

Mise au point d'un protocole de micro-caractérisation de déchets issus de l'incinération





ETUDE N° 98-0107/1A

**MISE AU POINT D'UN PROTOCOLE DE
MICRO-CARACTERISATION DE DECHETS ISSUS
DE L'INCINERATION**

RAPPORT FINAL

mai 2000

P. PIANTONE - BRGM Orléans

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégialement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
RECORD, Mise au point d'un protocole de micro-caractérisation de déchets issus de l'incinération, 2000, 195 p, n°98-0107/1A.
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2000

Abstract

This study was based on the mineralogical characterization of (a) two types of bottom ash from waste incineration (Municipal Solid Waste Incineration [MSWI] bottom ash and Industrial Waste Incineration [IWI] bottom ash), (b) two types of fly ash from fume scrubbing (MSWI fly ash and IWI fly ash) and (c) four samples of Fly Ash (FA) from successive stages in a phosphating stabilization process (raw FA, washed FA, phosphatic FA, calcined FA). During the course of this study, most of the standard mineralogical tools used in solid preparation and characterization were tested, such as physical fractionation of products, X-ray diffraction, Infra-Red (IR) spectroscopy, chemical analysis on raw and fractionated products, chemical balance approaches, thin section preparation, micrographic observations, electronic micromapping, microanalysis, statistical processing of microanalysis data, mass distribution modelling of identified minerals, metal speciation.

Although distribution modelling of the main phases generally provides satisfactory results for most samples, this is not necessarily the case for metals (difficulty in identifying the representative poles of metal distribution) and the initial approach thus needs to be refined through more specific approaches (e.g. metal-by-metal studies). The quality of the results depends heavily on the location of the metals (random distribution, extremely punctual anomalies) and their initial contents. Zinc, which is generally well represented in studied samples and widely distributed within main phases, provides coherent balances, whereas no coherent balance is obtained for chromium. Between these two extreme cases, other analysed metals (Pb and Cu) show a contrasted behaviour.

Concerning the monitoring of the chemical stabilization process, the objectives were to :

- define the mineralogical phases present in the solid products issued from key stages of the inerting process;
- based on chemical and mineralogical variations of the solids, record the main physico-chemical processes involved;
- locate the elements we wish to stabilize and define their behaviour;
- through analysis of the solids, provide evidence to validate or invalidate the pertinence of the concerned process;
- draw up characterization protocols that take into consideration the constraints associated with an industrial approach. All the objectives set were successfully reached.

The tests carried out during this approach also made it possible to specify rules of conduct for the preparation, storage and analysis of each sample type so as to avoid the classic pitfalls associated with such an approach: evolution of components sensitive to

air, aggressiveness of certain components with respect to the equipment, instability of mineral phases during microanalysis, etc.

Upon completion of the study, four simplified flowcharts (one for incineration bottom ash, one for fume scrubbing fly ash, and two for the stabilization process monitoring) showing the necessary stages for an optimized minimal characterization were proposed.

Although there is room for further improvement, the presented approach has the quality of formalizing a study protocol that enables quantification of the phases making up a type of waste. The approach could be improved through a better understanding of incineration products, but this would demand increased observations so as to obtain a critical mass of data for defining a typology (chemistry, mineral phases present, process). Unfortunately, the level of knowledge for certain types of waste, such as IWI bottom ash and IWI fly ash, is still insufficient.

Despite these minor reservations, however, the described approach can be transposed to the characterization of all types of products issued from thermal processes. It also offers the advantage of providing simplified flowcharts that can serve as a basis for a common approach that could eventually lead to a standardized protocol.

Résumé

Cette étude a porté sur la caractérisation minéralogique :

- de deux types de Mâchefers d'Incinération de Déchets (Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères « MIOM » et Mâchefers d'Incinération de Déchets Industriels « MIDI ») ;
- de deux types de Résidus d'Épuration de Fumées (Résidus d'Épuration de Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères « REFIOM » et Résidus d'Épuration de Fumées de Déchets Industriels « REFIDI ») ;
- de quatre échantillons de Cendres Volantes (CV) provenant des étapes successives d'un procédé de stabilisation par phosphatation (CV brute, CV lavée, CV phosphatée, CV calcinée).

Au cours des travaux développés, la majorité des outils minéralogiques classiques utilisés pour la préparation et la caractérisation des solides ont été testés : fractionnement physique des produits, diffractométrie des rayons X, spectroscopie IR, analyses chimiques sur produits bruts et fractionnés, approche par bilans chimiques, confection de lames minces, observations micrographiques, microcartographie électronique, microanalyse, traitement statistique des données de la microanalyse, modélisation de la répartition massique des minéraux identifiés et spéciation des métaux.

Si la modélisation de la répartition des phases majeures donne pour la plupart des échantillons des résultats satisfaisants, pour les métaux celle-ci demeure encore délicate (difficulté pour identifier des pôles représentatifs de la distribution de métaux). Ainsi, pour ces derniers, cette démarche (originale) demanderait à être affinée par des approches plus spécifiques (études métaux par métaux). En effet, la qualité des résultats est très dépendante de la localisation des métaux (répartition aléatoire, anomalies très ponctuelles) et des teneurs de départ. Dans le cas du zinc, qui est en général bien représenté dans les échantillons étudiés, et largement réparti dans les phases majeures, les bilans sont cohérents. A l'inverse, pour le chrome, aucun bilan cohérent n'a été obtenu. Entre ces deux positions extrêmes, les autres métaux analysés (Pb et Cu), présentent des comportements contrastés.

Dans le cas d'un suivi de procédé chimique de stabilisation, les objectifs étaient les suivants :

- définir les phases minéralogiques présentes dans les produits solides issus des phases clés du procédé d'inertage ;
- documenter à travers les variations chimiques et minéralogiques des solides les processus physico-chimiques majeurs mis en jeux ;
- localiser et définir le comportement des éléments que l'on souhaite stabiliser ;

- apporter à travers l'analyse des solides les arguments permettant de valider ou d'invalider la pertinence du procédé mis en jeu ;
- proposer des protocoles de caractérisation prenant en compte les contraintes impliquées par une démarche industrielle. Les objectifs assignés ont été parfaitement atteints.

Les essais menés au cours de cette démarche ont aussi permis de préciser des règles de préparation, de conservation, et d'analyse de chaque type d'échantillon, afin d'éviter les écueils classiques d'une telle approche : évolution de composés sensibles à l'air, agressivité de certains composés vis-à-vis des matériels, instabilité des phases minérales lors de la microanalyse...

A l'issue de cette étude, quatre organigrammes simplifiés décrivant les différentes étapes nécessaires à une caractérisation minimale optimisée sont proposés : un pour les mâchefers d'incinération, un pour les résidus d'épuration de fumées, deux pour le suivi d'un procédé de stabilisation.

Bien que susceptible d'être encore améliorée, la démarche présentée a le mérite de formaliser un protocole d'étude qui autorise une quantification des phases constitutives d'un déchet. L'amélioration de la démarche passe par une meilleure connaissance des produits d'incinération. Elle nécessite une multiplication des observations pour obtenir une masse critique de données permettant de définir une typologie (chimie, phases minérales présentes, processus). Malheureusement pour certains déchets le degré de connaissance atteint est encore insuffisant : MIDI, REFIDI.

Cependant, malgré ces quelques réserves, la démarche décrite peut être transposée à la caractérisation de tout type de produits issus de procédés thermiques. Elle a aussi le mérite d'offrir des organigrammes simplifiés pouvant servir de base à une démarche commune permettant à terme la normalisation d'un protocole.

Synthèse

Introduction

Avant toute tentative de stockage ou de valorisation d'un déchet stabilisé ou inerté, il apparaît nécessaire de localiser les substances potentiellement toxiques qui le constituent. La connaissance de cette distribution est très importante pour la définition des processus susceptibles d'intervenir dans la dégradation des structures piégeant les substances toxiques. Une telle détermination doit entrer dans les protocoles de certification des produits inertés et être prise en compte dans les scénarios de valorisation ou de stockage des déchets. Seule l'approche minéralogique et cristallochimique peut répondre à cette nécessité.

Cette étude, réalisée à frais partagés entre le BRGM et l'Association RECORD (REseau COopératif de Recherche sur les Déchets), a pour objectif de déterminer, à partir de cas concrets, une démarche et le choix de moyens permettant une optimisation de la caractérisation des résidus d'incinération. Le rapport présenté correspond au rapport final de l'opération menée selon les termes du contrat 98-0107/A.

Les travaux ont porté sur la caractérisation minéralogique :

- de deux types de Mâchefers d'Incineration de Déchets (Mâchefers d'Incineration d'Ordures Ménagères MIOM et Mâchefers d'Incineration de Déchets Industriels MIDI) ;
- de deux types de Résidus d'Épuration de Fumées (Résidus d'Épuration de Fumées d'Incineration d'Ordures Ménagères REFIOM et Résidus d'Épuration de Fumées de Déchets Industriels REFIDI) ;
- de 4 échantillons de cendres volantes CV provenant des étapes successives d'un procédé de stabilisation par phosphatation (CV brute, CV lavé, CV phosphaté, CV calciné).

Au cours de cette étude, la majorité des outils minéralogiques classiques utilisés pour la préparation et la caractérisation des solides ont été testés : fractionnements physiques des produits, diffractométrie des rayons X, spectroscopie, analyses chimiques sur produits bruts et fractionnés, approche par bilans chimiques, confection de lames minces, observations micrographiques, microcartographie électronique, microanalyse, traitement statistique des données de la microanalyse, modélisation de la répartition massique des minéraux identifiés et spéciation des métaux.

Principaux résultats

- L'ensemble des résidus d'incinération caractérisés présente une grande hétérogénéité de constitution (tabl. A). Cette hétérogénéité dépend de facteurs multiples : composition des déchets incinérés, combustion avec des conditions de température et de fugacité en oxygène hétérogène, type des procédés utilisés pour l'épuration des fumées.

	<i>Espèces</i>	<i>Minérales</i>	MIOM	MIDI	REFIOM	REFIDI	CV brute
Chlorures	Sylvite	KCl				•	•
	Halite	NaCl	•		•	•	•
Carbonates	Calcite	CaCO ₃	•	•	•	•	•
	Withérite	BaCO ₃		•			
	Sidérite	FeCO ₃	•				
	Dolomite	CaMg (CO ₃) ₂			•		
	Natron	Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O			•		
	Thaumasite	(1)			•		
	Vatérite	CaCO ₃			•		
Hydroxyde	Portlandite	Ca(OH) ₂	•	•	•	•	
Sulfates	Anhydrite	CaSO ₄	•		•		•
	Alunite	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	•				
	Natrojarosite	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	•				
	Gypse	CaSO ₄ .2H ₂ O	•			•	
	Ettringite	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ .26H ₂ O			•		
	Parabutlérite	Fe(SO ₄)(OH).2H ₂ O			•		
	Thénardite	Na ₂ SO ₄			•	•	
Phosphate	Apatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,OH)	•	•		•	•
	Brushite	CaHPO ₄ .2H ₂ O		•			
	Triplite	(Mn,Fe,Mg,Ca)PO ₄ (F,OH)		•			
	Variscite	AlPO ₄ .2H ₂ O			•		
	Collinsite	Ca ₂ Mg(PO ₄) ₂ .2H ₂ O				•	
Silicates	Microcline	KAlSi ₃ O ₈	•				•
	Plagioclase	Ca _x Na _(1-x) Al _(1+x) Si _(3-x) O ₈	•		•		•
	Gehlenite	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	•		•		•
	Clinopyroxène	(Mg,Fe)[SiO ₃]	•				
	Orthopyroxèn	Ca(Fe,Mg) [SiO ₃] ₂	•				
	Boggsite	(2)	•				
	Rosenhahnite	Ca ₃ Si ₃ O ₈ (OH) ₂		•			
	Forstérite	Mg ₂ SiO ₄			•		
	Vésuvianite	(3)					•
	Polymorphes	SiO ₂	•	•	•	•	•
	Agrellite	NaCa ₂ Si ₄ O ₁₀ F				•	
Oxydes	Magnétite	Fe ₃ O ₄	•	•	•		
	Corindon	Al ₂ O ₃		•			
	Hématite	Fe ₂ O ₃		•	•		
	Rutile	TiO ₂		•			•
	Grossite	CaAl ₄ O ₇				•	
Autres	Fluorine	CaF ₂		•	•		
	Thomsenolite	NaCaAlF ₆ .H ₂ O				•	
	Soufre	S		•			
Sulfures			•	•			
Amorphes	Verres + phases amorphes		•	•	•	•	•

Tabl. A - Synthèse des observations faites sur les résidus de l'incinération : phases majeures identifiées par diffractométrie X et spectroscopie infrarouge.

- (1) Ca₆Si₂(CO₃)₂(SO₄)₂(OH)₁₂.24H₂O
 (2) Ca₈Na₃(Si, Al)₉₆O₁₉₂.70H₂O (zéolite)
 (3) Ca₁₀Mg₂Al₄(SiO₄)₅(Si₂O₇)₂(OH)₄

Aux minéraux identifiés par diffractométrie (rayons X) ou spectroscopie infrarouge, il faut ajouter la présence d'une phase vitreuse (entre 10 à 20 %) et les phases distribuées en traces (moins de 5 %), notamment les alliages métalliques, les métaux, les sulfures très rarement identifiés par les méthodes d'analyse minéralogique de routine. Le fait qu'ils puissent présenter un poids important dans la distribution des métaux lourds justifie qu'une démarche particulière leur soit réservée (observations au microscope métallographique et électronique).

Une bonne illustration des possibilités de distribution des métaux lourds peut être donnée par l'exemple du zinc. Ce métal est susceptible d'être distribué dans les silicates (mélilite, verres), capables d'assurer un poids majoritaire dans sa distribution (entre 30 et 70 % pour les MIOM et les Cendres Volantes), les sulfates, les carbonates, les sulfures (sphalérite) et les minéraux du groupe de la zincite (oxydes). Dans les Cendres Volantes, les minéraux du groupe de la zincite, malgré une présence minimale (moins de 0,5 % de la masse globale de l'échantillon) représentent environ 7 % de la distribution du zinc. Le cas du zinc reste malgré tout exceptionnel, pour les autres métaux les possibilités de distribution sont moins larges bien que leur solubilité dans les verres et certains silicates soient aussi possibles.

- Les résultats du suivi du procédé de stabilisation chimique par phosphatation permettent une description fidèle des processus mis en jeu :
 - lavage avec un départ des sels et un gain en carbone minéral ;
 - phosphatation avec une croissance de P et une perte en carbone minéral ;
 - calcination avec un départ de la matière organique (destruction des dioxines-furanes), du Cl, S et carbone minéral.

L'augmentation du carbone minéral, synchrone au lavage des sels, marque une carbonatation du résidu. La première chute de carbone minéral correspond à son attaque ménagée lors de l'ajout d'acide phosphorique (H_3PO_4) et la phosphatation de la calcite selon une réaction que l'on peut schématiser de la manière suivante :



La deuxième chute du carbone minéral au cours de la calcination est à relier à la poursuite de la réaction précédente.

- Les données analytiques rassemblées par cette étude ont permis la réalisation d'essais de réconciliation de données : reconstitution de la répartition relative des phases minérales à partir de l'analyse chimique du déchet et des minéraux présents. La pertinence de la démarche a été évaluée. Concernant le MIOM, le MIDI, le REFIOM et les Cendres Volantes, la démarche est pertinente pour les éléments majeurs à l'exception des alcalins (Na et K) et du chlore. Pour ces éléments, des problèmes inhérents à la caractérisation (identification des chlorures de calcium) et à l'analyse (migration ou sublimation sous le faisceau électronique) existent. Pour les REFIDI, les résultats sont peu satisfaisants : une amélioration de la démarche est nécessaire.

Pour la spéciation des métaux, cette démarche (originale) demanderait à être affinée par des approches plus spécifiques (études métaux par métaux). En effet, la qualité des résultats est très dépendante de leur localisation et des teneurs de départ. Les bilans concernant le zinc sont relativement cohérents car Zn est bien représenté et largement réparti dans les phases majeures. A l'inverse, pour le chrome, aucun bilan cohérent n'a été validé du fait de sa répartition aléatoire et de la présence d'anomalies très ponctuelles. Entre ces deux positions extrêmes, les autres métaux analysés, Pb et Cu, présentent des comportements contrastés.

Protocoles

Les essais menés au cours de cette démarche ont aussi permis de préciser des règles de préparation, de conservation, et d'analyse de chaque type d'échantillon afin d'éviter les écueils classiques auxquels peut se heurter une telle approche : aspect évolutif du produit sensible à l'air, agressivité de certains composés chimiques présents vis-à-vis des matériels, instabilité des phases minérales lors de la microanalyse...

A la suite, de cette étude, quatre organigrammes simplifiés décrivant les différentes étapes nécessaires à une caractérisation minimale optimisée sont proposés : un pour les mâchefers d'incinération, un pour les résidus d'épuration de fumées, deux pour le suivi d'un procédé de stabilisation. Un exemple d'organigramme est présenté figure A.

Dans cette synthèse, seuls quelques points clés de la démarche seront abordés.

- Le cas de l'échantillonnage constitue l'un de ces points clés. L'échantillonnage de produits hétérogènes comme les mâchefers résume bien le problème. Cette phase critique de la démarche peut se décliner en trois points :
 - pour les phases primaires réactives (portlandite) ou secondaires issues de la maturation (carbonates, sulfates), la sensibilité à l'échantillonnage sera négligeable car ces phases se trouvent surtout distribuées dans des fractions fines et seront, de ce fait, largement réparties ;
 - pour les phases de haute température (mélilite, wollastonites, verres issus de demixtion,...) le problème lié à l'échantillonnage bien que plus sensible, sera encore limité, il dépendra de la taille des noyaux de fusion ;
 - pour les métaux et les minéraux néoformés à partir des phases contenant des métaux, le problème de l'échantillonnage reste crucial. Un effet de pépite (concentration locale très riche) est toujours possible dans ce type de solide car la mobilité de la majorité des métaux reste réduite au cours des processus.

Il faut quand même remarquer, à l'encontre du point trois, que certains métaux, sont susceptibles d'être redistribués par les processus aboutissant au matériau final (exemple, le plomb et le zinc par la carbonatation, le zinc par sa prise en compte dans le réseau de silicates). Leurs teneurs seront, de ce fait, homogénéisées et l'effet de pépite diminué.

Dans le cas d'échantillonnage sur des anciens stocks, les prélèvements destructifs (tarières, forage par battage) devront s'accompagner d'études de parement car les minéraux néoformés au cours de la maturation des produits d'incinération sont généralement très fragiles (phases collomorphes chargées en eau).

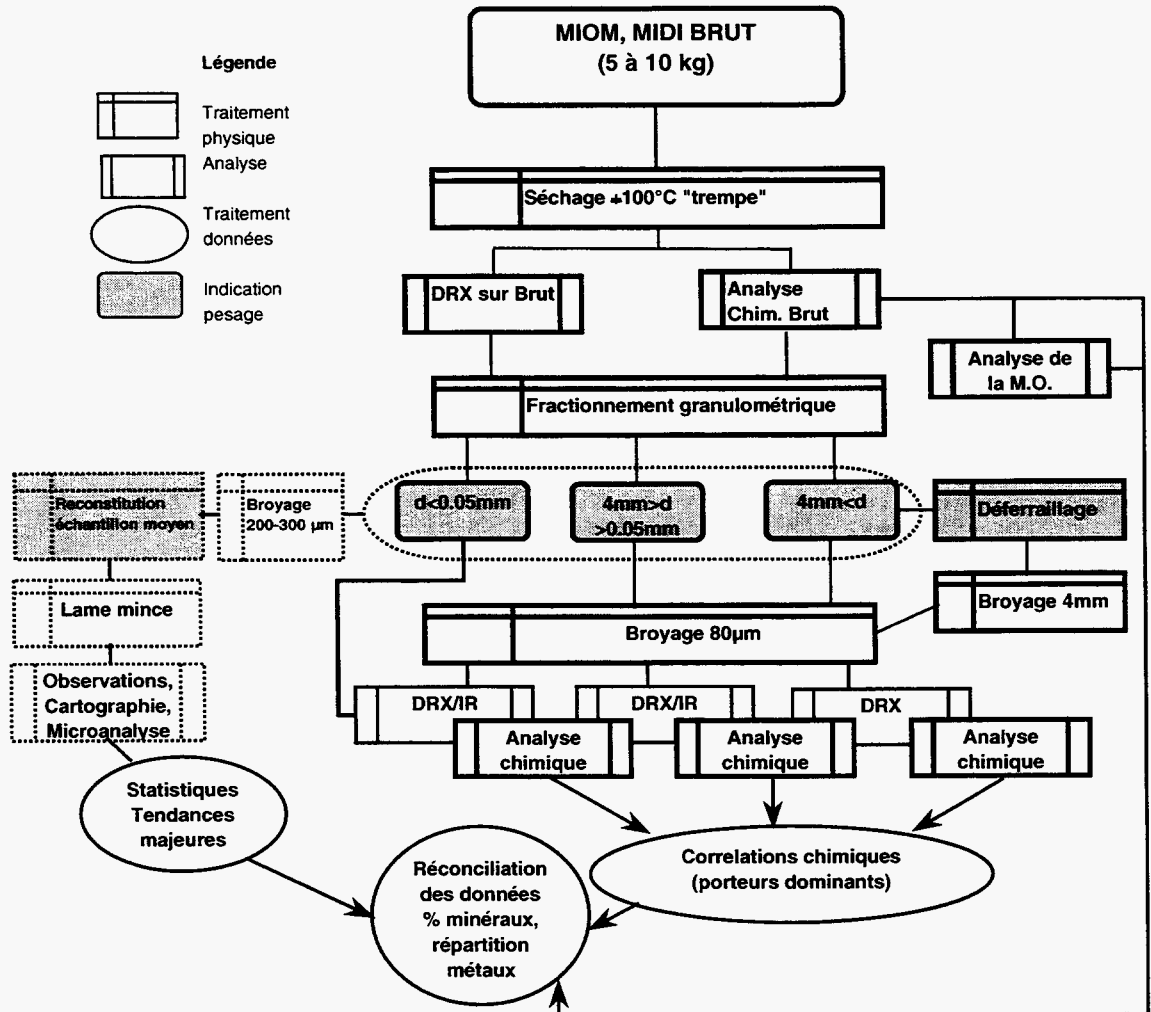


Fig. A - Mâchefer, organigramme simplifié décrivant des différentes étapes nécessaires pour une caractérisation minimale optimisée.

Dans le cas d'un échantillon hétérogène, la confection d'une lame mince ou section polie représentative de l'échantillon s'avère impérative. La lame ou section polie sera réalisée à partir d'un échantillon reconstitué. Ce dernier sera préparé à partir des « tamisats » obtenus par fractionnement granulométrique en tenant compte du poids relatif des différentes fractions. Chaque fraction, broyée à une granulométrie moyenne comprise entre 200 et 300 μm , sera prélevée après homogénéisation. L'échantillon obtenu de masse supérieure à 100 g sera homogénéisé et une prise obtenue par diviseur servira à la confection de la lame mince ou la section polie.

- La réactivité des produits étudiés constitue un autre de ces points clés. Des précautions doivent être prises tout au long du protocole d'échantillonnage, de préparation et de conservation des échantillons. Ainsi la détermination du protocole de séchage et tamisage devra prendre en compte la présence des espèces solubles et/ou réactives générées par l'incinération (extrêmement sensibles à l'eau et au CO_2 atmosphérique). Les produits secondaires générés par ces opérations de lavage peuvent, par les quantités produites, gêner les analyses de caractérisation minéralogiques (D.R.X., infrarouge,...). Les protocoles de séchage et tamisage devront être modulés en fonction des objectifs de l'étude. L'étude du produit en l'état, un séchage rapide à $\approx 100^\circ\text{C}$ sous un flux d'air modéré permettant une « trempe » des réactions. Les échantillons seront impérativement conservés dans des sacs plastiques scellés et le tamisage réalisé à sec. La confection d'une lame mince ou section polie d'un produit brut, sera travaillée sans eau (huile Isopar®). Elle devra être conservée dans une boîte de taille limitée où l'atmosphère sera déshydratée par du silicagel.
- L'hétérogénéité des produits étudiés constitue un autre point clé qu'il faut prendre en compte dans la démarche. La réconciliation des données ne pourra être faite qu'après avoir traité un nombre important de données.

Bien que susceptible d'être encore améliorée, la démarche présentée a le mérite de formaliser un protocole d'étude qui autorise une quantification des phases constitutives d'un déchet. Cette amélioration passe une multiplication des observations pour obtenir une masse critique permettant de définir une typologie générale (chimie, phases minérales présentes, processus). Cependant, le degré de connaissance atteint reste encore insuffisant.

Malgré ces quelques réserves, la démarche décrite pourra être transposée à la caractérisation de tout type de produits issus de l'incinération et de la pyrométallurgie.

Sommaire

Introduction	25
1. Matériels et méthodes	29
1.1. Préparation des échantillons et enrichissement	29
1.2. Diffraction des RX et spectroscopie infrarouge	29
1.3. Analyses chimiques globales	30
1.4. Microcaractérisation	30
1.5. Traitement des données	31
1.5.1. Tri des minéraux	31
1.5.2. Traitement statistique des autres analyses	33
1.5.3. Réconciliation des données	33
2. Caractérisation d'un Mâchefer d'Incinération d'Ordures Ménagères (MIOM)	35
2.1. Fractionnements physiques	35
2.2. Identification des phases cristallines majeures	36
2.3. Analyses chimiques globales	39
2.4. Microcaractérisation	42
2.4.1. Observations microscopiques	42
2.4.2. Cartographie élémentaire	44
2.4.3. Analyses chimiques ponctuelles	44
2.5. Réconciliation des données	60
2.6. Synthèse et conclusions	60
3. Caractérisation d'un mâchefer d'incinération de déchets industriels (MIDI) ...	65
3.1. Fractionnements physiques	65

3.2. Identification de phases cristallines majeures	65
3.3. Analyses chimiques globales	65
3.4. Microcaractérisation	70
3.4.1. Observations microscopiques	70
3.4.2. Cartographies élémentaires	70
3.4.3. Analyses chimiques ponctuelles	73
3.5. Réconciliation des données	76
3.6. Synthèse et conclusions	85
4. Caractérisation d'un résidu d'épuration de fumées (REFIOM)	87
4.1. Fractionnements physiques	87
4.2. Identification des phases cristallines majeures	88
4.3. Analyses chimiques globales	88
4.4. Microcaractérisation	92
4.4.1. Observations microscopiques	92
4.4.2. Cartographies élémentaires	92
4.4.3. Analyses chimiques ponctuelles	93
4.4.4. Répartition des métaux	93
4.5. Réconciliation des données	109
4.6. Synthèse et conclusions	111
5. Caractérisation d'un Résidu d'Épuration Fumée d'Incinération de Déchets Industriels (REFIDI)	113
5.1. Fractionnements physiques	113
5.2. Identification des phases cristallines majeures	113
5.3. Analyses chimiques globales	114
5.4. Microcaractérisation	119
5.4.1. Observations microscopiques	119

5.4.2. Cartographies élémentaires	122
5.4.3. Analyses chimiques ponctuelles	122
5.5. Réconciliation des données	126
5.6. Synthèse et conclusions	131
6. Suivi d'un procédé d'inertage	133
6.1. Fractionnements physiques	133
6.2. Identification des phases cristallines majeures	135
6.3. Analyses chimiques globales	137
6.4. Microcaractérisation	145
6.4.1. Observations au microscope à balayage	145
6.4.2. Cartographie élémentaire	145
6.4.3. Analyses chimiques ponctuelles	152
6.5. Réconciliation des données	170
6.6. Synthèse et conclusions	177
7. Protocoles	181
7.1. Microanalyse électronique	181
7.2. Réconciliation de données	181
7.3. Mâchefers d'incinération des déchets	181
7.4. Résidus d'épuration de fumées	185
7.5. Suivi d'un procédé de stabilisation chimique	190
8. Conclusion générale	195
Bibliographie	197

Liste des figures

Fig. 1 -	« Mise au point d'un protocole de microcaractérisation de déchets issus de l'incinération » : organigramme simplifié décrivant les actions et les objectifs du projet	26
Fig. 2 -	Organigramme de l'enchaînement des tests logiques utilisés pour le tri des analyses basées sur la stœchiométrie des phases minérales : exemples donnés pour les feldspaths et les pyroxènes	32
Fig. 3 -	MIOM, plan d'échantillonnage	35
Fig. 4 -	MIOM, schéma de fractionnement granulométrique	36
Fig. 5 -	MIOM, spectres infrarouges sur les différentes fractions constitutives	38
Fig. 6 -	MIOM, variation des concentrations relatives en fonction des tranches granulométriques	41
Fig. 7 -	MIOM : (a) Mélilite zincifère zonée ; (b) Paragenèses minérales dans l'environnement des alliages d'aluminium	43
Fig. 8 -	MIOM, cartographies élémentaires de Si, Na, Al, Ca, S, Zn (MIOM reconstitué)	45
Fig. 9 -	MIOM, distribution du zinc dans les phases discriminées	56
Fig. 10 -	MIOM, distribution du plomb dans les phases discriminées	57
Fig. 11 -	MIOM, distribution du cuivre dans les phases discriminées	58
Fig. 12 -	MIOM, distribution du chrome dans les phases discriminées	59
Fig. 13 -	MIOM, distribution modale des phases minérales et distribution des métaux	62
Fig. 14 -	MIDI, fractionnement granulométrique	66
Fig. 15 -	MIDI, variation des concentrations relatives en fonction des tranches granulométriques	67
Fig. 16 -	MIDI, observations au microscope électronique à balayage et cartographies à la microsonde électronique	70

Fig. 17 -	MIDI, observations au microscope électronique à balayage, en électrons rétro-diffusés de quelques grains riches en métaux	72
Fig. 18 -	MIDI reconstitué, microcartographies élémentaires	75
Fig. 19 -	MIDI, distribution de Zn dans les phases discriminées	80
Fig. 20 -	MIDI, distribution de Pb dans les phases discriminées	81
Fig. 21 -	MIDI, distribution de Cr dans les phases discriminées	82
Fig. 22 -	MIDI : (A) distribution modale des phases majeures et secondaires ; distribution des métaux, (B) pour le zinc et (C) pour le plomb	84
Fig. 23 -	REFIOM, schéma de fractionnement granulométrique, magnétique et électromagnétique	87
Fig. 24a-c -	REFIOM, variation des concentrations relatives en fonction des fractions	91
Fig. 25 a-f -	REFIOM, observations au microscope électronique à balayage de quelques grains riches en métaux	95
Fig. 26 a-b -	REFIOM, observations au microscope électronique à balayage de quelques grains riches en métaux (Pb, Zn, Cr, Al)	96
Fig. 27 -	REFIOM brut, image en électrons secondaires (I.E.S.) et microcartographies élémentaires de Si, Al, Na, Ca, Cl, S, Pb, Zn	99
Fig. 28 -	REFIOM, fraction lavée 50-250 µm Att. 0,5A, microcartographies élémentaires de Si, Al, Ca, Fe, S, Zn, Pb, Cr, Cu, Sn	101
Fig. 29 -	REFIOM, fraction lavée > 250 µm, microcartographies élémentaires Si, Al, Ca, Fe, S, Zn, Pb, Cr, Sn, Cu	103
Fig. 30 -	REFIOM, distribution du zinc dans les phases discriminées	105
Fig. 31 -	REFIOM, distribution du plomb dans les phases discriminées	106
Fig. 32 -	REFIOM, distribution du cuivre dans les phases discriminées	107
Fig. 33 -	REFIOM, distribution du chrome dans les phases discriminées	108
Fig. 34 -	REFIOM, A) composition moyenne calculée par types de famille minérale, B, C) répartition de ZnO et PbO dans les familles	109

Fig. 35 -	REFIDI, schéma de fractionnement granulométrique	113
Fig. 36 -	REFIDI, diagrammes pertes et gains. Bilans relatifs après lavage et fractionnement	116
Fig. 37 -	REFIDI, observations au microscope électronique à balayage, en électrons rétrodiffusés de quelques grains contenant des métaux	117
Fig. 38 -	REFIDI brut, microcartographies élémentaires	121
Fig. 39 -	REFIDI, distribution de quelques métaux lourds dans les principales espèces minérales et populations discriminées	125
Fig. 40 -	REFIDI brut : distribution modale des phases cardinales et accessoires	127
Fig. 41 -	REFIDI lavé fraction 50-250 μm	128
Fig. 42 -	REFIDI lavé fraction 50-250 μm	129
Fig. 43 -	Suivi d'un procédé de stabilisation : organigramme simplifié du procédé, localisation des quatre échantillons prélevés	134
Fig. 44 -	Suivi d'un procédé de stabilisation : protocole de tamisage et rendement des fractionnements granulométriques après ajout de dispersant	134
Fig. 45 -	Suivi d'un procédé de stabilisation : spectroscopie infrarouge	139
Fig. 46 -	Suivi d'un procédé de stabilisation : diagrammes pertes et gains	141
Fig. 47 -	Suivi d'un procédé de stabilisation : diagramme composition/composition	144
Fig. 48 -	Suivi d'un procédé de stabilisation (images MEB en électrons primaires et analyse semi-quantitative -EDS-)	146
Fig. 49 -	Suivi d'un procédé de stabilisation (images MEB en électrons primaires et analyse semi-quantitative -EDS-)	147
Fig. 50 -	Suivi d'un procédé de stabilisation (images MEB en électrons primaires et analyse semi-quantitative -EDS-)	148

Fig. 51 -	Suivi d'un procédé de stabilisation : cendre volante phosphatée (CV PHOS), microcartographies du calcium, du phosphore et du silicium, détails des associations possibles	149
Fig. 52 -	Suivi d'un procédé de stabilisation : cendre volante lavée phosphatée (CV PHOS)	150
Fig. 53 -	Suivi d'un procédé de stabilisation : cendre volante calcinée brute (CV CALC)	151
Fig. 54 -	Suivi d'un procédé de stabilisation : cendre volante brute (CV BRUT), habitus des phases majeures et distribution de Zn et Pb	153
Fig. 55 -	Suivi d'un procédé de stabilisation : cendre volante lavée (CV LAVE), habitus des phases majeures et distribution de Zn et Pb ...	154
Fig. 56 -	Suivi d'un procédé de stabilisation : cendre volante calcinée (CV CALC), habitus des phases majeures et distribution de Zn et Pb ...	155
Fig. 57 -	Suivi d'un procédé d'inertage : dendrogramme des CAH correspondant aux tableaux 37 et 38	157
Fig. 58 -	Suivi d'un procédé d'inertage : distribution du zinc dans les phases discriminées par approche « statistique »	162
Fig. 59 -	Suivi d'un procédé d'inertage : distribution du plomb dans les phases discriminées par approche « statistique »	163
Fig. 60 -	Suivi d'un procédé d'inertage : distribution du cuivre dans les phases discriminées par approche « statistique »	164
Fig. 61 -	Suivi d'un procédé d'inertage : distribution du chrome dans les phases discriminées par approche « statistique »	165
Fig. 62 -	Suivi d'un procédé d'inertage : groupes comprenant des mélanges avec PO ₄ (PO ₄ > 3 %) et phosphates (PHOS) corrélations entre cations pour une Formule Structurale Unité calculée sur 10 oxygènes	167
Fig. 63 -	Suivi d'un procédé d'inertage : groupe PHOS, variations des rapports X/P et Ca/P	168
Fig. 64 -	Suivi d'un procédé d'inertage : groupe PHOS, Analyses en Composantes Principales Normées	169
Fig. 65 -	Suivi d'un procédé d'inertage, distribution modale des phases minérales majeures	173

Fig. 66 -	Suivi d'un procédé d'inertage : distribution modale des phases minérales majeures	174
Fig. 67 -	Suivi d'un procédé d'inertage : répartition de Zn aux différents stades du procédé	175
Fig. 68 -	Suivi d'un procédé d'inertage, répartition de Pb aux différents stades du procédé	176
Fig. 69 -	Mâchefer, organigramme simplifié décrivant des différentes étapes nécessaires pour une caractérisation minimale optimisée	185
Fig. 70 -	Résidu d'épuration de fumées, organigramme simplifié décrivant des différentes étapes nécessaires pour une caractérisation minimale optimisée	189
Fig. 71 -	Suivi de procédé de stabilisation, organigramme simplifié décrivant les différentes étapes nécessaires à une caractérisation minimale optimisée	192
Fig. 72 -	Suivi de procédé de stabilisation, organigramme simplifié décrivant les différents organigrammes simplifiés décrivant les différentes étapes nécessaires à la recherche d'anomalies et leur caractérisation	193

Liste des tableaux

Tabl. 1 - Stœchiométrie des minéraux utilisés dans les tests logiques	32
Tabl. 2 - MIOM, récapitulatif de l'étude radiocristallographique des différentes fractions constitutives du mâchefer	37
Tabl. 3 - MIOM, éléments majeurs et éléments en traces analysés sur les fractions granulométriques	40
Tabl. 4 - MIOM, faciès hyperalumineux	46
Tabl. 5 - MIOM, sulfures de fer, de cuivre, cuivre métal et alliages à base de cuivre	47
Tabl. 6 - MIOM, minéraux de la famille des olivines	48
Tabl. 7 - MIOM, minéraux de la famille de la wollastonite	49
Tabl. 8 - MIOM, minéraux de la famille de la mélilite	50
Tabl. 9 - MIOM, minéraux de la famille de la mélilite, substitués en Zn	51
Tabl. 10 - MIOM, échantillonnage de quelques compositions de verres	52
Tabl. 11 - MIOM, principales espèces minérales discriminées, analyses en % d'oxydes	54
Tabl. 12 - MIOM, classification des analyses par familles ; analyses en % d'oxydes	55
Tabl. 13 - MIOM, calculs de modes et réconciliation des données	61
Tabl. 14 - MIDI, étude radiocristallographique des différentes fractions constitutives	66
Tabl. 15 - MIDI, composition chimique globale (PF perte au feu à 100 °C)	68
Tabl. 16 - MIDI, pyrolyse Rock-Eval des différentes fractions	69
Tabl. 17 - MIDI, alliages, sulfures et métaux ; analyses à la microsonde électronique	77
Tabl. 18 - MIDI, principales espèces minérales discriminées ; analyses en % d'oxydes	78

Tabl. 19 - MIDI, classification des analyses par familles ; analyses en % d'oxydes	79
Tabl. 20 - MIDI, calculs de modes et réconciliation des données	83
Tabl. 21 - REFION, récapitulatif de l'étude radiocristallographique des différentes fractions constitutives	89
Tabl. 22 - REFION, composition globale : éléments majeurs et traces de l'échantillon brut et des fractions issues du fractionnement	90
Tabl. 23 - REFION, microanalyses ponctuelles et principales espèces minérales cristallisées	97
Tabl. 24 - REFION, autres familles présentes dans l'échantillon	104
Tabl. 25 - REFION, réconciliation des données a) minéraux pris en compte, b) résultats et estimation des erreurs relatives, c) répartition de Zn et Pb (%)	110
Tabl. 26 - REFIDI, analyses radiocristallographiques des différentes fractions constitutives	114
Tabl. 27 - REFIDI, composition chimique globale (PF, perte au feu à 100 °C)	115
Tabl. 28 - REFIDI, exemples de distribution des métaux en fonction de l'habitus et de la nature des grains observés	119
Tabl. 29 - REFIDI, principales espèces minérales discriminées ; analyses en % d'oxydes	123
Tabl. 30 - REFIDI, classification des analyses par familles ; analyses % d'oxydes	124
Tabl. 31 - REFIDI, calculs de modes et réconciliation de données	130
Tabl. 32 - Suivi d'un procédé de stabilisation : récapitulatif de l'étude radiocristallographique des différents échantillons de cendres volantes	135
Tabl. 33 - Suivi d'un procédé de stabilisation : éléments majeurs analysés sur les 4 échantillons de cendres volantes et les fractions fines prélevés à différents stades du procédé de stabilisation	142
Tabl. 34 - Suivi d'un procédé de stabilisation : éléments traces analysés sur les échantillons de cendres volantes et les fractions fines prélevés à différents stades du procédé de stabilisation	143

Tabl. 35 - Suivi d'un procédé de stabilisation : description et fréquence des combinaisons possibles entre Zn, Pb, Ca et P sur les échantillons cartographiés	152
Tabl. 36 - Suivi d'un procédé d'inertage, classification des analyses par famille ; analyses en % poids d'oxydes	158
Tabl. 37 - Suivi d'un procédé d'inertage, classification des analyses par familles, population non sulfatée et non phosphatée (SO ₃ ou PO ₄ < 3 %)	159
Tabl. 38 - Suivi d'un procédé d'inertage, classification des analyses par familles, population comprenant des mélanges (SO ₃ ou PO ₄ > 3 %) : analyses en % poids d'oxydes	160
Tabl. 39 - Suivi d'un procédé d'inertage : phosphates sélectionnés, paramètres statistiques élémentaires	166
Tabl. 40 - Suivi d'un procédé d'inertage : calculs modaux	172

Introduction

RAPPEL DES OBJECTIFS ET DU CADRE DE L'ÉTUDE

• *Généralités et objectifs de l'étude*

Avec le développement des technologies d'incinération, d'épuration des fumées et de stabilisation, de nouveaux types de résidus solides sont régulièrement générés. Ainsi, avant toute tentative de valorisation ou de stockage de ces déchets solides, stabilisés ou non, il apparaît nécessaire de caractériser ces nouveaux produits dans le but de :

- localiser les métaux potentiellement toxiques dans les structures minérales présentes ;
- documenter, à travers les structures minérales caractérisées, le devenir à court et long terme des produits ;
- prévoir les incidences de leur réactivité sur la libération des ions indésirables (ions sulfates,...) et le piégeage des métaux ;
- certifier les qualités d'un produit stabilisé ou inerté dans le but de convaincre l'opinion publique et les éventuels utilisateurs de leur innocuité ; en quelque sorte avoir un « label vert » vis-à-vis de l'opinion publique qui, suite aux « affaires » de toxicité de matériaux, risque d'avoir un *a priori* négatif et développer un syndrome NIMBY¹ ;
- optimiser le rendement des installations d'incinération ou des procédés mis en œuvre pour stabiliser les éléments potentiellement toxiques (phosphates, sulfures/oxydes).

En général, les matériaux (poudres ou solides) issus de ces technologies sont d'une granulométrie très fine (400 à 10 µm) et/ou très hétérogènes, comme le montre le cas des REFIOM. Ils sont de ce fait très difficiles à caractériser par les méthodes utilisées en routine pour l'analyse minéralogique.

Les objectifs affichés par ce projet se proposent d'optimiser, à l'usage des déchets, les outils utilisés dans les Sciences de la Terre.

Outre l'établissement d'une base d'analyses chimico-minéralogiques concernant les échantillons étudiés, cette étude permettra de tester diverses approches et d'optimiser l'enchaînement des différentes étapes de la microcaractérisation. Visant à la diminution de la durée des opérations et des coûts, elle doit aussi aboutir à l'établissement, dans le cadre d'une normalisation, d'un protocole d'analyse rigoureux et simplifié. Le but final de cette opération est d'apporter aux industriels des outils et une démarche intégrée nécessaires au suivi d'opérations pilotes développées autour des procédés.

De plus, la mise en œuvre, à titre de test, d'approches spectroscopiques permettra de rendre compte de leurs performances, de faire un état de l'art autour de ces méthodes et de proposer des orientations de recherches.

¹ NIMBY: not in my back yard.

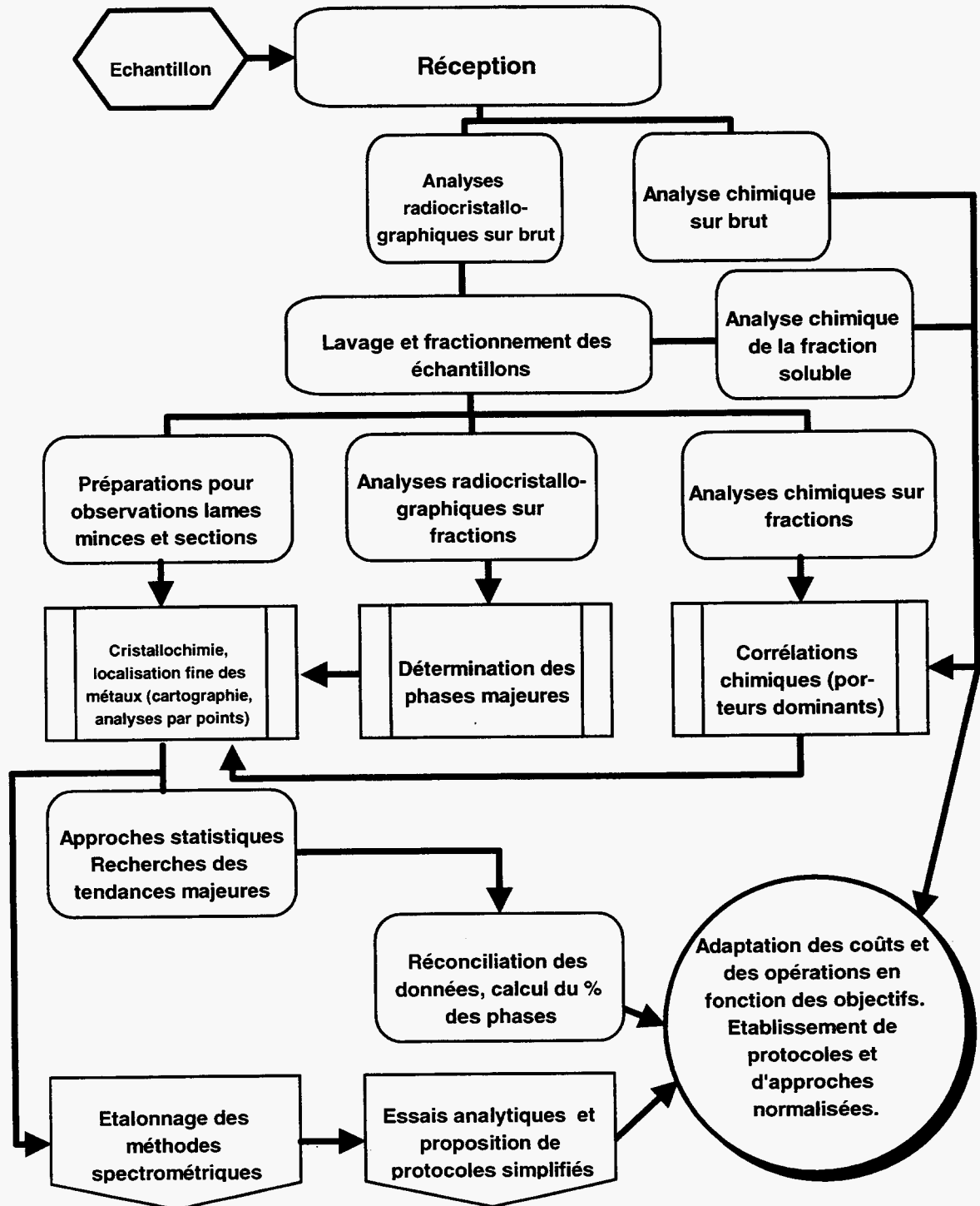


Fig. 1 - « Mise au point d'un protocole de microcaractérisation de déchets issus de l'incinération » : organigramme simplifié décrivant les actions et les objectifs du projet.

• Démarche proposée

Diverses approches, axées sur la microcartographie pluri-élémentaire et l'acquisition d'un grand nombre d'analyses par espèces, seront mises en œuvre pour déterminer les phases minérales et la distribution des métaux dans les produits hétérogènes et/ou fins.

Dans le cas des produits pulvérulents, l'approche analytique en cours de mise au point par le BRGM est basée sur un schéma de fractionnement physique (taille de particules, densité et propriétés magnétiques) après lavage des sels solubles si nécessaire. Les analyses radiocristallographiques et chimiques des fractions obtenues constituent une phase d'orientation au cours de laquelle les meilleures fractions, en fonction des produits recherchés, seront choisies.

Cette phase est suivie d'une étape de microcaractérisation :

- observation métallographique pour caractériser les phases opaques, puis repérage et analyse qualitative au microscope électronique à balayage ;
- cartographie systématique à la microsonde électronique des grains sur une surface dimensionnée en fonction de la granulométrie moyenne de l'échantillon et pour des éléments sélectionnés en fonction des analyses radiocristallographiques et chimiques ;
- recherche des grains anomaux et repérage des associations élémentaires ;
- analyse systématique par traversées des grains choisis dans le but d'obtenir des séries de points ayant un poids statistique suffisant pour dégager des tendances chimiques ;
- regroupement des points selon des tendances chimiques à partir d'analyses statistiques multivariées (Analyse en Composante Principale Normée, ou Classification Ascendante Hiérarchisée), puis de la détermination de la nature des phases à partir de leurs caractéristiques cristallographiques ;
- calculs et représentation des paramètres statistiques élémentaires (moyenne, écart type, minimum, maximum, « Whisker Box ») permettant d'avoir des repères « moyens » représentatifs de chaque population.

Cette dernière phase est suivie d'un stade de réconciliation des données au cours duquel une répartition en pourcentage des minéraux identifiés par rapport à l'échantillon global sera proposée. A partir de cette répartition, un bilan de la distribution relative des métaux sera possible.

L'amélioration des performances de l'approche présentée passe aussi par la recherche de logiciels de statistiques multivariées spécifiques, aux objectifs visés et par l'acquisition de bases de données minéralogiques étendues, permettant des comparaisons automatiques entre les résultats analytiques et les structures déjà répertoriées.

Un organigramme résumant les différentes actions définies dans le texte et leur enchaînement est présenté figure 1.

• **Matériaux supports**

Les matériaux mis à disposition par RECORD pour cette étude sont les suivants : des échantillons de cendre volante (quatre maximum) provenant des étapes majeures d'un procédé de stabilisation/inertage en vue d'une banalisation ; deux échantillons de MIOM et REFIO ; deux échantillons de MIDI et REFIDI.

Théoriquement, les deux derniers couples d'échantillons étudiés doivent provenir respectivement d'une seule et même unité d'incinération.

CADRE JURIDIQUE ET FINANCIER

Cette étude a été développée dans le cadre d'un projet de Recherche et de Développement du BRGM intitulé « Déchets ménagers et industriels, traitement, inertage, stockage et mise en sûreté » (PRD506) qui regroupe différentes actions de recherche développées autour des déchets urbains et industriels.

Elle est réalisée dans le cadre d'un financement à frais partagé entre le BRGM et l'Association RECORD (REseau COopératif de Recherche sur les Déchets). Les termes de la coopération entre le BRGM et RECORD sont définis par le contrat 98-0107/1A qui a une durée de un an et arrivera à échéance en juillet 1999.

1. Matériels et méthodes

1.1. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS ET ENRICHISSEMENT

Les différents échantillons de déchets ont subi un protocole de préparation adapté à leurs caractéristiques intrinsèques. Les étapes de séchage (100° C), fractionnement, broyage, échantillonnage ont été optimisées afin de caractériser au mieux la nature des solides et de préciser la localisation des métaux.

Les schémas de fractionnement physique des échantillons permettent de discriminer les particules en fonction de leur taille, de leurs propriétés magnétiques et électromagnétiques. Selon les cas, l'étape de tamisage est réalisée en voie sèche, pour éviter toute transformation du solide, ou en voie humide, afin d'éliminer les sels solubles.

L'efficacité d'un fractionnement à sec n'est pas optimale surtout sur les produits pulvérulents du fait d'interactions entre particules fines et grossières. Seule une séparation en milieu dispersif (eau, solvants divers), qui limite au maximum les interactions entre les particules, permet de réaliser un bilan massique quantitatif. Le fractionnement a été réalisé dans un souci d'enrichissement ; les pourcentages de chaque fraction sont donnés à titre indicatif.

Des enrichissements basés sur l'emploi de liqueurs denses sont possibles. Ils n'ont pas été testés dans le cadre de cette étude par souci de simplification des procédures. Une discussion autour de la pertinence de leur utilisation est développée dans le chapitre « Protocoles ».

1.2. DIFFRACTION DES RX ET SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons ont été enregistrés sur un diffractomètre à géométrie Bragg Brentano de type Siemens D5000 équipé d'un monochromateur, en utilisant la radiation $K\alpha_1$ du cobalt ($\lambda = 1,7890\text{\AA}$). Le temps d'acquisition des diagrammes dans l'intervalle en 2θ 4-84° a été fixé à une seconde par pas de 0,02° (soit \approx 1h d'acquisition au total) sur échantillon tournant. Les diagrammes ont été indexés à l'aide du logiciel Diffrac-AT, associé à la base de données J.C.P.D.S.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été utilisée pour détecter la présence de chaux et de carbonates dans les mâchefers. De l'ordre de 1 mg d'échantillon, réduit à une granulométrie inférieure à 30 μm au mortier d'agate, a été dilué dans environ 250 mg de KBr puis pastillé. Le spectre IRTF de la pastille a été enregistré dans l'intervalle 4 000-400 cm^{-1} , à l'aide d'un spectromètre Bruker Equinox IFS55, avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . Le spectre correspond à l'addition de 32 balayages.

1.3. ANALYSES CHIMIQUES GLOBALES

Les éléments majeurs des solides (Al, Ca, Si...) ont été dosés par fluorescence X (Philips PW2400, séquentiel), après préparation de l'échantillon par la technique des « perles » par ajout d'un fondant (tétraborate de lithium). Les résultats sont exprimés en % d'oxydes.

Les éléments traces ont été dosés par ICP après frittage à 450° C et attaque chimique totale par Na₂O₂/HCl. Hg a été analysé par absorption atomique sans flamme.

Enfin les teneurs en chlore ont été déterminées par potentiométrie, et les teneurs en carbones minéral et organique, S total et sulfates grâce à des dosages chimiques.

1.4. MICROCARACTÉRISATION

Pour les observations minéralogiques, les échantillons ont été inclus dans une résine époxy afin de préparer des lames minces polies.

Dans un premier temps, l'étape de microcaractérisation a consisté au repérage, au microscope métallographique, des minéraux opaques (alliages, sulfures) et à leur analyse qualitative EDS (spectrométrie à dispersion d'énergie) au microscope électronique à balayage.

La microsonde électronique a ensuite été utilisée pour réaliser des microcartographies pluri-élémentaires et acquérir un grand nombre d'analyses chimiques quantitatives ponctuelles WDS (spectrométrie à dispersion de longueur d'onde). Cette mise en œuvre a permis de rendre compte au mieux des phases minérales présentes et de la distribution des métaux dans les produits hétérogènes et/ou fins.

Les cartographies élémentaires ont été enregistrées grâce à une microsonde électronique (Cameca SX 50) avec un pas de 4 µm, un potentiel d'accélération de 15kV et un courant de faisceau stabilisé à 14 nA. Les analyses ponctuelles ont été déterminées pour un potentiel d'accélération égal à 15 kV et un courant de référence de 14 nA. Les conditions d'analyse ont été adaptées aux plus faibles teneurs en Pb et Zn. Ainsi, le temps de comptage, classiquement de 6 secondes pour les éléments majeurs, a été porté à 20 secondes pour Zn et Pb. Ces temps de comptage permettent de doser Pb et Zn avec des limites de détection de l'ordre de 400 et 850 ppm respectivement.

Les standards utilisés sont : l'albite pour NaKα et SiKα, l'orthose pour KKα, Al₂O₃ pour AlKα, MnTiO₃ pour TiKα et MnKα, l'andradite pour CaKα, Fe₂O₃ pour FeKα, la forstérite pour MgKα, Cr₂O₃ pour CrKα, Fe S₂ pour SKα, AsGa pour AsLα, SnO₂ pour SnLα, Cu métal pour CuKα. Les corrections ont été faites avec le programme de Pouchou et Pichoir (1991).

1.5. TRAITEMENT DES DONNÉES

L'ensemble des points analysés (environ 1 000 points par déchets) sont regroupés par tendances chimiques à partir de leurs caractéristiques cristallographiques et à partir d'analyses statistiques (Classification Ascendante Hiérarchisée). La représentation des paramètres statistiques élémentaires (moyenne, écart type, minimum, maximum, « Whisker Box ») permet d'avoir des repères « moyens » représentatifs de chaque population.

1.5.1. Tri des minéraux

Dans l'objectif d'optimiser le traitement des données brutes issues de la microanalyse, des tests logiques basés sur la stœchiométrie des minéraux ont été établis. Ils permettent de trier les analyses ayant des compositions proches de celles de minéraux connus. Deux organigrammes illustrent les tests mis en œuvre pour les feldspaths et les pyroxènes et/ou verres pyroxéniques, en utilisant l'analyse brute et la formule structurale calculée pour dix oxygènes (fig. 2).

Dans le cas des feldspaths XZ_4O_8 avec $X = Ca, K, Na, Ba, Sr...$ et $Z = Al, Si...$, le test est basé sur :

- la somme totale des cations (Cat) qui doit être proche de 6,25 pour 10 oxygènes ;
- la somme des alcalins et alcalino-terreux (Alk) de 1,25 ;
- le rapport $[Cat-(Si + Al)]/(Si + Al)$ de 0,25.

Pour les pyroxènes ABZ_2O_6 avec $A = Ca, Na, Mg, Fe, Zn...$, $B = Al, Cr...$ et $Z = Al, Si$, le test est basé sur :

- la somme des cations qui doit être proche de 6,67 pour 10 oxygènes ;
- le rapport de l'occupation du site Z par rapport à l'occupation des sites A et B proche de 1 ;
- le rapport $Al_2O_3/Total$ qui doit rester compatible avec la formulation du pyroxène le plus alumineux connu, soit inférieur à 0,45 ;
- une quantité maximale de Ca inférieure à 2,22 pour 10 oxygènes (jamais atteinte dans le milieu naturel) qui permette, dans certains cas, de discriminer le pyroxène de la mélilite.

Des degrés de liberté sont introduits dans les tests pour prendre en compte les variations, déjà mises en évidence, autour des valeurs idéales représentées par les espèces naturelles. Ainsi, le domaine de sélection a été notamment élargi pour les espèces de haute température et les grains présentant un état de cristallisation faible.

Avant utilisation, les tests ont été validés sur plus de 400 analyses de minéraux naturels issus de la littérature (Deer *et al.*, 1983) et sur des bases de données sur des phases artificielles de haute température (vitrifiats², scories, ...).

² Vitrifiat, matériau ayant connu un stade de fusion présentant la coexistence d'un verre et de minéraux cristallisés à partir du verre.

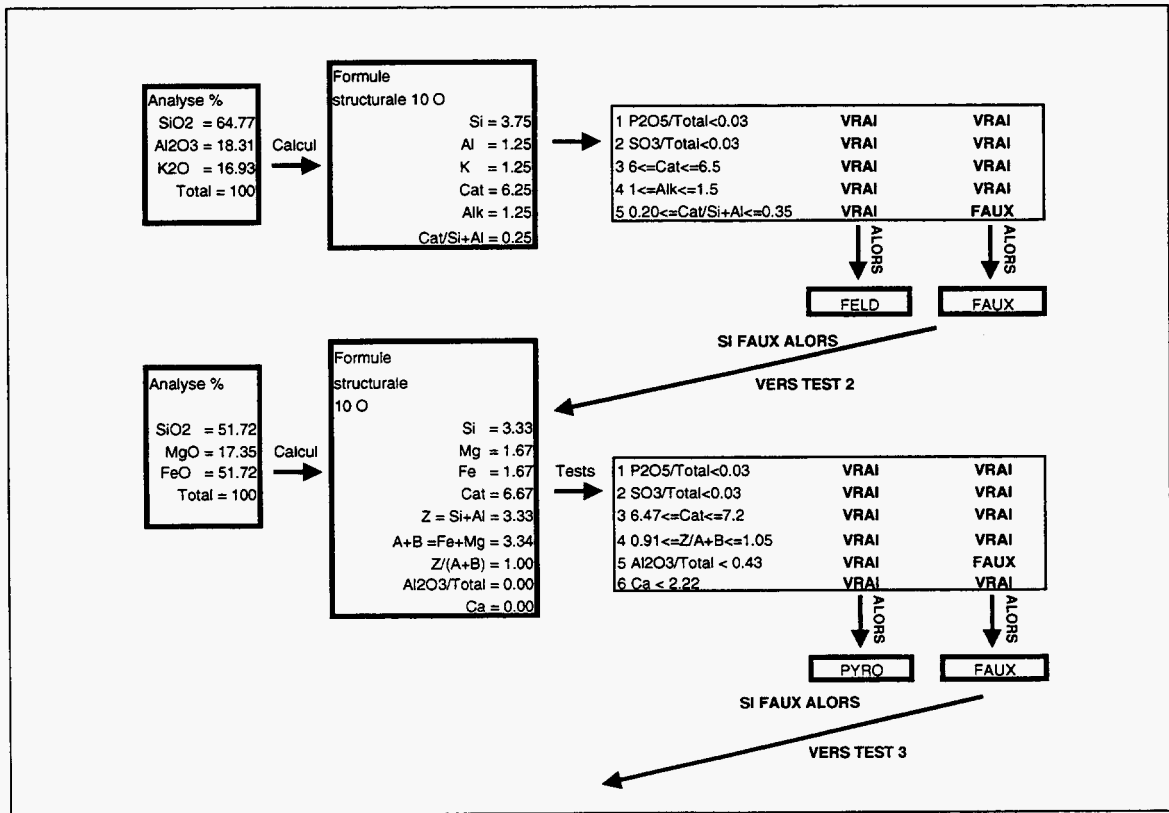


Fig. 2 - Organigramme de l'enchaînement des tests logiques utilisés pour le tri des analyses basées sur la stœchiométrie des phases minérales : exemples donnés pour les feldspaths et les pyroxènes.

Minéraux	Formule structurale	Sites				
		A	B	X	Z	R
Feldspaths	XZO_2			Ca, Na, K	Al, Si	
Pyroxènes	ABZ_2O_6	Ca, Fe ⁽⁺²⁾ , Mo, Mn, Na, Zn	Al, Cr ⁽⁺³⁾ , Fe ⁽⁺²⁾ , Fe ⁽⁺³⁾ , Mg, Mn ⁽⁺²⁾ , Ti, V ⁽⁺³⁾		Al, Si	
Méililite	A_2BZSiO_7	Na, Ca	Al, Mn, Zn, Fe ⁽⁺²⁾ , Fe ⁽⁺³⁾		Al, Si, Fe ⁽⁺³⁾	
Wollastonite	$CaSiO_3$					
Olivine s.l. Larsenite Larnite	A_2SiO_4	Fe, Mg, Ni, Mn Pb, Zn Ca				
Quartz ou silice	SiO_2					
Spinnelle	AB_2O_4	Co, Cu, Fe ⁽⁺²⁾ , Mg, Mn ⁽⁺²⁾ , Ti, Zn	Al, Cr ⁽⁺³⁾ , Fe ⁽⁺²⁾ , Fe ⁽⁺³⁾ , Mg, Mn ⁽⁺²⁾ , Ti, V ⁽⁺³⁾			
Carbonates	Groupe calcite $A^{(+2)}(CO_3)$ Groupe aragonite $A^{(+2)}(CO_3)$	Ca, Cd, Co, Fe, Mg, Mn, Ni, Zn Ba, Ca, Pb, Sr				
Perovskite	ABO_3	Ca, Na, Sr	Nb, Ti, Fe			
Sulfates	AXO_4	Ca, Pb, Ba, Sr		Cr ⁽⁺⁶⁾ , S ⁽⁺⁶⁾		
Phosphates Whitlockite Monérite Apatite	$Ca_3(PO_4)_2$ $CaHPO_4$ $A_5(XO_4)_3(F,Cl,H)$	Ba, Ca, K, Na, Pb, Sr, Y, Zn		P ⁽⁺⁵⁾ , As ⁽⁺⁵⁾ , Si ⁽⁺⁴⁾ , Cr ⁽⁺⁶⁾		
Sphène/Malayite	$Ca(Ti,Sn)SiO_5$					
Zincite	$(Zn,Mn)O$					
Corindon/Hématite	R_2O_3					Al, Cr ⁽⁺³⁾ , Fe ⁽⁺³⁾ , V ⁽⁺³⁾
Goéthite	$Fe(OOH)$					

Tabl. 1 - Stœchiométrie des minéraux utilisés dans les tests logiques.

1.5.2. Traitement statistique des autres analyses

Deux outils de l'analyse statistique ont été utilisés : la Classification Ascendante Hiérarchisée (CAH) et l'Analyse en Composante Principale Normée (ACPN). Ces outils fiables sont couramment utilisés en Sciences de la Terre où l'on est souvent confronté à l'analyse de populations très étendues : prospection géochimique (sols, sédiments de rivière, roches), classement de bases de données pétro-géochimiques (roches magmatiques), discrimination de minéraux en fonction de leur contexte géologique,...

La CAH fait intervenir l'analyse statistique en grappe. Elle procède par la comparaison, de proche en proche, de la composition chimique d'individus : recherche de la paire d'échantillons les plus semblables puis comparaison avec le reste de la population et regroupement ; dans le cas de disparités entre le groupe créé et le reste de la population, un nouveau groupe est créé sur le même principe ; puis par des itérations successives la partition est formalisée. Les résultats de cette analyse statistique multivariable se présentent sous forme d'un arbre qui permet de visualiser le degré de correspondance entre les groupes.

L'ACP est basée sur des calculs faits sur des variables centrées et réduites. Cette méthode pondère, pour des populations très dispersées et dans le cas de comparaison entre unités non homogènes (ex. : %, ppm et ppb), la trop forte dispersion des variables. D'une manière simplificatrice, il est possible de définir l'outil mathématique, ACP, par la recherche d'hyperplans expliquant la plus forte variance de la population étudiée. Cette démarche se retrouve dans les fonctions canoniques issues du calcul (facteurs multiplicatifs limités à une unité, valeur maximale inférée par le calcul fait sur variables centrées et réduites) qui, combinées deux à deux, correspondent à des hyperplans. L'analyse dans le cas présenté est faite après rotation des vecteurs de corrélation selon le critère Varimax. Cette rotation a pour objectifs d'augmenter le contraste entre les variables comparées.

1.5.3. Réconciliation des données

L'étape de réconciliation entre les données de chimie globale et celles issues de l'étape de microcaractérisation, permet de calculer la répartition en pourcentage des minéraux identifiés et leur participation respective au bilan des métaux.

De nombreuses possibilités de calcul d'analyse minérale modale sont offertes dans la littérature géologique (Goffe, 1977 ; Albarède et Provost, 1977 ; Le Maître, 1981 ; Wright, L.T. et Doherty, 1970 ; Metzner et Grimmeisen, 1990). Les algorithmes utilisés présentent une base commune : ils correspondent à la recherche de solutions de type $A.X = E$ où E est le vecteur de composition chimique de la roche, A la matrice de passage de la base des éléments chimiques à la base des minéraux et X le vecteur de composition minéralogique.

Le programme utilisé dans cette étude est un programme de moindres carrés permettant de calculer (avec ou sans contraintes, égalitaires ou inégalitaires) une solution X qui minimise la distance $||AX-E||$.

L'intérêt de ces calculs de mode tient au fait qu'ils constituent le seul moyen d'obtenir une représentation chimico-minéralogique chiffrée. L'adéquation des résultats à la réalité dépendra de la qualité des analyses prises en compte dans les paramètres de départ. Les calculs peuvent être considérés comme fiables pour des systèmes géologiques où les phases minérales représentées sont homogènes, relativement peu nombreuses, mais aussi pour les systèmes à l'équilibre, respectant de ce fait la règle des phases. Il est évident que la qualité de ces représentations se dégradera pour les systèmes minéralogiques complexes, comme les résidus de procédés thermiques, où souvent se côtoient des mélanges minéralogiques hors équilibre et des phases minérales unitaires hétérogènes. Cette technique de calcul a déjà fait l'objet d'une application sur des résidus d'épuration de fumée (Le Forestier et Libourel, 1998).

Dans cette étude, les calculs ont été réalisés sous contraintes en tenant compte des différents résultats obtenus sur les phases minéralogiques majeures individualisées au cours du traitement des données. Dans tous les cas (calcul avec et sans contrainte) plusieurs solutions positives existent. Par souci d'optimisations, les solutions retenues ont toutes donc été validées par les résultats acquis lors d'autres approches analytiques permettant une quantification relative des phases (DRX et IRTF).

La qualité des résultats a été évaluée systématiquement par un calcul des erreurs relatives introduites soit : $\Delta X_c/X_i = (X_i - X_c)/X_i$ avec X_i l'élément dans l'analyse de l'échantillon i et X_c l'élément réévalué après le calcul de mode. Lors de telles approches des erreurs inférieures à 10 % sont encore acceptables puisque au minimum trois incertitudes sont cumulées :

- la prise d'échantillon avec des effets de pépité toujours possibles ;
- l'analyse chimique globale ;
- l'analyse à la microsonde électronique avec, dans beaucoup de cas, des phases instables sous le faisceau et des temps de comptage qu'il a fallu temporiser en fonction de la nature de l'élément analysé pour conserver une durée d'analyse raisonnable.

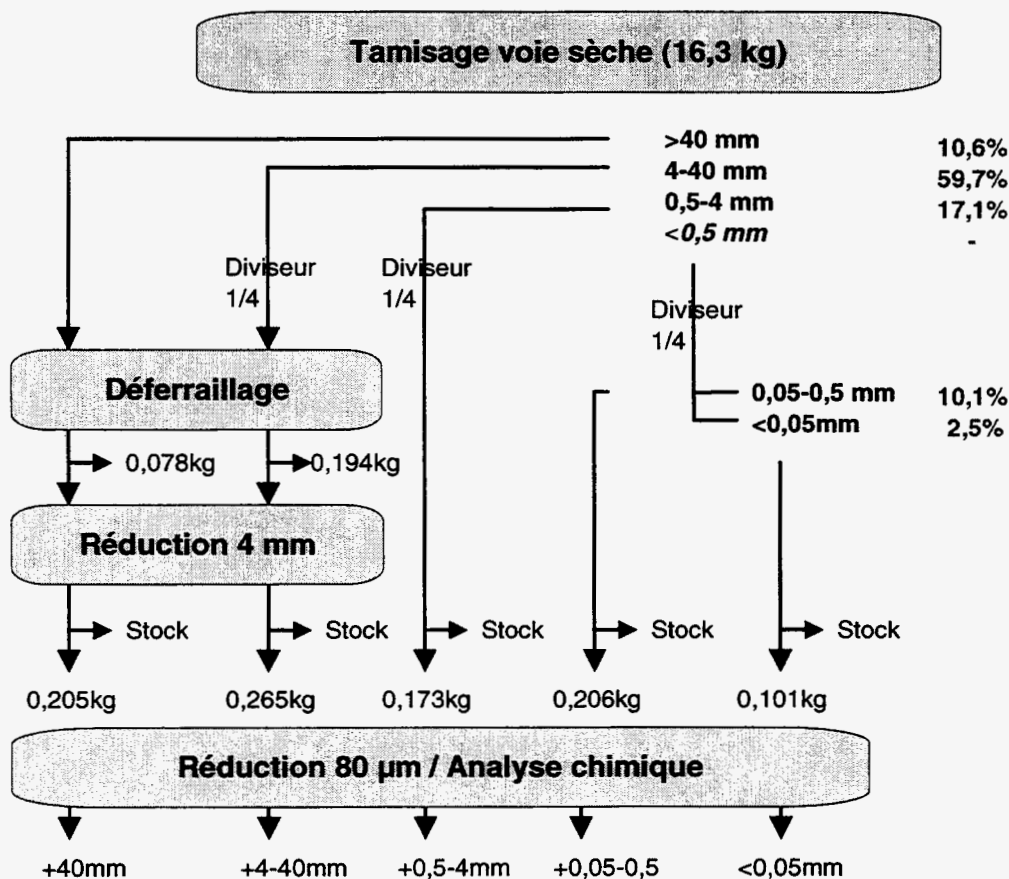


Fig. 4 - MIOM, schéma de fractionnement granulométrique.

L'étude de microcaractérisation a porté sur un échantillon moyen reconstitué en tenant compte du poids de chaque fraction.

2.2. IDENTIFICATION DES PHASES CRISTALLINES MAJEURES

• Analyse diffractométrique X

L'analyse radiocristallographique des fractions montre (tabl. 2), dans les fractions de granulométrie inférieure à 0,5 mm, un enrichissement des phases néoformées au cours de la maturation du produit, avec une forte représentation de la calcite, de l'anhydrite, de l'alunite et de la boggsite [famille des zéolites]. La gehlinite (famille de la méililite) est relativement bien représentée dans toutes les fractions avec parallèlement un enrichissement net en minéraux de la silice dans la fraction supérieure à 40 mm. Il faut aussi remarquer, dans la fraction supérieure à 40 mm la présence de pyrite qui, comme tous les sulfures présents dans les MIOM, est rarement individualisée par cette méthode analytique.

Espèces minérales			>40mm	4-40mm	0,5-4mm	0,05-0,5mm	<0,05mm
Chlorure	Halite	NaCl			**		
Carbonates	Calcite	CaCO ₃	***	*	***	****	****
	Sidérite	FeCO ₃		**	p*		
Sulfates	Anhydrite	CaSO ₄	*	**	*	****	****
	Alunite	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆			*	****	****
	Natrojarosite	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆				**	**
Phosphate	Apatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,OH)		p*			
Silicates	Microcline	KAlSi ₃ O ₈	****		**	***	
	Plagioclase	NaAlSi ₃ O ₈			*	*	
	Gehlenite	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	**	**	***	***	***
	Clinopyroxène	(Mg,Fe)[SiO ₃]	***				
	Orthopyroxène	Ca(Fe,Mg) [SiO ₃] ₂	p*				
	Cristobalite	SiO ₂	**		**		
	Boggsite (1)					****	****
Oxydes	Magnétite	Fe ₃ O ₄		***	***		
	Quartz	SiO ₂	***	**	***	****	**
	Tridymite	SiO ₂	**				
Sulfure	Pyrite	FeS ₂	*				
Fraction vitreuse (valeurs relatives)			●●●●	●●●●●●	●●●●	●●●●	●●●●●

(1) Boggsite Ca₈Na₃(Si,Al)₉₆O₁₉₂ 70H₂O (zéolite)

*Tabl. 2 - MIOM, récapitulatif de l'étude radiocristallographique des différentes fractions constitutives du mâchefer (du plus important **** au plus faible * ; probable p ; ● n'a de valeur que pour comparer l'abondance en phase vitreuse d'un échantillon à l'autre).*

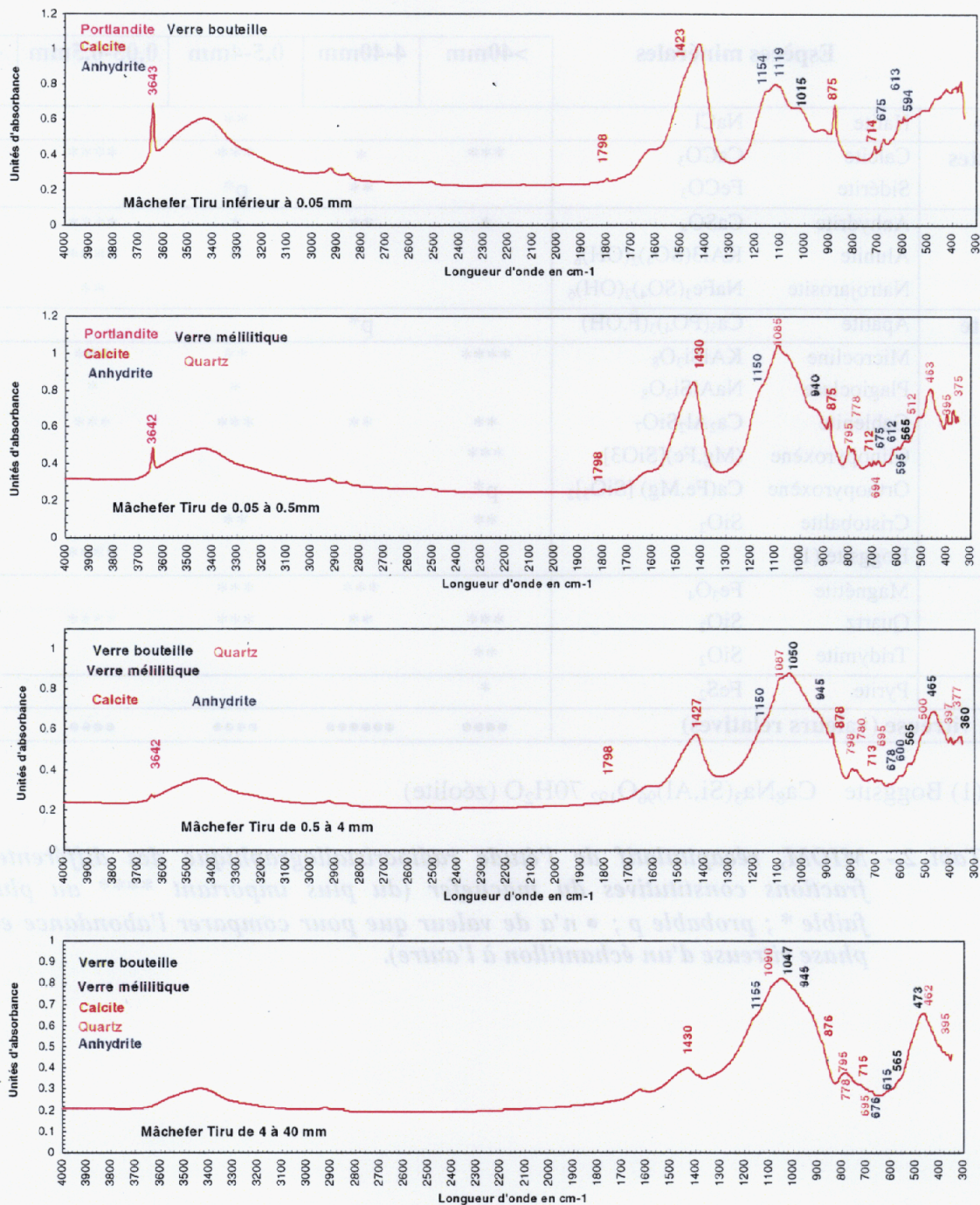


Fig. 5 - MIOM, spectres infrarouges sur les différentes fractions constitutives.

Le comportement de la halite est singulier : présent sous forme de traces dans la fraction 0,5 à 4 mm, ce minéral devrait être plus abondant dans le mâchefer en sortie de four. Il a été lessivé au cours de l'extinction du MIOM.

• **Analyse par spectroscopie infrarouge**

Dans le but d'évaluer l'intérêt de la spectrométrie infrarouge pour préciser la nature des phases constitutives du MIOM, des essais ont été réalisés sur les diverses fractions analysées par diffraction des rayons X.

Les résultats de cette approche, bien que globalement moins performants que la diffractométrie, permettent (fig. 5) d'identifier certaines phases amorphes comme le verre de bouteille et les verres mélilitiques, et pour les fractions les plus fines, l'anhydrite, la calcite et la portlandite. Cette présence de portlandite, non caractérisée par l'analyse radiocristallographique, démontre l'utilité du croisement des méthodes d'investigations.

2.3. ANALYSES CHIMIQUES GLOBALES

L'approche granulochimique (fig. 6, tabl. 3) permet de mettre à jour des grandes tendances chimiques et de les comparer avec les résultats de l'analyse cristallographique.

Parallèlement aux plus fortes teneurs en sulfates et en calcite, on note une augmentation en Ca, S total, Cd, Zn, C total cohérente avec la composition de ces minéraux et de ce que l'on connaît sur le comportement des éléments métalliques : Cd et Zn ont une forte probabilité à se substituer au Ca de la calcite.

Les plus fortes anomalies en Co, Ni, V et Fe sont relevées pour les fractions les plus grossières. Ces dernières sont probablement imputables à des alliages métalliques qui forment des entités physiques peu affectées par l'élévation de la température lors de la combustion. Il s'agit probablement d'une distribution primaire.

Une deuxième anomalie en Cr, Ni, V et Fe est notée pour une des fractions riches en magnétite 0,5 à 4 mm. Ceci correspond très vraisemblablement à une redistribution des métaux lors de la fusion des silicates. Les métaux se trouvent piégés dans le réseau de la magnétite qui appartient au groupe des spinelles AB_2O_4 avec $A = Mg, Fe^{(+2)}, Ni, \dots$ et $B = Cr, V^{(+3)}, Fe^{(+3)} \dots$ Cette hypothèse se trouve confortée par la présence des plus fortes teneurs en Mg pour cette fraction granulométrique (3,1 %).

	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O _{3t}	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	PF	Total	Cl	C _{min}	C _{org}	SO ₄	S _t
BINF	0.2	0.1	0.05	0.05	0.2	0.02	0.2	0.05	0.2	0.05	0.1		0.01	0.05	0.05	0.05	0.01
BSUP	60	60	100	15	50	1	15	40	100	15	100		100	100	100	100	100
UNITE	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
>40mm	8.9	14.9	12.72	0.91	1.6	0.09	4.7	0.59	52.5	1.59	0.4	98.9	0.10	0.35	0.20	0.35	0.35
4-40mm	5.4	14.1	9.10	0.74	1.9	0.07	7.7	0.67	57.5	0.59	0.3	98.1	0.10	0.15	0.35	0.85	0.30
0,5-4mm	9.3	18.2	10.99	0.95	3.1	0.10	3.6	1.53	44.3	0.82	5.0	97.9	0.45	1.1	1.10	1.20	0.40
0,05-0,5mm	10.5	27	4.77	0.71	2.2	0.10	1.2	1.62	32.1	1.10	15.6	96.9	0.85	2.35	2.70	3.90	1.30
<0,05mm	8.4	39.7	1.94	0.31	2.1	0.11	0.5	1.07	16.2	0.86	23.1	94.3	0.85	3.8	1.90	8.10	2.70
Reconstitué	7.0	16.8	9.2	0.8	2.1	0.08	5.8	0.91	51.1	0.79	3.2		0.25	0.65	0.74	1.35	0.48

	Ag	As	B	Ba	Be	Bi	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	La	Li	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	V	W	Y	Zn	Zr
BINF	0.2	20	10	10	2	10	2	10	5	10	5	20	10	5	10	10	10	10	5	10	10	20	5	20
BSUP	300	50000	18000	3500	3500	10000	5000	5500	25000	13000	8000	15000	40000	7500	18000	6000	25000	20000	10000	40000	15000	5000	20000	13000
UNITE	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t
>40mm	0.7	20	124	1785	2	<	<	30	26	354	581	<	28	6	53	384	<	82	189	27	10	<	497	208
4-40mm	2.1	29	237	1149	2	<	4	30	11	523	833	<	25	7	26	976	43	116	242	18	<	<	1071	161
0,5-4mm	4.6	20	194	1362	<	<	3	27	14	594	2005	<	31	12	50	5006	62	182	326	27	35	<	2525	87
0,05-0,5mm	13.2	<	119	1443	<	11	15	27	17	300	1777	<	24	13	47	1741	80	205	495	25	31	<	3111	82
<0,05mm	15.9	<	110	829	<	<	12	24	15	348	1153	<	18	14	35	1998	110	236	677	20	26	<	2907	85
Reconstitué	3.8	23	203	1275	<	<	5	29	14	490	1110	<	26	9	35	1705	47	136	287	21	11	<	1511	143

Tabl. 3 - MIOM, éléments majeurs et éléments en traces analysés sur les fractions granulométriques (« Reconstitué » calculé en fonction des poids relatifs de chaque fraction ; « < » valeur inférieure au seuil de détection).

