

# Applicabilité de l'approche "Analogues Naturels" en vue de la stabilisation et de l'inertage de déchets industriels et de l'évaluation de leur longévité



**APPLICABILITE DE L'APPROCHE "ANALOGUES NATURELS"  
EN VUE DE LA STABILISATION ET DE L'INERTAGE  
DE DECHETS INDUSTRIELS ET DE L'EVALUATION  
DE LEUR LONGEVITE**

**RAPPORT FINAL**

janvier 1998

**B. COME, 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**, Applicabilité de l'approche "Analogues Naturels" en vue de la stabilisation et de l'inertage de déchets industriels et de l'évaluation de leur longévité, 1998, 116 p, n°93-0105/3A.
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)  
[www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)

© RECORD, 1998



Association RE.CO.R.D

**utilisation des analogues naturels dans les études liées  
au stockage souterrain des déchets**

**synthèse bibliographique**

---

janvier 1994  
N 1194



Association RE.CO.R.D  
C.E.I.  
27 Bd du 11 Novembre 1918  
BP 2132  
69603 Villeurbanne Cedex

*Document non public*

**utilisation des analogues naturels dans les études liées  
au stockage souterrain des déchets**

**synthèse bibliographique**

---

B. Côme (ANTEA - Groupe BRGM - Direction de l'Environnement)  
A. Lallemand-Barrès (BRGM - Service Géologique National - Département UPE)

janvier 1994  
N 1194

BRGM  
Direction de la Recherche  
BP 6009 - 45060 ORLEANS CEDEX 2 - France - ☎ 38.64.34.34

## **RÉSUMÉ**

Cette synthèse documentaire a été réalisée sur crédits de recherche de l'association RE.CO.R.D (REseau COopératif de Recherche sur les Déchets).

Elle fait le point sur les principales études d'analogues naturels conduites par la communauté scientifique internationale dans le cadre du stockage profond de déchets radioactifs.

Cette synthèse constitue la base conceptuelle de l'étude d'analogues naturels en vue du stockage de déchets industriels, qui sera réalisée par le BRGM pour l'association RE.CO.R.D.

## SOMMAIRE

<b>RÉSUMÉ</b> .....	2
<b>INTRODUCTION</b> .....	4
<b>1. RAPPEL DES MÉTHODES D'ÉVALUATION DES PERFORMANCES POUR DÉPÔTS DE DÉCHETS RADIOACTIFS</b> .....	5
<b>2. CONCEPT D'ANALOGUE NATUREL</b> .....	7
<b>3. DOMAINES D'APPLICATION DES ANALOGUES NATURELS</b> .....	8
3.1. GÉNÉRALITÉS .....	8
3.2. EXEMPLES D'APPLICATION .....	8
<b>4. REVUE DES PRINCIPALES ÉVALUATIONS DE PERFORMANCE</b> .....	9
4.1. ROCHES CRISTALLINES .....	9
4.2. ROCHES ARGILEUSES .....	11
4.3. SEL .....	11
4.4. RÉSULTATS DES ÉVALUATIONS DE PERFORMANCE .....	11
<b>5. REVUE DES PRINCIPAUX ANALOGUES NATURELS EN EUROPE</b> .....	14
5.1. MATRICES DE CONFINEMENT .....	14
5.2. BARRIÈRES OUVRAGÉES .....	16
5.3. BARRIÈRES GÉOLOGIQUES .....	16
5.3.1. Transport dans les argiles et sédiments .....	18
5.3.2. Transport dans les roches dures fracturées .....	18
<b>6. DISCUSSION SUR LES RÔLES QUALITATIF ET QUANTITATIF DES ANALOGUES NATURELS - RÉSULTATS UTILISABLES ET BESOINS DE RECHERCHES ULTÉRIEURES</b> .....	20
6.1. ASPECT QUANTITATIF .....	20
6.2. ASPECT QUALITATIF .....	21
<b>CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS</b> .....	23
<b>DOCUMENTS CONSULTÉS</b> .....	24
<b>ANNEXE</b> .....	25

## INTRODUCTION

Le stockage profond dans un milieu géologique adéquat a été envisagé comme l'un des moyens les plus appropriés pour la "mise à l'écart" des déchets radioactifs à vie longue. Le stockage souterrain a été également envisagé récemment pour l'élimination des déchets industriels toxiques ultimes.

Pour justifier cette technique, il faut démontrer la sûreté d'un tel système en élaborant une évaluation approfondie du comportement à long terme de ce genre de dépôt. Mais les longues périodes de temps et les vastes échelles spatiales, sur lesquelles doivent se faire les évaluations de performance, créent des défis, à la fois en ce qui concerne la validation des prévisions, et leur présentation crédibles et bien fondées vis-à-vis du public en général.

Le développement des modèles qui décrivent correctement le comportement d'un dépôt (évaluation de performance) ne peut se faire que s'il est fondé sur une compréhension approfondie des processus géochimiques et du comportement des matériaux. Les processus physiques et chimiques qui contrôlent le comportement d'un dépôt de déchets après sa fermeture ne sont pas exceptionnels et beaucoup d'entre eux existent dans l'environnement naturel. Les échelles de temps et d'espace pouvant être comparables à celles de l'évaluation de performance évoquée plus haut, les scientifiques confrontés à ces problèmes ont estimé que certains de ces systèmes naturels pouvaient apporter des informations intéressantes.

*Ainsi s'est progressivement constitué (depuis 1980 environ) un corps d'études dédiées aux "analogues naturels" de dépôts pour déchets radioactifs, à savoir des systèmes naturels judicieusement choisis montrant des matériaux et/ou des processus estimés similaires (analogues mais pas identiques) à ceux causés par (ou régnant dans) un dépôt de déchets radioactifs en profondeur (qui, lui, n'existe pas encore).*

*On remarquera que, si tout analogue naturel est un système (géologique) naturel, la réciproque peut être fautive : si un système naturel ne montre pas de "parenté" avec les concepts de dépôts profonds de déchets radioactifs, sa "valeur analogique" est limitée ou nulle.*

Il s'ensuit que l'élaboration d'évaluations de performance satisfaisantes nécessite trois éléments : les études en laboratoire, la mise au point d'un modèle, et les études d'analogues naturels à fins de validation des évaluations de sûreté. Les trois éléments sont indispensables pour que l'évaluation de performance soit acceptable.

Dans le cadre du projet de recherche RE.CO.R.D, et de l'étude du stockage de déchets toxiques en souterrain, il apparaît intéressant de récapituler dans une brève synthèse les principaux enseignements tirés des études d'analogues naturels entreprises par la communauté internationale dans l'hypothèse d'un stockage souterrain de déchets radioactifs. On n'entrera pas dans le détail des résultats obtenus mais on présentera l'historique des principales études, les définitions et concepts, les principaux acquis et les domaines dans lesquels les recherches doivent être poursuivies.

