



RE.CO.R.D.

ETUDE N° 93-0110/1A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS

**APPLICATION DES TESTS DE LIXIVIATION (NFX 31-210) A DES
PRODUITS NATURELLEMENT EXPOSES A L'ACTION DE L'EAU**

décembre 1994

M. CUNEY - CREGU NANCY

P. LE CLOIREC et J. OLLIVIER - Laboratoire de Génie Analytique ENSTIM ALES

A) OBJECTIFS ET PLAN DE L'ETUDE GLOBALE

Nous nous proposons dans ce travail de comparer les normes légales industrielles et les résultats des tests de lixiviation de matériaux naturels (roches et minerais).

Les principaux types de roches naturelles seront sélectionnés pour leur représentativité, leur teneur élevée en certains éléments considérés comme toxiques mais correspondant toutefois à des volumes de matériaux importants (granite, calcaire, grauwacke, schiste, basalte et rhyolite) et leur degré d'altération qui peut rendre les éléments plus ou moins disponibles lors des tests de lixiviation. Des tests de lixiviation seront aussi effectués pour des minerais comportant les éléments toxiques pour lesquels une teneur maximale en solution a été imposée.

Les cations qui passent en solution lors de ces essais sont analysés par ICP-MS. Quinze éléments métalliques ont été déterminés : Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd, Sb, Hg, Pb, Th et U. Les anions ont été dosés par chromatographie ionique.

Les résultats des analyses des anions et des cations permettront : 1) d'apprécier la différence de comportement des différentes roches lors des essais de lixiviation, 2) de formuler des hypothèses sur les facteurs jouant sur la solubilité de certains éléments pour une roche donnée, 3) de les comparer aux normes imposées aux industries concernant les déchets stabilisés.

B) EXPOSE DES PRINCIPAUX RESULTATS OBTENUS

Trois granites sains ont été choisis pour être étudiés :

-l'échantillon VB 120 est un type de granite très répandu dans le socle cristallin hercynien. Les éléments les plus facilement lixiviés sont Mo, Mn et U. As, Cu et Zn sont également présents dans les solutions en teneurs relativement élevées.

- le granite VB 123 a été sélectionné car il contient les éléments Cu, Pb et As en quantité importante. L'As et le Mn sont les éléments qui sont le plus facilement lixiviables.

-l'échantillon SE 13 est un granite contenant une teneur élevée en As (117 ppm). Cet élément est le plus abondamment lixivié. La quantité d'As libérée à la suite des trois lixiviations correspond à une fraction solubilisée de 7,7 mg/kg de matière. Cette valeur est 1,5 fois supérieure à la teneur fixée par la norme industrielle.

Les éléments les plus facilement lixiviables, quelque soit le granite étudié, sont l'As, le Mn et l'U. Les éléments les plus facilement libérés ne sont pas toujours les traces les plus importantes dans la roche initiale. Les facteurs déterminant la capacité d'une roche à libérer un élément sont la texture de la roche, la phase minérale dans laquelle est contenu l'élément et le degré d'altération de la roche. La gamme des valeurs des fractions solubilisées déterminées lors de cette étude est comprise entre 0,001 et 10 mg/kg de matière.

Sept échantillons représentatifs de trois horizons granitiques ont été étudiés: Les échantillons 13 BdFe, 13 C, 13 B2h et 13 B1h, 102 Bh, 102 C et 113 A/B ont été choisis en fonction de leur degré d'altération et du type de sol avec lesquels ils étaient associés. Seule une forte solubilité du Mn est observée (solubilités comprises entre 60 et 3200 ppb selon l'altération de l'échantillon étudié). Cette forte solubilité du Mn est d'ailleurs la plus importante pour les solutions correspondant à la deuxième mise en contact de l'échantillon avec 1 kilogramme d'eau ce qui peut s'expliquer par une oxydation de l'échantillon lors de la chauffe à 100°C .