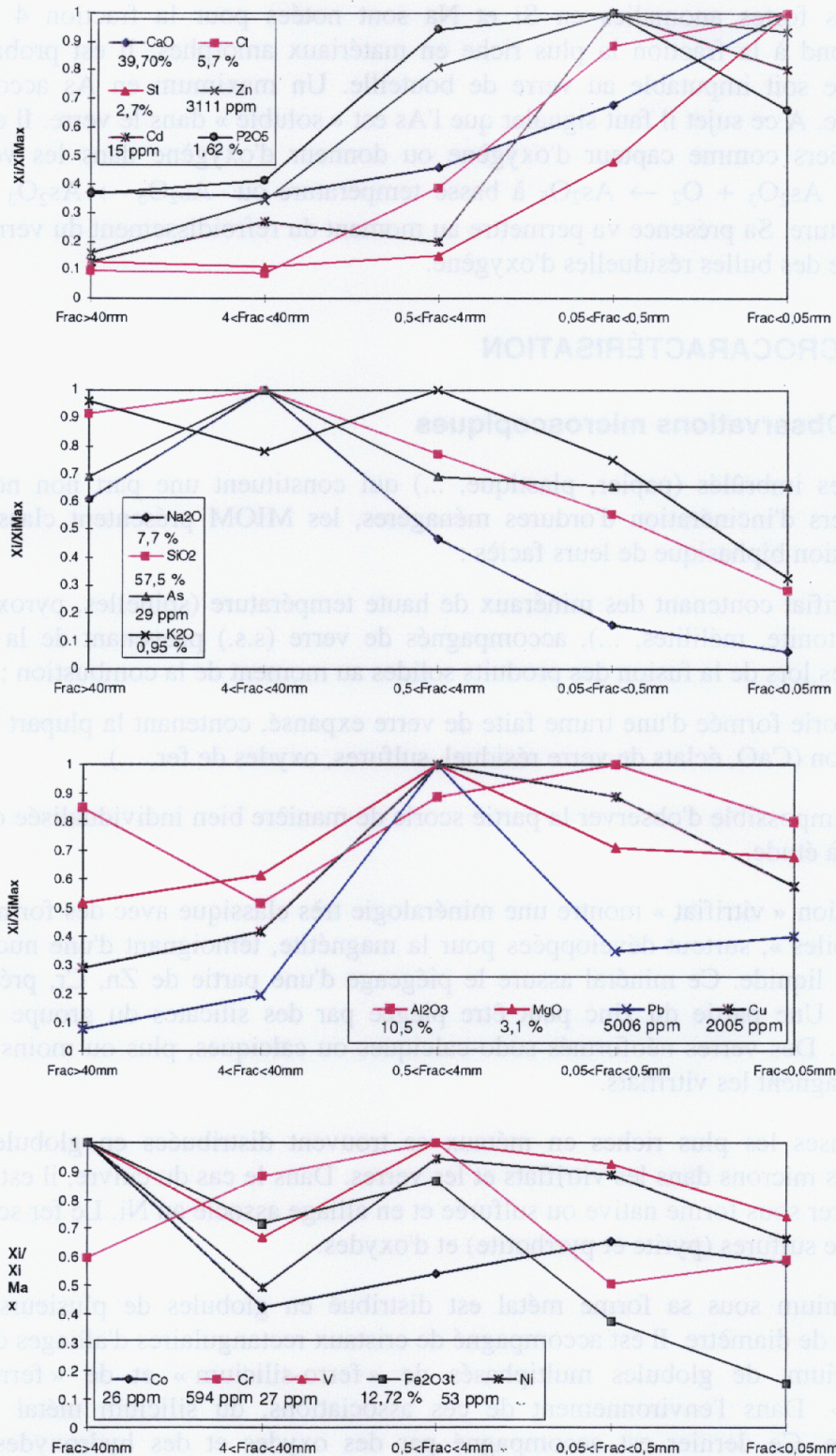


Fig. 6 - MIOM, variation des concentrations relatives en fonction des tranches granulométriques. Les valeurs des éléments sont normées par rapport à la valeur maximale enregistrée pour l'élément considéré : X_i/X_{iMax} . La valeur dans la légende correspond au maximum enregistré pour la série analysée.

Les plus fortes anomalies en Si et Na sont notées pour la fraction 4 à 40 mm qui correspond à la fraction la plus riche en matériaux amorphes. Il est probable que cette anomalie soit imputable au verre de bouteille. Un maximum en As accompagne cette anomalie. A ce sujet il faut signaler que l'As est « soluble » dans le verre. Il est utilisé chez les verriers comme capteur d'oxygène ou donneur d'oxygène dans les verres selon la réaction $As_2O_3 + O_2 \rightarrow As_2O_5$ à basse température ou $As_2O_5 \rightarrow As_2O_3 + O_2$ à haute température. Sa présence va permettre au moment du refroidissement du verre de limiter la présence des bulles résiduelles d'oxygène.

2.4. MICROCARACTÉRISATION

2.4.1. Observations microscopiques

Outre les imbrûlés (papier, plastique, ...) qui constituent une part non négligeable des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères, les MIOM présentent classiquement une distribution biphasique de leurs faciès :

- un vitrifiat contenant des minéraux de haute température (spinelles, pyroxènes, pseudowollastonite, ménilites, ...), accompagnés de verre (s.s.) provenant de la démixtion de liquides lors de la fusion des produits solides au moment de la combustion ;
- une scorie formée d'une trame faite de verre expansé, contenant la plupart des résidus de la fusion (CaO, éclats de verre résiduel, sulfures, oxydes de fer, ...).

Il a été impossible d'observer la partie scorie de manière bien individualisée dans le MIOM soumis à étude.

La fraction « vitrifiat » montre une minéralogie très classique avec des formes de cristaux en « étoiles », surtout développées pour la magnétite, témoignant d'une nucléation rapide dans un liquide. Ce minéral assure le piégeage d'une partie de Zn, Cr, présents dans les MIOM. Une partie du zinc peut être piégée par des silicates du groupe de la ménilite (fig. 7a). Des verres néoformés sodocalciques ou calciques, plus ou moins riches en fer, accompagnent les vitrifiats.

Les phases les plus riches en métaux se trouvent distribuées en globules, gouttes de quelques microns dans les vitrifiats et les verres. Dans le cas du cuivre, il est possible de le rencontrer sous forme native ou sulfurée et en alliage associé au Ni. Le fer se présente sous forme de sulfures (pyrite et pyrrhotite) et d'oxydes.

L'aluminium sous sa forme métal est distribué en globules de plusieurs centaines de microns de diamètre. Il est accompagné de cristaux rectangulaires d'alliages d'aluminium et de silicium, de globules multiphasés de « ferro-silicium » et de « ferro-phosphures-titanés ». Dans l'environnement de ces associations, du silicium métal a été mis en évidence. Ce dernier est accompagné par des oxydes et des hydroxydes d'aluminium (fig. 7b, c et d).

Les phases minérales néoformées au cours de l'altération assurent le remplissage des vides et/ou corrodent les minéraux formés lors de la combustion. Il s'agit des carbonates, des sulfates, des hydroxydes.

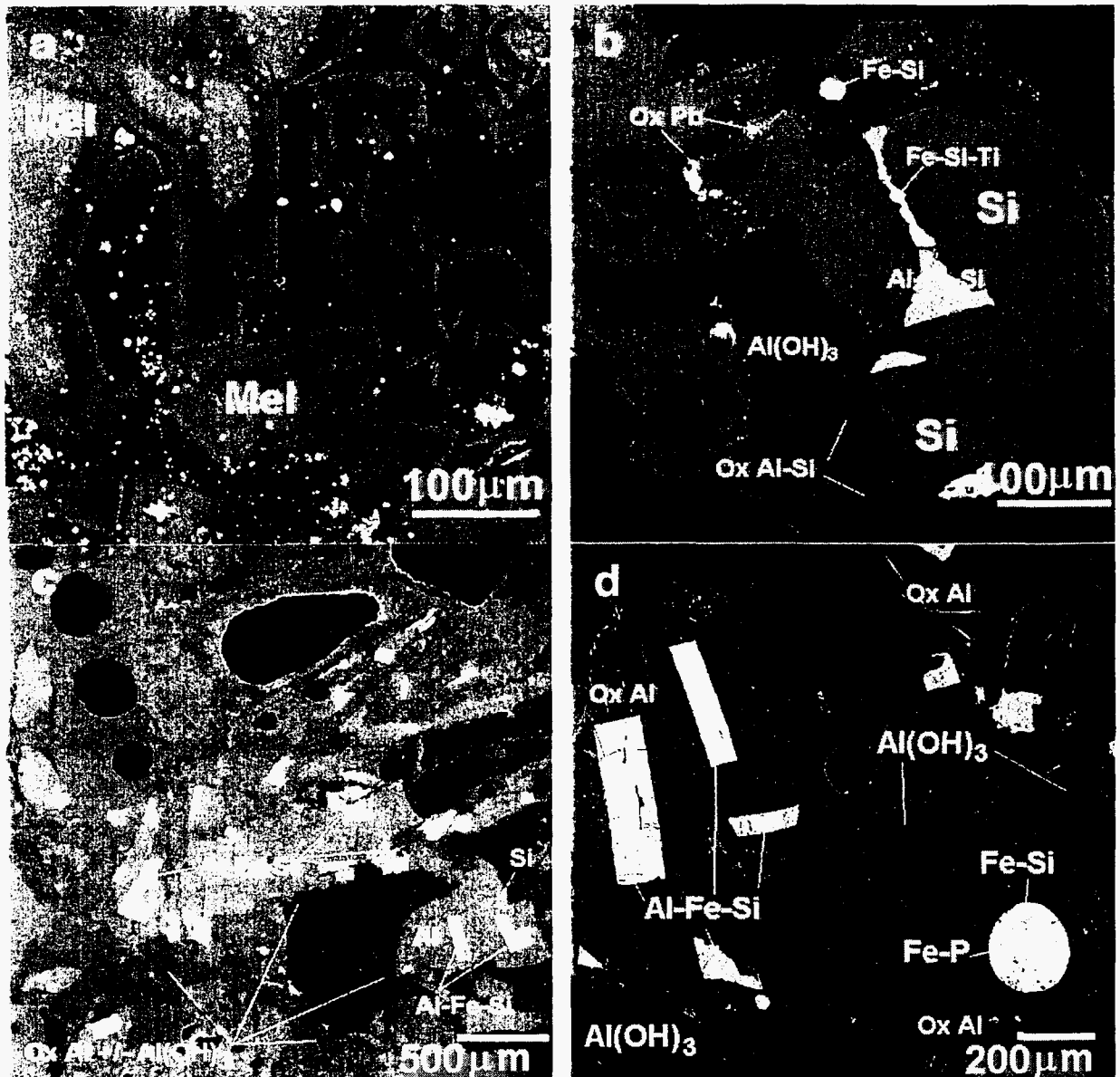


Fig. 7 - MIOM, (a) Mélilite zincifère zonée ; (b) Paragenèses minérales dans l'environnement des alliages d'aluminium. Silicium métal (Si), alliage d'aluminium-fer-silicium (Al-Fe-Si), alliage de fer-silicium-titane (Fe-Si-Ti), oxyde d'aluminium plus ou moins hydroxylé ($Al(OH)_3$), oxyde mixte d'aluminium et de silicium (Ox Al-Si), ferrosilicium (Fe-Si), oxyde de plomb (Ox Pb) ; (c) Paragenèses minérales dans l'environnement des alliages d'aluminium. Aluminium métal (Al), silicium métal (Si), alliage d'aluminium-fer-silicium (Al-Fe-Si), oxyde d'aluminium plus ou moins hydroxylé (Ox Al +/- $Al(OH)_3$) ; (d) Paragenèses minérales dans l'environnement des alliages d'aluminium. Oxyde d'aluminium (Ox Al), alliage d'aluminium-fer-silicium (Al-Fe-Si), hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$), globule complexe de « ferrosilicium » (Fe-Si) et de « ferrophosphure » (Fe-P).

Toutes les observations concernant l'habitus et la répartition des phases minérales montrent l'extrême hétérogénéité des mâchefers. Elle est le produit de la combinaison entre la variabilité des matériaux soumis à combustion, les processus de fusion induisant un fractionnement biphasique des faciès constituant le mâchefer et l'hétérogénéité des conditions physico-chimiques (température, fugacité en oxygène) régnant dans le four qui entraîne une répartition très variable des minéraux (sulfures, oxydes, métaux, silicates).

2.4.2. Cartographie élémentaire

Les cartographies des éléments Si, Na, Ca, Al, Mg, Pb, Zn, S ont été réalisées sur un échantillon reconstitué. Ces images mettent bien en évidence la nature hétérogène des grains constitutifs du MIOM. A côté des éléments majeurs, dispersés dans toute la zone de cartographie, on repère une localisation plus ponctuelle des éléments traces (fig. 8). Le plomb (cartographie non représentée) qui se comporte comme le zinc est, conformément aux résultats des analyses chimiques globales, moins abondant.

2.4.3. Analyses chimiques ponctuelles

• Phases majeures et mineures

Une première série d'analyses a été réalisée sur les différentes phases identifiées dans le but de :

- caler les approches statistiques ;
- vérifier la validité de l'utilisation de paramètres basés sur la stoechiométrie dans l'identification des minéraux caractérisés par des méthodes plus globales ;
- adapter le choix des éléments à analyser à la microsonde électronique ;
- assurer la fiabilité des observations faites au MEB.

Ces analyses confirment la nature des phases identifiées dans les zones hyper-alumineuses individualisées dans l'échantillon de MIOM. Elles montrent que l'aluminium présente de nombreuses possibilités d'expression (tabl. 4a et 5) : métal impur, alliages binaires avec Si, alliages ternaires avec Si et Fe, oxyde et hydroxyde. Dans l'environnement de ces associations on trouve aussi des phases apparentées aux phosphures (?), aux alliages de type ferro-silicium et du silicium métal. Des traces de métaux lourds tels que Cr, Pb, Ni, Sn sont présentes dans ces phases.

Concernant les sulfures, ces analyses confirment, outre la pyrite identifiée aux RX, la présence d'autres sulfures tels que la « pyrrhotite » (Fe_{1-x}S) et des sulfures de cuivre de type $\text{Cu}_{1,68}\text{S}$ (tabl. 5).

Les anomalies notées pour le plomb et le cuivre sont respectivement le fait de silicates complexes de Pb ($\text{PbSiO}_{3,4}$), de cuivre métal et d'alliage à base de cuivre (tabl. 5).

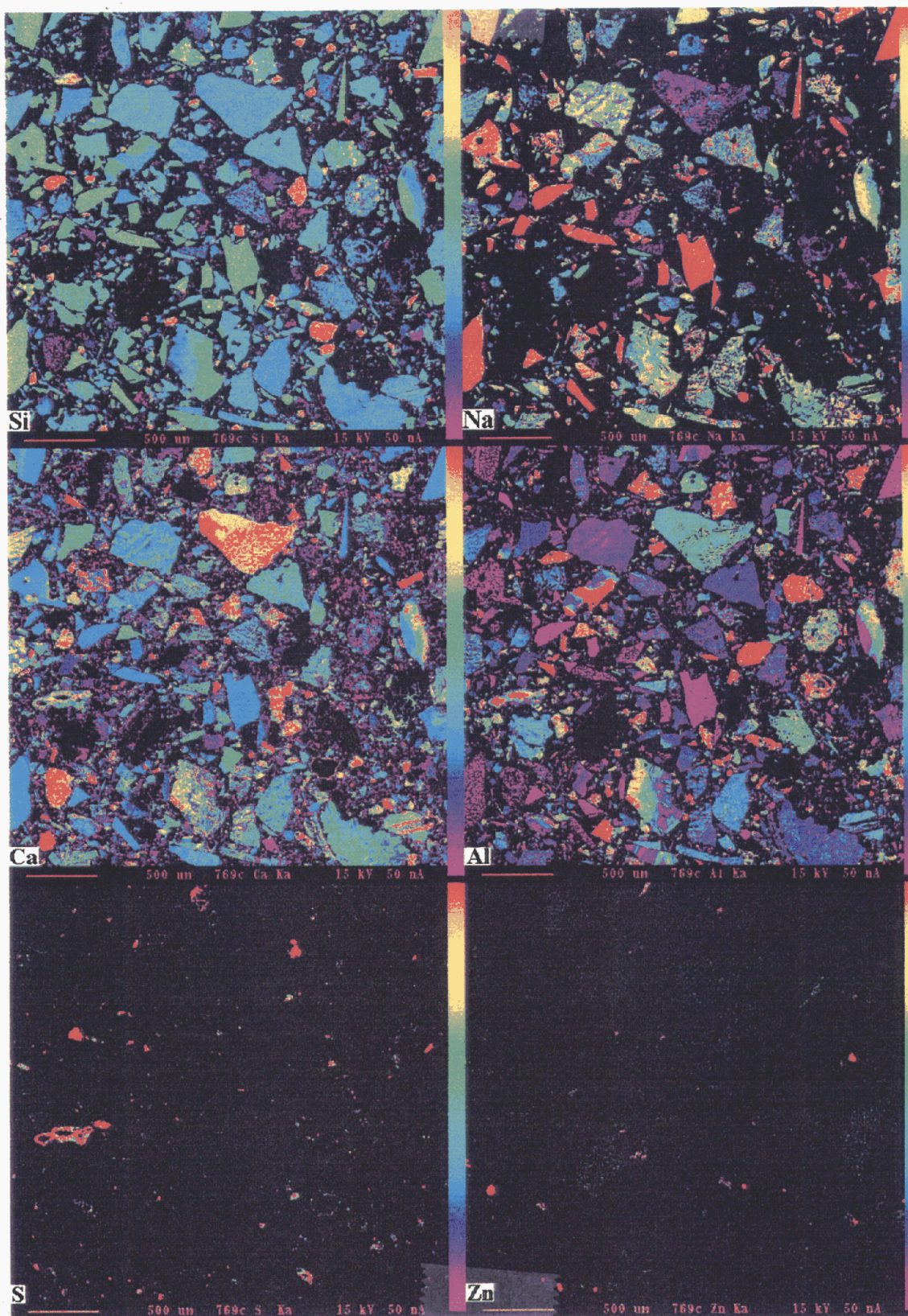


Fig. 8 - MIOM, cartographies élémentaires de Si, Na, Al, Ca, S, Zn (MIOM reconstitué). La barre de l'échelle représente 500 µm.

Type	Aluminium Métal	Aluminium Métal	Silicium			Alliage Al-Si-Fe			Ferro- silicium			Ferro- phosphure (?)			Alliage Si-Al	Alliage Fe-Si-Ti
Nbval.	1	1	4			4			4			4			1	1
Param.			Moy.	Min.	Max.	Moy.	Min.	Max.	Moy.	Min.	Max.	Moy.	Min.	Max.		
Cu	0.00	2.61	0.03	0.00	0.06	0.06	0.00	0.14	0.20	0.00	0.50	0.11	0.04	0.24	0.24	0.2
Pb	0.00	0.00	0.04	0.00	0.10	0.05	0.00	0.13	2.02	0.00	8.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0
Fe	0.10	0.02	0.10	0.04	0.21	34.72	28.56	42.58	78.05	61.90	92.21	70.08	57.85	77.77	0.32	35.2
Ti	0.24	0.00	0.01	0.00	0.04	0.01	0.00	0.03	0.02	0.00	0.04	8.29	0.88	20.59	0.05	28.6
Si	1.15	1.15	94.92	93.68	95.74	23.39	14.39	28.81	17.82	9.58	31.36	3.62	2.73	4.25	81.55	30.5
Ni	0.02	0.00	0.02	0.00	0.04	0.09	0.00	0.54	0.04	0.00	0.15	0.00	0.00	0.02	0.00	0.2
S	0.03	0.00	0.01	0.00	0.04	0.01	0.00	0.03	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.03	0.0
Mn	0.07	0.00	0.02	0.00	0.06	1.11	0.16	2.37	0.09	0.00	0.23	1.09	0.67	1.30	0.00	0.5
Ca	0.04	0.04	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.03	0.07	0.00	0.15	0.03	0.00	0.07	0.01	0.0
Al	92.98	93.00	0.19	0.06	0.37	39.65	31.11	42.43	3.38	0.01	7.47	0.19	0.01	0.29	21.92	0.0
Sn	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.17	0.08	0.00	0.29	0.02	0.00	0.07	0.01	0.1
Cr	0.00	0.00	0.03	0.00	0.05	0.18	0.00	1.01	0.16	0.02	0.53	0.83	0.05	1.36	0.00	0.0
P	0.00	0.01	0.05	0.00	0.13	0.01	0.00	0.06	0.28	0.05	0.43	16.34	15.42	17.65	0.00	2.7
Total	94.65	96.85	95.41			99.34			102.22			100.61			104.12	98.0

A

Type	Oxyde Aluminium			Aluminium +/- Hydroxylé			Silicate de plomb	
Nbval.	14			9			1	1
Param.	Moy.	Min.	Max.	Moy.	Min.	Max.		
CuO	0.03	0.00	0.12	0.05	0.00	0.13	0.0	0.0
PbO	0.14	0.00	0.97	0.02	0.00	0.11	72.2	72.7
FeO	0.91	0.15	4.54	0.10	0.00	0.56	0.3	2.3
TiO2	1.08	0.00	12.14	0.01	0.00	0.04	0.0	0.1
SiO2	10.94	2.49	51.84	2.02	0.71	4.35	23.9	21.0
NiO	0.03	0.00	0.09	0.00	0.00	0.01	0.1	0.0
SO3	0.20	0.00	1.62	0.11	0.00	0.25	0.1	0.4
MnO	0.02	0.00	0.09	0.02	0.00	0.06	0.0	0.1
CaO	0.23	0.00	1.23	0.53	0.05	1.51	0.3	0.6
Al2O3	90.01	69.71	101.74	72.82	57.07	89.54	0.1	0.6
SnO2	0.03	0.00	0.12	0.01	0.00	0.05	5.8	6.5
Cr2O3	0.03	0.00	0.27	0.01	0.00	0.05	0.7	3.4
P2O5	0.23	0.00	2.07	0.03	0.00	0.10	0.1	0.0
Total	103.88			75.73			103.6	107.7

B

Tabl. 4 - MIOM, faciès hyperalumineux :

- (A) aluminium, silicium métal et alliages, valeurs en % d'atomes ;
- (B) oxydes et hydroxydes et silicate, valeurs en % oxydes.

Point TYPE	63a Pyrrhotite	64a Pyrrhotite	65a Pyrrhotite	66a Pyrrhotite	68a Pyrrhotite	67a Pyrrhotite + Fe Ox.(?)	70a Sulfure de cuivre	71a Sulfure de cuivre	73a Sulfure de cuivre	69a Cuivre métal	72a Alliage de cuivre
Cu	0.48	2.42	5.33	0.84	0.33	0.45	72.29	75.17	74.08	94.58	60.57
Pb	0.24	7.09	5.00	3.83	0.20	0.05	0.05	0.15	0.00	0.12	0.07
Fe	65.26	54.85	48.09	65.42	61.55	89.78	0.51	0.48	1.79	0.19	1.02
Ti	0.01	0.07	0.08	0.04	0.02	0.08	0.02	0.00	0.02	0.00	0.07
Si	0.12	1.36	2.72	0.36	0.19	0.17	0.14	0.07	0.01	0.05	7.81
Ni	0.02	0.04	0.00	0.30	0.81	0.03	0.00	0.09	0.12	1.70	4.07
S	33.04	30.80	25.35	27.46	33.93	8.25	22.51	21.74	22.45	0.02	1.29
Mn	0.01	0.00	0.00	0.08	0.01	0.00	0.00	0.08	0.00	0.02	0.00
Ca	0.50	1.09	2.31	0.63	0.59	0.75	0.09	0.26	0.18	0.08	6.06
Al	0.04	0.56	1.15	0.10	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	1.50
Sn	0.08	0.13	0.07	0.37	1.41	0.44	0.00	0.00	0.00	2.88	0.19
Cr	2.35	0.01	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.02	0.01	0.12	0.02
P	0.01	0.04	0.04	0.01	0.02	1.07	0.14	0.14	0.10	0.21	0.18
Total	102.16	98.46	90.12	99.44	99.20	101.09	95.74	98.21	98.77	99.97	82.85

Tabl. 5 - MIOM, sulfures de fer, de cuivre, cuivre métal et alliages à base de cuivre. Valeurs en % d'atome.

Les silicates identifiés par microanalyse dans les mâchefers sont :

- des olivines de type ferrocaltique $[(Fe, Ca, Mg)_2(SiO_4)]$ avec une somme de cation égale à 3 pour 4 oxygènes et un rapport $Si/(Mg + Fe + Ca) \approx 0,5$ (tabl. 6) ; ces dernières contiennent exceptionnellement des traces de métaux mais cela ne semble pas être la règle ;
- de la wollastonite ou pseudowollastonite $[(Ca, Fe, Mg, Na, K)(Si, Al, Fe^{+3})O_3]$ avec une somme en cation égale à 12 pour 18 oxygènes et un rapport $(Si + Al + Fe^{+3})/(\Sigma M^{+2})^3 \approx 1$ (tabl.7) ; ces minéraux ne contiennent pas de métaux lourds ;
- des mélilitites $[(Ca, Na)_2(Al, Mg, Zn)(Al, Si)SiO_7]$ avec une somme en cation égale à 5 pour 7 oxygènes et un rapport $(Ca + Na)/(Al + Mg + Zn + Si) \approx 0,667$ (tabl. 8a) ; ces minéraux sont selon leur environnement susceptibles de contenir du zinc (tabl. 9).

La chimie des verres est très variable (d'un site d'analyse à l'autre, tabl. 10). Dans les vitrifiats riches en minéraux, la composition des verres se rapproche de celle des minéraux précipités (Verre/Oliv., Verre/Wolla, Verre/ Meli-Zn). Les teneurs en métaux lourds sont faibles. Exceptionnellement, dans l'environnement des mélilitites zincifères le verre contient des anomalies en zinc (jusqu'à 10 %) et de faibles anomalies en Pb, Sn (< 1%).

³ ΣM^{+2} = somme des cations divalents.

Protocole de microcaractérisation de déchets issus de l'incinération

Lame/cercle	C26276 c3	C26276 c3	C26276 c3	C26276 c3	C26276 c3	C26276 c3	C26276 c3	C26276 c3	C26276 c3	C26276 c2	C26276 c2	C26276 c2
Pt	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	8.00	9.00	10.00	23.00	24.00	25.00
TYPE	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine
FeO	51.56	49.05	50.53	48.67	48.44	48.70	48.42	46.50	41.18	52.98	45.27	42.80
SiO2	31.67	31.79	32.45	32.26	31.71	32.40	32.18	32.61	36.29	32.16	31.82	31.91
K2O	0.02	0.00	0.10	0.16	0.00	0.05	0.15	0.11	0.50	0.00	0.04	0.00
Na2O	0.14	0.09	0.65	1.18	0.24	0.27	0.57	0.71	2.47	0.08	0.15	0.05
MnO	0.29	0.31	0.04	0.19	0.21	0.25	0.30	0.13	0.11	0.33	0.35	0.30
Al2O3	0.31	0.06	1.05	1.71	0.13	0.67	0.74	1.07	5.63	0.14	0.06	0.07
CaO	12.14	15.42	11.17	13.29	16.81	14.52	15.43	15.32	12.05	8.53	17.26	21.72
As2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.00	0.13	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00	0.00	0.04	0.02	0.00	0.00
P2O5	0.45	0.58	0.46	0.47	0.49	0.39	0.53	1.16	0.57	0.27	0.57	0.45
TiO2	0.10	0.01	0.00	0.07	0.02	0.11	0.01	0.03	0.11	0.06	0.04	0.00
MgO	3.96	3.80	3.86	2.99	3.54	3.31	3.20	4.15	2.77	7.08	4.76	3.44
NiO	0.08	0.00	0.06	0.00	0.23	0.06	0.00	0.13	0.00	0.12	0.00	0.00
SnO2	0.04	0.02	0.00	0.12	0.01	0.03	0.04	0.00	0.10	0.02	0.00	0.07
CoO	0.08	0.08	0.08	0.08	0.10	0.00	0.14	0.00	0.02	0.00	0.08	0.00
PbO	0.00	0.00	0.00	0.30	0.12	0.00	0.00	0.18	0.00	0.07	0.00	0.19
SO3	0.07	0.00	0.14	0.06	0.08	0.00	0.00	0.06	0.15	0.00	0.00	0.05
Cr2O3	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
Total	100.93	101.42	100.58	101.56	102.28	100.76	101.77	102.16	101.97	101.88	100.40	101.06
Formule structurale calculée sur la base de 4 O												
Si	0.99	0.99	1.01	0.99	0.98	1.01	0.99	0.99	1.05	0.99	0.99	0.98
Fe	1.35	1.27	1.31	1.25	1.25	1.26	1.25	1.18	0.99	1.37	1.17	1.10
K	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
Na	0.01	0.01	0.04	0.07	0.01	0.02	0.03	0.04	0.14	0.00	0.01	0.00
Mn	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01
Al	0.01	0.00	0.04	0.06	0.00	0.02	0.03	0.04	0.19	0.01	0.00	0.00
Ca	0.41	0.51	0.37	0.44	0.56	0.48	0.51	0.50	0.37	0.28	0.57	0.72
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.18	0.18	0.18	0.14	0.16	0.15	0.15	0.19	0.12	0.33	0.22	0.16
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
A	1.99	2.00	1.96	2.00	2.02	1.97	2.00	1.98	1.86	2.00	2.01	2.01
A+Si	2.98	2.99	2.97	2.99	3.00	2.97	2.99	2.97	2.90	3.00	2.99	2.99
Si/(Mg+Fe+Ca)	0.51	0.50	0.54	0.54	0.50	0.53	0.52	0.53	0.71	0.50	0.50	0.50

Tabl. 6 - MIOM, minéraux de la famille des olivines. A = ΣCations-Si

Protocole de microcaractérisation de déchets issus de l'incinération

Lame/cercle	C26275 c6	C26275 c6	C26275 c6	C26275 c6	C26275 c6	C26275 c6	C26275 c6	C26275 c9	C26275 c9	C26275 c9	C26275 c9	C26275 c7	C26275 c7
Pt	37.00	38.00	39.00	40.00	42.00	43.00	44.00	63.00	64.00	65.00	66.00	67.00	70.00
TYPE	WOLL	WOLL	WOLL	WOLL	WOLL	WOLL	WOLL	WOLL	WOLL	WOLL	WOLL	WOLL	WOLL
FeO	0.51	0.41	0.04	0.11	0.16	0.04	0.00	0.38	0.62	0.23	0.61	0.47	0.33
SiO2	51.42	53.50	54.47	52.83	52.10	50.99	52.81	51.17	51.98	51.45	51.81	51.43	51.11
K2O	0.06	0.00	0.00	0.09	0.07	0.00	0.01	0.06	0.08	0.05	0.18	0.00	0.07
Na2O	0.16	0.00	0.07	0.22	0.27	0.03	0.04	0.08	0.00	0.04	0.59	0.06	0.13
MnO	0.00	0.02	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.01
Al2O3	0.13	0.12	0.00	0.48	0.18	0.02	0.04	0.52	0.29	0.33	1.24	0.35	0.71
CaO	43.34	47.19	47.72	47.43	48.76	48.23	48.84	47.25	46.67	46.91	45.69	46.30	48.06
As2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.00	0.12	0.09	0.12	0.07	0.10	0.13	0.00	0.23	0.00	0.00	0.17	0.00
P2O5	0.60	0.60	0.66	0.59	0.63	0.57	0.55	0.68	0.67	0.68	0.76	0.95	1.48
TiO2	0.08	0.18	0.04	0.00	0.00	0.02	0.01	0.52	0.39	0.52	0.77	0.64	0.40
MgO	0.61	0.66	0.08	0.10	0.06	0.00	0.01	0.73	1.18	0.94	1.15	1.25	0.65
NiO	0.00	0.00	0.04	0.00	0.05	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.13	0.00
SnO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.09	0.00	0.07	0.00	0.00	0.01	0.12	0.00
CoO	0.00	0.00	0.00	0.09	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.08	0.00	0.00	0.09
PbO	0.00	0.15	0.06	0.21	0.03	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO3	0.03	0.06	0.00	0.01	0.06	0.00	0.00	0.05	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00
Total	96.91	103.01	103.27	102.28	102.57	100.33	102.48	101.51	102.14	101.27	102.86	101.90	102.56
Formule structurale calculée sur le base de 18 O													
Si	6.07	5.98	6.06	5.97	5.90	5.91	5.96	5.84	5.88	5.87	5.81	5.83	5.73
Al	0.02	0.02	0.00	0.06	0.02	0.00	0.01	0.07	0.04	0.04	0.16	0.05	0.09
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.04	0.06	0.02	0.00	0.04	0.02
A	6.09	6.00	6.06	6.03	5.94	5.92	5.97	5.94	5.98	5.94	5.97	5.92	5.86
Ca	5.48	5.65	5.69	5.74	5.92	5.99	5.91	5.77	5.66	5.73	5.49	5.63	5.82
Fe	0.05	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.03	0.00	0.01
Na	0.04	0.00	0.02	0.05	0.06	0.01	0.01	0.02	0.00	0.01	0.13	0.01	0.03
Mg	0.11	0.11	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.12	0.20	0.16	0.19	0.21	0.11
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00
P	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.07	0.06	0.07	0.07	0.09	0.14
Ti	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.03	0.04	0.07	0.05	0.03
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Co	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01
Pb	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
B	5.75	5.90	5.80	5.91	6.08	6.08	5.99	6.04	5.99	6.03	6.04	6.03	6.14
Total cations	11.84	11.90	11.85	11.94	12.02	12.00	11.96	11.99	11.97	11.97	12.01	11.95	11.99
A/B	1.06	1.02	1.05	1.02	0.98	0.97	1.00	0.98	1.00	0.98	0.99	0.98	0.95

Tabl. 7 - MIOM, minéraux de la famille de la wollastonite.

Protocole de microcaractérisation de déchets issus de l'incinération

Lame/cercle	C26275 c6 45.00	C26275 c6 47.00	C26275 c1 51.00	C26275 c1 52.00	C26275 c1 53.00	C26275 c1 54.00	C26275 c1 55.00	C26275 c1 56.00	C26275 c1 57.00	C26275 c1 58.00	C26275 c1 59.00	C26275 c1 61.00	C26275 c1 62.00	C26275 c1 68.00
TYPE	Méililite	Méililite	Méililite	Méililite	Méililite	Méililite	Méililite	Méililite	Méililite	Méililite	Méililite	Méililite	Méililite	Méililite
FeO	0.26	1.04	6.79	8.02	6.57	7.89	8.30	6.88	7.54	7.46	7.40	7.37	6.52	2.58
SiO2	24.13	30.71	41.43	41.48	40.98	42.06	42.41	43.20	42.48	42.18	42.24	41.10	41.17	44.81
K2O	0.02	0.07	0.08	0.03	0.09	0.04	0.06	0.06	0.05	0.07	0.09	0.08	0.08	0.05
Na2O	0.00	0.15	4.52	4.18	4.21	4.47	4.20	4.22	4.23	4.45	4.47	4.33	4.18	4.49
MnO	0.06	0.00	0.05	0.11	0.06	0.00	0.04	0.00	0.00	0.16	0.13	0.00	0.00	0.02
Al2O3	32.20	26.45	10.02	9.42	10.14	9.11	9.06	9.00	9.65	10.01	9.34	9.18	10.15	7.42
CaO	42.10	36.90	33.28	33.32	33.54	32.63	33.93	34.05	33.36	34.04	33.26	32.56	34.16	34.57
As2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.08	0.00	0.21	0.00	0.17	0.00	0.00	0.45	0.18	0.00	0.32	0.03	0.03	0.00
P2O5	0.49	0.46	0.52	0.49	0.43	0.37	0.43	0.54	0.52	0.38	0.74	0.61	0.38	0.55
TiO2	0.21	0.60	0.20	0.17	0.10	0.00	0.05	0.24	0.23	0.12	0.28	0.14	0.18	0.08
MgO	1.36	2.51	3.70	3.32	3.86	3.90	3.20	4.19	3.57	3.76	4.07	4.04	3.81	7.30
NiO	0.06	0.00	0.00	0.01	0.10	0.00	0.00	0.09	0.02	0.00	0.01	0.00	0.05	0.00
SnO2	0.00	0.01	0.04	0.08	0.03	0.03	0.09	0.00	0.04	0.00	0.09	0.00	0.00	0.23
CoO	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.02	0.06
PbO	0.04	0.15	0.03	0.00	0.05	0.24	0.00	0.00	0.09	0.16	0.03	0.15	0.00	0.00
SO3	0.05	0.20	0.04	0.08	0.00	0.11	0.00	0.10	0.02	0.00	0.00	0.31	0.08	0.00
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05
Total	101.04	99.26	100.90	100.72	100.31	100.83	101.76	103.01	101.97	102.62	102.64	100.04	100.80	102.21
Formule structurale calculée sur la base de 7 O														
Si	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Ca	2.05	1.79	1.63	1.64	1.65	1.60	1.65	1.63	1.61	1.64	1.60	1.61	1.67	1.63
Na	0.00	0.01	0.40	0.37	0.37	0.40	0.37	0.36	0.37	0.39	0.39	0.39	0.37	0.38
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
A	2.05	1.80	2.02	2.01	2.02	2.00	2.02	1.99	1.98	2.03	1.99	1.99	2.04	2.02
Si	0.10	0.39	0.89	0.90	0.88	0.92	0.93	0.93	0.92	0.90	0.90	0.89	0.88	0.98
Z	0.90	0.61	0.11	0.10	0.12	0.08	0.07	0.07	0.08	0.10	0.10	0.11	0.12	0.02
Z	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Al	0.82	0.80	0.43	0.41	0.43	0.41	0.41	0.40	0.43	0.43	0.39	0.39	0.42	0.36
Fe	0.01	0.04	0.26	0.31	0.25	0.30	0.32	0.26	0.28	0.28	0.28	0.28	0.25	0.10
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Mg	0.09	0.17	0.25	0.23	0.26	0.27	0.22	0.28	0.24	0.25	0.27	0.28	0.26	0.48
B	0.93	1.00	0.95	0.95	0.95	0.98	0.95	0.95	0.96	0.96	0.96	0.96	0.93	0.94
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02	0.01	0.02
Ti	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Si+A+Z+B	4.97	4.80	4.97	4.96	4.98	4.98	4.97	4.94	4.94	4.99	4.95	4.95	4.97	4.95
A/(Si+B+Z)	0.70	0.60	0.69	0.68	0.69	0.67	0.69	0.68	0.67	0.69	0.67	0.67	0.70	0.69

Tabl. 8 - MIOM, minéraux de la famille de la méililite : A_2BZSiO_7 avec $A = Na + Ca + K$; $B = Al + Mg + Zn + \dots$; $Z = Al + Si + Zn + \dots$

Protocole de microcaractérisation de déchets issus de l'incinération

Lame/cercte	C26275	C26275	C26275	C26275	C26275	C26275	C26275	C26275	C26275	C26275	C26275
	c1	c1	c1	c1	c1	c1	c1	c1	c1	c1	c1
Pt	73	75	76	77	78	80	81	91	92	93	96
TYPE	Meli/Zn	Meli/Zn	Meli/Zn	Meli/Zn	Meli/Zn	Meli/Zn	Meli/Zn	Meli/Zn	Meli/Zn	Meli/Zn	Meli/Zn
FeO	1.94	3.16	3.33	0.74	0.30	0.48	0.60	0.83	0.61	4.57	3.98
SiO2	41.98	42.99	42.01	39.30	40.12	40.49	40.42	40.86	40.39	43.61	42.51
K2O	0.02	0.01	0.08	0.00	0.08	0.03	0.00	0.03	0.04	0.01	0.00
Na2O	3.80	4.13	3.60	2.37	1.75	2.61	1.83	2.65	2.53	3.99	4.02
MnO	0.07	0.02	0.12	0.18	0.04	0.00	0.05	0.00	0.00	0.04	0.06
Al2O3	5.57	6.83	5.57	4.09	3.24	3.57	3.12	3.29	3.70	5.96	5.63
CaO	33.93	33.46	34.08	35.79	35.92	34.59	35.72	35.09	34.96	34.02	33.73
As2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	9.15	4.03	6.53	15.31	15.43	14.32	15.46	13.51	14.50	5.05	5.05
P2O5	0.64	0.54	0.54	1.53	0.52	1.33	0.47	1.24	0.69	0.45	0.87
TiO2	0.04	0.03	0.00	0.02	0.02	0.12	0.06	0.06	0.08	0.00	0.11
MgO	3.81	5.37	4.17	3.08	3.28	3.67	3.63	3.34	3.17	4.65	4.47
NiO	0.00	0.00	0.01	0.19	0.00	0.07	0.00	0.00	0.15	0.15	0.06
SnO2	0.06	0.00	0.02	0.13	0.00	0.00	0.01	0.03	0.11	0.00	0.00
CoO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00
PbO	0.00	0.03	0.00	0.00	0.25	0.00	0.05	0.00	0.10	0.00	0.19
SO3	0.02	0.03	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.03	0.00	0.05	0.00
Cr2O3	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.03	0.00
Total	101.00	100.64	100.07	102.72	100.98	101.28	101.41	100.97	101.12	102.58	100.68
Formule structurale calculée sur la base de 7 O											
Si	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Ca	1.70	1.64	1.71	1.83	1.87	1.77	1.85	1.80	1.81	1.66	1.68
Na	0.35	0.37	0.33	0.22	0.17	0.24	0.17	0.25	0.24	0.35	0.36
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
A	2.05	2.01	2.04	2.05	2.04	2.02	2.02	2.05	2.04	2.01	2.04
SiZ	0.97	0.97	0.97	0.88	0.95	0.94	0.95	0.96	0.95	0.99	0.97
AlZ	0.03	0.03	0.03	0.12	0.05	0.06	0.05	0.04	0.05	0.01	0.03
Z	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Al	0.27	0.34	0.28	0.11	0.14	0.14	0.13	0.14	0.16	0.30	0.28
Fe	0.08	0.12	0.13	0.03	0.01	0.02	0.02	0.03	0.02	0.17	0.15
Mn	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.31	0.14	0.23	0.54	0.55	0.50	0.55	0.48	0.51	0.17	0.17
Mg	0.27	0.37	0.29	0.22	0.24	0.26	0.26	0.24	0.23	0.32	0.31
B	0.93	0.96	0.93	0.90	0.94	0.92	0.97	0.89	0.93	0.96	0.92
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	0.03	0.02	0.02	0.06	0.02	0.05	0.02	0.05	0.03	0.02	0.03
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Si+A+Z+B	4.98	4.97	4.98	4.95	4.97	4.94	4.99	4.94	4.97	4.98	4.96
A/(Si+B+Z)	0.70	0.68	0.70	0.71	0.69	0.69	0.68	0.71	0.70	0.68	0.70

Tabl. 9 - MIOM, minéraux de la famille de la mélilite, substitués en Zn : A_2BZSiO_7 avec A = Na,Ca; B = Al, Mg, Zn ; Z = Al, Si.

Protocole de microcaractérisation de déchets issus de l'incinération

Type Nbval. Param.	Verre/Oliv 6			Verre/Wolla 6			Verre/Zn 11			Verre/Si-Ca-Na 3		
	Moy.	Min.	Max	Moy.	Min.	Max	Moy.	Min.	Max	Moy.	Min.	Max
FeO	19.33	17.39	24.36	1.52	0.17	2.81	4.91	0.62	8.97	6.82	0.25	19.70
SiO2	46.93	42.99	48.98	44.50	24.13	62.63	43.24	32.74	51.67	66.93	53.36	74.58
K2O	0.97	0.85	1.08	0.44	0.00	0.94	0.89	0.00	1.59	1.05	0.68	1.25
Na2O	5.38	4.53	5.84	3.43	0.00	8.26	4.09	0.55	8.06	8.00	7.50	8.95
MnO	0.04	0.00	0.10	0.02	0.00	0.06	0.07	0.00	0.22	0.03	0.00	0.09
Al2O3	11.88	9.66	12.70	14.36	1.17	32.20	13.90	10.09	22.02	2.52	2.19	3.10
CaO	12.40	10.60	15.34	31.42	14.68	61.83	21.97	8.13	38.43	11.66	11.28	12.25
As2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.09	0.00	0.21	0.05	0.00	0.11	3.52	0.22	10.79	0.02	0.00	0.06
P2O5	1.85	1.43	2.37	0.95	0.46	1.79	2.04	0.46	3.42	0.18	0.09	0.30
TiO2	0.76	0.46	0.96	0.83	0.21	1.69	1.57	0.00	2.94	0.08	0.01	0.18
MgO	0.38	0.24	0.77	2.21	1.36	2.91	2.28	0.21	3.70	2.06	1.50	2.38
NiO	0.05	0.00	0.17	0.03	0.00	0.06	0.03	0.00	0.08	0.03	0.00	0.08
SnO2	0.03	0.00	0.12	0.03	0.00	0.11	0.14	0.00	0.39	0.00	0.00	0.00
CoO	0.07	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.14	0.06	0.00	0.10
PbO	0.03	0.00	0.13	0.09	0.01	0.18	0.25	0.00	0.74	0.04	0.00	0.13
SO3	0.36	0.04	0.73	0.27	0.00	0.60	0.02	0.00	0.17	0.08	0.00	0.13
Cr2O3	0.03	0.00	0.11	0.02	0.00	0.06	0.04	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00
Total	100.57			100.17			98.99			99.54		
Type Nbval. Param.	Verre/Si-Al-Ca-Na 25			Verre/Si-Mg 40			Verre Si-Mg-Ca 11					
	Moy.	Min.	Max	Moy.	Min.	Max	Moy.	Min.	Max			
FeO	3.41	2.83	5.29	0.43	0.05	6.85	0.85	0.44	1.19			
SiO2	57.25	47.60	63.80	49.45	4.56	62.44	50.63	45.50	56.43			
K2O	0.98	0.77	1.12	0.60	0.07	1.33	0.16	0.00	0.61			
Na2O	7.58	3.05	8.93	2.63	0.18	7.81	0.82	0.21	3.52			
MnO	0.06	0.00	0.19	0.02	0.00	0.15	0.05	0.00	0.21			
Al2O3	8.44	4.77	14.07	2.58	0.23	6.45	3.74	1.88	5.96			
CaO	17.32	13.78	21.24	0.38	0.02	1.60	20.26	14.46	24.54			
As2O3	0.00	0.00	0.00	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.			
ZnO	0.04	0.00	0.31	0.02	0.00	0.12	0.02	0.00	0.08			
P2O5	0.99	0.51	1.46	0.14	0.00	0.56	1.73	0.40	3.25			
TiO2	0.83	0.47	1.50	0.05	0.00	0.17	0.58	0.30	1.42			
MgO	1.85	1.37	2.40	17.42	0.16	23.91	16.13	12.91	21.27			
NiO	0.02	0.00	0.11	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.			
SnO2	0.03	0.00	0.20	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.			
CoO	0.03	0.00	0.11	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.			
PbO	0.03	0.00	0.20	0.02	0.00	0.15	0.01	0.00	0.06			
SO3	0.46	0.19	1.94	0.13	0.00	1.08	0.12	0.00	0.50			
Cr2O3	0.03	0.00	0.14	0.01	0.00	0.10	0.01	0.00	0.08			
Total	99.36			73.92			95.12					

Tabl. 10 - MIOM, échantillonnage de quelques compositions de verres: Nbval., nombre de points ; Moy., Moyenne ; Min., valeur minimale ; Max., valeur maximale.

Sur 1 250 points traités, 639 analyses présentent des stœchiométries proches de structures minérales naturelles. Par ordre d'importance ont été identifiés : des pyroxènes [PYRO], des mélilites [MEL], des spinelles [SPIN, (Mg,Fe,Zn) (Fe,Al,Cr,Ti)₂O₄], du quartz [SILL, SiO₂], de la wollastonite ou pseudowollastonite [WOLL], des oxydes de fer [FEOX, Fe₂O₃], de l'olivine [OLIV], des feldspaths [FELD], des carbonates [CARB, CaCO₃], quelques points d'oxydes d'aluminium [ALOX] et de perowskite s.l. [PERO, CaTiO₃].

Le traitement par CAH des analyses restantes (non triées par les tests basés sur la stœchiométrie) a permis de discriminer quatre grandes tendances, correspondant à des verres et des mélanges mécaniques. Ces tendances comprennent : un pôle silicaté calcique [SICA] (verres accompagnant les wollastonites s.l.?), un pôle silico-alumineux [SIAL], un pôle à calcium fer [CAFE], un pôle à silicium magnésium [SIMG]. Aux populations discriminées, il faut ajouter des groupes de points anomaux comportant des teneurs élevées en métaux (Ti [CATI], Cr [SICRAL], Zn [SICAZN], Pb [PB]) ainsi que deux points de sulfates [CAS].

• **Distribution des métaux lourds (fig. 9, 10, 11, 12)**

Cette discussion ne prend pas en compte les anomalies métalliques décrites précédemment. Les populations reportées sur les diagrammes montrent deux types d'anomalies : des anomalies ponctuelles distribuées en dehors de gaussiennes simulées et des teneurs de fond.

Pour le zinc, mis à part le groupe SICAZN éliminé du diagramme par le bornage de l'axe des ordonnées, les plus fortes concentrations de points anomaux sont relevées pour les mélilites, les pyroxènes, le groupe SICA(NA). Pour les mélilites et pyroxènes, ces concentrations s'accompagnent de fonds anomaux ($\approx 0,2-0,3$ %). Pour les groupes SICA(AL) et PB on note aussi des fonds anomaux ($\approx 0,4-0,5$ %) mais ces groupes sont trop faiblement représentés pour permettre une quelconque généralisation des observations.

Le cas du plomb est exemplaire avec les plus fortes teneurs dans les feldspaths. L'existence de feldspaths à anomalies en plomb est connue dans le milieu naturel, dans le cas des amazonites (KAlSi₃O₈) de filons hydrothermaux (s.l.) ces teneurs peuvent atteindre 1,1 % (Wedepohl, 1974). Malheureusement cette constatation n'est pas généralisable, la population enregistrée étant très limitée (20 points). Signalons quelques anomalies de fond pour les populations SICA(AL) et CAS (sulfates ?).

Le cuivre montre quelques anomalies ponctuelles dans le groupe des spinelles [SPIN], les groupes CAFE, SICA(NA) et PB.

Protocole de microcaractérisation de déchets issus de l'incinération

Type	ALOX					CARB					FELD					FEOX								
Nbval	5	Ecar.				Coef.	20	Ecar.				Coef.	20	Ecar.				Coef.	23	Ecar.				Coef.
	Moy.	Type	Min	Max	Var	Moy.	Type	Min	Max	Var	Moy.	Type	Min	Max	Var	Moy.	Type	Min	Max	Var				
Al2O3	76.57	19.35	53.09	108.47	0.25	0.10	0.26	0.00	0.91	2.59	20.23	5.03	11.65	28.17	0.25	1.21	1.49	0.02	5.04	1.22				
CaO	2.40	4.63	0.01	11.67	1.93	50.45	1.39	47.28	52.95	0.03	7.30	2.15	2.99	11.30	0.29	7.72	6.51	1.60	27.12	0.84				
Cr2O3	0.05	0.05	0.00	0.13	1.04	0.08	0.13	0.00	0.51	1.52	0.04	0.08	0.00	0.38	2.09	0.10	0.18	0.00	0.67	1.76				
CuO	0.10	0.09	0.00	0.25	0.95	0.03	0.04	0.00	0.15	1.72	0.06	0.10	0.00	0.35	1.53	0.04	0.05	0.00	0.19	1.44				
FeO	0.28	0.31	0.00	0.88	1.09	0.11	0.24	0.00	0.88	2.14	3.07	1.38	0.85	5.67	0.45	78.55	11.25	60.03	96.98	0.14				
K2O	0.15	0.26	0.00	0.67	1.73	0.05	0.05	0.00	0.15	0.88	2.35	1.46	0.45	5.34	0.62	0.03	0.05	0.00	0.20	1.76				
MgO	7.87	7.13	0.01	17.36	0.91	0.87	0.68	0.03	2.91	0.78	0.77	0.43	0.09	1.53	0.56	0.75	1.01	0.02	3.97	1.35				
Na2O	0.85	1.45	0.04	3.74	1.71	0.59	0.59	0.00	2.19	1.00	5.24	0.76	3.89	6.64	0.15	0.80	1.24	0.00	4.29	1.55				
PbO	0.08	0.09	0.00	0.25	1.13	0.04	0.05	0.00	0.20	1.25	1.69	2.14	0.00	5.13	1.27	0.02	0.04	0.00	0.20	2.25				
SiO2	10.50	14.37	0.17	38.00	1.37	0.67	1.50	0.01	5.81	2.25	57.89	1.93	53.99	62.72	0.03	5.77	6.34	0.09	22.32	1.10				
SnO2	0.01	0.02	0.00	0.04	2.00	0.02	0.03	0.00	0.10	1.41	0.01	0.02	0.00	0.06	1.43	0.07	0.07	0.00	0.24	0.97				
SO3	0.17	0.27	0.00	0.69	1.54	0.22	0.38	0.00	1.57	1.72	0.01	0.02	0.00	0.09	2.76	0.07	0.12	0.00	0.54	1.63				
TiO2	0.01	0.02	0.00	0.04	1.75	0.02	0.03	0.00	0.10	1.42	0.67	0.46	0.13	1.82	0.68	2.48	3.98	0.00	11.92	1.60				
ZnO	0.02	0.05	0.00	0.12	2.00	0.01	0.02	0.00	0.07	2.54	0.04	0.05	0.00	0.13	1.12	0.04	0.12	0.00	0.58	2.78				
Total	99.07	16.26	67.55	111.77	0.16	53.27	2.82	50.04	61.44	0.05	99.38	2.09	94.95	102.79	0.02	97.65	3.08	91.69	101.47	0.03				
Cat	6.82	0.24	6.49	7.19	0.03	9.91	0.29	9.08	10.15	0.03	6.25	0.06	6.10	6.32	0.01	9.22	0.63	8.06	10.31	0.07				
Type	MELI					OLIV					PERO					PYRO								
Nbval	151	Ecar.				Coef.	21	Ecar.				Coef.	2	Ecar.				Coef.	241	Ecar.				Coef.
	Moy.	Type	Min	Max	Var	Moy.	Type	Min	Max	Var	Moy.	ec.tv	Min	Max	Var	Moy.	ec.tv	Min	Max	Var				
Al2O3	10.08	5.97	0.00	32.20	0.59	0.60	0.56	0.01	1.71	0.93	0.67	0.35	0.32	1.02	0.52	7.50	4.80	0.33	30.70	0.64				
CaO	32.48	4.70	10.39	44.04	0.14	22.23	16.80	7.44	62.78	0.76	33.89	0.29	33.60	34.18	0.01	15.49	6.85	0.17	31.92	0.44				
Cr2O3	0.04	0.10	0.00	0.93	2.58	0.03	0.04	0.00	0.12	1.16	0.15	0.01	0.14	0.16	0.06	0.08	0.15	0.00	1.40	1.96				
CuO	0.06	0.08	0.00	0.38	1.44	0.04	0.05	0.00	0.14	1.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.09	0.00	0.75	1.99				
FeO	8.15	5.34	0.26	21.74	0.65	42.25	17.22	0.17	59.72	0.41	0.39	0.22	0.17	0.61	0.57	15.82	7.70	0.23	26.98	0.49				
K2O	0.26	0.44	0.00	3.67	1.69	0.08	0.15	0.00	0.71	1.90	0.04	0.03	0.02	0.07	0.57	0.75	0.57	0.00	3.21	0.76				
MgO	2.37	1.33	0.00	7.30	0.56	3.09	1.49	0.01	7.08	0.48	0.33	0.19	0.14	0.52	0.58	2.79	3.81	0.00	23.48	1.36				
Na2O	3.99	1.96	0.00	12.13	0.49	0.35	0.27	0.05	1.18	0.78	0.09	0.03	0.06	0.12	0.36	5.40	3.36	0.21	12.20	0.62				
PbO	0.02	0.05	0.00	0.26	2.45	0.05	0.08	0.00	0.30	1.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00	0.32	3.68				
SiO2	40.86	5.33	20.83	57.46	0.13	31.39	1.36	28.38	34.22	0.04	0.94	0.02	0.92	0.95	0.02	47.97	6.00	15.72	56.21	0.13				
SnO2	0.05	0.06	0.00	0.23	1.24	0.03	0.03	0.00	0.12	1.19	0.03	0.03	0.00	0.06	1.00	0.04	0.06	0.00	0.41	1.35				
SO3	0.10	0.25	0.00	1.84	2.50	0.07	0.10	0.00	0.38	1.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.35	0.42	0.00	2.37	1.19				
TiO2	0.52	0.82	0.00	6.84	1.57	0.09	0.11	0.00	0.49	1.17	47.57	0.39	47.18	47.95	0.01	1.87	4.01	0.00	29.36	2.14				
ZnO	0.49	1.20	0.00	6.53	2.44	0.03	0.05	0.00	0.16	1.74	0.01	0.01	0.00	0.01	0.85	0.22	0.82	0.00	6.10	3.70				
Total	99.56	3.60	61.05	103.01	0.04	100.84	1.18	97.35	102.43	0.01	84.10	0.60	83.50	84.70	0.01	98.49	4.04	68.41	103.46	0.04				
Cat	7.11	0.16	6.70	7.37	0.02	7.52	0.08	7.42	7.68	0.01	6.69	0.03	6.67	6.72	0.00	6.80	0.13	6.51	7.10	0.02				
Type	SILI					SPIN					WOLL													
Nbval	26	Ecar.				Coef.	105	Ecar.				Coef.	25	Ecar.				Coef.						
	Moy.	ec.tv	Min	Max	Var	Moy.	ec.tv	Min	Max	Var	Moy.	ec.tv	Min	Max	Var									
Al2O3	1.99	3.36	0.00	14.80	1.69	1.34	4.74	0.00	41.68	3.55	0.49	0.37	0.00	1.24	0.75									
CaO	2.83	2.27	0.00	6.93	0.80	0.18	0.26	0.00	1.52	1.46	46.06	3.30	33.27	48.84	0.07									
Cr2O3	0.04	0.11	0.00	0.58	2.78	0.07	0.16	0.00	1.22	2.25	0.01	0.03	0.00	0.13	2.45									
CuO	0.03	0.05	0.00	0.16	1.62	0.73	2.96	0.00	13.68	4.07	0.04	0.05	0.00	0.12	1.17									
FeO	0.40	0.26	0.00	1.08	0.64	92.12	13.97	8.58	100.57	0.15	1.30	2.91	0.00	13.98	2.24									
K2O	0.41	0.84	0.00	3.25	2.04	0.01	0.02	0.00	0.13	1.62	0.06	0.05	0.00	0.18	0.91									
MgO	2.59	2.24	0.00	6.60	0.86	0.42	0.93	0.00	4.62	2.22	0.47	0.42	0.00	1.25	0.89									
Na2O	0.26	0.21	0.00	0.92	0.80	0.06	0.13	0.00	0.78	2.19	0.26	0.35	0.00	1.55	1.33									
PbO	0.02	0.04	0.00	0.21	1.97	0.05	0.07	0.00	0.41	1.57	0.04	0.08	0.00	0.25	2.02									
SiO2	92.50	5.25	80.19	101.72	0.06	0.27	0.31	0.00	1.76	1.14	51.39	1.23	49.15	54.47	0.02									
SnO2	0.04	0.05	0.00	0.18	1.23	0.08	0.21	0.00	1.52	2.63	0.04	0.04	0.00	0.12	1.21									
SO3	0.03	0.04	0.00	0.13	1.30	0.07	0.28	0.00	2.67	3.97	0.04	0.05	0.00	0.19	1.22									
TiO2	0.06	0.11	0.00	0.52	1.73	1.21	2.95	0.00	16.00	2.44	0.22	0.22	0.00	0.77	1.02									
ZnO	0.03	0.06	0.00	0.24	1.99	1.36	5.34	0.00	33.09	3.92	0.08	0.12	0.00	0.49	1.37									
Total	101.25	1.31	97.59	103.36	0.01	97.94	2.87	91.34	101.63	0.03	101.01	1.75	96.91	103.30	0.02									
Cat	5.26	0.16	5.00	5.48	0.03	9.77	0.41	7.68	10.06	0.04	6.66	0.04	6.58	6.74	0.01									

Tabl. 11 - MIOM, principales espèces minérales discriminées, analyses en % d'oxydes.

Protocole de microcaractérisation de déchets issus de l'incinération

Type Nbval	SICAZN 9					SIAL 88					CAFE 54					SICA(NA) 370				
	Ecar.		Coef.			Ecar.		Coef.			Ecar.		Coef.			Ecar.		Coef.		
	Moy.	Type	Min	Max	Var.	Moy.	Type	Min	Max	Var.	Moy.	Type	Min	Max	Var.	Moy.	Type	Min	Max	Var.
Al2O3	5.72	3.71	3.12	13.73	0.65	19.41	8.23	7.03	38.76	0.42	4.39	4.28	0.00	20.03	0.98	4.29	3.47	0.21	22.24	0.81
CaO	33.06	6.54	14.68	36.83	0.20	2.46	2.42	0.21	10.91	0.98	32.90	25.05	0.24	87.87	0.76	11.99	5.33	2.24	38.99	0.44
Cr2O3	0.01	0.04	0.00	0.12	2.67	0.29	0.90	0.00	5.06	3.12	0.74	2.03	0.00	10.95	2.75	0.13	0.47	0.00	8.08	3.63
CuO	0.06	0.00	0.06	0.06	0.00	0.03	0.05	0.00	0.21	1.51	0.15	0.61	0.00	4.34	3.93	0.06	0.26	0.00	4.46	4.23
FeO	0.74	0.45	0.30	1.94	0.61	3.60	3.18	0.39	12.95	0.88	30.65	20.37	0.05	94.27	0.66	6.97	8.53	0.04	31.12	1.22
K2O	0.09	0.18	0.00	0.60	2.02	3.84	0.92	1.55	6.17	0.24	0.41	0.57	0.00	2.77	1.39	0.91	0.45	0.04	2.60	0.49
MgO	3.02	1.05	0.12	3.81	0.35	5.97	7.57	0.11	22.63	1.27	0.92	0.83	0.00	2.88	0.90	1.84	2.00	0.05	10.59	1.09
Na2O	2.16	0.87	0.55	3.80	0.40	1.96	1.75	0.30	6.18	0.89	2.44	2.47	0.00	10.77	1.01	8.37	2.53	0.09	13.83	0.30
PbO	0.05	0.08	0.00	0.25	1.67	0.17	1.02	0.00	8.46	6.05	0.04	0.06	0.00	0.23	1.52	0.26	2.57	0.00	35.01	9.81
SiO2	36.82	9.08	11.46	41.98	0.25	56.63	8.12	29.78	72.33	0.14	19.75	14.87	0.11	39.81	0.75	61.15	12.10	20.10	87.26	0.20
SnO2	0.05	0.04	0.00	0.13	0.92	0.03	0.04	0.00	0.16	1.44	0.08	0.08	0.00	0.27	1.04	0.04	0.06	0.00	0.29	1.50
SO3	0.44	1.22	0.00	3.89	2.76	0.04	0.11	0.00	0.96	2.95	1.15	2.11	0.00	12.25	1.84	0.26	0.63	0.00	9.05	2.38
TiO2	0.07	0.08	0.00	0.26	1.04	0.74	0.74	0.00	2.46	1.00	1.43	3.97	0.00	19.55	2.78	0.56	1.47	0.00	17.79	2.63
ZnO	11.93	4.30	2.94	15.46	0.36	0.04	0.07	0.00	0.38	1.82	0.05	0.07	0.00	0.27	1.42	0.14	0.47	0.00	3.55	3.27
Total	95.02	16.92	47.25	102.72	0.18	95.20	9.45	54.90	105.10	0.10	95.12	11.56	52.32	107.42	0.12	97.02	5.92	48.48	106.60	0.06
Cat	7.06	0.21	6.49	7.18	0.03	6.17	0.24	5.68	6.50	0.04	8.11	1.09	6.07	10.26	0.13	6.55	0.45	5.15	9.07	0.07
Type Nbval	SICA(AL) 12					SICRAL 9					CAS 2					CATI 14				
	Ecar.		Coef.			Ecar.		Coef.			Ecar.		Coef.			Ecar.		Coef.		
	Moy.	Type	Min	Max	Var.	Moy.	Type	Min	Max	Var.	Moy.	Type	Min	Max	Var.	Moy.	Type	Min	Max	Var.
Al2O3	8.67	3.50	2.44	12.70	0.40	15.45	5.64	8.84	27.11	0.37	0.07	0.07	0.00	0.15	0.97	0.70	0.41	0.32	1.77	0.59
CaO	15.34	5.93	8.13	24.54	0.39	0.95	0.55	0.33	2.34	0.58	41.74	1.48	40.26	43.21	0.04	27.13	14.92	0.46	42.46	0.55
Cr2O3	0.04	0.07	0.00	0.22	1.64	25.67	11.39	9.85	48.68	0.44	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.31	0.33	0.00	1.05	1.06
CuO	0.03	0.05	0.00	0.11	1.73	0.03	0.04	0.00	0.13	1.71	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.01	0.04	0.00	0.14	3.50
FeO	7.56	5.88	1.02	18.78	0.78	2.04	1.36	0.17	4.10	0.67	0.12	0.02	0.10	0.14	0.20	5.92	9.68	0.22	31.49	1.64
K2O	0.88	0.59	0.04	1.59	0.67	2.27	0.89	0.33	3.73	0.39	0.03	0.00	0.02	0.03	0.12	0.05	0.05	0.00	0.17	1.03
MgO	6.94	7.66	0.24	21.27	1.10	5.88	5.93	0.10	18.18	1.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.74	2.26	3.57	0.01	12.59	1.58
Na2O	4.03	2.68	0.21	8.06	0.66	0.69	0.31	0.15	1.20	0.45	0.01	0.00	0.00	0.01	0.80	0.15	0.08	0.07	0.37	0.53
PbO	0.21	0.23	0.00	0.74	1.12	0.02	0.03	0.00	0.10	2.10	0.23	0.23	0.00	0.47	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
SiO2	49.01	2.63	43.61	51.67	0.05	38.21	10.76	13.57	49.63	0.28	0.19	0.11	0.08	0.30	0.59	6.49	6.66	1.54	23.08	1.03
SnO2	0.17	0.11	0.05	0.39	0.65	0.03	0.06	0.00	0.17	1.78	0.04	0.04	0.00	0.09	1.00	0.01	0.02	0.00	0.06	1.55
SO3	0.12	0.21	0.00	0.73	1.71	0.29	0.18	0.09	0.65	0.62	41.08	0.38	40.70	41.46	0.01	0.71	1.15	0.00	4.34	1.62
TiO2	1.48	0.83	0.50	2.66	0.56	0.39	0.42	0.10	1.46	1.10	0.02	0.02	0.00	0.04	1.00	39.52	12.53	22.44	74.19	0.32
ZnO	2.11	3.26	0.00	10.79	1.55	0.03	0.04	0.00	0.13	1.32	0.06	0.02	0.04	0.08	0.32	0.03	0.05	0.00	0.14	1.67
Total	99.56	1.53	97.51	101.56	0.02	91.93	7.53	74.42	103.92	0.08	83.60	1.49	82.11	85.09	0.02	83.28	11.77	57.22	98.12	0.14
Cat	6.60	0.13	6.46	6.92	0.02	6.23	0.18	5.93	6.46	0.03	3.28	0.05	3.22	3.33	0.02	6.66	0.67	5.37	7.90	0.10
Type Nbval	SIMG 55					PB 2														
	Ecar.		Coef.			Ecar.		Coef.												
	Moy.	Type	Min	Max	Var.	Moy.	Type	Min	Max	Var.										
Al2O3	2.28	1.69	0.34	6.59	0.74	0.74	0.74	0.00	1.47	1.00										
CaO	2.03	5.43	0.02	23.85	2.67	0.24	0.01	0.23	0.25	0.04										
Cr2O3	0.35	1.85	0.00	12.69	5.29	0.35	0.35	0.00	0.70	1.00										
CuO	0.03	0.04	0.00	0.17	1.62	4.09	4.09	0.00	8.19	1.00										
FeO	1.25	4.34	0.05	23.69	3.47	0.27	0.21	0.06	0.48	0.77										
K2O	0.63	0.32	0.12	1.54	0.51	0.06	0.06	0.00	0.12	0.98										
MgO	19.63	3.67	11.38	27.70	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	-										
Na2O	1.73	1.49	0.28	6.85	0.86	0.23	0.23	0.00	0.46	1.00										
PbO	0.02	0.04	0.00	0.15	1.91	87.23	1.10	86.13	88.33	0.01										
SiO2	50.86	10.51	5.21	65.82	0.21	2.50	2.39	0.12	4.89	0.95										
SnO2	0.05	0.05	0.00	0.15	1.03	3.11	3.05	0.06	6.17	0.98										
SO3	0.22	0.57	0.00	3.84	2.66	0.87	0.39	0.48	1.26	0.45										
TiO2	0.15	0.41	0.00	2.66	2.69	0.01	0.01	0.00	0.02	1.00										
ZnO	0.12	0.48	0.00	2.64	4.17	0.36	0.36	0.00	0.73	1.00										
Total	79.44	9.02	53.90	102.42	0.11	100.06	11.61	88.45	111.67	0.12										
Cat	6.43	0.41	5.93	8.40	0.06	1.96	1.41	0.55	3.38	0.72										

Tabl. 12 - MIOM, classification des analyses par familles ; analyses en % d'oxydes.

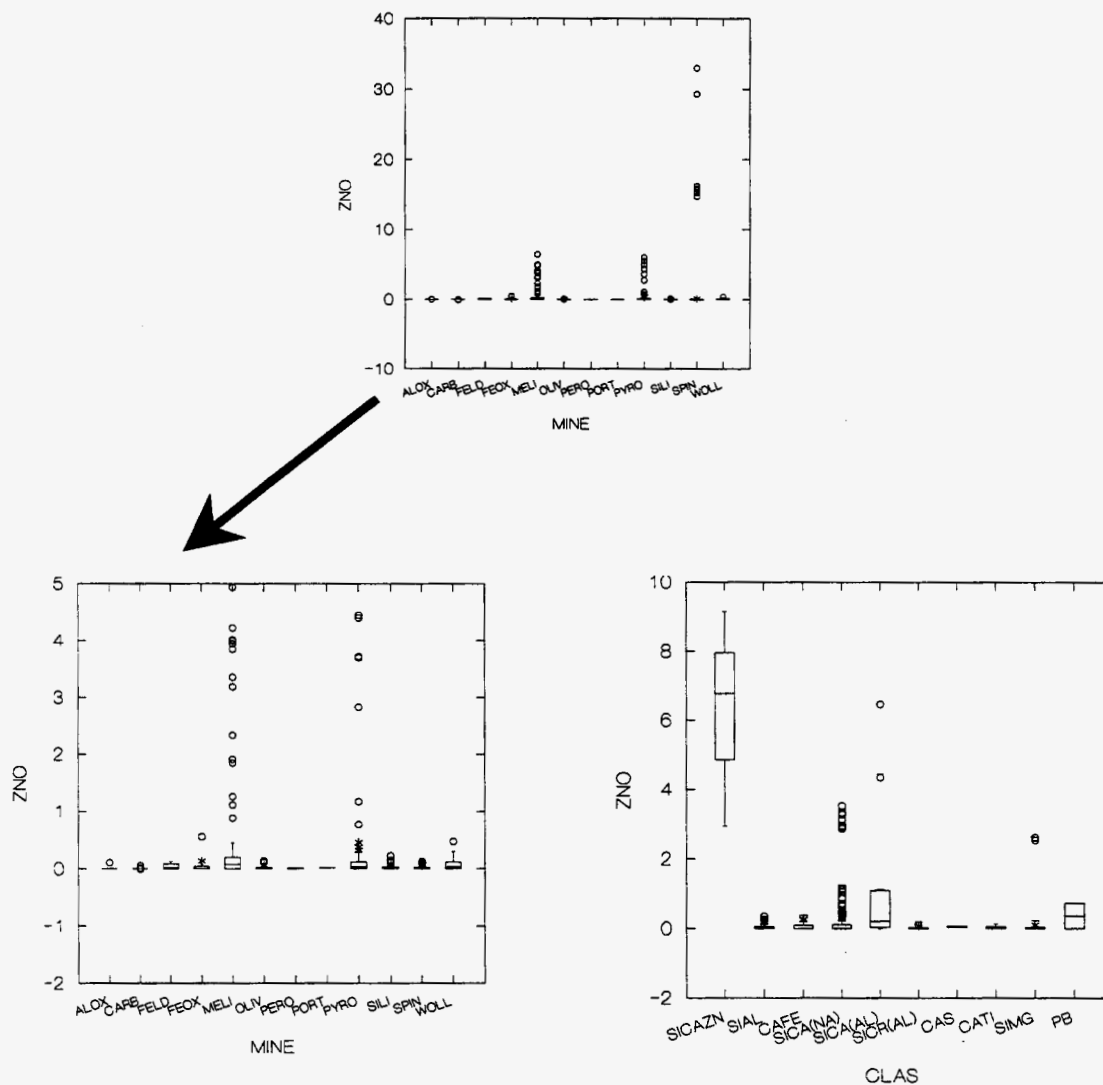


Fig. 9 - MIOM, distribution du zinc dans les phases discriminées. Représentation par boîte : le trait horizontal à l'intérieur de la boîte est la médiane ; les traits extérieurs les premier et troisième quartiles ; les barres extérieures correspondent à l'étendue d'une population gaussienne idéale ; les symboles extérieurs aux valeurs extrêmes.

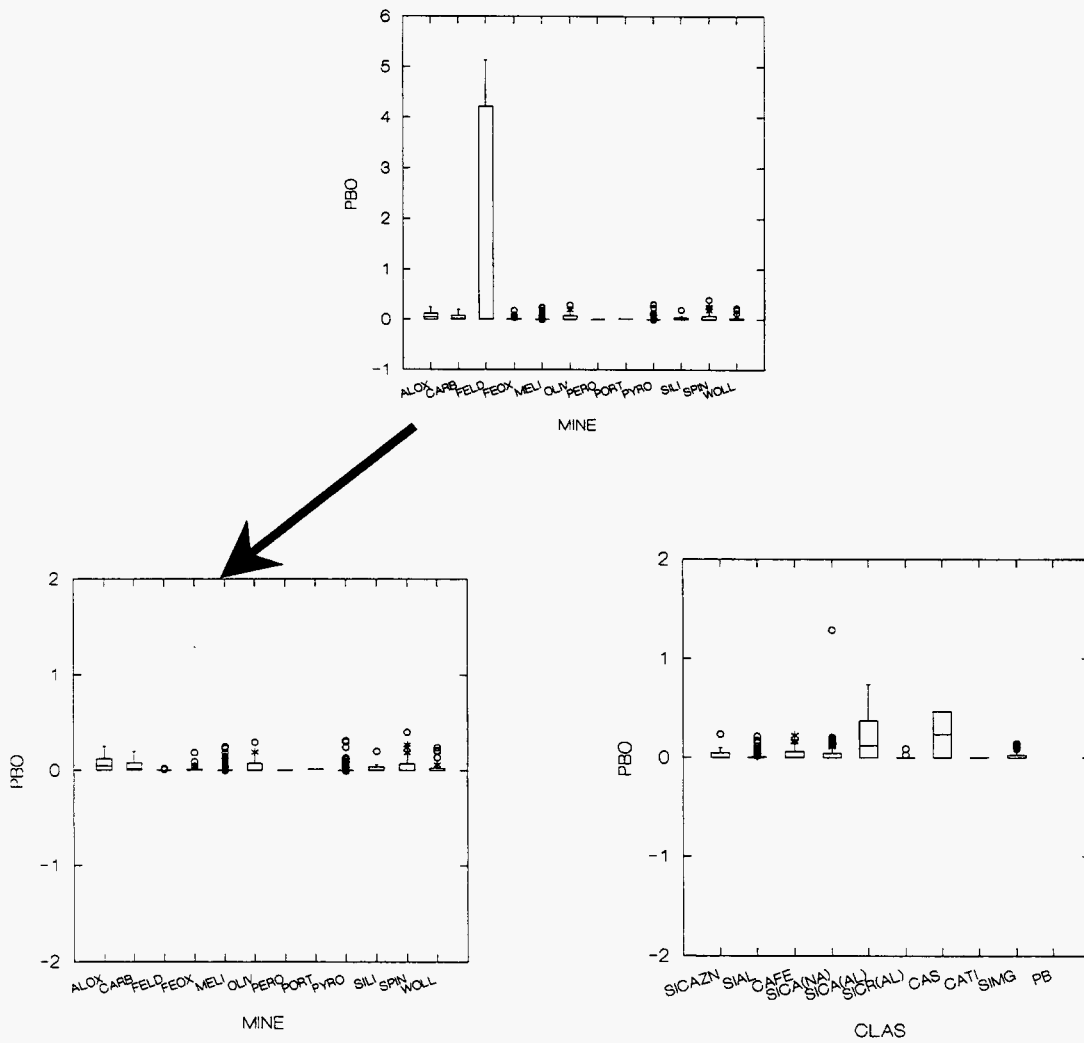


Fig. 10 - MIOM, distribution du plomb dans les phases discriminées : représentation par boîte.

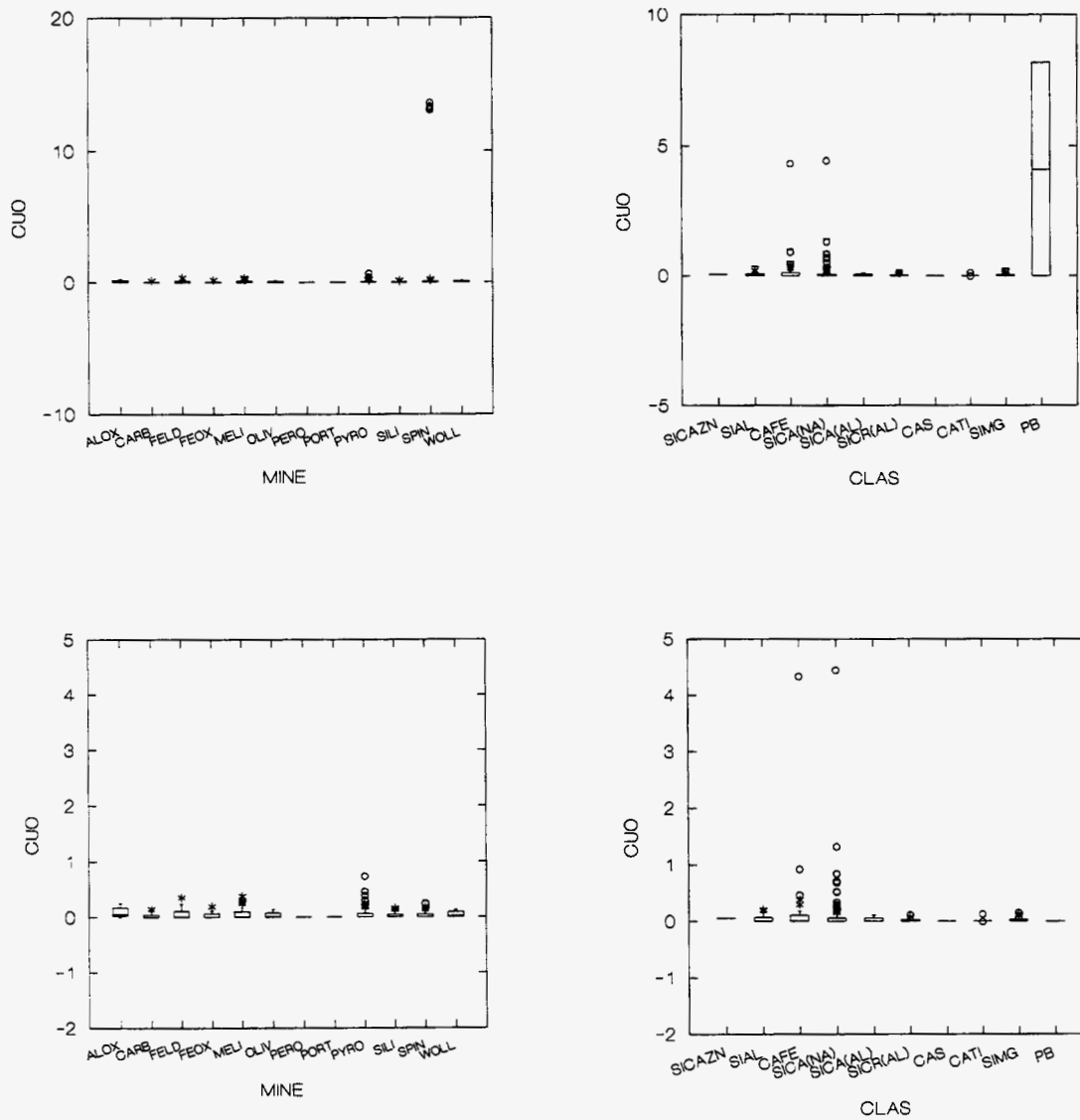


Fig. 11 - MIOM, distribution du cuivre dans les phases discriminées : représentation par boîtes.

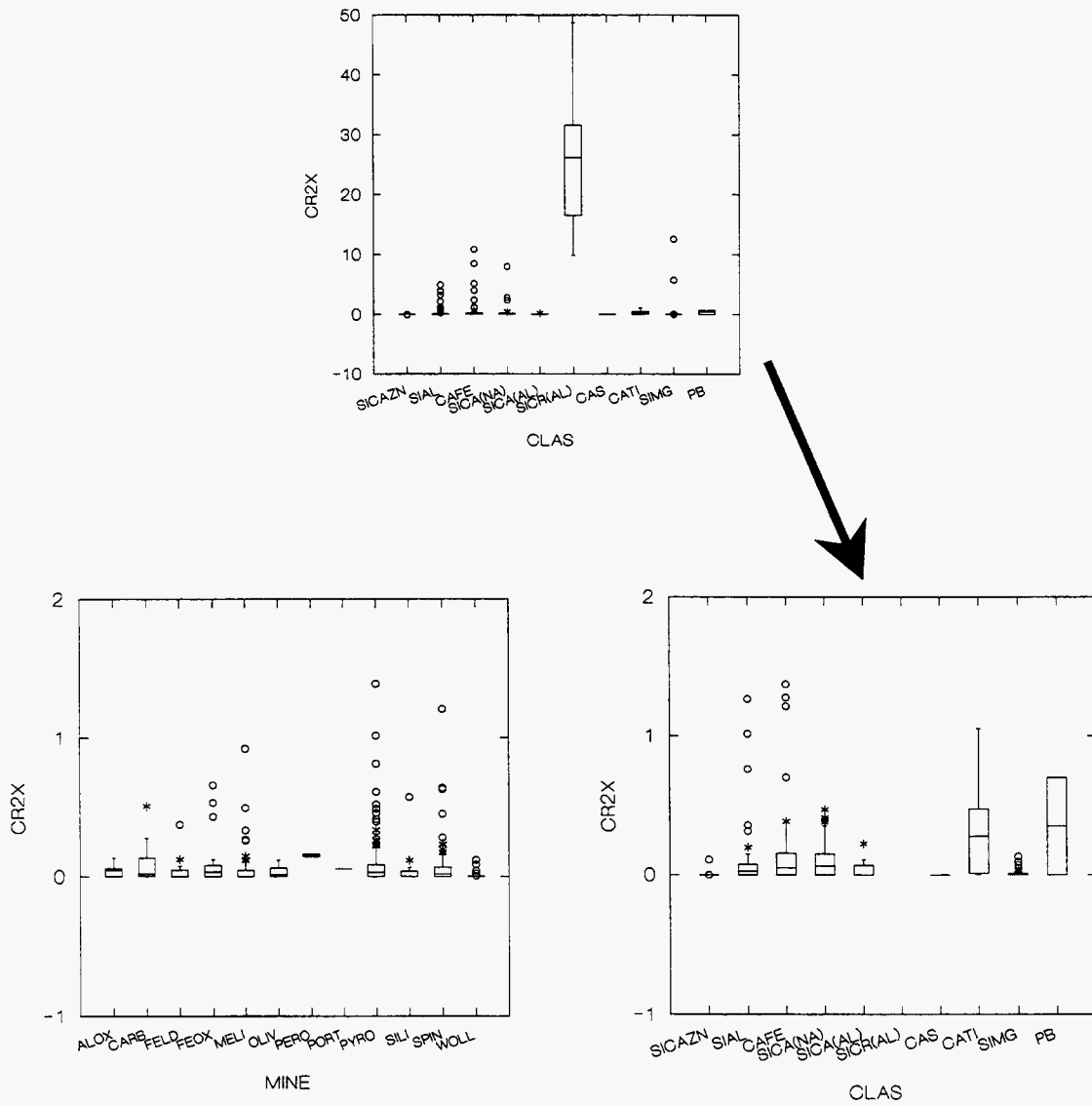


Fig. 12 - MIOM, distribution du chrome dans les phases discriminées : représentation par boîtes.