## **1. RAPPEL DES MÉTHODES D'ÉVALUATION DES PERFORMANCES POUR DÉPÔTS DE DÉCHETS RADIOACTIFS**

Les étapes fondamentales de l'évaluation de performance (étude du comportement à long terme d'un dépôt) sont les suivantes :

- 1 - Identification des événements et processus qui pourraient entraîner un relargage de radioéléments (ou d'éléments chimiques toxiques), à partir de déchets, et provoquer leur transport dans la géosphère et la biosphère, ou influencer la vitesse de largage et de transport.
- 2 - Définition d'un certain nombre de scénarios de relargage et de transport mettant en cause les facteurs primordiaux qui caractérisent la performance du stockage.
- 3 - Estimation de la probabilité qu'ont ces scénarios de se produire.
- 4 - Mise au point, vérification, et validation de modèles, bases de données et programmes de calcul pour représenter le système de stockage et simuler son comportement.
- 5 - Calcul des conséquences de chaque scénario (doses de rayonnements, ou de toxicité) utilisant des modèles mathématiques.
- 6 - Estimations des incertitudes dans les résultats et identification des paramètres sensibles.
- 7 - Comparaison des résultats avec des normes de sûreté (radiologique) ou des critères appropriés.

Pour définir les scénarios et évaluer les conséquences, le système de stockage souterrain est divisé en trois parties : champ proche, champ lointain, biosphère :

- champ proche : c'est le dépôt lui-même et la formation géologique perturbée par la construction du dépôt ou les processus se produisant dans le dépôt,
- champ lointain : c'est la roche hôte, non perturbée, et les formations géologiques environnantes,
- biosphère : ce sont les milieux environnants locaux, régionaux, abritant des êtres vivants (y compris l'Homme) que les éléments toxiques peuvent atteindre.

Lors de l'évaluation de performance, les modèles décrivant les voies de transferts des (radio)éléments à travers ces zones doivent être munis d'interfaces pour illustrer le comportement du système de stockage complet.

Les analogues naturels peuvent être utilisés lors de l'élaboration des modèles conceptuels en spécifiant les conditions des données et des limites, et pour valider le modèle.

Le reproche d'un apparent manque de rigueur de l'approche par analogie a été surmonté, car il est apparu évident que les modèles de prévision qui sont à la base des évaluations de sûreté sont tout aussi "flous", de par les incertitudes des données qu'ils utilisent.

Par ailleurs, on a reproché à cette approche son caractère qualitatif. Cet argument a été réfuté car on a admis que toutes sortes d'informations utiles proviennent des études d'analogues.

En outre, comme les analogues sont les seules simulations à "temps réel, échelle réelle" que les modélisateurs peuvent utiliser, ils sont la clé pour la compréhension des processus géochimiques impliqués dans la mobilisation et le transport des éléments toxiques.

Un consensus international sur ces concepts a été obtenu en particulier à l'initiative de la Commission des Communautés Européennes (CCE) par la création d'un groupe de travail international "Analogues Naturels" (N.A.W.G., Natural Analogue Working Group), en 1985.

## 2. CONCEPT D'ANALOGUE NATUREL

Le raisonnement par analogie est un concept permanent bien que peu reconnu par les sciences physiques. Dans ce type de raisonnement, on accepte une théorie comme probable, sans preuve absolue, jusqu'à ce qu'un exemple contradictoire soit découvert (Chapman, 1992). Le mode de raisonnement plus habituel, par induction, établit des liens entre causes et effets, événements et phénomènes. Dans la plupart des problèmes d'ingénierie, il est possible, partant de conditions initiales et des valeurs des paramètres de déroulement d'un processus, de prédire l'état résultant du système. Par contre, ceci n'est pas possible pour la plupart des processus naturels.

Lors d'une évaluation de sûreté, deux méthodes sont utilisables. La première est de réaliser les calculs de performance avec les modèles d'évaluation qui décrivent les processus de dissolution des déchets, de mobilisation des (radio)éléments, de transport et de rétention. Qu'ils soient déterministes ou probabilistes, ces modèles sont presque toujours linéaires et ne tiennent compte des incertitudes qu'en termes conceptuels (a-t-on utilisé le bon modèle) ou en termes de paramètres.

La seconde est d'essayer de tenir compte de la non linéarité des systèmes naturels modélisés en utilisant comme guides des observations faites sur des systèmes naturels, judicieusement choisis, pour tester le réalisme des résultats calculés.

En 1984, dans un rapport de Chapman, Mc Kinley et Smellie, un "bon analogue" était présenté comme devant posséder les caractéristiques suivantes :

- le processus (considéré comme analogue) doit être bien individualisé ; les autres processus impliqués doivent pouvoir être identifiés et quantifiés de façon que leurs effets puissent être soustraits,
- l'analogie chimique doit être bonne. Cette limite doit être bien comprise,
- l'importance des paramètres physico-chimiques mis en jeu (P, T, Eh, concentrations, etc.) doit être déterminable par des moyens indépendants, et ne devrait pas être très différente de ceux qui sont attendus dans le système de stockage,
- les limites du système doivent pouvoir être identifiées,
- l'échelle de temps du processus doit être mesurable car ce facteur est très important pour un analogue naturel.

Evidemment peu de systèmes naturels répondent à l'ensemble de ces conditions, qui constituent néanmoins un idéal à rechercher.

### 3. DOMAINES D'APPLICATION DES ANALOGUES NATURELS

#### 3.1. GÉNÉRALITÉS

L'information fournie par les systèmes naturels, qui caractérise les processus ou les matériaux similaires à ceux rencontrés ou provoqués dans un stockage profond de déchets, peut être appliquée de deux manières :

- aider à construire les modèles des processus impliqués, s'assurer qu'ils sont réalistes, fournir ou valider les données utilisées par ces modèles et leur servir de tests,
- illustrer et expliquer le concept des évaluations de sûreté, et le contexte dans lequel leurs résultats seront compris et évalués.

Le dernier point est important en vue de l'acceptation d'une évaluation de sûreté ; la démonstration de sûreté demande plus qu'une comparaison de nombres ; ceux-ci doivent avoir une signification dans le contexte d'un environnement naturel, complexe et évolutif.

#### 3.2. EXEMPLES D'APPLICATION

A ce jour, l'utilisation des analogues naturels dans les évaluations de performance a été plutôt limitée. L'analyse des nombreuses évaluations réalisées dans les dix dernières années montre que le rôle des analogues naturels pour établir un concept fondamental dans les modèles d'évaluation existe mais est mal connu. D'autre part, il semble, actuellement, n'exister que deux exemples de valeurs de paramètres fournis par les analogues naturels pour être introduits dans les modèles (rapport de profondeur de corrosion par piqûre pour conteneurs en cuivre du combustible nucléaire, et profondeur de diffusion de radioélément dans la matrice d'une roche dure).