Des tests de lixiviation ont aussi été entrepris pour deux roches magmatiques effusives (basalte et rhyolite) pour compléter l'étude et pour une comparaison avec des roches magmatiques tels que les granites (sains ou altérés). De telles roches ne sont que très peu lixiviables. Les fractions solubles cumulées pour les différents éléments métalliques sont de l'ordre de 0,01 à 0,001 mg/kg de matière dans le cas du basalte et de l'ordre de 0,01 à 0,1 mg/kg de matière dans le cas de la rhyolite.

Trois roches sédimentaires ont aussi été étudiées :

- l'échantillon WR 15 est un calcaire du massif du Harz en Allemagne. Il a été sélectionné car il contient du Zn et du Pb en quantité relativement importante (1500 et 1000 ppm respectivement). Ces deux éléments ont des comportements semblables (très peu facilement lixiviés). Les éléments les plus facilement lixiviés sont

le Mo et le Pb. Le Mn, le Cu et l'As sont également présents dans les solutions mais en teneurs moins importantes (de l'ordre de 0,02 mg/kg de matière).

- l'échantillon WR 24 est une grauwacke du massif du Harz en Allemagne. Il a été sélectionné car il contient du Zn, du Pb et du Mn de l'ordre de 100 à 400 ppm. Ces éléments présentent des fractions solubles de l'ordre du mg/kg de matière.

- l'échantillon REND est un schiste contenant une teneur élevée en U (294 ppm). Dans les lixiviats, on note la présence de colloïdes contenant du Mo et de l'U. Le Ni présente une fraction soluble cumulée de l'ordre d'une centaine de mg/kg de matière. L'U, le Zn, le Mn, le Co et le Cu ont des fractions solubles de l'ordre de quelques dizaines de mg/kg de matière.

Les capacités à libérer les 15 éléments étudiés des échantillons relatifs aux trois horizons granitiques différents présentant des altérations diverses (13, 102 et 113) sont globalement similaires à celles des roches granitiques non altérés de manière significative (VB120, VB 123 et SE 13), des basaltes, des rhyolites, d'une grauwacke (WR 24) ou même d'un calcaire (WR 15). La seule différence enregistrée est une solubilité inférieure à celle de l'As obtenue pour les expériences réalisées avec le granite SE 13 qui atteint une fraction soluble cumulée de 7,69 mg/kg de matière. Par contre, la teneur en Mn ces six roches (13 B2h, 13 B1h, 13 Bd Fe , 102 Bh, 102 C et 113 A/B) est largement supérieure à celle obtenue dans un granite, le calcaire ou la grauwacke (de 6 à 300 fois supérieure).

La solubilité de Mn (de l'ordre de 100 ppb) pour chacune des solutions provenant de la lixiviation du schiste REND est du même ordre de grandeur que celle observée pour les lixiviations des échantillons 13 BdFe, 13 B1h, 11 A/B et 102 Bh (échantillons relatifs aux couches les plus superficielles).

Les analyses des lixiviats obtenus lors du traitement des différents horizons ayant subi une altération assez importante (13 B2h, 13 B1h, 13 Bd Fe ,13 C, 102 Bh, 102 C et 113 A/B) et les analyses des solutions provenant de la lixiviation des roches beaucoup moins altérées telles que les granites VB 120, VB 123 et SE 13, du calcaire WR 15, de la grauwacke WR 24 ou du schiste REND ne présentent que de faibles différences de teneur des différents cations métalliques. Ces faibles solubilités des différents éléments métalliques sont dûes au fait que les phases minérales dans lesquelles sont contenues les cations métalliques sont des phases stables et peu solubles. Les phases solubles de la roche ont été lessivées lors de l'altération.