Exception faite pour la population SICR(AL) le chrome présente de faibles anomalies (< 1 %) surtout distribuées dans la population des minéraux à stœchiométrie de pyroxène. Les fonds anomaux relatifs les plus remarquables sont notés pour les populations CATI, CAFE, SICA(NA), CARB, PB (deux points).

2.5. RÉCONCILIATION DES DONNÉES

Le calcul modal a été réalisé sous contraintes à partir de 15 minéraux (tabl. 13, A). La halite, l'alunite et l'anhydrite n'ayant pu être analysées, les calculs prennent en compte leurs formules théoriques.

A l'exception du chlore, des alcalins (Na, K) et du chrome la réconciliation des données montre des résultats très cohérents (tabl. 13, B). Le modèle ainsi obtenu montre que les minéraux silicatés occupent environ 86 % de la masse du produit, les métaux *s.l.* (sulfures et oxydes) environ 5 %, les sulfates autour de 1 %, les carbonates plus la portlandite⁴ 6 % et les chlorures 2 % (fig. 13 et tabl. 13c).

L'analyse de la répartition des métaux (fig. 13) montre que le zinc est principalement distribué dans la mélilite, le plomb dans les feldspaths (sous toutes réserves de la bonne représentativité des mesures faites), le cuivre surtout dans les sulfures. Pour le chrome, la figure présentée ne sera pas commentée.

2.6. SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS

• Fractionnements physiques

Dans le cas d'un MIOM, un fractionnement granulométrique apparaît essentiel. Il permet, par un enrichissement relatif des phases, une meilleure lisibilité des analyses par diffraction des RX. Ce phénomène est notamment sensible pour les sulfates qui se concentrent dans les fractions les plus fines, et la portlandite où une amélioration sensible de la qualité des analyses infrarouges est notée avec la finesse du produit.

Il augmente aussi la sensibilité de l'approche chimique par la possibilité de faire des démarches comparatives d'une fraction à l'autre.

C'est aussi à partir de ce fractionnement qu'est reconstitué l'échantillon moyen nécessaire à la microcartographie du MIOM et la microanalyse des phases minérales.

⁴ Aucune contrainte n'a été formulée pour le calcul de la portlandite. Dans le principe même du calcul, ces vecteurs chimiques étant très proches, la calcite calculée recouvre une part de portlandite.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO _t	MnO	ZnO	PbO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	CuO	Cl	PF	C=O	Total	MIOM
Halite										53,93				61,72	0,02	115,67	100,00	51,59
Alunite			NaCl															0,8
Anhydrite			KAl(SO ₄) ₂ ·OH ₂															7,1
Carbonate			CaSO ₄						41,19									0,07
Feldspath	0,67	0,02	0,10	0,08	0,11	0,87	0,01	0,04	50,45	0,59	0,05	0,22	0,03		46,76	100,00		8,35
FeOxide	57,89	0,67	20,23	0,04	3,07	0,77	0,04	1,69	7,30	5,24	2,35	0,01	0,06		0,64	100,00		2,13
Mellite	5,77	2,48	1,21	0,10	78,55	0,75	0,04	0,02	7,72	0,80	0,03	0,07	0,04		2,42	100,00		0,18
Oxyde Alu	40,86	0,52	10,08	0,04	8,15	2,37	0,49	0,02	32,48	3,99	0,26	0,10	0,06		0,58	100,00		16,99
Verres Pyroxéniques	10,50	0,01	76,57	0,05	0,28	7,87	0,02	0,08	2,40	0,85	0,15	0,17	0,10		0,95	100,00		5,9
Silice	47,97	1,87	7,50	0,08	15,82	2,79	0,22	0,01	15,49	5,40	0,75	0,35	0,04		1,71	100,00		1,21
Spinelle	92,50	0,06	1,99	0,04	0,40	2,59	0,03	0,02	2,83	0,09	0,16	0,14	0,05		0,00	100,90		0,79
Olivine	0,27	1,21	1,34	0,07	92,12	0,42	1,36	0,05	0,18	0,06	0,01	0,07	0,73		2,11	100,00		0,14
Verres Titanés	31,39	0,09	0,60	0,03	42,25	3,09	0,03	0,05	22,23	0,35	0,08	0,07	0,04		0,00	100,30		0,25
Pyrrholite	6,49	39,52	0,70	0,31	5,92	2,26	0,03	0,00	27,13	0,15	0,05	0,71	0,01		16,72	100,00		0,92
Covellite	2,03	0,07	0,70	0,04	75,94	-	-	-	1,43	-	-	75,20	2,35		157,76	100,00		0,14
	0,23	0,02	0,00	0,03	0,63	-	-	-	0,24	-	-	55,24	92,29		148,68	148,68		0,14
																		3,31
																		38,92
																		3,43
																		3,55
																		9,37
																		10,96
																		0,88
																		27,28
																		1,08
																		0,00
																		21,42
																		4,21
																		0,48
																		15,12
																		0,46
																		0,00
																		1,98
																		100,17
																		0,00
																		1,56
																		-5,67
																		28,67
																		5,45
																		2,88
																		-11,84
																		-2,79
																		-0,51
																		36,55
																		37,18
																		3,10
																		100
																		-9,82
																		-328,50
																		1,89

Tabl. 13 - MIOM, calculs de modes et réconciliation des données :

(A) composition chimique des minéraux utilisés dans les calculs ;

(B) répartition relative des métaux dans chaque phase individualisée ;

(C) calcul des variations relatives introduites par le calcul modal sous contrainte [ΔXi/Xi = (Xi mesuré - Xi calculé) / Xi mesuré]. (*) compositions mesurées par microanalyse.

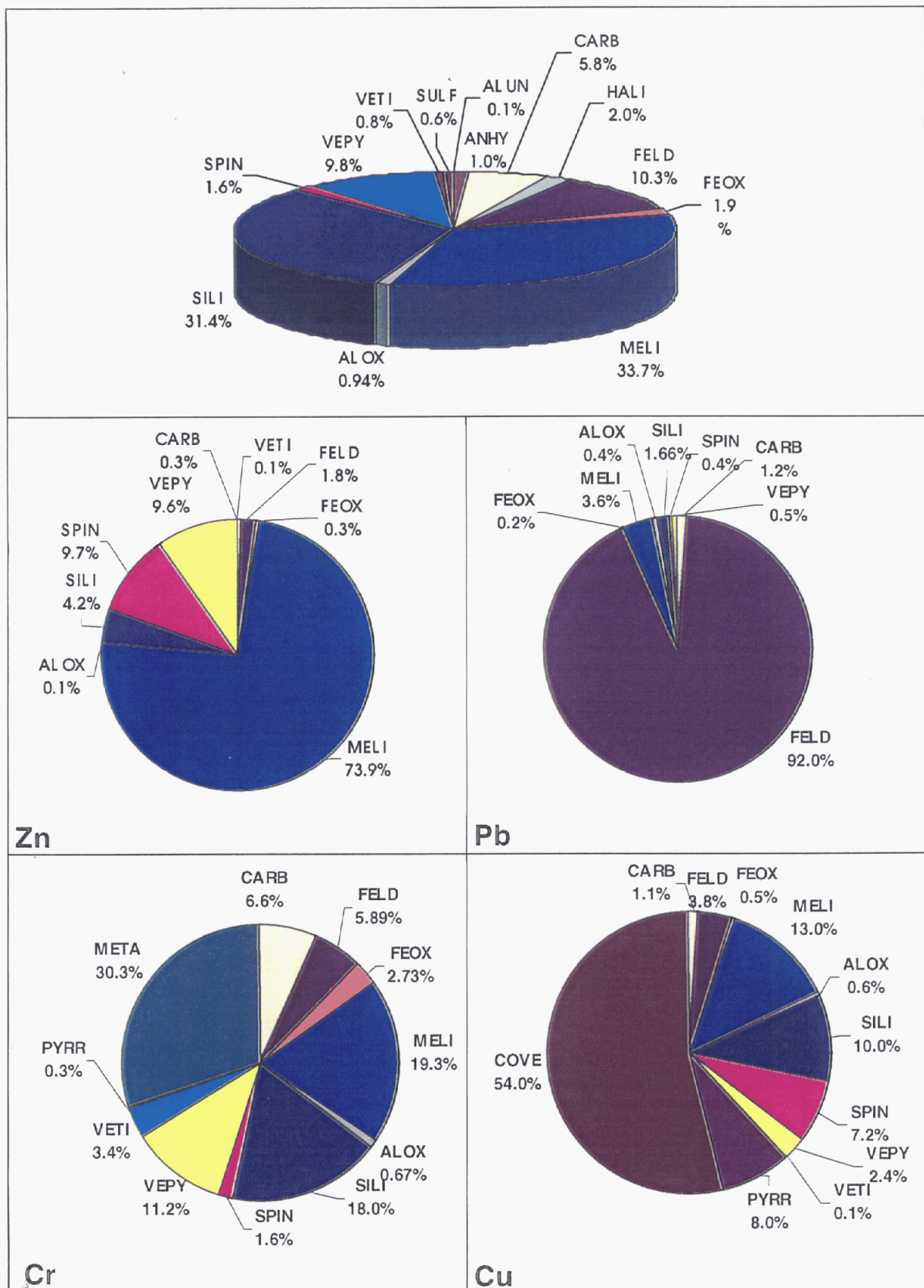


Fig. 13 - MIOM, distribution modale des phases minérales et distribution des métaux.

• **Identification des phases cristallines majeures**

Comparée à la diffractométrie X, la spectroscopie infrarouge apparaît être une méthode plus sensible pour la détermination des minéraux hydratés (portlandite) et des sulfates. Ainsi, pour la caractérisation des minéraux réactifs (portlandite, ettringite, ...) des mâchefers issus de l'incinération des déchets et les produits de leur maturation (sulfates, carbonates...) l'analyse infrarouge est, *a priori*, une méthode à développer : multiplication des analyses, acquisition de spectres de référence ; ...

• **Approches chimiques**

L'approche granulochimique permet de mettre à jour des grandes tendances utiles pour l'interprétation des données. Elles ont, en outre, un poids statistique plus fort que les analyses ponctuelles.

• **Observations micrographiques et cartographie**

Les observations micrographiques du MIOM confirment l'extrême hétérogénéité des mâchefers issus de l'incinération de déchets. Elles permettent d'avoir une vue plus exhaustive du comportement des métaux et de leur distribution relative. Ainsi, les métaux lourds (Pb, Zn) auront une distribution plus ponctuelle même si certains comme le zinc peuvent être distribués dans des silicates comme les mélilités.

• **Caractérisation des phases minérales par microanalyse à la sonde électronique**

Dans le cas des MIOM, les analyses ponctuelles ont permis de démontrer l'existence de silicates à zinc (les mélilités), la présence de fonds anomaux en zinc dans les verres pyroxéniques, l'existence de feldspaths comportant des anomalies en Pb et de confirmer la présence de sulfures (Pyrrhotite [FeS], Covellite[CuS₂]).

Elles ont aussi permis de montrer l'extrême variabilité de la distribution des métaux présents dans les zones hyperalumineuses (Al^o, Al₂O₃, Al[OH]₃) : alliages extrêmement variables (Al-Fe-Si; Fe-Si-Ti; Fe-Si-Fe-P) contenant des traces de métaux lourds tels que Cr, Pb, Ni, Sn ; présence de plomb oxydé ; présence de silicium métal.

Concernant le cuivre, aucune tendance remarquable n'est à signaler alors que le chrome montre, à l'exception d'anomalies ponctuelles, des fonds anomaux surtout présents dans les verres et/ou mélanges mécaniques : l'exemple le plus remarquable est celui des verres calciques titanés.

• **Réconciliation des données**

Le modèle de distribution obtenu par le calcul modal est très cohérent. La répartition obtenue montre que les phases silicatées occupent environ 86 % de la masse du produit, les métaux 5 %, les sulfates 1 %, les carbonates et la portlandite 6 %, les chlorures 2 %.

L'analyse de la répartition des métaux montre que dans le modèle calculé le zinc est principalement distribué dans les mélilites, le plomb dans les feldspaths (ce qui demanderait confirmation sur d'autres cas) et le cuivre surtout dans les sulfures. Le chrome restant toujours délicat à analyser, aucun commentaire n'est possible.

Ces analyses de répartition nécessiteraient avant généralisation d'autres études de cas.

3. Caractérisation d'un mâchefer d'incinération de déchets industriels (MIDI)

Le MIDI étudié est un résidu humide qui présente une granulométrie beaucoup plus fine que celle de mâchefers classiques (MIOM). Sa couleur noire, le fait qu'il tache les doigts et son odeur caractéristique, sont liés à la présence d'une plus grande quantité de matière carbonée et probablement à sa nature.

3.1. FRACTIONNEMENTS PHYSIQUES

Un fractionnement approprié a été réalisé après un séchage modéré à 40° C (fig. 14). La teneur en eau du MIDI est de l'ordre de 24 %. La fraction la plus importante correspond à des tailles de grains de 0,5 à 4 mm de diamètre (42 %). La proportion des fines (particules < 0,05 mm), faible malgré tout, provient *a priori* essentiellement d'un phénomène d'attrition des plus grosses particules au cours de l'étape de fractionnement.

L'étude de microcaractérisation a porté sur un échantillon moyen reconstitué en tenant compte du poids de chaque fraction.

3.2. IDENTIFICATION DE PHASES CRISTALLINES MAJEURES

A côté d'une large fraction amorphe aux rayons X, l'ensemble des fractions constitutives du MIDI est riche en oxydes de fer, oxyde de titane, en quartz et présente différentes espèces phosphatées (tabl. 14). La fraction supérieure à 4 mm contient des traces de soufre et la fraction fine des teneurs détectables en carbonates (calcite, withérite) témoins d'un début de carbonatation. Par contre, à l'exception du quartz, aucun silicate n'a été détecté. Ces analyses mettent en évidence la nature très contrastée de l'échantillon MIDI comparée à celle connue des MIOM, en accord avec des sources de déchets différentes.

3.3. ANALYSES CHIMIQUES GLOBALES (tabl. 15)

• Chimie minérale

La composition chimique globale du MIDI se caractérise par des teneurs élevées en Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO (9,6 à 21,5 %), plus faibles en Na_2O , TiO_2 , MgO , S total, Cl, K_2O , P_2O_5 (1-5,5 %). Les teneurs en métaux lourds sont généralement plus élevées que pour les MIOM avec pour Zn, Cu, Pb, Cr, Ni, classés par ordre décroissant, des teneurs (tabl. 15) représentant entre 0,85 à 0,1 % en poids de l'ensemble.

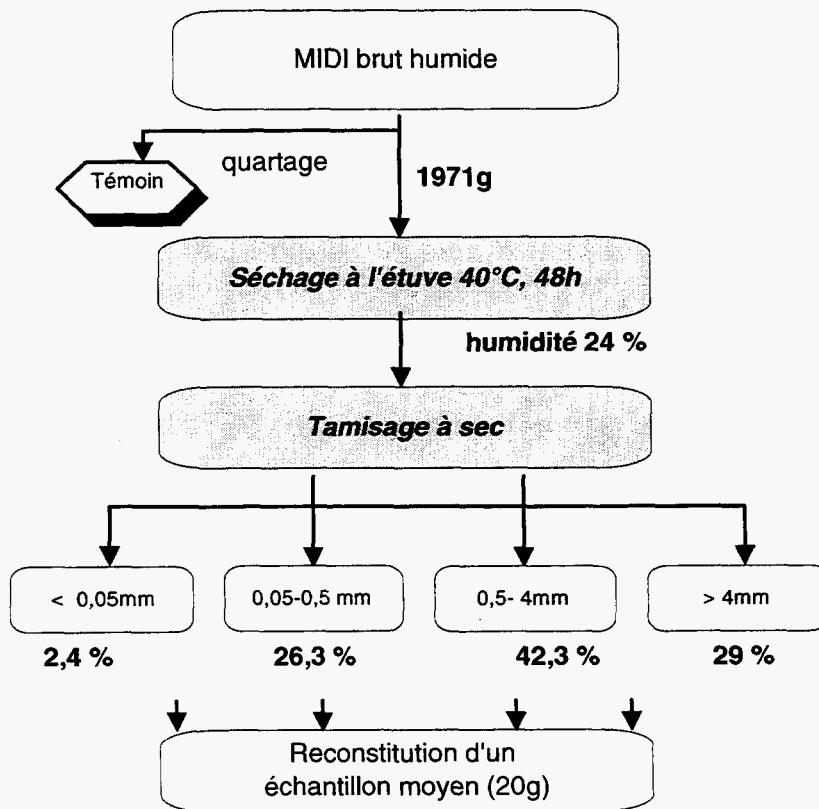


Fig. 14 - MIDI, fractionnement granulométrique.

Espèces minérales			< 0,05mm	0,05-0,5mm	0,5-4mm	> 4mm
Carbonate	Calcite	CaCO ₃	**			
	Withérite	BaCO ₃	***			
Hydroxyde	Portlandite	Ca(OH) ₂				**
Phosphate	Apatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl,OH)	****	****	****	****
	Brushite	CaHPO ₄ .2H ₂ O		**	**	
	“Triplite”	(Mn,Fe,Mg,Ca)PO ₄ (F,OH)	**	**	***	
Sulfate	Gypse	CaSO ₄ .2H ₂ O			*	
Silicate	Rosenhahnite	Ca ₃ Si ₃ O ₈ (OH) ₂				p
Oxyde	Corindon	Al ₂ O ₃			**	p
	Hématite	Fe ₂ O ₃	**	***		***
	Magnétite	Fe ₃ O ₄	****	***	***	*****
	Quartz	SiO ₂	***	***	**	*
	Rutile	TiO ₂	**	**	**	****
Autres	Fluorine	CaF ₂		p	p	
	Soufre	S				**
Fraction amorphe aux rayons X			% important dans toutes les fractions			

Tabl. 14 - MIDI, étude radiocristallographique des différentes fractions constitutives (du plus abondant**** au plus faible ; probable p).

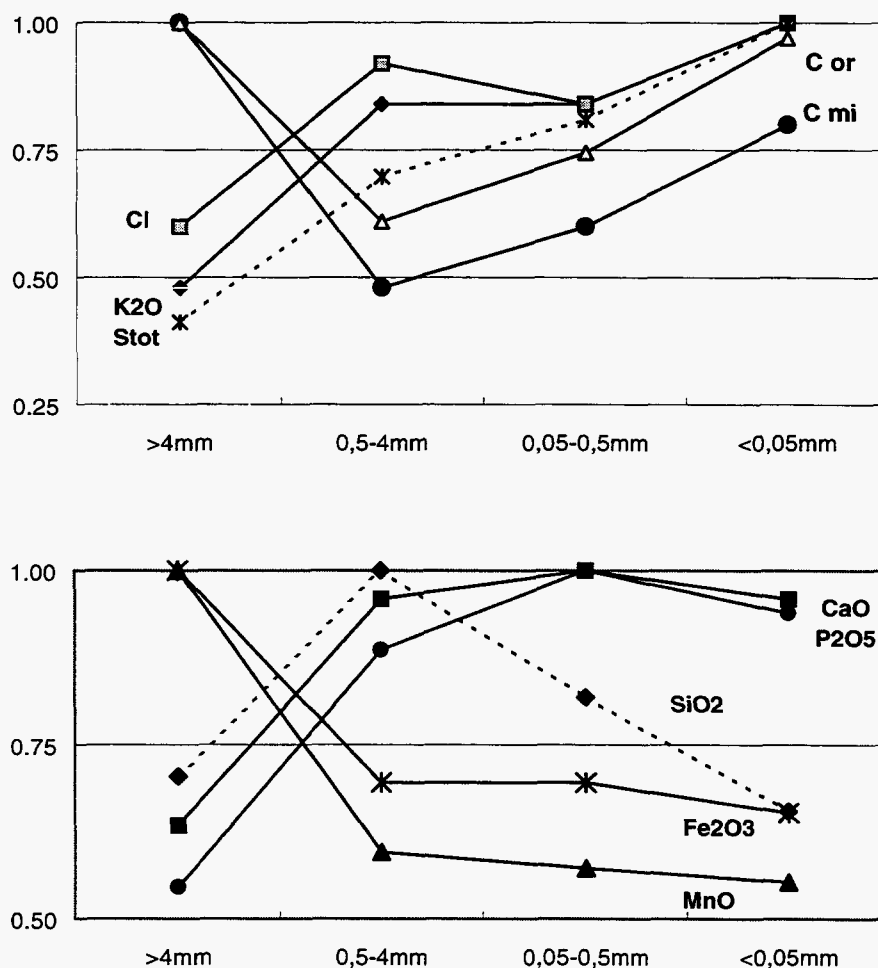


Fig. 15 - MIDI, variation des concentrations relatives en fonction des tranches granulométriques. Les teneurs sont normées par rapport à la valeur maximale de l'élément considéré X_i/X_{imax} .

Les autres métaux et métalloïdes potentiellement polluants pour l'environnement présentent des teneurs plus faibles qui constituent encore, pour un fond géochimique moyen dans le milieu naturel, des teneurs fortement anormales soit, pour Sb et Sn, des teneurs de l'ordre de 500 g/t et pour As, Ag, Cd et Co, des teneurs de l'ordre de 30-90 g/t. Les teneurs en « carbone organique » représentatives de la quantité d'imbrûlés sont très importantes dans chaque fraction.

Quelques tendances chimiques sont mises à jour sur le diagramme granulochimique comparatif (fig. 15). Fe apparaît concentré dans la fraction grossière avec Mn, qui pour des teneurs bien moindres, suit la même évolution. Si est majoritaire dans la fraction intermédiaire 0,5-4 mm ; sa distribution est peu comparable à celle d'autres éléments.

	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃ *	TiO ₂	PF	Total	C.mi	C.or	Cl	St*
BINF	0.2	0.1	0.05	0.05	0.2	0.02	0.2	0.05	0.2	0.01	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05	0.01	0.01
BSUP	60	60	100	15	50	1	15	40	100	100	15	100	100	100	100	100	100
UNIT	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
MIDI1/+4mm	8.8	7.8	30.40	0.60	1.0	0.23	4.2	3.60	15.5	3.25	5.10	16.3	96.78	1.25	10.00	0.75	1.30
MIDI2/500µm-4mm	10.0	11.8	18.10	1.05	1.3	0.16	6.1	5.85	22.0	5.50	4.25	9.7	95.81	0.60	6.10	1.15	2.20
MIDI3/500-50µm	9.9	12.3	17.40	1.05	1.3	0.16	5.5	6.60	18.0	6.38	4.70	11.7	94.99	0.75	7.45	1.05	2.55
MIDI4/<50µm	8.5	11.8	16.80	1.25	1.3	0.15	5.2	6.20	14.4	7.88	4.75	17.7	95.93	1.00	9.70	1.25	3.15
Midi reconstitué*	9.6	10.8	21.5	0.9	1.2	0.2	5.4	5.4	18.9	5.13	4.6	12.3	95.88	0.8	7.7	1.0	2.1

	Ag	As	B	Ba	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Li	Nb	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	V	W	Zn	Zr
BINF	0.2	20	10	10	2	10	5	10	5	10	20	10	10	10	10	5	10	10	5	20
BSUP	300	50000	18000	3500	5000	5500	25000	13000	8000	40000	15000	18000	6000	25000	20000	10000	40000	15000	20000	13000
UNIT	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t
MIDI1/+4mm	36.6	32.	646.	1281.	18.	49.	64.	1564.	5365.	116.	43.	756.	1023.	499.	307.	159.	55.	47.	5006.	265.
MIDI2/500µm-4mm	49.9	28.	982.	706.	35.	67.	79.	1746.	6838.	177.	39.	938.	2243.	411.	497.	234.	73.	56.	8870.	263.
MIDI3/500-50µm	71.4	34.	845.	548.	89.	79.	106.	2059.	7516.	199.	45.	1268.	3623.	648.	718.	272.	95.	61.	11493.	262.
MIDI4/<50µm	87.0	39.	839.	462.	209.	91.	147.	2183.	7668.	232.	46.	1596.	5199.	768.	807.	309.	120.	84.	13758.	279.
Midi reconstitué*	52.6	31.0	845.1	825.3	48.4	65.5	83.4	1786.0	6609.1	166.4	41.9	987.8	2323.1	507.4	507.5	224.0	74.7	55.4	8556.6	263.7

Tabl. 15 - MIDI, composition chimique globale (PF perte au feu à 100°C). Les teneurs totales dans l'échantillon reconstitué sont calculées en tenant compte de chaque fraction constitutive. SO₃* soufre total oxydé, St* soufre total en pourcentage métal. MIDI reconstitué* par calcul à partir des fractions.

Par contre, l'évolution parallèle de K et Cl est en faveur d'une association entre les deux éléments, probablement de type KCl. L'évolution parallèle de Ca et P dans les différentes fractions est en faveur d'associations calco-phosphatées, en accord avec les résultats de la diffraction des rayons X. Le parallélisme relatif de Ca avec SO₄ montre que la distribution du calcium est partiellement contrôlée par les sulfates.

La totalité des métaux lourds, ainsi que S, présentent des teneurs croissantes pour des granulométries décroissantes (tabl. 15). Cette évolution est parallèle à la distribution du carbone organique et minéral (Corga, Cmin) sur les trois fractions les plus fines. Ces « anomalies » sont en faveur d'un piégeage des métaux lourds par les carbonates, par les phosphates voire également par la matière carbonée.

Les anomalies en Co, Ni, et Fe, généralement élevées pour les fractions les plus grossières et imputables à des alliages métalliques, n'ont pas été mises en évidence ici.

• Carbone organique

La nature du carbone organique présente dans le MIDI a été caractérisée, en première approche, par pyrolyse Rock-Eval (tabl. 16). En fonction de la classe granulométrique, les variations des indices H et O montrent pour la classe > 4 mm la présence d'une matière organique facile à craquer générant beaucoup d'hydrocarbures liquides, donc peu mature. Pour les autres classes, des matières organiques très oxydées.

	S1 mg/g éch.	S2 mg/g éch.	Tmax °C	Indice H mg hydr./g C	COT %	Indice O mg hydr./g C
MIDI1/+4mm	1.26	66.29	361	636	10.42	146
MIDI2/500µm-4mm	0.23	3.11	421	47	6.61	78
MIDI3/50-500µm	0.32	5.18	416	65	7.99	74
MIDI4/<50µm	0.45	13.24	417	124	10.67	70

Tabl. 16 - MIDI, pyrolyse Rock-Eval des différentes fractions.

Ces divergences de comportement avec la granulométrie s'expliquent par une plus ou moins bonne combustion des matières organiques introduites dans le four en fonction de leur état plus ou moins agrégé.

Concernant la nature de la ou les matières organiques de départ, il est très difficile de donner un diagnostic puisque ces dernières ont déjà subi un « cracking » et les indications de température données par la pyrolyse n'ont plus de réelle signification.

Il est très probable que les matières organiques peu évoluées constituent un milieu favorable au développement bactérien. Cette possibilité pourrait être évaluée à partir d'analyses complémentaires après extraction du carbone organique : chromatographie en phase gazeuse, analyse C-H-O-N-S.

3.4. MICROCARACTÉRISATION

3.4.1. Observations microscopiques

La localisation des métaux montre que ces derniers se présentent sous des formes multiples : métaux natifs, sulfures, oxydes et alliages.

Notamment, le fer présente une typologie très variée. Il a été répertorié sous cinq formes dominantes (fig. 16 et 17) : métal, oxyde, dans des structures de type spinelle associé au chrome et au zinc, sulfurée (pyrite $[\text{FeS}_2]$, pyrrhotite $[\text{Fe}_2\text{S}]$, sphalérite $[(\text{Fe},\text{Zn})\text{S}]$) et enfin sous forme d'alliages de type $\text{Fe}(\text{Cr})$, $\text{Fe}(\text{Cr},\text{V})$. Il est à remarquer que dans ce MIDI très riche en phosphore, les spinelles sont associés à des verres riches en phosphore parfois exprimé sous forme d'apatite. Ces associations, apatite spinelles, sont connues dans les roches ultrabasiques sous le terme de nelsonite. Elles correspondent à des minimums de fusion eutectique ($< 1\,420^\circ\text{C}$; Philpots, 1967).

L'aluminium se présente sous forme métal et hydroxylée, et est fréquemment accompagné de plomb métal (fig. 17c).

Le plomb métal sous forme de gouttelettes, est également présent dans des alliages de cuivre et de zinc recouverts d'une pellicule de sphalérite (fig. 17d), et associé au Cd dans des verres silicatés.

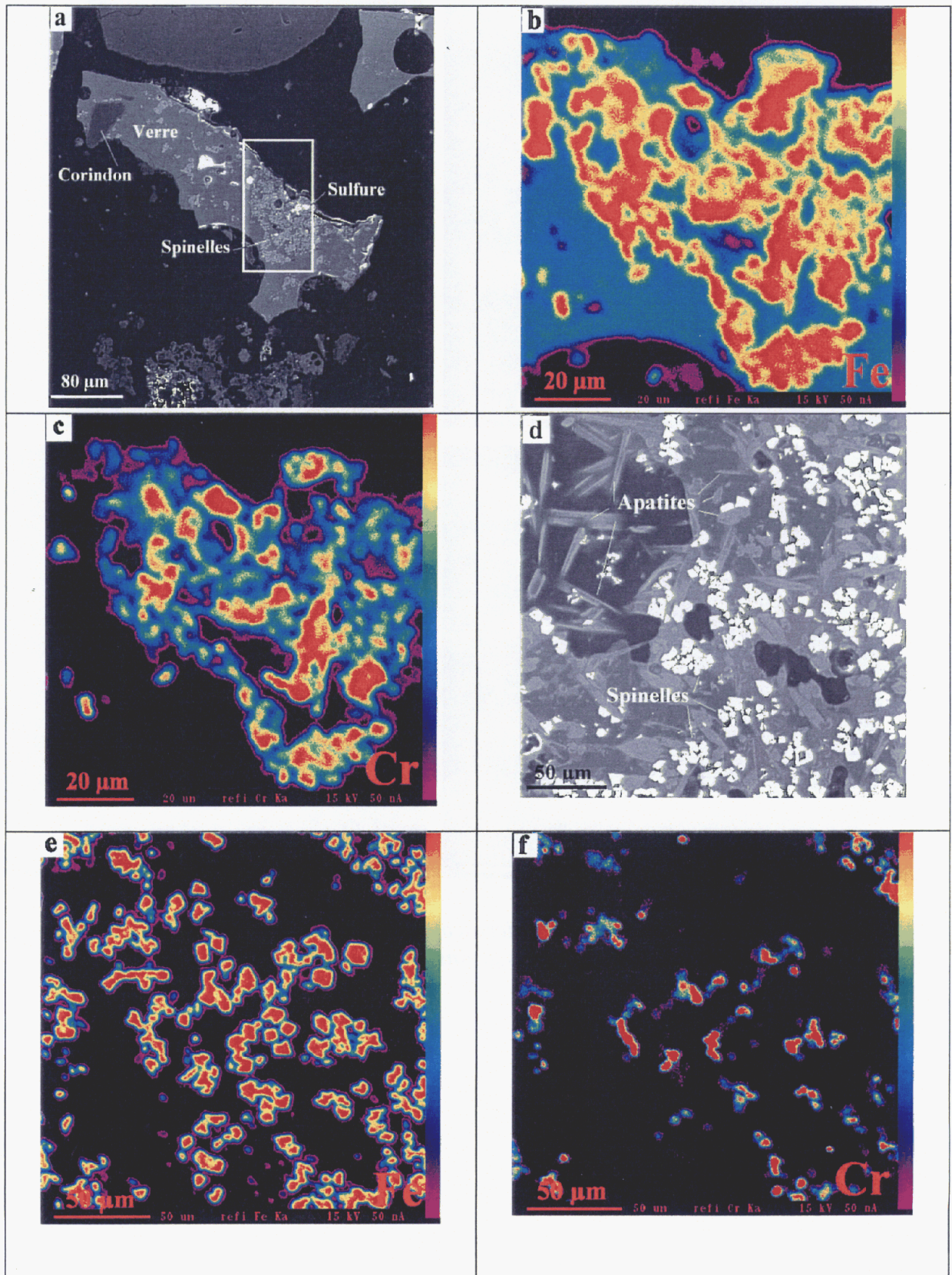
3.4.2. Cartographies élémentaires

Les cartographies élémentaires de l'échantillon de MIDI reconstitué, réalisées à la sonde électronique (fig. 18), montrent la forte hétérogénéité du matériau : présence de grains de quartz (Si seul), phosphates bien individualisés (recouvrement de Ca et P), forte dispersion du chlore qui se distribue soit dans des entités polycristallines, soit associé à Na (NaCl), ou en enrobage de grains.

Outre des combinaisons avec des éléments majeurs, Al, Si, Na (verres), le fer peut être distribué seul (oxydes, spinelles) ou associé au soufre (sulfures ou sulfates).

Fig. 16 - MIDI, observations au microscope électronique à balayage et cartographies à la microsonde électronique : habitus des spinelles chromifères et distribution de Fe et Zn (associations probablement en relation avec un minimum eutectique⁵). →

⁵ Mélange de deux solides dont la fusion se fait à température constante, ce type de fusion présente des minimums facilitant la formation de verres.



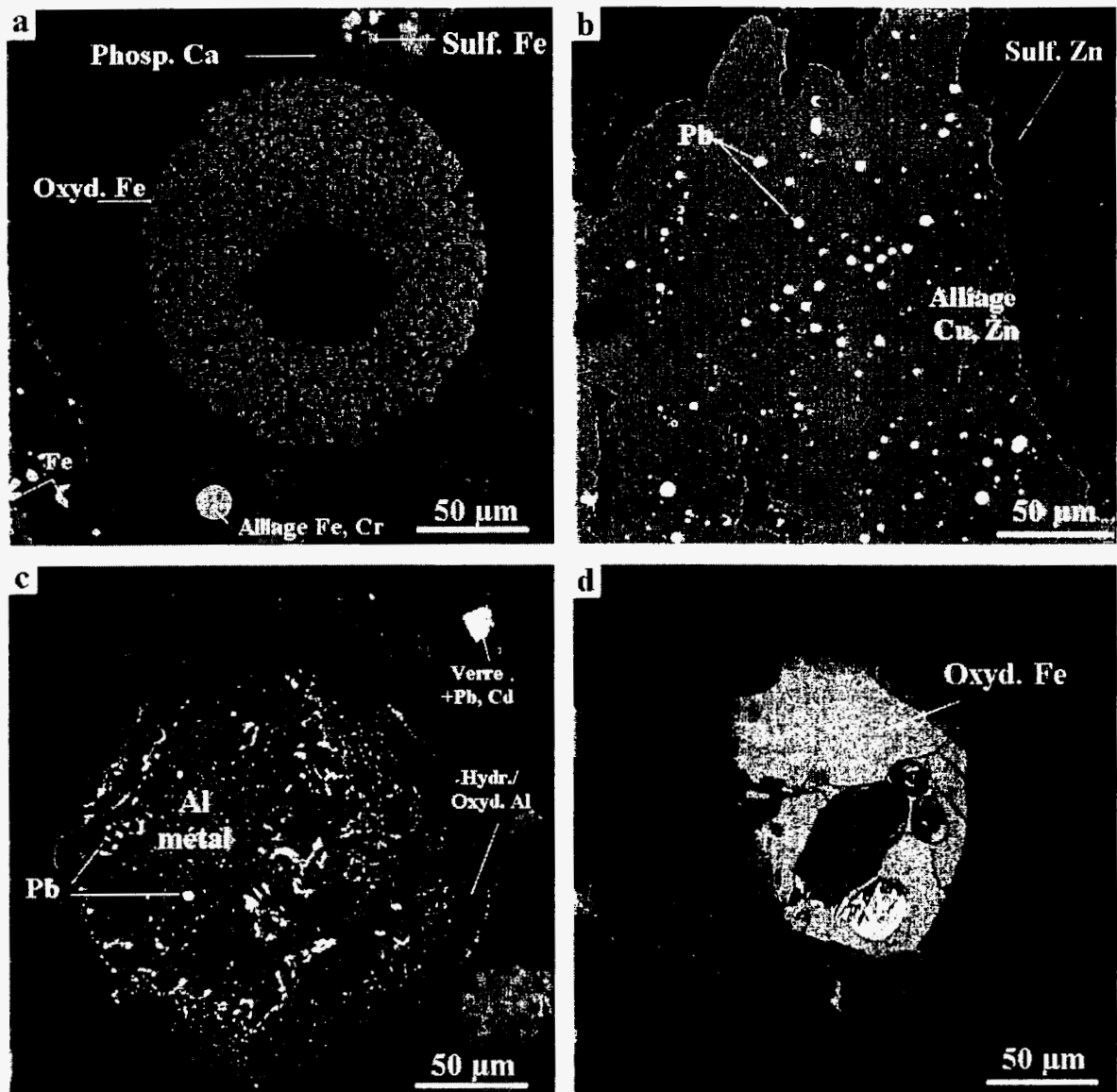


Fig. 17 - MIDI, observations au microscope électronique à balayage, en électrons rétro-diffusés de quelques grains riches en métaux.

Le zinc présente une forte dispersion et une distribution contrastée ; localement il présente un comportement comparable à celui du chlore (présence probable de traces chlorures), il peut aussi être associé au soufre (sulfures ou sulfates) ou à l'aluminium. La distribution détectable du Pb est très limitée. Il peut être seul, associé au calcium (carbonates), au fer et au soufre (sulfures ou sulfates) ou à l'aluminium.

3.4.3. Analyses chimiques ponctuelles

• *Phases majeures et mineures (tabl. 17, 18 et 19)*

Les phases principales identifiées par les tests logiques sont : des oxydes d'aluminium [corindon, ALOX], des oxydes de fer [FEOX], des phosphates [PHOS], des verres pyroxéniques [PYRO], de la silice [SILI], des spinelles [SPIN], des sulfates [SULF]. A ces phases il convient d'ajouter des traces de ménilites [MELI], de carbonates [CARB, un point] et de feldspath [FELD].

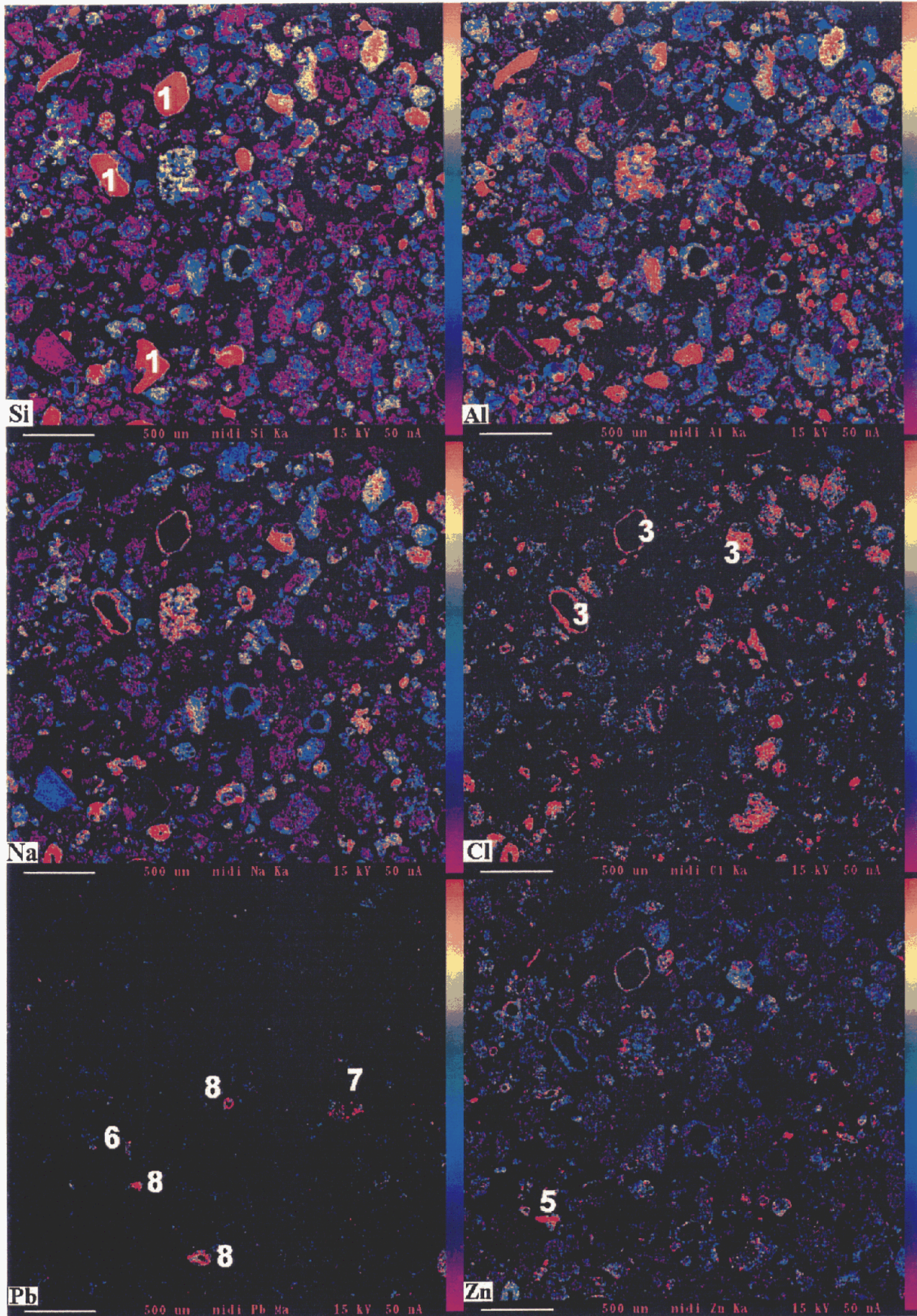
Concernant les alliages *s.l.* et les sulfures, il a été possible d'identifier des associations à aluminium et silicium [ALSI, SIAL], chrome et silicium [CRSI], plomb et aluminium [PBAL], de la pyrite [PYRI, FeS₂], de la pyrrhotite [PYRR, Fe₂S], de la sphalérite ou blende [SPHA, (Fe,Zn)S] et des associations à fer dominant et soufre [SUFU]. Du fer métal est aussi présent [FER°].

Le traitement par CAH des analyses non discriminées par les tests logiques ont permis de définir quatre grandes tendances. Elles sont constituées par des groupes assez étendus (100 à 200 analyses) avec un pôle phosphaté [CAP] correspondant majoritairement aux verres phosphatés identifiés lors des observations microscopiques, des verres silico-calciques riches en fer [SICAFE], des verres silico-ferreux [SIFE], des verres et mélanges à dominante silico-alumineuse [SIAL].

A ces tendances, il faut ajouter des groupes moins étendus comprenant des anomalies ponctuelles riches en métaux lourds (famille [PB], mélange mécanique de plomb métal et de verre (?); [SICR] mélange de chrome et verre), de mélanges (famille [FE], mélange d'oxydes de fer et verres, famille [SICR]), de verres particuliers (TIFECA, verres titanés) de sulfates ([FESU], sulfates de fer porteurs d'anomalies zinc).

• *Répartition des métaux lourds (fig. 19, 20, 21, 22)*

Deux types de distribution des métaux ont été identifiés dans les populations : des anomalies ponctuelles se distribuant à l'extérieur des gaussiennes simulées, et des teneurs de fond. Pour ce résidu d'incinération, mis à part la sphalérite [(Fe,Zn)S], aucun autre minéral porteur de zinc n'a été identifié. Conformément aux résultats obtenus par cartographie, le zinc est assez universellement distribué. Concernant les minéraux individualisés, les anomalies de fond se rencontrent pour les oxydes de fer, les quelques ménilites individualisées, les verres pyroxéniques, les spinelles et les sulfates. Ces données sont cohérentes avec ce que l'on connaît par ailleurs sur la cristallographie du zinc : cet élément peut s'incorporer dans le réseau des ménilites, des pyroxènes, des spinelles et dans les sulfates, en substitution avec le cation majeur.



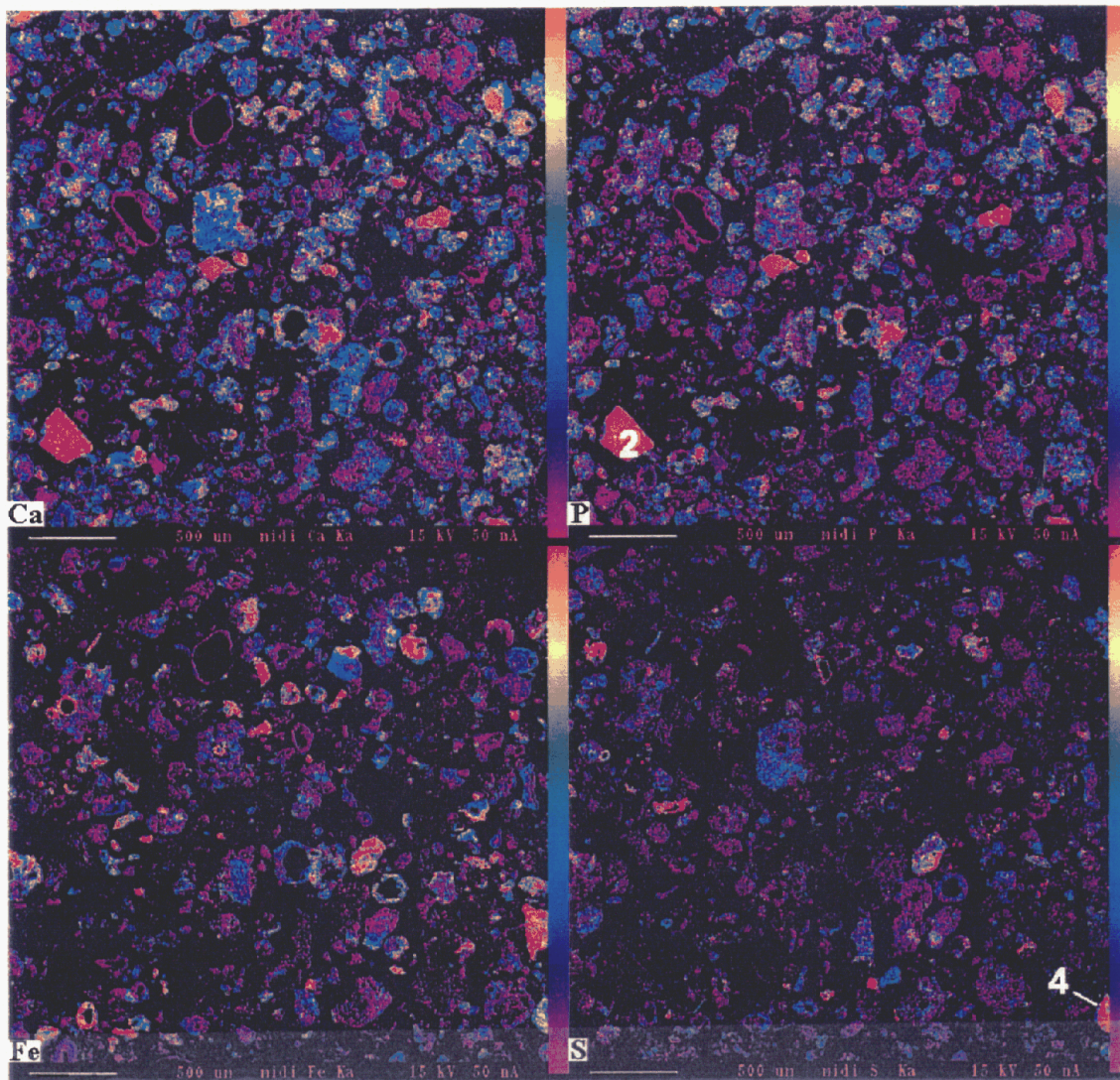


Fig. 18 - MIDI reconstitué, microcartographies élémentaires : (1) Si non associé, (2) association Ca et P, (3) association Na, Cl et Zn, (4) sulfure [Fe, Pb, Zn], (5) association Zn et Al, (6) Pb seul, (7) association Pb et Ca, (8) association Pb et Al.

A l'exception de la famille [PB], le plomb se distribue surtout sous forme d'anomalies ponctuelles, avec une tendance à la concentration de ces anomalies dans le groupe [SIAL]. Cette constatation est cohérente avec les observations microscopiques qui montrent une fréquente association du plomb métal avec l'aluminium. Seules quelques anomalies de fond sont relevées : pour les oxydes d'aluminium (cohérence avec les observations déjà faites), les sulfates (Pb substitué avec le cation majeur) et les verres titanés.

Pour le chrome à l'exception de la famille [SICR] qui correspond à une population anormale, de nombreuses anomalies ponctuelles sont à relever pour la majorité des populations, avec une densité plus élevée pour les populations contenant du fer. Une tendance similaire est notée pour les teneurs de fond anormales. Les minéraux et les groupes contenant du fer montrent en général des fonds en chrome plus élevés, à mettre en relation avec des substitutions de type isomorphique : $\text{Fe}^{+3} \leftrightarrow \text{Cr}^{+3}$.

3.5. RÉCONCILIATION DES DONNÉES

Le calcul modal de la distribution des minéraux du MIDI a été réalisé à partir 11 minéraux (tabl. 20 A). Les compositions utilisées sont soit théoriques (nombre d'analyses insuffisant mais minéral détecté en DRX) ou sélectionnées à partir des moyennes des analyses ponctuelles. Comme le calcul est réalisé sous contrainte, la solution obtenue est par définition globalement cohérente avec les observations.

Les écarts enregistrés entre l'analyse chimique de départ et l'analyse chimique calculée à partir de la solution obtenue permettent d'apprécier la qualité de la solution retenue (tabl. 20 B). Dans le cas des éléments majeurs dominants (SiO_2 , FeO , CaO , Al_2O_3) qui totalisent 60 % de la masse analysée, le résultat est globalement satisfaisant. Les erreurs calculées sont relativement faibles ; mais ce n'est pas le cas du sodium, du sulfate, du titane et du magnésium qui sont minorés ou majorés de plus 15 %.

Comparativement au MIOM, la distribution modale obtenue montre (fig. 22), pour ce produit d'incinération, une importante contribution des phases ferrifères, ferriques, phosphatées et sulfurées (surestimées par le calcul). La participation de la portlandite et des phases carbonatées demeure très faible.

A partir de ces calculs, il est possible de se faire une première idée sur la distribution des métaux (tabl. 20, C). Cette distribution montre que le zinc est surtout contrôlé par les oxydes [ALOX, FEOX, SPIN] et les verres titanés [VETI]. Le déficit de l'ordre de 40 % peut être pour partie contrôlé par des minéraux tels que les sulfates de calcium pour lesquels il n'a pas été possible d'obtenir d'analyses fiables.

La distribution du plomb est donnée simplement pour illustration. Le fait que le plomb se trouve essentiellement distribué sous forme d'anomalies très ponctuelles de métal ou d'oxydes de quelques μm , mène à une surestimation de sa distribution. La distribution du chrome toujours surestimée n'est pas représentée.

Protocole de microcaractérisation de déchets issus de l'incinération

Type	ALSI					CRSI					FER*					PBAL				
	Nbval	Ecar.		Coef.		1	Ecar.		Coef.		10	Ecar.		Coef.		1	Ecar.		Coef.	
		Moy.	Type	Min.	Max.		Var.	Moy.	Type	Min.		Max.	Var.	Moy.	Type		Min.	Max.	Var.	Moy.
K	0.020	0.019	0.000	0.066	0.971	0.982	0.000	0.982	0.982	0.000	0.038	0.059	0.000	0.191	1.552	0.089	0.000	0.089	0.089	0.000
Si	21.263	13.318	1.484	45.949	0.626	19.266	0.000	19.266	19.266	0.000	0.267	0.200	0.097	0.646	0.749	1.785	0.000	1.785	1.785	0.000
Fe	1.720	1.138	0.195	3.120	0.662	1.434	0.000	1.434	1.434	0.000	92.961	6.666	76.773	98.379	0.072	0.483	0.000	0.483	0.483	0.000
Ca	0.021	0.021	0.000	0.061	1.005	5.044	0.000	5.044	5.044	0.000	0.165	0.201	0.000	0.653	1.216	0.167	0.000	0.167	0.167	0.000
Na	0.035	0.046	0.000	0.168	1.331	3.983	0.000	3.983	3.983	0.000	0.205	0.277	0.000	0.956	1.351	0.559	0.000	0.559	0.559	0.000
Ti	0.028	0.020	0.000	0.073	0.708	0.882	0.000	0.882	0.882	0.000	0.039	0.061	0.000	0.200	1.556	0.000	0.000	0.000	0.000	-
Al	57.187	16.053	30.068	75.463	0.281	0.919	0.000	0.919	0.919	0.000	0.107	0.136	0.011	0.497	1.269	22.519	0.000	22.519	22.519	0.000
M	0.390	0.256	0.000	0.898	0.657	0.017	0.000	0.017	0.017	0.000	0.357	0.159	0.000	0.856	0.445	0.000	0.000	0.000	0.000	-
Pb	7.837	15.209	0.084	52.347	1.992	0.045	0.000	0.045	0.045	0.000	0.049	0.096	0.000	0.310	1.954	53.092	0.000	53.092	53.092	0.000
Mg	0.003	0.006	0.000	0.017	1.782	0.521	0.000	0.521	0.521	0.000	0.025	0.017	0.000	0.050	0.865	0.013	0.000	0.013	0.013	0.000
S	0.101	0.220	0.000	0.790	2.173	0.247	0.000	0.247	0.247	0.000	0.367	0.470	0.024	1.621	1.279	0.375	0.000	0.375	0.375	0.000
Z	0.221	0.095	0.077	0.399	0.429	0.068	0.000	0.068	0.068	0.000	0.134	0.252	0.000	0.824	1.875	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000
Cr	0.113	0.077	0.000	0.244	0.677	37.220	0.000	37.220	37.220	0.000	0.052	0.122	0.000	0.414	2.342	0.136	0.000	0.136	0.136	0.000
P	0.016	0.023	0.000	0.086	1.471	0.297	0.000	0.297	0.297	0.000	0.072	0.088	0.000	0.240	1.228	0.095	0.000	0.095	0.095	0.000
TOTAL	88.755	3.659	82.309	93.828	0.041	70.945	0.000	70.945	70.945	0.000	94.839	5.080	83.120	99.058	0.054	79.315	0.000	79.315	79.315	0.000
Type	PYRI					PYRR					SIAL					SPHA				
	Nbval	Ecar.		Coef.		23	Ecar.		Coef.		2	Ecar.		Coef.		8	Ecar.		Coef.	
		Moy.	Type	Min.	Max.		Var.	Moy.	Type	Min.		Max.	Var.	Moy.	Type		Min.	Max.	Var.	Moy.
K	0.075	0.046	0.009	0.127	0.607	0.196	0.189	0.000	10.305	0.966	0.183	0.041	0.142	0.224	0.224	0.195	0.178	0.090	0.594	0.913
Si	0.137	0.055	0.083	0.229	0.401	1.094	1.210	0.087	3.630	1.106	59.984	9.077	50.908	69.061	0.151	1.144	1.181	0.094	3.285	1.032
Fe	30.652	1.764	28.840	32.422	0.058	48.205	7.964	30.797	99.031	0.165	1.087	0.480	0.607	1.567	0.442	28.750	6.509	17.715	36.425	0.226
Ca	0.044	0.041	0.012	0.114	0.948	0.839	1.241	0.088	0.165	1.479	0.288	0.090	0.197	0.378	0.314	0.809	1.505	0.000	4.721	1.861
Na	0.314	0.078	0.212	0.402	0.247	0.987	0.870	0.105	0.115	0.882	0.638	0.086	0.551	0.724	0.136	1.315	0.733	0.649	3.028	0.557
Ti	0.016	0.018	0.000	0.043	1.113	0.659	1.195	0.000	3.283	1.814	0.026	0.005	0.021	0.032	0.205	0.232	0.418	0.000	1.328	1.799
Al	0.019	0.031	0.000	0.073	1.608	0.638	1.026	0.016	2.792	1.607	13.729	8.480	5.249	22.209	0.618	0.168	0.156	0.000	0.384	0.929
M	0.000	0.000	0.000	0.000	-	0.277	0.194	0.000	0.457	0.701	0.256	0.225	0.031	0.481	0.879	0.216	0.100	0.026	0.402	0.463
Pb	0.963	1.560	0.000	3.662	1.620	0.000	0.000	0.000	0.063	-	3.727	2.654	1.073	6.381	0.712	0.104	0.275	0.000	0.832	2.646
Mg	0.006	0.010	0.000	0.024	1.575	0.166	0.305	0.000	17.070	1.834	0.023	0.003	0.020	0.026	0.132	0.067	0.140	0.000	0.436	2.079
S	29.352	1.621	27.076	31.212	0.055	29.152	5.926	16.833	0.854	0.203	0.602	0.190	0.412	0.792	0.316	26.900	4.647	18.277	31.925	0.173
Z	0.919	0.310	0.704	1.454	0.337	0.324	0.254	0.000	100.702	0.782	0.096	0.076	0.020	0.172	0.791	24.504	8.007	10.528	38.077	0.327
Cr	0.025	0.026	0.000	0.057	1.013	0.343	0.742	0.000	0.193	2.161	0.026	0.026	0.000	0.051	1.000	0.115	0.158	0.000	0.513	1.376
P	0.027	0.019	0.000	0.054	0.719	0.368	0.559	0.005	100.664	1.518	0.111	0.015	0.096	0.126	0.136	0.211	0.382	0.000	1.193	1.809
TOTAL	62.552	3.102	58.666	66.202	0.049	83.248	9.369	65.057	0.000	0.112	80.776	2.160	78.728	83.048	0.027	84.730	8.536	66.343	94.214	0.101
Type	SUJU																			
	Nbval	Ecar.		Coef.																
		Moy.	Type	Min.	Max.	Var.														
K	0.198	0.202	0.008	0.860	1.021															
Si	1.228	1.179	0.168	3.952	0.960															
Fe	50.997	12.047	26.053	65.770	0.236															
Ca	0.336	0.465	0.007	1.948	1.384															
Na	1.131	1.167	0.115	4.641	1.032															
Ti	0.721	1.628	0.000	6.359	2.258															
Al	0.382	0.511	0.002	2.254	1.337															
M	0.619	0.337	0.062	1.246	0.544															
Pb	0.105	0.502	0.000	2.511	4.796															
Mg	0.074	0.086	0.000	0.298	1.171															
S	19.727	3.929	10.155	29.407	0.199															
Z	5.907	6.851	0.000	23.459	1.160															
Cr	0.137	0.237	0.000	1.075	1.736															
P	0.073	0.090	0.000	0.330	1.229															
TOTAL	81.633	7.490	66.919	93.720	0.092															

Tabl. 17 - MIDI, alliages, sulfures et métaux ; analyses à la microsonde électronique, % éléments.

Protocole de microcaractérisation de déchets issus de l'incinération

Type	ALOX					CARB					FELD					FEOX				
	Nbval	72 Ecar.		Coef.		1	Ecar.		Coef.		5	Ecar.		Coef.		61	Ecar.		Coef.	
		Moy.	Type	Min.	Max.		Var.	Moy.	Type	Min.		Max.	Var.	Moy.	Type		Min.	Max.	Var.	Moy.
SIO2	3.512	6.177	0.111	30.896	1.759	9.969	0.000	9.969	9.969	0.000	61.929	13.566	44.878	79.286	0.219	4.316	3.319	0.169	14.449	0.769
TIO2	0.553	0.847	0.000	4.022	1.533	0.088	0.000	0.088	0.088	0.000	0.529	0.376	0.038	0.976	0.711	2.186	3.278	0.000	11.431	1.499
AL2O3	78.021	19.367	38.622	103.286	0.248	4.671	0.000	4.671	4.671	0.000	19.469	14.467	0.098	35.884	0.743	2.573	2.866	0.000	15.440	1.114
Cr2O3	0.101	0.184	0.000	0.963	1.819	0.094	0.000	0.094	0.094	0.000	0.052	0.063	0.000	0.162	1.220	1.373	2.433	0.000	12.973	1.773
FEOT	0.962	2.163	0.000	10.890	2.250	38.802	0.000	38.802	38.802	0.000	3.132	2.315	0.823	7.303	0.739	60.531	15.963	0.425	81.515	0.264
MNO	0.040	0.050	0.000	0.209	1.240	0.148	0.000	0.148	0.148	0.000	0.077	0.049	0.000	0.152	0.630	0.337	0.292	0.000	1.161	0.864
MGO	0.158	0.536	0.000	3.495	3.393	0.191	0.000	0.191	0.191	0.000	0.473	0.240	0.242	0.937	0.507	0.820	1.140	0.000	4.885	1.390
ZnO	1.413	3.188	0.000	12.857	2.256	0.859	0.000	0.859	0.859	0.000	0.520	0.932	0.000	2.376	1.794	1.139	2.174	0.000	11.715	1.909
PbO	0.510	1.469	0.000	11.006	2.882	2.743	0.000	2.743	2.743	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-	0.420	0.825	0.000	2.885	1.961
CAO	0.501	1.057	0.000	6.982	2.109	2.137	0.000	2.137	2.137	0.000	0.433	0.737	0.000	1.893	1.703	2.133	7.439	0.064	59.202	3.487
NA2O	1.032	1.152	0.000	5.885	1.116	3.297	0.000	3.297	3.297	0.000	5.550	1.948	2.502	8.329	0.351	2.100	1.266	0.193	4.851	0.603
K2O	0.390	0.476	0.000	2.050	1.222	1.383	0.000	1.383	1.383	0.000	5.519	2.962	1.735	9.461	0.537	0.357	0.378	0.023	1.224	1.060
SO3	0.504	0.556	0.000	2.454	1.104	1.261	0.000	1.261	1.261	0.000	0.033	0.035	0.000	0.080	1.057	0.721	0.660	0.000	2.482	0.916
P2O5	0.308	0.366	0.000	1.682	1.188	0.433	0.000	0.433	0.433	0.000	0.087	0.072	0.025	0.225	0.821	0.456	0.441	0.000	1.622	0.968
Cl	0.196	0.221	0.000	0.999	1.125	0.588	0.000	0.588	0.588	0.000	0.383	0.391	0.039	0.988	1.020	0.209	0.316	0.000	1.322	1.515
TOTAL	88.201	13.897	56.334	103.918	0.158	66.664	0.000	66.664	66.664	0.000	98.186	1.411	95.453	99.327	0.014	79.670	12.843	47.844	102.038	0.161
CAT.	6.759	0.216	6.481	7.443	0.032	8.541	0.000	8.541	8.541	0.000	6.258	0.196	6.020	6.463	0.031	9.148	0.556	8.089	10.136	0.061
Type	MELI					PERO					PHOS					PYRO				
	Nbval	5 Ecar.		Coef.		1	Ecar.		Coef.		160	Ecar.		Coef.		44	Ecar.		Coef.	
		Moy.	Type	Min.	Max.		Var.	Moy.	Type	Min.		Max.	Var.	Moy.	Type		Min.	Max.	Var.	Moy.
SIO2	44.149	5.353	38.146	54.066	0.121	0.434	0.000	43.526	43.526	0.000	2.584	3.428	0.051	15.444	1.327	40.881	7.000	15.737	52.547	0.171
TIO2	0.827	0.851	0.063	2.027	0.787	53.347	0.000	0.827	0.827	0.000	0.329	0.786	0.000	7.331	2.393	2.727	2.574	0.083	11.519	0.944
AL2O3	8.763	4.796	2.719	17.458	0.547	0.119	0.000	17.458	17.458	0.000	0.922	1.731	0.000	11.958	1.878	12.331	8.685	1.011	34.099	0.704
Cr2O3	0.030	0.028	0.000	0.075	0.962	0.101	0.000	0.000	0.000	0.000	0.059	0.088	0.000	0.396	1.493	0.094	0.137	0.000	0.526	1.460
FEOT	4.368	2.351	0.435	7.290	0.538	0.920	0.000	0.435	0.435	0.000	0.974	1.318	0.000	6.982	1.353	6.144	4.272	0.659	14.237	0.695
MNO	0.094	0.046	0.015	0.156	0.491	0.139	0.000	0.118	0.118	0.000	0.060	0.069	0.000	0.283	1.139	0.107	0.098	0.000	0.372	0.917
MGO	3.019	2.225	0.295	6.158	0.737	0.032	0.000	0.663	0.663	0.000	0.916	1.097	0.000	6.266	1.197	4.560	4.638	0.083	15.258	1.017
ZnO	1.776	1.738	0.090	4.903	0.979	0.116	0.000	0.090	0.090	0.000	0.586	4.271	0.000	54.246	7.285	0.740	0.962	0.000	5.365	1.299
PbO	0.060	0.093	0.000	0.240	1.539	0.285	0.000	0.062	0.062	0.000	0.045	0.152	0.000	1.735	3.395	0.081	0.140	0.000	0.567	1.736
CAO	22.313	11.524	4.566	32.941	0.516	36.458	0.000	12.621	12.621	0.000	40.396	8.834	0.141	53.840	0.219	9.699	7.021	0.000	28.610	0.724
NA2O	9.554	5.433	4.393	17.704	0.569	1.101	0.000	14.402	14.402	0.000	2.530	2.567	0.082	16.882	1.014	6.691	2.428	1.666	11.280	0.363
K2O	1.130	1.279	0.024	2.815	1.132	0.030	0.000	2.815	2.815	0.000	0.254	0.241	0.000	1.454	0.949	1.672	1.786	0.020	7.813	1.068
SO3	0.190	0.157	0.000	0.380	0.826	0.112	0.000	0.380	0.380	0.000	1.014	0.721	0.000	2.879	0.711	0.597	0.705	0.000	2.664	1.180
P2O5	0.956	0.455	0.550	1.737	0.476	0.383	0.000	1.201	1.201	0.000	34.756	6.845	17.877	46.596	0.197	0.770	0.490	0.050	1.753	0.637
Cl	0.591	0.524	0.000	1.399	0.886	0.000	0.000	0.472	0.472	#DIV/0!	0.356	0.250	0.000	1.297	0.702	0.377	0.455	0.000	1.809	1.207
TOTAL	97.819	2.929	94.403	101.840	0.030	93.577	0.000	95.070	95.070	0.000	85.781	14.183	46.487	101.360	0.165	87.470	13.019	45.997	98.576	0.149
CAT.	7.296	0.136	7.113	7.484	0.019	6.749	0.000	7.374	7.374	0.000	6.517	0.211	6.194	7.457	0.032	6.877	0.105	6.662	7.066	0.015
Type	SILJ					SPHEN					SPIN					SULF				
	Nbval	36 Ecar.		Coef.		5	Ecar.		Coef.		64	Ecar.		Coef.		22	Ecar.		Coef.	
		Moy.	Type	Min.	Max.		Var.	Moy.	Type	Min.		Max.	Var.	Moy.	Type		Min.	Max.	Var.	Moy.
SIO2	97.549	2.298	92.246	101.963	0.024	27.428	0.673	26.459	28.504	0.025	0.885	0.790	0.058	3.622	0.893	1.143	1.023	0.139	4.071	0.895
TIO2	0.037	0.065	0.000	0.304	1.740	34.071	1.851	30.595	36.173	0.054	5.635	7.040	0.000	20.278	1.249	0.170	0.234	0.000	0.997	1.380
AL2O3	0.099	0.189	0.000	0.773	1.918	1.256	1.310	0.331	3.775	1.043	1.617	2.118	0.000	10.078	1.310	0.641	0.533	0.000	1.478	0.831
Cr2O3	0.027	0.041	0.000	0.127	1.504	0.140	0.078	0.023	0.259	0.558	1.626	4.287	0.000	26.204	2.636	0.060	0.075	0.000	0.225	1.249
FEOT	0.209	0.354	0.000	1.600	1.692	2.373	0.404	1.582	2.685	0.170	80.698	13.895	48.343	97.194	0.172	23.502	15.646	0.000	45.062	0.666
MNO	0.025	0.037	0.000	0.151	1.469	0.030	0.027	0.000	0.062	0.908	0.399	0.249	0.000	0.891	0.625	0.128	0.113	0.000	0.337	0.886
MGO	0.024	0.047	0.000	0.219	1.985	0.090	0.030	0.036	0.126	0.336	1.656	1.787	0.000	5.379	1.079	0.080	0.096	0.000	0.380	1.193
ZnO	0.077	0.127	0.000	0.591	1.660	0.000	0.000	0.000	0.000	#DIV/0!	1.223	1.225	0.000	4.057	1.002	3.124	3.759	0.000	13.891	1.203
PbO	0.033	0.045	0.000	0.167	1.367	0.018	0.036	0.000	0.090	2.000	0.046	0.066	0.000	0.330	1.449	10.632	18.853	0.000	49.721	1.773
CAO	0.083	0.179	0.000	0.895	2.144	26.323	0.914	24.645	27.400	0.035	0.223	0.166	0.000	0.613	0.743	0.581	0.475	0.000	1.957	0.818
NA2O	0.370	0.929	0.000	4.276	2.510	0.792	0.878	0.128	2.488	1.109	0.141	0.123	0.000	0.508	0.872	1.080	0.879	0.000	2.945	0.814
K2O	0.079	0.148	0.000	0.619	1.882	0.070	0.054	0.011	0.172	0.768	0.022	0.030	0.000	0.187	1.338	0.296	0.218	0.000	0.6	

Protocole de microcaractérisation de déchets issus de l'incinération

Type Nbval	SICAFE 230					FESU(ZN) 39					SIAL(PB) 170					SIMG(FECA) 45				
	Moy.	Ecar. Type	Min.	Max.	Coef. Var	Moy.	Ecar. Type	Min.	Max.	Coef. Var	Moy.	Ecar. Type	Min.	Max.	Coef. Var	Moy.	Ecar. Type	Min.	Max.	Coef. Var
SIO2	26.97	11.03	0.40	58.34	0.41	4.80	4.07	0.94	19.85	0.85	26.75	14.09	0.86	64.42	0.53	26.83	12.63	0.87	50.14	0.47
TIO2	6.58	4.43	0.00	20.96	0.67	1.35	2.20	0.00	11.33	1.63	2.19	3.55	0.00	20.02	1.62	2.36	2.16	0.00	9.70	0.92
AL2O3	6.65	3.32	0.23	21.39	0.50	2.94	2.96	0.30	10.80	1.01	25.39	12.35	6.22	82.17	0.49	6.20	5.23	0.81	19.37	0.84
Cr2O3	0.59	1.21	0.00	9.81	2.06	1.36	2.43	0.00	12.85	1.79	0.54	1.75	0.00	15.69	3.22	1.17	2.77	0.00	16.95	2.38
FEOT	15.63	13.16	0.49	56.74	0.84	28.15	19.77	0.62	72.58	0.70	5.81	6.03	0.09	26.11	1.04	12.20	12.35	0.70	52.46	1.01
MNO	0.21	0.13	0.00	0.66	0.61	0.18	0.18	0.00	0.78	1.01	0.15	0.18	0.00	1.02	1.26	0.23	0.27	0.00	1.07	1.16
MGO	1.84	1.01	0.00	5.75	0.55	0.93	1.62	0.02	8.77	1.73	1.17	1.42	0.00	6.91	1.21	8.55	4.48	1.57	22.86	0.52
ZnO	1.13	0.92	0.00	5.21	0.81	6.40	7.55	0.00	34.95	1.18	1.09	1.98	0.00	10.64	1.82	2.10	2.51	0.00	10.10	1.20
PbO	0.13	0.28	0.00	2.61	2.19	0.57	2.10	0.00	12.80	3.70	2.48	7.49	0.00	62.13	3.02	0.04	0.07	0.00	0.25	1.58
CAO	15.42	9.44	0.99	52.38	0.61	3.30	3.55	0.14	13.28	1.07	4.85	4.21	0.00	20.81	0.87	11.01	8.35	0.06	30.09	0.76
NA2O	6.14	2.70	0.04	13.60	0.44	3.07	1.45	1.10	8.08	0.47	7.34	4.69	0.45	18.46	0.64	5.16	3.98	0.57	15.39	0.77
K2O	0.76	0.47	0.02	2.14	0.61	0.62	0.25	0.16	1.14	0.40	1.37	1.33	0.12	10.34	0.97	0.75	0.74	0.04	2.42	0.99
SO3	1.26	1.35	0.00	8.37	1.07	15.77	7.87	2.56	35.99	0.50	3.72	3.03	0.00	10.38	0.82	1.24	1.08	0.04	5.45	0.88
P2O5	6.76	4.94	0.25	21.39	0.73	3.48	4.26	0.13	21.58	1.23	2.16	2.56	0.00	14.32	1.19	2.46	2.17	0.04	7.85	0.88
Cl	0.36	0.36	0.00	1.56	1.00	0.43	0.36	0.06	2.03	0.82	0.33	0.29	0.00	1.47	0.89	0.41	0.64	0.00	2.93	1.55
TOTAL	90.43	10.42	45.13	101.00	0.12	73.34	16.73	45.84	104.36	0.23	85.33	13.95	46.04	103.36	0.16	80.73	13.81	45.86	98.83	0.17
CAT.	7.07	0.52	6.16	9.20	0.07	6.76	0.63	5.78	7.88	0.09	6.85	0.57	5.73	7.97	0.08	7.36	0.47	6.69	8.75	0.06
Type Nbval	FE 60					TIFECA 34					PB 2					SIFE 200				
SIO2	3.45	4.02	0.57	17.84	1.17	9.24	7.00	0.14	25.28	0.76	2.06	1.12	0.94	3.17	0.54	38.96	23.86	1.05	86.67	0.61
TIO2	1.15	2.44	0.00	13.33	2.12	29.81	12.85	12.50	70.83	0.43	0.88	0.87	0.01	1.75	0.99	2.16	3.27	0.00	21.52	1.51
AL2O3	1.55	1.62	0.06	8.11	1.05	3.82	3.12	0.28	13.01	0.82	7.35	4.87	2.48	12.21	0.66	4.42	6.45	0.00	50.52	1.46
Cr2O3	1.90	2.79	0.00	15.47	1.47	0.82	1.96	0.00	11.13	2.39	0.43	0.19	0.24	0.62	0.44	0.51	1.67	0.00	15.60	3.28
FEOT	59.89	15.11	19.36	87.73	0.25	17.09	17.28	0.44	62.82	1.01	4.64	4.30	0.34	8.93	0.93	14.08	13.22	0.60	58.76	0.94
MNO	0.63	0.47	0.04	2.46	0.74	0.19	0.24	0.00	1.25	1.23	0.14	0.03	0.11	0.17	0.22	0.14	0.11	0.00	0.47	0.76
MGO	0.26	0.42	0.00	2.14	1.59	1.16	1.03	0.03	3.72	0.88	0.14	0.09	0.05	0.23	0.65	0.84	0.83	0.00	4.60	0.99
ZnO	0.65	0.94	0.00	4.60	1.45	0.84	0.73	0.00	2.55	0.88	0.03	0.03	0.00	0.06	1.00	1.91	1.66	0.00	6.91	0.87
PbO	0.17	0.88	0.00	6.65	5.27	2.15	5.87	0.00	26.55	2.73	58.63	16.84	41.79	75.47	0.29	0.31	0.82	0.00	7.22	2.62
CAO	1.54	2.14	0.08	13.19	1.39	11.61	10.98	0.16	31.15	0.95	1.44	1.27	0.17	2.71	0.88	5.01	4.54	0.00	34.87	0.91
NA2O	2.14	1.53	0.02	7.60	0.72	2.70	2.16	0.27	8.50	0.80	1.07	0.73	0.33	1.80	0.69	7.41	3.17	1.03	17.95	0.43
K2O	0.36	0.26	0.00	0.96	0.74	0.34	0.25	0.02	1.07	0.75	0.19	0.13	0.06	0.32	0.68	1.69	0.65	0.64	4.97	0.39
SO3	5.86	4.06	0.05	17.58	0.69	1.38	1.47	0.00	6.21	1.06	1.69	0.71	0.98	2.40	0.42	1.23	1.37	0.00	5.99	1.11
P2O5	1.00	1.22	0.00	7.00	1.22	3.26	3.94	0.02	16.26	1.21	0.92	0.74	0.18	1.66	0.80	1.73	1.93	0.00	11.54	1.12
Cl	0.34	0.33	0.00	1.62	0.97	0.28	0.32	0.00	1.11	1.13	0.94	0.05	0.89	0.98	0.05	1.36	0.73	0.01	6.53	0.54
TOTAL	80.89	15.66	45.60	104.97	0.19	84.69	14.72	47.25	100.87	0.17	80.54	13.35	67.19	93.89	0.17	81.76	16.46	45.07	101.79	0.20
CAT.	8.51	0.67	7.16	9.85	0.08	6.73	0.62	5.22	8.04	0.09	8.16	0.28	7.88	8.44	0.03	7.18	0.89	5.61	10.45	0.12
Type Nbval	SICR 29					CAP 144														
SIO2	15.59	6.90	3.18	30.92	0.44	6.42	7.07	0.11	29.09	1.10										
TIO2	3.31	3.76	0.00	13.49	1.14	1.53	2.59	0.00	8.69	1.69										
AL2O3	3.16	2.68	0.16	9.30	0.85	2.42	2.99	0.00	14.09	1.24										
Cr2O3	29.32	19.21	0.04	68.96	0.66	0.75	1.97	0.00	11.43	2.62										
FEOT	9.81	12.57	0.28	46.54	1.28	5.73	7.20	0.08	28.98	1.26										
MNO	0.11	0.10	0.00	0.40	0.96	0.13	0.13	0.00	0.59	1.03										
MGO	0.67	0.60	0.05	2.03	0.91	0.67	0.76	0.00	3.05	1.14										
ZnO	0.94	1.54	0.00	6.01	1.64	0.69	1.16	0.00	6.06	1.68										
PbO	0.10	0.15	0.00	0.61	1.42	0.16	0.48	0.00	2.98	2.89										
CAO	5.29	5.32	0.50	20.48	1.01	28.69	10.68	7.27	45.57	0.37										
NA2O	3.81	3.12	0.57	12.97	0.82	3.35	3.08	0.10	15.94	0.92										
K2O	0.67	0.52	0.10	2.12	0.78	0.45	0.27	0.02	1.57	0.60										
SO3	0.88	0.72	0.19	2.79	0.82	3.98	3.46	0.49	15.70	0.87										
P2O5	2.43	3.31	0.07	14.01	1.36	23.14	8.74	7.09	44.69	0.38										
Cl	0.45	0.47	0.05	1.81	1.05	0.32	0.22	0.00	1.08	0.68										
TOTAL	80.71	12.29	46.76	96.64	0.15	79.08	16.49	45.21	101.03	0.21										
CAT.	6.82	0.45	6.22	8.01	0.07	6.56	0.38	5.50	7.54	0.06										

Tabl. 19 - MIDI, classification des analyses par familles ; analyses en % d'oxydes.

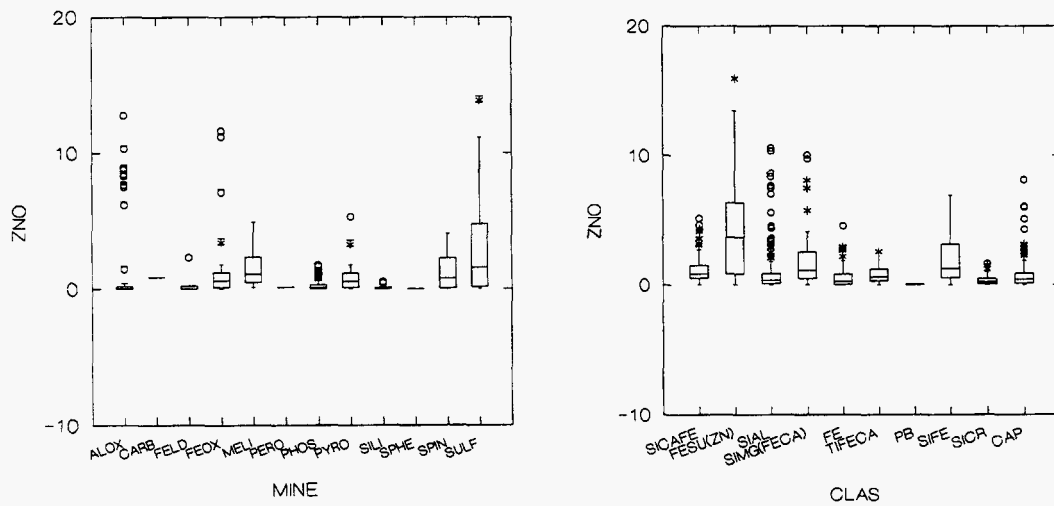


Fig. 19 - MIDI, distribution de Zn dans les phases discriminées. Représentation par boîte : le trait horizontal à l'intérieur de la boîte est la médiane; les traits extérieurs, les premier et troisième quartiles; les barres extérieures correspondent à l'étendue d'une population gaussienne idéale; les symboles extérieurs aux valeurs extrêmes.

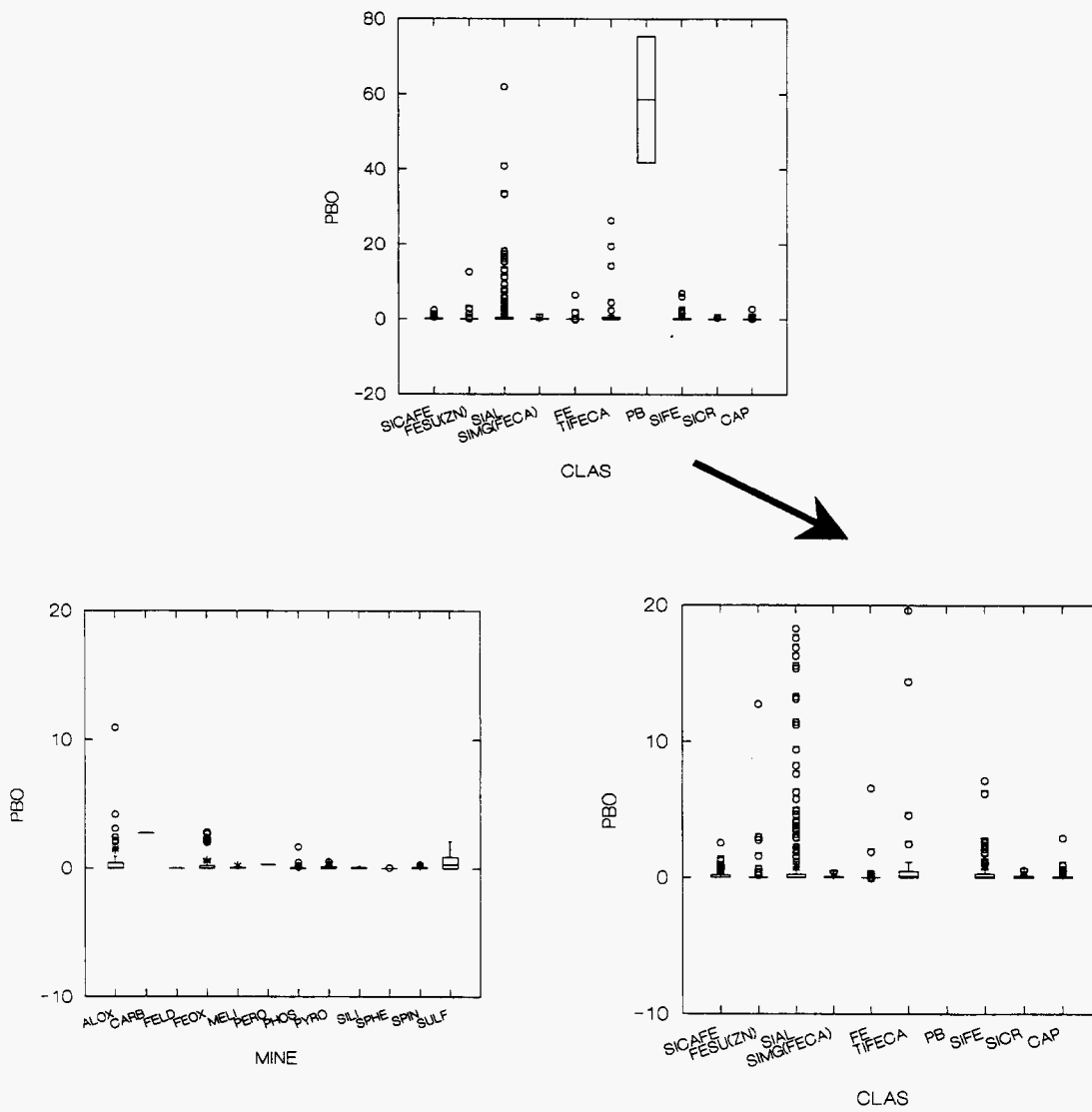


Fig. 20 - MIDI, distribution de Pb dans les phases discriminées.

