une libération préférentielle des éléments modificateurs de la phase vitreuse (Ca, Mg, Mn...). Les analyses du solide (MEB-EDS et MET-EDS) confirment la formation d'une pellicule d'altération peu dense essentiellement constituée des éléments formateurs (Si, Al et Fe). Aucune phase secondaire de type oxyhydroxydes de fer n'a pu être observé à la surface de la matrice. Ces phases se forment pourtant couramment en système fermé (*e.g.* Deneele, 2002 ; Ettler *et al.*, 2004 ; Ettler *et al.*, 2005). Or, en régime dynamique, le fer n'est pas détecté en solution. Il semble donc que cet élément soit très stable au sein des phases primaires de l'assemblage. Ceci est confirmé par un enrichissement relatif très important en fer dans la pellicule altérée au dépend du silicium et de l'aluminium.

Le profil d'altération de la matrice vitreuse a été étudiée de façon détaillée au MET. L'épaisseur de la pellicule d'altération est variable, mais ne dépasse que rarement quelques micromètres. Le départ des alcalins et des alcalino-terreux est complet sur toute l'épaisseur de la couche altérée. C'est au niveau du front d'altération que leurs concentrations passent brutalement de 0 à celles qui les caractérisent dans la matrice saine. Les concentrations en zinc ont un comportement identique car c'est un élément modificateur quand sa concentration dans un verre est inférieure à 5% en masse (Della Mea *et al.*, 1986). Les concentrations en fer varient dans la couche altérée, mais elles fluctuent de la même façon que dans la matrice saine. Ceci semble dû à la présence de nano-entités riches en fer. Ces variations sont corrélées avec des pics de zinc résiduels dans la couche altérée. Ces nano-entités sont donc substituées en zinc. Les profils EDS du silicium et de l'aluminium montrent que leurs concentrations diminuent progressivement de la matrice saine vers l'interface eau-scories. Les concentrations en silicium sont fortement affectées par l'altération alors que l'aluminium est relativement peu touché.

De nombreux travaux (*e.g.* Eick *et al.*, 1996 ; Abratis^a *et al.*, 2000 ; Vernaz *et al.*, 2001) évoque ce type d'altération sélective quand les verres silico-alcalins sont altérés à pH acide. Dans ces conditions, la pellicule d'altération formée n'est pas protectrice et l'altération n'est limité que par les vitesses de diffusion des éléments dans la pellicule se formant (Eick *et al.*, 1996). Ce processus d'altération est très différent de ceux intervenant en système fermé, où la dissolution du verre est congruente et où un gel dense de silicium et d'autres éléments formateurs se condense à la surface du verre (Gin *et al.*, 2000 ; Rebiscoul *et al.*, 2005). En conditions naturelles, les laitiers altérés sont aussi caractérisés par ces départs sélectifs de plomb, de zinc, de calcium et d'autres alcalins (Ettler *et al.*, 2001). En conditions de stockage, le fer est souvent retenu au niveau de la pellicule d'altération. Sous forme ferrique il n'est pas soluble et reste dans la couche altérée. En condition oxydante, s'il est sous forme Fe(II), il peut être solubilisé, oxydé et fixé in-situ dans la pellicule d'altération (Mahé-le-Carlier *et al.*, 2000). Cela contribue à expliquer pourquoi le fer n'est pas soluble dans les expériences en régime dynamique. En effet, dans les scories LBF, nous avons supposé que le fer était

majoritairement sous forme Fe(III). De plus, les conditions d'altération sont maintenues oxydantes pendant les expériences.

Dans les expériences sur section polies, l'altération de la matrice vitreuse se fait de façon hétérogène. De nombreuses plages ne subissent ni modification morphologique ni changement de composition. En revanche, quelques zones de la matrice sont fortement altérées. Des micro-canyons se forment parfois ce qui permet de découvrir en partie les oxydes de fer micrométriques. Dans ces endroits, la pellicule d'altération est fissurée (fentes de dessiccations) et son épaisseur est souvent très variable sur de courtes distances. Cette progression irrégulière de l'altération est certainement due à la présence d'arrangements de phases nanométriques. Cependant, à cause de limitations techniques, il est encore difficile d'être sûr du rôle qu'ils jouent dans la progression ou la limitation de l'altération de la phase vitreuse.

Sur sections polies, l'altération de la phase vitreuse est parfois influencée par la dissolution des billes de plomb. Ceci semble lié à une augmentation locale du pH autour de la bille ce qui permet d'augmenter le taux de dissolution de la phase vitreuse. Or l'altération des billes nanométriques est inhérente à la progression du front d'altération de la matrice. En effet, dans les sections FIB observées au MET, toutes les nano-billes situées dans la couche altérée étaient entièrement dissoutes. Donc, l'altération des billes de plomb micrométriques peut permettre d'augmenter localement la libération des deux polluants principaux (Zn, Pb). Cela pose une question à laquelle nous n'avons pas su répondre : quelle est la part de plomb en solution qui est issu des nano-billes ? A l'inverse, lorsque des carbonates de plomb plurimicrométriques se forment à côté d'une bille, aucune altération de la matrice n'est constatée. Dans ce cas, la dissolution des billes peut être aussi ralentie par le développement d'une couche de passivation composée de cristaux inframicrométrique de cérusite et d'hydrocérusite. En colonne, la formation de ces phases secondaires intervient aussi de façon localisée autour des billes ($> 100\mu\text{m}$) sous forme de grands cristaux ($> 10\mu\text{m}$). Elle indique que les billes sont à l'origine de micro-hétérogénéités dans les systèmes expérimentaux utilisés. En effet, ces carbonates se forment à pH basique. Hors des zones d'influence de ces billes, la rétention du plomb est causée par des phénomènes de sorption (*s.l.*) à la surface de la couche altérée. En effet, la sorption du fer et du plomb sur les groupes silanol en cours de déprotonation est un mécanisme prédominant à pH acide (Schindler *et al.*, 1976 ; Dimitrova *et al.*, 2002). Cependant, ces phénomènes sont susceptibles d'exister aussi au niveau des nombreux oxydes de fer cristallisés des scories LBF (Benjamin & Leckie, 1981; Farley *et al.*, 1985).