L'utilisation des analogues pour fournir des *limites* aux valeurs des paramètres *calculés* et/ou utilisés est plus répandue. Les analogues naturels commencent seulement à être utilisés dans un but quantitatif pour valider les modèles et *uniquement dans le domaine de la modélisation géochimique*. Dans ce domaine, notamment pour la spéciation des radioéléments, les limites de solubilité, la dissolution du combustible nucléaire etc., les analogues naturels peuvent être la seule façon acceptable de valider les modèles géochimiques.

Il y a d'autres domaines où les analogues naturels peuvent fournir plus d'information qu'ils ne l'ont fait, par exemple (a) sur les mécanismes, irréversibles ou en partie réversibles, de retardement, sur les volumes de roches exposés aux radioéléments transportés ; et (b) sur l'existence de modes de transport accéléré (Chapman, Miller, 1992). Cependant, peu de résultats sont actuellement disponibles dans ces voies de recherches relativement récentes.

## **4. REVUE DES PRINCIPALES ÉVALUATIONS DE PERFORMANCE**

De nombreuses évaluations de performance pour les stockages de déchets radioactifs à vie longue, dans différents types de roches, ont été réalisées dans la dernière décennie. Comme expliqué précédemment, les analogues naturels ont joué un rôle dans un petit nombre de cas. Il serait trop long dans le cadre de cette synthèse documentaire de décrire en détail toutes les études. Le lecteur intéressé pourra se reporter aux articles de B. Côme et N. Chapman (1987), au rapport IAEA, ainsi qu'aux rapports des séminaires du groupe de travail CCE (cf. littérature consultée).

Les principales études sont évoquées ici, études internationales et études réalisées dans le cadre du groupe de travail CCE sur les analogues naturels. Les différents travaux avaient pour but d'évaluer les processus de transfert dans les roches dures fracturées, la diffusion et l'advection dans les roches meubles.

### **4.1. ROCHES CRISTALLINES**

Des études de sûreté pour dépôts dans les roches cristallines ont été réalisées dans les cadres suivants :

#### **- "KBS 3" en Suède (1983)**

L'étude considère un dépôt de combustible usé dans des tunnels parallèles, les conteneurs étant introduits par des puits verticaux. Le dépôt est à 500 m de profondeur. Les combustibles sont placés dans des conteneurs en cuivre et déposés dans les puits avec un matériau intercalaire (tampon) constitué de bentonite compactée. Le matériau tampon constitue une protection mécanique et chimique autour des conteneurs et limite le transport de substances corrosives dans l'eau souterraine, vers les fûts.

Les scénarios considérés étaient : mouvements de terrain créant de nouvelles voies pour les eaux souterraines, et glaciations. Ces événements ne peuvent affecter le dépôt de façon significative. Un certain nombre d'analogues naturels a été utilisé pour renforcer la confiance dans les prévisions. En particulier, des évaluations de la stabilité et de la corrosion du cuivre ont été faites avec des analogues archéologiques de 1000 ans d'âge et du cuivre natif de plus de 1 milliard d'années.

En outre, la stabilité et la sensibilité de la bentonite à la température ont été étudiées sur des exemples naturels de contact entre bentonite et magma intrusif. L'étude du réacteur naturel d'Oklo (Gabon) a permis de valider le rôle de la radiolyse induite par le combustible usé sur les conditions d'oxydo-réduction.

**- TVO-KPA en Finlande (1986)**

Le concept est le même que dans le projet précédent, la principale différence étant l'approche d'une diffusion limitée dans la matrice, et le fait que l'on tenait compte du retardement des radioéléments dans les zones de fracture pendant leur migration.

La fréquence et les caractéristiques des failles post-glaciaires susceptibles d'apparaître dans l'avenir étaient évaluées à partir des failles similaires connues dans le nord de la Scandinavie et dans le Bouclier Canadien.

**- Gewähr en Suisse (1985)**

Ce projet, conduit par la CEDRA/NEGRA (l'équivalent de l'ANDRA française), est celui d'un dépôt de déchets vitrifiés de haute activité. Le dépôt consiste en un système de tunnels creusés à 1200 m de profondeur dans les roches cristallines au nord de la Suisse. Les conteneurs de déchets vitrifiés sont placés dans des fûts d'acier rangés horizontalement le long de l'axe des tunnels, dans une couche épaisse de bentonite compactée.

Dans ce projet, on n'a pas utilisé de données en provenance d'analogues naturels.

**- ICAD-2 au Canada (1987)**

Il s'agit d'un stockage de combustibles nucléaires ou de déchets de retraitement, dans la roche plutonique du Bouclier Canadien. Les déchets sont placés dans des conteneurs en titane remplis d'un alliage fondu Pb-Sb et placés dans des chambres souterraines, remblayés ensuite de matériau tampon argileux. Les données pour les évaluations de performance provenaient pour la plupart d'expériences de laboratoires ou in situ. On n'a pas utilisé de données provenant d'analogues naturels.

**- PAGIS - Projet de la CCE (1982 - 1988)**

Le but principal des évaluations est de déterminer l'aptitude de la roche hôte et des structures artificielles associées, à confiner les déchets de haute activité.

De plus, pour chaque type de roche-hôte envisagé (ici le granite), un site de référence et des variantes de sites étaient considérés. Enfin, des analyses de sensibilité et d'incertitude étaient incluses pour identifier les axes de recherches futures.

Dans les trois sites considérés dans le cadre de PAGIS (France et Grande Bretagne), la conception du dépôt est similaire à celle de KBS-3.

Le déchet vitrifié est supposé dans des fûts en acier placés dans des forages creusés à partir des tunnels, le matériau tampon étant la bentonite.

## **4.2. ROCHES ARGILEUSES**

### **\* PAGIS**

Les études les plus récentes de stockage de déchet vitrifié en formation argileuse sont celles entreprises par le SCK/CEN (Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire de Belgique) à MOL. Le déchet est supposé mis dans des fûts d'acier placés dans des tunnels creusés dans l'argile de Boom. Différents scénarios sont envisagés.

### **\* GEWÄHR (Suisse)**

Ce projet de la NAGRA concerne un dépôt pour les déchets de basse ou moyenne activité, dans une formation de marnes du Valanginien. Le dépôt consiste en une cavité minée avec un tunnel d'accès horizontal. Les barrières artificielles (dites "ouvrages") sont le ciment, le bitume, ou un polymère formant la matrice, une barrière en ciment autour des conteneurs et le revêtement intérieur de la cavité, en ciment.

## **4.3. SEL**

Dans le projet PAGIS, il a été envisagé le stockage de déchets vitrifiés de haute activité dans des dômes ou des couches de sel. Dans tous les cas, le déchet est supposé dans des conteneurs en acier, placés dans des puits forés à partir de galeries. Le dépôt est rempli de sel broyé et fermé par des bouchons en matériau peu perméable.