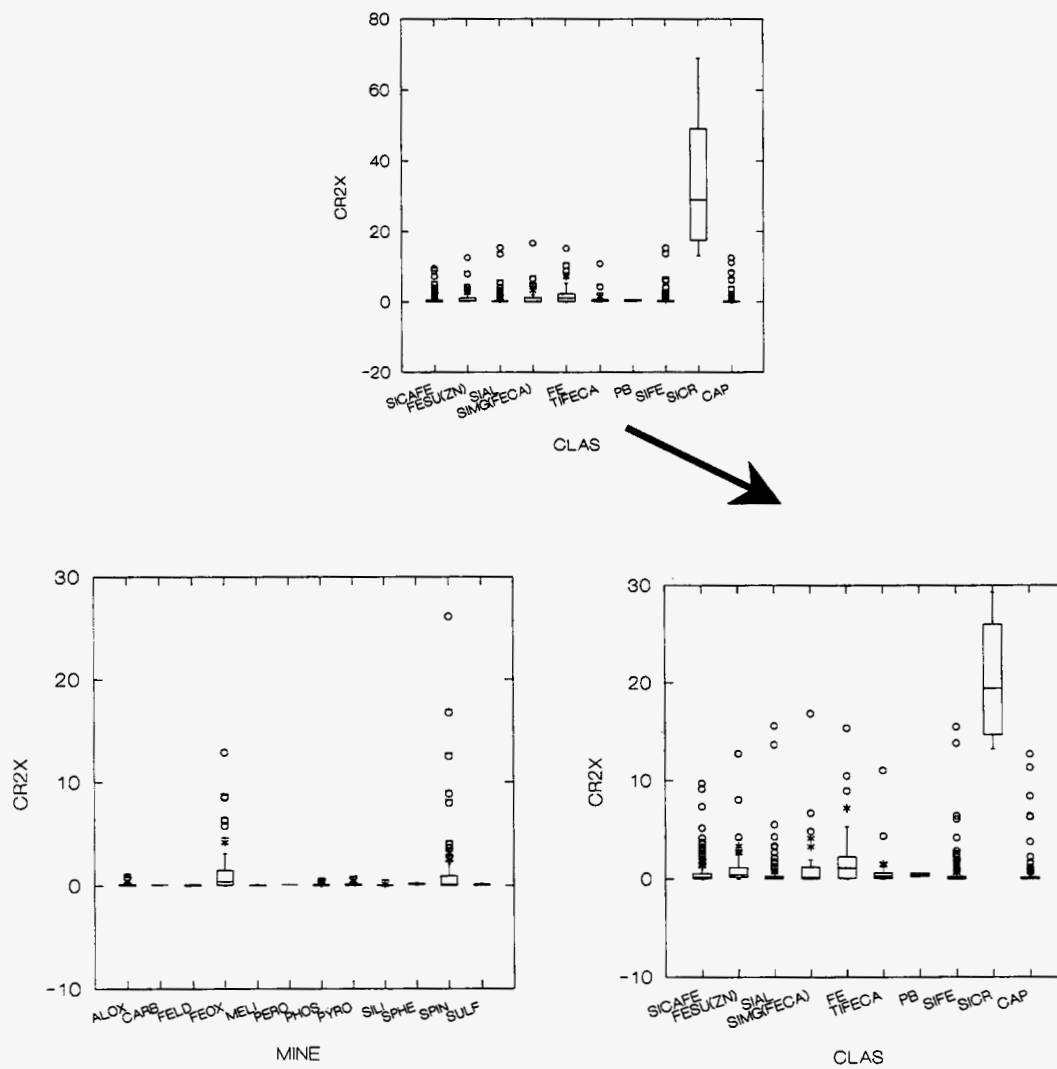


Fig. 21 - MIDI, distribution de Cr dans les phases discriminées.

		SiO2	TiO2	Al2O3	Cr2O3	FeO ^t	MnO	MgO	ZnO	PbO	CaO	Na2O	K2O	SO3	P2O5	Q	Q=O	PF
Calcite	CaCO ₃										56.03							43.97
Portlandite	Ca(OH) ₂										75.69							24.31
Anhydrite	CaSO ₄										41.19			58.81				
FeOxyde	*	4.32	2.19	2.57	1.37	60.53	0.34	0.82	1.14	0.42	2.13	2.10	0.36	0.72	0.46	0.21	0.05	
Phosphate	*	2.58	0.33	0.92	0.06	0.97	0.06	0.92	0.59	0.05	40.40	2.53	0.25	1.01	34.76	0.36	0.09	
Oxyde Alu	*	3.51	0.55	78.02	0.10	0.96	0.04	0.16	1.41	0.51	0.50	1.03	0.39	0.50	0.31	0.20	0.05	
Silice	*	97.55	0.04	0.10	0.03	0.21	0.03	0.02	0.08	0.03	0.08	0.37	0.08	0.02	0.08	0.03	0.01	
Spinelle	*	0.89	5.64	1.62	1.63	80.87	0.40	1.66	1.22	0.05	0.22	0.14	0.02	0.14	0.04	0.01	0.00	
Verres Titanés	*	9.24	29.81	3.82	0.82	17.09	0.19	1.16	0.84	2.15	11.61	2.70	0.34	1.82	3.26	0.28	0.07	
Verres Silico-Calciques	*	26.97	6.58	6.65	0.59	15.63	0.21	1.84	1.13	0.13	15.42	6.14	0.76	1.26	6.77	0.37	0.09	
Pyrrhote	*	2.34	1.10	1.21	0.50	62.02	0.36	0.28	0.40	0.00	1.17	1.33	0.24	72.79	0.84	0.13	0.03	

		% relatifs		MIDI/Zn_MIDI/Pb	
		ALOX	17.99	17.99	17.99
		CARB	0.00	0.00	0.00
		FEOX	12.15	12.38	12.38
		PORT	0.00	0.00	0.00
		PHOS	9.53	2.23	2.23
		PYRR	2.03	1.55	1.55
		SULF	0.00	0.00	0.00
		SILI	1.48	1.53	1.53
		SPIN	10.60	1.20	1.20
		VESICA	3.95	1.26	1.26
		VETI	8.74	61.86	61.86
		META	33.53	<0	<0

		% ox.		Xi		ΔXi/Xi		Minéraux		% poids	
SiO2		18.90	-2.72	ALOX	13.65						
TiO2		4.60	-19.64	CARB	0.42						
Al2O3		9.60	-5.24	FEOX	11.40						
Cr2O3		0.26	-69.23	PORT	1.55						
FeO ^t		19.35	7.18	PHOS	17.29						
MnO		0.20	33.33	PYRO	5.44						
MgO		1.20	50.00	SULF	6.32						
ZnO		1.07	40.50	SILI	19.77						
PbO		0.26	-69.23	SPIN	9.30						
CaO		10.88	-6.62	VESICA	3.74						
Na2O		5.40	74.14	VETI	11.13						
K2O		0.90	76.30								
SO3		5.13	-34.50								
P2O5		5.40	-6.79								
CuO		1.00	84.33								
PF		12.30	7.72								
Total		96.45			100.00						

Tabl. 20 - MIDI, calculs de modes et réconciliation des données, minéraux pris en compte dans le calcul (A), résultats des calculs modaux et estimation des erreurs relatives sur les calculs (B), répartition des métaux (C).* compositions mesurées par microanalyse ; PF : perte au feu calculée à partir des formules théoriques ; PF⁽¹⁾ perte au feu calculée par soustraction. Le chlore mal dosé n'a pas été pris en compte dans les bilans.

C

B

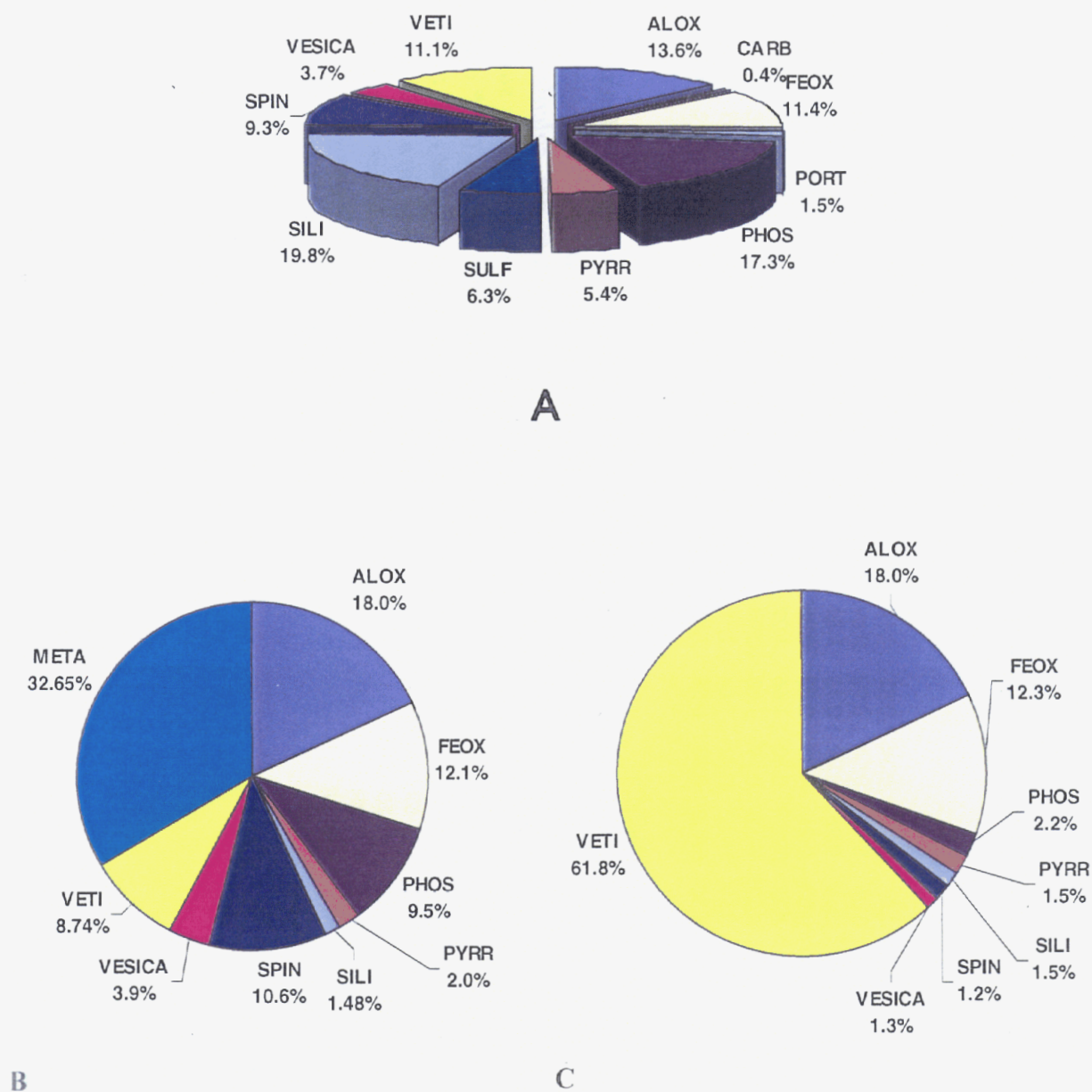


Fig. 22 - MIDI : (A) distribution modale des phases majeures et secondaires ; distribution des métaux, (B) pour le zinc et (C) pour le plomb.
 Remarque : le diagramme C est donné à titre indicatif car la quantité de Pb est surestimée par le calcul des bilans (voir texte).

3.6. SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS

• *Fractionnement granulométrique*

La mise en œuvre d'un fractionnement granulométrique suivi d'une reconstitution d'un échantillon moyen à partir de fractions broyées entre 100 et 200 μm en respectant les proportions obtenues, constitue une étape essentielle pour l'amélioration de la représentativité de l'échantillon étudié.

• *Approche chimique*

L'approche granulochimique peut être une étape utile à la microcaractérisation. Elle permet d'orienter la caractérisation minérale en regard d'anomalies chimiques et de faciliter la recherche de minéraux porteurs d'éléments traces déterminant le caractère toxique d'un résidu. Sur l'échantillon étudié, elle a permis de compléter l'analyse minéralogique avec une forte suspicion pour la présence de sylvite (KCl) et la confirmation de la présence très marquée des phosphates de calcium.

L'importance de la quantité de carbone organique a nécessité une caractérisation. Cette dernière peut être faite d'une manière rapide par la pyrolyse Rock-Eval. Dans le cas étudié, cette méthode a donné des indications sur l'état de maturation de la matière organique et indirectement sur les performances de la combustion.

• *Microcaractérisation*

Les observations micrographiques ont permis de compléter les résultats obtenus par diffraction des RX, de caractériser les sulfures, les métaux, les alliages. Elles ont aussi permis de déterminer la nature des principaux porteurs de chrome, les spinelles et de définir, par comparaison avec des données du milieu naturel, le caractère de leur association avec les phosphates ou les verres phosphatés : une fusion eutectique.

La cartographie appliquée à une famille de minéraux (les spinelles) permet de montrer l'extrême variabilité de la distribution du chrome.

Les microcartographies de l'échantillon reconstitué apportent des compléments d'information, notamment sur la présence très probable de halite (NaCl) par le recouvrement de la localisation de Na et Cl, de chlorures et de sulfates de zinc et enfin de sulfures contenant du plomb.

Dans le cas de l'échantillon de MIDI étudié, il existe une bonne cohérence entre les observations et les résultats obtenus par la microanalyse. Seuls les chlorures, les carbonates et le rutile (TiO_2) n'ont pas été analysés.

Dans le cas des chlorures, l'ordre des opérations doit être remis en cause. En effet, l'analyse, après cartographie, ne permet pas de retrouver le chlore. Dans le cas de NaCl comme de KCl, il est très probable que le chlore ait été sublimé par le premier passage

sous le faisceau électronique et que les alcalins aient migré, empêchant leur analyse lors du second passage.

Pour les carbonates, cette absence peut s'expliquer par la finesse des carbonates néoformés, donc non repérables, de même qu'un rutile extrêmement fin se trouvera en mélange mécanique avec les verres titanés.

• **Réconciliation de données**

Les erreurs obtenues sur les éléments majeurs (SiO_2 , FeO_t , CaO , Al_2O_3), inférieures à 10 % restent raisonnables. Pour les alcalins les défauts de répartition constatés ($\Delta\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 74,14 \%$, $\Delta\text{K}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 76,30 \%$) pour les calculs modaux sont à mettre en relation avec la non prise en compte des chlorures. Une telle prise en compte permettrait aussi de réduire l'excès de perte au feu constaté. Concernant le modèle de répartition des métaux, les erreurs sur les bilans sont fortes. Elles rendent compte de l'extrême difficulté de caractériser des pôles réalistes.

4. Caractérisation d'un résidu d'épuration de fumées (REFIOM)

Le Résidu d'Épuration des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères (REFIOM) étudié, a été obtenu au cours de la neutralisation des fumées par pulvérisation de chaux sèche, avant filtration des fumées (type B).

4.1. FRACTIONNEMENTS PHYSIQUES

L'échantillon de REFIOM brut a subi successivement trois fractionnements : granulométrique en présence d'eau, magnétique et électromagnétique (fig. 23). Les fractions, débarrassées des sels solubles, présentent alors des propriétés physiques voisines. L'enrichissement qui résulte de cette étape de fractionnement permet une identification plus aisée des phases cristallines non solubles présentes.

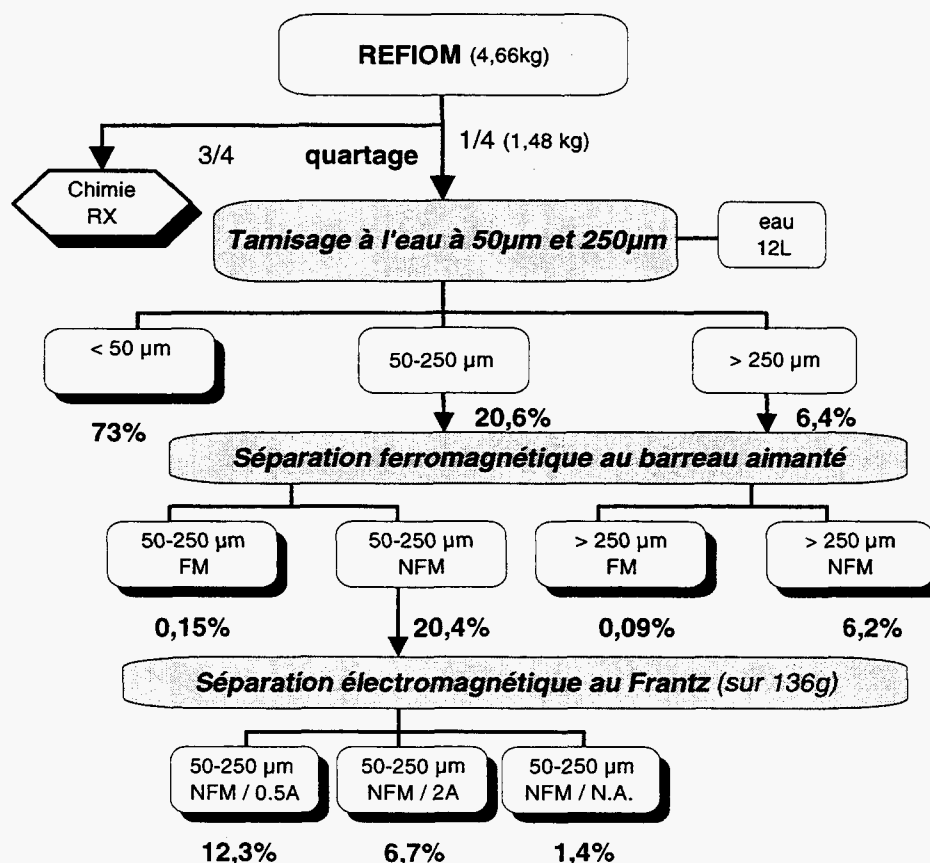


Fig. 23 - REFIOM, schéma de fractionnement granulométrique, magnétique et électromagnétique.

Le résidu est constitué à près de 75 % de particules de taille inférieure à 50 µm. La fraction 50-250 µm est constituée en majorité par des phases minéralogiques attirables par l'électroaimant à 0,5 A.

4.2. IDENTIFICATION DES PHASES CRISTALLINES MAJEURES

Les phases cristallines identifiées lors de l'analyse radio-cristallographique du REFIOM brut sont essentiellement des sels (chlorures, sulfates), produits lors de la neutralisation des fumées (HCl, SO₂) par de la chaux en excès (portlandite). De plus, la chaux se carbonate pour former de la calcite en présence du CO₂ atmosphérique (tabl. 21). Concernant les phases silicatées, seul le quartz présent en quantité suffisante, est détectable dans l'échantillon brut, à côté d'une large fraction vitreuse amorphe. Des espèces phosphatées du type apatite ont également été mises en évidence.

L'identification d'autres phases primaires stables est obtenue grâce à l'étape de lavage au cours de laquelle une bonne partie des sels est éliminée mais aussi grâce au fractionnement et à la concentration des phases qui en découlent.

Outre la disparition de sels extrêmement solubles comme les chlorures et le natron, le lavage a aussi pour effet une diminution non négligeable de certaines espèces sulfatées. La matrice silicatée des cendres est représentée principalement par du quartz, de la gehlénite (Ca₂Al₂SiO₇), de la forstérite MgSi₂O₄. Les oxydes correspondent à différents oxydes de fer : magnétite, hématite, magnésioferrite. La nature des phosphates est précisée avec la mise en évidence de carbonate fluorapatite.

Pour les granulométries supérieures à 50 µm, la distribution des phases insolubles est homogène. Les essais de tris électromagnétiques montrent que seules les phases ferromagnétiques peuvent être extraites de ces fractions.

L'incidence du lavage sur le produit ne se limite pas à la mise en solution d'espèces minérales, mais joue aussi un rôle actif dans la précipitation de minéraux secondaires comme l'ettringite, la vatérite et peut-être la thénardite et la thaumasite. Ces derniers apparaissent souvent dans le milieu naturel comme minéraux sulfatés de milieux confinés. D'autre part, le pH très basique des eaux de lavage augmente la solubilité du CO₂ et donc favorise également la formation de calcite. Cette précipitation de calcite pourrait être limitée en augmentant le rapport liquide/solide pour travailler à des pH moins basiques.

4.3. ANALYSES CHIMIQUES GLOBALES

Le REFIOM brut est constitué principalement de Ca (apport externe de chaux), Si, Al, Fe (constituants primaires) et de Cl (tabl. 21). A l'issue du lavage au laboratoire, la teneur en chlore chute, confirmant l'importance des sels solubles dans le résidu.

Espèces minérales		Brut	Fractions lavées						
		< 50µm	50-250µm NFM	50-250µm Att. 0,5A	50-250µm Att. 2A	50-250µm NA	50-250µm FM	>250µm FM	
Chlorure Sulfate	Halite	***							
	Anhydrite	*****	**	**	**	**	**	**	
	Etringite		***	***	***	***	***	***	
	Parabulnérite	**							
	Thénardite	***							
Fluorure	Fluorine	p*****							
	Apatite	*****	**	**	**	**	**	**	
Phosphate	Ca ₁₀ (PO ₄ ,CO ₃) ₆ (OH,F,Cl) ₂	Ch-Ap	C-F-Ap	C-F-Ap	C-F-Ap	C-F-Ap	C-F-Ap	C-F-Ap	
	Espèces probables	**							
Hydroxyde	Variscite	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	
	Portlandite	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	
Carbonate	Calcite	**							
	Dolomite	***							
	Natron	***							
	Thaumasite	***							
	Vatérite	P**							
Silicate	Albite		***	**	**	**	*		
	Forstérite		***	***	***	***	***	***	
	Gehlénite		***	***	***	***	***	***	
	Quartz	**	***	**	**	**	*	**	
	Hématite		p**	**	**	**	p**	p**	
Oxyde	Maghémite						****	****	
	Maghénite	***					****	****	
	Magnétite						****	****	
	Magnésioferrite-Magnétite (Mg,Fe)Fe ₂ O ₄						****	****	
Fraction vitreuse (valeurs relatives)		*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	

Tabl. 21 - REFIOM, récapitulatif de l'étude radiocristallographique des différentes fractions constitutives (du plus abondant***** au plus faible* ; Probable p). Clés : carbonate apatite C-Ap ; chloroapatite, Ch-Ap ; fluorapatite F-Ap.

	Al2O3	CaO	Fe2O3t	K2O	MgO	MnO	Na2O	P2O5	SiO2	TiO2	Cl	Ctot	Stot	PF	Total
Borne inf.	0,2	0,1	0,05	0,05	0,2	0,02	0,2	0,05	0,2	0,05	0,01	0,01	0,01	0,1	
Borne sup.	60	60	100	15	50	1	15	40	100	15	100	100	100	100	
Unité	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Brut	7,6	44,1	2,24	0,62	1,7	0,06	0,5	0,74	13,1	0,94	11,65	0,65	1,1	16,3	101,3
Lavé < 50 µm	3,5	53,3	1,72	<	1,5	0,06	<	0,57	6,9	0,77	2,85	2,1	1,3	28,0	102,3
Lavé 50-250 µm	13,3	38,8	3,43	0,31	2,3	0,1	0,5	1,2	19	1,45	n.a.	n.a.	n.a.	15,3	95,69
Lavé 50-250/0,5A	12,1	39,0	4,17	0,36	2,4	0,12	0,5	1,3	18,8	1,52	n.a.	n.a.	n.a.	14,8	95,07
Lavé 50-250/2A	14,9	37,6	1,6	0,36	2,2	0,08	0,6	1,07	19,6	1,43	n.a.	n.a.	n.a.	16,4	95,84
Lavé 50-250/NA	13,5	36,7	0,75	0,41	1,4	0,04	0,5	0,76	24,3	1,1	n.a.	n.a.	n.a.	16,8	96,26
Lavé > 250 µm	19,4	21,6	2,96	0,98	2,4	0,07	1,6	1,13	37,4	1,56	n.a.	n.a.	n.a.	8,2	97,3
Lavé calculé *	6,51	48,21	2,14	0,09	1,72	0,07	0,06	0,73	11,31	0,96	-	-	-	-	-

	Ag	As	B	Ba	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Li	Mo	Nb	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	V	W	Zn	Zr
Borne inf.	0,2	20	10	10	10	2	5	10	5	0,1	10	5	20	10	10	10	10	5	10	10	5	20
Borne sup.	300	50000	18000	3500	10000	5000	25000	13000	8000	1000	40000	7500	15000	18000	6000	25000	20000	10000	40000	15000	20000	13000
Unité	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t
Brut	7	<	114	586	<	110	56	232	462	2,2	18	8	<	12	2528	140	560	210	20	24	5178	46
Lavé < 50 µm	9,4	<	110	456	<	192	52	260	696	2,7	14	10	<	16	2892	228	938	172	18	24	7514	36
Lavé 50-250 µm	4,4	<	186	790	<	50	82	340	490	n.a.	20	12	20	30	1124	94	338	296	22	26	4752	80
Lavé 50-250/0,5A	3,6	<	208	898	<	54	110	418	524	n.a.	20	12	20	40	1022	104	366	312	26	30	5270	88
Lavé 50-250/2A	5,2	<	184	774	<	50	32	242	484	n.a.	20	8	20	12	1268	88	334	288	24	18	4546	80
Lavé 50-250/NA	5,8	<	138	578	<	40	16	140	382	n.a.	16	6	<	<	1230	68	248	212	16	14	3504	74
Lavé > 250 µm	3	<	178	900	<	32	46	226	362	n.a.	28	6	22	22	816	64	238	278	28	16	3534	80
Lavé calculé *	8,0	<	130	552	<	152	58	274	631	-	16	10	<	19	2393	190	769	204	19	24	6681	48

Tabl. 22 - REFION, composition globale : éléments majeurs et traces de l'échantillon brut et des fractions issues du fractionnement.
 ('n.a.' non analysé, '<' inférieur au seuil de détection, 'PF' perte au feu à 1000°C, '*' calculé en tenant compte du poids relatif de chaque fraction constitutive).

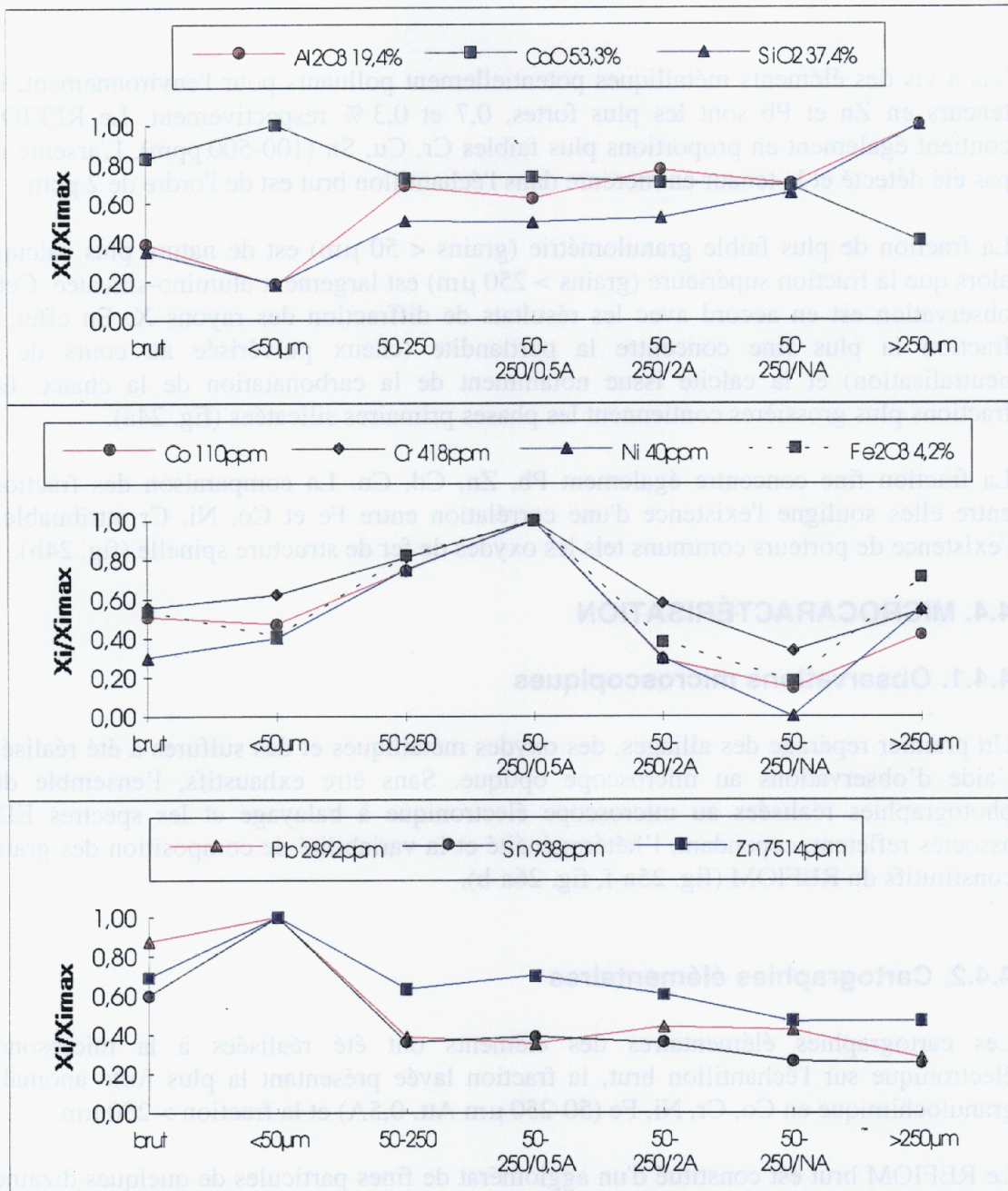


Fig. 24a-c – **REFIOM**, variation des concentrations relatives en fonction des fractions. Les valeurs des éléments sont normées par rapport à la valeur maximale enregistrée pour l'élément considéré : $X_i/X_{i_{Max}}$. La valeur dans la légende correspond au maximum enregistré pour la série analysée.

Vis-à-vis des éléments métalliques potentiellement polluants pour l'environnement, les teneurs en Zn et Pb sont les plus fortes, 0,7 et 0,3 % respectivement. Le REFIOM contient également en proportions plus faibles Cr, Cu, Sn (100-500 ppm). L'arsenic n'a pas été détecté et la teneur en mercure dans l'échantillon brut est de l'ordre de 2 ppm.

La fraction de plus faible granulométrie (grains < 50 µm) est de nature plus calcique alors que la fraction supérieure (grains > 250 µm) est largement alumino-silicatée. Cette observation est en accord avec les résultats de diffraction des rayons X. En effet, la fraction la plus fine concentre la portlandite (chaux pulvérisée au cours de la neutralisation) et la calcite issue notamment de la carbonatation de la chaux. Les fractions plus grossières contiennent les phases primaires silicatées (fig. 24a).

La fraction fine concentre également Pb, Zn, Cd, Cu. La comparaison des fractions entre elles souligne l'existence d'une corrélation entre Fe et Co, Ni, Cr attribuable à l'existence de porteurs communs tels les oxydes de fer de structure spinelle (fig. 24b).

4.4. MICROCARACTÉRISATION

4.4.1. Observations microscopiques

Un premier repérage des alliages, des oxydes métalliques et des sulfures a été réalisé à l'aide d'observations au microscope optique. Sans être exhaustifs, l'ensemble des photographies réalisées au microscope électronique à balayage et les spectres EDS associés reflètent, cependant, l'hétérogénéité et la variabilité de composition des grains constitutifs du REFIOM (fig. 25a-f, fig. 26a-b).

4.4.2. Cartographies élémentaires

Les cartographies élémentaires des éléments ont été réalisées à la microsonde électronique sur l'échantillon brut, la fraction lavée présentant la plus forte anomalie granulochimique en Co, Cr, Ni, Fe (50-250 µm Att. 0,5A) et la fraction > 250 µm.

Le REFIOM brut est constitué d'un agglomérat de fines particules de quelques dizaines à quelques centaines de microns, cimentées par une matrice majoritairement calcique contenant des zones diffuses à chlore. De même, les métaux lourds Pb et Zn présentent plutôt une distribution diffuse, bien qu'ils soient ponctuellement associés au chlore ou au soufre. L'aspect boursoufflé de la surface de la lame mince, polie sans eau, traduit la forte réactivité du REFIOM vis-à-vis de l'atmosphère. Il s'agit de la réaction de carbonatation de la portlandite (image en électrons secondaires au MEB, fig. 27).

L'échantillon 50-250 µm attirable. 0,5A présente trois types de grains, des grains sphériques, des grains amiboïdes⁶ et « lamellaires ». Les éléments majeurs Ca, Si, Al se distribuent indifféremment dans tous les types de grains alors que Fe se limite plutôt aux grains sphériques et que le soufre est largement associé au calcium dans des grains

⁶ Amiboïde : forme rappelant le contour d'une amibe.

incluant des vides centraux (dépôt probable dans les vides inter-granulaires après lavage et séchage).

Les métaux, parfois associés aux éléments majeurs (Zn avec Al et Cr avec Fe), se distribuent plutôt de manière finement divisée.

Dans l'échantillon > 250 µm, hormis la silice qui donne des grains massifs arrondis, les autres éléments majeurs se distribuent préférentiellement sous un faciès « lamellaire ». Les métaux lourds, Pb, Zn et Cr présentent des caractéristiques assez similaires aux précédentes.

Toutes les observations montrent l'hétérogénéité extrême du REFIOM. Seuls sont exclus de cette règle les grains de silice et les sphères riches en fer.

4.4.3. Analyses chimiques ponctuelles

Près de 1 300 points d'analyses ont été enregistrés et triés par grande famille.

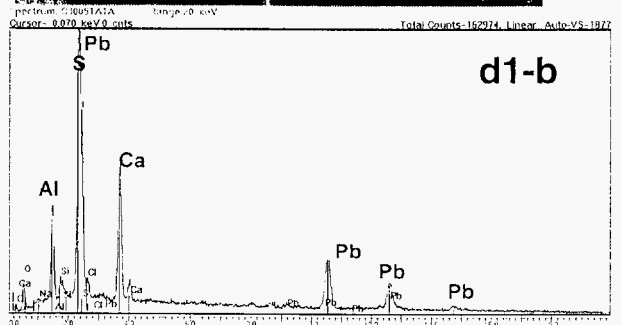
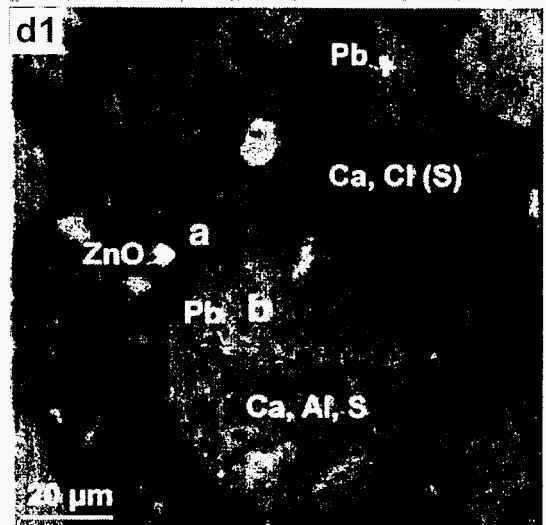
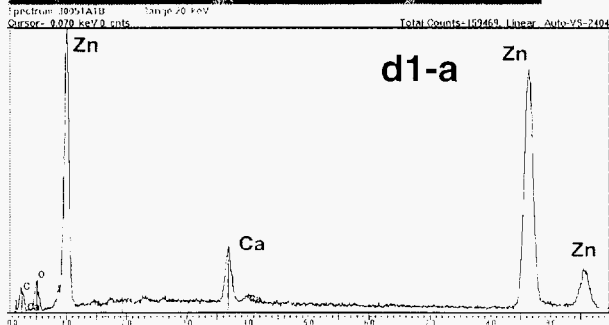
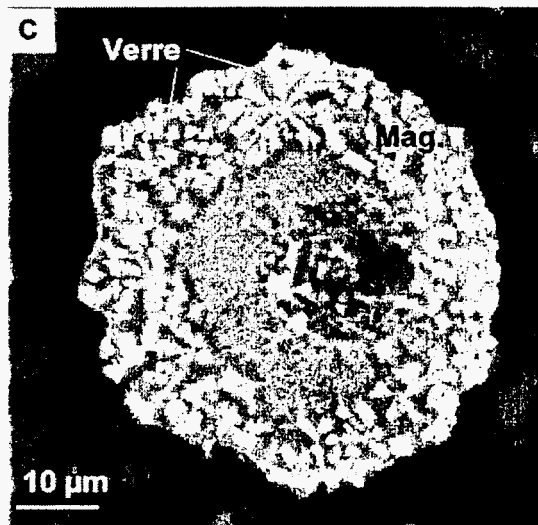
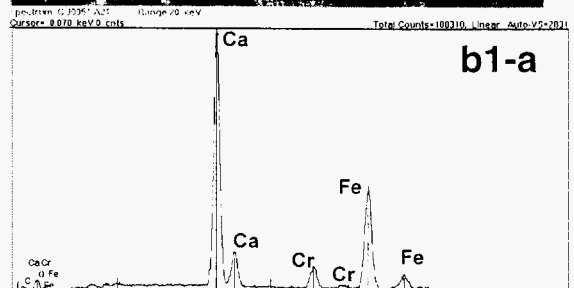
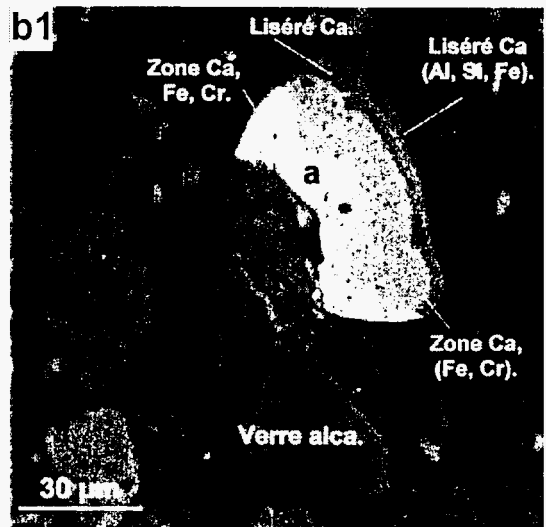
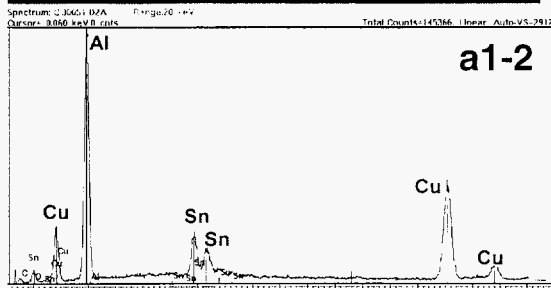
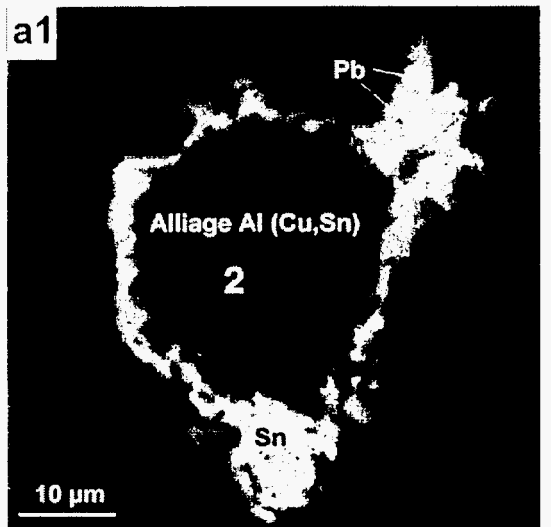
Les principales phases minérales identifiées (tabl. 23) sont des oxydes d'aluminium et des oxydes de fer [ALOX, FEOX], des carbonates et de la portlandite [CARB, PORT], des feldspaths [FELD], des pyroxènes [PYRO], de la géhlénite appartenant au groupe des mélilites [MELI], du quartz [SILI], des phosphates [PHOS], des sulfates [SULF] et des spinelles [SPIN].

Les autres points d'analyses qui ne sont pas associés directement à des espèces minérales bien identifiées ont été triés de façon statistique et regroupés par classes (tabl. 24). Les familles sont largement calciques avec des associations Fe, Si, Ti ou encore Cl.

4.4.4. Répartition des métaux (fig. 30-33)

A l'exception des phases riches en métaux, les plus fortes anomalies relatives en zinc sont relevées pour les oxydes d'aluminium [ALOX], les minéraux à stœchiométrie de pyroxène [PYRO], pour les minéraux du groupe des mélilites [MELI], les sulfates [SULF] et les mélanges silico-calciques [CASIZN]. Il faut noter également des teneurs de fond élevées pour les phosphates [PHOS], les carbonates [CARB] et les familles plus ou moins vitreuses ([ALCA], [CATI], [SIAL]...).

Le plomb apparaît présent dans la quasi-totalité des familles avec des anomalies pour les sulfates. La distribution du chrome reste surtout limitée aux oxydes de fer. Pour cet élément, on note des anomalies très ponctuelles. Le cuivre montre de faibles anomalies de fond associées aux familles [ALOX], [FEOX], [SPIN] accompagnées d'anomalies ponctuelles sur les autres groupes. Le chrome est largement associé avec les oxydes de fer [FEOX] et présente quelques anomalies dans les classes discriminées par CAH.



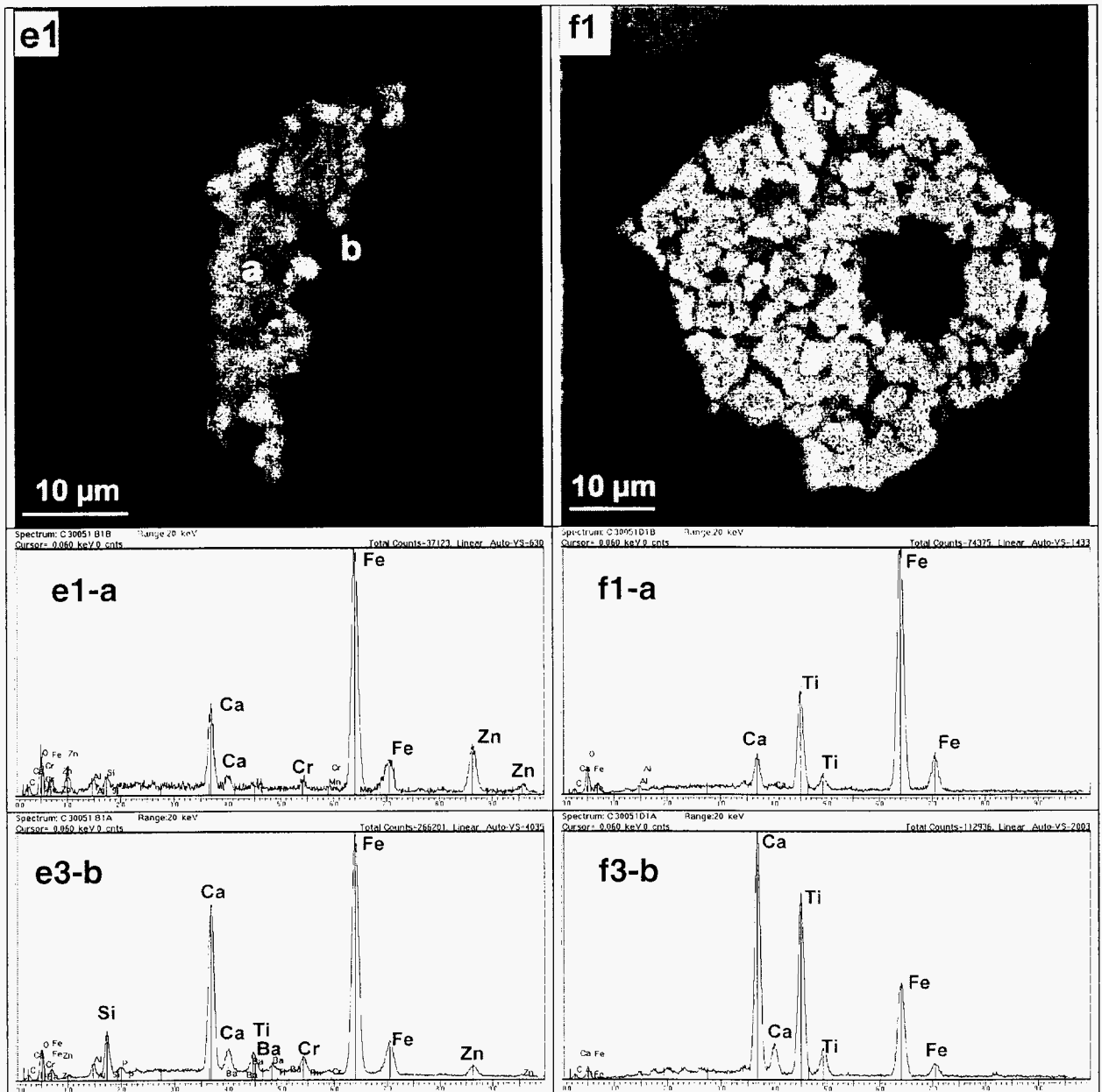


Fig. 25 a-f- REFIOM, observations au microscope électronique à balayage de quelques grains riches en métaux. Images en électrons rétrodiffusés. N.B. a image principale, a1-2 analyse semi-quantitative (EDS) d'un détail de l'image.

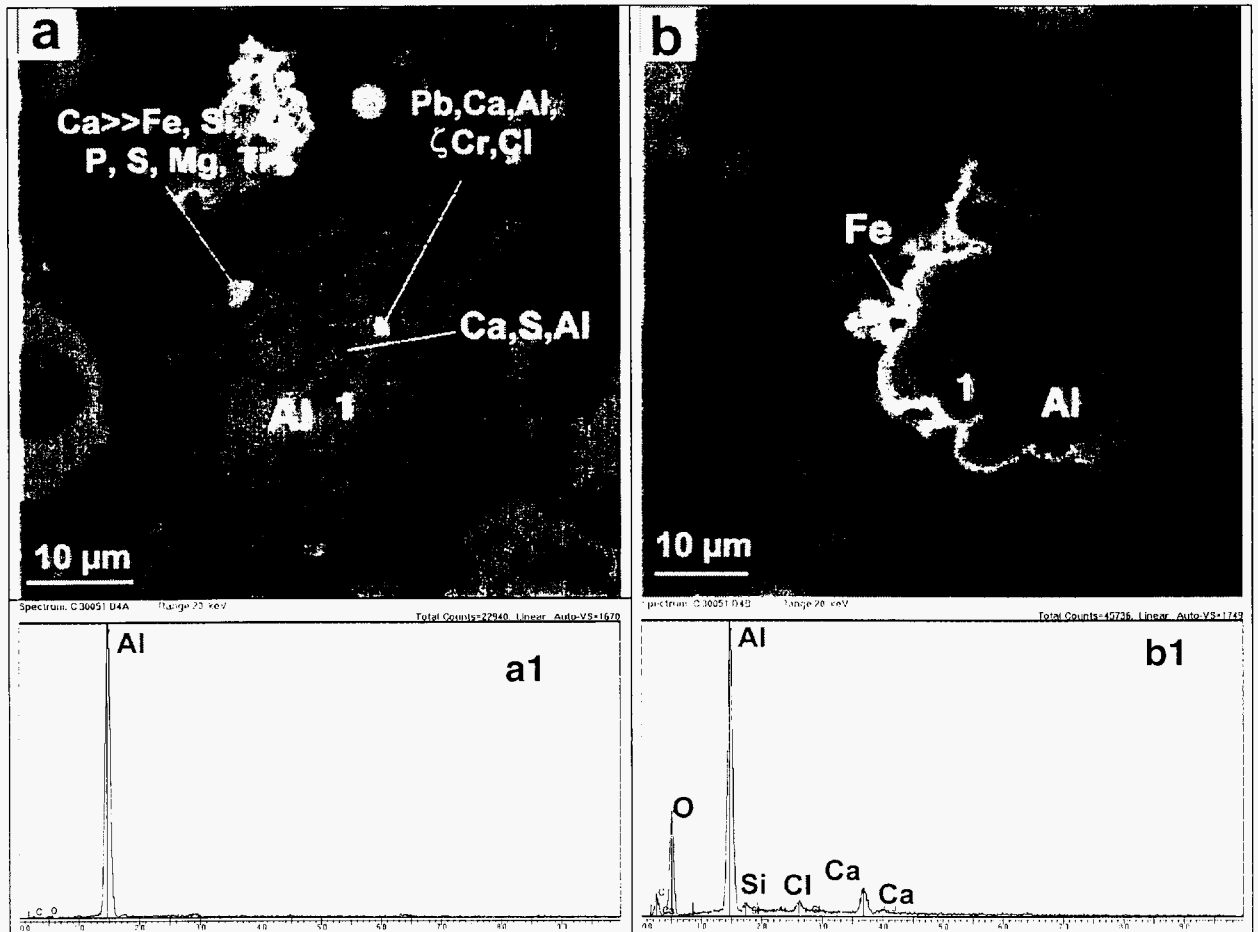


Fig. 26 a-b - REFION, observations au microscope électronique à balayage de quelques grains riches en métaux (Pb, Zn, Cr, Al). Images en électrons rétrodiffusés. N.B. a image principale, a1 analyse semi-quantitative (EDS) d'un détail de l'image.

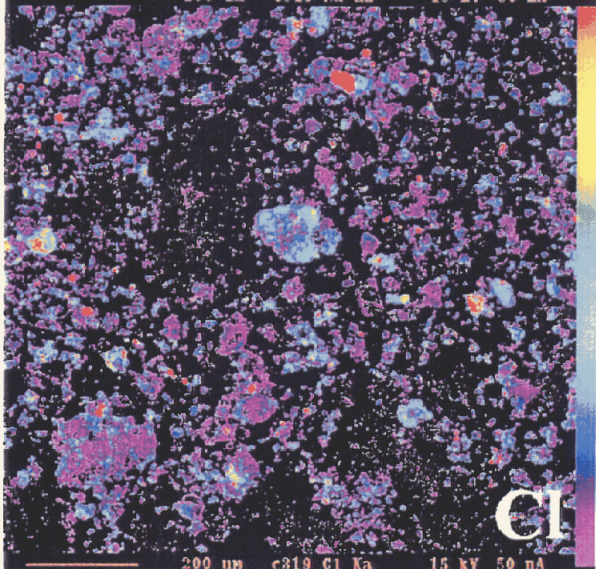
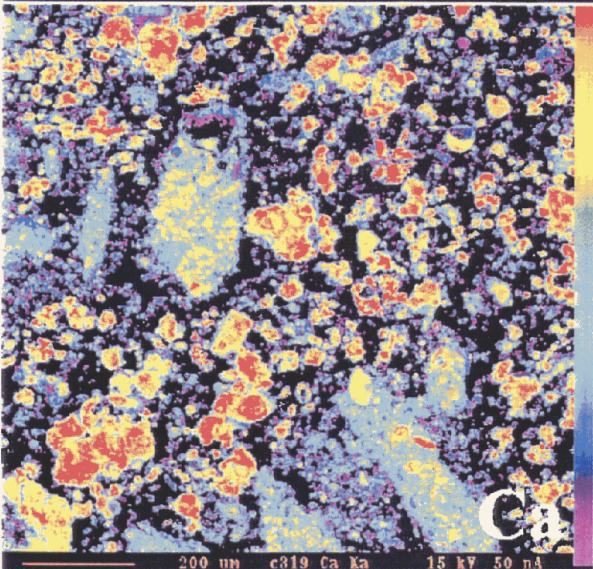
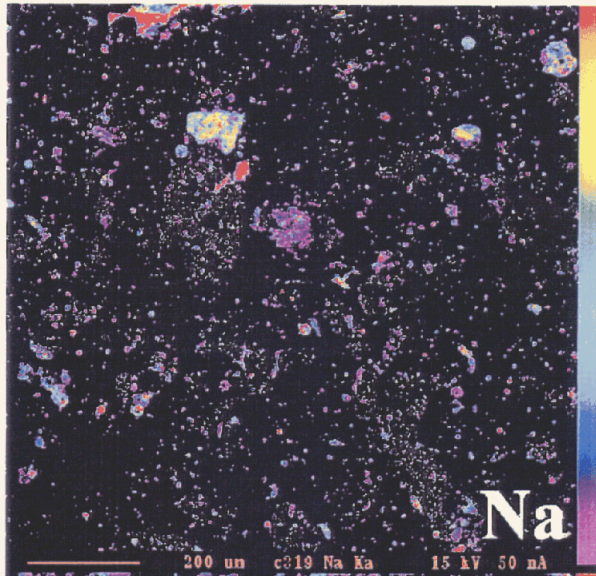
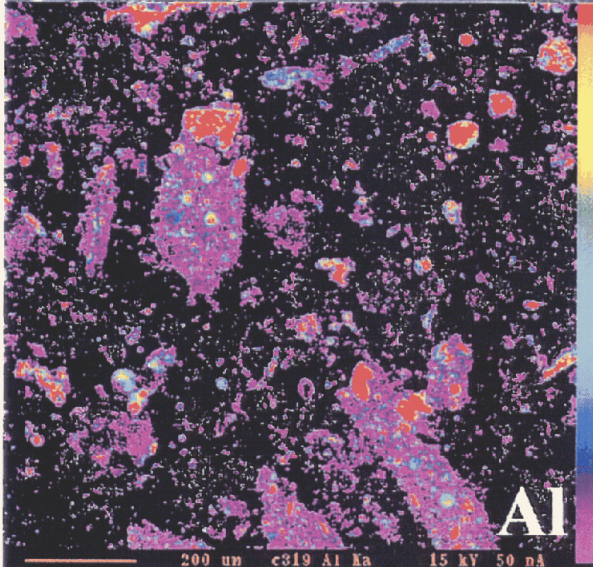
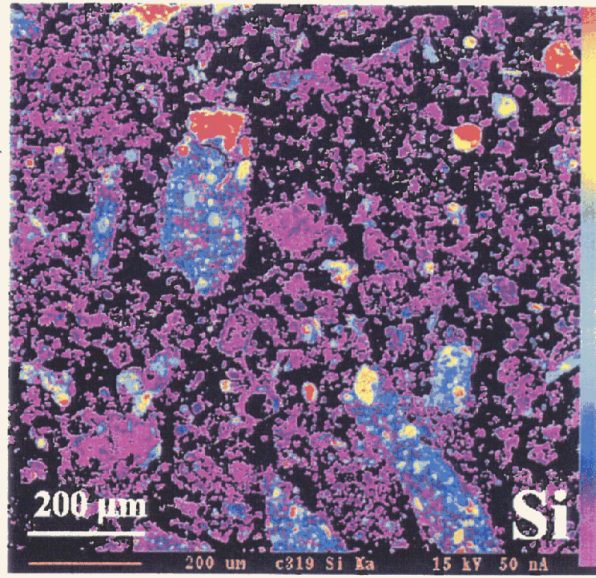
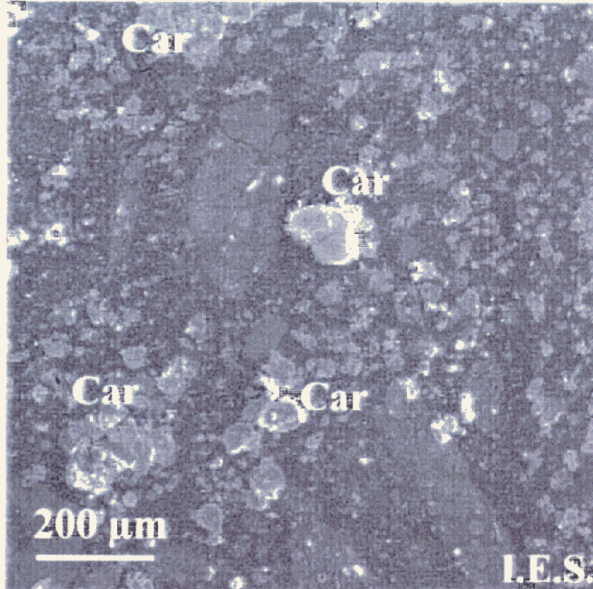
Dans l'ensemble, les résultats de la réconciliation de données sont cohérents malgré quelques problèmes concernant notamment la représentativité de Na_2O , Cu et Cr. L'échantillon apparaît constitué à près de 60 % par des espèces liées à la neutralisation à la chaux des fumées ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , CaOHCl). Les autres phases sont représentées par des espèces sulfatées, des oxydes de fer et une fraction vitreuse. La part de NaCl, sel bien identifié en diffraction des rayons X, apparaît sous-estimée dans le calcul. Cela tient probablement au fait que les éléments comme Na et Cl sont moyennement stables sous le faisceau et qu'une double analyse (cartographie puis analyse ponctuelle) perturbe localement la nature du grain. Le déficit observé pour Zn est probablement lié à la non prise en compte de points très riches en Zn.

L'analyse de la répartition des métaux montre que Pb est principalement distribué dans les sulfates et les carbonates contrairement au zinc présent aussi bien dans les oxydes de fer, les silicates ou la fraction vitreuse.

Type Nb pts	ALOX 75				CARB 115				FELD 88				FEOX 34				MELI 60				OLIV 2										
	may.	ec.ty	min	max	co.var	may.	ec.ty	min	max	co.var	may.	ec.ty	min	max	co.var	may.	ec.ty	min	max	co.var	may.	ec.ty	min	max	co.var						
Al2O3	65.90	9.74	36.46	89.23	0.15	0.19	0.30	0.00	2.47	1.53	19.59	3.70	10.27	30.90	0.19	2.45	2.57	0.00	6.99	1.05	18.41	5.84	4.15	26.38	0.32	0.07	0.03	0.04	0.09	0.37	
CaO	7.93	5.33	1.23	27.78	0.67	46.62	7.73	3.70	56.05	0.17	2.60	4.01	0.00	16.28	1.54	0.68	0.60	0.23	3.30	0.88	34.12	6.38	17.99	41.94	0.19	44.77	3.53	41.24	48.30	0.08	
Cl	0.63	1.17	0.03	6.27	1.85	3.65	4.51	0.04	31.76	1.23	0.05	0.10	0.00	0.51	1.98	0.16	0.18	0.00	0.53	1.09	0.37	0.73	0.02	5.14	2.01	0.17	0.04	0.13	0.21	0.22	
Cr2O3	0.03	0.04	0.00	0.18	1.42	0.02	0.04	0.00	0.14	1.60	0.02	0.04	0.00	0.17	1.66	3.60	4.30	0.00	12.28	1.19	0.06	0.10	0.00	0.62	1.70	0.62	0.39	0.23	0.01	0.64	
CuO	0.16	0.22	0.00	1.38	1.34	0.02	0.03	0.00	0.17	1.87	0.02	0.05	0.00	0.17	1.91	58.82	11.88	39.41	78.99	1.62	0.02	0.04	0.00	0.20	1.56	0.01	0.01	0.00	0.01	1.00	
FeO	0.70	1.18	0.00	8.76	1.70	0.16	0.25	0.00	1.75	1.55	0.41	0.68	0.00	3.50	1.66	0.28	0.30	0.00	1.11	1.05	0.20	0.40	0.00	2.57	1.97	0.01	0.01	0.00	0.01	1.00	
K2O	0.30	0.25	0.05	1.72	0.83	0.76	3.91	0.00	42.36	5.16	5.78	5.97	0.00	15.13	1.03	0.28	0.30	0.00	1.11	1.05	1.68	1.35	0.04	6.85	0.80	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
MgO	1.36	1.06	0.00	3.49	0.78	0.05	0.12	0.00	1.11	2.41	0.24	0.54	0.00	2.89	2.27	0.13	0.12	0.00	0.49	0.96	0.06	0.06	0.00	0.32	1.14	0.06	0.03	0.03	0.10	0.52	
MnO	0.18	0.16	0.00	0.63	0.87	0.02	0.03	0.00	0.16	1.78	0.03	0.05	0.00	0.18	1.47	0.22	0.15	0.00	0.62	0.68	0.05	0.06	0.00	0.32	1.14	0.06	0.03	0.03	0.10	0.52	
Na2O	0.39	0.23	0.06	1.35	0.57	0.84	2.96	0.00	25.01	3.54	5.42	4.19	0.75	12.14	0.77	0.19	0.18	0.00	0.74	0.93	1.42	1.27	0.09	5.98	0.90	0.05	0.00	0.03	0.03	0.10	
P2O5	0.09	0.12	0.00	0.51	1.36	0.28	0.11	0.00	0.95	0.39	0.17	0.22	0.00	1.10	1.29	0.19	0.22	0.00	0.96	1.13	0.65	0.39	0.00	1.85	0.60	0.25	0.00	0.24	0.25	0.02	
PbO	0.25	0.82	0.00	5.81	3.25	0.15	0.23	0.00	1.56	1.57	0.07	0.09	0.00	0.35	1.32	0.10	0.10	0.00	0.32	0.99	0.06	0.09	0.00	0.28	1.43	0.12	0.12	0.00	0.23	1.00	
SiO2	3.74	2.12	0.72	8.81	0.57	1.94	1.24	0.20	4.97	0.64	57.83	11.91	25.53	68.86	0.21	3.24	2.11	1.04	8.35	0.65	28.20	5.19	10.21	39.29	0.18	25.28	1.71	23.56	26.99	0.07	
SO3	1.13	0.64	0.15	2.38	0.57	0.68	0.44	0.00	1.54	0.65	0.08	0.12	0.00	0.71	1.49	0.15	0.17	0.00	0.68	1.17	0.27	0.45	0.00	2.45	1.69	0.14	0.01	0.14	0.15	0.05	
TiO2	0.12	0.33	0.00	1.84	2.85	0.03	0.06	0.00	0.49	1.97	0.19	0.69	0.00	4.31	3.68	0.04	0.05	0.00	0.19	1.16	1.28	1.40	0.00	6.48	1.09	0.00	0.00	0.00	0.00	-	
ZnO	4.10	5.01	0.00	14.41	1.22	0.16	0.17	0.00	1.00	1.09	0.08	0.14	0.00	0.66	1.66	0.06	0.09	0.00	0.37	1.55	0.87	1.55	0.00	7.21	1.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.07	
Total	86.12	7.19	69.17	100.61	0.08	55.57	5.16	45.28	79.60	0.09	92.60	10.63	53.52	100.16	0.11	70.39	17.00	41.60	91.12	0.24	90.40	12.40	47.92	100.54	0.14	72.88	5.86	67.02	78.74	0.08	
Cat	6.85	0.19	6.60	7.53	0.03	9.57	0.94	8.63	17.56	0.10	6.28	0.08	6.05	6.50	0.01	9.16	0.51	8.01	9.73	0.06	7.08	0.16	6.77	7.49	0.02	7.42	0.01	7.41	7.43	0.00	

Type Nb pts	PYRO 82				SILI 79				SPIN 12				SULF 23																	
	may.	ec.ty	min	max	co.var	may.	ec.ty	min	max	co.var	may.	ec.ty	min	max	co.var	may.	ec.ty	min	max	co.var	may.	ec.ty	min	max	co.var					
Al2O3	0.42	0.92	0.00	3.99	2.18	0.11	0.08	0.00	0.26	0.72	21.22	7.43	5.49	33.31	0.35	0.41	1.26	0.00	8.09	3.05	0.93	1.93	0.14	7.22	2.09	6.75	7.10	0.16	29.75	1.05
CaO	43.20	6.99	23.36	51.25	0.16	57.37	1.12	56.11	59.78	0.02	10.81	8.01	0.63	27.58	0.74	0.46	1.43	0.00	8.67	3.13	0.92	0.34	0.32	1.39	0.37	31.55	8.53	13.17	43.52	0.27
Cl	2.09	0.64	0.72	3.15	0.30	3.43	1.34	0.84	4.85	0.39	0.18	0.18	0.01	0.76	1.00	0.03	0.07	0.00	0.43	2.53	0.01	0.01	0.00	0.03	1.11	1.30	0.91	0.24	3.28	0.70
Cr2O3	0.02	0.04	0.00	0.21	1.76	0.03	0.04	0.00	0.10	1.07	0.09	0.28	0.00	2.00	2.97	0.02	0.03	0.00	0.20	1.87	1.10	3.37	0.00	12.28	3.07	0.02	0.04	0.00	0.12	1.72
CuO	0.02	0.03	0.00	0.11	1.78	0.01	0.02	0.00	0.05	1.87	0.01	0.02	0.00	0.11	2.07	0.01	0.03	0.00	0.09	1.91	0.10	0.08	0.00	0.24	0.75	0.02	0.04	0.00	0.14	1.60
FeO	0.36	0.62	0.00	3.05	1.70	0.13	0.12	0.00	0.36	0.92	2.70	3.99	0.20	17.30	1.48	0.15	0.49	0.00	2.94	3.20	84.11	7.19	61.20	88.59	0.09	0.39	0.43	0.00	2.08	1.09
K2O	0.04	0.02	0.00	0.11	0.69	0.27	0.07	0.18	0.39	0.25	2.84	1.74	0.03	8.92	0.61	0.16	0.40	0.00	1.85	2.55	0.07	0.18	0.00	0.66	2.60	1.17	2.13	0.06	6.97	1.82
MgO	1.26	1.26	0.24	7.70	1.00	0.02	0.03	0.00	0.08	1.17	4.29	5.24	0.10	25.01	1.22	0.05	0.19	0.00	1.32	3.84	0.08	0.06	0.00	0.24	0.70	0.39	0.49	0.00	1.87	1.24
MnO	0.04	0.06	0.00	0.23	1.55	0.03	0.03	0.00	0.11	1.07	0.07	0.08	0.00	0.34	1.14	0.03	0.04	0.00	0.13	1.49	0.10	0.09	0.00	0.32	0.84	0.06	0.07	0.00	0.24	1.13
Na2O	0.41	0.34	0.04	1.42	0.83	0.31	0.13	0.14	0.53	0.41	4.42	2.03	1.07	12.04	0.46	0.17	0.48	0.00	3.11	2.79	0.05	0.08	0.00	0.28	1.59	0.40	0.50	0.00	1.70	1.23
P2O5	33.57	5.63	19.25	42.40	0.17	33.2	0.02	0.27	0.36	0.07	0.55	0.52	0.00	1.90	0.96	0.02	0.04	0.00	0.20	2.21	0.13	0.11	0.00	0.30	0.84	0.41	0.38	0.00	1.24	0.93
PbO	0.04	0.07	0.00	0.25	1.50	0.23	0.18	0.00	0.32	0.81	0.09	0.11	0.00	0.34	1.17	0.06	0.09	0.00	0.43	1.49	0.05	0.07	0.00	0.22	1.38	1.05	2.67	0.00	0.62	2.55
SiO2	2.23	2.49	0.65	15.49	1.12	1.27	0.54	0.39	2.00	0.43	48.95	6.12	23.80	56.14	0.15	95.13	4.93	70.35	100.12	0.05	1.49	0.93	0.47	4.05	0.62	6.49	4.18	2.78	17.06	0.64
SO3	0.77	0.55	0.07	2.30	0.72	0.58	0.17	0.40	0.97	0.30	0.15	0.28	0.00	2.13	1.87	0.05	0.13	0.00	0.59	1.73	0.05	0.04	0.00	0.13	0.81	21.65	4.33	11.48	29.83	0.20
TiO2	0.42	1.66	0.00	7.90	3.98	0.01	0.03	0.00	0.29	2.37	1.25	2.37	0.00	19.77	1.90	0.02	0.09	0.00	0.77	2.47	0.05	0.02	0.00	0.08	0.42	0.06	0.08	0.00	0.34	1.27
ZnO	0.16	0.23	0.00	1.13	1.43	0.11	0.16	0.00	0.51	1.43	0.63	1.24	0.00	9.08	1.96	0.06	0.09	0.00	0.36	1.39	0.09	0.11	0.00	0.40	1.20	0.57	0.70	0.00	2.67	1.21
Total	85.06	9.98	48.45	99.40	0.12	64.25	2.52	59.49	67.54	0.04	90.29	7.86	49.76	100.23	0.09	96.88	3.32	80.79	102.27	0.03	89.35	1.74	85.27	91.47	0.02	72.34	12.30	41.83	88.23	0.17
Cat	6.34	0.24	5.89	6.90	0.04	9.61	0.09	9.45	9.73	0.01	6.70	0.12	6.50	6.99	0.02	5.05	0.10	4.99	5.48	0.02	9.67	0.35	8.53	9.88	0.04	4.71	0.24	4.17	5.09	0.05

Tabl. 23 - REFION, microanalyses ponctuelles et principales espèces minérales cristallisées.
 Les teneurs sont données en poids % d'oxydes. Clés : ALOX, oxyde d'aluminium ; CARB, carbonate à dominante calcique ; FELD, feldspaths ; FEOX, oxyde de fer ; MELI, minéraux de la famille des mélilites (gélénite) ; OLIV, olivine ; PHOS, phosphates ; PORT, portlandite ; PYRO, phases proches de la stoechiométrie de pyroxènes ; SILL, quartz dominant ; SPN, spinelles ; SPIN, spin



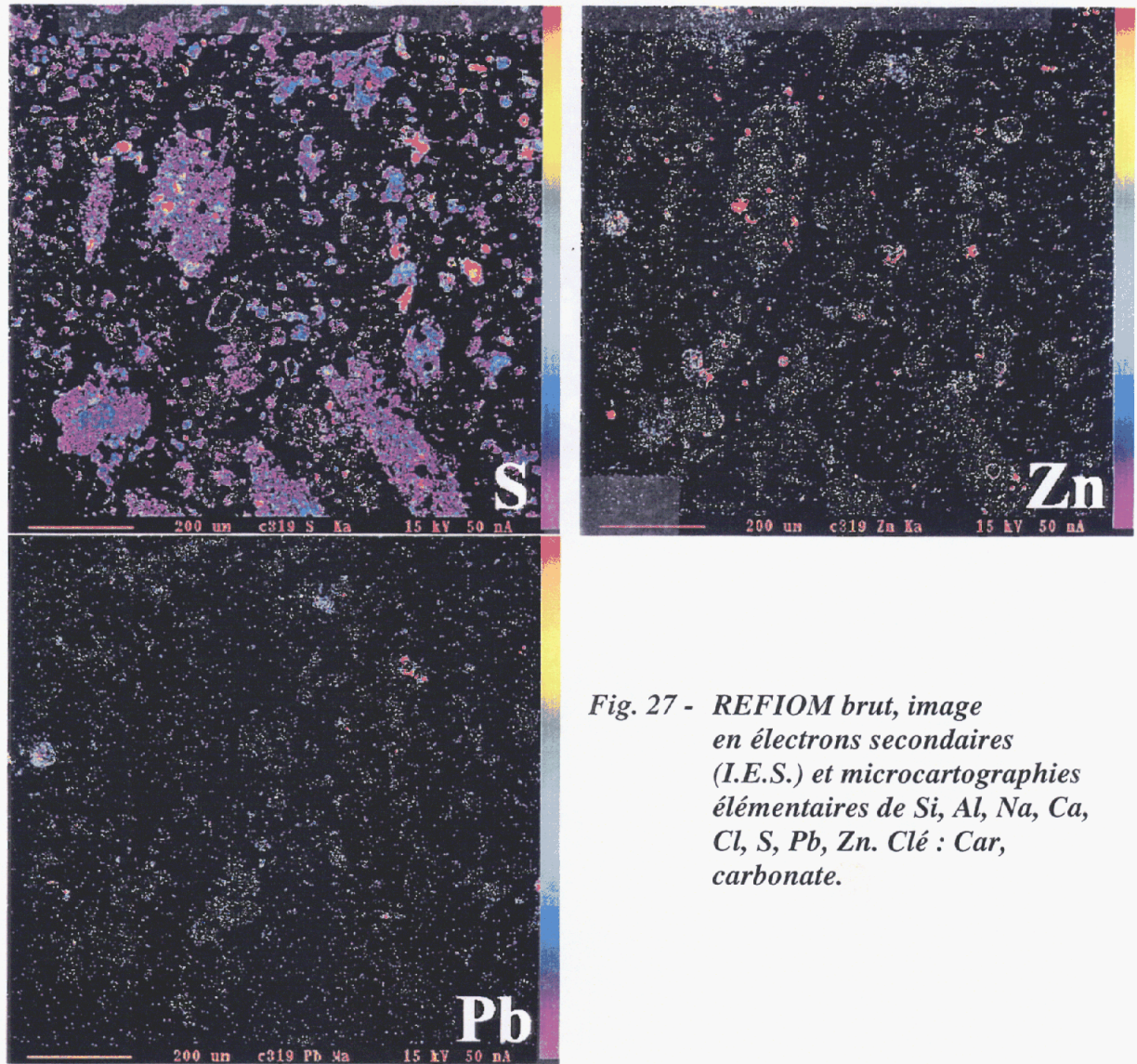
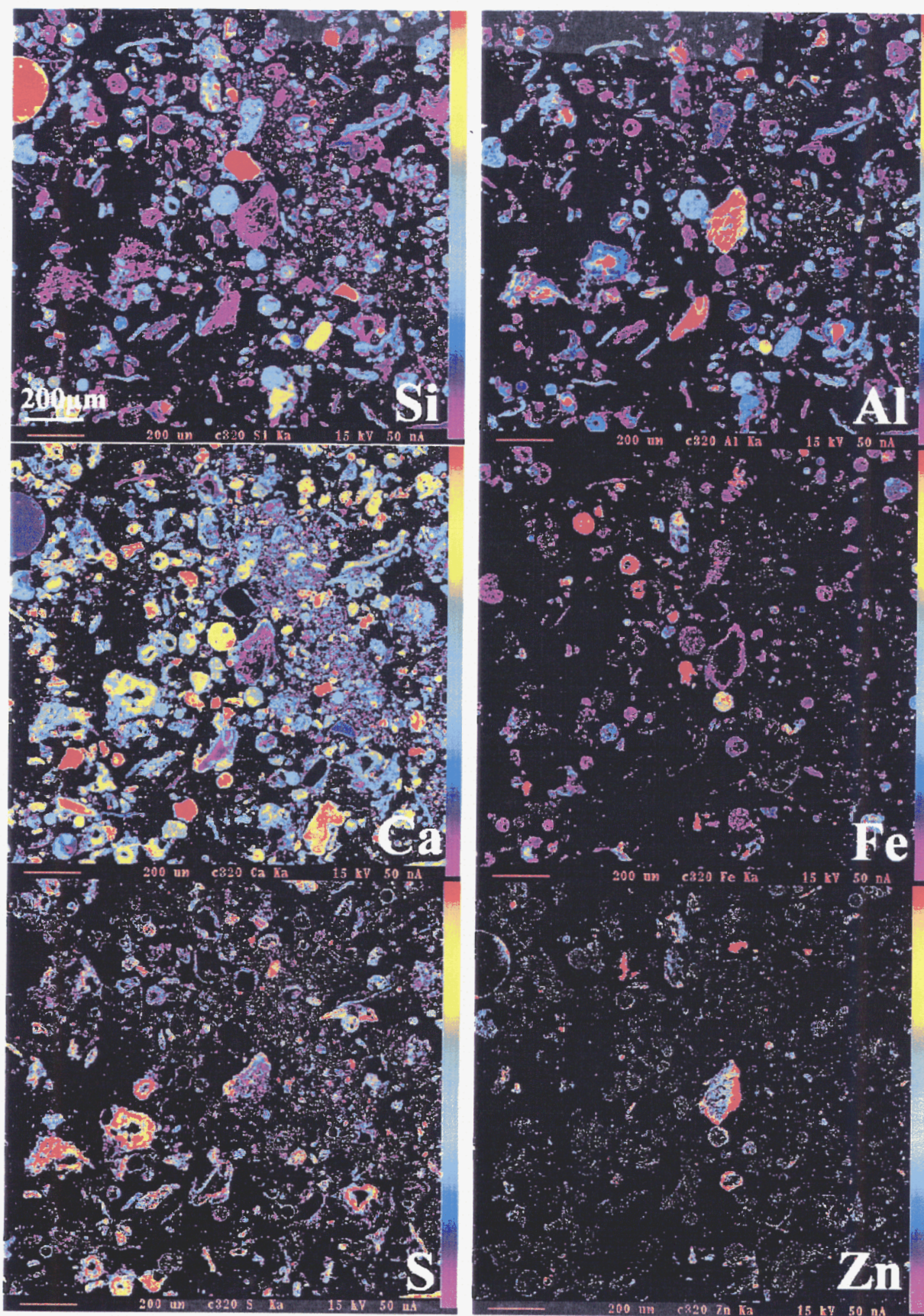


Fig. 27 - REFION brut, image en électrons secondaires (I.E.S.) et microcartographies élémentaires de Si, Al, Na, Ca, Cl, S, Pb, Zn. Clé : Car, carbonate.



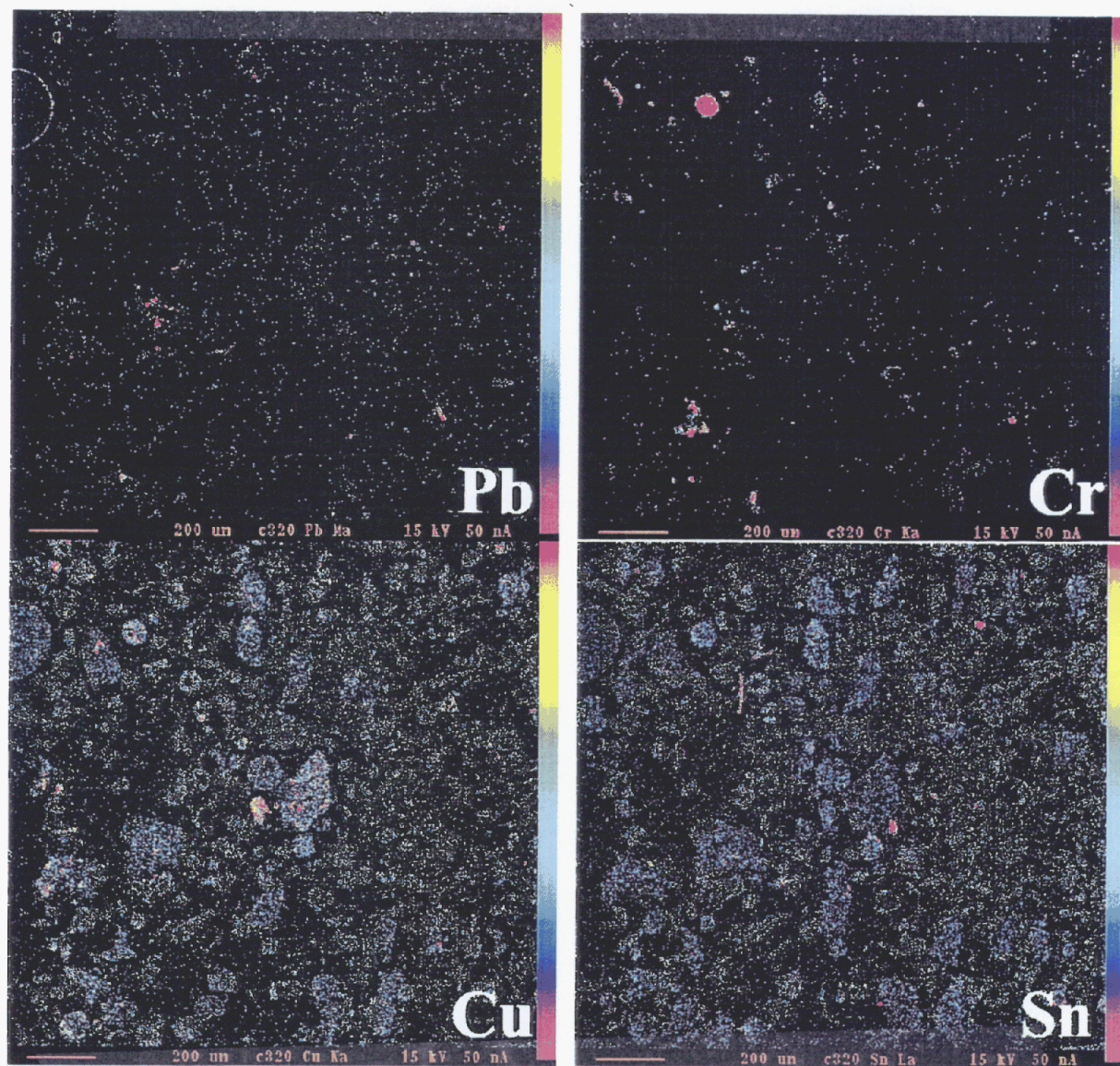
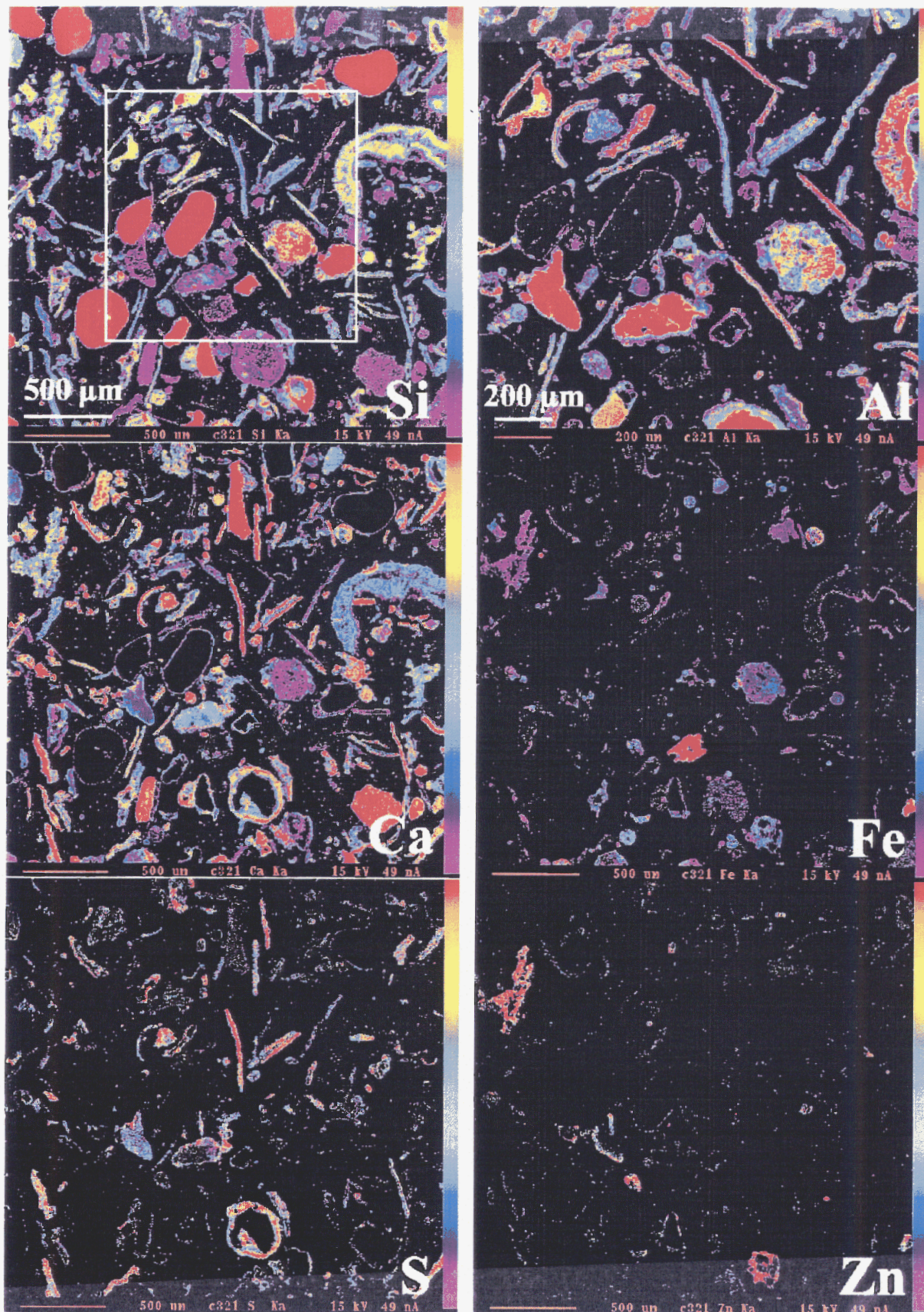


Fig. 28 - REFION, fraction lavée 50-250 μ m Att. 0,5 A, microcartographies élémentaires de Si, Al, Ca, Fe, S, Zn, Pb, Cr, Cu, Sn.