En colonne, l'altération de la matrice n'est pas aussi hétérogène que sur sections polies. A proximité de l'entrée, les grains sont fortement altérés sur toute la surface de la matrice vitreuse. Les analyses MEB-EDS montre que la phase vitreuse a subi des pertes préférentielles en éléments alcalins et alcalino-terreux comme observé au MET-EDS sur les découpes FIB de la pellicule d'altération. L'examen détaillé de grains provenant de différents niveaux de la colonne montre que l'altération de la matrice diminue fortement de l'entrée vers la sortie du dispositif. L'altération est effective essentiellement dans le premier quart de la colonne. La chimie des fluides directement prélevés dans et en sortie de colonne confirme ce gradient d'altération. En effet, dès le premier quart de la colonne et jusqu'en sortie, la composition des lixiviats ne varie pas significativement. L'altération de la phase vitreuse est donc inhibée vers le haut de la colonne. Pourtant, la solution reste très éloignée de l'équilibre dans tout le dispositif. Un facteur inhibant l'altération intervient donc vers le haut de la colonne.

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer ce gradient : (1) l'altération est inhibée en fin de colonne car une pellicule d'altération protectrice très fine s'est développée en haut de la colonne ; (2) l'agressivité de la solution s'est réduite de façon assez significative entre le bas et le haut de la colonne et la phase vitreuse s'altère très lentement ; (3) la formation de sites de surface stables comme $\equiv Si-O-Pb-O^-$ et $\equiv Si-O-Si(OH)_3$ inhibent l'altération de la phase amorphe (Hudson & Bacon, 1958, Buckwalter & Pederson 1982, Bunker *et al.*, 1988; in Abratis^a *et al.*, 2000). Ces hypothèses sont assez similaires à celles de Leturcq (1999) qui devaient expliquer l'absence d'altération marquée lors d'expériences sur des verres nucléaires.

Dans ce travail, l'hypothèse (1) a été écartée car les pellicules d'altération formées dans ces conditions ne sont pas protectrices. De plus, si une couche d'altération protectrice avait pu se former, son épaisseur aurait certainement été de quelques micromètres comme celles obtenues à pH basique. Nous aurions donc pu l'observer au MEB. L'hypothèse (2) est peu probable dans la mesure où la chimie des fluides d'entrée et de sortie est peu différente en terme de pH et de force ionique. L'inhibition de la dissolution de la phase vitreuse par les espèces en solution est donc privilégiée. Cependant, ces inhibitions sont souvent constatées dans des conditions (pH et force ionique) assez différentes de celles des expériences utilisées dans ce travail.

Dans ce travail, le taux de dissolution moyen de la phase vitreuse en régime dynamique est de $4,68 \times 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j.}^{-1}$ (basé sur les pertes de Si). Ce taux est assez comparable aux taux de dissolution obtenus dans d'autres expériences en régime dynamique menées sur des verres nucléaires et basaltiques. Cependant, ces verres sont altérés à des pH basiques et à des températures parfois assez élevées (363 K) alors que les scories sont altérées à pH acide et à basse température (298 K). Dans ces conditions, l'altération de la phase vitreuse est défavorisée et aurait été plus prononcée à des pH extrêmes et à des températures élevées (Abratis^a *et al.*, 2000 ; Oelkers & Gislason, 2001). Pour les mêmes raisons (pH faiblement acide), le taux de dissolution moyen en colonne est toujours inférieur aux plus faibles des taux de dissolution constatés en système fermé à pH non imposé (Deneele, 2002) et à pH imposé (développé dans cette thèse). Pourtant, le rapport S/V est beaucoup plus élevé en colonne qu'en régime statique. Toutefois, la surface spécifique réactive est réduite à cause de l'inhibition de l'altération dans la colonne. Même si en colonne, le taux de dissolution reste relativement faible, il est intéressant de noter que dans les expériences en régime statique (Deneele, 2002) et en régime dynamique, les concentrations en plomb et en zinc dans la solution sont assez similaires ($\pm 150 \mu\text{g.l}^{-1}$). Les quantités de polluants libérés en système ouvert sont donc très importantes.

Dans les expériences menées en condition extérieure, l'altération de la matrice vitreuse est beaucoup plus lente que dans les expériences sur sections polies. Pour ces raisons et étant donné les faibles quantités de scories altérées, la chimie des fluides n'a été suivie. Les quantités d'éléments libérés en solution auraient été trop faibles pour pouvoir les différencier du bruit de fond (chimie des eaux météoriques). Dans l'expérience en système non drainé, la matière organique (mousses, lichens, algues, diatomées...) a rapidement empêché toute observation à la surface des scories. En système drainé, les observations au MEB ont été étalées sur deux ans. Les marques d'altération observées en 15 jours au niveau de la matrice dans l'expérience sur sections polies (expériences de laboratoire) commencent à apparaître de façon assez semblable au bout d'un an et demi en extérieur. Ce retard est certainement dû au fait que les temps de contact avec l'eau de pluie sont relativement réduits en système drainé. Les billes de plomb se dissolvent partiellement comme dans les expériences de laboratoire.

Cependant, les carbonates de plomb bien formés et de grande taille constatés sur les sections polies de laboratoire sont rares à l'extérieur et semblent remplacés par la formation de petits cristaux (1µm) et des précipités amorphes (riches en plomb) à la surface de la matrice.

Suite à ces expériences, un modèle d'altération des scories a été proposé et simulé à l'aide du code de calcul géochimique CHESS et du code de réaction-transport HYTEC (van der Lee *et al.*, 1997 ; van der Lee *et al.*, 2003). Ce modèle comporte 3 aspects principaux : (1) la dissolution sélective de la phase vitreuse, (2) la déclaration et la dissolution de l'assemblage de phase modèle et (3) le contrôle cinétique de la dissolution de l'assemblage de phases. En première approche, la dissolution sélective de la phase vitreuse est décomposée en une étape de dissolution congruente et une autre de condensation de la pellicule d'altération. Les réactions et constantes de formation de ces deux phases ont été ajoutées à la base de données thermodynamiques utilisée (MINTEQ). Malgré les incertitudes sur la composition moyenne de chacune de ces phases, des compositions modèles ont été proposées au mieux à partir des résultats de caractérisation du solide. Notamment, la phase vitreuse modèle est relativement pauvre en fer et les concentrations en silicium sont élevées. Ces réactions de formation prennent aussi en compte l'oxydation partielle du fer contenu initialement dans la phase vitreuse saine. Le but est de prendre en compte les phénomènes d'oxydation du fer observés lors de l'altération des laitiers en conditions extérieures (Mahé-le-Carlier *et al.*, 2000).