Parmi toutes les analyses effectuées sur ces types de roches faiblement à fortement altérées (à savoir : 13 B2h, 13 B1h, 13 Bd Fe, 13 C, 102 Bh, 102 C et 113 A/B), aucune n'est supérieure à la norme imposée pour les six éléments (Cr, Ni, Zn, As, Sb et Pb). La comparaison des normes de lixiviation avec les analyses des solutions de lixiviation permet de constater que les concentrations dans les solutions après lixiviation sont de 32 à 8400 fois plus faibles que les normes. L'échantillon qui se rapproche le plus de la concentration limite est 13 B1h pour le Cr (fraction soluble cumulée = 0,163 mg/kg de matière).

Un dosage anionique des lixiviats a été effectué sur les différentes roches (granites VB 120, VB 123 et SE 13 ; calcaire WR 15 ; grauwacke WR 25 ; schiste REND). Les teneurs des lixiviats en fluorure, chlorure, hydrogénocarbonate, HPO_4^{2-} , sulfate, nitrate, nitrite, oxalate, acétate et citrate ont été déterminées. En règle générale, les concentrations en anions présents dans les différents lixiviats sont faibles (teneurs comprises entre quelques dizaines de ppb et des teneurs inférieures aux limites de détection (= 0,1 ppb)). Les teneurs en acétate, oxalate, citrate, nitrate, nitrite, HPO_4^{2-} et fluorure sont en quantité infimes (inférieures aux limites de détections c'est à dire < à 0,5 ou 0,1 ppb).

Le dosage anionique des lixiviats a aussi été effectué sur les sept différents granites plus ou moins altérés (13 Bd Fe, 13 C, 13 B2h, 13 B1h, 102 C, 102 Bh et 113 A/B). Les teneurs des lixiviats en fluorure, chlorure, hydrogénocarbonate, HPO_4^{2-} , sulfate, nitrate et nitrite ont été déterminées. Par contre, bien que faiblement concentrés, les anions présents en solutions pour les essais de lixiviation des sept échantillons altérés ont des teneurs jusqu'à 1000 fois supérieures à celles observées pour les essais de lixiviation des roches moins altérées (VB 120, VB 123, SE 13, WR 15, WR 24 et REND). Mise à part les anions hydrogénocarbonates qui sont en forte concentration dans les lixiviats du fait de la dissolution du CO_2 atmosphérique dans les solutions (≤ 80 ppm), les chlorures et surtout les sulfates sont les anions les plus fortement concentrés (teneurs de l'ordre du ppm) . Des teneurs inférieures à 0,05 ppm pour les nitrites et inférieures à 0,1 ppm pour les nitrates ont été obtenues.

Suite aux faibles concentrations obtenues dans les lixiviats des roches saines ou altérées, des essais de lixiviation de différents minerais ont aussi été entrepris afin de tester des matériaux naturels beaucoup plus riches en éléments pour lesquels des teneurs maximales ont été établies par les normes industrielles AFNOR.

Ces minerais sont les suivants :

- Bourneix : minerai comportant Au, As, Pb et Sb
- Salsigne : minerai comportant Au, As, Cu et Bi
- Malines : minerai comportant Zn, Pb, Cu et Cd
- Bou Madine : minerai comportant Zn, Pb, Cu et As
- Moinho : minerai comportant Cu, Zn, Pb et As
- Nevès Corvo : minerai comportant Cu, Zn, Pb et As
- Bragança : minerai comportant Cr et Ni
- Almaden : minerai comportant Hg

Les éléments métalliques dans ces minerais sont essentiellement localisés dans des sulfures ou des sulfoarséniures sauf le Bragança qui est un oxyde de chrome (Cr_2O_3).

Les éléments les plus facilement lixiviables sont : As, Mn, Pb, Zn et Cu. L'As est particulièrement soluble avec des teneurs totales de l'ordre de 21040 ppb pour le minerai sulfo-arsénié Salsigne 2X ; 1220 ppb pour le minerai Bourneix ; 205 ppb pour le minerai Moinho ; et < 20 ppb pour les autres minerais étudiés (Bragança, Nevès Corvo, Almaden et Malines).