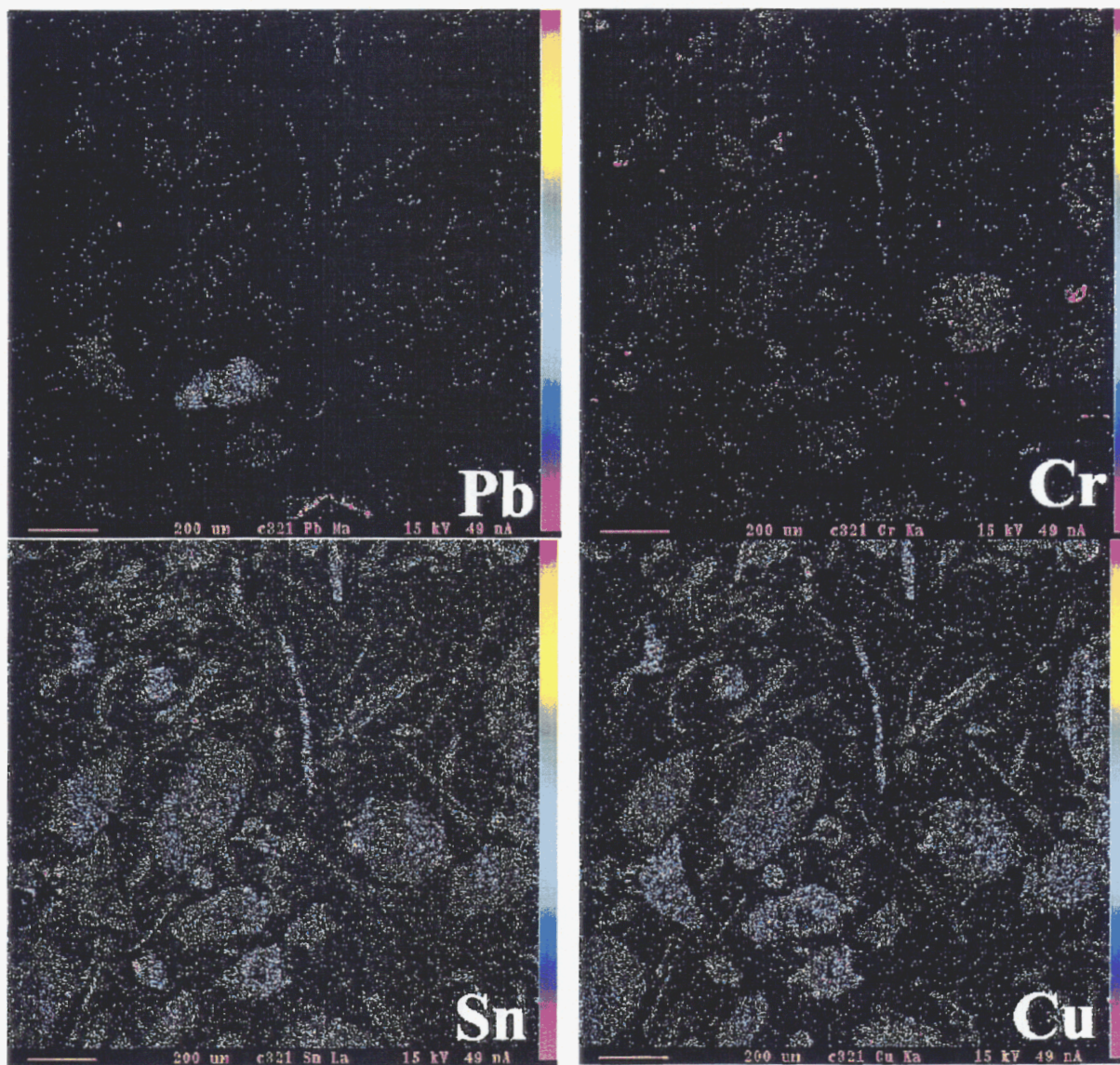


Fig. 29 - REFIOM, fraction lavée > 250 μm , microcartographies élémentaires Si, Al, Ca, Fe, S, Zn, Pb, Cr, Sn, Cu. La zone délimitée dans la cartographie de Si correspond au champ des zones cartographiées à plus petite échelle pour les autres éléments.

Type Nb pts	CASIZN 21			CASIAL(MG) 102			CACLK 43			SIACL 116			CAITI 10												
	moy.	ecf.	min	max	covar	moy.	ecf.	min	max	covar	moy.	ecf.	min	max	covar										
Al2O3	12.01	6.98	1.54	20.36	0.58	12.89	8.02	0.59	30.58	0.62	0.63	1.88	0.03	12.02	2.96	14.48	9.31	0.28	39.80	0.64	1.91	0.57	1.43	3.39	0.30
CaO	24.25	5.64	8.31	36.24	0.23	29.64	9.43	1.34	51.95	0.32	33.62	8.16	4.94	47.16	0.24	10.09	7.81	0.06	35.46	0.77	30.60	10.79	3.81	38.48	0.35
Cl	0.52	0.70	0.01	2.97	1.35	0.56	0.58	0.03	2.40	1.05	9.09	3.03	1.72	15.50	0.33	0.29	0.41	0.01	3.65	1.41	0.93	0.89	0.11	3.42	0.97
Cr2O3	0.05	0.07	0.00	0.25	1.34	0.15	0.44	0.00	3.00	2.93	0.04	0.15	0.00	0.99	4.18	0.03	0.05	0.00	0.29	1.85	0.03	0.03	0.00	0.08	1.18
CuO	0.08	0.06	0.00	0.21	0.77	0.03	0.05	0.00	0.28	1.65	0.02	0.03	0.00	0.15	1.45	0.03	0.04	0.00	0.27	1.63	0.02	0.02	0.00	0.05	1.06
FeO	3.95	4.86	0.56	15.10	1.23	3.15	3.73	0.33	23.71	1.18	3.19	0.85	0.07	3.80	0.62	2.42	2.21	0.13	9.66	0.91	4.16	2.09	0.14	6.19	0.50
K2O	0.30	0.21	0.05	0.80	0.71	0.45	0.60	0.00	3.22	1.33	1.39	0.85	0.07	3.80	0.62	2.42	2.21	0.13	9.66	0.91	4.16	2.09	0.14	6.19	0.50
MgO	1.74	0.81	0.42	3.91	0.46	4.94	2.92	0.23	19.88	0.59	0.17	0.17	0.00	0.89	1.00	2.09	2.11	0.02	12.15	1.01	0.92	0.63	0.00	2.44	0.68
MnO	0.28	0.53	0.00	1.66	1.89	0.23	0.38	0.00	3.04	1.65	0.02	0.04	0.00	0.16	1.68	0.07	0.09	0.00	0.61	1.32	0.48	0.30	0.00	0.82	0.63
Na2O	1.75	1.28	0.28	4.80	0.73	1.42	1.24	0.01	5.09	0.87	0.26	0.12	0.01	0.66	0.48	4.17	3.08	0.12	12.01	0.74	0.28	0.15	0.05	0.48	0.51
P2O5	0.93	1.09	0.21	4.88	1.18	5.24	5.09	0.00	25.31	0.97	0.24	0.07	0.07	0.40	0.28	0.62	0.83	0.00	4.74	1.33	2.07	1.53	0.09	4.63	0.74
PbO	0.10	0.13	0.00	0.45	1.37	0.06	0.11	0.00	0.92	1.88	1.42	5.01	0.00	25.67	3.54	0.10	0.15	0.00	1.07	1.59	0.05	0.12	0.00	0.38	2.25
SiO2	19.70	10.16	2.48	33.02	0.52	23.10	10.70	1.80	53.65	0.46	4.25	1.49	1.74	8.20	0.35	46.43	14.75	16.25	76.80	0.32	3.33	2.38	1.60	10.12	0.72
SO3	1.96	3.40	0.00	13.19	1.73	2.12	4.76	0.00	25.33	2.24	5.45	4.01	0.37	14.29	0.74	0.28	0.48	0.00	3.75	1.72	4.94	3.43	0.64	11.92	0.70
TiO2	3.48	4.94	0.30	20.98	1.42	1.61	1.40	0.00	6.77	0.87	0.08	0.23	0.00	1.45	3.05	2.03	5.50	0.00	28.68	2.71	27.79	9.23	12.68	37.49	0.33
ZnO	8.90	4.71	1.97	16.98	0.53	0.65	0.69	0.00	4.59	1.06	0.23	0.34	0.00	1.57	1.43	1.13	1.77	0.00	8.10	1.56	1.14	0.78	0.22	2.48	0.68
Total	80.01	18.85	42.17	98.38	0.24	86.27	14.00	40.96	100.25	0.16	57.13	8.63	40.21	73.31	0.15	86.68	13.47	47.51	103.21	0.16	78.83	19.90	46.93	96.74	0.25
Cat	7.13	0.47	5.86	8.22	0.07	6.83	0.53	4.51	7.97	0.08	7.41	1.17	3.73	9.01	0.16	6.43	0.43	5.62	7.34	0.07	6.44	0.69	5.13	7.80	0.11

Type Nb pts	CAFESI 83			CASIAL 310			CACLK 2			ALCA 81																
	moy.	ecf.	min	max	covar	moy.	ecf.	min	max	covar	moy.	ecf.	min	max	covar											
Al2O3	7.50	3.14	2.46	23.05	0.42	8.53	7.56	0.00	39.35	0.89	0.04	0.04	0.01	0.08	0.86	47.65	12.68	17.31	69.47	0.27	12.18	7.92	2.29	30.13	0.65	
CaO	29.05	6.85	13.23	48.51	0.24	37.89	8.73	1.61	61.41	0.23	19.28	1.69	17.59	20.97	0.22	12.18	7.92	2.29	30.13	0.65	0.92	1.70	0.01	6.67	1.85	
Cl	0.35	0.56	0.00	4.15	1.59	1.74	1.28	0.01	7.52	0.74	21.05	4.60	16.45	25.65	0.22	0.92	1.70	0.01	6.67	1.85	0.02	0.04	0.00	0.27	2.27	
Cr2O3	0.17	0.44	0.00	2.59	2.60	0.08	0.54	0.00	8.01	6.45	0.12	0.10	0.02	0.22	0.87	0.15	0.15	0.00	0.60	1.00	0.15	0.15	0.00	0.60	1.00	
CuO	0.13	0.21	0.00	1.07	1.58	0.03	0.05	0.00	0.32	1.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.58	1.51	0.00	12.13	2.58	0.28	0.16	0.06	0.95	0.57	
FeO	26.25	10.80	1.81	55.41	0.41	0.76	1.36	0.00	13.96	1.80	21.49	7.14	14.35	28.63	0.33	0.28	0.16	0.06	0.06	0.95	0.57	0.58	0.73	0.00	3.58	1.33
K2O	0.20	0.41	0.00	3.29	2.03	0.34	0.70	0.00	7.33	2.03	0.08	0.02	0.06	0.10	0.28	0.55	0.73	0.00	3.58	1.33	0.12	0.15	0.00	0.55	1.28	
MgO	1.68	1.03	0.20	6.89	0.61	0.73	0.96	0.00	4.82	1.30	0.08	0.02	0.06	0.10	0.28	0.12	0.15	0.00	0.55	1.28	0.61	0.76	0.04	4.43	1.25	
MnO	0.24	0.16	0.00	0.67	0.66	0.04	0.06	0.00	0.60	1.47	0.05	0.05	0.00	0.09	1.00	0.12	0.15	0.00	0.55	1.28	1.20	1.70	0.00	6.28	1.42	
Na2O	0.61	0.37	0.00	1.66	0.62	0.33	0.47	0.00	3.68	1.43	0.19	0.03	0.08	0.14	0.29	0.18	0.25	0.00	1.02	1.44	0.18	0.25	0.00	1.02	1.44	
P2O5	2.71	2.32	0.29	11.23	0.86	0.51	0.49	0.00	3.48	0.96	0.11	0.04	0.00	0.00	0.00	6.14	6.75	0.99	26.61	1.10	6.14	6.75	0.99	26.61	1.10	
PbO	0.07	0.12	0.00	0.42	1.57	0.11	0.53	0.00	6.05	4.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.55	2.38	0.00	13.92	0.93	2.55	2.38	0.00	13.92	0.93	
SiO2	19.92	8.88	3.46	40.12	0.45	12.39	9.18	0.37	43.18	0.74	2.81	0.91	1.90	3.72	0.32	0.10	0.23	0.00	1.24	2.33	0.10	0.23	0.00	1.24	2.33	
SO3	0.57	0.82	0.00	4.47	1.44	5.23	5.32	0.00	41.25	1.02	7.26	0.22	7.04	7.48	0.03	0.10	0.23	0.00	1.24	2.33	0.10	0.23	0.00	1.24	2.33	
TiO2	2.52	3.33	0.19	20.07	1.32	0.45	1.05	0.00	10.63	2.36	0.01	0.01	0.00	0.01	1.00	1.15	1.91	0.00	11.35	1.67	1.15	1.91	0.00	11.35	1.67	
ZnO	0.45	0.56	0.00	2.68	1.24	0.37	0.47	0.00	3.36	1.27	0.01	0.01	0.00	0.01	1.00	74.39	16.44	40.65	105.17	0.22	74.39	16.44	40.65	105.17	0.22	
Total	92.44	4.94	71.20	100.70	0.05	69.55	16.43	40.01	98.13	0.24	72.56	8.85	63.71	81.41	0.12	6.62	0.44	5.79	7.76	0.07	6.62	0.44	5.79	7.76	0.07	
Cat	7.56	0.58	6.21	8.88	0.08	7.12	1.15	2.72	9.89	0.16	9.04	1.04	7.99	10.08	0.12	6.62	0.44	5.79	7.76	0.07	6.62	0.44	5.79	7.76	0.07	

Tabl. 24 - REFION, autres familles présentes dans l'échantillon (microanalyses ponctuelles discriminées par ACP).
Les lettres décrivent les principaux éléments associés : CASIZN équivaut à calcium, silicium et zinc dominants.

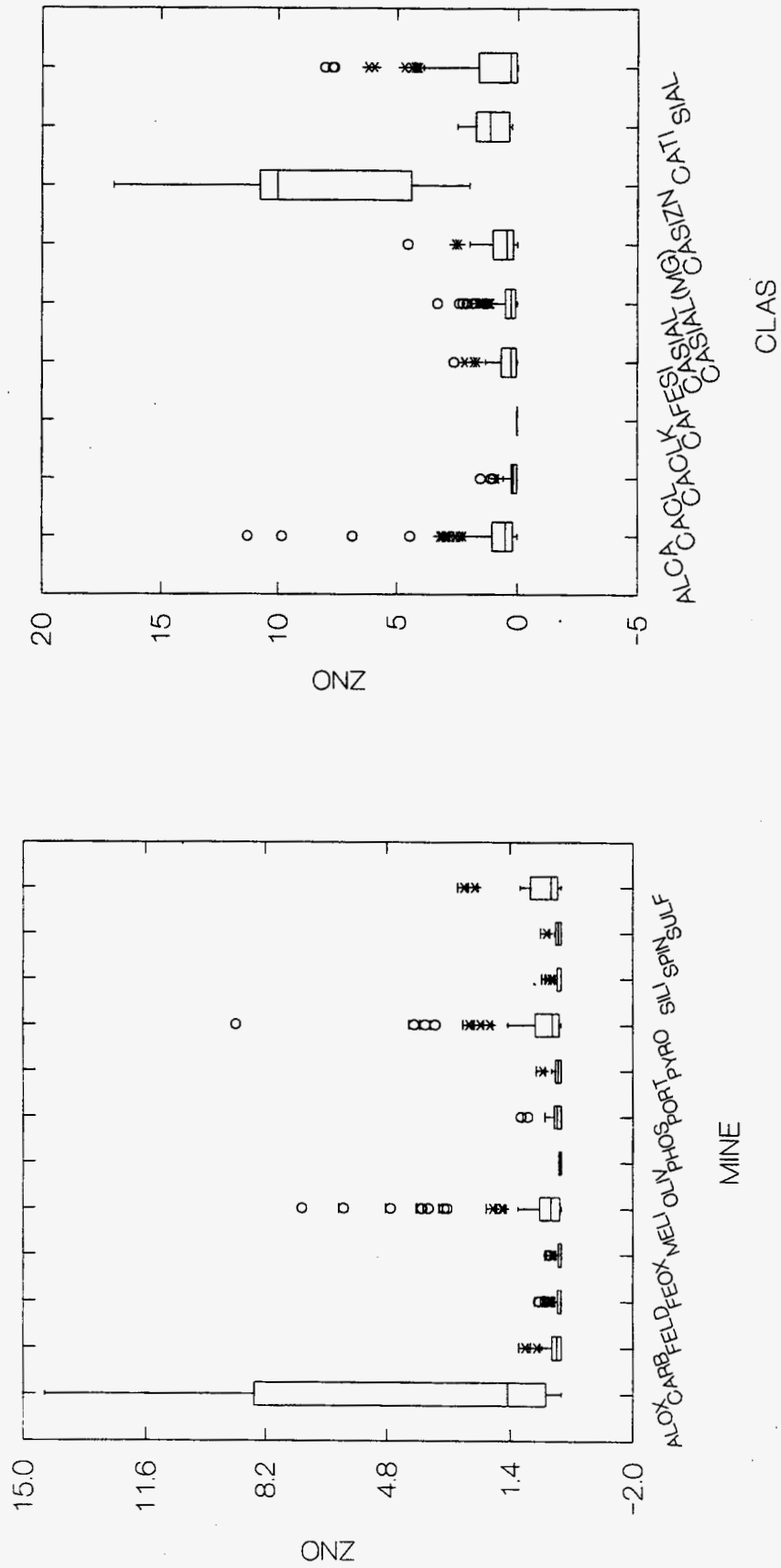


Fig. 30 - REFIOM, distribution du zinc dans les phases discriminées. Représentation par boîtes : le trait horizontal à l'intérieur de la boîte est la médiane ; les traits extérieurs les premier et troisième quartiles ; les barres extérieures correspondent à l'étendue d'une population gaussienne idéale ; les symboles extérieurs aux valeurs extrêmes.

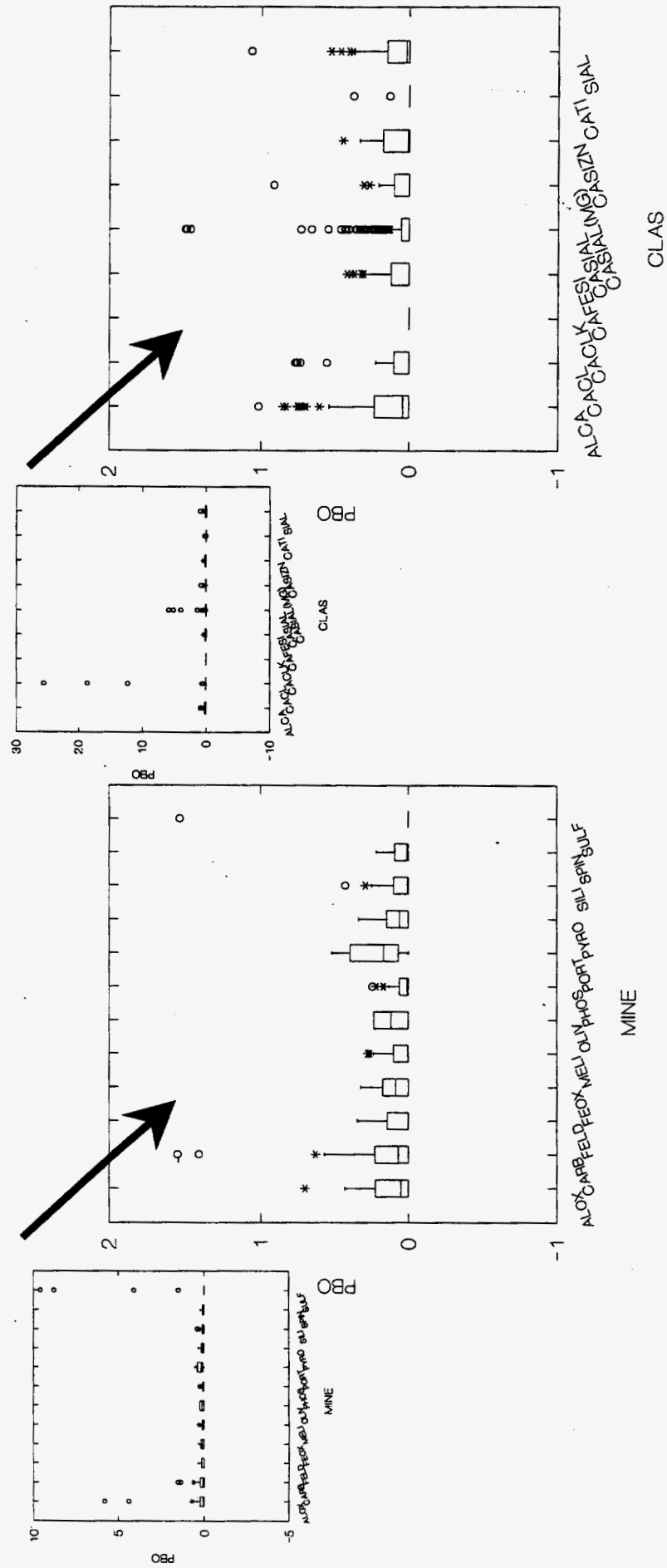


Fig. 31 - REFION, distribution du plomb dans les phases discriminées. Représentation par boîte.

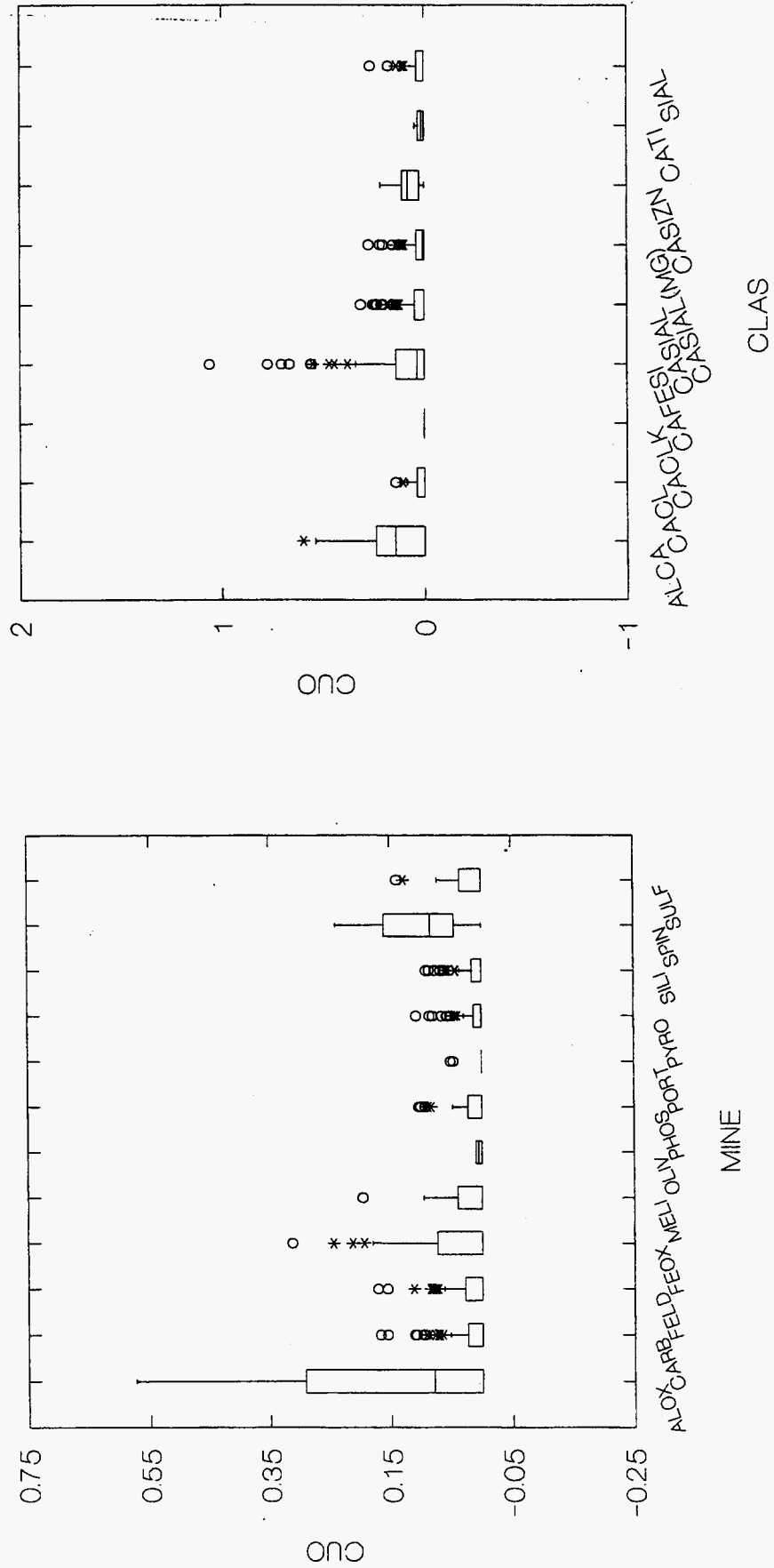


Fig. 32 - REFIOM, distribution du cuivre dans les phases discriminées. Représentation par boîte.

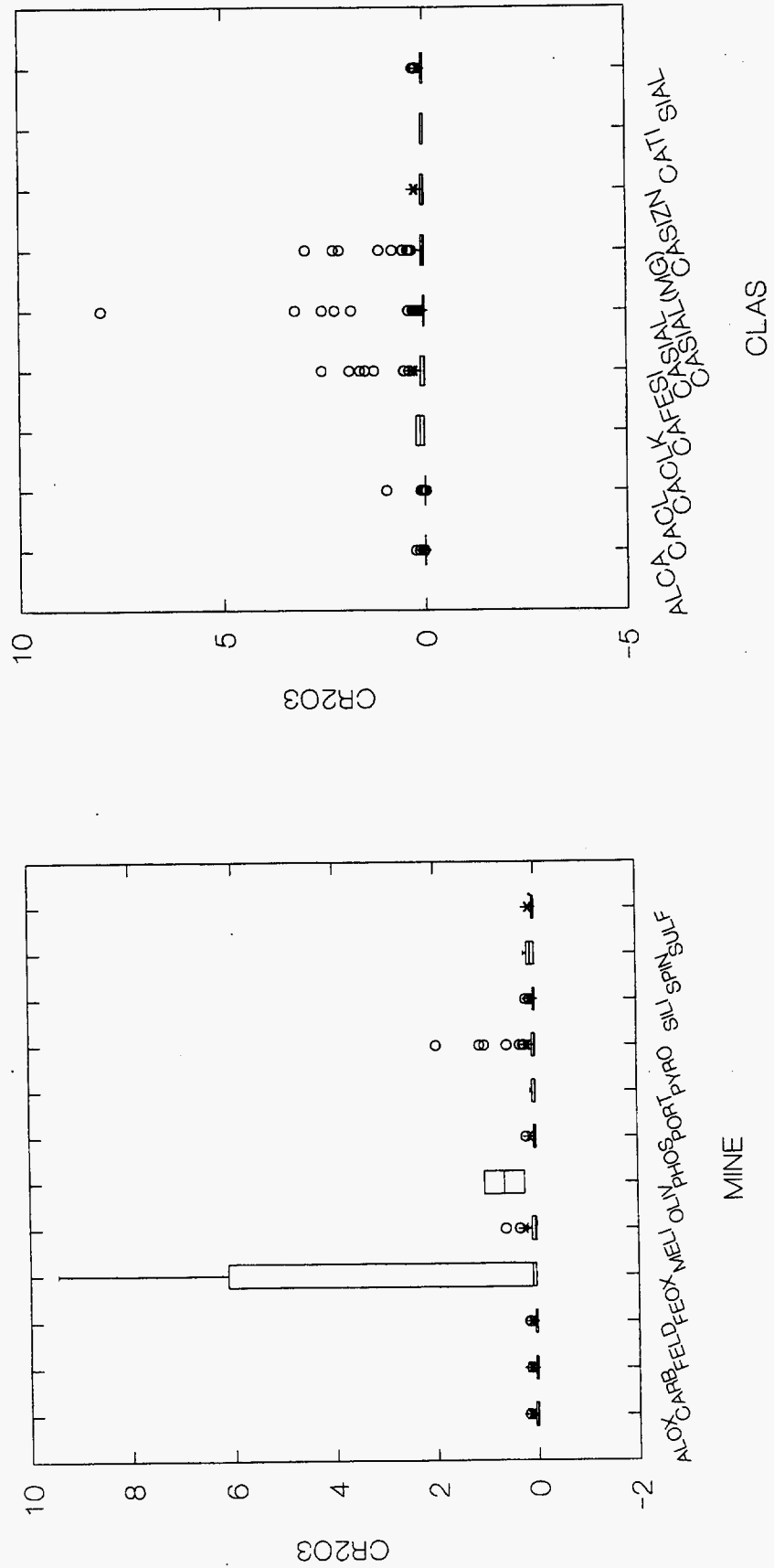
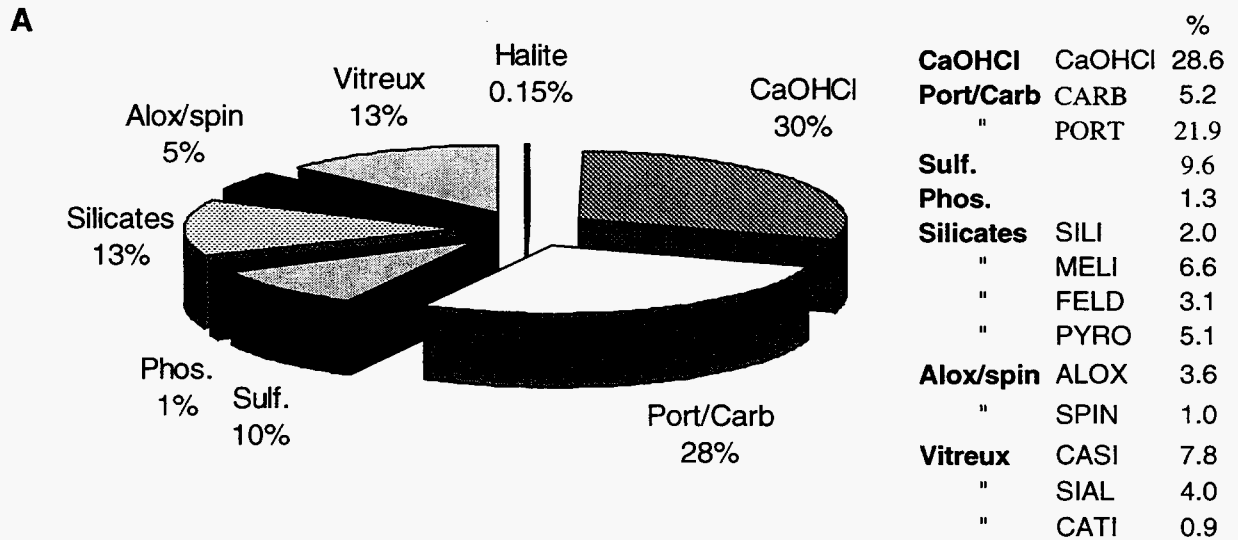


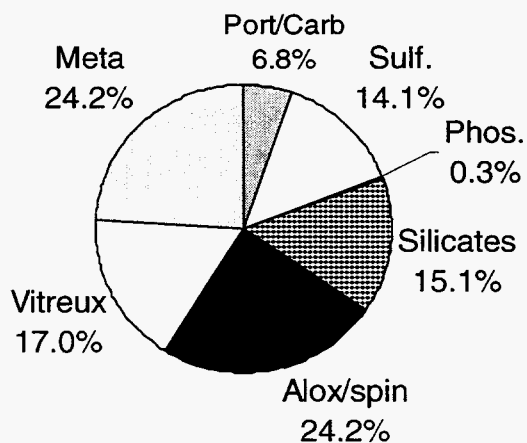
Fig. 33 - REFION, distribution du chrome dans les phases discriminées. Représentation par boîte.

4.5. RÉCONCILIATION DES DONNÉES

Le calcul de distribution des phases a été réalisé à partir de 13 minéraux sélectionnés à partir des familles d'analyses ponctuelles et 2 espèces théoriques NaCl et CaOHCl (tabl. 25).



B ZnO (%)



C PbO (%)

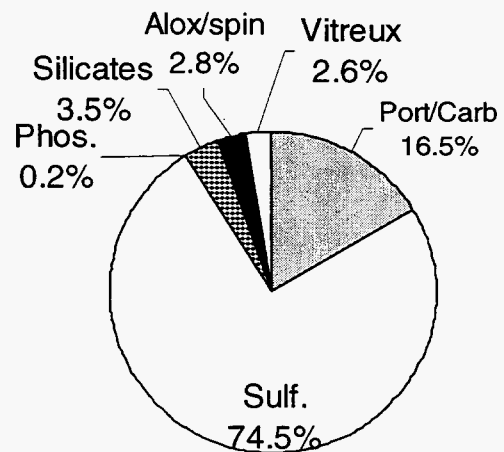


Fig. 34 - REFIO, A) composition moyenne calculée par type de famille minérale, B) et C) répartition de ZnO et PbO dans les familles.

(a)	Type	Al2O3	CaO	Cl	Cr2O3	CuO	FeO	K2O	MgO	MnO	Na2O	P2O5	PbO	SiO2	SO3	TiO2	ZnO	Total	PF
	Halite	0.47	33.17	61.72	0.02	0.04	0.45	2.64	0.78	0.11	0.70	0.79	2.68	9.08	23.03	0.11	0.91	115.65	23.13
	Anhydrite	0.42	43.20	2.09	0.02	0.02	0.36	0.04	1.26	0.04	0.41	33.57	0.04	2.23	0.77	0.42	0.16	85.06	14.94
	Apatite	0.19	46.62	3.65	0.02	0.02	0.16	0.76	0.05	0.02	0.84	0.28	0.15	1.94	0.68	0.03	0.16	55.57	44.43
	Calcite	0.11	57.37	3.43	0.03	0.01	0.13	0.27	0.02	0.03	0.31	0.32	0.23	1.27	0.58	0.01	0.11	64.25	35.75
	Portlandite	0.41	0.46	0.37	0.02	0.01	0.15	0.16	0.05	0.03	0.17	0.02	0.06	95.13	0.05	0.05	0.06	96.88	3.12
	Silice	18.41	34.12	0.37	0.06	0.02	2.74	0.20	1.68	0.05	1.42	0.65	0.06	28.20	0.27	1.28	0.87	90.40	9.60
	Métilite	65.00	7.93	0.63	0.03	0.16	0.70	0.30	1.36	0.18	0.39	0.09	0.25	3.74	1.13	0.12	4.10	86.12	13.88
	Oxyde Al	19.59	2.60	0.05	0.02	0.02	0.41	5.78	0.24	0.03	5.42	0.17	0.07	57.83	0.08	0.19	0.08	92.60	7.40
	Feldspar	21.22	10.81	0.18	0.09	0.01	2.70	2.84	4.29	0.07	4.42	0.55	0.09	40.95	0.15	1.25	0.63	90.29	9.71
	Pyroxène	0.93	0.92	0.01	1.10	0.10	84.11	0.07	0.08	0.10	0.05	0.13	0.05	1.49	0.05	0.05	0.09	89.35	10.65
	Spinelle	12.89	29.64	0.56	0.15	0.03	3.15	0.45	4.94	0.23	1.42	5.24	0.06	23.10	2.12	1.61	0.65	86.27	13.73
	Verre CaSi	14.48	10.09	0.29	0.03	0.03	2.42	2.42	2.09	0.07	4.17	0.62	0.10	46.43	0.28	2.03	1.13	86.68	13.32
	Verre SIAL	1.91	30.60	0.93	0.03	0.02	4.16	0.19	0.92	0.48	0.28	2.07	0.05	3.33	4.94	27.79	1.14	78.83	21.17
	Verre CATI		60.57	38.35															1.08
	Hydr. chlor.																		

(b)	% oxyd	Xmi	ΔXi/Xmi	Min.	% pds	(c)	ZnO%	PbO%
	Al2O3	7.39	5.78	HALI	0.15	CaOHCl	0.00	0.00
	CaO	42.87	1.54	SULF	28.61	Port/Carb	1.30	2.95
	Cl	11.32	-8.96	PHOS	5.19	PORT	3.85	19.20
	Cr2O3	0.03	-52.78	CARB	21.90	Sulf.	14.11	100.33
	CuO	0.06	65.28	PORT	9.65	Phos.	-0.32	0.21
	FeO	1.77	6.83	SILI	1.25	Silicates	0.20	0.48
	K2O	0.60	-39.31	MELI	1.99	"	9.21	1.54
	MgO	1.65	41.77	ALOX	6.60	"	0.40	0.82
	MnO	0.06	0.00	FELD	3.06	"	5.24	1.82
	Na2O	0.49	-113.44	PYRO	5.12	"	24.02	3.58
	P2O5	0.72	-54.28	SPIN	3.64	Alox/spin	0.15	0.19
	PbO	0.26	-33.97	CASI	0.99	"	8.19	1.82
	SiO2	12.73	0.11	SIAL	7.78	Vitreux	7.23	1.49
	SO3	2.67	-0.47	CATI	3.96	"	1.57	0.17
	TiO2	0.91	31.50	CaOHCl	0.85	"	75.81	134.62
	ZnO	0.62	23.92	Total	100.74	Total	24.19	
	PF	15.84	-5.23			Déficit		
	Total	99.99				META		

Tabl. 25 - REFIIOM, réconciliation des données a) minéraux pris en compte, b) résultats et estimation des erreurs relatives, c) répartition de Zn et Pb (%).

4.6. SYNTHÈSE ET CONCLUSION

● **Réactivité**

Les transformations du REFION au cours de la conservation et du traitement des échantillons démontrent son extrême réactivité. Le REFION est très sensible à l'hygrométrie et à l'exposition au CO₂ atmosphérique. Tout traitement, confection de lames minces polies ou tamisage par voie sèche ou humide, aura donc pour effet de favoriser la précipitation de nouvelles espèces, initialement absentes dans le produit brut. L'analyse minéralogique de tels produits devient encore plus complexe.

● **Morphologie**

Aux variations chimiques induites par les fractionnements, il faut ajouter des variations dans la morphologie des grains qui auront, suivant les fractions sélectionnées, des formes planes ou arrondies. Bien que ce fait nécessite encore des observations, des relations entre la nature minéralogique des grains et leur forme existent : les grains de quartz se présentent sous des formes arrondies, les spinelles donnent préférentiellement des sphères et les sulfates des grains incluant des vides centraux.

L'analyse morphologique grain par grain démontre aussi l'extrême hétérogénéité de la distribution des éléments à l'intérieur de chaque individu. Le quartz et les spinelles, qui présentent une bonne homogénéité, échappent à cette règle très générale.

● **Microcaractérisation**

La répartition des métaux dans le REFION est contrôlée par deux types de porteurs :

- les phases porteuses « riches » en métaux (alliages, oxydes,...) représentant un faible pourcentage de la masse du matériau ;
- les phases contenant un « fond » anomal en métaux (minéraux de la famille des mélilitites, sulfates,...) représentant un pourcentage relatif plus conséquent de la masse du matériau.

● **Réconciliation des données**

Les résultats de la réconciliation de données sont globalement satisfaisants, principalement pour les éléments majeurs (Si, Al, Ca, Fe, S). La prise en compte de l'espèce théorique CaOHCl permet une bonne prise en compte de Cl dans le calcul. Par contre, la prise en compte des alcalins Na et K est moins bonne. Ceci est principalement dû à la difficulté d'analyser de tels éléments et donc directement lié à la qualité des analyses microsonde.

La distribution des deux métaux principaux Pb et Zn est convenable. Pb est principalement distribué dans les sulfates et les carbonates contrairement au zinc présent aussi bien dans les oxydes de fer, les silicates ou la fraction vitreuse.

5. Caractérisation d'un Résidu d'Épuration Fumée d'Incinération de Déchets Industriels (REFIDI)

Le REFIDI étudié se présente sous forme d'une poudre blanc crème très fine. La finesse du matériau est une des caractéristiques physiques des REFIDI, tout à fait comparable à celle des REFIOM.

5.1. FRACTIONNEMENTS PHYSIQUES (fig. 35)

L'échantillon de REFIDI a subi un fractionnement granulométrique sous eau afin d'éliminer les sels solubles et donc d'enrichir les autres fractions. Les fractions ont ensuite été séchées à l'étuve à 40 °C. Le résidu est constitué à près de 75 % de particules de taille inférieure à 50 µm et présente une réactivité forte (attaque des tamis) liée aux teneurs importantes de chaux non encore stabilisées sous forme de carbonates.

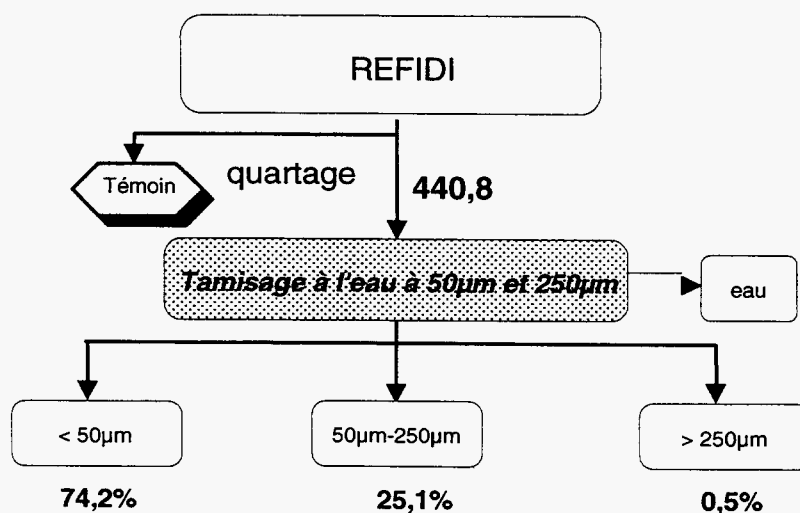


Fig. 35 - REFIDI, schéma de fractionnement granulométrique.

5.2. IDENTIFICATION DES PHASES CRISTALLINES MAJEURES

Dès réception, le REFIDI a été analysé en diffraction des rayons X afin de mettre en évidence des espèces peu stables, susceptibles d'évoluer rapidement au laboratoire, ainsi que les espèces solubles qui vont être éliminées au cours du fractionnement à l'eau. Les trois fractions granulométriques issues de cette séparation ont également été analysées (tabl. 26).

Le REFIDI brut est très riche en chlorures, sulfates, ainsi qu'en espèces hydratées. Il présente aussi une large fraction amorphe aux rayons X. Les teneurs élevées en

portlandite expliquent la forte réactivité constatée du résidu. Le fractionnement sous eau se traduit par une meilleure individualisation de la calcite sur les spectres. Cette augmentation relative de la présence de calcite est induite par la dissolution des espèces solubles, dont la portlandite, permettant une concentration des phases non lessivables. Il faut aussi remarquer, qu'en accord avec la très grande solubilité de CO₂ en milieu basique, une accélération de la carbonatation de la portlandite est possible. Ainsi, une néoformation de calcite, même légère, au cours des opérations de fractionnement ne peut être écartée.

Par rapport à l'échantillon brut, le lavage avec un volume d'eau « limité » et le fractionnement ne permettent pas un enrichissement important si ce n'est en quartz et sulfates (gypse et thénardite).

Espèces minérales			Brut	Tamisage sous eau		
				> 250 µm	50-250 µm	< 50 µm
Chlorures	Halite	NaCl	***			****
	Sylvite	KCl				*
Carbonate	Calcite	CaCO ₃	p	****	***	**
Hydroxyde	Portlandite	Ca(OH) ₂	*****	****	****	**
Phosphates	Apatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl,OH)	**	**		
	Collinsite	Ca ₂ Mg(PO ₄) ₂ .2H ₂ O	****			
Sulfates	Gypse	CaSO ₄ .2H ₂ O		***	****	****
	Thénardite	Na ₂ SO ₄	***	***	****	****
	Cristobalite	SiO ₂		*		
	Quartz	SiO ₂		****		
Autres	Agrellite	NaCa ₂ Si ₄ O ₁₀ F	****			
	Grossite	CaAl ₄ O ₇	**			
	Thomsenolite	NaCaAlF ₆ .H ₂ O	***			
Fraction vitreuse			importante	faible		importante

Tabl. 26 - REFIDI, analyses radiocristallographiques des différentes fractions constitutives (du plus abondant **** au plus faible * ; p probable).

5.3. ANALYSES CHIMIQUES GLOBALES (tabl. 27)

La composition chimique globale du REFIDI se caractérise par une très forte teneur en calcium et sulfate témoignant du procédé d'épuration mis en œuvre : traitement à la chaux, à sec.

Les effets du lavage se marquent (fig. 36), conformément au départ des sels, par une baisse importante des chlorures et des éléments alcalins (Na, K). Ils s'accompagnent aussi d'un départ de sulfate (baisse de SO₄). Concernant les éléments en traces et les métaux, ce lessivage des chlorures est suivi par un départ de B et de Li [affinité de B et Li pour les milieux salins et chlorurés, NaB(OH)₄(aq), LiCl(aq)] et des métaux lourds susceptibles de se complexer avec les chlorures (Ag, Cu, Ni, Mo).

	Al2O3	CaO	Fe2O3t	K2O	MgO	MnO	Na2O	P2O5	SiO2	SO3	TiO2	PF	Total	Cl	C tot	St
Borne inf.	0,2	0,1	0,05	0,05	0,2	0,02	0,2	0,05	0,2	0,05	0,05	0,1	87,1	0,01	0,05	0,01
Borne sup.	60	60	100	15	50	1	15	40	100	100	15	100	104,5	100	100	100
Unité	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Refidi brut	0,6	43,2	0,95	1,05	0,6	0,03	3,2	1,25	6,8	14,075	0,32	15	87,1	13,4	1,45	5,63
Refidi lavé 50-250µm	1,2	50,4	1,65	0,4	0,8	0,03	0,4	1,5	7,8	16,7	0,55	23,1	104,5	0,42	2,86	6,68
Refidi lavé < 50µm	3,2	46,3	1,45	0,26	1,3	0,05	0,2	0,49	5,5	3,725	0,64	35,1	98,2	2,92	1,18	1,49
Lavé reconstitué*	2,68	47,01	1,49	0,29	1,17	0,04	0,25	0,74	6,04	6,96	0,61	31,84	99,11	2,27	1,59	2,78

	Ag	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Mo	Ni	Pb	Sb	Sr	V	W	Zn
Borne inf.	0,2	10	10	2	5	10	5	10	5	10	10	10	5	10	10	5
Borne sup.	300	18000	3500	5000	25000	13000	8000	40000	7500	18000	6000	25000	10000	40000	15000	20000
Unité	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t
Refidi brut	46,7	678	702	80	27	371	2582	58	87	716	1782	111	282	198	58	5036
Refidi lavé 50-250µm	43,6	678	1124	80	31	431	2844	42	69	747	1840	129	264	180	53	5093
Refidi lavé < 50µm	4	96	358	144	40	258	569	11	4	42	2318	122	716	147	9	6202
Lavé reconstitué*	14	241	548	127	37	300	1136	19	20	219	2182	123	598	154	20	5880

Tabl. 27 - REFIDI, composition chimique globale (PF, perte au feu à 100 °C).
Les teneurs totales dans l'échantillon reconstitué sont calculées en tenant compte de chaque fraction constitutive*.

Les effets liés au lessivage sont aussi corrélés à une concentration relative des éléments réfractaires⁷ (Al, Fe, Mg, Mn, Ti) et d'un enrichissement de certains métaux lourds (Cd, Co, Pb, Zn). Ce dernier peut être mis en parallèle avec les effets d'une carbonatation identifiée en DRX mais aussi d'un entraînement avec l'aluminium comme le montrent les observations microscopiques. Ces dernières laissent supposer une relation forte entre certains métaux lourds et Al : exemple Pb. Contrairement à ce que l'on pouvait attendre de la présence de quartz, élément non soluble donc réfractaire, SiO₂ ne montre pas de tendance affirmée à la concentration. Sn montre un comportement assez similaire aux éléments réfractaires ; son association avec Ti avec lequel il entre en substitution dans le réseau des oxydes est connue dans le milieu naturel.

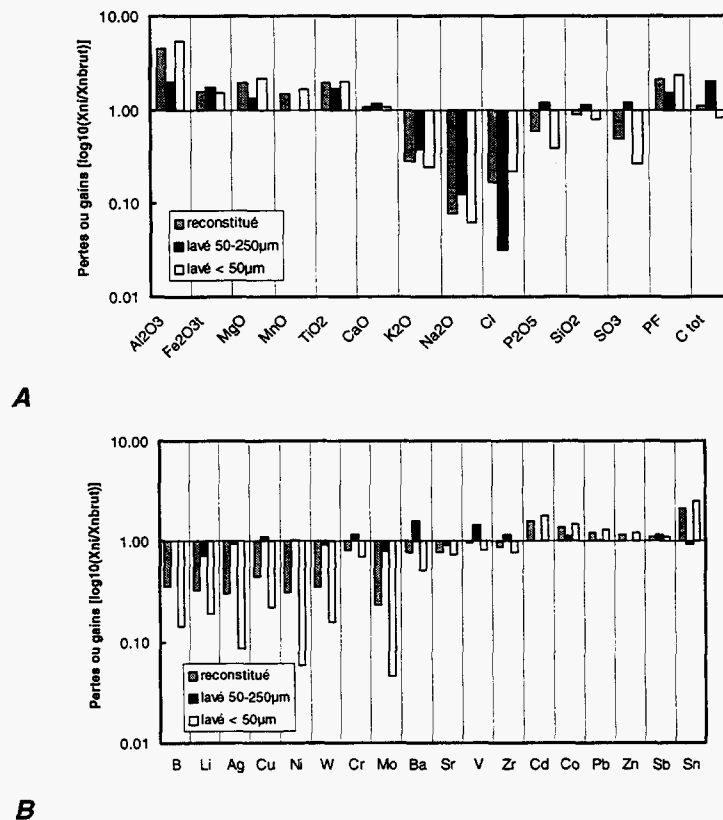


Fig. 36 - REFIDI, diagrammes pertes et gains. Bilans relatifs après lavage et fractionnement. Les valeurs des échantillons sont normées par rapport à l'échantillon brut : (A) éléments majeurs, (B) éléments traces et métaux lourds.

Concernant les phosphates, la perte en phosphore au cours du lavage est un fait notable. Il laisse supposer une solubilité importante de la collinsite qui disparaît après lavage contrairement à l'apatite qui constitue plutôt une phase réfractaire au lessivage. Le fractionnement par tamisage montre une concentration relative des éléments entraînés par les chlorures (Ag, Cu, Ni, Mo) dans la fraction 50-250 µm et une concentration des éléments liés aux carbonates (Cd, Co, Pb, Zn) et/ou aux éléments réfractaires comme Al ou Ti dans les fractions < 50 µm.

⁷ Réfractaire, se dit d'un élément non mobilisable lors d'un lessivage ou d'une altération du milieu.

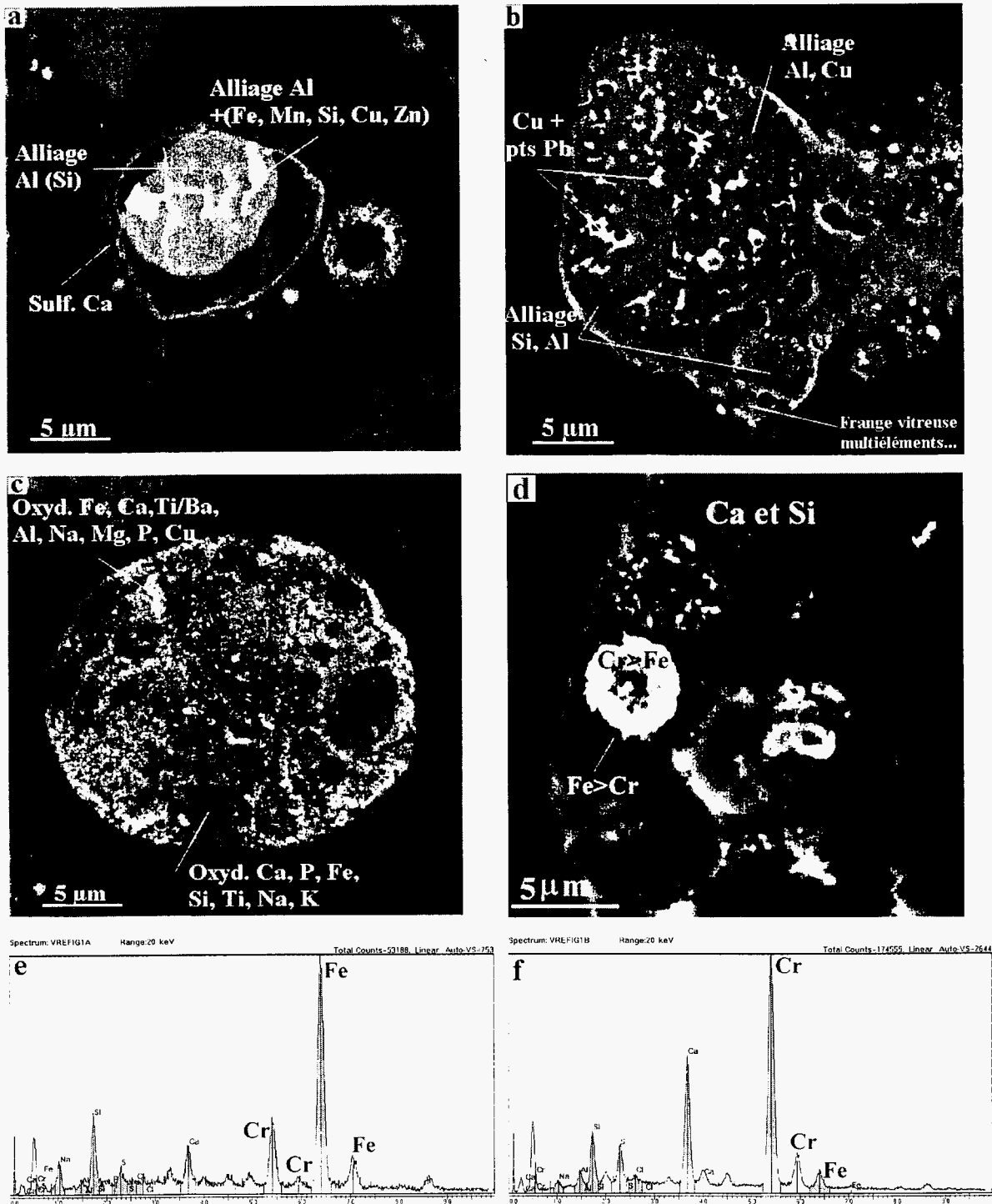


Fig. 37- REFIDI, observations au microscope électronique à balayage, en électrons rétrodiffusés de quelques grains contenant des métaux : (a) et (b) alliages à base d'aluminium et de silicium associés à des alliages de métaux ou des métaux réduits ; (c) sphère vitreuse contenant des minéraux squelettiques de taille inférieure au μ m; (d) phase scoriacée comportant des minéraux aciculaires à base de chrome et de fer dont les compositions semi-quantitatives sont illustrées par les spectres (e) et (f).

	Si	Al	Mg	Ba	Ca	Na	K	Pb	Ti	V	Cr	Mn	Fe	P	Cu	Zn
Sphère/Scorie	•	•	tr		•	tr			•				•	tr	tr	
Sphère/Scorie	•	•		•	•	•					•		•		tr	tr
Sphère/Scorie	•	•		•	•	•					•		•	•	tr	
Sphère		•						•							•	
Sphère/« Métal »	•				•				•				•		tr	tr
Sphère/verre	•	•			•				•		tr		•	•		
Sphère/verre	•	•	•		•		tr		•				•	•		•
Corps allongé granuleux	tr				tr								•			tr
Bulle scoriacée	Biphasée, FeO, Fe ₃ O ₄ ?												•			
Sphère/Scorie	•	•			•	•	tr		•				•	•	tr	
Corps allongé « Métal »													•			
Sphère « Métal »	•	•			•	tr	tr		•				•			
Sphère « Métal »	•	•			•		tr		•			tr	•	tr		tr
Phase homogène	•	•														
Sphère « Métal »	tr	•														
Grain non « Métal »		•														
Grain « Métal »	•	•			•						tr				tr	
Grain biphasé											•		•			
Sphère « Métal »											•		•			
Sphère « Métal »										tr	•		•			
Sphère « Métal »	•	•			•		•		•	tr	•		•			tr
Sphère « Métal »															•	
Sphère « Métal »		•														

5.4. MICROCARACTÉRISATION

5.4.1. Observations microscopiques

Les observations microscopiques du REFIDI (tabl. 28) démontrent la complexité des associations et la grande variabilité des phases sous lesquelles sont distribués les métaux. En général, les formes étudiées sont sphériques. Elles résultent de « l'envolement » de gouttes à partir de matières en fusion.

Le cas du fer est symptomatique de cette grande variabilité. Ce dernier a été répertorié sous plusieurs formes : à des taux de concentration divers dans les scories et les verres silico-alumineux calciques associés ou non au titane et/ou au baryum⁸ (fig. 37c) ; sous forme d'oxydes (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3) dans des particules allongées ou plus ou moins sphériques parfois biphasées.

Excepté dans les verres décrits dans le tableau 28, l'aluminium, comme le fer, présente une typologie complexe : sous sa forme oxydée (corindon), il donne des grains ; sous sa forme métal, il est distribué pur $[\text{Al}^\circ]$ ou en alliage avec Si (fig. 37a) et montre des habitus sphériques ; cette forme d'alliage domine, bien que localement (fig. 37a et b), d'autres métaux participent à l'association (Fe, Mn, Cu, Zn).

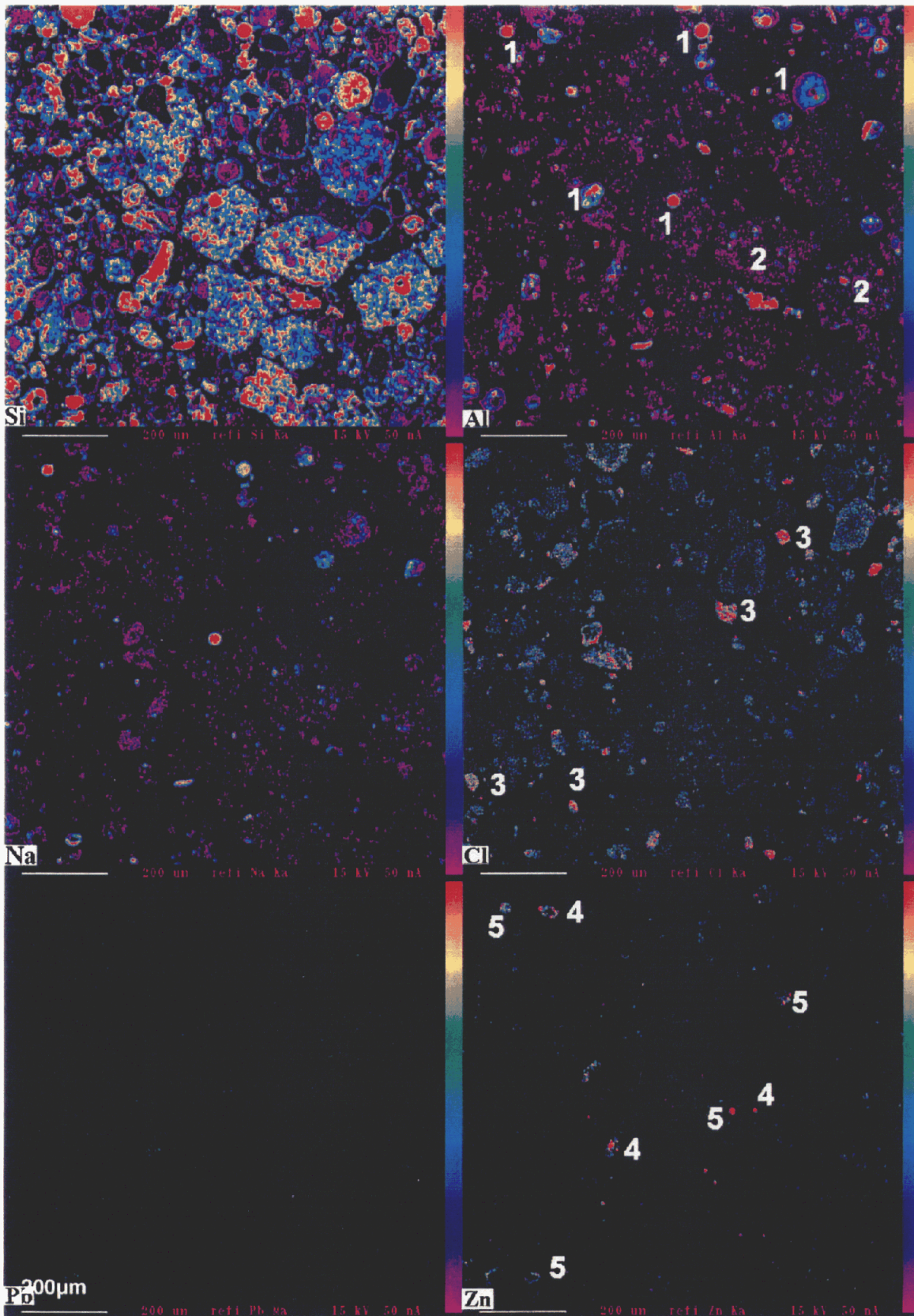
Du fait de sa forte affinité avec le FeIII, le chrome sous sa forme trivalente est fréquemment associé avec toutes les formes de fer précédemment décrites, même dilué dans les verres. Il est parfois associé avec du vanadium élément isotype, du chrome. Seul ou associé au fer, il se présente aussi sous forme de cristaux aciculaires ($< \mu\text{m}$) dans les scories (fig. 37d).

Le plomb, comme le zinc, montre une bonne affinité pour les verres. Le plomb sous sa forme métal est fréquemment associé aux alliages Si-Al (fig. 37b).

Le cuivre comme les autres métaux peut être dilué dans les verres. Il est localement associé aux alliages Al-Si et forme des gouttes de Cu° dispersées dans le REFIDI.

← *Tabl. 28 - REFIDI, exemples de distribution des métaux en fonction de l'habitus et de la nature des grains observés. N.B. la taille des ronds est proportionnelle à la quantité, tr, traces (Observations micrographiques et analyses semi-quantitatives au MEB).*

⁸ L'analyse de Ti et Ba par spectroscopie EDS se heurte à la difficulté de discriminer ces deux éléments qui ont des longueurs d'onde X très proches.



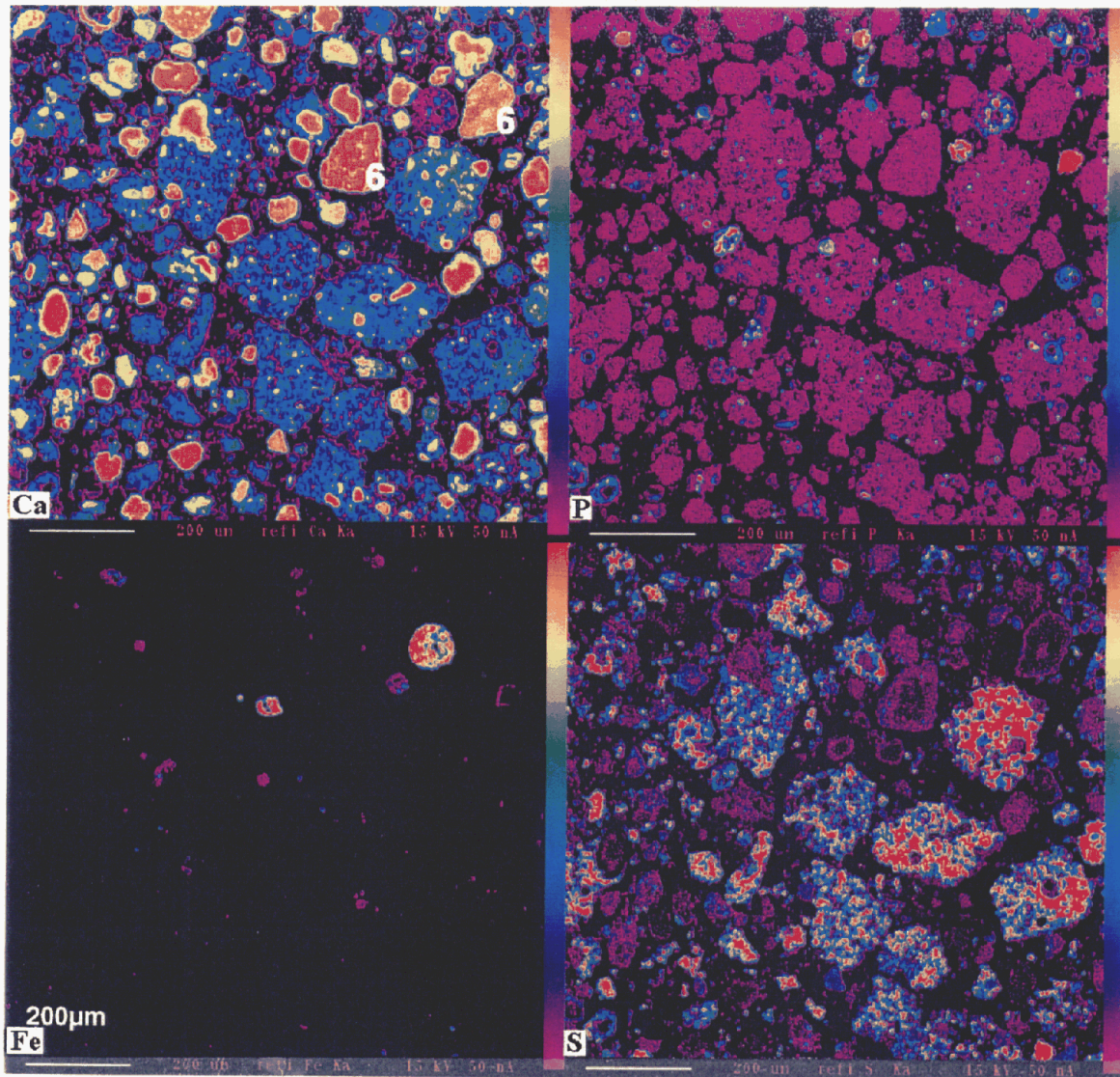


Fig. 38 - REFIDI brut, microcartographies élémentaires : (1) phases de haute température issues de l'envolement de matières fondues, (2) produits floconneux résultant de la condensation et de l'épuration de la fumée , (3) chlorures de calcium, (4) zinc associé à l'aluminium, (5) zinc associé à des verres alcalins, (6) produits calciques (chaux en excès).

5.4.2. Cartographies élémentaires (fig. 38)

Les cartographies réalisées à la sonde électronique portent sur l'échantillon brut. Elles montrent l'extrême finesse des phases d'origine « pyrogène » aux habitus globulaires témoignant d'envolement de gouttes de produits en fusion (cartes Si, Al, Na, Fe, P). Ces produits « primaires » sont englobés dans une matrice « floconneuse » silico-sulfatée-calciqque contenant des traces de chlore, résultant de la condensation et de l'épuration de la fumée par la chaux. Les excès de chaux se marquent par les anomalies à Ca seul.

La présence de silice finement dispersée dans les produits floconneux est un fait notable laissant soupçonner un processus de formation proche de celui des fumées de silice selon les réactions suivantes $\text{SiO}_2 + \text{C} \leftrightarrow \text{SiO} + \text{CO}$ ($\approx 1\ 600\ ^\circ\text{C}$) dans les points chauds et oxydation $\text{SiO} + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{SiO}_2$ dans les fumées.

Il faut aussi remarquer la présence de traces de phosphore dans les produits floconneux (phosphate lixiviable ?) et des associations locales de Cl et de Ca témoignant de la présence de chlorures de calcium non identifiés par la DRX.

Le zinc cartographié n'est présent que dans les produits de haute température. Il montre une affinité évidente pour l'aluminium. Il est aussi associé dans des verres avec le phosphore, le silicium, l'aluminium et le sodium.

Le plomb, en quantité relativement faible, dans ces échantillons n'a pas donné de réponse interprétable en cartographie.

5.4.3. Analyses chimiques ponctuelles

• Phases majeures et mineures (tabl. 29 et 30)

Les phases principales identifiées par les tests logiques (stœchiométries proches de minéraux naturels), sont par ordre d'importance : les carbonates [CARB], les sulfates [SULF], les oxydes de fer [FEOX], la portlandite [PORT], des phosphates [PHOS] riches en aluminium (origine « pyrogène » ?). Dans les phases moins bien représentées, on trouve de la silice [SILI], des spinelles [SPIN], des verres de composition pyroxénique [PYRO], ainsi que des traces de larnite [LARN], d'oxyde d'aluminium [ALOX] et de méililite [MELI].

A l'exception de quelques groupes de points anomaux, correspondant probablement à des carbonates de magnésium [MGFE(CA)], des carbonates de fer [FECA], et un verre silico-alcalin [SIALK], le traitement par CAH des analyses non identifiées par les tests logiques ont permis de discriminer quatre grandes tendances constituées par des groupes assez étendus (entre 100 à 200 analyses) :

- une tendance silico-calciqque phosphatée [SICAP] ;
- une tendance calciqque [CA] ;
- une tendance calco-siliceuse [CASI] ;
- une tendance calco-sulfatée [CAS].

Mis à part le groupe [CAS] interprété comme une population regroupant des mélanges à dominante sulfatée (CaSO_4), il est probable que ces différents groupes correspondent pour partie à des mélanges mécaniques de silice, de portlandite et/ou de calcite, de phosphates et de sulfates mais aussi à des verres comme le laisse supposer les observations (tabl. 30).

Protocole de microcaractérisation de déchets issus de l'incinération

Type	ALOX					CARB					FEOX					MELI				
	Nbval	Ecar.		Coef.		Ecar.		Coef.		Ecar.		Coef.		Ecar.		Coef.				
	Moy.	Type	Min.	Max.	Var.	Moy.	Type	Min.	Max.	Var.	Moy.	Type	Min.	Max.	Var.	Moy.	Type	Min.	Max.	Var.
SIO2	2.514	3.137	8.018	8.018	1.248	0.867	0.784	0.062	4.418	0.905	4.060	3.509	0.160	11.248	0.864	34.664	4.653	26.949	39.061	0.134
TIO2	1.150	0.435	1.852	1.852	0.378	0.027	0.079	0.000	0.771	2.963	0.857	1.047	0.000	4.263	1.221	0.162	0.097	0.040	0.305	0.600
AL2O3	86.842	17.042	99.981	99.981	0.196	0.357	1.312	0.000	8.867	3.671	1.413	1.329	0.000	5.186	0.941	23.500	1.981	21.220	26.501	0.084
Cr2O3	0.042	0.041	0.108	0.108	0.981	0.116	0.667	0.000	7.635	5.727	0.434	0.912	0.000	5.178	2.100	0.237	0.280	0.000	0.684	1.182
FEOT	3.736	9.252	28.197	28.197	2.477	0.185	0.527	0.000	4.233	2.843	69.895	10.541	46.574	86.675	0.151	0.845	0.624	0.039	1.783	0.739
MNO	0.030	0.038	0.111	0.111	1.279	0.035	0.048	0.000	0.220	1.399	0.541	0.345	0.148	1.549	0.638	0.027	0.025	0.000	0.065	0.939
MGO	0.442	0.657	1.676	1.676	1.485	0.371	0.236	0.005	1.421	0.637	0.849	1.044	0.000	3.547	1.229	1.976	0.287	1.650	2.325	0.145
ZnO	0.105	0.241	0.739	0.739	2.283	0.118	0.107	0.000	4.474	0.904	1.231	2.540	0.000	10.646	2.063	0.046	0.080	0.000	0.185	1.732
PbO	0.259	0.553	1.716	1.716	2.135	0.029	0.052	0.000	0.305	1.804	0.072	0.122	0.000	0.646	1.680	0.008	0.009	0.000	0.023	1.212
CAO	1.141	0.814	2.325	2.325	0.713	48.372	3.968	40.121	55.808	0.082	3.135	3.404	0.550	15.425	1.086	24.214	11.756	9.352	42.236	0.486
NA2O	0.408	0.601	1.826	1.826	1.474	0.203	0.126	0.000	0.658	0.618	0.798	0.629	0.000	2.835	0.788	1.650	0.867	0.679	3.052	0.525
K2O	0.060	0.050	0.141	0.141	0.821	0.045	0.035	0.000	0.226	0.772	0.127	0.155	0.000	0.896	1.227	10.862	7.763	0.319	21.305	0.715
SO3	0.324	0.315	0.861	0.861	0.974	1.106	0.283	0.210	1.645	0.256	0.328	0.422	0.000	1.925	1.286	0.058	0.024	0.022	0.087	0.409
P2O5	0.538	0.536	1.338	1.338	0.997	0.493	0.079	0.348	0.951	0.160	0.755	0.601	0.000	1.822	0.796	0.209	0.114	0.078	0.392	0.546
Cl	0.086	0.135	0.428	0.428	1.566	0.620	0.288	0.128	1.448	0.465	0.070	0.131	0.000	0.610	1.862	0.001	0.001	0.000	0.003	1.732
TOTAL	97.676	12.956	107.773	107.773	0.133	52.944	4.765	45.343	70.354	0.090	84.565	10.582	49.522	95.401	0.125	98.455	0.894	97.292	99.602	0.009
CAT.	6.719	0.182	7.192	7.192	0.027	9.562	0.186	8.815	9.817	0.019	9.287	0.489	8.098	9.929	0.053	7.303	0.151	7.123	7.482	0.021
Type	LARN (OLIV)					PHOS					PORT					PYRO				
	Nbval	Ecar.		Coef.		Ecar.		Coef.		Ecar.		Coef.		Ecar.		Coef.				
	Moy.	Type	Min.	Max.	Var.	Moy.	Type	Min.	Max.	Var.	Moy.	Type	Min.	Max.	Var.	Moy.	Type	Min.	Max.	Var.
SIO2	31.143	5.081	17.929	34.263	0.163	5.764	3.499	0.229	10.771	0.607	0.928	0.528	0.353	3.175	0.568	45.870	4.503	37.521	51.705	0.098
TIO2	0.137	0.093	0.012	0.312	0.677	1.777	1.150	0.000	3.578	0.647	0.048	0.116	0.000	0.637	2.443	1.874	2.237	0.010	7.156	1.194
AL2O3	0.367	0.453	0.068	1.481	1.235	12.978	9.830	0.000	26.626	0.757	1.186	5.024	0.000	29.379	4.237	21.351	4.416	12.457	25.970	0.207
Cr2O3	0.042	0.046	0.000	0.140	1.086	0.144	0.301	0.000	1.602	2.082	0.024	0.042	0.000	0.174	1.733	0.521	0.973	0.000	2.892	1.870
FEOT	0.137	0.128	0.000	0.434	0.932	3.165	2.807	0.054	10.827	0.887	0.121	0.228	0.000	1.275	1.888	4.564	5.689	0.693	19.759	1.246
MNO	0.034	0.032	0.000	0.107	0.935	0.093	0.090	0.000	0.371	0.968	0.041	0.050	0.000	0.204	1.209	0.046	0.040	0.000	0.130	0.866
MGO	0.199	0.165	0.000	0.600	0.832	0.734	0.530	0.111	2.104	0.723	0.256	0.170	0.020	0.746	0.664	1.522	1.047	0.807	4.759	0.688
ZnO	0.017	0.031	0.000	0.096	1.794	0.666	1.017	0.000	4.475	1.528	0.050	0.055	0.000	0.161	1.086	0.663	1.257	0.000	4.840	1.896
PbO	0.010	0.029	0.000	0.093	2.828	0.416	0.276	0.000	0.833	0.664	0.039	0.055	0.000	0.193	1.401	0.036	0.068	0.000	0.206	1.910
CAO	60.084	10.134	31.827	64.964	0.169	22.240	16.211	3.785	53.905	0.729	59.682	2.182	56.398	66.773	0.037	6.154	7.771	0.344	27.985	1.263
NA2O	0.149	0.082	0.040	0.324	0.548	5.596	2.660	0.550	10.544	0.475	0.118	0.093	0.000	0.480	0.788	1.252	1.891	0.000	5.354	1.511
K2O	0.141	0.074	0.017	0.242	0.522	0.659	0.430	0.040	1.231	0.653	0.028	0.022	0.000	0.065	0.780	13.598	6.936	1.637	20.159	0.510
SO3	0.157	0.213	0.000	0.652	1.364	0.952	0.744	0.065	2.507	0.782	1.038	0.390	0.305	1.833	0.376	0.218	0.449	0.000	1.793	2.063
P2O5	1.101	0.400	0.396	1.629	0.363	38.566	4.428	28.912	47.176	0.115	0.623	0.077	0.474	0.784	0.123	0.376	0.525	0.018	1.606	1.399
Cl	0.037	0.036	0.000	0.093	0.992	0.412	0.371	0.014	1.228	0.900	0.263	0.129	0.086	0.536	0.490	0.025	0.037	0.000	0.131	1.492
TOTAL	93.754	15.464	51.122	101.740	0.165	94.162	4.724	81.204	103.765	0.050	64.445	5.505	60.360	93.120	0.085	98.066	3.026	88.218	101.503	0.031
CAT.	7.486	0.053	7.359	7.575	0.007	6.235	0.413	5.651	7.189	0.066	9.526	0.257	8.221	9.688	0.027	6.760	0.080	6.604	6.952	0.012
Type	SILI					SPIN					SULF									
	Nbval	Ecar.		Coef.		Ecar.		Coef.		Ecar.		Coef.								
	Moy.	Type	Min.	Max.	Var.	Moy.	Type	Min.	Max.	Var.	Moy.	Type	Min.	Max.	Var.					
SIO2	96.190	3.926	86.168	100.264	0.041	0.591	0.088	0.088	1.694	0.149	2.720	1.944	0.160	8.309	0.715					
TIO2	0.0267	0.029	0.000	0.082	1.078	0.104	0.000	0.000	0.916	0.000	0.021	0.040	0.000	0.240	1.875					
AL2O3	0.173	0.172	0.000	0.527	0.998	0.136	0.000	0.000	0.775	0.000	0.041	0.060	0.000	0.402	1.477					
Cr2O3	0.008	0.014	0.000	0.044	1.735	0.067	0.000	0.000	0.225	0.000	0.016	0.038	0.000	0.235	2.414					
FEOT	0.089	0.178	0.000	0.791	2.000	87.188	81.941	81.941	90.235	0.940	0.100	0.106	0.000	0.399	1.063					
MNO	0.025	0.037	0.000	0.102	1.453	1.011	0.000	0.000	2.226	0.000	0.019	0.031	0.000	0.124	1.663					
MGO	0.098	0.119	0.000	0.398	1.217	0.076	0.012	0.012	0.284	0.158	0.076	0.134	0.000	0.925	1.765					
ZnO	0.006	0.019	0.000	0.087	3.332	0.670	0.004	0.004	3.612	0.006	0.205	0.207	0.000	0.858	1.010					
PbO	0.046	0.060	0.000	0.182	1.315	0.052	0.000	0.000	0.312	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000						
CAO	1.662	2.260	0.104	8.080	1.360	0.585	0.417	0.417	0.859	0.713	33.978	5.329	20.448	42.844	0.157					
NA2O	0.379	0.591	0.000	2.131	1.558	0.196	0.015	0.015	0.415	0.077	0.183	0.125	0.000	0.518	0.686					
K2O	0.445	0.644	0.000	2.130	1.445	0.018	0.000	0.000	0.069	0.000	0.161	0.102	0.012	0.413	0.633					
SO3	0.018	0.021	0.000	0.075	1.171	0.089	0.000	0.000	0.230	0.000	29.556	6.175	17.523	42.398	0.209					
P2O5	0.016	0.022	0.000	0.071	1.337	0.024	0.000	0.000	0.089	0.000	0.564	0.222	0.218	1.570	0.393					
Cl	0.013	0.016	0.000	0.061	1.199	0.013	0.000	0.000	0.063	0.000	0.121	0.056	0.008	0.252	0.464					
TOTAL	99.196	1.581	94.519	101.506	0.016	90.817	89.499	89.499	92.725	0.985	67.761	10.040	48.991	85.009	0.148					
CAT.	5.108	0.127	5.007	5.376	0.025	9.907	9.727	9.727	9.993	0.982	5.714	0.145	5.383	5.964	0.025					

Tabl. 29 - REFIDI, principales espèces minérales discriminées ; analyses en % d'oxydes.