La proportion des phases constituant l'assemblage modèle tient compte des nouvelles estimations concernant les quantités d'oxydes de fer cristallisés dans les scories. Prudemment, nous avons décidé que la phase vitreuse représenterait encore 50% de la masse des scories (69% en volume) dans l'assemblage. La wüstite et la magnétite représentent respectivement 25% et 15% de sa masse totale. La surface spécifique des phases a été estimée géométriquement en fonction de ces proportions. Les spinelles ont été négligés du fait de leurs faibles quantités et de leur grande stabilité. La dissolution de cet assemblage est contrôlée par les mêmes facteurs de dépendance cinétique que ceux utilisés pour la dissolution de la phase amorphe. De cette manière, le modèle permet de considérer que c'est la progression du front d'altération qui limite la dissolution des autres phases. En effet, la phase majoritaire reste la phase vitreuse et c'est par sa dissolution que les phases minoritaires sont mises en contact avec la solution altérante. Les oxydes de fer qui semblent stables dans les expériences sont eux aussi dissous. Le modèle les fait précipiter immédiatement. Cela permet un meilleur fonctionnement du code de calcul (équilibre rédox) et n'entraîne pas de modification au niveau de la chimie de la solution. Il serait nécessaire de compléter l'analyse de la pellicule d'altération (MET, EELS, spectroscopie Mössbauer) pour voir si c'est un artefact du code ou si ce type de modifications affecte réellement les nano-oxydes de la couche altérée.

La loi de dissolution de la phase vitreuse est basée sur l'utilisation des paramètres de dépendance proposés dans les modèles d'affinité chimique dérivés de la loi générale de Aagaard & Helgeson (1982). La dissolution est dépendante de l'activité des protons et de l'espèce Al^{3+} en solution. Ce terme de dépendance a été choisi car il convient bien à des verres de composition proche de celle des basaltes et pour des conditions très éloignées de l'équilibre (Oelkers & Gislason, 2001). De plus, ce terme est applicable à une large gamme de pH. Un seuil de saturation apparent de la phase vitreuse a aussi été introduit dans la loi générale afin de limiter l'altération notamment en haut de la colonne. L'espèce de référence est H_4SiO_4 . Ce deuxième terme a souvent été utilisé des études antérieures (Grambow, 1985 ; voir aussi Vernaz *et al.*, 2001 pour un aperçu).

Les résultats de simulation reproduisent assez correctement les concentrations en solutions et les pertes de masses normalisées en Si obtenus dans les expériences en système fermé. La constante de dissolution cinétique intrinsèque semble donc avoir été correctement choisie. En colonne, de faibles quantités de sulfures ont été ajoutées à l'assemblage de phase pour rabattre le pH. Leur présence dans les scories est probable (Ettler, 2000 ; Verguts, 2005). Mais les concentrations de sulfates en solution ne correspondent pas aux résultats expérimentaux. Les rapports élémentaires en solution constatés en système fermé à pH imposé et en colonne sont respectés. La première approche consistant à modéliser un départ préférentiel des éléments modificateurs par « dissolution congruente »-condensation est donc appropriée à pH acide. Cependant, cette méthode nécessite l'ajustement de la constante de formation de la pellicule d'altération entre chacun des tests. De plus, la dissolution n'est pas sélective en milieu basique. Pour correctement modéliser l'altération des scories à pH basique, il serait nécessaire de proposer une approche où la phase vitreuse serait une solution solide constitué d'une somme de pôles purs (Munier *et al.*, 2004). Ces pôles purs seraient contrôlés par des lois cinétiques spécifiques utilisant des termes de dépendance cinétique comparables à ceux proposés ici. Pour sa part, le seuil de saturation apparent a le désavantage de devoir être réajusté pour chaque type d'expériences. De plus, ce terme de dépendance est utilisé alors qu'il ne fait pas référence à un phénomène clairement identifié en colonne de lixiviation. Des expériences complémentaires sont donc nécessaires pour savoir si certains élément (Al, Si et Pb) peuvent réellement contrôler (inhiber) la dissolution en haut de colonne.

Conclusion et perspectives

Conclusion générale

Dans ce travail, des scories de première fusion du plomb (LBF) ont été altérées en régime dynamique (colonne de lixiviation et altération sur sections polies). Le but était de mieux comprendre les mécanismes contrôlant la dissolution de la matrice vitreuse et d'apprécier l'importance des transferts et de la rétention des polluants (Zn, Pb).

Dans un premier temps, l'analyse des propriétés physico-chimiques du matériau a permis une identification détaillée des phases porteuses des polluants. La matrice vitreuse est constituée d'un assemblage de phases de taille nanométrique. En particulier, des grains d'oxydes de fer dendritiques (20-30 nm) substitués en zinc (*e.g.* magnétite) ont été détectés en grande quantité. Ce début de cristallisation fractionnée massive dans le four LBF réduit fortement les proportions en fer et zinc de la phase vitreuse. Cette phase amorphe est caractérisée par de fortes variations de concentrations en fer et en silicium à proximité des nano-oxydes. Pourtant, les concentrations en éléments modificateurs restent relativement constantes. Les concentrations en zinc dans la phase vitreuse sont moins élevées que supposé auparavant et le plomb est uniquement contenu dans des billes nanométriques et micrométriques à cause d'une séparation liquide-liquide totale dans le four. Ce type de ségrégations modifie fortement les concentrations en éléments formateurs et modificateurs du réseau dans la phase amorphe. Il a été supposé dans ce travail que la durabilité de la phase vitreuse (et donc du matériau) est affectée par ce début de cristallisation fractionnée et cette séparation totale du plomb.

En régime dynamique, les conditions d'altération ont été maintenues très éloignées de l'équilibre (pH faiblement acide, force ionique faible). Dans ces conditions, à l'instar des autres verres silico-alcalins, la dissolution de la phase vitreuse est marquée par un départ préférentiel des éléments modificateurs du réseau vitreux (Ca, Mg, Mn...) et un départ des principaux polluants (Pb, Zn). Les concentrations en sortie de colonne indiquent que la durabilité de la phase vitreuse semble relativement médiocre. En effet, en régime dynamique, son taux de dissolution est assez comparable à ceux déterminés pour les verres basaltiques et nucléaires. Pourtant, ces verres sont généralement altérés dans des conditions favorisant davantage leur dissolution (pH basique et température élevée).