## **4.4. RÉSULTATS DES ÉVALUATIONS DE PERFORMANCE**

Les études présentées ont mis en évidence un certain nombre de phénomènes et résultats importants pour la sûreté des systèmes de stockage.

Ces résultats sont présentés dans le tableau 1.

Les études d'analogues naturels devraient fournir une meilleure compréhension de ces phénomènes et déterminer les limites de leurs effets.

Sous-système	Phénomène	Remarques
Champ proche	Disponibilité et écoulement de l'eau souterraine	Le mouvement de l'eau souterraine dans un dépôt est un facteur très important lié à la corrosion des conteneurs de déchets et à la libération des (radio)éléments
	Corrosion des conteneurs métalliques	La vitesse de corrosion doit être déterminée par le transport des substances corrosives vers le fût, à travers le matériau tampon, et par les solubilités et transport des produits de corrosion vers l'extérieur. Les produits de corrosion peuvent affecter les propriétés physiques et chimiques du matériau-tampon.
	Production de gaz	Le gaz produit par corrosion du fer peut perturber le fonctionnement des barrières ouvragées.
	Forme des déchets Dissolution	La forme sous laquelle les déchets sont immobilisés peut contribuer fortement à la sécurité du dépôt
	Effet des radiations	Les variations physiques, chimiques, de structure, induites par les radiations, peuvent affecter la forme du déchet, des barrières et de la roche-hôte. La décomposition de l'eau par radiolyse peut donner lieu à des conditions oxydantes.
	Effets thermomécaniques	Le dégagement de chaleur peut influencer les propriétés des déchets, des barrières et de la roche encaissante
	Stabilité physique et chimique des tampons et des matériaux de scellement	La stabilité à long terme des tampons et matériaux de scellement est importante dans les concepts de stockage
	Transport d'eau et polluants à travers les barrières	Une importante fonction des barrières est de limiter le transport d'eau, de substances corrosives et de radioéléments
	Conditions d'acidité et conditions redox des eaux souterraines	Acidité et conditions redox influencent les solubilités et spéciations des éléments
	Solubilités et spéciations des éléments	La vitesse de relargage des radioéléments et autres éléments toxiques à partir d'un dépôt sera souvent contrôlée par leurs solubilités
Colloïdes	Le relargage et le transport des radioéléments dans la géosphère peut être affecté par la formation de colloïdes	

Tableau 1

Sous-système	Phénomène	Remarques
Champ proche	Micro-organismes	L'activité microbienne peut augmenter la mobilisation des radioéléments
	Phénomènes couplés	Bien des phénomènes ci-dessus peuvent résulter en effets de synergie
Champ lointain	Effets thermomécaniques	Le dégagement de la chaleur peut modifier la perméabilité des fractures, ainsi que les contraintes et le fluage dans la roche hôte et les couches sus-jacentes
	Ecoulement de l'eau souterraine	Le temps de transfert de l'eau souterraine dans la géosphère est influencé par les gradients hydrauliques, les perméabilités et les porosités efficaces. Dans les roches cristallines il faut tenir compte de l'écoulement dans les fissures. Il faut tenir compte aussi des gradients thermiques naturels ou induits par les déchets, des gradients de concentration et de densité, de l'évolution à long terme des voies d'écoulement, due à des changements climatiques ou des mouvements tectoniques, à la génération de gaz et aux conditions dans le milieu non-saturé
	Transport des polluants	La migration des radioéléments dans la géosphère dépend de la vitesse d'écoulement de l'eau souterraine, du retardement dû à la sorption, de la concentration des colloïdes, des effets des substances complexantes et de la spéciation. En roche cristalline, la diffusion dans la matrice peut être un processus de retardement. Dans les argiles et dans le sel, la diffusion peut avoir un rôle dominant dans le transport des éléments
	Dilution dans les aquifères	En raison d'un écoulement lent dans les dépôts, la dilution dans les autres parties de la géosphère peut être un élément majeur de sûreté
Biosphère	Zones de rejet ou de décharge des eaux souterraines	Des concentrations élevées de radioéléments peuvent s'accumuler dans les zones de rejet ou de décharge
	Mouvement des radioéléments dans la biosphère	Les polluants peuvent être concentrés ou dilués dans la biosphère

Tableau 1 (suite et fin)

## **5. REVUE DES PRINCIPAUX ANALOGUES NATURELS ÉTUDIÉS EN EUROPE**

On citera les études réalisées par le CEA concernant les matrices de confinement et les barrières, et les travaux récents réalisés dans le cadre du programme de la CCE sur les analogues naturels. Ces derniers couvrent les problèmes relatifs au transport et retardement des radioéléments (diffusion et advection dans les sédiments) et aux processus de transfert dans les roches dures fracturées.

D'autres études sont menées par la communauté scientifique internationale. On citera ainsi, en renvoyant le lecteur à la littérature s'y rapportant, les vastes projets internationaux concernant certains gisements naturels d'uranium, dont l'âge et la taille montrent suffisamment de parentés avec les concepts actuels de stockage souterrain pour combustible nucléaire usé :

- \* Alligator Rivers en Australie (projet conduit sous l'égide de l'OCDE - Agence de l'Energie Nucléaire), dont la première phase s'est achevée en 1992.
- \* Poços de Caldas et Morro do Ferro (Minas Gerais, Brésil), géré de 1985 à 1989 par le SKB suédois. Ce projet mérite une attention particulière, car c'est la première fois qu'un site naturel a été étudié et caractérisé d'une manière très voisine de celle qui serait normalement envisagée pour la caractérisation d'un site réel de dépôt. En outre, l'ensemble des nombreuses données pétrographiques, hydrogéologiques, radiochimiques, etc. a été incorporé dans une modélisation géochimique d'ensemble, dont les résultats se sont révélés comparables aux observations en place concernant les concentrations et la migration des principaux radioéléments naturels considérés (U, Th principalement).
- \* Cigar Lake au Canada, détaillé en annexe de ce document pour ses propriétés favorables à une justification du concept canadien d'évacuation de combustible usé en profondeur.
- \* Et bien sûr les réacteurs fossiles d'Oklo au Gabon, identifiés et étudiés dès 1972 par le CEA, objets depuis 1990 d'un nouveau programme d'étude international où participe la CCE.

### **5.1. MATRICES DE CONFINEMENT**

Dans ce terme sont englobés les matériaux de confinement primaire (verres, céramiques, combustible irradié lui-même) et les matrices d'enrobage (bétons, mortiers, bitumes, résines).

**\* Dissolution de la matrice primaire**

**- Les verres borosilicatés**

Plusieurs types de verres naturels ont été proposés comme analogues des verres nucléaires, en particulier les verres volcaniques. Le problème important lorsque l'on applique les données des verres volcaniques aux borosilicates est qu'il peut exister des différences considérables de composition. Malgré cela, l'examen de verres basaltiques et d'artefacts archéologiques (verres romains, vitraux) a été utile pour appuyer les concepts sur les mécanismes de dégradation des verres.