Les teneurs les plus importantes dans les solutions de lixiviation sont obtenues pour les minerais sulfurés de Zn, Cu et Pb (Nevès Corvo et Moinho) ou des minerais sulfo-arséniés (Salsigne 2X). Un minerai tel que le Bourneix (minerai sulfuré comportant Au natif) solubilise essentiellement l'As.

En général, les différentes fractions solubles cumulées pour l'ensemble des éléments étudiés sont comparables (≤ 1 mg/kg de matière) (mise à part As et Mn). Les deux seuls minerais comportants des fractions solubles cumulées allant jusqu'à 10 mg/kg de matière (voir 100 mg/kg de matière), sont les minerais Nevès Corvo et Moinho qui solubilisent notamment le Cu, Zn, Pb éléments présents de manière majoritaire dans ces minerais.

Dans le cas de la lixiviation des minerais, les fractions solubles cumulées sont supérieures à celles obtenues pour les roches (10 à 100 fois plus). Les éléments pour lesquels la fraction soluble cumulée est supérieure à la teneur maximale fixée par la norme industrielle AFNOR sont Pb (dans le cas de la lixiviation du minerai Moinho) et essentiellement As (dans le cas de la lixiviation des minerais : Bou Madine, Salsigne, Bourneix).

Minerai	Elément	Fraction soluble cumulée (FSC) (mg/kg de matière)	Norme (mg/kg de matière)	FSC / Norme
Moinho	Pb	110,92	50	2,2
Bou	As	42,4	5	8,5
Madine				
Salsigne	As	210,4	5	42.1
Bourneix	As	12,17	5	2,4

Les teneurs des différents anions dans le cas des minerais sont de l'ordre du ppm pour les chlorures ; de l'ordre de quelques dizaines de ppm pour les hydrogénocarbonates ; inférieures à 1 ppm pour les phosphates. Les teneurs en sulfates observées sont plus importantes (la majeure partie des minerais étudiés étant des sulfures ou arséno-sulfures). Les plus fortes concentrations sont obtenues lors des essais de lixiviation des minerais Nevès Corvo, Moinho et Malines (respectivement 274, 59 et 45 ppm ; 140, 22 et 25 ppm et 128, 100 et 48 ppm). Les teneurs en sulfate observées lors des analyses des solutions provenant de la lixiviation des autres minerais sulfurés (Bourneix, Almaden et Salsigne) sont inférieures à 40 ppm). Les teneurs en sulfates des trois solutions de lixiviation du minerai Bragança (oxyde de chrome) sont inférieures ou égales à 4 ppm.

C) ANALYSE ET COMMENTAIRE DE CES RESULTATS

Les résultats obtenus permettent de conclure sur les points suivants :

(1) L'ICP-MS est une technique analytique adaptée pour déterminer les concentrations en éléments en traces dans les solutions provenant des diverses lixiviations. Elle permet en particulier de doser des lixiviats dans une gamme de concentrations très étendue et à des niveaux de concentration nettement plus bas que ceux fixés par les textes réglementaires.

(2) La chromatographie ionique est une technique analytique adéquate pour la détermination des concentrations en anions (hydrogénocarbonates, sulfates, fluorures, chlorures, hydrogénophosphates) contenus dans les solutions en faibles teneurs.

(3) Les éléments en teneurs les plus importantes dans une roche ne sont pas toujours les éléments les plus facilement lixiviables. d'autres facteurs déterminent la capacité d'une roche à libérer un élément. Ce sont :

- la texture de la roche (granulométrie),
- la résistance à la lixiviation de la phase minérale hôte de l'élément selon sa nature minéralogique : silicate, sulfure ou oxyde,
- le degré d'altération de la roche

(4) Les fractions solubilisées déterminées pour les différents matériaux naturels sélectionnés dans le cadre de cette étude sont généralement quelques centaines de fois à quelques milliers de fois plus faibles que les seuils de concentration fixés par la norme AFNOR X31-210.