Une pellicule d'altération résiduelle est formée. Elle est uniquement constituée d'éléments formateurs (Al, Si, Fe). Cette couche est épaisse de plusieurs micromètres tout au plus. Elle est peu dense et ne semble pas protéger de l'altération la phase vitreuse saine sous-jacente. Dans la matrice, les nano-oxydes semblent très stables. Ils ne libèrent pas de fer ou de zinc en solution. Le fer incorporé à la phase vitreuse n'est pas plus solubilisé. Il doit se trouver sous forme peu soluble, *i.e.* Fe(III), dans la pellicule d'altération. Dans les expériences en colonne de lixiviation, un gradient d'altération a été observé depuis l'entrée de la colonne jusqu'en sortie. En effet, la dissolution de la phase vitreuse est inhibée vers la sortie de la colonne, alors que la force ionique reste très faible en solution. Les mécanismes de cette inhibition restent à préciser. Cependant, il a été supposé qu'elle était provoquée par la formation de sites de surface stables au niveau de la phase vitreuse grâce à certains éléments en solution (*e.g.* Si, Pb, Al).

Par comparaison avec des expériences en système fermé, la libération et le transfert des polluants semblent très importants en régime dynamique. En effet, contrairement aux expériences en régime statique à pH non imposé, peu de mécanismes de rétention semblent intervenir en conditions très éloignées de l'équilibre. Par exemple, aucune phase secondaire

ne permet la rétention du zinc. En revanche, il existe deux mécanismes intervenant dans la rétention du plomb. Le mécanisme qui, théoriquement, domine à pH acide est la sorption du plomb à la surface de la pellicule d'altération ou sur les oxydes de fer. Un enrichissement relatif en plomb dans certaines parties de la pellicule d'altération laisse supposer que ce phénomène existe. La rétention s'opère aussi par la formation de carbonates de plomb (cérusite et hydrocérusite) à proximité des grandes billes. La dissolution de ces billes entraîne des micro-hétérogénéités de pH qui expliquent la présence de ces néoformations. Dans les expériences d'exposition à l'extérieur, ces néoformations sont souvent remplacées par des précipités amorphes riches en plomb. En régime dynamique, dans les expériences de laboratoire, les rapports élémentaires en solution montrent que ces mécanismes de rétention sont des phénomènes restant minoritaires alors que la rétention est très marquée en système statique.

Le modèle d'altération proposé en première approche dans cette thèse paraît relativement approprié pour simuler les mécanismes contrôlant la dissolution des scories et les transferts de polluants. Ce modèle est basé sur l'altération d'un assemblage de phase contrôlée par une loi de dissolution cinétique. Cette loi utilise des termes de dépendance proposé par ailleurs dans d'autres modèles d'altération. Ces termes permettent un contrôle de l'altération de l'assemblage (1) vis-à-vis de l'indice de saturation apparent de la phase vitreuse et (2) en fonction de l'activité des protons et de l'espèce Al^{3+} en solution. Ce modèle a été simulé à l'aide des codes de calculs CHESS et HYTEC. Les résultats de simulations reproduisent correctement ceux obtenus dans des expériences complémentaires en régime statique (pH acide imposé). Il en est de même pour les simulations en régime dynamique, une fois l'assemblage de phases modifié par l'ajout d'une faible quantité de sulfures métalliques. Toutefois, il serait intéressant d'améliorer le modèle en identifiant le mécanisme responsable de l'inhibition en haut de colonne dans le but d'utiliser un terme de dépendance plus adapté que l'indice de saturation. De même, il serait possible d'améliorer le modèle afin qu'il puisse simuler la dissolution de la phase vitreuse à une gamme élargie de pH en permettant une dissolution congruente de la phase vitreuse à pH basique. Pour cela, il serait nécessaire de considérer la phase vitreuse comme une solution solide de pôles purs caractérisés par des cinétiques spécifiques.

Perspectives

Les résultats de cette étude démontrent le besoin de poursuivre la caractérisation détaillée de la matrice vitreuse des scories LBF. L'intérêt serait, par exemple, de préciser où sont localisées les phases porteuses du soufre dans les scories (MET-EDS) et de voir si celles-ci sont dissoutes lors des expériences. De cette manière, il serait possible de vérifier l'hypothèse faite sur la présence de sulfures métalliques dans l'assemblage de phases des scories LBF.

Un effort important doit aussi être porté sur la caractérisation de l'état redox du fer dans la phase vitreuse saine et altérée. L'objectif serait (1) de confirmer les hypothèses faites dans cette étude sur l'état redox du fer dans la phase vitreuse et (2) de comprendre pourquoi le fer n'est pas soluble lors de la dissolution de la matrice. L'utilisation d'une combinaison d'outils tels que le EELS, la spectroscopie Mössbauer, le μ -nEXAFS et le MET-EDS peut être envisagée.

Même si les simulations numériques du modèle d'altération proposé dans ce travail permettent de correctement reproduire les résultats expérimentaux, ce modèle peut être amélioré. En guise de première approche, la dissolution sélective de la phase vitreuse a été décrite comme une dissolution congruente suivie d'une condensation de la pellicule d'altération. Dans le modèle, cette dissolution en deux étapes intervient quelque soit le pH. Or la dissolution des verres est congruente, donc non sélective, à pH basique. Le modèle présenté dans cette étude ne rend donc pas correctement compte de la dissolution de la phase vitreuse à pH basique. Pour étendre correctement le modèle de dissolution à une gamme élargie de pH, il serait nécessaire de développer un modèle considérant la phase vitreuse comme une solution solide de pôles purs caractérisés par des lois cinétiques spécifiques. De même, il pourrait être intéressant à l'avenir, d'introduire des paramètres diffusionnels dans le modèle afin de mieux simuler les gradients de concentration (ex : pour l'élément Si) dans la pellicule d'altération.

Un suivi expérimental de l'altération des scories devrait être envisagé directement sur le crassier. Le dispositif pourrait être une colonne de lixiviation *in situ* utilisant des eaux de précipitation ou de ruissellement récoltées sur le site. Le volume de scories à altérer et la durée de l'expérience seraient à adapter. Un dispositif de prélèvement similaire à celui de la colonne de laboratoire pourrait être utilisé. Cela permettrait de suivre les transferts d'éléments et d'évaluer l'ampleur de la rétention des polluants dans les conditions de stockage. De plus, cela permettrait de contaminer volontairement les scories étudiées par les micro-organismes vivant sur le crassier (consortia de bactéries, lichens, diatomées, mousses...), ce qui n'est pas aisé en laboratoire. Ces micro-organismes sont susceptibles de jouer un rôle dans la mobilité ou l'immobilité de certains éléments, voire dans l'augmentation du taux d'altération de certaines phases.