**- Le combustible irradié**

L'uraninite ( $UO_2$ ), qui est un minéral commun d'uranium, est considérée comme un analogue du combustible irradié. Dans le gisement d'uranium d'Oklo (Gabon), des réacteurs nucléaires naturels qui ont fonctionné il y a environ deux milliards d'années, ont transformé la pechblende initiale ( $UO_2$ ) en une uraninite dont les caractéristiques sont similaires à celles du matériau technologique. L'uraninite de ce site est donc un très bon analogue.

Un autre analogue est celui du gisement canadien de Cigar Lake (voir annexe).

**- Les céramiques**

De nombreux minéraux naturels peuvent être considérés comme de bons analogues des constituants des céramiques.

**- Les matériaux à base de ciments**

Plusieurs ciments archéologiques (romains, gallo-romains) ont été étudiés comme analogues des matrices de ciment.

Des constituants similaires à ceux utilisés de nos jours peuvent être trouvés dans certains sites.

L'évolution des silicates hydratés de calcium sur 1800 ans a pu être spécifiée par le CEA.

**- Les bitumes et les résines**

Certains bitumes naturels se sont montrés de bons analogues des matériaux actuels.

Les études de matériaux préhistoriques et archéologiques ont montré que dans certaines conditions favorables, les bitumes peuvent présenter une grande stabilité à long terme. Les âges des artefacts étudiés variaient entre 5000 et 15 000 ans.

## 5.2. BARRIÈRES OUVRAGÉES

On entend ici par ce terme, les conteneurs métalliques et les barrières de voisinage (tampon) essentiellement formées par des bentonites compactées et des matériaux à base de ciment.

### - *Corrosion des conteneurs*

Les conteneurs sont en cuivre, fer, acier et titane, et en béton pour les déchets de moyenne activité. Il existe des analogues naturels pour la corrosion du cuivre et du fer et il existe des données archéologiques pour le comportement du cuivre, du fer et du béton.

Les analogues archéologiques pour la corrosion du fer ont fourni des données pour différents environnements. Les données les plus pertinentes indiquent un temps total de corrosion, pour les conteneurs de 25 cm d'épaisseur, d'au moins 250 000 ans.

Les analogues naturels pour la corrosion du cuivre existent sous forme de cuivre natif et indiquent une longévité considérable pour un conteneur de 10 cm d'épaisseur (plus de  $10^6$  ans) même en conditions très défavorables (oxydantes).

Les données archéologiques sur la corrosion du cuivre donnent des prévisions pour le même conteneur, de 80 000 à 400 000 ans, selon les travaux de SKB en Suède.

Enfin, on citera l'exemple d'un canon en cuivre (alliage à 98 %) perdu en mer Baltique depuis 300 ans à la suite de l'échouage d'un navire au XVII<sup>e</sup> siècle (Le Kronan) qui a permis en particulier l'identification précise des mécanismes de corrosion.

L'un des résultats inattendu fourni par les analogues naturels a été de montrer que sur le très long terme, les taux de corrosion semblaient remarquablement constants et faibles.

### - *Les bentonites*

Elles sont principalement constituées par des smectites. Il est donc aisé de trouver de très bons analogues naturels en particulier du point de vue chimique et minéralogique. En revanche, les propriétés mécaniques liées à une forte compaction du matériau se retrouvent difficilement dans des échantillons naturels. La vitesse de transformation de la smectite en illite peut être appréhendée à l'aide des analogues naturels tels que des argiles ayant été soumises aux effets d'intrusions volcaniques.

## 5.3. BARRIÈRES GÉOLOGIQUES

La formation géologique constitue l'ultime barrière permettant de ralentir ou de bloquer la migration des radioéléments vers la biosphère.

Des formations géologiques similaires à celles retenues dans les évaluations de performance sont favorables pour l'étude de bons analogues naturels.

Des travaux ont été conduits par la communauté internationale sur la plupart des formations potentielles.

### **5.3.1. Transport dans les argiles et sédiments**

Le transport des radioéléments dans le champ proche peut se faire par diffusion et aussi par advection.

Le transport à travers le champ proche est couplé à la sorption, la spéciation chimique et à la génération et au comportement des colloïdes.

Dans le cadre du programme de la CCE, différentes études d'analogues ont été conduites entre 1985 et 1990 et sont brièvement évoquées ici.

Deux projets étaient gérés par l'ENEA italienne (l'équivalent du CEA français) avec l'objectif d'évaluer l'imperméabilité des argiles bleues plio-pléistocène du centre de l'Italie. La première étude, de l'université de Sienne, portait sur la fracturation dans les bassins argileux. Les résultats font apparaître que même si les argiles sont parcourues de fractures, celles-ci sont fermées à la circulation de fluides et ne permettent pas de mouvement latéral de l'eau. Ces résultats renforcent l'image de très faibles perméabilités.

La deuxième étude d'analogie, entreprise par l'université de Rome, portait sur la distribution de He, Rn et autres gaz dans les bassins argileux de Toscane. Les conclusions de l'étude confirmaient les précédentes.

L'excavation à Dunarroba en Italie, d'une forêt fossile dont les troncs étaient conservés dans leur état original, dans une formation argileuse, prouve que cette argile avec sa géochimie spécifique s'est comportée comme une barrière parfaite entre la cellulose du bois et les conditions agressives telles que l'oxygène, les microbes, etc.

Le fait intéressant dans cette découverte est l'ensemble des conditions géochimiques favorables qui ont prévalu dans cet horizon argileux.

Enfin l'étude des tombeaux des dynasties chinoises, dont certains ont été "scellés" avec des couvertures argileuses multicouches, permettait par ailleurs de préciser les caractéristiques d'imperméabilité de ces revêtements sur des périodes supérieures à 1 000 ans. Ces travaux ont été réalisés au Canada et mis à disposition du groupe de travail "NAWG" de la CCE.

Deux autres études, l'une sur des sites en Ecosse, l'autre sur des sédiments du fond de l'Atlantique, étaient destinés à mieux comprendre la spéciation et le transport sur une échelle plus petite, de quelques centimètres à quelques dizaines de mètres. Les études conduites par le BGS et l'Ecole des Mines de Paris avaient pour but de fournir des données et de les utiliser pour calibrer ou valider les codes de spéciation et de transport. Les sites d'analogues naturels étaient Needles Eye et Broubster en Ecosse.

Dans les sédiments de l'Atlantique, l'étude portait sur la redistribution de l'U autour de fronts redox "fossiles". L'impressionnante immobilité de l'uranium mise en évidence dans cette étude, tend à conforter l'idée que les sédiments marins seraient d'excellents milieux récepteurs pour les déchets radioactifs.