Parmi les différents matériaux naturels testés, deux roches seulement présentent des lixiviats où la fraction soluble cumulée d'un élément unique est supérieure aux seuils réglementaires. Il s'agit de :

- As dans le granite SE13 avec une fraction solubilisée de 7,7 mg/kg de matière qui est 1,5 fois supérieure à la norme industrielle sur les déchets stabilisés ;
- Ni dans le schiste REND avec une fraction solubilisée de 135 mg/ kg de matière qui est 2,7 fois supérieure à la norme industrielle sur les déchets stabilisés.

Ces deux éléments étaient toutefois présent en concentration anormalement élevées dans la roche initiale par rapport aux teneurs moyennes mesurées dans ce type de roche.

Les roches ayant subi une altération importante (13 B2h, 13 B1h, 13 Bd Fe ,13 C, 102 Bh, 102 C et 113 A/B) donnent des concentrations en éléments métalliques et anions légèrement supérieures à celles résultant de la lixiviation de roches saines ou peu altérées telles que les granites VB 120, VB 123 et SE 13, le calcaire WR 15, la grauwacke WR 24 ou le schiste REND qui présentent des teneur en cations métalliques comparables. Ces faibles solubilités des éléments métalliques sont dues au fait que les phases minérales dans lesquelles ils sont contenus sont stables et peu solubles dans les conditions des tests de lixiviation. Les phases solubles de la roche ont déjà été lessivées au cours de l'altération.

Seule une forte solubilité du Mn est observée. Sa solubilité est comprise entre 60 et 3200 ppb selon le degré d'altération de l'échantillon étudié. Cette forte solubilité du Mn est d'ailleurs plus importante pour les solutions correspondant à la deuxième mise en contact de l'échantillon avec 1 kilogramme d'eau ce qui peut s'expliquer par

une oxydation de l'échantillon lors de la chauffe à 100°C pour le déshydrater (annexe A3).

Dans le cas de la lixiviation des minerais, les fractions solubles cumulées sont supérieures à celles obtenues pour les roches (10 à 100 fois plus) mais restent cependant, de 1 à 3 ordres de grandeur inférieurs aux rapports de concentration des éléments entre les roches et les minerais. Les éléments pour lesquels la fraction soluble cumulée est supérieure à la teneur maximale imposée par la norme industrielle AFNOR sont :

- **Pb**, pour la lixiviation du minerai Moinho avec 110,9 mg/kg de matière pour lequel le plomb est localisé dans la galène ,

- **As**, pour la lixiviation des minerais de Bou Madine (42,4 mg/kg de matière), Salsigne (210,4 mg/kg de matière) et du Bourneix (2,4 mg/kg de matière) pour lesquels l'arsenic est localisé dans des sulfoarséniures.

Les anions sont presque toujours présents en très faibles concentrations dans les lixiviats. Seuls les anions hydrogénocarbonates sont en concentration notable dans les lixiviats du fait de la dissolution du CO₂ atmosphérique dans les solutions lors des expériences (≤ 80 ppm). Ensuite, les chlorures et surtout les sulfates représentent les anions les plus fortement concentrés (teneurs de l'ordre du ppm). Les concentrations les plus importantes en sulfates ont été observées dans les lixiviats correspondant à certains minerais (Nevès Corvo, Moinho et Malines) très riches en sulfures (jusqu'à 274 ppm). Dans les solutions correspondant aux essais de lixiviation des granites altérés (échantillons 13, 102 et 13), les anions sont en concentrations jusqu'à 1000 fois supérieures par rapport à celles mesurées dans les solutions correspondant aux essais de lixiviation des roches saines ou peu altérées (VB 120, VB 123, SE 13, WR 15, WR 24 et REND).