Dans une telle expérience pilote, les conditions d'altération seraient évidemment très proches de celles que les scories rencontrent à la surface du crassier. Ce dispositif permettrait une bien meilleure identification des mécanismes contribuant à l'altération des scories et aux transferts de polluants en surface du crassier. Cependant, certaines caractéristiques du crassier restent relativement peu connues et sont pourtant essentielles. La pression, la température, l'état de saturation en eau, le caractère oxydant ou réducteur du milieu, la présence de chemins préférentiels d'écoulement ou la cimentation des parties basses du crassier sont autant de facteurs à prendre en compte pour avoir une bonne idée des conditions de stockage

et d'altération du matériau. Une étude détaillée du crassier, notamment par sondage, serait nécessaire pour avoir une connaissance approfondie de ces paramètres.

Les scories LBF pourraient aussi être traitées thermiquement pour permettre une reprise de cristallisation fractionnée et poursuivre l'appauvrissement en fer de la phase vitreuse. Inversement, il peut être envisagé de créer un verre homogène à partir des scories. L' idée est d'altérer l'ensemble de ces matériaux obtenus par traitement thermique. Le but est de comprendre quel est le rôle du fer sur la durabilité de la phase vitreuse et de déterminer dans laquelle de ces configurations le matériau libère le moins de polluants.

Dans certaines études, des expériences d'altération ont été menées sur des scories en présence d'acides organiques. Le but était de se rapprocher des conditions de stockage caractéristiques des crassiers colonisés progressivement par les végétaux. Cependant, sur les crassiers, l'action des consortia bactériens ou les effets engendrés par la présence d'autres micro-organismes (lichens, mousses...) n'ont que très rarement été étudiés. Pourtant, ce type d'étude a déjà montré le rôle non négligeable de l'activité de certaines bactéries (*e.g.* sulfato-réductrice) sur les terrils houillers.

Références bibliographiques

- Aagaard, P., Helgeson, H., 1982. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions: I. Theoretical considerations. *American Journal of Science*, 282, 237-285
- Abraitis^a, P.K., Livens, F.R., Monteith, J.E., Small, J.S., Trivedi, D.P., Vaughan, D.J., 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 systems. *Applied Geochemistry*, 15, 1399-1416.
- Abraitis^b, P.K., McGrail, B.P., Trivedi, D.P., Livens, F.R., Vaughan, D.J., 2000. Single-pass flow-through experiments on a simulated waste glass in alkaline media at 40°C. II. Experiments conducted with buffer solution containing controlled quantities of Si and Al. *Journal of Nuclear Materials*, 280, 206-215.
- Abrajano, T.A., Bates, J.K., Woodland, A.B., Bradley, J.P., Bourcier, W.L., 1990. Secondary phase formation during nuclear waste-glass dissolution. *Clays and Clay Minerals*, 38(5), pp. 537-548.
- Advocat, T., 1991. Les mécanismes de corrosion en phase aqueuse du verre nucléaire R7T7. Approche expérimentale. Essai de modélisation thermodynamique et cinétique, Thèse, Strasbourg University, 203 p.
- Advocat, T., Crovisier, J.L., Vernaz, E., 1991. Corrosion du verre nucléaire R7T7 à 90°C : passage d'une dissolution sélective à congruente par élévation du pH. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*, 313(2), 407-412.
- Barna, R., Moszkowicz, P., Gervais, C., 2004. Leaching assessment of road materials containing primary lead and zinc slags. *Waste Management*, 24, 945-955.
- Benjamin, M.M. and Leckie, J.O., 1981. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 79, 209-221.
- Berger, G., Claparols, C., Guy, C., Daux, V., 1994. Dissolution rate of a basalt glass in silica rich solutions: implications for long-term alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 4875-4886.
- Bingham, P.A., Parker, J.M., Searle, T., Williams, J.M., Fyles, K., 1999. Redox clustering of iron in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 253, 203-209.
- Brady, P.V., House, W.A., 1996. Surface-controlled dissolution and growth of minerals. In: Brady, P.V. (Ed.), *Physics and Chemistry of Mineral Surfaces*. CRC Press, New-York, pp. 249-256 (chapter 4).
- Buckwalter, C.Q., Pederson, L.R., 1982. Inhibition of nuclear waste glass leaching by chemisorption. *Journal of the American Ceramic Society*, 65(6), 431-436.
- Bunker, B.C., Tallant, D.R., Headley, T.J., Turner, G.L., Kirkpatrick, R.J., 1988. The structure of leached sodium borosilicate glass. *Phys.Chem. Glasses*, 29, 106-120.
- Calas, G., Cormier, L., Galoysis, L., Jollivet, P., 2003. Structure-property relationships in multi-component oxide glasses. *Comptes Rendus de Chimie*, 5, 1-13.