### 5.3.2. Transport dans les roches dures fracturées

#### - Migration à température élevée dans les granites

Cette recherche comprend en particulier deux programmes du BRGM sur l'altération paléohydrothermale des granites, et du CEA sur l'évolution des gisements miniers dans les roches granitiques. Les études examinaient les processus de transport géochimique, responsable du mouvement des éléments dans les dernières étapes de la formation du granite, quand la roche est solidifiée et fracturée mais qu'elle est encore parcourue par d'importants volumes de fluides chauds. Cette situation pourrait être analogue au début de la période de dégagement de chaleur dans le champ proche du dépôt.

Le BRGM a étudié la distribution des éléments traces et leur comportement autour d'une veine hydrothermale intrusive dans le granite de Fombillou (Massif Central). Cette veine était considérée comme un analogue des processus de rétention des radioéléments pouvant se produire dans des fluides chauds qui migreraient le long d'une fracture dans la roche hôte du dépôt. On peut aussi la considérer comme un analogue des processus d'altération et de diffusion dans la roche, dans le champ proche entourant les conteneurs de déchets. La conclusion principale est que le système devait être ouvert pour que se forme l'illite trouvée en grande quantité à Fombillou. Ceci signifie pour un dépôt, que le développement de halos d'altération substantiels dans le champ proche dépend de l'ouverture du système de fracture.

L'étude du CEA aux Jalerys (Massif Central) avait pour objectif l'examen d'une veine enrichie en uranium simulant une source de radioéléments, à haute température, équivalente à un conteneur de déchets. La migration par diffusion des éléments était très limitée.

La plupart des analogues naturels se sont focalisées sur les phases solides c'est-à-dire les roches. Une approche originale concernant la phase fluide a été entreprise par le CEA par l'analyse détaillée d'une série d'eaux thermominérales. Soixante sites granitiques d'Europe ont fourni des données. Ces sites constituent des analogues naturels du comportement géochimique des fluides, qui sont le vecteur du transport élémentaire. Les résultats sont en bon accord avec les prévisions thermodynamiques.

#### - Diffusion des radioéléments dans la matrice du granite

Les deux projets envisagés considèrent des échelles de temps très différentes pour la diffusion des éléments dans le granite. L'étude menée en Grande Bretagne concerne la diffusion d'ions halogène et sulfate contenus dans l'eau de mer, dans de grands blocs de granite immergés en mer depuis 30 ans, à Falmouth (Cournouaille). L'examen de carottes prélevées dans ces blocs a montré que le processus de diffusion avait atteint l'équilibre et que les valeurs de diffusivité étaient trois fois plus élevées que celles estimées en laboratoire, soit  $10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s.

Le projet conduit par les universités d'Exeter (Grande Bretagne) et Oviedo (Espagne) avait l'objectif suivant : utiliser différentes techniques pour caractériser les propriétés physiques des granites, en fonction de la distance à partir des fractures hydrauliquement actives, et de relier ces résultats aux profils géochimiques, de façon à établir jusqu'à quelle profondeur de la roche peut se produire la diffusion dans la matrice.

Les résultats obtenus sur différents échantillons montrent que la diffusion dans la matrice est spécifique de la roche. Les résultats obtenus sur un bloc de la mine d'El Berrocal en Espagne et sur la mine de Stripa montrent une diffusion très faible dans la matrice, jusqu'à environ 35 mm à l'intérieur de la roche. Mais on notera que dans d'autres massifs de granite, cette valeur peut être beaucoup plus élevée.

## 6. DISCUSSION SUR LES RÔLES QUALITATIF ET QUANTITATIF DES ANALOGUES NATURELS - RÉSULTATS UTILISABLES ET BESOINS DE RECHERCHES ULTÉRIEURES

On rappellera que les analogues peuvent être utilisés :

- pour construire ou valider les modèles d'évaluation de performance ; c'est un aspect quantitatif de leur utilisation,
- pour illustrer des démonstrations, ou faire passer les résultats d'évaluation de performance dans le public ou au près d'autorités administratives : c'est un aspect qualitatif de leur utilisation.

### 6.1. ASPECT QUANTITATIF

Miller (1992) insiste sur le fait que pour que l'analogue soit valable, deux conditions sont nécessaires :

- les caractéristiques physicochimiques des matériaux analogues doivent être similaires à celles des matériaux du dépôt,
- les caractéristiques physicochimiques de l'environnement de l'analogue doivent être similaires à celles du dépôt et doivent toujours l'avoir été.

Si l'une de ces conditions n'est pas vérifiée, il n'est pas possible d'extraire des données quantitatives des études d'analogues, applicable à l'évaluation de performance. Les conditions pour qu'un analogue soit "suffisamment similaire" constituent un problème fondamental de cette approche (Miller, 1992).

Malgré la difficulté de démontrer la validité des études d'analogue naturel, des informations utiles ont été recueillies notamment en ce qui concerne les **matériaux**, et les **processus de relargage et de transport** des radioéléments. Des informations concluantes ont été obtenues comme on l'a vu précédemment et aussi par d'autres études hors Europe, concernant :

- les vitesses de corrosion des métaux et les facteurs de corrosion localisée (par piqûre),
- la vitesse de dissolution de l'uraninite,
- la vitesse de transformation de la smectite en illite,
- la longévité des silicates hydratés de calcium, dans les ciments,
- la fonction de barrière hydraulique des bitumes,
- la fonction de barrière hydraulique des argiles.

Des études complémentaires sont souhaitables dans les domaines suivants :

- production d'hydrogène liée à la corrosion du fer,
- cristallisation de la bentonite,
- évolution de l'eau interstitielle des ciments,
- sorption des radioéléments sur les ciments,
- interaction entre formes de déchet et matériaux (roche-hôte).

Pour les **processus de relargage** et de **transport**, des informations concluantes ont été obtenues sur :

- la validation des codes thermodynamiques de solubilité et de spéciation,
- la diffusion dans la matrice des roches fracturées,
- le processus de front redox,
- la diffusion dans les argiles,
- les colloïdes dans les eaux souterraines,
- les populations microbiennes en milieux alcalins.

Des études complémentaires sont nécessaires dans les domaines suivants :

- méthodes de mesure in situ des "Kd" (coefficients de partage des radioléments en solution entre eau souterraine et roche environnante),
- relargage et transport de radioéléments en roches sédimentaires,
- transfert à l'interface géosphère-biosphère,
- migration de gaz en champ lointain.

## **6.2. ASPECT QUALITATIF**

Un aspect de l'utilisation qualitative des analogues est l'identification des processus qui seront à l'oeuvre dans un stockage et qui ne sont pas traités dans l'évaluation de performance.