Type Nival	SICAP(NA) 208				FESI 42				CAS 84				CATISI 37				FECA 2								
	Moy.	Ecar. Type	Min.	Max.	Coef. Var	Moy.	Ecar. Type	Min.	Max.	Coef. Var	Moy.	Ecar. Type	Min.	Max.	Coef. Var	Moy.	Ecar. Type	Min.	Max.	Coef. Var					
SiO2	25.778	14.615	0.409	82.097	0.567	9.414	5.079	1.900	22.501	0.539	4.878	3.584	0.685	20.411	0.735	16.375	5.328	3.523	26.925	0.325	0.819	0.338	0.481	1.157	0.413
TiO2	4.962	4.968	0.000	19.593	0.880	4.467	3.348	0.073	14.015	0.746	0.071	0.244	0.000	2.150	3.442	19.595	8.144	6.113	39.201	0.416	0.034	0.009	0.025	0.043	0.285
Al2O3	9.775	6.425	0.062	47.103	0.657	5.026	3.079	0.684	11.713	0.613	0.241	0.502	0.000	3.212	2.081	7.963	4.277	0.897	21.220	0.537	0.102	0.006	0.096	0.108	0.059
Cr2O3	0.942	2.987	0.000	19.814	3.085	1.403	3.168	0.000	18.068	2.251	2.033	2.810	0.000	11.600	1.382	0.802	2.394	0.000	14.655	2.966	0.017	0.017	0.000	0.034	1.000
FEOT	7.451	5.452	0.102	32.641	0.732	49.598	15.747	14.228	77.058	0.317	0.257	0.257	0.000	1.530	1.002	5.258	2.239	2.354	12.968	0.426	44.349	1.635	42.714	45.984	0.037
MNO	0.140	0.107	0.000	0.509	0.762	0.338	0.236	0.021	0.897	0.697	0.187	0.042	0.000	0.216	1.533	0.059	0.079	0.000	0.323	1.340	0.932	0.373	0.559	1.305	0.400
MGO	1.888	1.252	0.167	7.882	0.683	1.156	1.236	0.033	6.767	1.069	0.436	0.378	0.000	1.938	0.866	2.082	2.009	0.280	7.173	0.965	1.157	0.383	0.774	1.540	0.331
ZnO	1.477	1.651	0.000	9.482	1.118	0.418	0.609	0.000	2.592	1.458	0.000	0.000	0.000	0.000	-	0.074	0.108	0.000	0.377	1.472	1.649	0.234	1.415	1.884	0.142
PbO	0.307	0.389	0.000	3.148	1.264	0.034	0.059	0.000	0.218	1.748	0.000	0.000	0.000	0.000	-	24.228	7.953	5.395	40.767	0.328	10.866	0.518	10.348	11.384	0.048
CAO	14.931	8.295	1.122	59.489	0.556	8.179	4.570	0.956	20.499	0.559	28.800	6.178	16.131	39.310	0.215	3.912	2.722	0.278	9.092	0.696	0.733	0.043	0.690	0.776	0.059
NA2O	5.871	2.555	0.898	16.403	0.435	1.933	1.149	0.275	4.979	0.594	0.461	0.304	0.000	1.322	0.660	0.507	0.437	0.002	1.847	0.862	0.301	0.002	0.299	0.304	0.008
K2O	1.419	1.232	0.061	10.568	0.868	0.230	0.276	0.020	1.364	1.203	0.275	0.187	0.012	1.025	0.679	1.766	2.778	0.000	13.591	1.573	3.056	0.051	2.405	3.708	0.213
SO3	1.272	1.700	0.000	12.282	1.337	1.090	1.528	0.000	7.139	1.400	17.929	5.283	7.483	34.777	0.297	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
P2O5	12.770	8.479	0.000	41.636	0.664	3.899	2.477	1.111	11.351	0.635	1.261	1.347	0.346	10.639	1.088	4.469	2.270	1.857	12.362	0.508	0.543	0.252	0.291	0.795	0.464
Cl	0.157	0.284	0.000	3.376	1.810	0.090	0.137	0.000	0.749	1.522	0.223	0.107	0.008	0.651	0.481	0.136	0.155	0.000	0.704	1.141	0.729	0.037	0.687	0.760	0.050
TOTAL	89.141	10.418	47.416	101.288	0.117	87.292	10.695	59.866	98.985	0.123	58.978	7.941	45.125	79.587	0.139	87.895	10.585	54.873	100.922	0.120	65.935	3.221	62.714	69.157	0.049
CAT.	6.666	0.931	5.598	7.790	0.959	7.983	0.547	6.882	8.290	0.089	6.244	0.374	5.471	7.167	0.080	6.878	0.243	6.224	7.255	0.035	9.280	0.217	9.063	9.487	0.023
Type Nival	MGFE(ICA) 1				SIALK 3				CAS(SI) 150				CA(S) 165												
Moy.	Ecar. Type	Min.	Max.	Coef. Var	Moy.	Ecar. Type	Min.	Max.	Coef. Var	Moy.	Ecar. Type	Min.	Max.	Coef. Var	Moy.	Ecar. Type	Min.	Max.	Coef. Var						
SiO2	2.730	0.000	2.730	0.000	0.000	41.663	1.802	39.759	44.082	0.043	17.750	13.878	1.416	84.828	0.770	1.806	1.959	0.079	11.323	1.220	0.020	0.033	0.000	0.197	1.600
TiO2	0.063	0.000	0.063	0.000	0.000	0.199	0.068	0.067	0.297	0.494	0.935	1.639	0.000	6.313	1.753	0.132	0.493	0.000	5.417	3.280	0.167	0.525	0.000	4.582	3.149
Al2O3	1.687	0.000	1.687	0.000	0.000	25.007	0.795	24.066	26.010	0.032	6.210	7.096	0.009	27.682	1.143	0.207	1.295	0.000	16.729	6.250	0.033	0.054	0.000	0.398	1.670
Cr2O3	0.105	0.000	0.105	0.000	0.000	0.431	0.320	0.067	0.646	0.743	4.151	1.009	0.000	8.481	2.433	0.196	0.191	0.000	0.972	0.975	0.011	0.034	0.000	0.206	3.172
FEOT	15.346	0.000	15.346	0.000	0.000	3.846	0.927	3.084	5.148	0.241	4.131	7.193	0.000	44.383	1.741	46.061	7.753	26.705	60.030	0.168	0.435	0.431	0.032	3.772	0.980
MNO	0.482	0.000	0.482	0.000	0.000	0.029	0.041	0.000	0.087	1.414	0.074	0.086	0.000	0.380	1.163	0.033	0.367	0.000	2.723	1.042	0.052	0.367	0.000	0.972	0.975
MGO	24.782	0.000	24.782	0.000	0.000	0.657	0.378	0.159	1.074	0.575	0.824	0.825	0.008	5.745	1.001	46.061	7.753	26.705	60.030	0.168	0.011	0.034	0.000	0.206	3.172
ZnO	0.081	0.000	0.081	0.000	0.000	0.071	0.101	0.000	0.214	1.414	0.044	0.106	0.000	0.626	2.423	0.011	0.034	0.000	0.206	3.172	0.011	0.034	0.000	0.206	3.172
PbO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.739	2.274	0.870	5.940	0.830	29.015	16.114	0.837	69.988	0.555	46.061	7.753	26.705	60.030	0.168	0.435	0.431	0.032	3.772	0.980
CAO	12.555	0.000	12.555	0.000	0.000	1.758	0.121	1.588	1.982	0.069	1.123	1.184	0.000	7.429	1.055	0.163	0.144	0.000	0.718	0.883	0.163	0.144	0.000	0.718	0.883
NA2O	0.063	0.000	0.063	0.000	0.000	21.037	1.642	19.052	23.073	0.078	4.786	4.217	0.000	16.370	0.881	4.130	2.588	1.051	14.355	0.628	0.163	0.144	0.000	0.718	0.883
K2O	2.422	0.000	2.422	0.000	0.000	0.037	0.042	0.000	0.095	1.137	3.791	3.484	0.092	15.904	0.919	0.629	0.245	0.339	1.973	0.389	0.629	0.245	0.339	1.973	0.389
SO3	0.199	0.000	0.199	0.000	0.000	0.066	0.027	0.044	0.105	0.414	0.318	0.259	0.000	1.073	0.817	0.634	0.346	0.134	2.099	0.546	0.634	0.346	0.134	2.099	0.546
P2O5	0.503	0.000	0.503	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cl	61.217	0.000	61.217	0.000	0.000	97.634	0.255	97.428	97.993	0.003	71.945	17.940	45.499	101.125	0.249	54.776	5.879	45.230	78.092	0.107	8.950	0.673	6.917	10.023	0.076
TOTAL	9.107	0.000	9.107	0.000	0.000	7.236	0.081	7.122	7.297	0.011	6.928	0.691	5.211	8.974	0.100	8.950	0.673	6.917	10.023	0.076	8.950	0.673	6.917	10.023	0.076
CAT.	9.107	0.000	9.107	0.000	0.000	7.236	0.081	7.122	7.297	0.011	6.928	0.691	5.211	8.974	0.100	8.950	0.673	6.917	10.023	0.076	8.950	0.673	6.917	10.023	0.076

Tabl. 30 - REFIDI, classification des analyses par familles ; analyses en % d'oxydes.

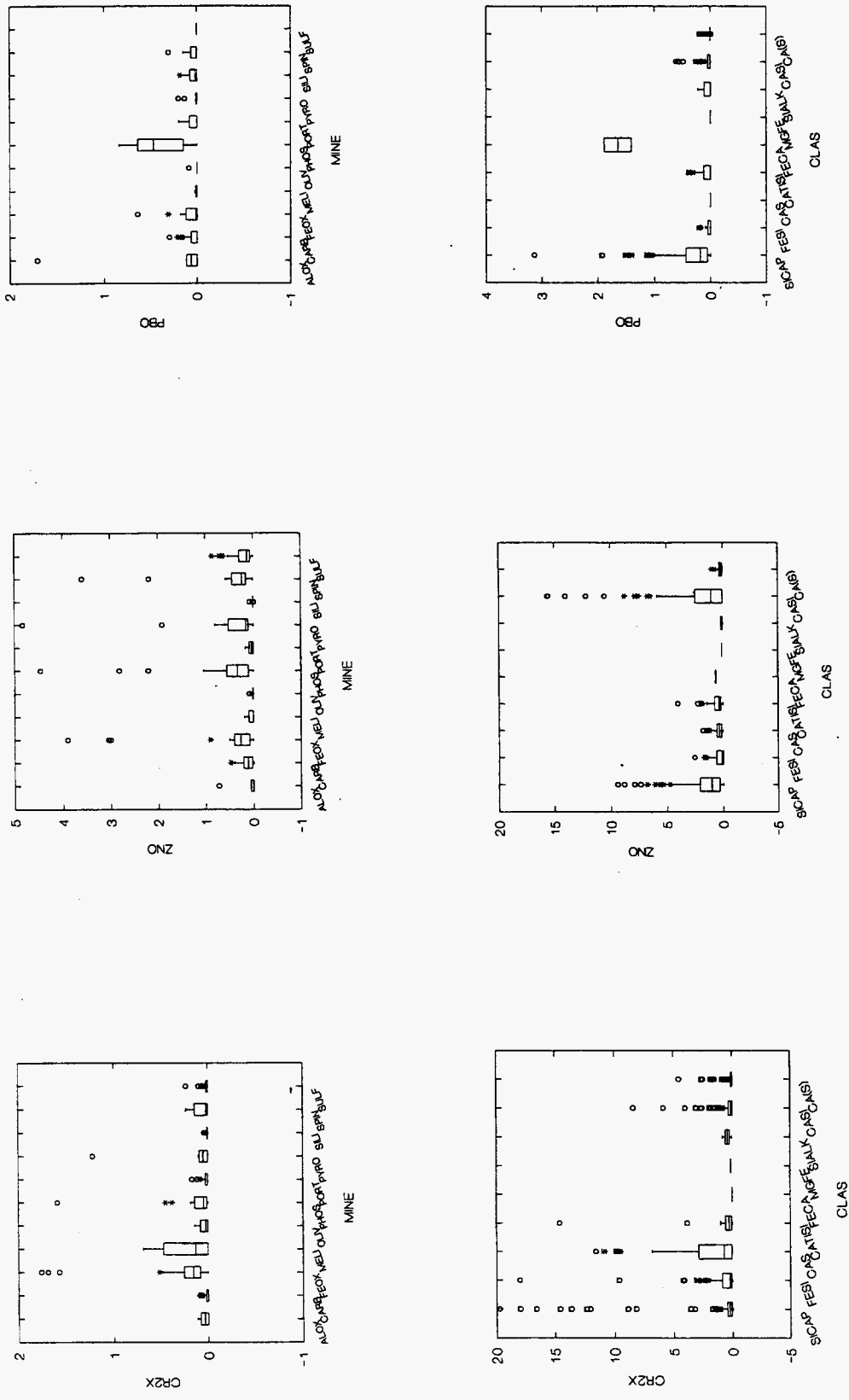


Fig. 39 - REFID1, distribution de quelques métaux lourds dans les principales espèces minérales et populations discriminées. Représentation par boîtes : le trait horizontal à l'intérieur de la boîte est la médiane ; les traits extérieurs, les premier et troisième quartiles ; les barres extérieures correspondent à l'étendue d'une population gaussienne idéale ; les symboles extérieurs aux valeurs extrêmes.

A ces tendances, il faut ajouter des associations à fer dominant [FESI] et des associations à calcium, titane, silicium, plus ou moins riches en aluminium [CATISI] ; les premières correspondent à des particules scoriacées, les secondes à de fines sphères provenant de l'envolement de verres en fusion.

• **Distribution des métaux lourds (fig. 39)**

Dans les espèces minérales discriminées, le chrome présente, exception faite de la famille MELI (seulement quatre points), de faibles anomalies de fond de quelques dixièmes de pour-cent en moyenne dans les oxydes de fer, les phosphates et les spinelles. Les plus fortes anomalies de fond en zinc sont notées dans les oxydes de fer, les phosphates et les verres pyroxéniques. Seuls les phosphates présentent des anomalies de fond notables en plomb, de l'ordre de 0,4 % en moyenne.

Dans les populations discriminées par calcul statistique (verres et mélanges), le chrome, présente une forte densité d'anomalies ponctuelles sur les populations [SICAP], [CASI], [CA(S)] et [FESI]. Des anomalies majeures de fond en Cr sont relevées pour les mélanges sulfatés [CAS] et la population riche en fer [FESI]. Le zinc présente une meilleure affinité pour les populations [SICAP] et [CASI] : anomalies ponctuelles et fond anomal voisin de 2 %. A l'exception de [FECA], qui correspond à une distribution exceptionnelle par rapport à la population analysée, Pb présente de faibles anomalies de fond pour la population phosphatée [SICAP].

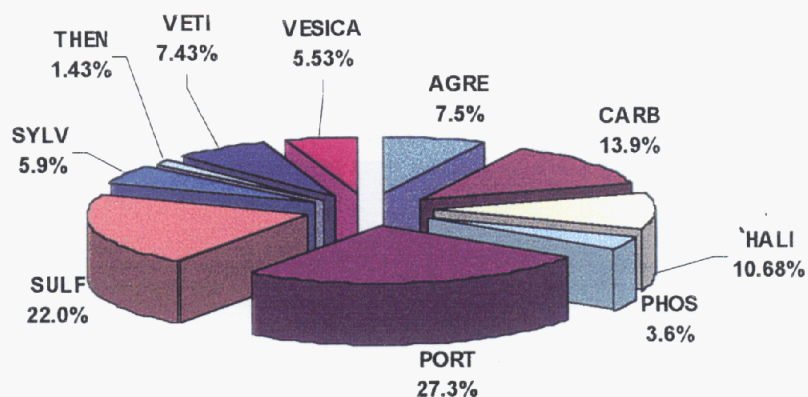
5.5. RÉCONCILIATION DES DONNÉES (fig. 40, 41 et 42)

Le calcul modal de la distribution des minéraux du REFIDI a été réalisé à partir de 8 minéraux et deux phases vitreuses (*s.l.*). Halite, sylvite, thénardite et agrellite n'ayant pu être analysés, les calculs prennent en compte leurs formules théoriques. Trois répartitions ont été calculées à partir de l'analyse du REFIDI brut, lavé tamisé à 50-250 μm , lavé tamisé < 50 μm .

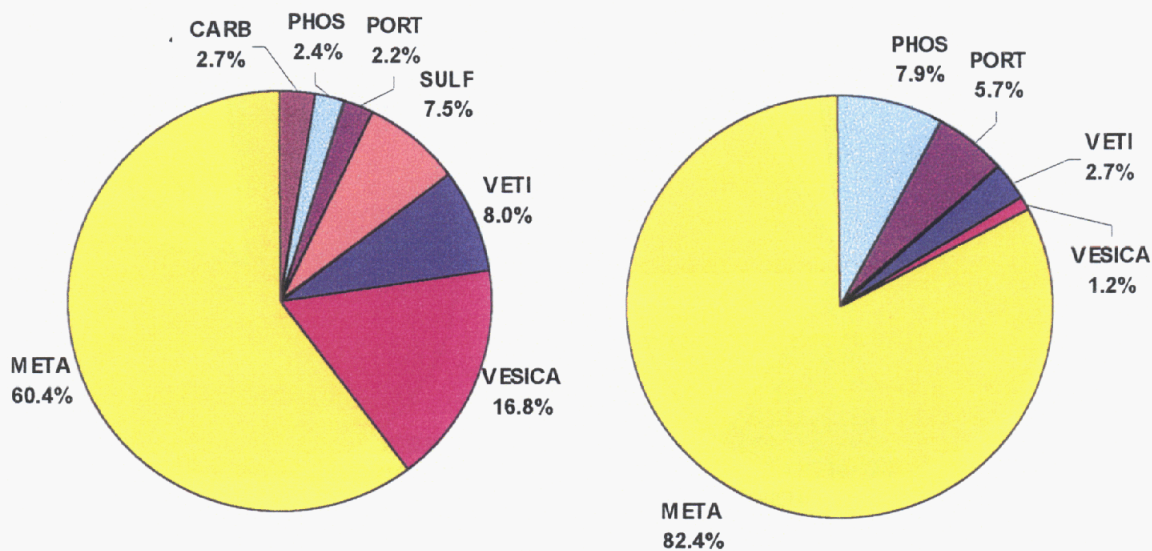
En général la réconciliation des données sur ce type de résidu est médiocre (tabl. 31).

Dans le cas du REFIDI brut, il faut constater les forts excès enregistrés par l'analyse théorique, calculée à partir de la répartition modèle par rapport à l'analyse réelle : $\Delta X_i/X_i$ nettement inférieurs à 0. Dans le cas des alcalins ces déficits ($0 > \Delta X_i/X_i$) s'expliquent par une surestimation de la halite (NaCl) et de la sylvite (KCl). Cette surestimation est très probablement le corollaire de la non prise en compte des chlorures de calcium (CaCl_2 , CaOHCl ,...). Pour le titane et l'aluminium, ces déficits sont plus difficilement interprétables : faibles teneurs, difficultés de caractériser un pôle représentatif pour l'échantillon ?

Les échantillons lavés et tamisés présentent également un déficit en alcalins. Pour la fraction < 0,5 μm , leur importance se corrèle avec un excès de chlore laissant supposer encore l'effet de la non prise en compte des chlorures de calcium.



A



B

C

Fig. 40 - REFIDI brut : distribution modale des phases cardinales et accessoires (A) et distribution des métaux, zinc (B) et plomb (C). N.B. META, stock métal non réparti.

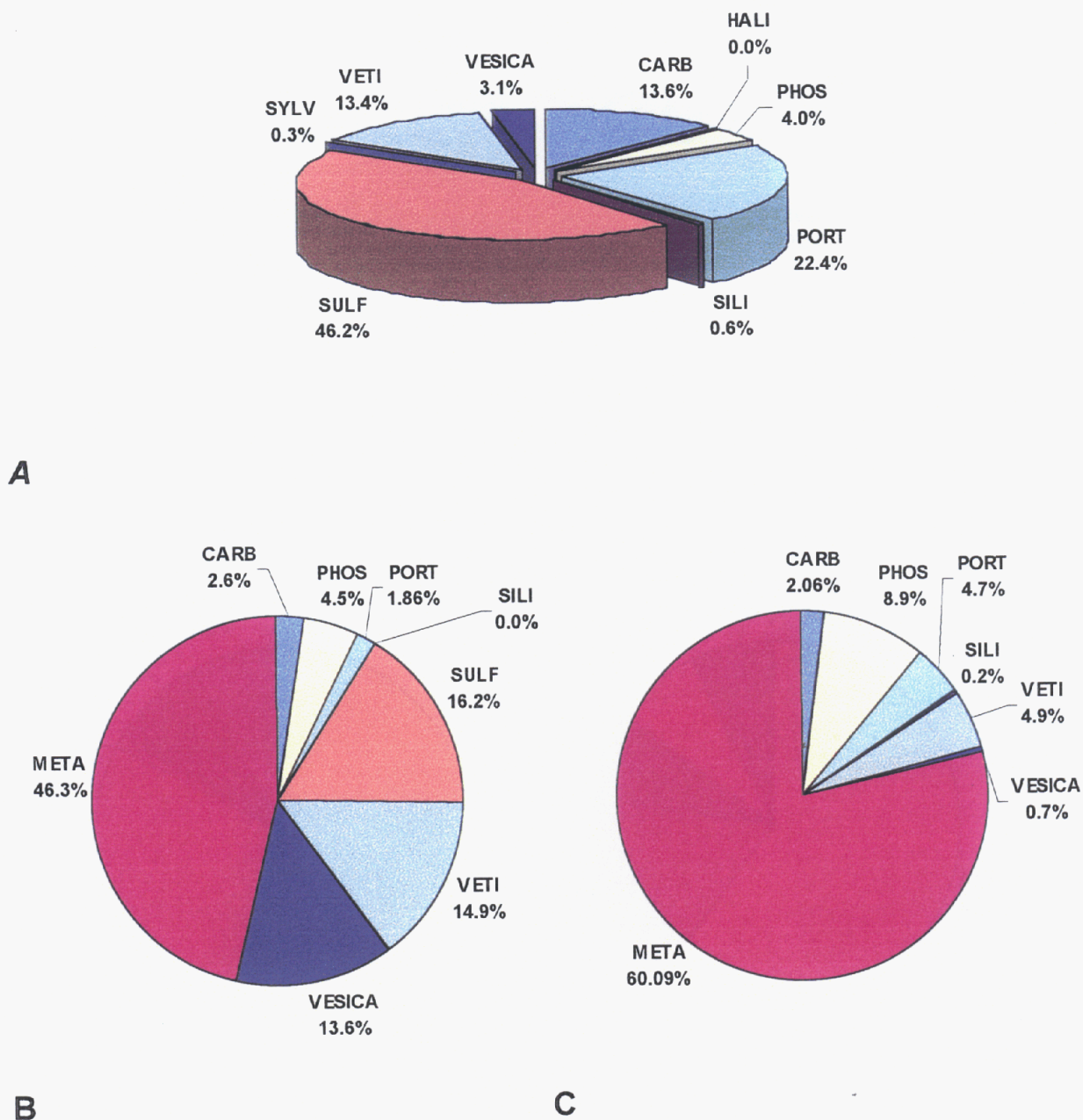


Fig. 41 - REFIDI lavé fraction 50-250 µm : distribution modale des phases cardinales et accessoires (A) et distribution des métaux, zinc (B) et plomb (C). N.B. META, stock métal non réparti.

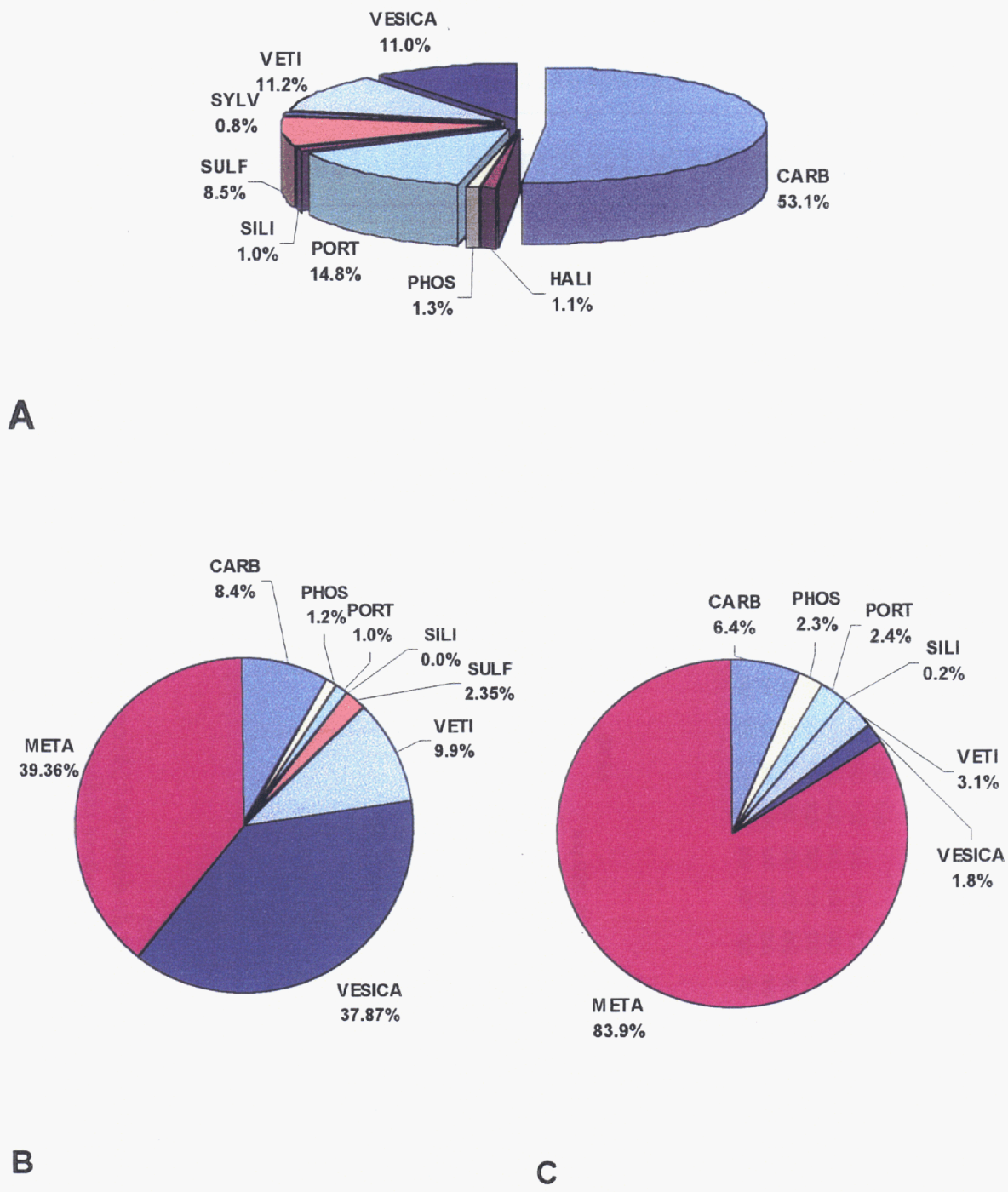


Fig. 42 - REFIDI lavé fraction 50-250 µm : distribution modale des phases cardinales et accessoires (A) et distribution des métaux, zinc (B) et plomb (C). N.B. META, stock métal non réparti.

La prise en compte du zinc par le modèle est assez médiocre, avec une répartition préférentielle dans les verres. Le plomb est mal réparti dans les solides analysés, conformément aux anomalies ponctuelles mises en évidence par l'étude microscopique.

Le chrome est surestimé par le modèle. Ses faibles teneurs relatives (dosage médiocre) et sa distribution en anomalies ponctuelles de très faible taille (répartition aléatoire) pourraient expliquer cette surestimation.

5.6. SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS

• *Fractionnements physiques*

En raison de l'extrême finesse de la majorité des particules constitutives du REFIDI (75 % < 50 µm), le tamisage à sec s'est avéré inopérant et délicat à mettre en œuvre à cause de « l'envolement » de la chaux.

Le lavage modéré n'a pas permis un enrichissement suffisant des phases insolubles pour permettre l'optimisation de leur caractérisation. La concentration et la précipitation probables des sulfates, relativement peu solubles, comme la thénardite et l'anhydrite, ainsi que la cristallisation des carbonates, diluent encore trop les phases insolubles pour permettre leur analyse en DRX. En outre, la présence encore importante de la portlandite dans les fractions lavées montre que les quantités d'eau utilisées pour ce tamisage étaient insuffisantes.

Ainsi, pour tout échantillon de REFIDI issu d'un procédé d'épuration à sec par la chaux, une amélioration du lavage s'impose en augmentant la quantité d'eau pour atteindre un pH de l'ordre de 8. En outre, si l'on veut se débarrasser des sulfates il sera nécessaire de déplacer les équilibres pour les laver, en ajoutant du bicarbonate et, en fin d'opération, produire une attaque acide ménagée des carbonates.

• *Analyses chimiques globales*

Les bilans chimiques démontrent qu'une partie des métaux lourds complexés par les chlorures sont lessivés lors du tamisage sous eau. Ainsi, dans le cas d'un bilan précis, l'analyse des résidus de lavage après séchage s'avère donc indispensable.

• *Microcaractérisation*

Les observations micrographiques et les analyses semi-quantitatives rendent compte de l'extrême diversité des phases constitutives du REFIDI, généralement vitreuses. Cette diversité s'accompagne d'une forte hétérogénéité de la distribution des métaux lourds aussi bien dans leur expression (diluée ou exprimée, « solutions solides » aux pourcentages variés) que dans la taille des entités porteuses qui rendent extrêmement aléatoires leur analyse et leur identification. Une typologie menée à partir d'un échantillonnage suffisamment étendu de REFIDI paraît nécessaire. Elle permettrait de

mettre à jour les grandes tendances autorisant une meilleure identification des associations majeures.

La microcartographie s'avère un outil puissant permettant d'identifier d'une part, des associations symptomatiques de processus et d'autre part, des minéraux non accessibles aux outils classiques de la minéralogie : silice finement dispersée dans les agrégats issus de la stabilisation des fumées, associations chlore et calcium (chlorures de calcium).

Les analyses ponctuelles n'ont pas permis de caractériser les chlorures, ni de retrouver les métaux et les alliages décrits lors des observations. Dans le cas des chlorures, l'ordre des opérations doit être mis en cause. En effet, l'analyse après cartographie ne permet pas de quantifier la totalité du chlore. Dans le cas de NaCl comme de KCl il est très probable que le chlore ait été sublimé lors du premier passage sous le faisceau électronique et que les alcalins aient migré. L'impossibilité de retrouver l'agrellite riche en Na (identifiée par diffractométrie X) tient probablement de la même problématique. Dans le cas des alliages, deux faits aux effets conjugués doivent être pris en considération :

- l'échantillon analysé n'est pas assez représentatif ;
- la finesse des plages décrites sont à la limite du pouvoir de discrimination du faisceau de la sonde électronique.

• **Réconciliation des données**

La réconciliation des données a abouti à des résultats peu satisfaisants. Les mauvais résultats obtenus sur les alcalins (Na, K) et le chlore sont en partie dus à la non prise en compte des chlorures de calcium qui n'ont pas été caractérisés par les méthodes classiques mises en œuvre. Seule la microcartographie a permis de supposer la présence de tels minéraux par la localisation de Cl et de Ca sur des zones identiques.

Ainsi, on peut se demander si la bonne ou la mauvaise cohérence des résultats, lors d'une réconciliation de données, constitue-t-elle un indicateur suffisamment explicite, permettant de juger de la qualité des opérations aval : minéraux non pris en compte, fiabilité des analyses ?

Les résultats peu satisfaisants obtenus sur les éléments majeurs entraînent automatiquement des résultats non fiables sur les métaux avec une amplification des incohérences.

6. Suivi d'un procédé d'inertage

Dans le cas d'un suivi de procédé chimique de stabilisation, les objectifs sont les suivants :

- définir les phases minéralogiques présentes dans les produits solides issus des phases clés du procédé d'inertage ;
- documenter à travers les variations chimiques et minéralogiques des solides les processus physico-chimiques majeurs mis en jeu ;
- localiser et définir le comportement des éléments que l'on souhaite stabiliser ;
- apporter à travers l'analyse des solides les arguments permettant de valider ou non la pertinence du procédé mis en jeu ;
- proposer des protocoles de caractérisation prenant en compte les contraintes impliquées par une démarche industrielle.

Le matériau solide choisi dans le cadre de cette étude correspond à une cendre volante. Les échantillons sélectionnés pour cette étude proviennent des différents stades d'un procédé de phosphatation ayant pour objectif l'inertage et la banalisation des cendres ainsi traitées (fig. 43) soit : une cendre volante brute (CV BRUT), une cendre volante lavée (CV LAVE), une cendre volante phosphatée (CV PHOS), une cendre volante calcinée (CV CALC).

Ce produit issu de la filtration des fumées est un Résidu d'Épuration de Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères (REFIOM). Il est de ce fait considéré comme un produit ultime nécessitant un stockage en centre technique de classe 1 après solidification et stabilisation par des matrices à base de liants hydrauliques.

Les cendres volantes faisant l'objet du traitement d'inertage correspondent aux particules obtenues par filtration des fumées avant épuration des gaz de combustion par le procédé Neutrec® (utilisation du bicarbonate de soude $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ pour neutraliser les gaz $[\text{HCl}$, SO_2 , métaux volatils] issus de la combustion des ordures ménagères). Les cendres volantes ainsi obtenues sont, après un lavage pour extraire les phases solubles, phosphatées à l'acide phosphorique puis calcinées à 700-800 °C. Cette calcination a pour but premier l'élimination des matières carbonées dont les dioxines-furanes.

6.1. FRACTIONNEMENTS PHYSIQUES

Deux protocoles de séparation des minéraux ont été mis en œuvre : fractionnement à sec pour analyse et fractionnement avec produit dispersant pour récupérer des fractions « propres » et faciliter les opérations ultérieures : tri magnétique, tri électromagnétique, tri densimétrique. Le produit phosphaté (CV PHOS) et le produit phosphaté-calciné (CV CALC) qui constituent les étapes finales du procédé ont été plus particulièrement étudiés.

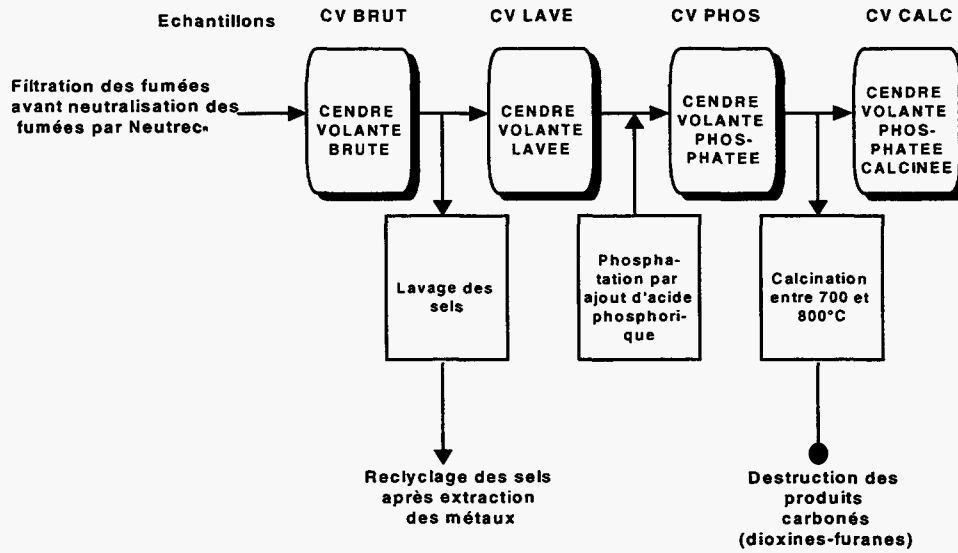


Fig. 43 - Suivi d'un procédé de stabilisation : organigramme simplifié du procédé, localisation des quatre échantillons étudiés.

Essai à l'eau avec dispersant.

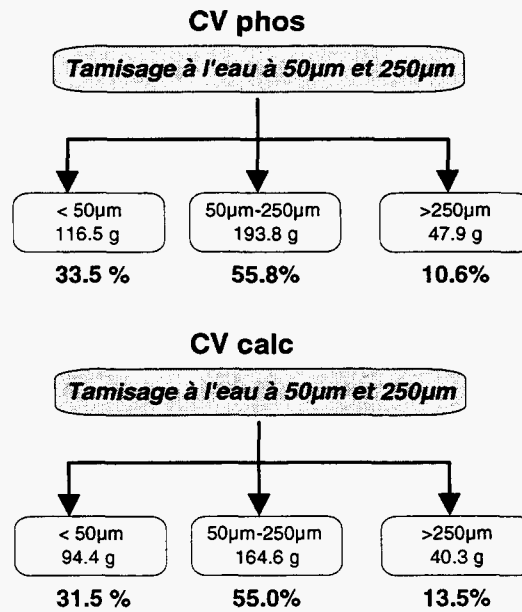


Fig. 44 - Suivi d'un procédé de stabilisation : protocole de tamisage et rendement des fractionnements granulométriques après ajout de dispersant (0,2 % de bicarbonate de soude).

A cause d'une importante cohésion existant entre les particules fines et les particules plus grossières, la séparation en deux classes granulométriques (inférieure et supérieure à 50 µm) s'est avérée, par tamisage à sec ou sous eau, peu performante. Seul l'ajout de bicarbonate de soude permettant de créer un milieu plus dispersant (tamponné à pH ≈ 9) modifie l'état de surface des particules, notamment des fines, en augmentant leur mouillabilité. Avec une eau traitée au bicarbonate, le rendement de l'opération de séparation des particules fines de 13,6 % à sec est passé à environ 30 % (fig. 44).

6.2. IDENTIFICATION DES PHASES CRISTALLINES MAJEURES

• Diffraction X

Espèces minérales			CV brut	CV lavé	CV phos	CV calc
Sels	Halite	NaCl	***			
	Sylvite	KCl	***			
Carbonate	Calcite	CaCO ₃	*	***	***	*
Sulfates	Anhydrite	CaSO ₄	**			*
	Gypse	CaSO ₄ .2H ₂ O			*	
Phosphates	Apatite	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH,F,Cl) ₂	*p	*	*p	***
	Whitlockite	Ca ₃ (PO ₄) ₂				*p
Silicates	Microcline	KAlSi ₃ O ₈	*	*	*	*
	Plagioclase	NaAlSi ₃ O ₈		*	*	
	Gehlenite	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	*	***	***	***
	Vésuvianite	(1)				*p
Oxydes	Quartz	SiO ₂	*	*	*	
	Rutile	TiO ₂	*p			
Fraction vitreuse			% assez important			

(1) Vésuvianite $Ca_{10}Mg_2Al_4(SiO_4)_5(Si_2O_7)_2(OH)_4$

Tabl. 32 - Suivi d'un procédé de stabilisation : récapitulatif de l'étude radiocristallographique des différents échantillons de cendres volantes (du plus important* au plus faible* ; probable p).**

L'analyse radiocristallographique permet de mettre en évidence les phases majeures représentées à plus 5 %. Outre, les phases minérales classiquement représentées dans ces produits, feldspaths, géhlénite, vésuvianite, hématite, quartz, rutile, les variations minéralogiques notées sont conformes aux procédés de traitement mis en œuvre :

- perte des sels solubles avec le lavage et carbonatation du résidu (favorisé par un milieu basique) ;
- apparition d'espèces phosphatées de type apatite au cours de la phosphatation ;
- apparition probable d'un autre type de phosphate, la whitlockite et diminution de la calcite au cours de l'étape finale de calcination.

• **Spectroscopie infrarouge (fig. 45)**

La spectrométrie infrarouge (I.R.) confirme la présence d'apatite et de calcite sur les produits phosphatés et phosphatés calcinés (fig. 45A), avec d'une part une $\nu\text{PO}_4^{(-3)}$ bien individualisée à $1\,040\text{ cm}^{-1}$ pour le groupement phosphate de l'apatite et d'autre part une $\nu\text{CO}_3^{(-2)}$ bien individualisée à $1\,420\text{-}1\,425\text{ cm}^{-1}$, pour le carbonate de la calcite. Les bandes d'absorbance obtenues ne sont pas assez fines pour préciser le type de l'apatite. Notamment la présence de carbonate-apatite de type B ne peut pas être écartée dans la bande $\nu\text{CO}_3^{(-2)}$ à $1420\text{-}1425\text{ cm}^{-1}$. Du fait de la présence de calcite, et avec la probabilité d'absorbances $\nu\text{CO}_3^{(-2)}$ liées à la calcite (entre $1\,417\text{-}1\,480\text{ cm}^{-1}$), il n'est pas possible d'aller bien au-delà dans l'interprétation des données. L'exemple d'un échantillon naturel bien cristallisé est donné pour montrer que même dans un cas « idéal », l'incertitude demeure. Dans le cas d'un mélange de carbonate et de fluor-carbonate-apatite (gisement de Gafsa, Maroc), le recouvrement des pics $\nu\text{CO}_3^{(-2)}$ de la fluor-carbonate-apatite ($1\,425$ et $1\,454\text{ cm}^{-1}$) et des pics des $\nu\text{CO}_3^{(-2)}$ pour les carbonates (de $1\,417$ à $1\,430$ et $\pm 1\,480\text{ cm}^{-1}$) rend également le diagnostic difficile (fig. 45B).

L'augmentation de la hauteur du pic d'absorbance lié au groupement PO_4 , lors de la calcination, démontre une meilleure cristallinité de l'apatite et vraisemblablement une augmentation de la quantité de phosphate de calcium cristallisé. A l'inverse, l'effondrement du pic d'absorbance du carbonate démontre une diminution de la quantité en calcite au cours du traitement thermique.

Une étude complémentaire a été réalisée afin de tester diverses hypothèses concernant le procédé et notamment l'étape de calcination pour :

- tester l'hypothèse du blocage de la réaction $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2(\text{g})$ par la présence de « phosphates réactifs »⁹ qui favoriserait la cristallisation d'apatite aux dépens de la calcite au moment de la calcination ;
- d'améliorer la finesse de l'interprétation concernant la nature de l'apatite et son éventuel contenu en ion $\text{CO}_3^{(-2)}$.

L'hypothèse concernant le blocage de la formation de CaO par les « phosphates réactifs » a été évaluée par calcination directe de cendres volantes lavées non traitées. Cette expérience menée dans des conditions expérimentales identiques à celles du procédé de stabilisation (2 h à 750 °C) est concluante. Elle montre bien qu'en l'absence de phosphore (fig. 6A) la calcination se traduit par la déstabilisation de la calcite sous forme de CaO (puis de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par hydratation). Ainsi, la présence de « phosphates réactifs » dans CV PHOS bloque bien la formation de CaO dans CV CALC, pendant la calcination. De plus, la calcination s'accompagne d'une amélioration de la cristallinité du quartz avec une croissance de l'intensité des absorbances liées à ce minéral. Le carbonate résiduel est marqué par un dédoublement de la $\nu\text{CO}_3^{(-2)}$ ($1\,484$ et $1\,421,8\text{ cm}^{-1}$). Ce dernier est imputable à une amorphisation du carbonate et/ou une néoformation de vatérite (espèce polymorphe de la calcite).

⁹ « Phosphates réactifs » : phosphates de calcium de stœchiométrie intermédiaire ($\text{Ca}/\text{P} < 1,67$) vis-à-vis de l'apatite qui est le phosphate de calcium le plus stable.

Pour améliorer la finesse de l'interprétation des raies de l'apatite néoformée dans le produit phosphaté et calciné (CV PHOS, CV CALC) deux voies ont été explorées :

- attaque ménagée par de l'acide acétique dilué ;
- analyse spectrale sur la fraction fine (< 50 µm).

La première opération avait pour but une décarbonatation du produit pour éliminer les interférences possibles entre les absorbances du $\text{CO}_3^{(-2)}$ de la calcite et celle du $\text{CO}_3^{(-2)}$ éventuellement contenu dans le phosphate. Bien que les résultats ne soient pas optimaux (fig. 45C) car ils montrent un début d'attaque de l'apatite, marquée par la diminution de la finesse des raies liées à la vibration des phosphates ($1\ 050$ et $985\ \text{cm}^{-1}$), l'absence d'absorbance autour de $1\ 456$ et $1\ 428\ \text{cm}^{-1}$ confirme que les apatites néoformées au cours du procédé ne contiennent pas de $\text{CO}_3^{(-2)}$ dans leur maille. L'analyse spectrométrique sur les fractions fines (fig. 45D) n'apporte aucune amélioration du diagnostic.

• **Spectroscopie proche infrarouge**

Dans le même ordre d'idées, des essais de spectrométrie proche infrarouge (gamme allant de $1\ 300$ à $2\ 500\ \text{nm}$) ont été réalisés sur des échantillons de phosphates naturels à titre de pré faisabilité. Cette technique spectrométrique moins discriminante, n'ayant pas donné de résultats concluants, a été abandonnée.

6.3. ANALYSES CHIMIQUES GLOBALES

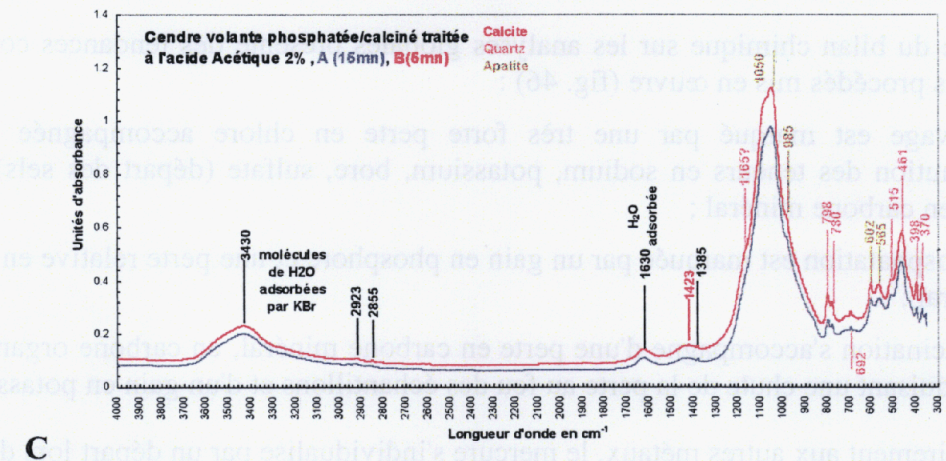
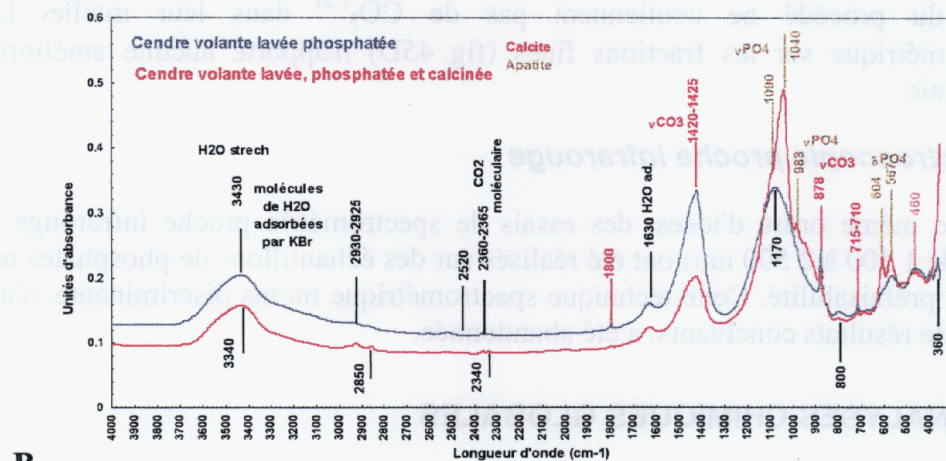
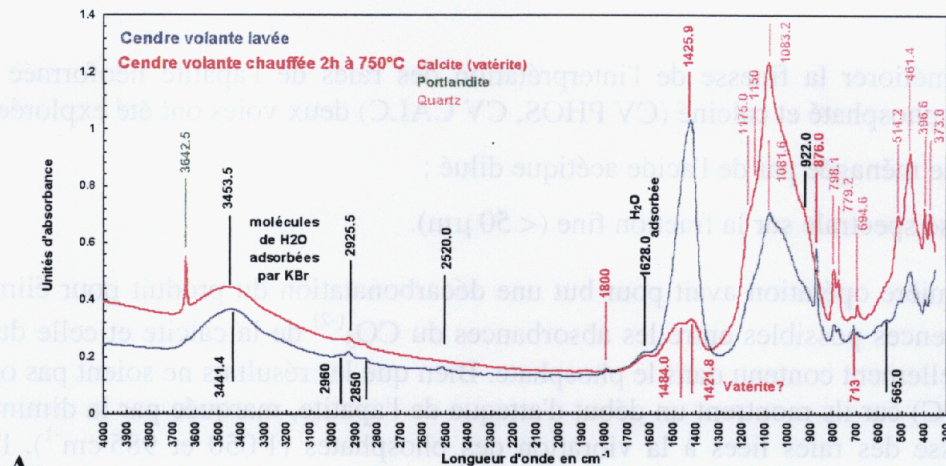
• **Analyses chimiques sur les produits non fractionnés** (tabl. 30 et 34)

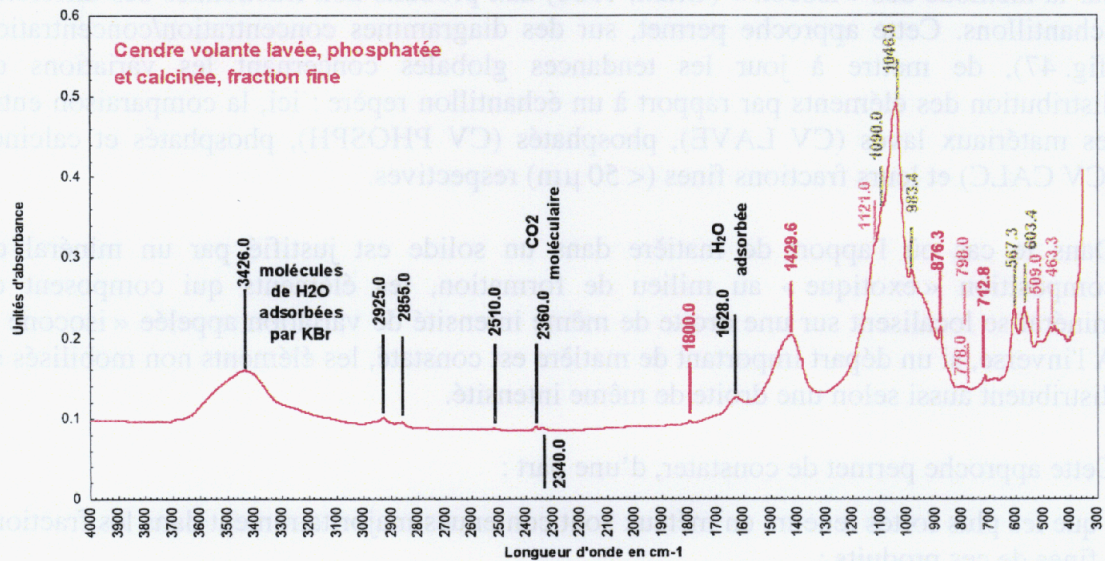
L'étude du bilan chimique sur les analyses globales présente des tendances cohérentes avec les procédés mis en œuvre (fig. 46) :

- le lavage est marqué par une très forte perte en chlore accompagnée par une diminution des teneurs en sodium, potassium, bore, sulfate (départ des sels) et d'un gain en carbone minéral ;
- la phosphatation est marquée par un gain en phosphore et une perte relative en carbone minéral ;
- la calcination s'accompagne d'une perte en carbone minéral, en carbone organique, en Cl induisant une chute de la perte au feu des échantillons et d'un gain en potassium (?).

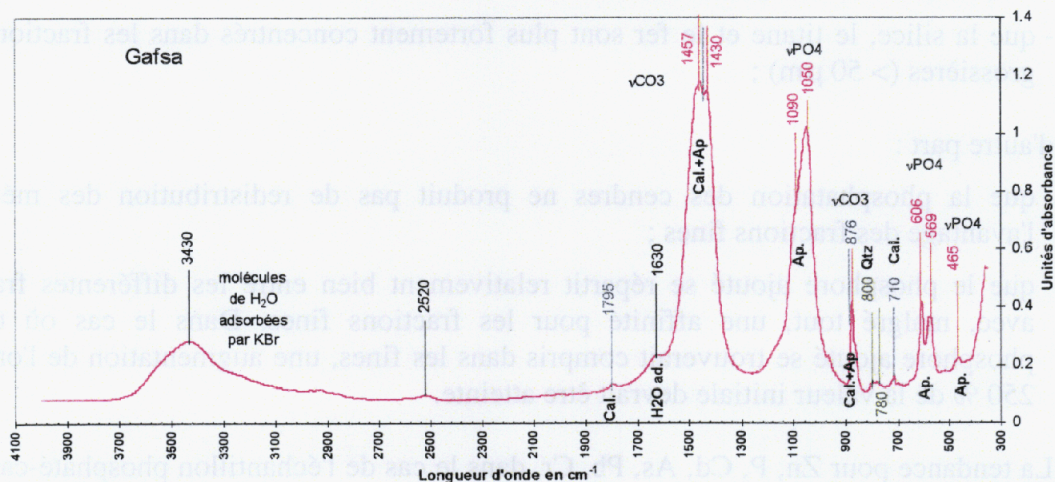
Contrairement aux autres métaux, le mercure s'individualise par un départ lors du lavage des sels et d'un gain (?) lors de la phosphatation. Ce dernier est difficilement explicable dans l'état des connaissances sur le sujet : il pourrait être associé à une anomalie due à un effet de pépité¹⁰ lors de l'échantillonnage. Remarquons simplement que les très faibles teneurs enregistrées et le nombre limité de données mériteraient des compléments avant de présenter des conclusions définitives.

¹⁰ Effet de pépité, effet dû à des particules très riches en un élément donné, qui donnent de très fortes teneurs très locales, inhérentes à un échantillonnage mal adapté et peu représentatif, effet commun pour l'or.





D



E

Fig. 45 - Suivi d'un procédé de stabilisation : spectroscopie infrarouge, (A) cendre lavée (CV LAVE) ; (B) cendre phosphatée (CV PHOS) puis calcinée (CV CALC) ; (C) cendre phosphatée calcinée (CV CALC) décarbonatée à l'acide acétique ; (D) cendre phosphatée calcinée (CV CALC), fraction inférieure à 50 μm ; (E) carbonate-apatite naturelle mélangée avec des carbonates et du quartz (gisement de Gafsa, Maroc).

• **Comparaisons entre différentes granulométries (tabl. 33 et 34)**

En général, dans les produits d'incinération, les particules fines < 50 µm contiennent la majorité des minéraux néoformés au cours de la maturation et les plus fortes concentrations en métaux. Cette granulométrie a été donc choisie pour être comparée par la méthode des « isocon » (Grant, 1986) aux produits non fractionnés des différents échantillons. Cette approche permet, sur des diagrammes concentration/concentration (fig. 47), de mettre à jour les tendances globales concernant les variations de distribution des éléments par rapport à un échantillon repère : ici, la comparaison entre les matériaux lavés (CV LAVE), phosphatés (CV PHOSPH), phosphatés et calcinés (CV CALC) et leurs fractions fines (< 50 µm) respectives.

Dans le cas où l'apport de matière dans un solide est justifié par un minéral de composition « exotique » au milieu de formation, les éléments qui composent ce minéral se localisent sur une droite de même intensité de variation appelée « isocone ». A l'inverse, si un départ important de matière est constaté, les éléments non mobilisés se distribuent aussi selon une droite de même intensité.

Cette approche permet de constater, d'une part :

- que les plus fortes teneurs en métaux sont contenues majoritairement dans les fractions fines de ces produits ;
- qu'avant traitement les produits fins de l'échantillon lavé (CV LAVE) sont plus riches en phosphore que le produit global ;
- que la silice, le titane et le fer sont plus fortement concentrés dans les fractions plus grossières (> 50 µm) ;

d'autre part :

- que la phosphatation des cendres ne produit pas de redistribution des métaux à l'avantage des fractions fines ;
- que le phosphore ajouté se répartit relativement bien entre les différentes fractions avec, malgré tout, une affinité pour les fractions fines. Dans le cas où tout le phosphore ajouté se trouverait compris dans les fines, une augmentation de l'ordre de 250 % de la valeur initiale devrait être atteinte.

La tendance pour Zn, P, Cd, As, Pb, Cr, dans le cas de l'échantillon phosphaté-calciné à se localiser selon une droite (« isocone ») ne peut être considérée dans l'état des travaux que comme fortuite. Cette tendance, qui laisserait supposer un piégeage de Zn, Cd, As, Pb, Cr par les phosphates, doit, pour être considérée, être reproduite sur d'autres échantillons provenant d'essais différents.

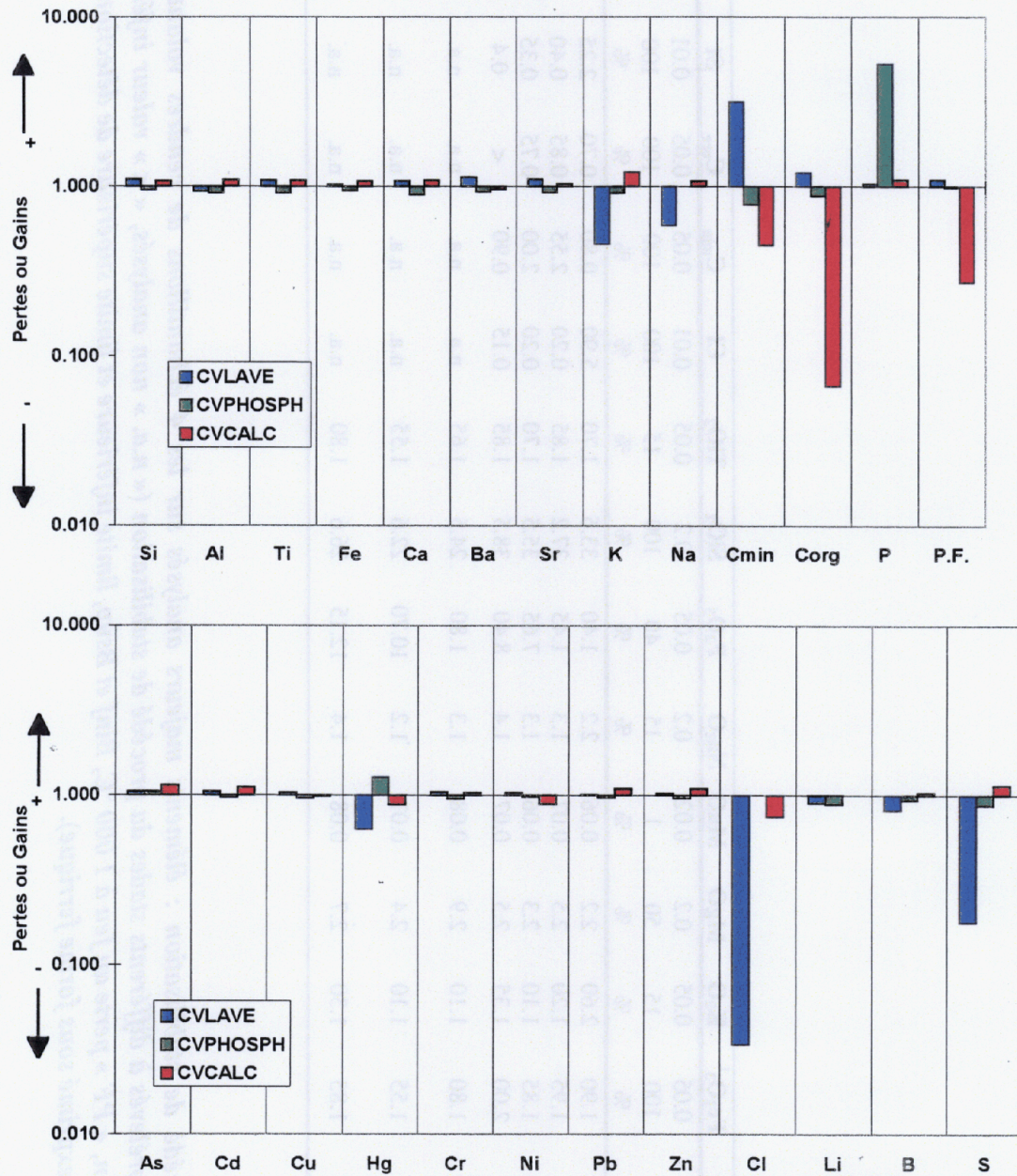


Fig. 46 – Suivi d'un procédé de stabilisation : diagrammes pertes et gains ; bilans relatifs d'un stade du procédé par rapport au précédent, lavé (CV LAVE) par rapport à brut (CV BRUT), ...; ordonnée en valeurs de $\log_{10}(X_i^{An+1}/X_i^{An})$ avec i représentant l'élément pris en compte.

	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃ [†]	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	Cl	C _{min}	C _{org}	St	PF	Total
BINF	0.2	0.1	0.05	0.05	0.2	0.02	0.2	0.05	0.2	0.05	0.01	0.05	0.05	0.01	0.1	
BSUP	60	60	100	15	50	1	15	40	100	15	100	100	100	100	100	
UNIT	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
CVBRUT)	11.6	24.2	1.90	2.60	2.2	0.06	2.2	1.40	33.6	1.70	5.90	0.80	0.70	2.25	11.2	102.3
CVLAVE	10.9	26.0	1.95	1.20	2.5	0.07	1.3	1.45	37.2	1.85	0.20	2.55	0.85	0.40	12.3	100.7
CV PHOSPH	10.0	23.2	1.85	1.10	2.3	0.06	1.3	7.65	35.5	1.70	0.20	2.00	0.75	0.35	12.1	100.1
CV CALC	11.0	25.4	2.00	1.35	2.5	0.07	1.4	8.40	38.5	1.85	0.15	0.90	<	0.4	3.3	97.2
CVLAVE <50µm	11.3	31.6	1.80	1.10	2.9	0.08	1.3	1.80	24.5	1.65	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	16.5	94.5
CV PHOSPH <50µm	11.2	26.3	1.55	1.10	2.4	0.07	1.2	10.70	22.6	1.55	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	16	94.7
CV CALC <50µm	12.5	30.0	1.85	1.30	2.7	0.08	1.4	12.15	26.6	1.80	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	3.3	93.7

Tabl. 33 - Suivi d'un procédé de stabilisation : éléments majeurs analysés sur les 4 échantillons de cendres volantes et les fractions fines prélevés à différents stades du procédé de stabilisation (« n.a. » non analysés, « < » valeur inférieure au seuil de détection, « PF » perte au feu à 1 000 °C, Binf et Bsup, limite inférieure et limite supérieure de détection, Fe₂O₃[†] fer total exprimé sous forme ferrique).

	Ag	As	B	Ba	Be	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Hg	La	Li	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	V	W	Zn	Zr
BINF	0.2	20	10	10	2	2	10	5	10	5	0.1	20	10	5	10	10	10	10	5	10	10	5	20
BSUP	300	50000	18000	3500	3500	5000	5500	25000	13000	8000	1000	15000	40000	7500	18000	6000	25000	20000	10000	40000	15000	20000	13000
UNIT	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t
CV BRUT	39.3	19	166	1400	<	105	36	19	318	581	5.1	24	40	17	50	4076	398	866	390	42	28	10141	129
CV LAVE	38.5	20	136	1586	2	110	42	20	332	602	3.2	27	36	13	52	4107	378	861	433	48	27	10416	141
CV PHOSPH	38.4	21	128	1479	<	107	38	19	317	579	4.1	25	32	13	51	3966	371	847	399	45	28	9990	120
CV CALC	42.4	24	133	1426	<	119	40	20	330	571	3.6	25	32	14	45	4328	410	937	412	47	29	10916	106
CV LAVE <50µm	67.5	43	175	1478	2	214	46	24	506	862	n.a.	27	37	18	50	9000	698	1555	496	47	41	18405	111
CV PHOSPH <50µm	58.9	32	138	1326	2	178	40	21	423	731	n.a.	25	33	15	44	7500	575	1323	431	41	36	15415	84
CV CALC <50µm	60.4	35	150	1556	2	169	47	24	479	730	n.a.	28	37	17	55	5829	645	1450	485	47	37	16243	112

Tabl. 34 - Suivi d'un procédé de stabilisation : éléments traces analysés sur les échantillons de cendres volantes et les fractions fines prélevés à différents stades du procédé de stabilisation (« n.a. » non analysés, « < » valeur inférieure au seuil de détection).

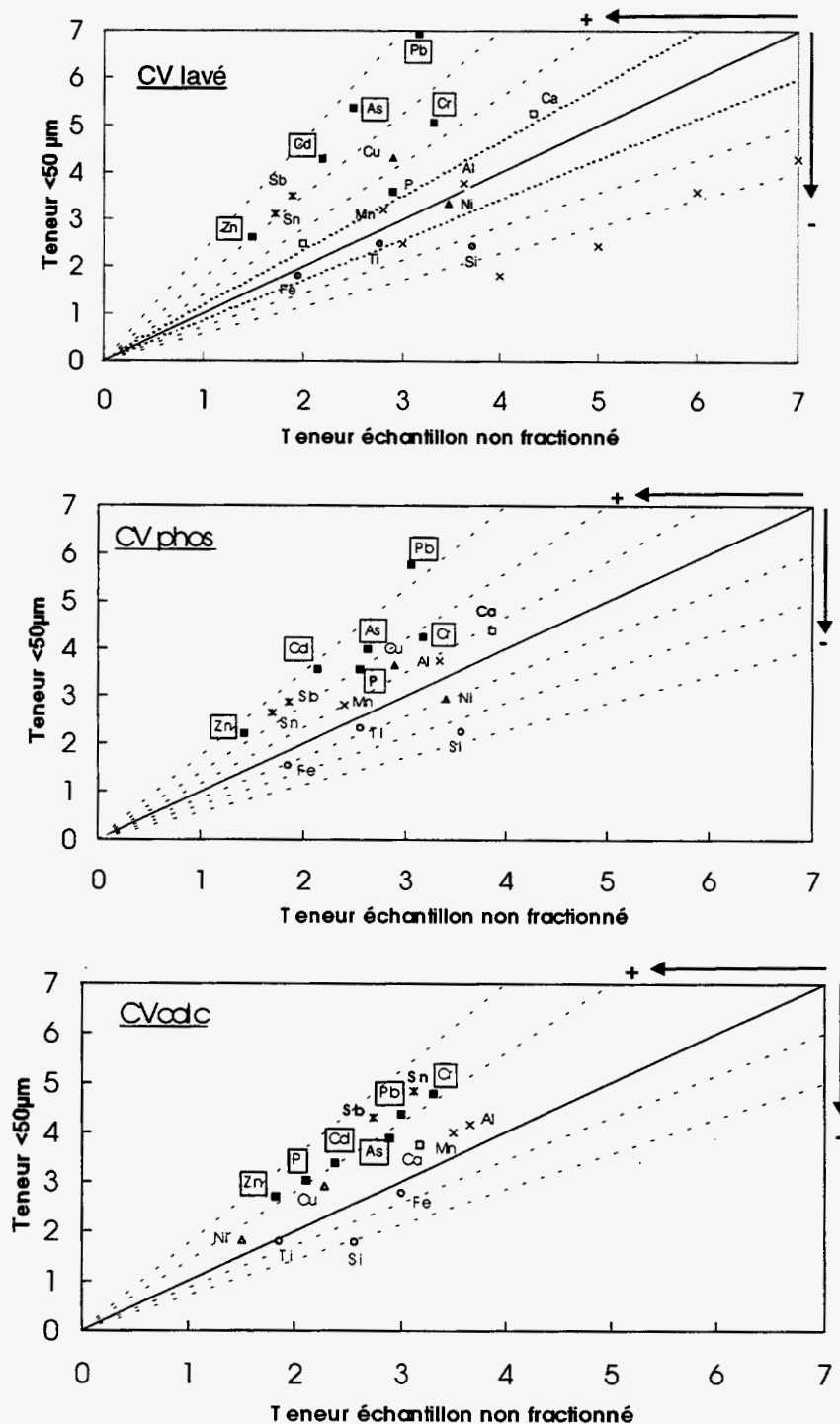


Fig. 47 - Suivi d'un procédé de stabilisation : diagramme composition/composition, comparaison entre l'échantillon non fractionné et sa fraction fine (< 50 μm) ; les valeurs des éléments ont été multipliées par des facteurs de correction de manière à être représentés de façon homogène ; droites de même variation (« isocone ») tracées pour des rapports de 7/3, 7/4, 7/5, 7/6, 7/7 (droite de non variation), 6/7, 5/7, 4/7, 3/7.

6.4. MICROCARACTÉRISATION

6.4.1. Observations au microscope à balayage

Les néoformations phosphatées sont bien identifiées sur les cendres. Elles se présentent principalement (fig. 48 à 49) :

- sous forme d'aiguilles de minéraux précipités ;
- d'encroûtements sur des grains ;
- en remplacement probable de carbonates.

Outre ces néoformations, il faut noter la présence de calcite résiduelle malgré la phosphatation (fig. 50). Son habitus fait penser à une néoformation advenue au cours du traitement : épuration des fumées et/ou lavage.

6.4.2. Cartographie élémentaire

La cartographie à la microsonde permet de visualiser la distribution du calcium et du phosphore. Elle permet aussi de visualiser la distribution des métaux lourds, *a priori*, les plus impliqués (Pb, Zn) dans le processus de phosphatation ; à une échelle plus globale, de déduire les effets du traitement sur la distribution des éléments ; enfin, de voir l'habitus¹¹ des phases et leurs interrelations géométriques.

Pour l'échantillon phosphaté (CV PHOS), l'analyse comparative entre la distribution du calcium et du phosphore sur les cartographies élémentaires met en évidence plusieurs types de comportements pour ces éléments :

- un comportement antinomique (fig. 51A-D) où la distribution de ces éléments alterne, laissant supposer, suivant les cas, à la présence de calcite pure ou de minéral phosphaté pauvre en calcium ;
- l'association sur un même grain avec un décalage de leurs distributions respectives (fig. 51C, D) ;
- une distribution synchrone des deux éléments probablement due à de l'apatite néoformée (fig. 51E, F) qui enrobe un grain de quartz (fig. 51G).

Concernant l'échantillon calciné (CV CALC), on retrouve les mêmes tendances de distribution mais estompées par l'effet de la cristallisation. Les associations phosphore et calcium sont statistiquement mieux représentées, corollaires d'une meilleure cristallinité avec la formation d'apatite franche.

Les métaux choisis pour cette étude sont le plomb et le zinc, car les teneurs mesurées garantissent une lisibilité non discutable des images. Les deux éléments ont fait l'objet d'une cartographie. Conformément aux résultats de chimie globale, donnant le zinc plus abondant que le plomb, le zinc est plus visible en microcartographie. Pour rendre ces images plus lisibles, les associations identifiées ont été numérotées de 1 à 12. Pour simplifier l'analyse visuelle des images, elles ne tiennent compte que de quatre éléments : Pb, Zn, Ca, P.

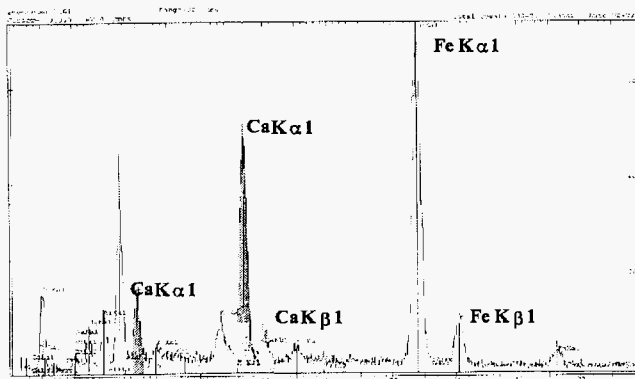
¹¹ Forme prise par une substance ou un corps, un objet, et notamment une forme cristalline.



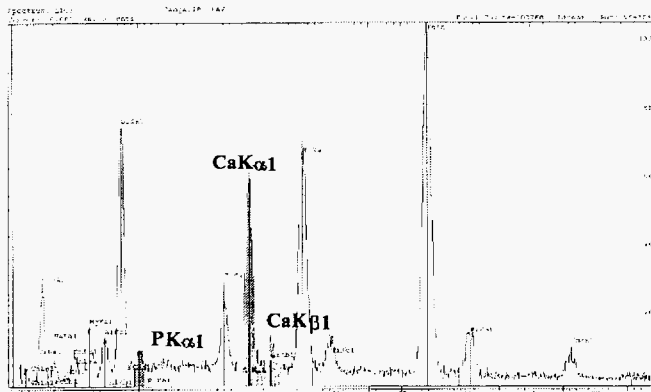
A



B



A



B

Fig. 48 - Suivi d'un procédé de stabilisation (images MEB en électrons primaires et analyse semi-quantitative -EDS-) : fibres de phosphates de calcium néoformées (A) et surface de grain avec pellicule de phosphate (B).

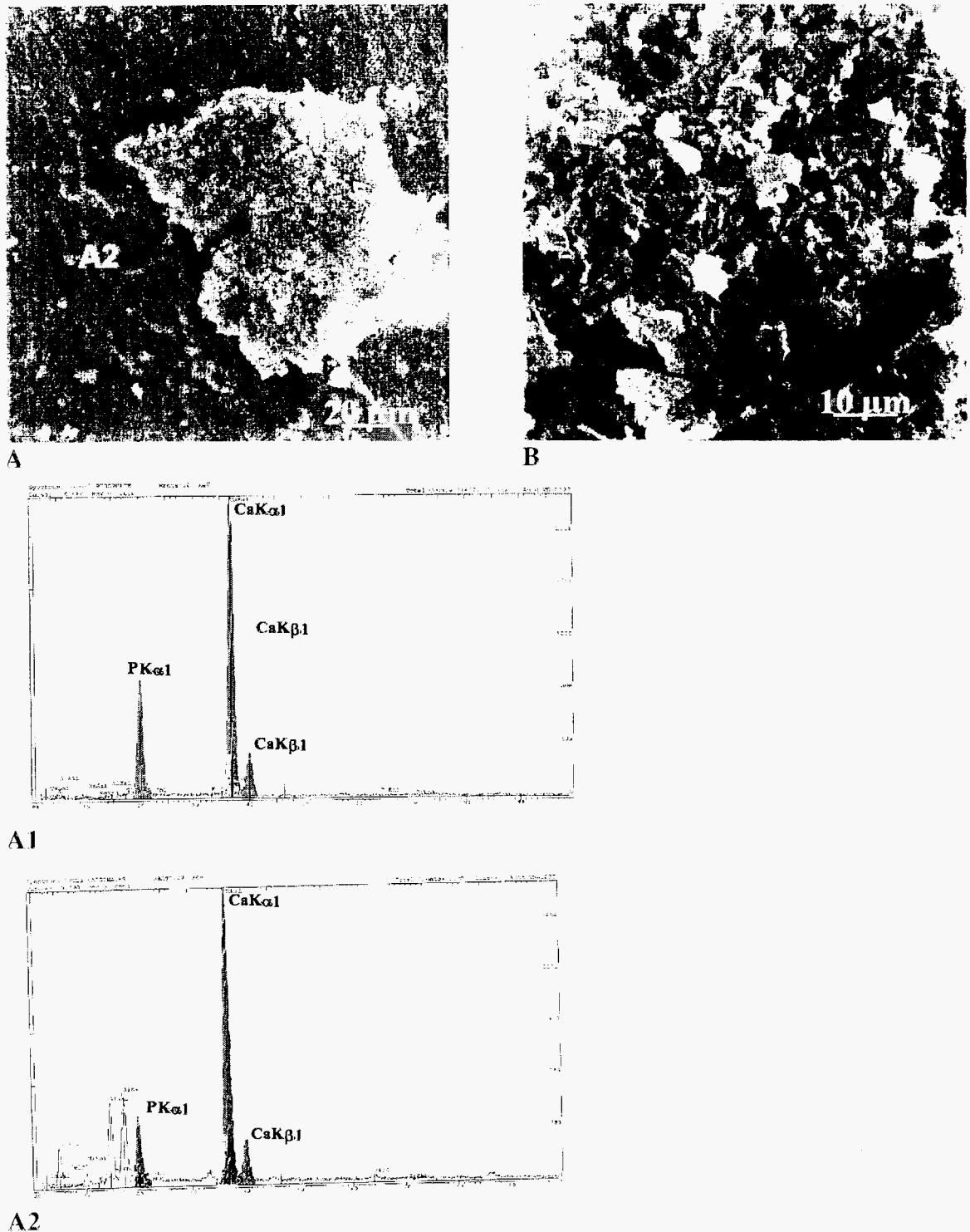


Fig. 49 - Suivi d'un procédé de stabilisation (images MEB en électrons primaires et analyse semi-quantitative -EDS-) : plaquette de carbonate (s.l.) en voie de phosphatation (A), détail du grain (B) ; les spectres A1 et A2 correspondent aux analyses semi-quantitatives (E.D.S.) des zones A1 et A2 de la photo A.

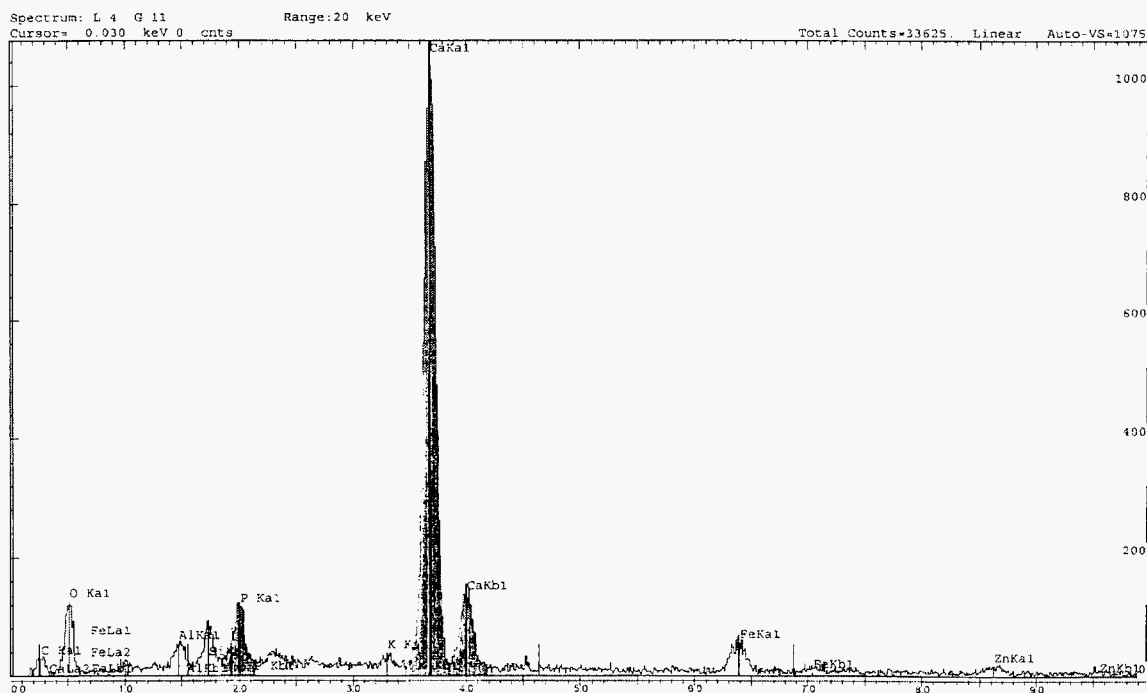
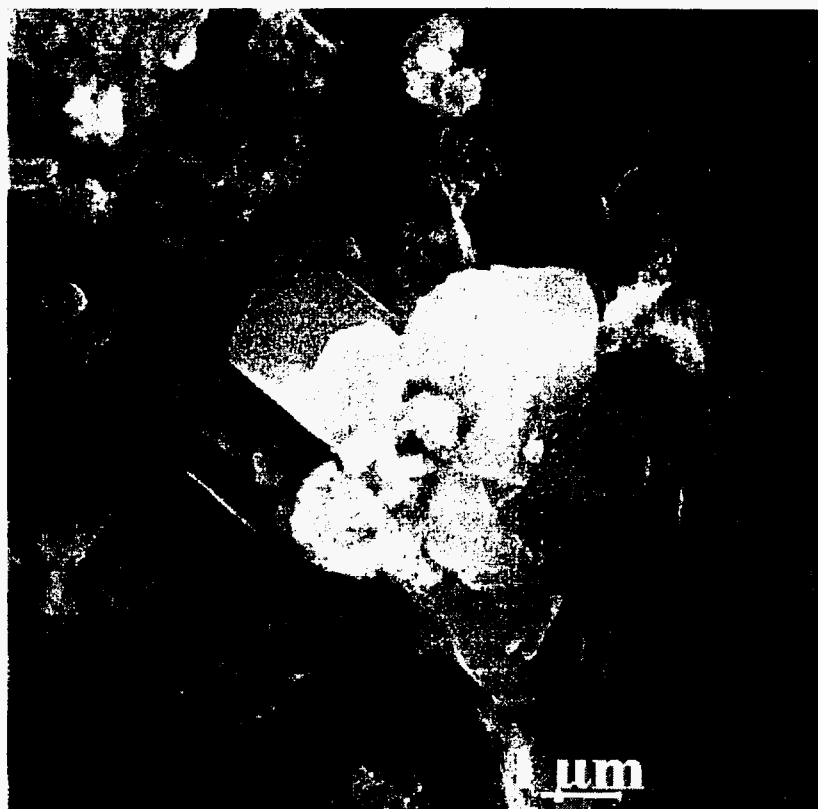


Fig. 50 - Suivi d'un procédé de stabilisation (images MEB en électrons primaires et analyse semi-quantitative -EDS-) : carbonates néoformés au cours du procédé de stabilisation.

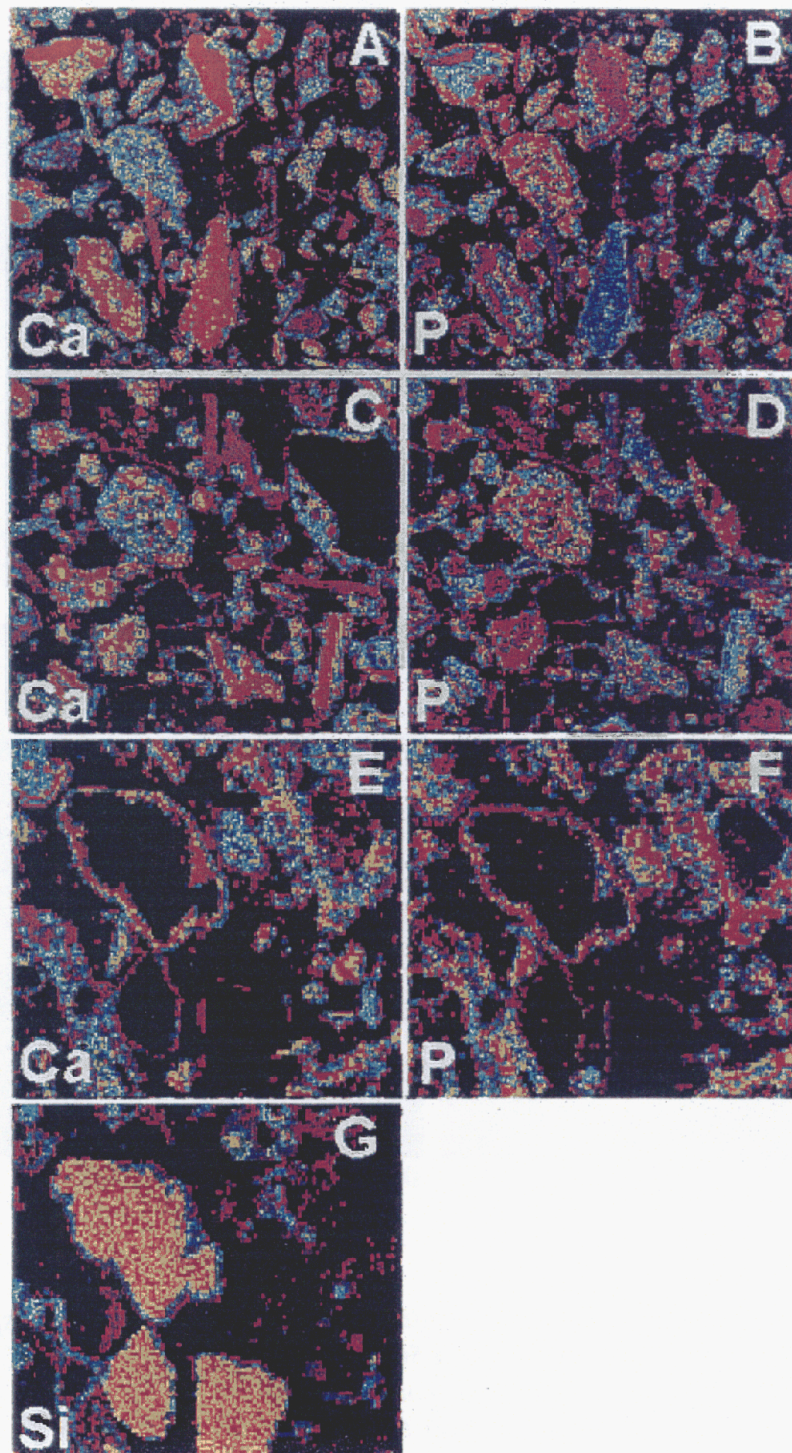


Fig. 51 - Suivi d'un procédé de stabilisation : cendre volante phosphatée (CV PHOS), microcartographies du calcium, du phosphore et du silicium, détails des associations possibles (se référer au texte). Ces détails sans échelle correspondent aux cartographies présentées sur les planches suivantes.