- Chaussin, C., Hilly, G., 1968. *Métallurgie. Dunod, Paris*, 246, p.
- Cormier L., 2003. La structure des verres étudiés par la diffraction des neutrons. *J. Phys (France)*, 111, 187-210.
- Cormier L., Ghaleb, D., Neuville, D.R., Delaye, J.M., Calas, G., 2003. Chemical dependence of network topology of calcium aluminosilicate glasses: a computer simulation study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 332, 255-270.
- Crovisier, J.L., Advocat, T., Dussossoy, J.L., 2003. Nature and role of natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glasses (Natural analogs of waste containment glasses). *Journal of Nuclear Materials*, 321, 91-109.
- Curti, E., Crovisier, J.L., Morvan, G., Karpoff, A.M., 2006. Long-term corrosion of two nuclear waste reference glasses (MW and SON 68): A kinetic and mineral alteration study. *Applied Geochemistry*, 21, 1152-1168.
- Daux, V., Guy, C., Advocat, T., Crovisier, J.L., Stille, P., 1997. Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90°C: role of aqueous silicon and aluminium. *Chemical Geology*, 142, 109-126.
- De Windt, L., Badreddine, R., Lagneau, V., 2006. Long-term reactive transport modelling of stabilized /solidified waste: from dynamic leaching tests to disposal scenarios. *Journal of Hazardous Materials*, article in press.
- Della Mea, G., Gasparotto, A., Bettinelli, M., Montenero, A., Gasparotto, A., 1986. Chemical durability of zinc-containing glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 84(1-3), 443-451.
- Deneele, D., 2002. Caractérisation, simulations expérimentales et thermodynamiques de l'altération de déchets vitreux. Thèse, Université de Lille I, France, 187p.
- Dimitrova, S.V., 2002. Use of granular slag columns for lead removal. *Water Research*, 36, 4001-4008.
- Dimitrova, S.V., Mehandgiev, D.R., 1998. Lead removal from aqueous solutions by granulated blast-furnace slag. *Water Research*, 32(11), 3289-3292.
- Eckersley, M.C., Gaskell, P.H., Barnes, A.C., Chieux, P., 1988. Structural ordering in a calcium silicate glass. *Nature*, 335(6), 525-527.
- Eick, M.J., Grossl, P.R., Golden, D.C., Sparks, D.L., Ming, D.W., 1996. Dissolution kinetics of lunar glass simulant at 25°C: the effect of pH and organic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 157-170.
- Ettler, V., 2000. Etude du potentiel polluant de rejets anciens et actuels de la métallurgie du plomb dans le district de Příbram (République Tchèque). Thèse, université d'Orléans, France, 341 p.
- Ettler, V., Jehlicka, J., Masek, V., Hruska, J., 2005. The leaching behaviour of lead metallurgical slag in high-molecular-weight (HMW) organic solutions. *Mineralogical Magazine*, 69(5), 737-747.

- Ettler, V., Komarkova, M., Jehlicka, J., Coufal, P., Hradil, D., Machovic, V., Delorme, F., 2004. Leaching of lead metallurgical slag in citric solutions – implications for disposal and weathering in soil environment. *Chemosphere*, 57, 567-577.
- Ettler, V., Legendre, O., Bodéan, F., Touray, J.C., 2001. Primary phases and natural weathering of old lead-zinc pyrometallurgical slag from Příbram, Czech Republic. *The Canadian Mineralogist*, 39, 873-888.
- Ettler, V., Mihaljevic, M., Touray, J.C., Piantone, P., 2002. Leaching of polished sections: an integrated approach for studying the liberation of heavy metals from lead-zinc metallurgical slags. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 173(2), 161-169.
- Ettler^a, V., Johan, Z., Hradil, D., 2003. Natural alteration products of sulphide mattes from primary lead smelting. *Comptes Rendus Geosciences*, 335, 1013-1020.
- Ettler^b, V., Piantone, P., Touray, J.C., 2003. Mineralogical control on inorganic contaminant mobility in leachate from lead-zinc metallurgical slag: experimental approach and long-term assessment. *Mineralogical Magazine*, 67(6), 1269-1283.
- Farges, F., Lefrère, Y., Rossano, S., Berthereau, A., Calas, G., Brown, G.E., 2004. The effect of redox state on the local structural environment of iron in silicate glasses: a combined XAFS spectroscopy, molecular dynamics, and bond valence study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 244, 176-188.
- Farley, K.J., Dzombak, D.A., Morel, F. M., 1985. A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 106(1), 226-242.
- Frischat, G.H., Poggemann, J.F., Heide, G., 2004. Nanostructure and atomic structure of glass seen by atomic force microscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 345&346, 197-202.
- Galoisys, L., Calas, G., Arrio, M.A., 2001. High-resolution XANES spectra of iron in minerals and glasses: structural information from the pre-edge region. *Chemical Geology*, 174, 307-319.
- Gervais, C., 1999. Evaluation environnementale des perspectives de valorisation en BTP de scories de première fusion de plomb et de zinc. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 218 p.
- Gadeau, R., 1959. Métaux non ferreux: cuivre, zinc, plomb, étain, nickel. *Librairie Armand Colin, Paris*.
- Gaskell, P.H., 2001. Medium range order and random networks. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 293-295, 146-152.
- Gin, S., Mestre, J.P., 2001. SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5. *Journal of Nuclear Materials*, 295, 83-96.
- Gin, S., Jégou, C., Vernaz, E., 2000. Use of orthophosphate complexing agents to investigate mechanisms limiting the alteration kinetics of French SON 68 nuclear glass. *Applied Geochemistry*, 15, 1505-1525.

- Gin, S., Ribet, I., Couillard, M., 2001. Role and properties of the gel formed during nuclear glass alteration: importance of gel formation conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 298, 1-10.
- Gislason, S.R., Oelkers, E.H., 2003. Mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution: II. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of pH and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(20), 3817-3832
- Goodman, C.H.L., 1985. The structure and properties of glass and the strained mixed cluster model. *Phys. Chem. Glasses*, 26, 1-10.
- Grambow, B., 1985. A general rate equation for nuclear waste glass corrosion. *Mater. Res. Soc. Symp., Proc.*, 44, 15-27.
- Grambow, B., Müller, R., 2001. First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment. *Journal of Nuclear Materials*, 298, 112-124.
- Greaves, G.N., Ngai, K.L., 1995. Reconciling ionic-transport properties with atomic structure in oxide glasses. *Physical review B*, 52, pp. 6358-6380.
- Greaves, G. N. (1989). EXAFS, glass structure and diffusion. *Phil. Mag. B* 60 ; 793-800.
- Greaves, G.N., Fontaine, A., Lagarde, P., Raoux, D., Gurman, S.J., 1981. Local structure of silicate glasses. *Nature*, 293, 611-616.
- Guy, C., Schott, J., 1989. Multisite surface reaction versus transport control during the hydrolysis of a complex oxide. *Chemical Geology*, 78, 181-204.
- Holland, D., Mekki, A., Gee, I.A., McConville, C.F., Johnson, J.A., Johnson, C.E., Appleyard, P., Thomas, M., 1999. The structure of sodium iron silicate glass – a multi-technique approach. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 253, 192-202.
- Hudson, G.A., Bacon, F.R., 1958. Inhibition of alkaline attack on soda-lime glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 37(4), 185-188.
- Ingram, M.D., 1991. Relaxation processes in ionically conducting glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 131-133, 995.
- Jégou, C., Gin, S., Larché, F., 2000. Alteration kinetics of a simplified nuclear glass in an aqueous medium: effects of solution chemistry and of protective gel properties on diminishing the alteration rate. *Journal of Nuclear Materials*, 280, 216-229.
- Jollivet, P., Minet, Y., Nicolas, M., Vernaz, E., 2000. Simulated alteration tests on non-radioactive SON 68 nuclear glass in the presence of corrosion products and environmental materials. *Journal of Nuclear Materials*, 281, 231-243.
- Karamanov, A., Pelino, M., 2001. Crystallisation phenomena in iron-rich glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 281, 139-151
- Karamanov, A., Pisciella, P., Pelino, M., 2000. The crystallisation kinetics of iron rich glass in different atmospheres. *Journal of The European Ceramic Society*, 20, 2223-2237.