L'autre aspect est l'illustration du fait que le résultat final de processus complexes, sur des durées de temps longues, est voisin de celui qui est suggéré par les modèles dans les évaluations de performance. C'est le cas par exemple de l'évolution des flux géochimiques sur des millions d'années, et la comparaison des effets sur la santé de ces phénomènes naturels avec ceux issus d'un dépôt. De même, les reconstructions paléohydrogéologiques sont un bon moyen pour faire accréditer les modèles d'évolution du système roche-eau.

## **CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS**

Les analogues naturels peuvent être utilisés en plus des études de laboratoire et des études de terrain, pour fournir des données qui renforcent la confiance que l'on a dans les études de sûreté. Cette confiance n'est pas seulement importante pour les scientifiques qui conduisent l'évaluation de performance mais aussi pour le législateur qui doit prendre des décisions et pour le public qui veut comprendre les implications d'un stockage de déchet.

Il faut reconnaître que dans certains domaines d'évaluation de performance, ou pour certains éléments, on n'a pas trouvé de bons analogues.

Néanmoins, les analogues naturels peuvent contribuer à établir que les résultats obtenus par l'évaluation de performance sont fiables, en montrant qu'aucun processus important affectant le relargage et le transport n'a été omis.

Il n'existe pas d'analogue tout à fait comparable à un dépôt de déchets, mais les analogues peuvent valider des modèles complexes de processus couplés.

Les résultats obtenus ont été surtout qualitatifs ; cependant des données quantitatives ont été obtenues dans certains domaines.

Enfin, compte-tenu du rôle important que peuvent jouer les analogues naturels en vue de l'acceptation, par le public, du stockage souterrain des déchets radioactifs, une présentation simplificatrice de leur utilité peut se révéler utile ; cependant, ce genre de simplification doit, dans tous les cas, rester objective.

## DOCUMENTS CONSULTÉS

Anonyme - Natural analogues in performance assessments for the disposal of long lived radioactive wastes. IAEA Vienne - Technical reports series N°304 - 1989.

CHAPMAN N.A., Mc KINLEY I.G., SMELLIE J.A.T. - The potential of natural analogues in assessing systems for deep disposal of high-level radioactive waste. Rep. SKB/KBS - 84 - 16, SKB, Stockholm (1984).

CHAPMAN N.A. - Natural analogues: the state of play in 1992. High level radioactive waste management. Proc. 3rd Intern. Conf. Las Vegas, Nevada, Avril 1992, Vol. 2.

CHAPMAN N.A., MILLER W.M. - Using information from natural systems to build confidence in performance assessment. 5th CEC Natural Analogue Working Group Meeting. Proc. Intern. Workshop, Tolède, 5 - 9 octobre 1992.

COME B., CHAPMAN N.A. - Natural Geological migration systems: Mirage - Second phase, and five years of the CEC natural analogue working group. CEC Radioactive waste management and disposal, ed. L. CECILLE - Elsevier Applied Science, 1990.

MILLER W.M. - The development of natural analogue studies and their application to performance assessment: a review. 5th CEC Natural Analogue Working Group Meeting. Proc. Intern. Workshop, Tolède, 5 - 9 octobre 1992.

ORLOWSKI S. - Introduction au symposium organisé par la CCE à Bruxelles - 28 - 30 avril 1987 "Natural Analogues in radioactive waste disposal". Ed. Côme & Chapman, publié par Graha & Trotman pour la CCE, 1987.

PETIT J.C. - Design and performance assessment of radioactive waste forms: what can we learn from natural analogues ? In Proceedings of the 4th CEC Natural Analogue Working Group meeting, Pitlochry, June 1990.

## ANNEXE

### **Le dépôt d'uranium de Cigar Lake : un analogue pour le stockage de combustibles irradiés (GOODWIN B.W., CRAMER J.J., Mc CONNELL D.B.) d'après le rapport n°304, IAEA 1989.**

#### **1. INTRODUCTION**

Cigar Lake est le site d'un gisement minier contenant des teneurs particulièrement élevées d'uranium. Ce gisement a des caractéristiques analogues à celles que l'on retrouve dans les concepts développés pour le stockage profond de déchets nucléaires en milieu cristallin.

La compréhension de l'histoire géologique du gisement de Cigar Lake peut être utile pour évaluer le comportement à long terme d'un dépôt construit dans un massif rocheux.

L'analogie de Cigar Lake peut contribuer aux évaluations de sûreté au moins de deux manières :

- a - Avant de réaliser une évaluation, on peut se référer aux observations sur Cigar Lake pour mettre au point des modèles d'évaluation éprouvés.
- b - Une fois les évaluations terminées, les observations sur Cigar Lake peuvent être utilisées pour fournir un support pour la validation de certains aspects des modèles et des données. Elles peuvent aussi renforcer les résultats globaux des évaluations.

Dans la discussion qui suit, on examine comment les informations de Cigar Lake contribuent à valider les évaluations d'un système de stockage profond de déchets. La validation doit être faite avant que les résultats d'une évaluation ne puissent être acceptés par les décideurs. Cette validation est particulièrement utile quand une démonstration directe est impossible, c'est-à-dire pour les évaluations sur le long terme.

#### **2. LE GISEMENT DE CIGAR LAKE**

Le gisement d'uranium de Cigar Lake est situé au nord du Saskatchewan (Canada) au sud-ouest du lac Waterbury. On trouve de nombreux autres gisements d'uranium dans cette zone, dont ceux de Cluff Lake, Rabbit Lake et Key Lake. Le gisement de Cigar Lake est célèbre parce qu'il est situé entièrement sous la surface, à 430 m de profondeur, au contact de la formation de grès d'Athabasca, et du socle. Il n'y a en surface aucune indication (radiologique, thermique, géophysique ou géochimique) qui signale le gisement souterrain ; la découverte a été faite à partir d'une connaissance détaillée de la genèse du gisement et d'observations géophysiques indirectes. La minéralisation primaire de l'uranium consiste en oxydes d'uranium (uraninite  $UO_2$ ) et silicate d'uranium (coffinite  $U SiO_4$ ) formés il y a environ 1,3 milliards d'années.