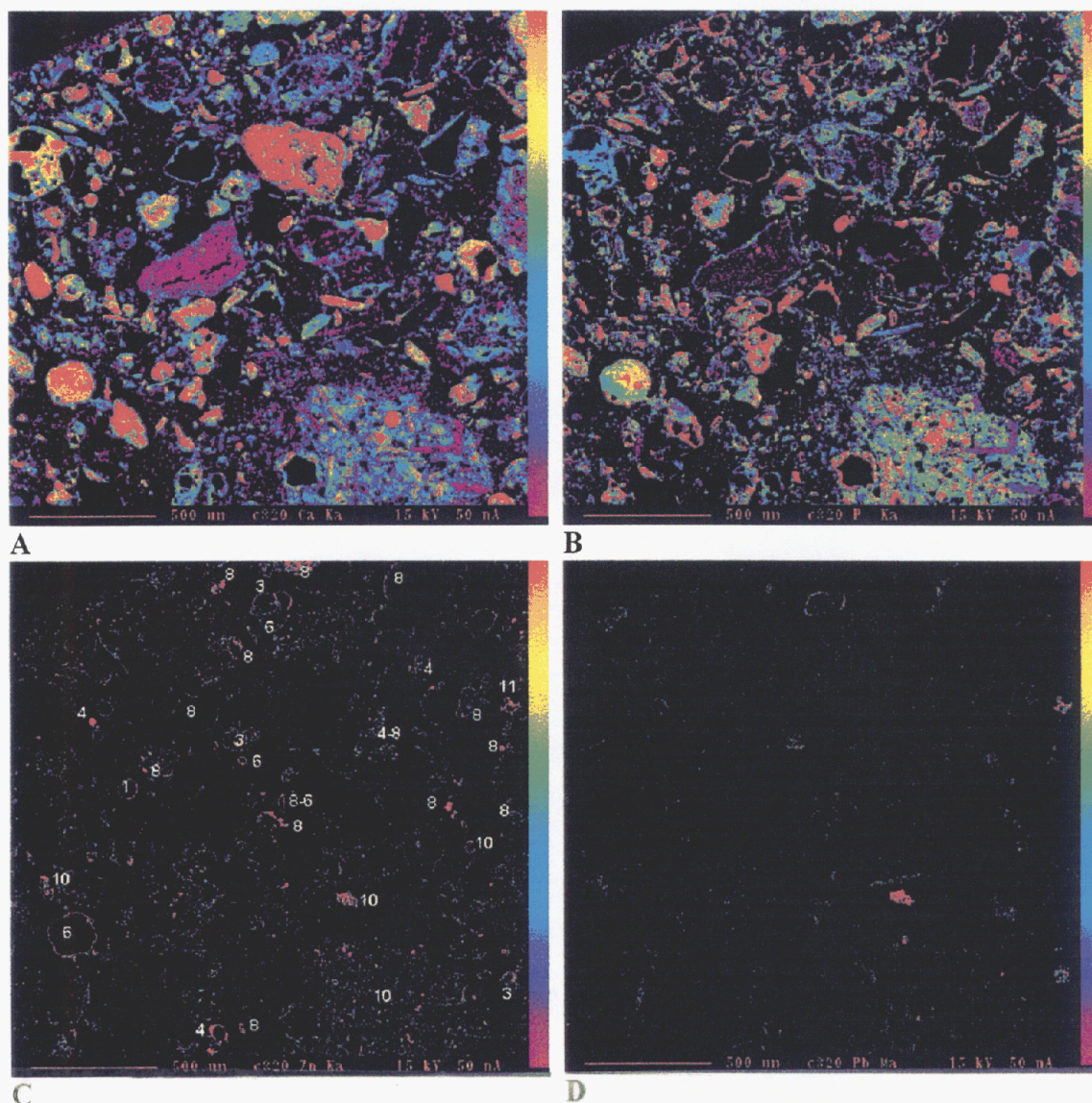


Fig. 52 - Suivi d'un procédé de stabilisation : cendre volante lavée phosphatée (CV PHOS), fraction supérieure à 50 µm, microcartographies de Ca (A), P(B), Zn (C), Pb (D) ; les numéros correspondent à la typologie des associations pour ces quatre éléments. Voir texte et tabl. 35.

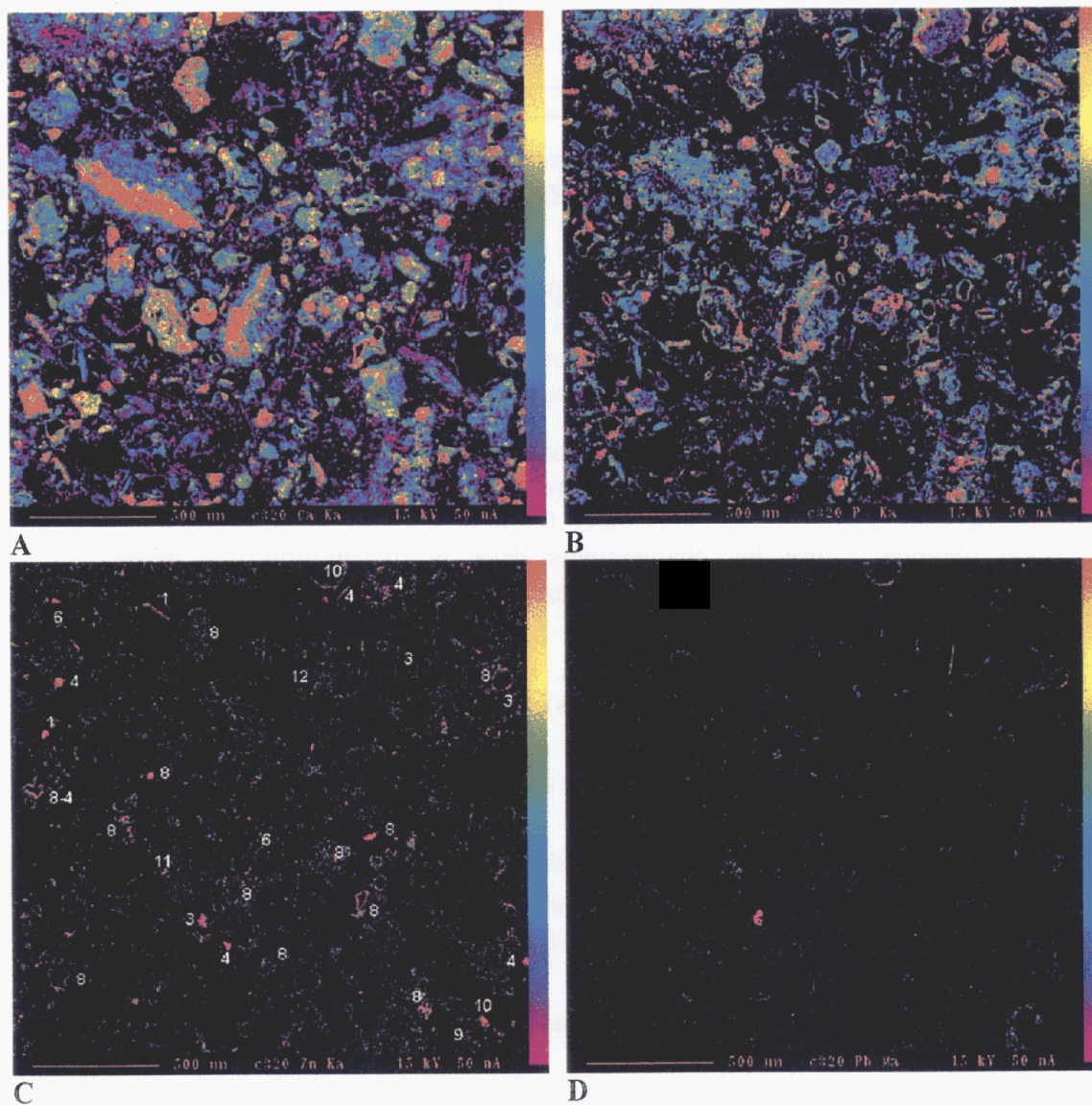


Fig. 53 - Suivi d'un procédé de stabilisation : cendre volante calcinée brute (CV CALC), microcartographies de Ca (A), P(B), Zn (C), Pb (D) ; les numéros correspondent à la typologie des associations pour ces quatre éléments. Voir texte et tabl. 35.

n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Association	Zn	Pb	Pb Zn	Zn Ca	Pb Ca	Zn P	Pb P	Zn Ca P	Pb Ca P	Pb Zn Ca P	Pb Zn Ca	Zn P Pb
Fréquence de représentation	5	0	4	23	0	10	1	49	4	8	3	2

Tabl. 35 - Suivi d'un procédé de stabilisation : description et fréquence des combinaisons possibles entre Zn, Pb, Ca et P sur les échantillons cartographiés (fig. 52, 53).

Les associations Zn-Ca-P sont les mieux représentées, suivies par les associations Zn-Ca puis Zn-P. Le plomb seul n'a jamais été identifié alors que Zn en tant qu'élément indépendant existe. Pb et Zn se distribuent sous forme d'anomalies et de manière diffuse dans les grains et parfois sous forme d'enveloppe à la surface des grains.

A une échelle plus globale, les effets de chaque étape du traitement sur la distribution des éléments, l'habitus des phases et leurs relations sont parfaitement caractérisés par microcartographie électronique : une image fidèle des étapes du procédé (fig. 54 à 56) est ainsi obtenue. Outre les changements dans la distribution des phases fines (dissolution) et la forte diminution de chlorures induite par le lavage, les comparaisons montrent :

- une présence de phosphates de calcium « primaires » et probablement de haute température (« pyrogènes », forme de billes) dans les échantillons bruts (recouvrement entre la distribution de Ca et P) ;
- une distribution préférentielle des métaux lourds (Pb et Zn) dans les fractions fines (bien marquée sur l'échantillon brut) ;
- la présence de chlorures relativement insolubles après lavage (CaOHCl?) ;
- et surtout, (d) des indices de recristallisation individualisés par une « déformation » et une granulation¹² des phases minérales de l'échantillon phosphaté-calciné (CV CALC).

6.4.3. Analyses chimiques ponctuelles

Ces travaux ont pour objectifs majeurs : une meilleure caractérisation des phases cardinales¹³ et la certification par microanalyse ponctuelle des résultats obtenus sur le comportement des métaux lourds (Pb-Zn) lors de la phosphatation. Les travaux microanalytiques portent sur les échantillons lavé (CV LAVE), phosphaté (CV PHOS) et calciné (CV CALC).

• Phases majeures et mineures (tabl. 36 à 38)

Les phases cardinales identifiées par les tests logiques basés sur la stœchiométrie des minéraux sont par ordre alphabétique (tous échantillons confondus) : les carbonates [CARB], les feldspaths [FELD], la géhlénite [MELI], des « verres » de composition pyroxénique [PYRO], des phosphates [PHOS, PHOA et B], du quartz et des verres siliceux [SILI].

¹² Granulation : morcellement des phases solides en grains plus petits.

¹³ Cardinal (≈principal) : se dit des phases majeures d'une roche, ici par extension pour un matériau.

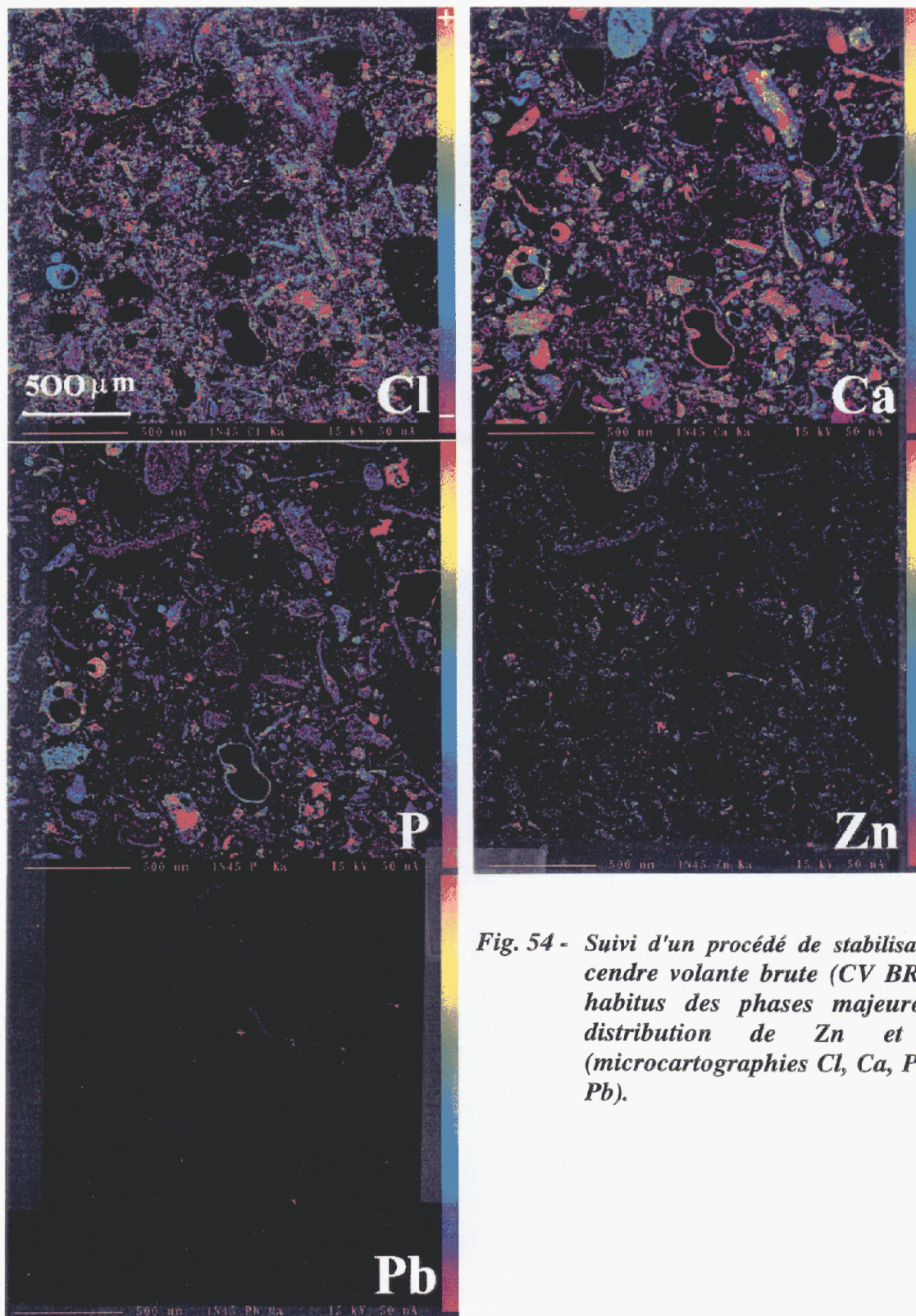


Fig. 54 - Suivi d'un procédé de stabilisation : cendre volante brute (CV BRUT), habitus des phases majeures et distribution de Zn et Pb (microcartographies Cl, Ca, P, Zn, Pb).

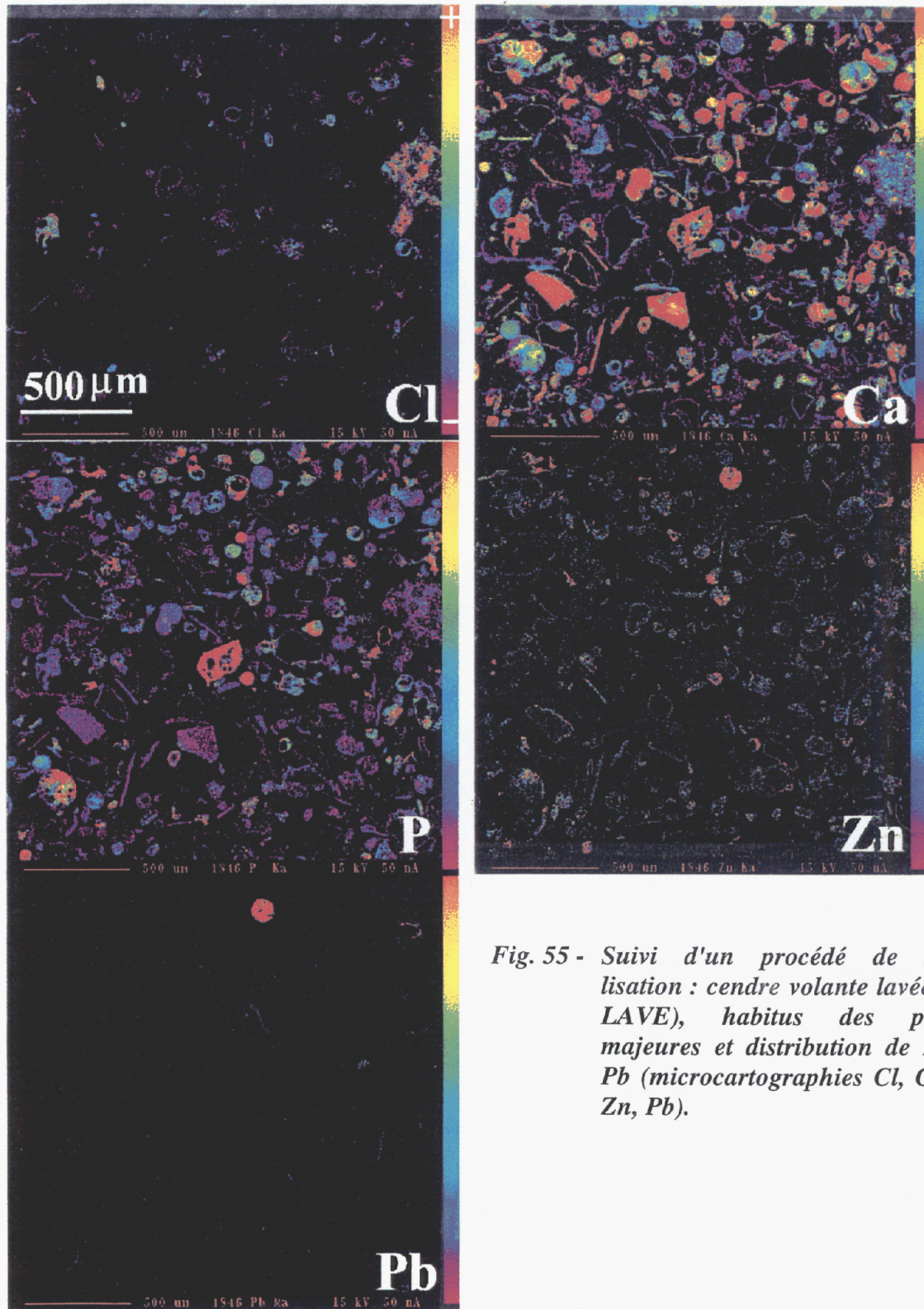


Fig. 55 - Suivi d'un procédé de stabilisation : cendre volante lavée (CV LAVE), habitus des phases majeures et distribution de Zn et Pb (microcartographies Cl, Ca, P, Zn, Pb).

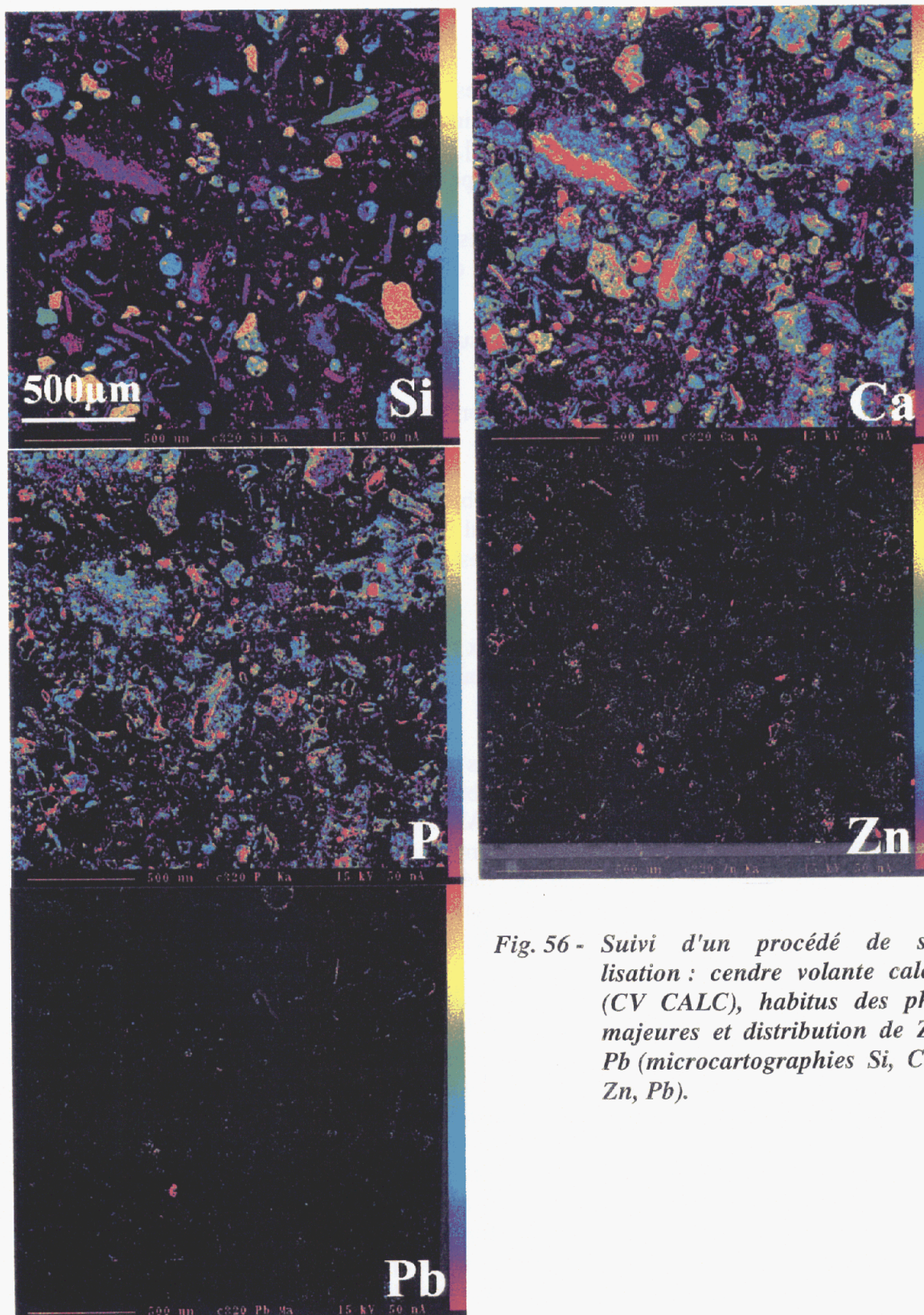


Fig. 56 - Suivi d'un procédé de stabilisation : cendre volante calcinée (CV CALC), habitus des phases majeures et distribution de Zn et Pb (microcartographies Si, Ca, P, Zn, Pb).

A ces dernières il convient d'ajouter des phases mineures ayant une chimie et une stœchiométrie proche, des oxydes d'aluminium [ALOX], des oxydes de fer [FEOX], de l'olivine [OLIV], des spinelles [SPIN], des sulfates de calcium [SULF], de la wollastonite [WOLL] et des oxydes de type zincite [ZINC].

Pour limiter la variance entraînée par des mélanges mécaniques¹⁴ avec le soufre et le phosphore, les traitements statistiques ont été réalisés à partir de deux groupes sélectionnés sur les critères suivants :

- présence de soufre et/ou de phosphore supérieure à 3 % du total de l'analyse ramené à 100 ;
- ou absence relative de ces éléments donc inférieure à 3 % selon le même critère de calcul.

Après partition, chaque groupe a fait l'objet d'un traitement par CAH à l'issue duquel 15 familles ont été retenues pour le calcul des paramètres statistiques élémentaires. Les figures 57A et B qui présentent les arbres pour vingt partitions, visualisent les critères de regroupement.

Les populations se répartissent selon deux tendances : des groupes comprenant quelques points ou quelques dizaines de points marquant des anomalies et des populations plus étendues (tabl. 37 et 38).

La population des familles contenant des métaux lourds est généralement très limitée. Ces familles constituent des anomalies bien individualisées par rapport au reste de la population [CAFESI(ZN), SICU, CAFEZN, CRSI, FEALSI(ZN,PB), FESIPB, CACRSI, SIFE(ZN,PB)]. Elles correspondent probablement à l'expression du mélange mécanique entre des métaux (alliages métalliques ?) et les phases silicatées. Dans ces familles peu entendues, on trouvera aussi des phases vitreuses particulières, des minéraux faiblement représentés et des mélanges (CAFE, SIALK, CASIS, TISI, CASITI, TISIAL, FE).

Ainsi les groupes CAFE, TISI, CASITI, TISIAL, correspondent à des verres ayant généralement des habitus en globules. Le groupe SIALK correspond à un verre alcalin, le groupe CASIS vraisemblablement à un mélange de sulfate et de silice copécipités au cours du traitement et le groupe FE à un mélange entre oxyde et matrice vitreuse.

Les familles les plus étendues recouvrent d'une part des mélanges mécaniques (groupes CAP, CASIP, CASIPS cf. *infra* le point concernant le comportement du phosphore) et d'autre part des verres ayant une très forte variabilité chimique intrinsèque comme le montrent aussi bien les paramètres statistiques élémentaires calculés que leur observation à faible échelle. Dans ces familles, il est à noter la présence d'une population d'individus plus riche en Zn (CASI[ZN]). Cette dernière laisse supposer une solubilité plus importante du zinc dans les verres silico-calciques.

¹⁴ Mélange mécanique : mélange induit par le volume excité par le faisceau électronique de la sonde (5 µm³) pouvant recouvrir deux, voire plusieurs phases en contact.

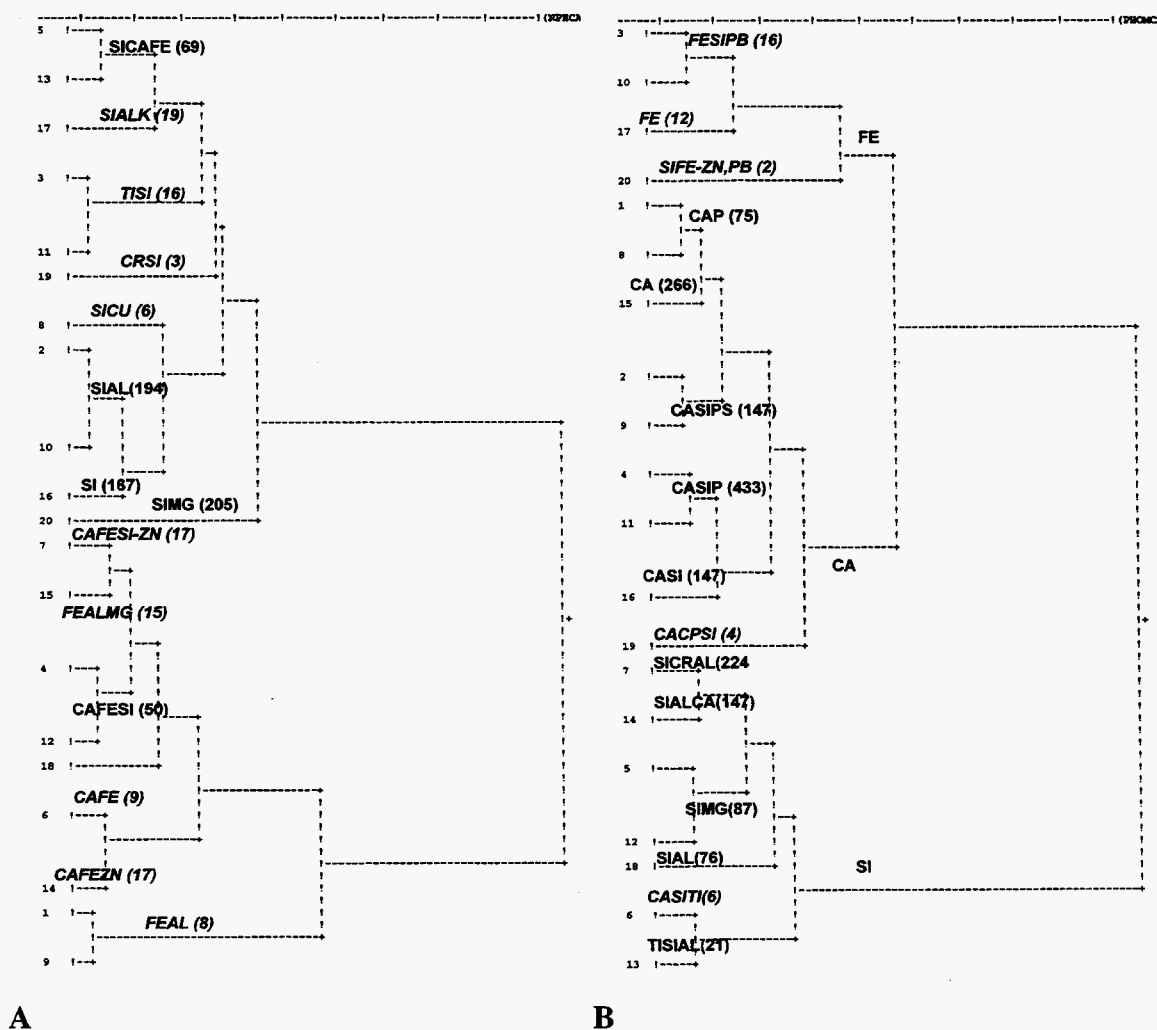


Fig. 57 - Suivi d'un procédé d'inertage : dendrogramme des CAH correspondant aux tableaux 37 et 38 .

Protocole de microcaractérisation de déchets issus de l'incinération

Type	ALOX					CARB					FELD					FEOX					MELI				
	Nbval	9		Ecar.		Coef.	132	Ecar.		Coef.	168	Ecar.		Coef.	16	Ecar.		Coef.	139	Ecar.		Coef.			
		Moy.	Type	Min.	Max.			Min.	Max.			Min.	Max.			Min.	Max.			Min.	Max.		Min.	Max.	Min.
SiO2	9.332	8.832	0.901	28.110	0.946	3.012	2.052	0.079	8.606	0.881	62.328	6.962	35.619	72.871	0.112	1.789	0.525	0.999	3.245	0.293	36.737	7.129	15.799	47.345	0.194
TiO2	0.198	0.271	0.000	0.921	1.372	0.124	0.810	0.000	6.690	6.550	0.088	0.229	0.000	1.900	2.595	0.027	0.034	0.000	0.092	1.282	1.497	3.536	0.000	31.781	2.363
AL2O3	65.299	16.067	37.998	84.034	0.246	0.559	1.290	0.000	8.816	2.307	21.422	4.188	14.133	36.330	0.196	0.408	0.786	0.028	3.301	1.924	14.095	9.569	1.782	31.387	0.679
Cr2O3	0.095	0.136	0.000	0.433	1.428	0.072	0.264	0.000	2.888	3.682	0.051	0.199	0.000	1.635	3.867	0.022	0.035	0.000	0.129	1.600	0.070	0.240	0.000	2.087	3.427
FeO	0.149	0.139	0.000	0.475	0.935	1.108	5.596	0.000	42.197	5.051	0.400	0.930	0.000	7.065	2.324	61.721	9.043	44.902	78.190	0.147	1.214	1.527	0.000	10.015	1.258
MnO	0.043	0.049	0.000	0.112	1.135	0.030	0.056	0.000	0.465	1.905	0.024	0.040	0.000	0.225	1.678	0.218	0.094	0.098	0.409	0.432	0.058	0.066	0.000	0.278	1.126
MgO	0.950	1.230	0.000	3.558	1.295	0.684	3.193	0.000	29.359	4.665	0.271	0.711	0.000	5.067	2.623	0.193	0.112	0.041	0.473	0.577	3.347	2.226	0.056	9.579	0.665
ZnO	0.604	0.692	0.007	2.018	1.145	0.531	1.517	0.000	15.966	2.855	0.085	0.346	0.000	3.462	4.058	0.212	0.194	0.000	0.802	0.918	0.987	2.341	0.000	12.218	2.373
PbO	1.437	1.285	0.000	3.087	0.895	0.146	0.266	0.000	1.907	1.827	0.053	0.115	0.000	0.921	2.166	0.071	0.056	0.000	0.162	0.789	0.030	0.175	0.000	2.018	5.885
CaO	7.814	7.695	1.045	21.381	0.985	51.073	8.834	0.382	62.949	0.173	2.208	2.875	0.000	16.400	1.303	0.512	0.277	0.193	1.251	0.542	33.938	5.334	9.498	43.159	0.157
Na2O	0.980	1.034	0.275	3.782	1.055	0.123	0.200	0.000	0.855	1.631	6.963	3.695	0.205	11.679	0.531	0.071	0.044	0.005	0.182	0.821	2.433	1.989	0.164	12.411	0.817
K2O	0.408	0.181	0.118	0.779	0.444	0.034	0.045	0.000	0.258	1.341	4.253	5.093	0.023	15.872	1.197	0.127	0.066	0.025	0.302	0.518	6.604	0.794	0.000	4.555	1.316
SO3	0.505	0.398	0.212	1.431	0.789	0.601	0.417	0.000	1.743	0.894	0.069	0.203	0.000	1.623	2.920	0.028	0.036	0.000	0.092	1.294	0.271	0.412	0.000	2.901	1.518
P2O5	0.428	0.444	0.000	1.363	1.037	0.654	0.237	0.227	1.269	0.362	0.175	0.346	0.000	1.602	1.976	0.269	0.078	0.124	0.467	0.289	1.085	0.571	0.213	1.934	0.526
CuO	0.397	0.304	0.115	1.050	0.766	0.042	0.076	0.000	0.461	1.805	0.037	0.091	0.000	0.740	2.424	0.055	0.082	0.000	0.303	1.490	0.058	0.085	0.000	0.572	1.453
TOTAL	88.638	12.128	61.332	101.287	0.137	58.792	6.660	45.018	83.175	0.113	98.428	3.630	81.296	102.051	0.037	65.723	9.296	47.919	81.133	0.141	96.424	7.319	45.939	101.302	0.076
CAT.	6.782	0.112	6.554	6.951	0.017	9.259	0.333	8.508	9.906	0.036	6.255	0.062	6.062	6.487	0.010	8.804	0.108	9.304	9.736	0.011	6.980	0.169	6.729	7.472	0.024
Type	OLIV					PHOS					PYRO					SILI					SPIN				
	Nbval	7		Ecar.		Coef.	48	Ecar.		Coef.	252	Ecar.		Coef.	508	Ecar.		Coef.	13	Ecar.		Coef.			
		Moy.	Type	Min.	Max.			Min.	Max.			Min.	Max.			Min.	Max.			Min.	Max.		Min.	Max.	Min.
SiO2	33.122	4.440	23.408	37.480	0.134	3.739	3.469	0.969	13.608	0.928	41.820	6.944	15.225	57.389	0.166	96.913	4.463	71.647	101.411	0.048	1.358	1.107	0.282	3.705	0.815
TiO2	1.268	1.381	0.098	3.968	1.089	0.221	0.100	0.038	0.459	0.453	1.006	3.304	0.000	23.040	3.286	0.031	0.084	0.000	1.053	2.750	0.024	0.029	0.000	0.075	1.243
AL2O3	5.933	3.041	0.926	9.288	0.513	1.480	2.295	0.104	8.045	1.551	15.945	9.093	1.589	37.137	0.570	0.326	0.873	0.000	7.733	2.677	0.026	0.023	0.000	0.062	0.879
Cr2O3	0.171	0.265	0.000	0.766	1.548	0.018	0.035	0.000	0.161	1.941	0.353	2.112	0.000	28.033	5.984	0.026	0.093	0.000	1.779	3.515	0.284	0.617	0.000	2.407	2.172
FeO	4.731	5.296	0.477	17.391	1.119	2.139	0.507	1.222	3.537	0.237	2.401	0.977	0.000	20.964	1.244	0.350	0.653	0.000	5.361	1.865	86.237	2.482	80.247	89.594	0.029
MnO	0.165	0.200	0.000	0.625	1.214	0.063	0.065	0.000	0.236	1.046	0.064	0.280	0.000	0.360	1.096	0.028	0.058	0.000	0.717	2.090	0.100	0.078	0.000	0.252	1.785
MgO	9.292	12.311	0.060	30.964	1.325	2.111	0.701	0.411	2.892	0.332	6.826	7.020	0.000	29.900	1.028	0.077	0.353	0.000	6.186	4.561	0.020	0.022	0.000	0.055	1.082
ZnO	2.297	3.694	0.000	11.002	1.609	0.145	0.185	0.000	0.108	1.273	1.028	1.584	0.000	13.622	1.521	0.058	0.149	0.000	1.820	2.565	0.064	0.093	0.000	0.276	1.458
PbO	1.026	2.473	0.000	7.083	2.409	0.033	0.060	0.000	0.193	1.835	0.269	1.345	0.000	17.572	4.990	0.060	0.169	0.000	1.953	2.829	0.102	0.088	0.000	0.331	0.865
CaO	33.720	21.500	0.802	60.130	0.638	39.689	7.623	15.762	46.947	0.192	13.811	8.160	0.071	32.198	0.599	0.420	1.088	0.000	13.485	2.594	0.350	0.297	0.161	1.333	0.850
Na2O	1.368	0.477	0.355	1.987	0.349	1.349	0.420	0.807	2.730	0.312	3.183	2.140	0.096	13.667	0.713	0.091	0.245	0.000	2.711	2.674	0.026	0.034	0.000	0.105	1.131
K2O	1.201	1.293	0.051	4.247	1.077	0.738	0.755	0.188	3.705	1.023	3.605	2.435	0.060	9.697	0.676	0.156	0.398	0.000	3.480	2.555	0.018	0.021	0.000	0.057	1.174
SO3	0.374	0.258	0.000	0.924	0.689	0.128	0.299	0.000	2.067	2.342	0.501	0.559	0.000	2.424	1.115	0.141	0.318	0.000	1.958	2.258	0.051	0.045	0.000	0.170	0.887
P2O5	0.691	0.498	0.050	1.340	0.722	39.937	8.592	16.009	47.575	0.215	0.727	0.533	0.000	1.959	0.733	0.048	0.165	0.000	1.977	3.407	0.203	0.393	0.000	1.524	1.936
CuO	0.058	0.067	0.000	0.198	1.146	0.059	0.095	0.000	0.422	1.624	0.066	0.106	0.000	0.921	1.617	0.047	0.186	0.000	3.968	3.951	0.035	0.045	0.000	0.156	1.279
TOTAL	95.416	6.902	80.248	100.812	0.072	91.850	12.231	49.361	103.399	0.133	91.406	11.410	46.905	102.161	0.125	98.771	2.908	77.782	102.175	0.029	88.899	1.354	86.133	90.964	0.015
CAT.	7.344	0.086	7.229	7.502	0.012	6.288	0.137	6.106	6.846	0.022	6.762	0.134	6.505	6.987	0.020	5.043	0.084	5.000	5.498	0.017	9.767	0.161	9.482	9.945	0.017
Type	SULF					WOLL					ZINC					PHOA					PHOB				
	Nbval	9		Ecar.		Coef.	7	Ecar.		Coef.	9	Ecar.		Coef.	56	Ecar.		Coef.	68	Ecar.		Coef.			
		Moy.	Type	Min.	Max.			Min.	Max.			Min.	Max.			Min.	Max.			Min.	Max.		Min.	Max.	Min.
SiO2	7.606	4.290	2.747	17.929	0.584	49.446	2.537	51.018	52.019	0.051	2.786	0.814	1.962	4.232	0.292	4.811	3.453	1.106	18.578	0.718	4.414	2.463	0.886	12.988	0.558
TiO2	0.192	0.250	0.000	0.872	1.305	1.385	1.236	3.821	3.821	0.892	0.059	0.052	0.000	0.163	0.883	0.156	0.208	0.000	0.914	1.328	0.302	0.529	0.000	3.626	1.751
AL2O3	0.986	1.170	0.229	4.162	1.187	1.739	1.002	4.162	3.050	0.576	1.926	0.653	1.045	3.087	0.339	1.560	1.812	0.062	8.996	1.162	1.778	1.292	0.130	6.862	0.727
Cr2O3	0.274	0.546	0.000	1.676	1.992	0.040	0.038	0.095	0.095	0.946	0.019	0.029	0.000	0.091	1.563	0.053	0.133	0.000	0.782	2.517	0.037	0.066	0.000	0.395	1.792

Protocole de microcaractérisation de déchets issus de l'incinération

Type	1 (6)					2 (7)					3 (10+2)					4 (5+13)					5 (8)				
	CAFE 9					CAFESI (ZH) 17					SIAL 194					SICAFE 69					SICU 5				
Nbval	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.
SIO2	2.35	0.97	1.59	4.94	0.41	15.81	5.45	11.22	31.79	0.34	54.81	8.33	22.51	73.56	0.15	33.64	11.24	10.43	56.11	0.33	44.50	12.68	26.97	61.19	0.28
TIO2	0.60	0.15	0.38	0.81	0.26	1.82	0.62	0.05	2.55	0.34	0.68	1.42	0.00	8.90	2.09	0.40	0.40	0.00	2.26	1.01	0.10	0.08	0.00	0.22	0.80
AL2O3	0.19	0.06	0.13	0.33	0.30	8.97	2.90	0.33	12.62	0.32	13.63	3.36	1.17	22.73	0.25	24.42	10.52	4.59	59.90	0.43	7.98	3.30	5.57	14.23	0.41
Cr2O3	0.51	1.02	0.00	3.39	2.00	0.04	0.05	0.00	0.19	1.38	0.08	0.35	0.00	3.96	4.54	0.19	0.85	0.00	5.11	4.44	0.02	0.02	0.00	0.06	0.99
FEOT	49.09	1.55	45.57	51.85	0.03	22.74	8.42	0.04	28.52	0.37	3.93	1.91	0.14	20.46	0.49	0.84	1.31	0.01	8.13	1.57	1.70	2.12	0.00	5.82	1.25
MNO	0.80	0.20	0.54	1.16	0.26	0.12	0.08	0.00	0.28	0.72	0.04	0.05	0.00	0.28	1.32	0.04	0.06	0.00	0.27	1.36	0.07	0.04	0.00	0.12	0.60
MGO	0.46	0.54	0.22	1.98	1.17	1.47	0.62	0.58	3.54	0.42	7.26	3.80	0.08	20.51	0.82	0.85	1.19	0.01	6.66	1.40	6.13	6.98	0.11	16.49	1.14
ZnO	0.03	0.04	0.00	0.12	1.30	5.21	2.50	2.89	12.36	0.48	0.13	0.20	0.00	1.83	1.50	0.19	0.64	0.00	4.33	3.39	0.40	0.31	0.00	0.85	0.76
PbO	0.02	0.03	0.00	0.08	1.45	0.01	0.03	0.00	0.13	4.00	0.08	0.12	0.00	0.77	1.50	0.07	0.16	0.00	0.79	2.14	0.34	0.30	0.00	0.83	0.87
CAO	39.70	1.79	35.96	41.26	0.04	35.30	2.91	29.12	43.93	0.08	2.19	2.20	0.05	12.23	1.00	28.93	22.77	0.08	56.90	0.79	3.76	2.37	1.08	8.14	0.63
NA2O	0.02	0.03	0.00	0.08	1.34	0.33	0.18	0.10	0.84	0.54	2.97	1.38	0.29	9.00	0.46	1.09	1.15	0.00	5.58	1.06	3.10	1.40	1.03	5.30	0.45
K2O	0.01	0.02	0.00	0.05	1.33	0.04	0.03	0.00	0.11	0.77	5.65	1.77	0.53	12.41	0.31	1.22	1.86	0.00	6.78	1.52	2.34	1.15	1.38	4.41	0.49
SO3	0.04	0.05	0.00	0.13	1.22	1.98	1.36	0.80	5.20	0.89	0.49	1.44	0.00	12.98	2.92	0.42	1.09	0.00	5.51	2.57	0.89	1.38	0.00	3.56	1.55
P2O5	0.49	0.08	0.35	0.61	0.16	0.62	0.08	0.50	0.80	0.14	0.37	0.21	0.00	0.97	0.56	0.42	0.22	0.00	0.90	0.53	0.39	0.16	0.16	0.57	0.40
CuO	0.01	0.02	0.00	0.06	2.01	0.14	0.12	0.00	0.40	0.83	0.06	0.09	0.00	0.66	1.56	0.04	0.07	0.00	0.25	1.56	1.57	0.65	0.74	2.33	0.35
TOTAL	94.33	0.78	93.34	95.51	0.01	94.59	3.85	80.39	67.74	0.04	92.39	8.42	49.44	102.81	0.09	92.77	12.01	57.64	102.19	0.13	73.29	16.41	48.10	95.85	0.22
CAT.	9.60	0.14	9.21	9.69	0.01	7.84	0.25	7.13	8.07	0.03	6.37	0.23	5.62	7.25	0.04	6.80	0.68	5.52	7.65	0.10	6.29	0.22	5.91	6.50	0.04
Type	6 (14)					5 (15)					8 (16)					9 (4+12)					19 (17)				
	CAPEZN 1					FEALMG 5					SI 167					CAFES(S) 50					SIALK 19				
Nbval	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.
SIO2	8.72	0.00	8.72	8.72	0.00	3.24	2.17	0.17	6.13	0.67	61.83	11.93	30.17	64.33	0.19	9.39	7.85	1.06	30.18	0.84	37.90	3.63	30.14	42.62	0.10
TIO2	0.04	0.00	0.04	0.04	0.00	0.26	0.31	0.00	0.82	1.18	0.54	1.59	0.00	13.23	2.93	4.41	5.57	0.00	17.82	1.26	0.42	0.34	0.00	1.12	0.83
AL2O3	6.73	0.00	6.73	6.73	0.00	13.74	11.22	0.07	24.95	0.82	6.34	3.35	0.34	20.04	0.53	1.37	1.29	0.06	5.39	0.94	26.18	7.02	2.40	32.99	0.27
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.44	0.47	0.00	1.02	1.07	0.24	1.48	0.00	15.14	6.24	0.53	1.11	0.00	4.46	2.11	0.44	0.80	0.00	3.04	1.81
FEOT	10.56	0.00	10.56	10.56	0.00	56.87	19.21	26.10	84.08	0.34	3.06	1.64	0.07	10.57	0.53	10.16	11.40	0.00	30.82	1.12	0.84	0.82	0.00	2.25	0.74
MNO	1.47	0.00	1.47	1.47	0.00	0.14	0.17	0.00	0.45	1.18	0.05	0.08	0.00	0.63	1.78	0.06	0.08	0.00	0.31	1.18	0.05	0.06	0.00	0.22	1.06
MGO	1.64	0.00	1.64	1.64	0.00	4.49	8.63	0.03	21.74	1.92	2.48	1.65	0.10	9.84	0.66	1.27	1.24	0.03	5.84	0.96	2.20	2.05	0.15	8.65	0.93
ZnO	7.89	0.00	7.89	7.89	0.00	0.61	0.69	0.00	1.90	1.13	0.39	1.24	0.00	8.37	3.19	0.18	0.22	0.00	1.10	1.23	0.24	0.35	0.00	1.28	1.50
PbO	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.14	0.11	0.05	0.31	0.78	0.15	0.50	0.00	3.70	3.27	0.03	0.05	0.00	0.20	1.67	0.02	0.04	0.00	0.15	2.55
CAO	18.51	0.00	18.51	18.51	0.00	0.78	0.86	0.05	2.42	1.10	4.11	7.39	0.19	38.41	1.80	48.90	7.25	36.14	71.74	0.15	12.22	4.85	5.18	21.20	0.39
NA2O	0.45	0.00	0.45	0.45	0.00	0.07	0.09	0.00	0.24	1.22	1.27	0.82	0.07	4.55	0.84	0.13	0.26	0.00	1.57	1.92	10.64	2.12	7.80	14.17	0.20
K2O	0.29	0.00	0.29	0.29	0.00	0.13	0.09	0.03	0.27	0.89	3.60	1.64	0.01	6.97	0.46	0.05	0.07	0.00	0.41	1.46	2.41	0.76	0.98	3.68	0.32
SO3	0.29	0.00	0.29	0.29	0.00	0.02	0.03	0.00	0.08	2.00	0.20	0.44	0.00	4.09	2.23	1.67	1.03	0.20	6.37	0.62	0.10	0.23	0.00	1.03	2.31
P2O5	0.20	0.00	0.20	0.20	0.00	0.09	0.07	0.00	0.18	0.84	0.38	0.20	0.00	0.97	0.54	0.60	0.16	0.33	0.92	0.26	0.65	0.34	0.14	1.40	0.53
CuO	0.05	0.00	0.05	0.05	0.00	0.04	0.06	0.00	0.13	1.26	0.06	0.08	0.00	0.34	1.33	0.06	0.09	0.00	0.30	1.47	0.03	0.06	0.00	0.17	1.73
TOTAL	56.85	0.00	56.85	56.85	0.00	81.05	14.05	53.63	92.94	0.17	84.71	13.09	46.94	105.14	0.15	79.81	16.75	54.22	100.33	0.21	94.44	9.44	65.86	101.00	0.10
CAT.	8.16	0.00	8.16	8.16	0.00	8.65	0.85	7.71	9.94	0.10	5.83	0.26	5.15	6.70	0.04	8.35	0.48	6.98	9.29	0.06	7.22	0.11	7.08	7.45	0.02
Type	11 (18)					12 (3+11)					13 (19)					205 (20)					FEALS(ZN,PB) 8				
	CASIS 13					TISI 16					CRSI 3					SIMG 205					8				
Nbval	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.
SIO2	16.74	4.53	4.28	23.57	0.27	19.05	8.58	9.02	35.52	0.45	19.84	5.78	11.82	25.20	0.29	52.71	9.26	19.96	68.16	0.18	11.38	6.72	3.23	22.55	0.59
TIO2	0.14	0.21	0.00	0.82	1.51	47.90	21.76	21.66	82.68	0.45	0.17	0.15	0.00	0.36	0.83	0.29	0.92	0.00	7.43	3.17	1.98	0.91	0.85	3.44	0.46
AL2O3	1.98	0.81	0.16	2.92	0.41	9.68	8.19	0.71	24.49	0.85	6.40	7.09	0.24	16.33	1.11	5.06	2.33	1.65	22.10	0.46	13.87	3.65	9.49	19.78	0.26
Cr2O3	0.21	0.48	0.00	1.46	2.25	0.38	0.96	0.00	3.09	2.51	29.82	6.54	24.94	39.06	0.22	0.05	0.31	0.00	3.44	5.82	0.62	0.43	0.00	1.51	0.70
FEOT	1.46	0.73	0.26	2.99	0.50	5.33	13.70	0.11	54.30	2.57	0.43	0.41	0.03	0.99	0.94	1.87	1.79	0.40	16.10	0.95	19.32	3.82	14.61	25.30	0.20
MNO	0.04	0.06	0.00	0.17	1.27	0.03	0.04	0.00	0.11	1.33	0.05	0.04	0.00	0.09	0.75	0.05	0.06	0.00	0.32	1.25	0.25	0.29	0.00	0.87	1.13
MGO	1.54	0.79	0.07	2.92	0.51	0.82	1.88	0.00	8.02	2.29	0.31	0.25	0.03	0.63	0.81	19.18	3.65	8.51	39.08	0.19	0.37	0.20	0.00	0.68	0.55
ZnO	0.42	0.57	0.02	2.21	1.37	0.62	0.71	0.00	2.32	1.14	0.11	0.14	0.01	0.31	1										

Protocole de microcaractérisation de déchets issus de l'incinération

Type Nbvai	1 (6)					2 (7)					3 (1+8)					4 (4+11)					5 (3+10)					
	CASTI 44					SICAAL 224					CAP 75					CASIP 433					FESIPB 16					
	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	
	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type
SiO2	22.37	14.51	2.42	52.79	0.65	46.71	12.55	15.40	91.03	0.27	5.83	8.04	0.54	45.99	1.38	15.03	9.55	1.01	37.16	0.64	9.72	4.47	3.19	22.01	0.46	
TiO2	11.55	4.90	3.08	21.10	0.42	0.64	0.90	0.00	6.09	1.40	0.14	0.32	0.00	1.74	2.23	0.54	0.63	0.00	4.66	1.17	0.22	0.53	0.00	2.25	2.40	
Al2O3	3.94	2.71	0.78	16.88	0.69	9.18	4.32	0.13	26.12	0.47	1.67	2.72	0.04	14.51	1.64	4.82	3.74	0.05	19.00	0.78	3.12	1.71	0.83	8.15	0.55	
Cr2O3	0.07	0.13	0.00	0.74	1.99	0.12	0.53	0.00	4.41	4.28	0.07	0.18	0.00	1.50	2.76	0.05	0.09	0.00	1.10	1.99	0.09	0.12	0.00	0.49	1.35	
FeOT	5.00	4.71	0.04	11.96	0.94	3.18	2.56	0.00	13.94	0.81	0.42	1.14	0.00	9.42	2.72	1.57	2.58	0.00	14.28	1.64	23.38	13.46	0.31	42.56	0.58	
MNO	0.08	0.09	0.00	0.44	1.17	0.09	0.12	0.00	0.82	1.39	0.03	0.04	0.00	0.17	1.34	0.09	0.09	0.00	0.82	1.08	0.06	0.07	0.00	0.23	1.09	
MGO	3.91	3.12	0.29	8.51	0.80	3.46	2.56	0.02	10.25	0.74	0.82	0.75	0.03	5.97	0.92	2.93	2.77	0.08	17.39	0.95	0.71	0.22	0.26	1.11	0.31	
ZnO	0.99	1.12	0.00	4.65	1.13	0.53	0.93	0.00	5.23	1.75	0.96	0.80	0.00	3.48	0.82	1.03	0.80	0.00	4.15	0.78	4.10	1.55	1.84	7.43	0.38	
PbO	0.01	0.07	0.00	0.48	6.56	0.11	0.33	0.00	3.22	2.91	0.46	0.65	0.00	4.31	1.42	0.28	0.37	0.00	2.56	1.31	9.68	4.28	4.80	22.35	0.44	
CAO	23.32	8.82	7.33	47.55	0.36	17.56	13.50	0.26	45.42	0.77	40.22	12.91	2.14	59.88	0.32	34.52	8.98	6.63	51.74	0.26	8.34	2.92	2.46	13.51	0.35	
NA2O	1.40	1.21	0.02	3.17	0.86	2.21	1.39	0.07	8.13	0.63	0.24	0.40	0.00	2.51	1.63	0.69	0.59	0.00	2.93	0.86	0.28	0.13	0.14	0.69	0.47	
K2O	1.01	1.03	0.00	5.07	1.02	2.83	2.13	0.04	13.68	0.75	0.17	0.54	0.00	3.77	3.22	0.23	0.31	0.00	2.13	1.30	0.23	0.26	0.00	1.20	1.13	
SO3	0.62	0.78	0.00	2.80	1.26	0.20	0.41	0.00	2.58	2.08	1.14	0.71	0.08	2.92	0.63	0.72	0.68	0.00	3.40	0.95	0.82	1.37	0.06	5.78	1.66	
P2O5	6.55	5.96	1.10	23.25	0.91	3.22	2.00	0.75	10.98	0.62	5.90	3.68	0.78	16.40	0.82	12.67	5.29	1.14	27.67	0.42	9.24	5.00	0.89	15.27	0.54	
CuO	0.06	0.08	0.00	0.28	1.41	0.06	0.09	0.00	0.55	1.38	0.25	0.25	0.05	1.56	0.97	0.07	0.09	0.00	0.41	1.33	0.28	0.17	0.00	0.57	0.60	
TOTAL	80.86	18.48	46.22	101.34	0.23	60.10	12.72	46.13	105.45	0.14	58.31	7.80	45.12	85.90	0.13	75.23	17.69	45.00	102.32	0.24	70.28	13.96	45.78	89.04	0.20	
CAT.	6.71	0.31	8.04	7.52	0.05	6.44	0.49	5.12	7.52	0.08	8.02	0.89	5.68	9.65	0.11	6.96	0.50	3.61	9.57	0.07	7.04	0.42	6.21	7.93	0.06	
Type Nbvai	6 (13)					7 (14)					8 (15)					9 (16)					10 (2+9)					
	TISIAL 21					SIALCA 147					CA 266					CASIP(Zn) 147					CASIPS 147					
	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	
	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type
SiO2	19.33	5.48	3.04	23.22	0.28	26.65	10.43	2.56	51.64	0.39	7.02	8.08	0.33	39.54	1.29	19.59	10.02	2.25	65.40	0.51	9.29	6.43	1.15	31.19	0.69	
TiO2	26.62	7.54	19.26	58.40	0.28	0.52	0.72	0.00	4.77	1.38	0.13	0.36	0.00	3.48	2.76	0.92	1.13	0.00	5.83	1.23	0.67	1.98	0.00	15.14	2.95	
Al2O3	16.68	5.78	1.17	21.03	0.35	19.76	8.50	6.16	54.22	0.43	1.48	2.69	0.04	19.32	1.82	7.01	4.39	0.03	18.35	0.63	2.62	2.88	0.11	12.47	1.10	
Cr2O3	0.03	0.05	0.00	0.22	1.87	0.05	0.18	0.00	1.96	3.29	0.20	0.90	0.00	11.52	4.42	0.11	0.21	0.00	1.63	1.95	0.19	0.56	0.00	3.54	2.93	
FeOT	0.36	0.11	0.10	0.55	0.29	0.80	1.09	0.00	8.47	1.36	0.40	0.85	0.00	6.24	2.15	1.45	2.74	0.00	23.17	1.89	1.22	3.04	0.00	25.77	2.50	
MNO	0.03	0.03	0.00	0.09	1.18	0.03	0.05	0.00	0.27	1.48	0.03	0.05	0.00	0.24	1.50	0.08	0.10	0.00	0.47	1.21	0.05	0.10	0.00	0.72	1.79	
MGO	0.38	0.28	0.13	1.28	0.75	1.78	2.24	0.11	12.31	1.25	0.70	0.76	0.01	5.42	1.09	2.06	1.07	0.00	4.97	0.52	1.22	1.15	0.00	7.09	0.94	
ZnO	0.66	0.19	0.32	1.00	0.28	1.53	1.40	0.00	6.99	0.91	0.51	0.39	0.00	2.68	0.77	5.25	2.68	2.02	13.42	0.51	0.84	0.85	0.00	8.02	1.01	
PbO	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.45	0.57	0.00	3.57	1.25	0.16	0.19	0.00	1.25	1.16	0.41	0.90	0.00	5.81	2.18	0.44	1.20	0.00	9.92	2.74	
CAO	4.28	6.27	1.72	29.23	1.46	14.82	12.20	0.52	49.09	0.82	48.15	7.10	2.31	62.90	0.14	26.28	9.11	3.10	41.81	0.35	38.19	12.01	9.84	66.57	0.31	
NA2O	6.31	2.47	0.22	8.44	0.39	1.82	1.10	0.06	6.24	0.60	0.21	0.41	0.00	3.94	1.91	1.10	0.79	0.04	3.73	0.72	0.44	0.69	0.00	3.72	1.55	
K2O	2.98	1.10	0.17	3.80	0.37	1.98	1.72	0.00	8.45	0.87	0.06	0.23	0.00	3.43	3.87	0.46	0.73	0.00	4.19	1.59	0.10	0.13	0.00	0.66	1.26	
SO3	0.08	0.15	0.00	0.69	1.79	0.37	0.71	0.00	5.40	1.93	1.01	0.90	0.02	5.17	0.89	0.67	0.60	0.00	4.10	0.90	4.75	3.45	0.48	18.11	0.73	
P2O5	4.15	1.64	3.05	9.64	0.39	4.69	2.85	0.85	16.06	0.61	3.30	2.20	0.75	17.07	0.67	6.78	3.71	0.55	18.49	0.55	7.90	5.22	0.55	25.78	0.66	
CuO	0.05	0.06	0.00	0.20	1.33	0.05	0.07	0.00	0.33	1.39	0.02	0.04	0.00	0.22	1.74	0.06	0.08	0.00	0.31	1.20	0.04	0.06	0.00	0.37	1.63	
TOTAL	81.94	9.01	46.81	96.25	0.11	75.32	16.80	45.82	102.13	0.22	64.38	12.89	45.15	99.01	0.20	72.23	14.20	46.69	98.50	0.20	67.96	14.38	45.01	96.51	0.21	
CAT.	6.44	0.22	5.77	6.61	0.03	6.59	0.33	5.96	7.74	0.05	8.51	0.75	6.77	9.64	0.09	6.96	0.44	5.86	8.82	0.06	7.18	0.74	5.23	9.15	0.10	
Type Nbvai	11 (17)					12 (5+12)					13 (18)					14 (19)					15 (20)					
	FE 12					SIMG 87					SIAL 76					CACRSI 4					SIFE-ZN,PB 2					
	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	Moy.	Ecar.	Min.	Max.	Coef. Var.	
	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type	Type
SiO2	2.21	0.62	0.63	3.01	0.28	47.15	16.50	1.89	66.31	0.35	31.84	6.80	16.52	51.08	0.21	16.56	6.71	7.07	24.54	0.41	14.03	4.38	6.56	18.41	0.31	
TiO2	0.79	2.44	0.00	8.88	3.08	0.27	0.31	0.00	2.30	1.12	1.45	2.18	0.08	14.38	1.51	0.15	0.12	0.00	0.29	0.80	0.14	0.06	0.08	0.20	0.44	
Al2O3	0.66	0.45	0.05	1.74	0.69	6.32	2.95	0.59	13.75	0.47	22.48	6.96	2.03	34.37	0.31	2.71	2.73	0.01	6.72	1.01	3.64	0.40	3.23	4.04	0.11	
Cr2O3	0.06	0.05	0.01	0.18	0.81	0.04	0.05	0.00	0.20	1.40	0.05	0.11	0.00	0.64	2.21	19.45	3.94	14.53	25.52	0.20	1.64	1.59	0.04	3.23	0.97	
FeOT	59.29	12.70	39.95	80.88	0.21	2.49	1.87	0.06	10.67	0.75	0.72	0.59	0.21	3.85	0.82	0.97	0.97	0.05	2.42	1.00	0.47	0.47	0.00	0.93	1.00	
MNO	0.03	0.04	0.00	0.13	1.19	0.05	0.07	0.00	0.44	1.45	0.06	0.21	0.00	1.80	3.37											

• Distribution des métaux lourds

Dans toutes les populations regroupées, les métaux en traces présentent deux types de distribution : des anomalies ponctuelles se distribuant à l'extérieur des gaussiennes simulées par les boîtes et leurs épaulements (traits verticaux), puis des teneurs de fond simulées par les boîtes.

Pour le zinc (fig. 58), à l'exception des fortes anomalies relevées pour les minéraux du groupe de la zincite [ZINC], on note aussi des teneurs moyennes élevées pour les groupes : CAFESI, FEALSI, FESIPB, CASI(ZN) et SIFE. A l'exception du groupe CASI (147 individus), ces anomalies sont le fait de populations peu étendues correspondant à des zones très ponctuelles à l'échelle de l'échantillon.

Au contraire, les « anomalies » de fond en zinc sont relativement fréquentes. Pour les phases minérales individualisées et par ordre d'importance, des anomalies sont relevées : pour les minéraux à stœchiométrie d'olivine [OLIV], les phosphates secondaires [PHOB, PHOC] (en liaison avec la phosphatation échantillons CV PHOS, CV CALC) et les verres pyroxéniques [PYRO] (comportant aussi une importante population de points anomaux). Ensuite, des anomalies plus faibles sont relevées pour les oxydes d'aluminium [ALOX], les carbonates [CARB], les mélilites [MELI] (accompagnées, comme les verres pyroxéniques par une population relativement importante de points anomaux), les sulfates [SULF] et la wollastonite [WOLL]. Les « anomalies » de fond sont beaucoup plus fréquentes dans les populations discriminées dans le groupe des analyses présentant des teneurs en phosphore supérieures à 3 % que dans les populations discriminées sur les phases non phosphatées (fig. 58). Ces dernières ne montrent que quelques anomalies de fond (groupes SICU, FEALMG, TISI) accompagnées de quelques points anomaux (groupes SICAFE, SI, SIMG).

Concernant le plomb (fig. 59) quelques anomalies relatives sont à signaler pour les oxydes d'aluminium [ALOX] et les groupes FEALSI, FESIPB, FE, SIAL, SIFE. A l'exception du groupe SIAL (76 individus), elles sont le fait de populations peu étendues. Comme pour le zinc, on note pour la population de phases minérales touchées par la phosphatation, une augmentation du fond en plomb.

Le cuivre (fig. 60) montre une distribution limitée à quelques anomalies relatives en relation avec des populations peu étendues (inférieures à la dizaine de points) : minéraux du groupe de la zincite [ZINC], oxydes d'aluminium [ALOX], groupes SICU, FEALSI, FESIPB, FE.

A l'exception d'anomalies limitées à des populations peu étendues (fig. 61) où le chrome se trouve associé avec du silicium et/ou du calcium, Cr montre des anomalies de fond préférentiellement dans les minéraux porteurs de fer [FEALMG, FEALSI, SIFE] en relation probable avec la substitution isomorphique $Fe^{(+3)} \leftrightarrow Cr^{(+3)}$. Il montre aussi une très forte dispersion d'anomalies ponctuelles qui demeurent, en l'état des connaissances, difficiles à interpréter.

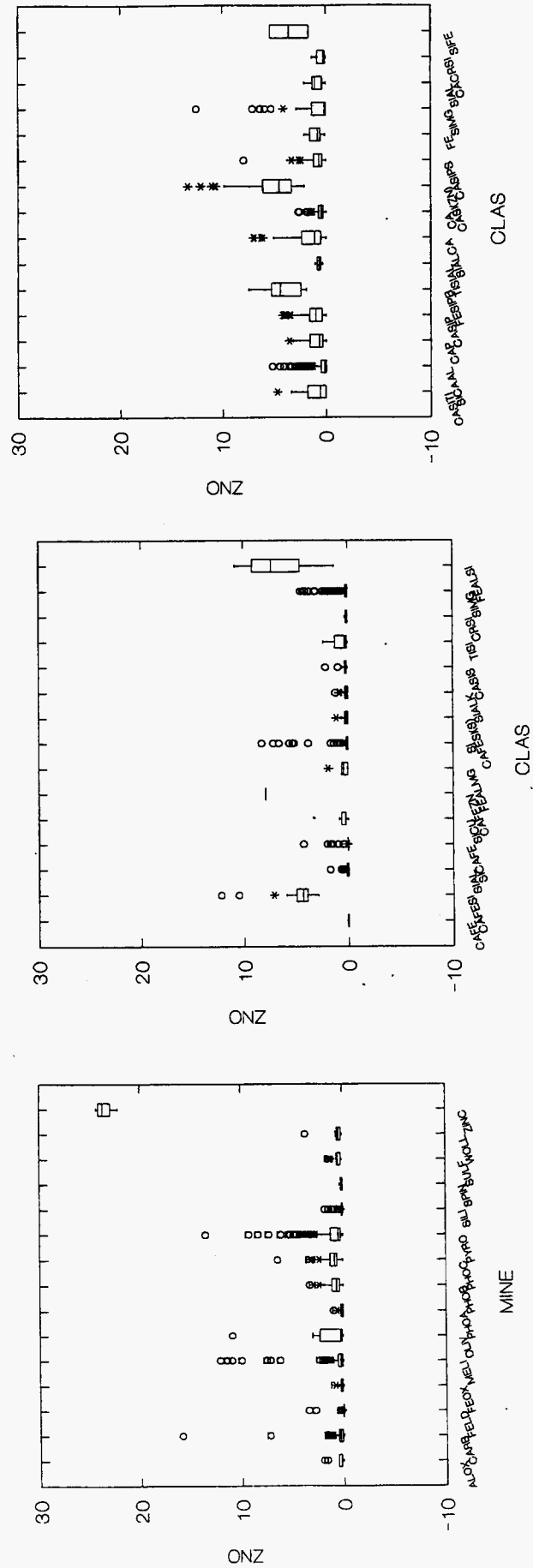


Fig. 58 - Suivi d'un procédé d'inertage : distribution du zinc dans les phases discriminées par approche « statistique » ; représentation par boîtes, le trait horizontal à l'intérieur de la boîte est la médiane ; les traits extérieurs, le premier et le troisième quartile ; les barres extérieures correspondent à l'étendue d'une population gaussienne idéale ; les symboles extérieurs aux valeurs extrêmes.

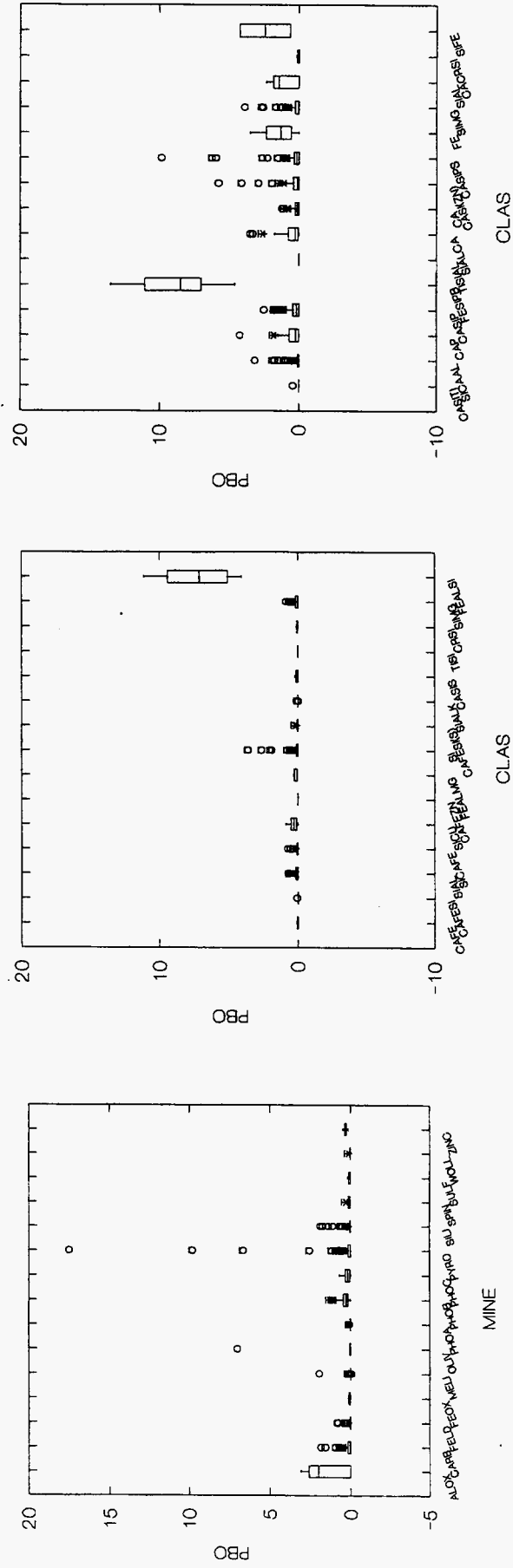


Fig. 59 – Suivi d'un procédé d'inertage : distribution du plomb dans les phases discriminées par approche « statistique ».

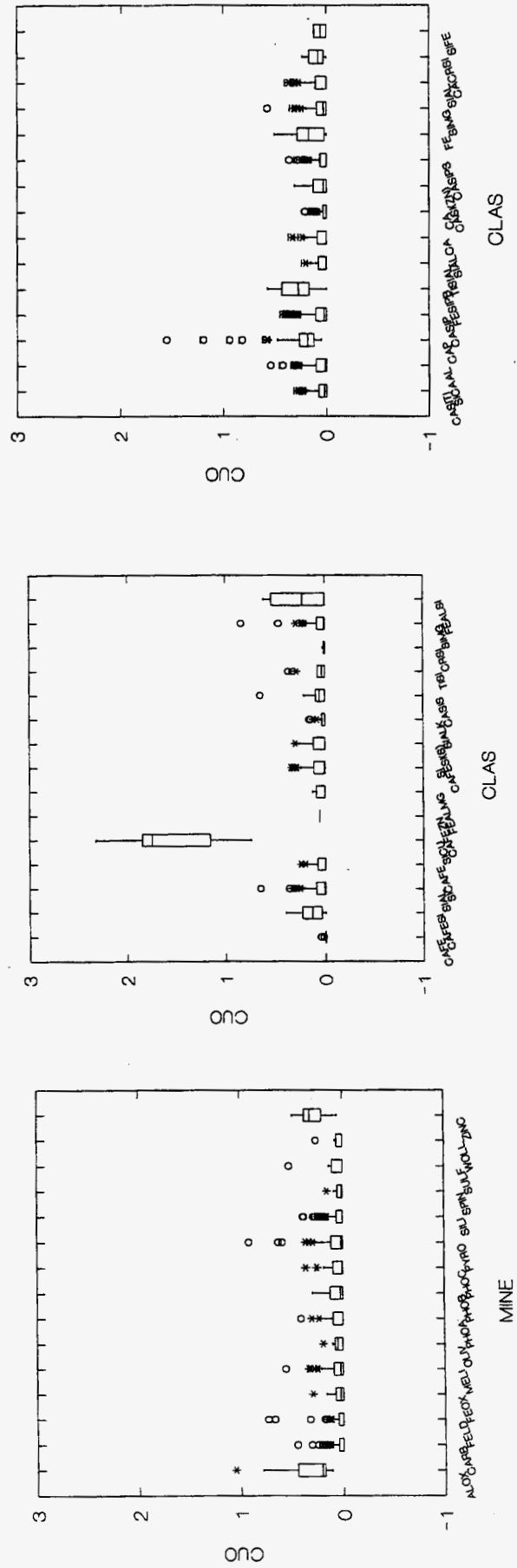


Fig. 60 - Suivi d'un procédé d'inertage : distribution du cuivre dans les phases discriminées par approche « statistique ».

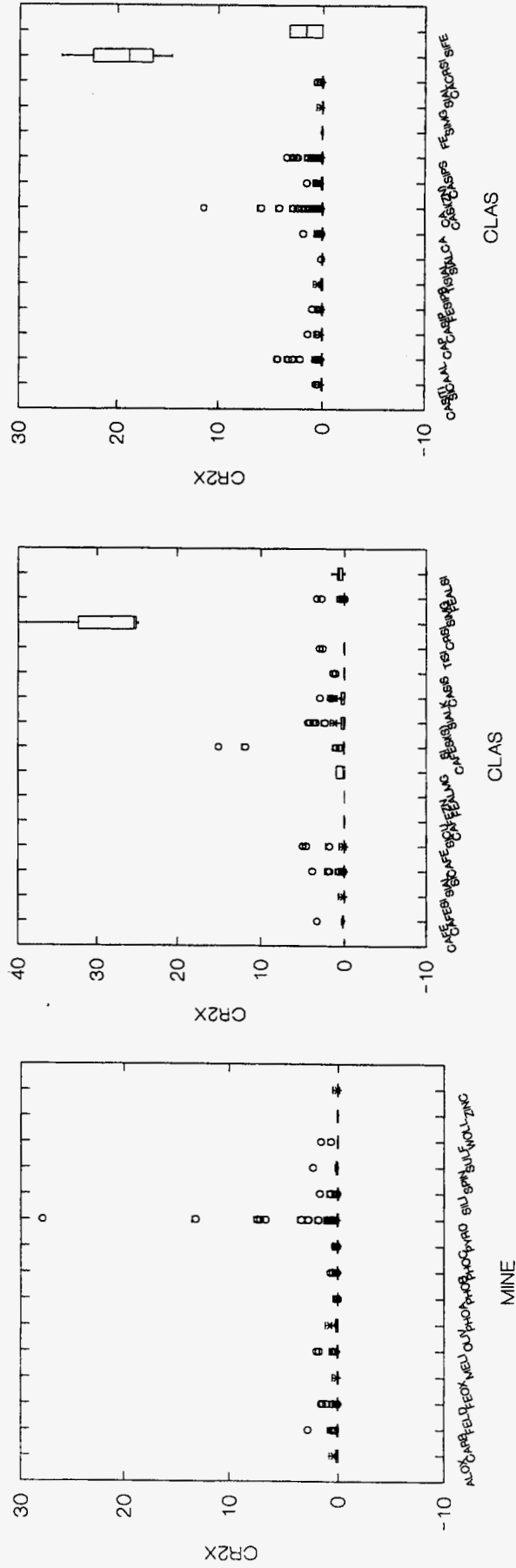


Fig. 61 - Suivi d'un procédé d'inertage : distribution du chrome dans les phases discriminées par approche « statistique ».

• **Comportement du phosphore**

L'analyse des corrélations dans la population globale des phases porteuses de phosphore (phosphates *s.s.* et phases phosphatées *s.l.*) montre dans le référentiel P versus Si deux axes de corrélation importants (fig. 62A-D) : un axe A {(Si ≈ 2,7, P = 0) ; (Si = 0, P 2,5)} et un axe B {(Si ≈ 0, P = 0) ; (Si 0,6, P = 1,5)}.

Concernant l'axe de corrélation A, deux hypothèses doivent être prises en compte :

- la substitution de $\text{SiO}_4^{(-4)}$ par $\text{PO}_4^{(-3)}$ connues pour les phosphates de haute température (téphroïte $[\text{Mn}_2(\text{SiO}_4)]$ —lihiophilite $[\text{LiMn}(\text{PO}_4)]$, berlinte $[\text{AlPO}_4]$ —cristobalite $[\text{SiO}_2]$, famille des nagelschmidites $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4]$) ;
- un mélange mécanique entre phosphates de calcium et phases de haute température contenues dans la cendre volante.

La comparaison entre les mélanges théoriques simulés (apatite et minéraux de haute température communs des cendres volantes) et les quatre groupes discriminés par la CAH (CASIP, SIALCA, CASI, SIAL) montrent une indiscutable cohérence de comportement avec les droites de mélange et ces groupes dispersés selon la tendance A. Ainsi l'hypothèse des substitutions semble peu vraisemblable.

Dans un même ordre d'idées, la tendance A est le résultat d'un mélange entre les carbonates et les phases phosphatées néoformées.

Le calcul des rapports Ca/P et A/X pour les 29 analyses les plus riches en phosphore (P > 2,3 calculé pour 10 oxygène) et leur comparaison avec des formules modèles basées sur les exemples de l'apatite, de la whitlockite et de la monétite, montrent une correspondance forte entre le mode principal de la gaussienne de dispersion des rapports et la stœchiométrie d'une apatite idéale (fig. 63 et tabl. 39). Il faut aussi noter une plus forte dispersion des rapports Ca/P pour les phosphates de la cendre volante phosphatée (CV PHOS) qui présente un mode secondaire¹⁵ pour un rapport Ca/P proche de celui de la whitlockite.

Nb. Val. = 29	P	S	Si	Cr	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Zn	Pb	Ca	Na	K	Cu	Cat.	Ca/P	A/X
Moy.	2.40	0.02	0.12	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.17	0.01	0.00	3.21	0.41	0.07	0.00	6.48	1.34	1.56
Ec. Ty.	0.05	0.02	0.10	0.00	0.01	0.04	0.05	0.00	0.15	0.01	0.00	0.75	0.63	0.13	0.00	0.34	0.32	0.15
Max.	2.30	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	1.73	0.02	0.00	0.00	5.81	0.75	1.04
Min.	2.51	0.07	0.32	0.01	0.03	0.15	0.24	0.01	0.57	0.04	0.01	3.83	1.82	0.35	0.01	7.19	1.61	1.78

Tabl. 39 - Suivi d'un procédé d'inertage : phosphates sélectionnés, paramètres statistiques élémentaires (clés : Nb. Val., nombre de valeurs utilisées pour le calcul ; Ec. Ty., écart type ; Max., maximum ; Min., minimum).

¹⁵ Mode, terme statistique, valeur numérique ayant la plus grande fréquence. Le mode peut ne pas exister, et s'il existe, il peut ne pas être unique d'où le terme de mode principal et secondaire en fonction de la valeur de la fréquence.

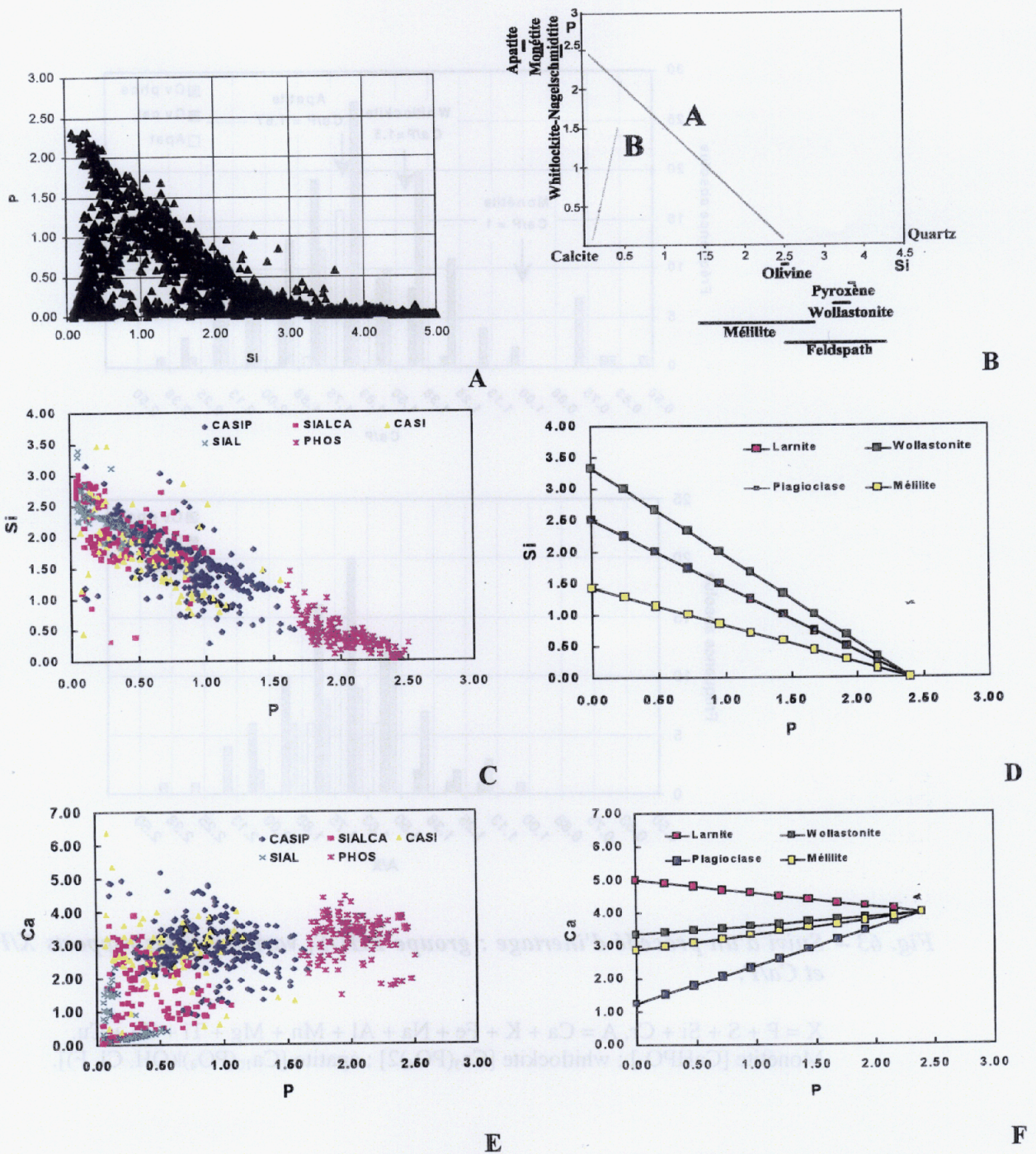


Fig. 62 - Suivi d'un procédé d'inertage : groupes comprenant des mélanges avec PO_4 ($PO_4 > 3\%$) et phosphates (PHOS) corrélations entre cations pour une Formule Structurale Unité calculée sur 10 oxygènes.

Corrélations entre Si et P : A) cendre volante lavée, phosphatée et calcinée ; B) principales tendances et dispersions des principaux silicates et phosphates de calcium ; C, D, E et F) comparaison entre des familles issues de la CAH et des mélanges théoriques entre apatite et phases minérales de haute température.

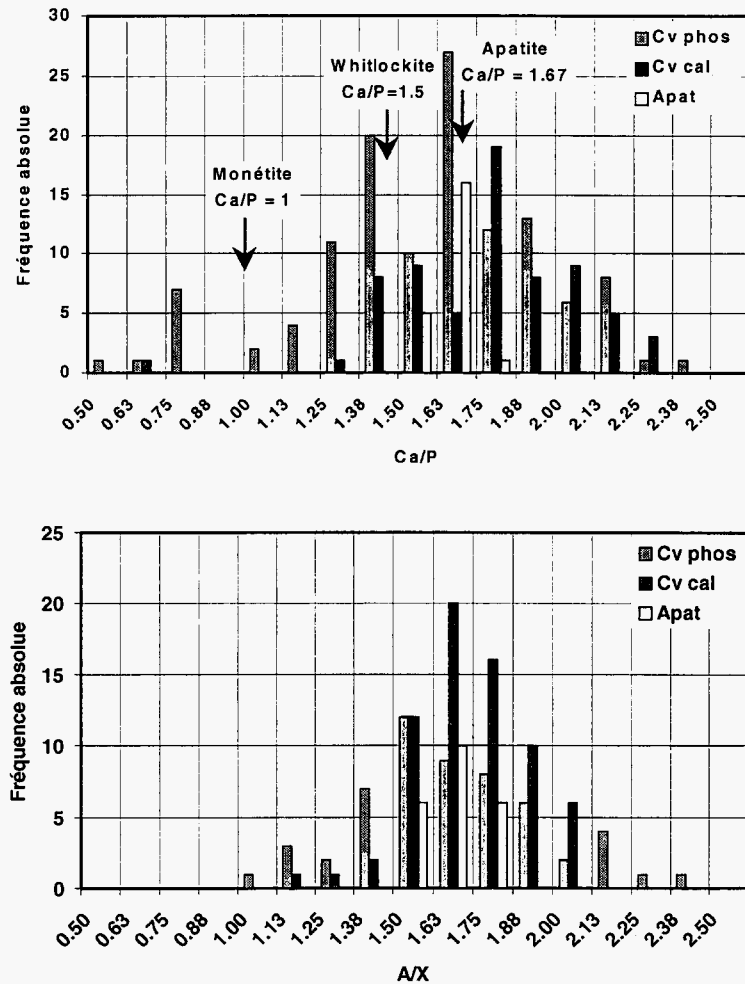


Fig. 63 – Suivi d'un procédé d'inertage : groupe PHOS, variations des rapports X/P et Ca/P.