- Karamanov, A., Pisciella, P., Pelion, M., 1999. The effect of Cr₂O₃ as a nucleating agent in iron-rich glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 2641-2645.
- Lagneau, V., 2003. R2D2 : reactive transport and waterflow on an odd dimension 2 grid. Notice technique et de vérification, rapport technique LHM-RD-03-05, Ecole des Mines de Paris (France).
- LeGal, X., Crovisier, J.L., Gauthier-Lafaye, F., Honnorez, J., Grambow, B., 1999. Altération météorique de verres volcaniques d'Islande: changement du mécanisme à long terme. *Compte Rendus de l'Académie des Sciences, Earth and Planetary Sciences, Paris*, 329, 175-181.
- Lemmens, K., 2001. The effect of clay on the dissolution of nuclear waste glass. *Journal of Nuclear Materials*, 298, 11-18.
- Leturcq, G., Berger, G., Advocat, T., Vernaz, E., 1999. Initial and long-term dissolution rates of aluminosilicate glasses enriched with Ti, Zr and Nd. *Chemical Geology*, 160, 39-62.
- Mahé-Le Carlier, C., Le Carlier de Veslud, C., Ploquin, A., Royer, J.J., 2000. L'altération naturelle des scories de la métallurgie ancienne : un analogue des déchets vitrifiés. *C.R. Acad. Sci. Paris II*, 330, 179-184.
- Ménard, O., Advocat, T., Ambrosi, J.P., 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. *Applied Geochemistry*, 13, 105-126.
- Munier, I., Crovisier, J.L., Grambow, B., Fritz, B., Clément, A., 2004. Modelling the alteration gel composition of simplified borosilicate glasses by precipitation of an ideal solid solution in equilibrium with the leachant. *Journal of nuclear Material*, 324, pp. 97-115.
- Morrison, C., Hooper, R., Lardner, K., 2003. The use of ferro-silicate slag from ISF zinc production as a sand replacement in concrete. *Cement and Concrete research*, 33, 2085-2089.
- Munier, I., Crovisier, J.L., Grambow, B., Fritz, B., Clément, A., 2004. Modelling the alteration gel composition of simplified borosilicate glasses by precipitation of an ideal solid solution in equilibrium with the leachant. *Journal of nuclear Material*, 324, pp. 97-115.
- Oelkers, E.H., Gislason, S.R., 2001. The mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution: I. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of aqueous Al, Si and oxalic acid concentration at 20°C and pH 3 and 11. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(21), 3671-368
- Perdrix, E., Suchaud, F., Batonneau, Y., 2000. Elemental and molecular analysis of dusts emitted by a lead and zinc smelter. *Ière journées Françaises de chimie environnementale, Nancy, 13-15 décembre*.
- Pierrard, J.C., Rimbault, J., Aplincourt, M., 2002. Experimental study and modelling of lead solubility as a function of pH in mixtures of ground waters and cement waters. *Water Research* 36, 879-890.

- Pisciella, P., Crisucci, S., Kamaranov, A., Pelino, M., 2001. Chemical durability of glasses obtained by vitrification of industrial wastes. *Waste Management*, 21, 1-9.
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., Kudryavtzev, D.I., Dupré, B., 2005. Basalt weathering in Central Siberia under permafrost conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(24), 5659-5680
- Rebiscoul, D., Frugier, P., Gin, S., Ayrat, A., 2005. Protective properties and dissolution ability of the gel formed during nuclear glass alteration. *Journal of Nuclear Materials*, 342, 26-34.
- Romero, M., Rincon, J.Ma. 1998. Preparation and properties of high iron oxide content glasses obtained from industrial wastes. *Journal of the European Ceramic Society*, 18, 153-160.
- Rossano, S., Ramos, A.Y., Delaye, J.M., 2000. Environment of ferrous iron in CaFeSi₂O₆ glass; contributions of EXAFS and molecular dynamics. *Journal of Non Crystalline Solids*, 273, pp. 48-52.
- Rybicki, J., Rybicka, A., Witkowska, A., Bergmanski, G., Di Cicco, A., Minicucci, M., Manchini, G., 2001. The structure of lead-silicate glasses: molecular dynamics and EXAFS studies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13, 9781-9797.
- Schindler, P.W., Furst, B., Dick, R., Wolf, P.U., 1976. Liquid properties of surface silanol groups, I: surface complex formation with Fe, Cu, Cd, and Pb. *Journal of Colloid Interface Science*, 55(2), pp. 469-475.
- Scholze, H., 1990. Glass: nature, structure and properties. Springer Verlag Ed., 454p.
- Seifert, F., Mysen, B.O., Virgo, D., 1982. Three-dimensional network structure of quenched melts (glass) in the systems SiO₂-NaAlO₂, SiO₂-CaAl₂O₄ and SiO₂-MgAl₂O₄. *The American Mineralogist*, 67, 696-717.
- Sobanska, S., Ledésert, B., Deneele, D., Laboudigue, A., 2000. Alteration in soils of slag particles resulting from lead smelting. *C. R. Acad. Sci. Paris, Earth and Planetary Sciences*, 331, 271-278.
- Sobanska, S., Ricq, N., Laboudigue, A., Guillermo, R., Brémard, C., Laureyns, J., Merlin, J.C., Wignacourt, J.P., 1999. Microchemical investigations of dust emitted by a Lead smelter. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1334-1339.
- Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N., Fourrier, H., Perdrix, E., 2002. Assesment of the contamination of cultivated soils by eighteen trace elements around smelters in north of France. *Water, Air and soil Pollution*, 135, 173-194.
- Stoch, P., 2004. Mössbauer spectroscopy study of the crystallization of vitrified waste incineration ashes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 345&346, 153-156.

- Techer, I., Advocat T., Lancelot, J., Liotard, J.M., 2000. Basaltic glass: alteration mechanisms and analogy with nuclear waste glasses. *Journal of Nuclear Materials*, 282, 40-46.
- Techer, I., Advocat, T., Lancelot, J., Liotard, J.M., 2001. Dissolution kinetics of basaltic glasses: control by solution chemistry and protective effect of the alteration film. *Chemical Geology*, 176, 235-263
- Trotignon L., A. Didot, O. Bildstein, V. Lagneau and Y. Margerit, 2005. Design of 2-D Cementation Experiment in Porous Medium Using Numerical Simulation. *Oil and Gas Science and Technology*, 60, 307-318.
- Van der Lee, J., 1997. Modélisation du comportement géochimique et du transport des radionucléides en présence de colloïdes. Thèse, Ecole des Mines de Paris, France,
- Van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P., 2003. Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Computers&Geosciences*, 29, 265-275
- Verguts, P., 2005. A two-dimensional mathematical simulation model for a non-ferrous blast furnace. *PhD Thesis manuscript*, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium, 164p.
- Verhaeghe, F., Wollants, P., Blanpain, B., Hayes, P., Jak, E., 2002. Modelling of a lead blast furnace, *Proc. CSIRO, 4th Australian Melt Chemistry Symposium*, 10-11 December.
- Vernaz, E., 2002. From nuclear fuels to waste : current research – Estimating the lifetime of R7T7 glass in various media. *Comptes Rendus de Physique*, 3,813-825.
- Vernaz, E., Gin, S., Jégou, C., Ribet, I., 2001. Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modelling. *Journal of Nuclear Materials*, 298, 27-36.
- Wang, P.W., Zhang, L., 1996. Structural role of lead silicate glasses derived from XPS spectra. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 194, 129-134.
- Wolf-Boesnisch, D., Gislason, S.R., Oelkers, E.H., Putnis, C.V., 2004. The dissolution rates of natural glasses as a function of their composition at pH 4 and 10.6, and temperatures from 25 to 74°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(23), 4843-4858.
- Zachariasen, W. H., 1932. The atomic arrangement in glass. *Journal of American Chemical Society*, 54, 3841-3851.

Résumé

L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre les mécanismes de relargage et de rétention des polluants (Pb, Zn) intervenant lors de l'altération de scories issues de la métallurgie du plomb (procédé Lead Blast Furnace). Dans un premier temps, une caractérisation détaillée de la phase majoritaire (phase vitreuse) a permis une meilleure localisation des polluants. La Microscopie Electronique à Transmission (MET) et une étude détaillée des propriétés magnétiques du matériau ont montré : (1) que la matrice vitreuse, auparavant supposée homogène et majoritaire, est caractérisée par un début de cristallisation fractionnée massive de nano-oxydes de fer substitués en zinc (magnétite et peut-être wüstite ou franklinite) et (2), que le plomb est contenu uniquement dans des phases bien individualisées (séparation liquide-liquide totale pendant la fusion). Ceci modifie fortement les proportions et la composition de la phase vitreuse du matériau. En régime dynamique dans des conditions très éloignées de l'équilibre (au contact d'une eau pure) la phase vitreuse et les billes de plomb métal sont les deux principales phases à s'altérer. A l'inverse, les oxydes de fer cristallisés sont relativement stables. La dissolution sélective de la phase vitreuse entraîne la libération des éléments modificateurs du réseau vitreux (Ca, Na, Mg, Mn...) et la formation d'une pellicule d'altération aux propriétés non protectrices. Elle est peu dense et constituée des éléments les moins mobiles (Si, Al et Fe). Pour des raisons indéterminées, l'altération de la phase vitreuse saine peut être totalement inhibée alors que l'écart à l'équilibre est maintenu très grand. Des hypothèses ont été proposées pour expliquer ce phénomène. Grâce à ces résultats, un modèle d'altération des scories et de la libération des polluants a pu être proposé et simulé à l'aide des codes géochimiques CHESS et de réaction-transport HYTEC. Ce modèle est basé sur le contrôle de l'altération d'un assemblage de phase par la dissolution sélective de la phase vitreuse. Le modèle permet un contrôle de la dissolution par des dépendances cinétiques vis-à-vis de la chimie de la solution et de l'indice de saturation apparent de la phase vitreuse.

Mots-clefs : lixiviation en régime dynamique - scories métallurgiques - matrice vitreuses - pellicule d'altération - mobilité/rétention du plomb – modèle d'altération – simulation numérique

Title : Nano-structures and alteration mechanisms of lead metallurgical slags : similarities and particularities compared to others industrial or natural vitreous materials

Abstract

The aim of this work is to better understand the mechanisms which lead to pollutant releases and retention during Lead metallurgical slag leaching. First, a detailed characterisation of the major phase (glass matrix) leads to a better identification of the pollutant bearing phases. Transmission Electron Microscopy (TEM) and a detailed study concerning magnetic properties of these by-products have shown: (1) that the glass matrix, previously expected to be the major and rather homogeneous phase, is characterised by a massive start of fractional crystallisation by the formation of iron-rich zinc substituted nanometric crystallised oxides (magnetite and perhaps wüstite or franklinite) and (2), that Pb is only contained in well individualised phases (caused by a liquid-liquid separation during the melt). This dramatically changes vitreous phase amounts and composition. In open flow systems (supplied in pure water) and far from equilibrium conditions, vitreous phase and metallic lead droplets are the two main phases to be altered. On the contrary, crystallised iron oxides are relatively stable. Dissolution of the vitreous phase by the preferential loss of modifier elements (Ca, Na, Mg, Mn...) contributes to the formation of a non protective altered layer. This layer is less dense and composed of the more stable elements (Si, Fe and Al). In certain conditions, a not determined mechanism can totally inhibit the dissolution of the fresh vitreous phase while solution is kept far from equilibrium. Hypotheses have been proposed to explain this phenomenon. Thanks to these experimental results, a model concerning mechanisms controlling slag alteration and pollutant releases is proposed. This model has been simulated by the combined use of a geochemical reaction code (CHESS) and a reaction-transport code (HYTEC). In this model, dissolution of the primary phases is kinetically controlled by the selective dissolution of the vitreous phase. Kinetic dependences are used to inhibit or to catalyse slag alteration regarding to the solution chemistry and the apparent saturation state of the vitreous phase.

Keywords : open flow lixiviation tests – metallurgical slags – glass matrix – altered layer - lead mobility/retention – alteration model – numerical simulation