X = P + S + Si + Cr, A = Ca + K + Fe + Na + Al + Mn + Mg + Ti + Zn + Cu.
 Monérite $[CaHPO_4]$; whitlockite $[Ca_3(PO_4)_2]$; apatite $[Ca_{10}(PO_4)(OH, Cl, F)]$.

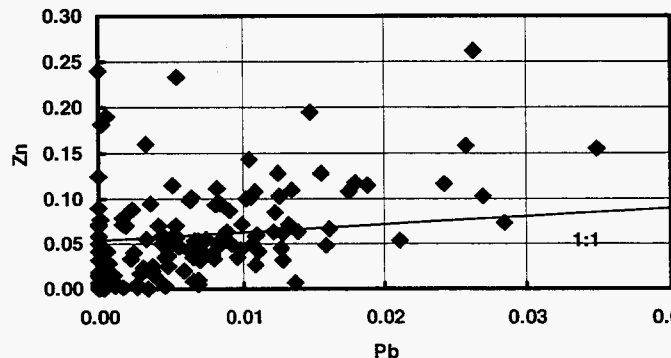
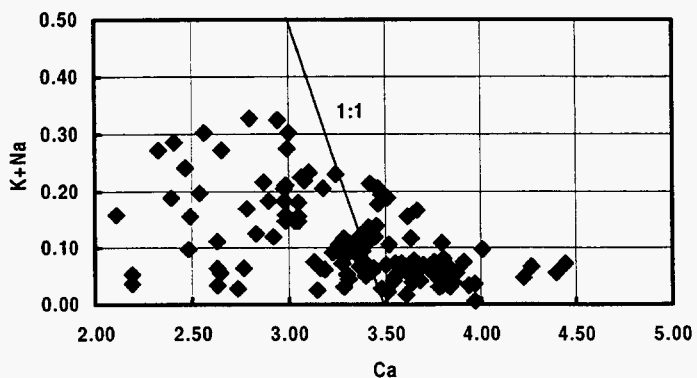
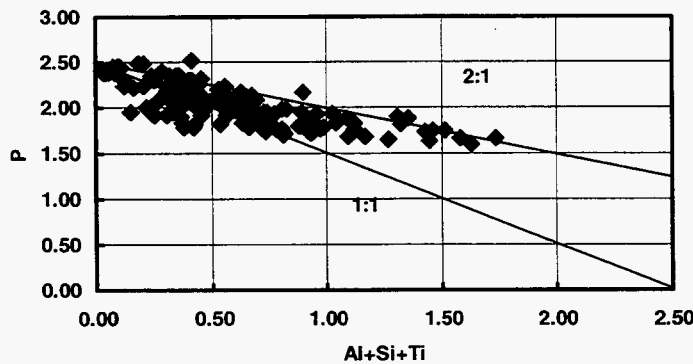
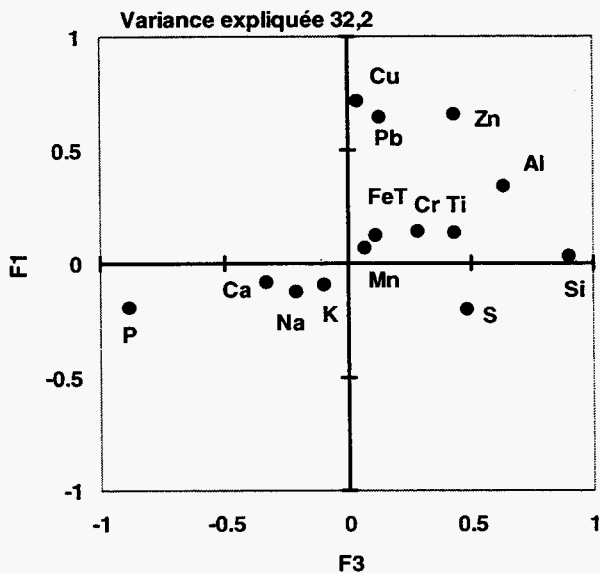
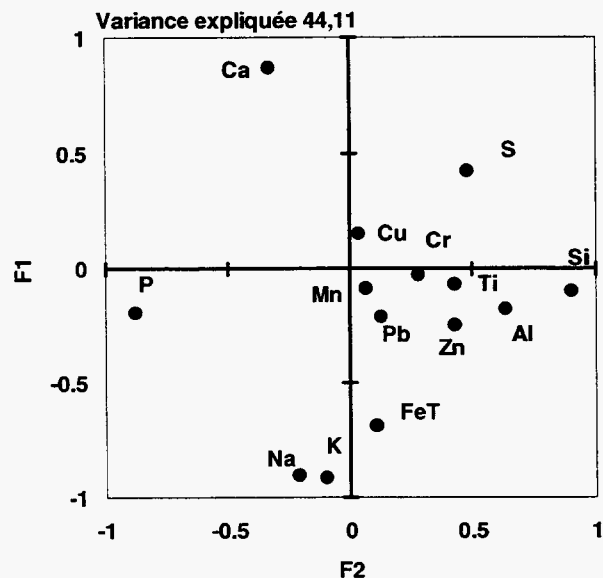
Fig. 64 – Suivi d'un procédé d'inertage : groupe PHOS, Analyses en Composantes Principales Normées :

A) tableau des 5 premiers facteurs expliquant 72,2 de la variance de la population; B) projection des variables dans l'espace F1/F2 ; C) projection des variables dans l'espace F1/F3 ; D) corrélation entre Al+Si+Ti versus P ; E) corrélation Na+K versus Ca ; F) corrélation Pb versus Zn. NB : les chiffres donnés avec les droites correspondent au rapport entre l'abscisse et l'ordonnée.



Résultats après rotation des facteurs

F	1	2	3	4	5
Valeur propre	2.885	3.292	1.621	1.104	1.197
Pourcentage	20.6	23.5	11.6	7.9	8.6
f(SI)	0.901	-0.104	0.027	0.109	-0.051
f(TI)	0.429	-0.251	0.131	-0.608	-0.336
f(AL)	0.639	-0.179	0.333	-0.012	0.033
f(CR)	0.284	-0.032	0.135	0.766	-0.288
f(FET)	0.116	-0.69	0.119	-0.144	0.061
f(MN)	0.071	-0.087	0.064	-0.114	0.809
f(ZN)	0.432	-0.072	0.650	-0.268	0.05
f(PB)	0.13	-0.214	0.643	0.138	0.453
f(CA)	-0.331	0.868	-0.085	-0.026	0.016
f(NA)	-0.213	-0.904	-0.128	-0.002	0.039
f(K)	-0.097	-0.919	-0.096	0.015	0.066
f(S)	0.482	0.422	-0.203	0.04	0.319
f(P)	-0.883	-0.194	-0.196	0.011	-0.129
f(CU)	0.037	0.148	0.713	0.087	-0.079



Les résultats obtenus par cette approche sont cohérents avec les résultats obtenus par diffractométrie X et spectroscopie infrarouge qui montrent la néoformation d'apatite comme phosphate majeur lors du procédé de phosphatation.

• **Analyse statistique sur la cristallogénie des phosphates et approche de leur stœchiométrie**

La recherche d'indications sur les substitutions cristallogéniques dans le groupe des phosphates (PHOS) a été faite sur la base d'une ACPN.

Les résultats obtenus montrent une variance très bien distribuée entre les différents axes, exprimant le fait d'une population répartie d'une manière relativement isotrope dans l'espace des variables (fig. 64, tabl. A), expliquant 73,2 % de la variance. Les principales anticorrélations trouvées (exprimées par les fonctions canoniques F1, F2 et F3) montrent une opposition entre P et le groupe Si-Al-Ti d'une part, et, d'autre part, entre Ca et le groupe Na-K-FeT¹⁶ (fig. 63B et C).

Une corrélation est notée entre Pb, Zn et Cu (fig. 64C et F). Les axes F4 et F5 exprimant les plus faibles variances n'ont pas été pris en considération.

Les résultats obtenus par cette approche multivariable ne permettent pas de mettre en évidence un schéma de substitution précis. Les seules tendances que l'on peut relever sont (fig. 64D et E) :

$Si^{(+4)} + mAl^{(+3)} + nTi \leftrightarrow P^{(+5)}$ et $pK^{(+1)} + qNa^{(+1)} \leftrightarrow Ca^{(+2)}$, avec m, n, p et q ne pouvant pas être *a priori* définis.

6.5. RÉCONCILIATION DES DONNÉES

Pour l'analyse de la distribution des minéraux dans les différentes étapes du procédé de phosphatation 15 minéraux ont été retenus (tabl. 40A). Les solutions obtenues sous contraintes sont globalement cohérentes avec les observations faites (tabl. 40C et fig. 65 à 68) :

- dans les cendres brutes environ 22,0 % des phases sont lixiviables (halite, sylvite, sulfates) ; les phases majeures non solubles sont la mélilite et les verres qui totalisent 50,7 % de la distribution globale ;
- sur les cendres lavées, il est à noter une augmentation importante des carbonates 210 %. Ceci est cohérent avec les observations déjà faites qui montrent une forte augmentation du carbone minéral au cours de ce stade de traitement. La répartition des autres phases reste relativement stable à l'erreur d'échantillonnage près et au biais analytique introduit.
- la phosphatation s'accompagne d'une très forte augmentation de la quantité de phosphate et l'apparition d'une phase « virtuelle » qui correspond au mélange de

¹⁶ FET, correspond au fer total soit la somme du fer divalent et trivalent.

phosphore avec les autres produits insolubles de la cendre dont les mélilites qui diminuent corrélativement. Elle s'accompagne aussi d'une forte diminution des carbonates 95 % ;

- la calcination s'accompagne de la disparition des carbonates, d'une nouvelle répartition des phosphates qui se reporte sur la phase phosphatée cristalline et d'une croissance de la quantité de mélilite représentée.

L'analyse de la distribution relative du zinc et du plomb (tabl. 37B) montre des tendances notables, malgré la non prise en compte dans les calculs en moyenne de 40 % à 70 % du stock métal, respectivement pour Zn et Pb. Ainsi, le rôle de la phosphatation dans le piégeage de ces métaux se trouve confirmé, l'importance dans la prise en compte du zinc de phases primaires comme les mélilites illustrées, et le rôle non négligeable des minéraux faiblement représentés (auxiliaires ou en traces) mais très riches comme la zincite (0,5 % en moyenne) démontré.

L'estimation de ces erreurs relatives (tabl. 37C) montre que les plus forts écarts sont obtenus pour les métaux et le manganèse. Seul le cuivre présente des erreurs relatives raisonnables. Au contraire, le chrome montre des valeurs extrêmes. Pour le manganèse, le fort écart constaté trouve son explication dans la faible représentativité des analyses de zincite prises en compte dans le calcul (9 seulement). Pour le zinc et le plomb, le déficit positif doit trouver son origine dans une non prise en compte de phases extrêmement concentrées : alliages, oxydes. Les forts écarts relevés sur les alcalins (Na et K) sont probablement dus à leur surestimation lors des calculs, les chlorures de calcium ne sont pas pris en compte.

	CVB	CVL	CVPH	CVCA
SiO2	31.76	37.35	35.70	39.02
TiO2	1.61	1.65	1.71	1.87
Al2O3	10.98	10.94	10.09	11.15
Cr2O3	0.05	0.05	0.05	0.05
FeO	1.62	1.76	1.86	1.82
MnO	2.08	0.07	0.08	0.07
MgO	2.08	2.51	2.31	2.53
ZnO	1.19	1.31	1.25	1.38
PbO	0.42	0.44	0.43	0.48
CaO	22.87	28.11	23.33	25.74
Na2O	2.08	1.31	1.31	1.42
K2O	2.48	1.20	1.11	1.37
SO3	5.31	1.00	0.87	1.02
P2O5	1.32	1.46	7.89	8.51
CuO	0.07	0.08	0.07	0.07
Cl	5.58	0.20	0.20	0.15
PF	10.59	12.35	12.17	3.35
Total	100.03	99.99	100.00	100.00
HALI	3.43	0.00	0.00	0.00
SYVI	3.55	0.00	0.00	0.00
CARB	9.37	18.75	1.35	0.00
FELD	10.98	9.30	14.98	14.75
FEOX	0.88	0.35	0.48	0.59
MELI	27.28	33.88	22.57	40.78
PHOA	1.08	1.07	0.00	0.00
PHOB	0.00	0.00	17.06	20.13
VEPY	21.42	21.38	8.90	6.57
SILI	4.21	8.24	9.20	10.32
SPIN	0.46	0.24	0.25	0.45
SULF	15.12	1.95	1.31	1.42
ZINC	0.46	0.45	0.37	0.40
MEPH	0.00	0.00	21.85	1.90
VETI	1.86	2.32	2.32	2.39
Total	100.17	100.49	100.32	99.89
ASiO2/SiO2	0.00	0.00	0.00	0.00
ATiO2/TiO2	-0.62	-1.08	-1.17	-1.47
AAl2O3/Al2O3	8.39	3.34	3.65	3.45
ACr2O3/Cr2O3	-220.00	-170.00	-76.00	-295.00
AFeO/FeO	-5.25	-1.70	-0.60	2.06
AMnO/MnO	-409.00	-328.87	-333.33	-266.71
AMgO/MgO	-23.32	-12.15	-17.32	5.93
AZnO/ZnO	36.87	36.17	37.60	39.13
APbO/PbO	76.19	76.00	69.19	74.48
ACaO/CAO	-0.82	-0.27	-0.32	-0.12
ANa2O/Na2O	-98.38	-72.82	-76.95	-84.16
AK2O/K2O	-53.48	-22.50	-16.44	5.94
ASO3/SO3	1.32	2.00	0.90	15.44
AP2O5/P2O5	18.58	6.51	1.11	3.82
ACuO/CuO	14.29	25.00	10.71	14.29
ACl/Cl	31.36	100.00	100.00	100.00
APFPF	2.41	0.69	0.23	-2.89

	NaCl	HALI	SiO2	TiO2	Al2O3	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	ZnO	PbO	CaO	Na2O	K2O	SO3	P2O5	CuO	Cl	Total*	Cl=O	PF**	Total
Halite																			61.72	115.65	15.67	99.98
Sylvite	KCl	SYLV																	48.20	112.23	12.24	99.99
Carbonate	(e)	FELD	3.01	0.12	0.56	0.07	1.11	0.03	0.68	0.53	0.15	51.07	0.12	0.03	0.60	0.65	0.04	58.79	0.00	41.21	100.00	100.00
Feldspath	(e)	FEOX	62.33	0.09	21.42	0.05	0.40	0.02	0.27	0.09	0.05	2.21	6.96	4.25	0.07	0.18	0.04	98.43	0.00	1.57	100.00	100.00
FeOxyde	(e)	MELI	1.79	0.03	0.41	0.02	61.72	0.22	0.19	0.21	0.07	0.51	0.07	0.13	0.03	0.27	0.06	65.72	0.00	34.28	100.00	100.00
Mellite	(e)	PHOA	36.74	1.50	14.10	0.07	1.21	0.06	3.35	0.99	0.03	33.94	2.43	0.60	0.27	1.09	0.06	96.42	0.00	3.58	100.00	100.00
Phosphate A	(e)	PHOB	3.74	0.22	1.48	0.02	2.14	0.06	2.11	0.15	0.03	39.69	1.35	0.74	0.13	39.94	0.06	91.85	0.00	8.15	100.00	100.00
Phosphate B	(e)	VEPY	4.07	0.18	1.43	0.04	0.39	0.04	1.49	0.76	0.24	33.84	1.10	0.30	0.73	27.07	0.06	71.54	0.00	28.46	100.00	100.00
Verres Pyroxéniques	(e)	SILI	41.82	1.01	15.95	0.35	2.40	0.08	6.83	1.03	0.27	13.61	3.18	3.81	0.50	0.73	0.07	91.41	0.00	8.59	100.00	100.00
Silice	(e)	SPIN	96.91	0.03	0.33	0.03	0.35	0.03	0.08	0.06	0.06	0.42	0.09	0.16	0.14	0.05	0.05	98.77	0.00	11.10	100.00	100.00
Spinnelle	(e)	SULF	1.36	0.02	0.03	0.28	86.24	0.10	0.02	0.06	0.10	0.35	0.03	0.02	0.05	0.20	0.04	88.90	0.00	19.99	100.00	100.00
Sulfate	(e)	ZINC	7.61	0.19	0.99	0.27	0.59	0.03	0.35	0.53	0.05	35.12	0.40	0.13	32.99	0.68	0.09	80.01	0.00	12.86	100.00	100.00
Zincite	(e)	MEPH	2.79	0.06	1.93	0.02	0.78	55.78	0.21	23.46	0.31	0.78	0.74	0.11	0.09	0.00	0.28	87.34	0.00	19.56	100.00	100.00
Verre contaminé P	(e)	VETI	19.52	0.66	6.40	0.04	2.14	0.10	3.80	0.92	0.21	32.82	0.88	0.30	0.55	12.00	0.08	80.42	0.00	19.56	100.00	100.00
Verres Titanés	(e)		19.05	47.90	9.68	0.38	5.33	0.03	0.82	0.62	0.00	6.34	1.78	3.10	0.11	0.37	0.08	95.60	0.00	4.40	100.00	100.00

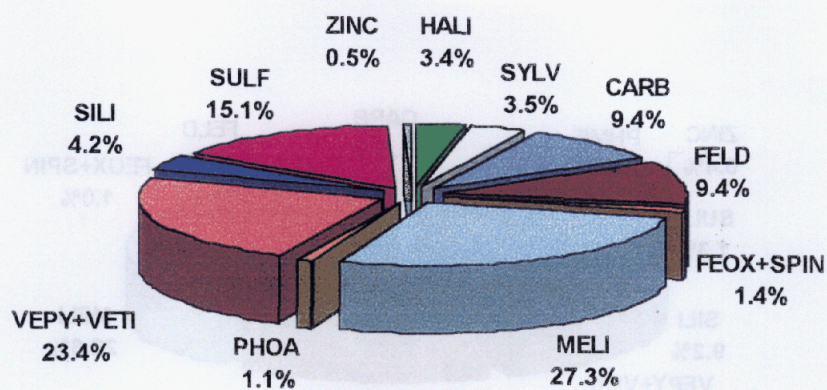
A

	CVB/Zn	CVB/Pb	CVL/Zn	CVL/Pb	CVPH/Zn	CVPH/Pb	CVCA/Zn	CVCA/Pb
HALI	0.00	0.00						
SYVI	0.00	0.00						
CARB	4.17	3.34	7.91	6.66	0.57	0.47		
FELD	0.83	1.30	0.63	1.05	1.09	1.74	0.96	1.54
FEOX+SP	0.18	0.26	0.11	0.11	0.09	0.14	0.11	0.12
MELI	22.69	1.95	26.00	5.47	17.97	3.67	29.25	5.95
PHOA	0.14	0.08	0.19	0.11				
PHOB					10.43	9.52	15.61	13.84
VEPY+VE	19.56	15.03	17.70	14.38	8.28	5.40	6.50	3.70
SILI	0.21	0.60	0.42	1.26	0.44	1.28	0.45	1.29
SULF	6.73	1.91	0.79	0.22	0.56	0.15	0.55	0.15
ZINC	8.97	0.34	8.06	0.32	6.94	0.26	6.75	0.26
MEPH					16.17	10.67	1.27	0.83
META	36.52	75.19	38.19	70.42	38.02	66.69	38.55	72.34

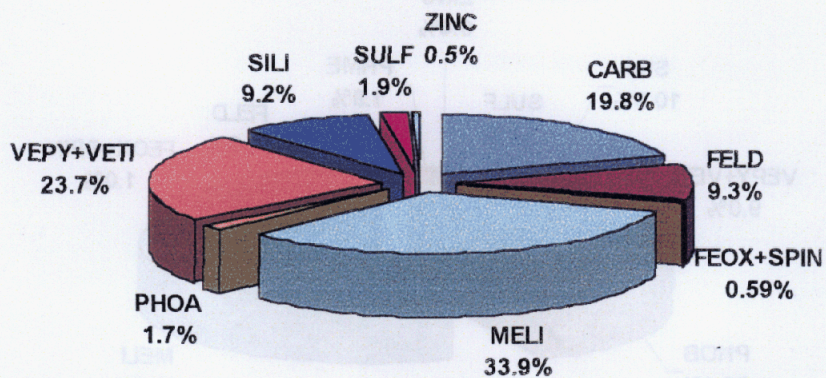
B

C →

Tabl. 40 - Suivi d'un procédé d'inertage : calculs modaux, (A) minéraux pris en compte dans le calcul, (B) répartition des métaux, (C) résultats et estimation des erreurs relatives introduites par le calcul modal sous contrainte $[\Delta Xi/Xi = (Xi_{mesure} - Xi_{calculé})/Xi_{mesure}]$. N.B. dans les trois derniers calculs Cl n'est pas pris en compte expliquant les valeurs obtenues pour $\Delta Cl/Cl = 100\%$.

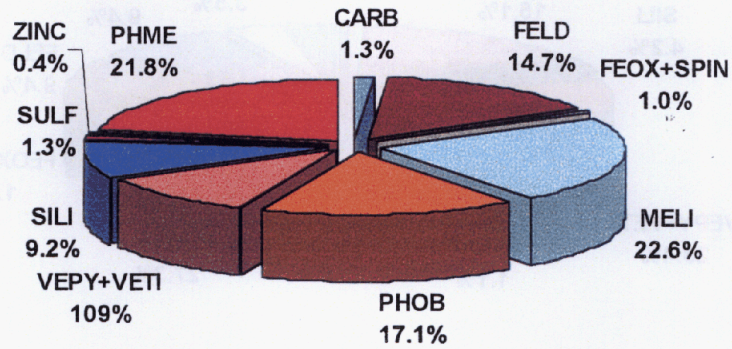


CV BRUT

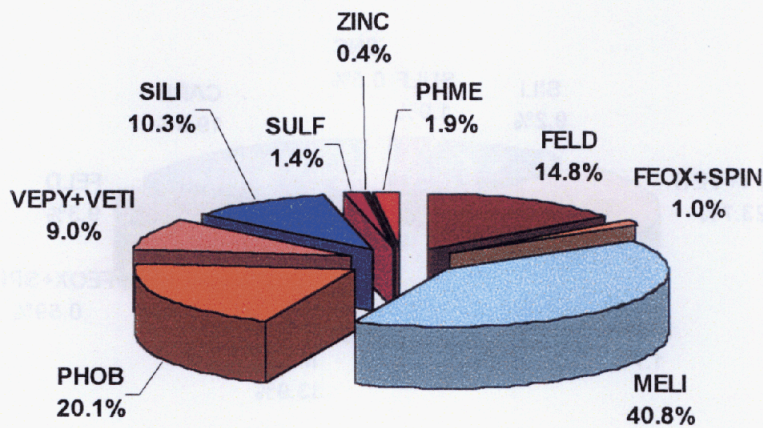


CV LAVE

Fig. 65 - Suivi d'un procédé d'inertage, distribution modale des phases minérales majeures.



CV PHOS



CV CALC

Fig. 66 - Suivi d'un procédé d'inertage : distribution modale des phases minérales majeures.

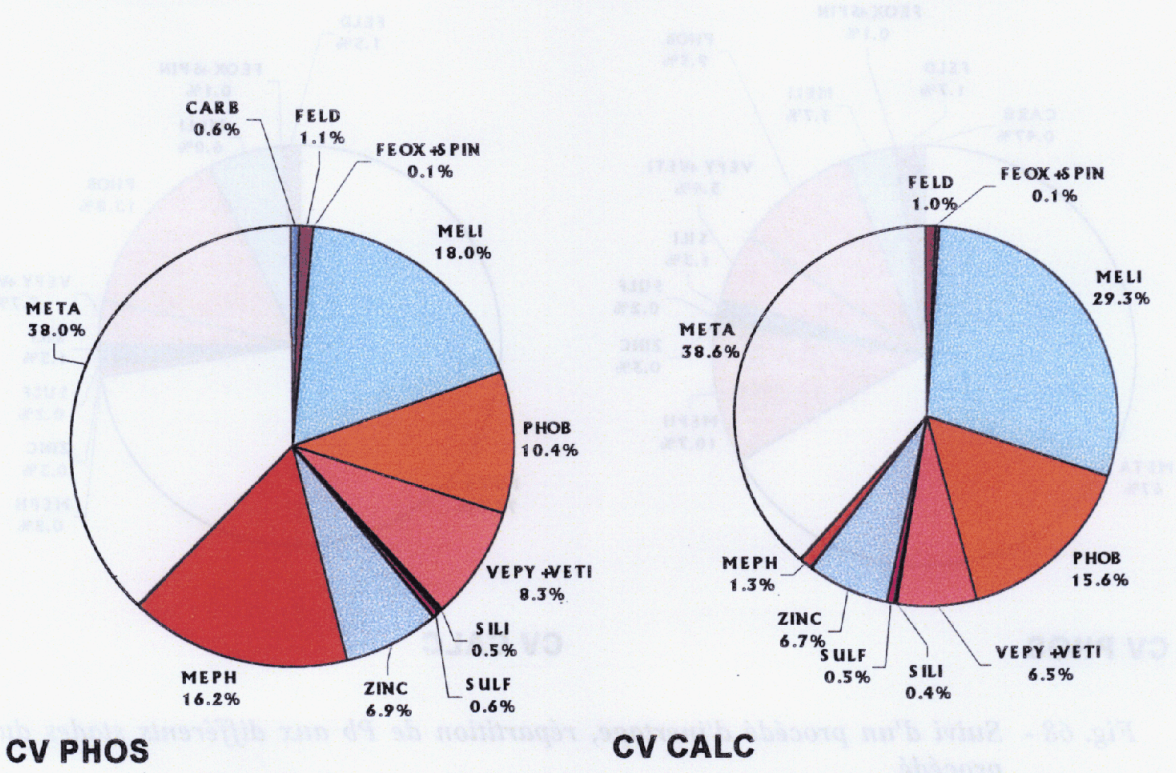
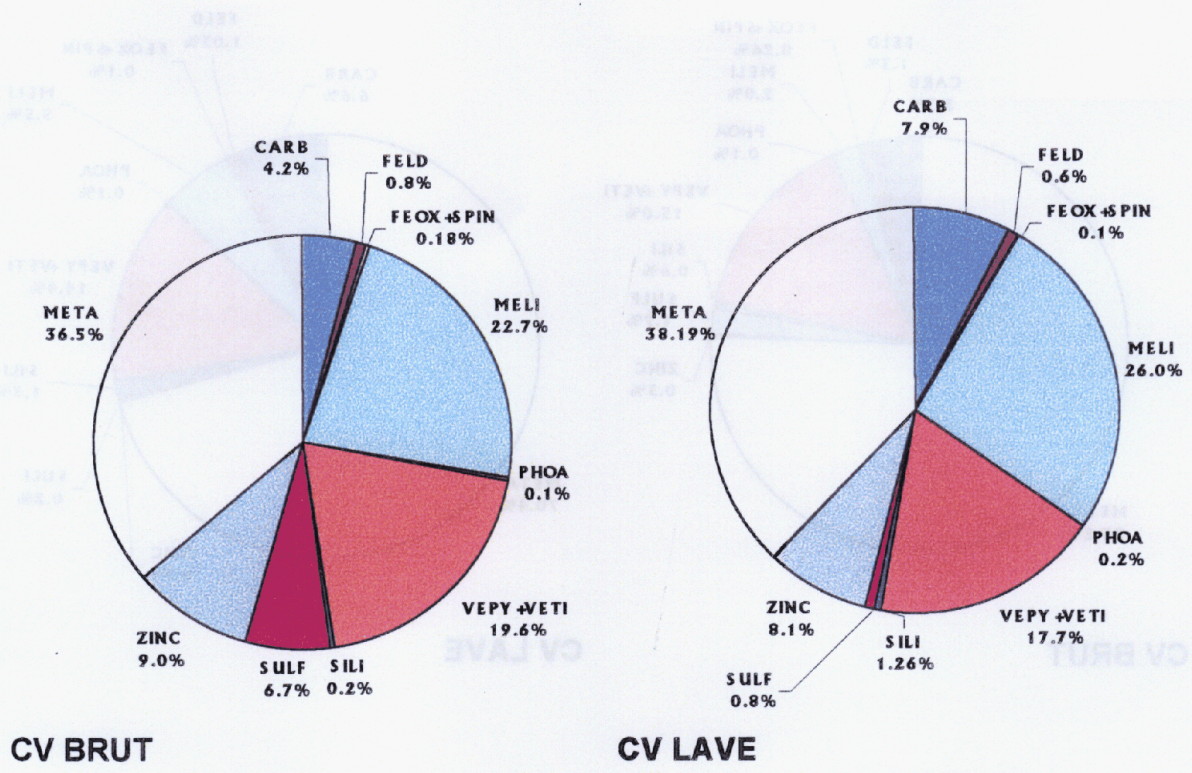


Fig. 67 - Suivi d'un procédé d'inertage : répartition de Zn aux différents stades du procédé.

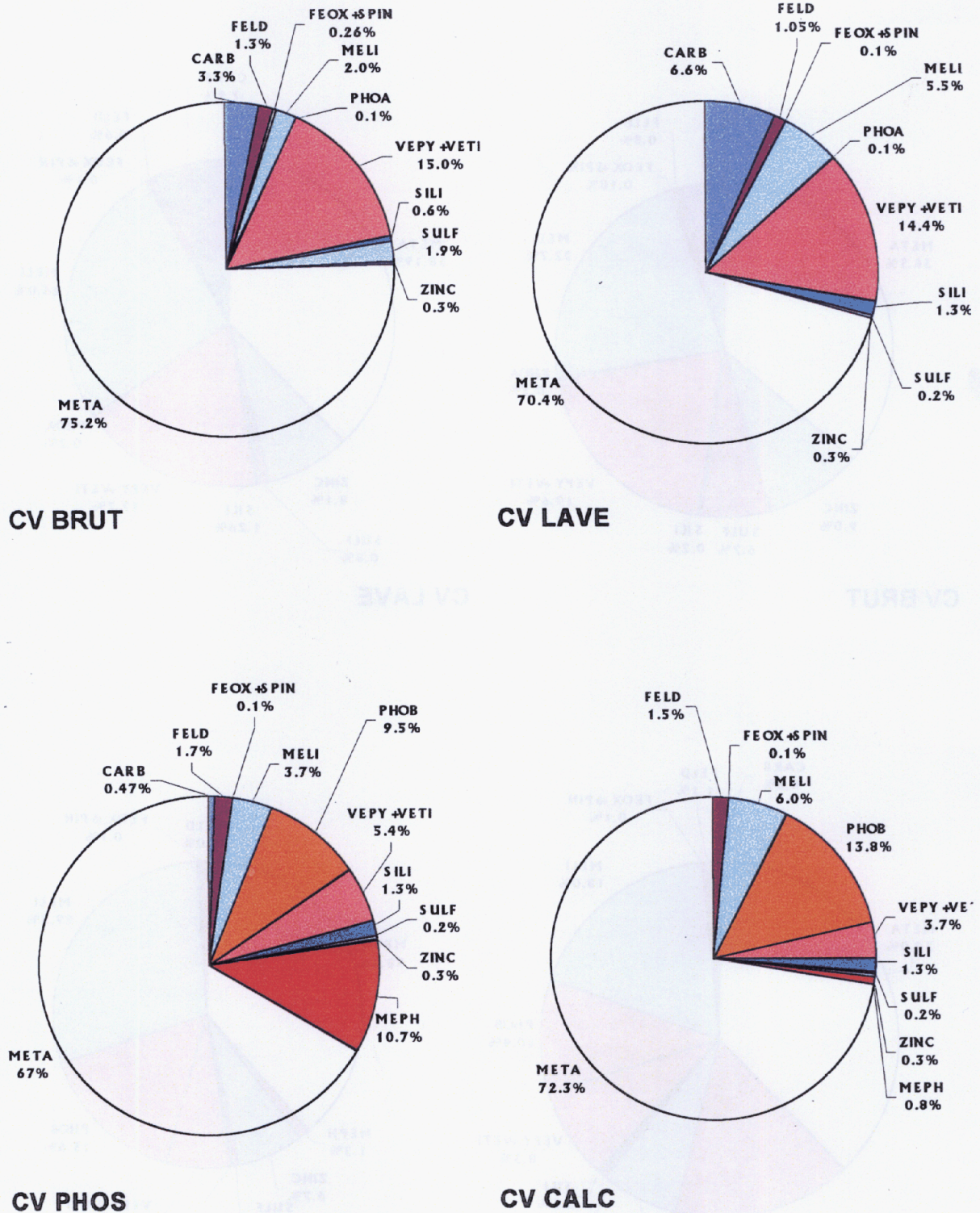


Fig. 68 - Suivi d'un procédé d'inertage, répartition de Pb aux différents stades du procédé.

6.6. SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS

• *Fractionnement granulométrique*

Le fractionnement granulométrique peut s'avérer utile pour suivre le comportement des métaux lourds lors d'un procédé de stabilisation. Dans le cas abordé, il montre que la stabilisation ne change pas radicalement la distribution du plomb et du zinc par rapport à l'état initial.

Dans le cas des échantillons étudiés, il a été nécessaire pour séparer les particules fines (< 50 µm) des particules grossières, d'ajouter un produit changeant les propriétés de surface des grains. Le tamisage ne peut se faire qu'à l'eau ainsi traitée. Elle permet de libérer les grains des particules fines et ainsi de faciliter les éventuelles phases de tri par lixiviants denses ou au séparateur magnétique Frantz.

• *Approches cristallographiques et spectroscopiques*

Outre, les phases minérales classiques des REFIOM (feldspaths, géhlénite, vésuvianite, hématite, quartz, rutile), les variations minéralogiques notées lors de l'analyse des produits par diffraction des rayons X sont conformes avec les objectifs affichés par le procédé : extraction des sels solubles, croissance de la teneur en apatite avec la phosphatation, apparition de la withlockite avec la calcination du produit final. Il faut noter la présence de calcite tout au long du procédé.

La nature des phases néoformées majeures impliquées dans les processus physico-chimiques à la base du procédé (dans sa globalité du lavage à la calcination), calcite et apatite, est en faveur de l'utilisation des méthodes spectroscopiques de type infrarouge.

Les comparaisons faites entre échantillon lavé-calciné et échantillon lavé-phosphaté-calciné démontrent l'effet de la phosphatation sur les cheminements réactionnels. La présence de « phosphore réactif » après phosphatation bloque la formation thermodynamiquement possible de chaux vive (CaO) par déstabilisation de la calcite. La présence de portlandite (Ca(OH)₂) dans le produit aurait pour effet premier de rendre les métaux amphotères vulnérables aux tests de lixiviation. La recristallisation de la silice amorphe en quartz aussi bien dans l'échantillon lavé-calciné et l'échantillon lavé-phosphaté-calciné est un fait notable. Même si la cristallisation de quartz est sans effet sur le piégeage chimique des métaux, elle jouera probablement un rôle par piégeage mécanique.

• *Approches chimiques*

A travers l'étude des bilans sur les différents échantillons, plusieurs points sont à retenir car ils apportent une meilleure connaissance sur les processus intervenant au cours du procédé de stabilisation.

De la comparaison des compositions des produits issus de chaque étape du traitement, en plus des tendances identifiant les procédés mis en œuvre, lavage (départ des sels),

phosphatation (croissance de P) et calcination (départ de la matière organique, de Cl et S), il faut retenir :

- le départ du mercure et la croissance du carbone minéral lors du lavage des sels ;
- une première chute du carbone minéral lors de la phosphatation ;
- une deuxième chute du même composé lors de la carbonatation.

La perte en mercure (si cette dernière se confirme sur d'autres essais) est cohérente avec la solubilisation de ce métal en milieu oxydant par les chlorures. L'augmentation du carbone minéral, synchrone au lavage des sels, marque une carbonatation du calcium. Ce phénomène peut correspondre aux déplacements d'équilibres dus à un ajout de bicarbonate pour favoriser la mise en solution des sulfates et la carbonatation de portlandite. La première chute de carbone minéral correspond à l'attaque ménagée produite par l'introduction de l'acide phosphorique (H_3PO_4) et la phosphatation de la calcite selon une réaction que l'on peut schématiser de la manière suivante :



La deuxième chute du carbone minéral lors de la phase de calcination est reliée à la poursuite de la réaction précédente qui se trouve accélérée par le chauffage. L'augmentation des bandes relatives au groupement $PO_4^{(-3)}$ sur les spectres I.R. et l'absence de formation de chaux libre dans le produit calciné argumentent ces hypothèses.

Dès le départ du procédé de stabilisation, il faut surtout retenir que les métaux se trouvent relativement concentrés dans les fractions fines ($< 50 \mu m$), et que l'ajout de phosphore, puis la calcination, ne provoquent pas de déplacement de métaux d'une fraction granulométrique à l'autre. Il est possible de déduire de cette observation que le procédé dans sa globalité ne perturbe pas trop la répartition originelle des métaux. Malgré un léger déséquilibre dans la répartition du phosphore en faveur de la fraction fine la répartition de P est relativement homogène. Ainsi, on peut estimer que tout le produit subit le processus de phosphatation. Ce léger déséquilibre dans la distribution du phosphore est à mettre en parallèle avec le fait que les phases néoformées dans ces procédés sont en général très fines et qu'une partie de la calcite néoformée susceptible de se phosphater est aussi localisée dans cette fraction.

• **Microcartographie**

La microcartographie par une vision directe de la répartition des éléments et de l'habitus des produits s'avère utile quant au suivi du procédé. Elle permet de conforter les observations faites par des approches indirectes : analyses chimiques et comparaisons entre fractions, analyses diffractométriques X, analyses spectroscopiques. Ainsi les comparaisons entre les étapes majeures du procédé confirment :

- la présence de phosphates de haute température dans les produits ;
- une distribution préférentielle des métaux lourds (Zn, Pb) dans les particules fines et ;
- une recristallisation des produits après calcination.

• **Analyses chimiques ponctuelles**

Les analyses ponctuelles montrent que la distribution du plomb et du zinc, après phosphatation et calcination, n'est pas uniquement contrôlée par les minéraux phosphatés. La présence d'oxyde de zinc et de manganèse (minéral de la famille de la zincite) dans les produits finaux après stabilisation illustre le fait que des phases résiduelles relativement instables résistent au procédé mis en œuvre : insolubilisation à cause de pH encore trop basiques ou minéraux non accessibles car inclus dans des phases résistantes.

Outre les phases accessoires et des mélanges relativement riches en plomb et/ou en zinc, des anomalies de fond (inférieures à voisines du %) sont globalement notées pour les carbonates, les phosphates et les sulfates. Ceci est conforme aux connaissances acquises sur la cristallographie de ces éléments qui sont susceptibles de se substituer au calcium. Ainsi les observations faites sur la distribution de ces éléments à partir des microcartographies à la sonde électronique se trouvent confortées. D'autre part, cette étude confirme la présence de zinc dans les mélilitites (gehlenite) issues des processus thermiques.

Concernant le comportement du phosphore et sa cristallographie, cette étude montre la grande difficulté d'établir des schémas précis d'insertion des métaux lourds dans sa maille. Le grand nombre d'analyses faites sur les cendres volantes phosphatées (CV PHOS) et les cendres volantes calcinées (CV CALC) montre une corrélation forte entre la silice et le phosphore. Les droites de mélanges simulées entre minéraux de « haute température » et apatite laissent supposer que ces corrélations sont plutôt dues à des mélanges qu'à une substitution de la silice par le phosphore. L'analyse de la dispersion du rapport Ca/P pour les phases les plus riches en phosphore montre pour les phases analysées une bonne cohérence avec les résultats de l'analyse R.X. et infrarouge : la dispersion des valeurs se situe au voisinage de 1,67, correspondant à une apatite stœchiométrique. Seules les analyses pour les cendres volantes phosphatées (CV PHOS) montrent une plus grande dispersion laissant supposer la présence de phosphates intermédiaires $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaH}(\text{PO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ probablement partiellement amorphes. C'est ces phosphates qui interviennent au moment de la calcination en inhibant la formation de portlandite.

• **Réconciliation des données**

Les résultats obtenus par les calculs modaux permettent une meilleure visualisation des bilans minéralogiques. Ils autorisent aussi une approche du bilan pour les éléments métalliques. Malgré la non prise en compte dans les calculs de tout le stock métal des tendances notables sont démontrées pour Zn et Pb. Ainsi, le rôle de la phosphatation dans le piégeage de ces métaux se trouve confirmé. L'importance de phases primaires comme les mélilitites dans la prise en compte du zinc est illustrée. Le rôle non négligeable des minéraux faiblement représentés (auxiliaires ou en traces, 0,5 % du poids total), mais très riches comme la zincite, est démontré.

7. Protocoles

7.1. MICROANALYSE ÉLECTRONIQUE

L'analyse microélectronique est basée sur l'excitation de la matière par un faisceau d'électrons et la mesure de la fluorescence X induite. L'établissement d'un protocole analytique doit prendre en compte les effets parfois importants du faisceau électronique sur les matériaux, notamment, l'énergie dispensée par le faisceau incident. Cette dernière est suffisante (≈ 200 à 300 °C) pour faire migrer les éléments alcalins et produire un dégazage au niveau des produits riches en eau et éléments volatils (halogènes). Ces constantes devront être prises en compte lors de la mise en œuvre des opérations de microcaractérisation. Dans le cas de la recherche et l'analyse de produits contenant des éléments alcalins et halogénés, il sera impératif de réaliser la cartographie et l'analyse sur deux sites différents. Les éléments volatils ainsi que les éléments susceptibles de migrer ou d'être sublimés par le faisceau devront être analysés en premier.

Ce protocole analytique doit aussi prendre en compte les limites de détection que l'on souhaite atteindre. Elles dépendront d'une optimisation de l'adéquation entre le bruit de fond de l'élément analysé, l'énergie du faisceau incident et le temps de comptage.

7.2. RÉCONCILIATION DES DONNÉES

La réconciliation des données, à partir d'un modèle mathématique permettant de répartir tous les éléments analysés dans des espèces minérales quantifiées, devrait constituer le stade final de toute caractérisation minéralogique. Grâce à cette démarche, il est possible d'apporter une valeur quantitative sur la qualité de l'approche minéralogique. L'opportunité d'une telle démarche, nécessitant le déroulement des procédures décrites, doit être définie au départ, en fonction des objectifs assignés à l'étude minéralogique.

7.3. MÂCHEFERS D'INCINÉRATION DES DÉCHETS

• *Le problème de l'échantillonnage*

Le protocole d'étude présenté se base sur le préalable de la résolution du problème de la représentativité de l'échantillon. Les observations faites au cours de cette étude montrent que la sensibilité de l'échantillonnage varie en fonction de l'objet ou du problème abordé.

Cette sensibilité à l'échantillonnage pourra se décliner en trois points :

- pour les phases primaires réactives (portlandite) ou secondaires issues de la maturation (carbonates, sulfates), la sensibilité à l'échantillonnage sera négligeable car ces phases se trouvent surtout distribuées dans des fractions fines et seront de ce fait largement réparties ;
- pour les phases de haute température (mélilite, wollastonites, verres issus de demixtion,...), le problème lié à l'échantillonnage bien que plus sensible, sera encore limité; il dépendra de la taille des noyaux de fusion ;
- pour les métaux et les minéraux néoformés à partir des phases contenant des métaux, le problème de l'échantillonnage demeurera crucial, un effet de pépite (concentration locale très riche) est toujours possible dans ce type de solide car la mobilité de la majorité des métaux reste réduite au cours des processus.

Il faut quand même remarquer, à l'encontre du point trois, que certains métaux, sont susceptibles d'être redistribués par les processus aboutissant au matériau final (exemple, le plomb et le zinc par la carbonatation, le zinc par sa prise en compte dans le réseau de silicates). Leurs teneurs seront de ce fait homogénéisées et l'effet de pépite diminué.

Outre la question de l'échantillonnage, le protocole de prélèvement devra prendre en compte la réactivité des produits d'incinération avec un nécessaire conditionnement à l'abri de l'air et un traitement rapide permettant d'inhiber les réactions à cinétique rapide.

Dans le cas de travaux sur des anciens stocks, les prélèvements destructifs (tarières, forage par battage) devront s'accompagner d'études de parement car les minéraux néoformés au cours de la maturation des produits d'incinération sont généralement très fragiles (phases collomorphes chargées en eau).

• **Séchage, tamisage**

La détermination du protocole de séchage et tamisage devra prendre en compte la présence des espèces solubles et/ou réactives générées par l'incinération (extrêmement sensibles à l'eau et au CO₂ atmosphérique). Les produits secondaires générés par ces opérations de lavage peuvent, par les quantités produites, gêner les analyses de caractérisation minéralogiques (D.R.X., spectroscopie infrarouge,...). Les protocoles de séchage et tamisage devront être modulés en fonction des objectifs de l'étude.

L'étude du produit en l'état nécessite un séchage rapide à ≈ 100 °C permettant une « trempe » des réactions. Les échantillons seront impérativement conservés dans des sacs plastiques scellés et le tamisage réalisé à sec.

Un tamisage à l'eau peut être envisagé pour la concentration de résidus riches en métaux lourds. Ce tamisage devra être fait avec une masse d'eau suffisante pour laver tous les sels et la portlandite. Des mesures de pH et de conductivité peuvent être faites pour conduire l'opération.

En général, toutes les opérations de tamisage devront être précédées d'une évaluation de l'opportunité d'un déferrailage. Après extraction des ferrailles, les matériaux ferreux obtenus seront, après pesée, conservés dans des sacs scellés. Une utilisation ultérieure dans un bilan exhaustif peut alors être envisagée (analyse, caractérisation).

• **Fractionnements granulométrique, magnétique et densimétrique**

Les quelques essais de fractionnement granulométrique réalisés sur des MIOM (notamment par Freyssinet *et al.*, 1998 ; 12 classes granulométriques) montrent que les phases minéralogiques majeures ont tendance à se distribuer selon trois grandes coupures :

- les granulométries supérieures à 2,5 mm-5 mm avec une forte distribution des amorphes (verres), des minéraux de haute température (pyroxènes, magnétite...)
- de 2,5 mm-5 mm à 0,3 mm-0,7 mm une meilleure représentation du quartz, des feldspaths, de la méllilite, déjà présents dans les granulométries supérieures, l'apparition de l'hématite ;
- les fractions fines inférieures à 0,3 mm-0,7 mm avec les sulfates, la portlandite et une meilleure représentation des carbonates. Le fractionnement moins poussé (4 classes : < 0,05 mm ; 0,05-0,5 mm ; 0,5-4 mm, > 4 mm) fait au cours de cette étude confirme ces tendances.

Ainsi, dans le cas du MIOM, le fractionnement en trois classes granulométriques apparaît comme un minima.

L'application d'un même schéma de fractionnement au MIDI montre des tendances similaires.

A cette étape de fractionnement granulométrique, il sera possible d'ajouter des fractionnements densimétriques ou magnétiques pour concentrer les phases métalliques (alliages, métaux natifs) et les minéraux lourds. Ces étapes seront conditionnées par la taille des grains, > 40 µm pour l'utilisation des liqueurs denses, > 50 µm pour les séparations électromagnétiques (Jézequel, 1990). Pour améliorer le rendement des séparations, le lavage des phases avec de l'eau ou de l'alcool et le traitement en milieu acide peuvent être nécessaires.

• **Matière organique**

Mise à part la présence des produits imbrûlés classiques (journaux, plastiques) témoignant d'une combustion hétérogène des déchets, les teneurs en carbone organique demeurent modestes dans les MIOM (≈ 1 %). Ça ne semble pas être toujours le cas des MIDI (cf. MIDI étudié dans le cadre de rapport) où le carbone organique total peut atteindre plus de 5 %. Dans ce cas, la caractérisation de la matière organique s'avère importante. Plusieurs approches sont possibles pour connaître son degré de maturation et son potentiel d'évolution vis-à-vis d'une oxydation ou d'une dégradation bactérienne : pyrolyse Rock-Eval, analyse C-H-O-N-S ou chromatographie en phase gazeuse après extraction par solvant organique.

• **Échantillonnages et confection des lames minces et/ou sections polies**

La confection d'une lame mince ou section polie représentative de l'échantillon s'avère impérative, elle sera faite à partir d'un échantillon reconstitué. Ce dernier sera préparé à partir des « tamisats » obtenus par fractionnement granulométrique. Chaque fraction broyée à une granulométrie moyenne comprise entre 200 et 300 μm sera prélevée, après homogénéisation, en prenant des poids proportionnels aux poids obtenus dans les différentes fractions granulométriques, et cela, en quantité nécessaire et suffisante pour obtenir environ 100 g. L'échantillon final sera alors homogénéisé et une prise par diviseur sera faite pour la confection de la lame mince ou de la section polie.

La préparation et le polissage de la lame seront réalisés sans eau, avec une huile de polissage. Dans la mesure du possible, l'emploi d'abrasif est à proscrire. Au pire, l'emploi d'un abrasif peut être envisagé, mais ce dernier doit être neutre vis-à-vis de l'élément recherché : pas de chrome dans le cas de travaux sur le chrome, ...

Dans le cas d'une problématique bien ciblée (recherche d'alliages, travaux sur le chrome), une orientation du choix des fractions pour la confection des lames ou des sections peut être faite en intégrant les résultats de la granulochimie et/ou de l'analyse cristallographique (DRX, IR, ...).

Un enrichissement des fractions est possible par l'emploi de techniques de tri adaptées au caractère physique des phases susceptibles de porter l'élément recherché : liqueurs denses, séparations magnétiques ou électromagnétiques.

• **Analyses et traitement des données**

Indépendamment des appareils analytiques et des logiciels utilisés, les analyses seront faites conformément aux descriptions des méthodes analytiques données dans le paragraphe introductif.

Suivant les problèmes abordés, des microprélèvements sur des surfaces de l'ordre de quelques centaines de microns carrés sont envisageables pour l'analyse par diffractométrie X. Pour ce type d'échantillon, les analyses seront faites à partir de poudres collées sur des bâtonnets de verre dans une chambre photographique cylindrique ou au moyen d'un compteur linéaire.

Le schéma présenté, figure 68, fait le point sur l'enchaînement des étapes pour une caractérisation minimale optimisée d'un échantillon de mâchefer. Ce schéma à caractère général devra être adapté pour les problèmes particuliers.

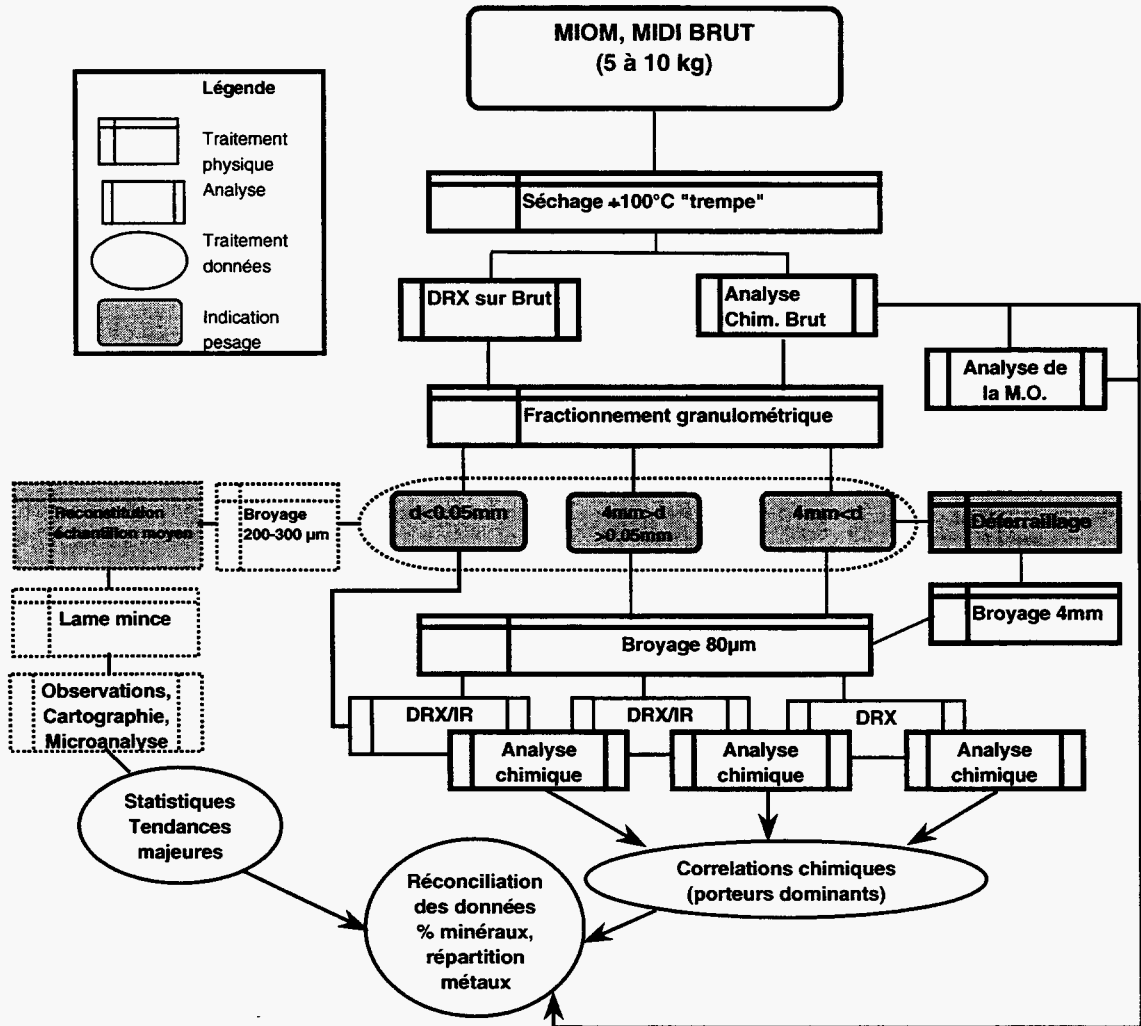


Fig. 69 - Mâchefers, organigramme simplifié décrivant des différentes étapes nécessaires pour une caractérisation minimale optimisée.

7.4. RÉSIDUS D'ÉPURATION DE FUMÉES

• Le problème de l'échantillonnage

Contrairement aux mâchefers, les résidus d'épuration de fumées se présentent sous forme de poudres fines. Le problème de l'hétérogénéité intrinsèque ne se pose donc pas. Le prélèvement pour essais devra suivre les protocoles en vigueur dans les laboratoires : homogénéisation de l'échantillon avant prise (pour éviter toute concentration par gravité lors du transport) et utilisation d'un diviseur à lame pour la réduction (quartage) de la prise jusqu'à obtention de la quantité nécessaire et suffisante pour l'essai.

Ces résidus étant généralement très instables, le protocole de prélèvement devra prendre en compte leur réactivité avec un nécessaire conditionnement à l'abri de l'air et un traitement rapide pour éviter les réactions à cinétique rapide.

Dans le cas d'étude d'anciens stocks, les consignes sont similaires à celles écrites pour les mâchefers.

• **Séchage, tamisage**

Les remarques faites pour les mâchefers s'appliquent aussi pour les résidus d'épuration de fumée, mais les problèmes générés par la présence de phases solubles et réactives sont encore plus importants.

Dans le cas d'un produit humide, un séchage rapide à $\approx 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ permettant une « trempe » des réactions, suivi d'une conservation des échantillons dans des sacs plastiques scellés, ou tout autre récipient fermé, est impératif.

En général, la finesse des produits rend toute opération de tamisage à sec délicate. Dans tous les cas une concentration des résidus non solubles doit être faite par lavage. Ce lavage devra être fait avec une masse d'eau suffisante pour laver tous les sels et la portlandite. Pour conduire l'opération, des mesures de pH et de conductivité peuvent être envisagées. L'utilisation d'une eau bien calibrée (eau déminéralisée, ou à minéralité connue) peut s'avérer nécessaire en fonction des objectifs visés.

Dès les premiers stades de l'opération, le lavage entraînera une carbonatation de la portlandite. Cela s'explique par le pH induit par la base $[\text{Ca}(\text{OH})_2, \approx 12,7]$ qui entraîne une forte solubilité du CO_2 atmosphérique. Ainsi, des lavages avec des rapports eau/solide fort limiteront l'effet de carbonatation.

Lors de l'opération de tamisage sous eau, il faut aussi prendre en compte l'agressivité de l'eau avec des risques non négligeables de corrosion de tout matériel métallique (tamis, récipients) et des pollutions induites sur les eaux de lavage. L'utilisation de tamis en plastique et de récipients inertes est recommandée.

Un stade de lavage en récipient fermé peut être envisagé avant tamisage. Ce dernier ne pourra être fait qu'après un essai permettant de confirmer qu'il n'existe aucun dégazage induit par l'hydrolyse des métaux (Al, Zn, ...).

Dans le cas d'essais de bilans (masses solubilisées, métaux lixiviés) par analyse directe de l'eau de tamisage ou du solide obtenu par séchage, tous les événements pouvant intervenir lors des opérations de lavage et/ou séchage, et susceptibles d'introduire un biais, devront être considérés : corrosion des tamis et des contenants, réactions secondaires (carbonatation, hydratation, ...).

Pour étudier les minéraux de haute température, il est possible d'envisager des opérations pour déplacer les équilibres : ajout de bicarbonates pour provoquer la mise

en solution des sulfates, attaque acide ménagée (acides organiques) pour dissoudre les carbonates secondaires. Les ajouts nécessaires à ces opérations devront être faits en considérant les objectifs : pas de métaphosphate de sodium pour la recherche de phosphates, ...

• **Le problème des produits calciques**

Ces produits issus majoritairement de l'épuration des fumées par l'ajout d'une base (chaux) sont en général difficiles à caractériser (CaCl_2 , $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaOHCl ,...). Quelques rares analyses diffractométriques (publiées) sur des produits issus de procédés semi-humides montrent leur présence. Dans cette étude, leur probable existence n'est déduite qu'indirectement à partir, des microcartographies électroniques, des bilans chimiques et de la réconciliation des données. Pour ces espèces minérales tout reste à faire quant à la caractérisation minéralogique (Spectroscopie Infrarouge, Analyse Thermique Gravimétrique, Analyse Thermique Différentielle,...). La difficulté rencontrée tient à l'état d'hydratation de certaines de ces phases qui peuvent être amorphes et échapper à l'analyse.

• **Fractionnements granulométrique, magnétique et densimétrique**

Le fractionnement granulométrique ne suffit pas pour l'étude fine d'un résidu d'épuration de fumée. Il doit être impérativement accompagné de tris basés sur les caractéristiques physiques des minéraux : propriétés magnétiques et électromagnétiques, densités. Ces tris devront impérativement être faits sur des minéraux ayant des granulométries supérieures à 40 ou 50 μm .

Les matériels les plus couramment utilisés pour ces opérations de tri sont :

- les barreaux aimantés pour les minéraux ferromagnétiques (oxydes de fer, spinelles, rares sulfures) ;
- les séparateurs électromagnétiques (séparateur Frantz Isodynamic) pour les minéraux paramagnétiques (wolframite $[\text{MnFe}]\text{WO}_4$) et diamagnétiques (cassitérite $[\text{SnO}_2]$) ;
- les liqueurs denses (bromophorme [2,9], iodure de méthylène [3.3]) et ampoules à décantation qui permettent de séparer les minéraux communs (silicates, sulfates, ...), des minéraux lourds (alliages métalliques, oxydes, ...).

• **Échantillonnages et confection des lames minces et/ou sections polies**

La confection d'une lame mince ou section polie devra prendre en compte les spécificités physico-chimiques des produits étudiés. Elle sera faite, soit sur l'échantillon brut, soit après la phase de fractionnement physique. La poudre prélevée sera incluse dans une résine servant de support pour la confection de la lame ou de la section. Dans le cas du produit brut, la lame sera sciée à sec et polie sans eau (huile Isopar®). Elle devra être conservée dans une boîte de taille limitée où l'atmosphère sera déshydratée

par du silica-gel. La lame, ou section polie du produit lavé, peut être conservée dans des conditions moins drastiques.

Comme pour les mâchefers, un polissage sans eau et sans produit abrasif est recommandé. L'utilisation d'abrasifs de polissage neutres (« non polluants ») vis-à-vis du sujet abordé peut être envisagé.

Dans le cas de recherches orientées (alliages, chrome,...), le choix des fractions utilisées pour la confection des lames minces sera défini après prise en compte des résultats de la chimie globale sur fractions, de l'analyse cristallographique (DRX, IR). L'emploi de techniques de tri spécifique (liqueurs denses, magnétisme, séparations électromagnétiques) peut répondre aux orientations.

• **Matière organique**

Mis à part les produits imbrûlés classiques provenant d'une combustion hétérogène des déchets ou d'un traitement des fumées permettant un piégeage de substances toxiques (fibres cellulose, charbon réactif), les teneurs en carbone organique demeurent modestes dans les résidus d'épuration de fumées étudiés ($\approx 1\%$). Dans le cas de plus fortes teneurs, une caractérisation de cette matière organique s'avère nécessaire (cf. § précédent).

Cette analyse devra, en fonction des objectifs de l'étude (stockage, valorisation, ...), s'intéresser à la présence des dioxines-furanes.

• **Analyses et traitement des données**

Indépendamment des appareils analytiques et des logiciels utilisés, les analyses seront faites conformément aux descriptions des méthodes analytiques données dans le paragraphe introductif.

Suivant les problèmes abordés, des microprélèvements sur des surfaces de l'ordre de quelques centaines de microns carrés sont envisageables pour l'analyse par diffractométrie X. Pour ce type d'échantillon, les analyses seront faites à partir de poudres collées sur des bâtonnets de verre dans une chambre photographique cylindrique ou au moyen d'un compteur linéaire.

Le schéma présenté, figure 70, fait le point sur l'enchaînement des étapes pour une caractérisation minimale optimisée d'un échantillon de résidu d'épuration de fumées. Ce schéma à caractère général devra être adapté pour les problèmes particuliers.

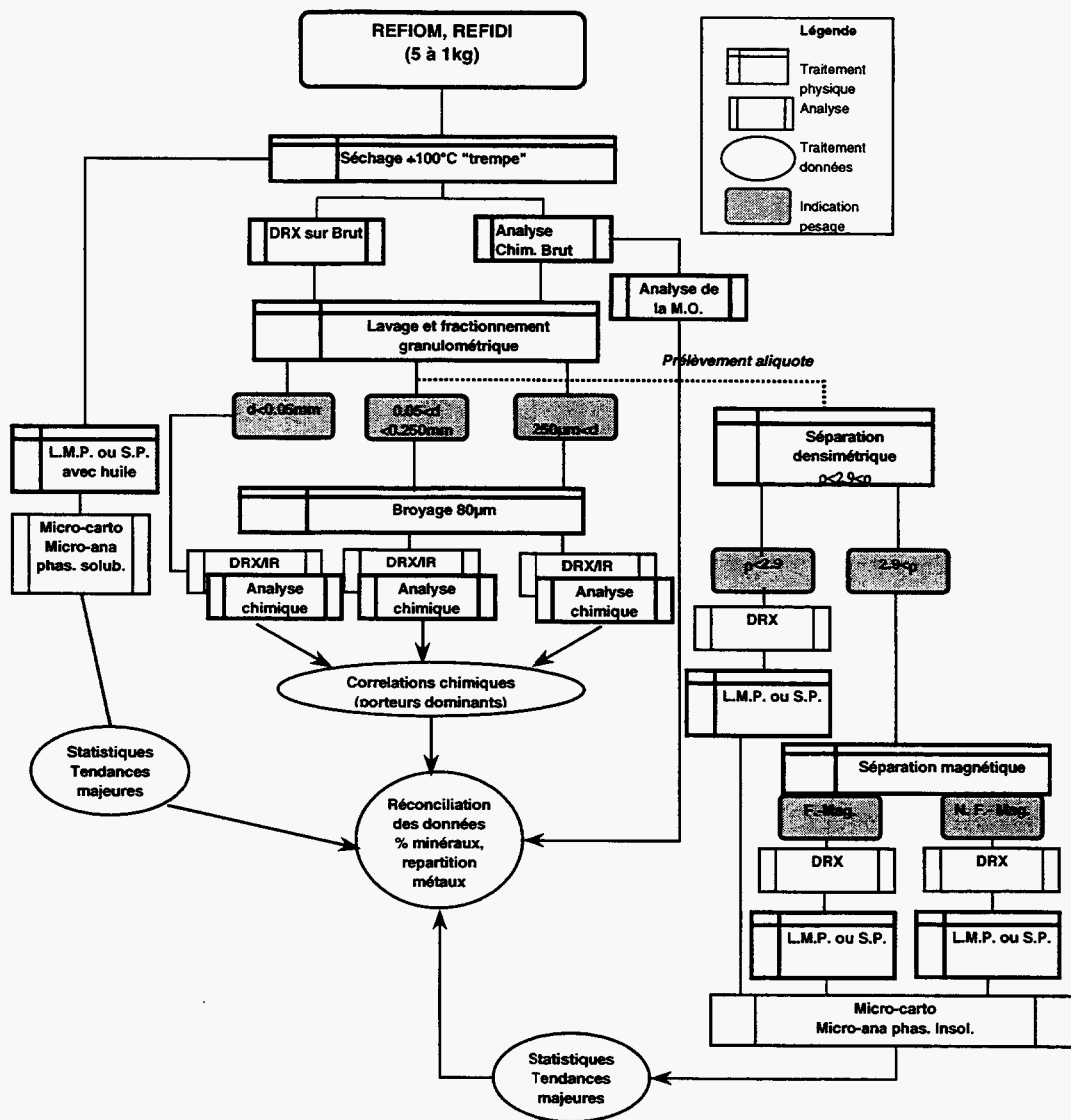


Fig. 70 - Résidu d'épuration de fumées, organigramme simplifié décrivant des différentes étapes nécessaires pour une caractérisation minimale optimisée.

7.5. SUIVI D'UN PROCÉDÉ DE STABILISATION CHIMIQUE

Le cas du suivi d'un procédé de stabilisation chimique est fortement inspiré de l'exemple étudié dans le cadre de ce projet, stabilisation par phosphatation d'une cendre volante. Il sera étendu au cas de la phosphatation d'un MIOM qui a fait l'objet d'une des revendications d'un brevet européen (Tabariès, 1994).

L'objet d'une telle démarche est de certifier les qualités d'un produit stabilisé dans le but de convaincre les éventuels utilisateurs et l'opinion publique de l'innocuité du produit obtenu. Une démarche de ce type doit être plurielle. Elle doit comprendre, une part de minéralogie permettant d'expliquer les mécanismes propres à la stabilisation, une part de chimie faisant intervenir des tests d'interaction avec des fluides permettant d'éprouver la solidité du piégeage des métaux dans les structures minérales et l'efficacité du procédé vis-à-vis de toutes les substances potentiellement toxiques.

• *Le problème de l'échantillonnage*

Le problème de l'échantillonnage demeure identique. Il doit être pris en compte dès les premières expériences de stabilisation et lors des échantillonnages.

L'échantillonnage doit être fait aux différentes étapes majeures du procédé de stabilisation. Si ce dernier comprend trois stades (lavage, mélange avec substance chimique stabilisante, puis calcination), quatre échantillons, comprenant le produit brut, devront être prélevés. Ces échantillons seront utilisés pour comparer chaque étape du procédé avec l'étape précédente.

• *Séchage*

Pour des échantillons humides, un séchage rapide à ≈ 100 °C est indiqué. Il aura pour effet de permettre une trempe des réactions. La conservation des échantillons dans des sacs scellés ou tout autre récipient hermétiquement clos est conseillée.

• *Fractionnements granulométriques*

Dans le cas du mâchefer comme celui du résidu d'épuration de fumée, un tamisage peut être envisagé : les granulométries les plus fines ($d < 50 \mu\text{m}$) correspondent généralement aux fractions les plus réactives. Dans certains cas (exemple, les mâchefers), des études minéralogiques centrées sur cette fraction sont susceptibles d'apporter des compléments d'observation déterminants.

• *Cristallographie, cristallographie*

Ces approches complémentaires comprennent l'analyse par diffraction des R.X. et les analyses spectroscopiques (I.R., RAMAN). L'intensité et la largeur des raies de diffraction (R.X.) ou des raies d'absorbances (I.R.) permettent de quantifier l'état de cristallinité atteint par un produit.

Dans le cas des phosphates (apatite, ...), des sulfates (anhydrite, gypse, ettringite, ...), des carbonates (calcite), des minéraux hydroxylés (portlandite), la spectroscopie infrarouge constitue un outil très performant.

• **Chimie globale**

Différentes méthodes appliquées dans les Sciences de la Terre pour faire l'analyse de l'évolution des apports de matière dans un substrat minéral peuvent être utilisées dans le cadre de ces suivis.

Ainsi, des approches par les bilans chimiques sur les solides (ratios entre éléments chimiques d'un produit n par rapport au produit n-1) permettent de jauger l'efficacité du procédé et de rechercher la signature minérale des processus mis en jeu (exemple, une augmentation de C_{\min} correspond à la signature d'une réaction de carbonatation).

• **Chimie des lixiviats**

Cette approche très « rustique » (exemple : le test de lixiviation NF X31-210) permet de tester la stabilité des structures minérales précipitées. Elle peut être couplée avec des approches minéralogiques ou servir de test de base entraînant, dans le cas d'anomalie, la mise en œuvre de démarches de microcaractérisation plus sophistiquées.

Pour augmenter la pertinence de la démarche, la mise en œuvre de tests de lixiviation accélérés par attaque micro-onde étalonnée sur des tests classiques peut être envisagée.

• **Microcaractérisation, microcartographie**

La recherche autour de la nature des minéraux précipités au cours du procédé, de leur habitus, de leur taille et de leur association avec des substances polluantes, apportent des arguments quant à l'efficacité du procédé : forme minérale, texture, stabilité, nature du piégeage.

• **Microanalyse**

Cette approche doit être faite par une démarche statistique. Elle permettra, à l'échelle du minéral précipité au cours du procédé de stabilisation, de préciser la nature des éléments piégés (exemple, les métaux lourds) et de rechercher d'éventuelles corrélations ou anti-corrélations marquant des relations cristallographiques.

• **Analyses et traitement des données**

Indépendamment des appareils analytiques et des logiciels utilisés, les analyses seront faites conformément aux descriptions des méthodes analytiques données dans le paragraphe introductif.

Les remarques concernant les microprélèvements et l'analyse par DRX sont encore valables pour le suivi d'un procédé de stabilisation.

• Réconciliation des données

Ce stade de la démarche constitue la phase finale de l'approche de micro-caractérisation. Elle permet de dresser un bilan critique des données et illustrer des évolutions.

Le schéma présenté fait le point sur l'enchaînement des étapes pour une caractérisation minimale optimisée du suivi d'un procédé de stabilisation (fig. 71) et des étapes nécessaires à la recherche d'anomalies et leur caractérisation (fig. 72). Ceci sous-entend qu'il sera nécessaire d'adapter ce schéma à caractère général aux problèmes particuliers.

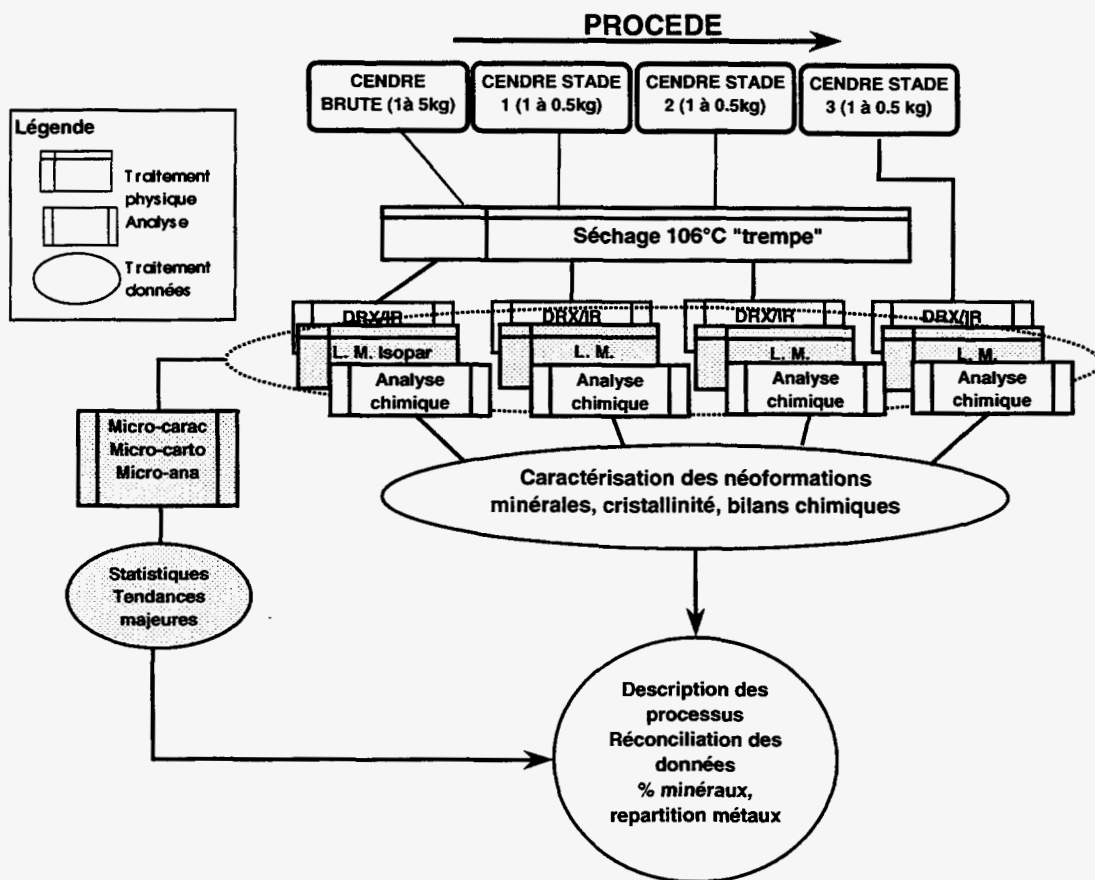


Fig. 71 - Suivi de procédé de stabilisation, organigramme simplifié décrivant les différentes étapes nécessaires à une caractérisation minimale optimisée.

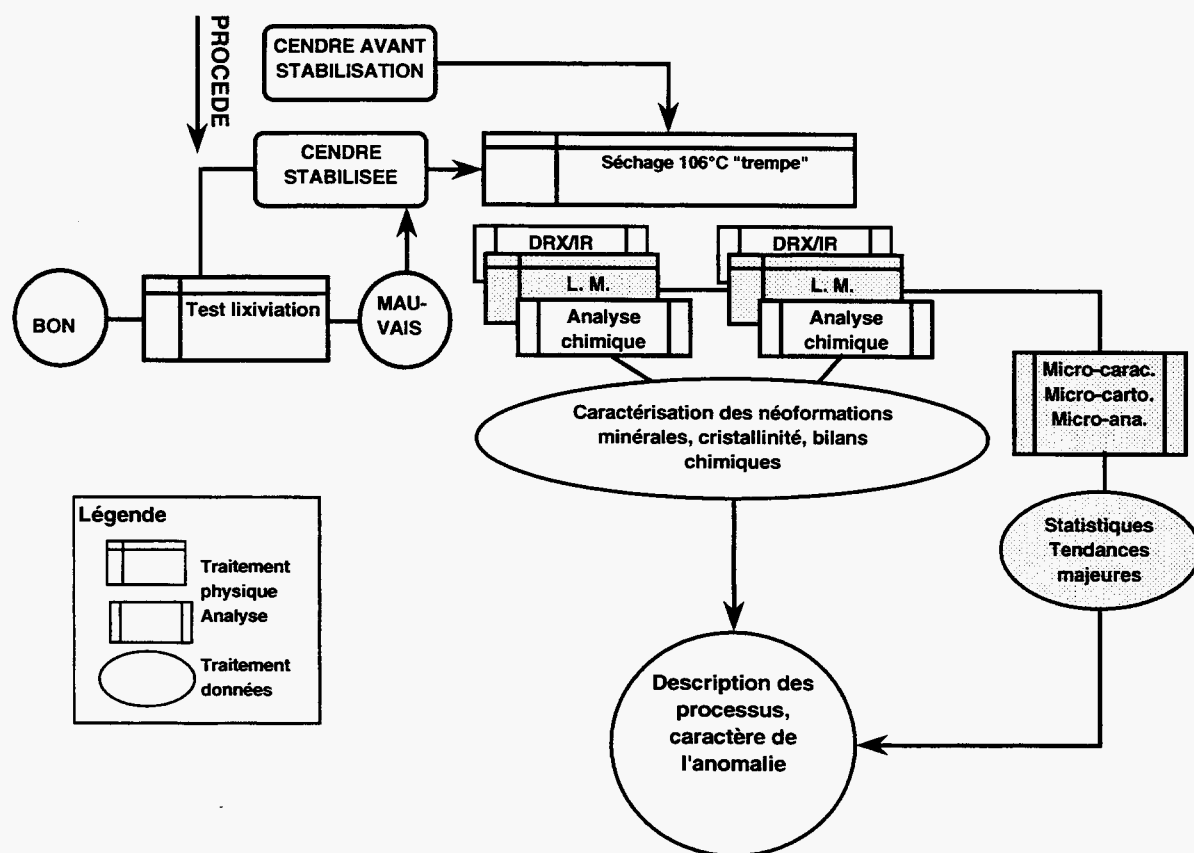


Fig. 72 - Suivi de procédé de stabilisation, organigramme simplifié décrivant les différents organigrammes simplifiés décrivant les différentes étapes nécessaires à la recherche d'anomalies et leur caractérisation.

8. Conclusion générale

Les travaux réalisés dans le cadre de ce contrat avaient pour objectifs de définir, à partir de l'étude de cinq cas concrets, une démarche permettant d'optimiser les outils minéralogiques classiques utilisés notamment dans les Sciences de la Terre, à l'usage de la caractérisation des déchets issus de l'incinération.

Au cours de ces travaux, trois grandes thématiques ont été abordées :

- la caractérisation de Mâchefers d'Incinération de Déchets ;
- la caractérisation de Résidus d'Épuration de Fumées ;
- le suivi d'un procédé chimique de stabilisation.

Les différentes techniques utilisées, fractionnements physiques des produits, diffractométrie des rayons X, spectroscopie, analyses chimiques globales et sur fractions, approche par bilans chimiques, observations micrographiques, microcartographie électronique, microanalyse quantitative, traitement statistique des données de la microanalyse, modélisation de la répartition massique des minéraux identifiés et répartition des métaux, ont permis de définir des démarches optimisées et d'en préciser les limites.

La précision obtenue pour le modèle de répartition par phase minérale et la distribution des métaux résume la question des limites analytiques. La précision du modèle dépend de plusieurs facteurs :

- la teneur mesurée ;
- la possibilité de déterminer la nature d'un pôle minéralogique réaliste permettant d'expliquer la distribution d'un élément donné ;
- la qualité de l'analyse *in situ*.

Ainsi, plus l'élément sera présent en faible concentration, plus il sera difficile de l'analyser *in situ* (cas des métaux) et moins bon sera le rendu dans le modèle. De même, plus grande sera la variabilité de la distribution des éléments, plus difficile sera la détermination d'une analyse moyenne représentative d'une famille (cas des métaux et des verres) nécessaire au calcul. Et enfin, pour un élément difficile à analyser à la microsonde électronique (cas de Na, K, Cl susceptibles de migrer ou d'être volatilisés sous le faisceau électronique), une quantification médiocre dégradera le résultat final du modèle.

Les essais menés au cours de cette démarche ont aussi permis de préciser des règles de préparation, de conservation, et d'analyse de chaque type d'échantillon, afin d'éviter les écueils classiques auxquels peuvent se heurter une telle approche : aspect évolutif du produit sensible à l'air, agressivité de certains composés chimiques présents vis-à-vis des matériels, instabilité des phases minérales lors de la microanalyse...

Les résultats obtenus par une telle démarche, déroulée pour définir des protocoles, autorisent une première estimation de la confiance que l'on peut accorder aux méthodes mises en œuvre.

Concernant les bilans sur les éléments majeurs, cette confiance est bonne pour les MIOM, les MIDI et les REFIOM à l'exception des alcalins (Na et K) et du chlore. Pour ces éléments, des problèmes inhérents à la caractérisation (problème des chlorures de calcium) et à l'analyse (migration ou sublimation sous le faisceau électronique) existent.

Pour les REFIDI, les résultats sont peu satisfaisants : une amélioration de la démarche est nécessaire. Les résultats du suivi du procédé de stabilisation chimique par phosphatation permettent une description fidèle des processus mis en jeu.

Pour la spéciation des métaux, cette démarche (originale) demanderait à être affinée par des approches plus spécifiques (études métaux par métaux). En effet, la qualité des résultats est très dépendante de leur localisation et des teneurs de départ. Dans le cas du zinc qui est en général bien représenté dans les échantillons étudiés et largement répartis dans les phases majeures, les bilans sont relativement cohérents. A l'inverse pour le chrome, aucun bilan cohérent n'a été possible du fait de sa répartition aléatoire et d'anomalies très ponctuelles. Entre ces deux positions extrêmes, les autres métaux analysés (Pb et Cu), présentent des comportements contrastés.

Bien que susceptible d'être encore améliorée, la démarche présentée a le mérite de formaliser un protocole d'étude qui autorise une quantification des phases constitutives d'un déchet. Cette amélioration passe par une meilleure connaissance des produits d'incinération. Elle nécessite une multiplication des observations pour obtenir une masse critique d'observation permettant de définir une typologie (chimie, phases minérales présentes, processus). Malheureusement, pour le moment, le degré de connaissance atteint est encore insuffisant.

Cependant, malgré ces quelques réserves, la démarche décrite pourra être transposée à la caractérisation de tout type de produits issu de l'incinération et de la pyrométallurgie.

Bibliographie

- Albarède F. et Provost A. (1977) - Petrological and geochemical mass-balance equations : An algorithm for least-square fitting and general error analysis. *Computer and Geosciences*, 3, p. 309-326.
- Deer W. A., Howie R.A. et Zussman J. (1983) - Rock-forming minerals, 5 volumes, Longman.
- Freyssinet P., Piantone P., Azaroual M., Itard Y, Clozel B., Baubron J.C., Hau J.M., Guyonnet D., Guillou-Frottier L., Pillard F., Jezequel P. (1998) - Evolution chimique et minéralogique des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères au cours de la maturation. Document du BRGM, **280**, 146 p.
- Grant J.G. (1986). The isocon Diagram - A simple solution to Gresen's equation for metasomatic alteration. *Econ. Geol.*, **81**, p. 1976-1982.
- Goffe B. (1977) - Succession de subfaciès métamorphiques en Vanoise méridionale (Savoie). *Contrib. Mineral. Petrol.*, **62**, p. 23-41.
- Jezequel P. (1990) - Méthodes actuelles de séparation des phases minérales en laboratoire. *Manuels et méthodes*, **21**, BRGM, 134 p.
- Le Forestier L., Libourel G. (1998) - Characterization of Flue Gas Residues from Municipal Solid Waste Combustors. *Environ. Sci. Technol.* **32** (15), p. 2250-2256.
- Le Maître R.W. (1981) - Genmix - a generalized petrological mixing model program. *Computer and Geosciences*, **7**, p. 229-247.
- Metzner C. et Grimmeisen W. (1990) - MONA : a user-friendly computer-program for calculating the modal mineralogy of rocks from chemical analyses. *Eur. Jour. Mineral.*, **2**, p. 735-738.
- Philpotts, A.R. (1967) - Origin of certain iron-titanium oxyde and apatite rocks. *Econ. Geol.*, **70**, p. 303-315.
- Pouchou J.L., Pichoir J.F. (1991) - Quantitative analysis of homogeneous or stratified microvolume applying the model « PAP ». Heinrich KFS, Newbeury (eds) *Electron Probe Quantitation*. Plenum Press, New York.

Tabariès F. (1994) - Procédé de traitement des résidus solides issus de l'incinération des déchets ménagers et/ou industriels et produit solide obtenu par ce procédé. Brevet européen 0 623 400 A1.

Wedepohl K.H. (1974) - Handbook of geochemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Wright L.T. et Doherty C.P. (1970) - A linear programming and least-squares computer method for solving petrologic mixing problems. *Geol. Sci. Am. Bul.*, **81**, p. 1995-2008.