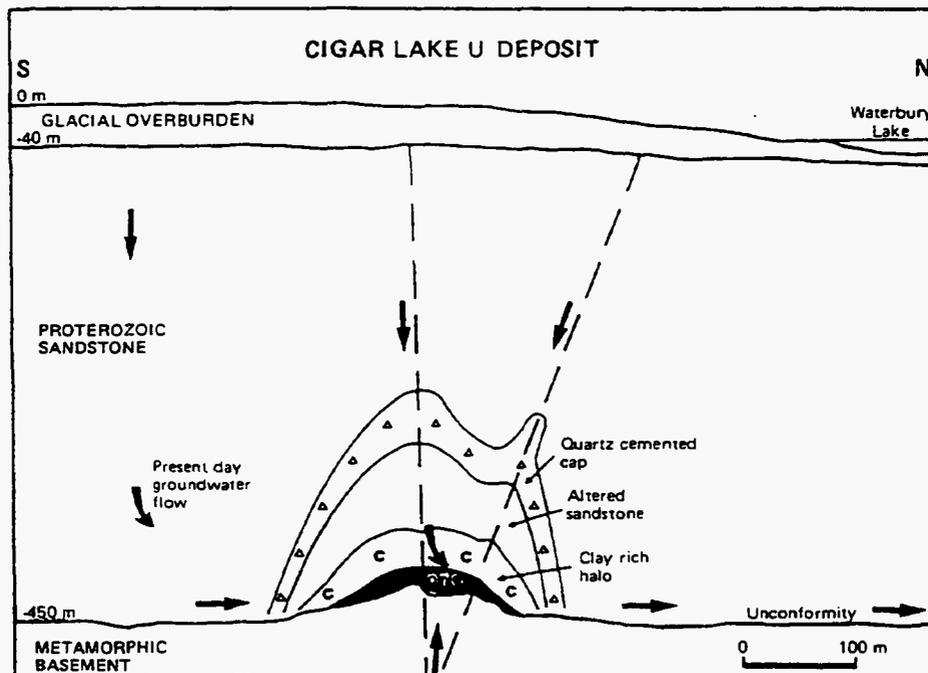


Figure 1 - Coupe schématique du gisement d'uranium de Cigar Lake, montrant la structure géologique, l'orientation principale des fractures (tirets) et la direction d'écoulement de l'eau (flèches)

La teneur moyenne du gisement est d'environ 12 % en poids d'U, avec des concentrations locales de plus de 55 % en poids.

Le corps du gisement a la forme d'une lentille irrégulière de 2 000 m de long environ, 25 à 100 m de large et 1 à 20 m d'épaisseur. La réserve du gisement est estimée à  $1.5 \cdot 10^5$  Mg (U). Les minéraux associés comprennent des sulfures, des arséniures et sulfo-arséniures de Ni, Co et Pb.

Le gisement est entouré d'un halo d'argile (5 à 30 m), formée d'illite, kaolinite et quartz, avec des minéraux accessoires comme le rutile. Cette couche d'argile est surmontée d'une couche de grès altéré puis d'un "capuchon" de quartz cimenté (fig. 1).

### 3. STOCKAGE DE COMBUSTIBLE NUCLÉAIRE USÉ : PARALLÈLES ET SUPPORT DE VALIDATION PAR CIGAR LAKE

La figure 2 illustre les parallèles entre le gisement d'uranium entouré d'argiles et de grès et les barrières autour d'un stockage de combustible utilisé considéré comme déchet.

Le tableau 1 énumère les caractéristiques du concept de stockage canadien et les compare à Cigar Lake. Le tableau met en évidence un certain nombre de parallèles.

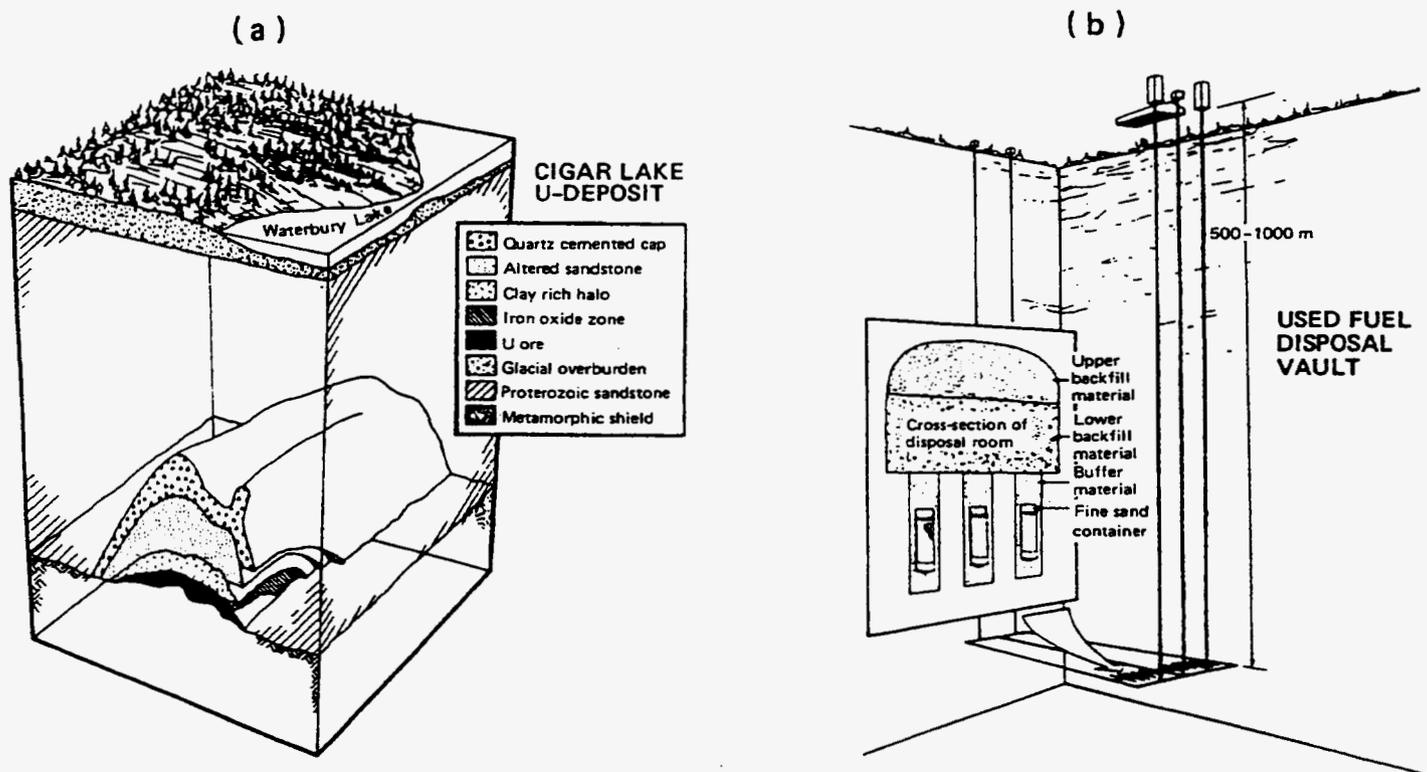


Figure 2 - Illustration du parallèle entre a) les caractéristiques du site de Cigar Lake et b) les barrières dans un concept typique de stockage de déchets nucléaires

La figure 2 montre aussi la direction d'écoulement de l'eau souterraine. La composante principale d'écoulement se fait à travers une zone de perméabilité relativement grande dans le grès.

Il y a environ 1,3 milliards d'années, des fluides hydrothermaux réducteurs ont circulé dans le grès et il s'est produit une minéralisation de l'uranium.

<i>Caractéristiques</i>	<i>Concept de stockage</i>	<i>Cigar Lake</i>
<b>FORME DU DECHET</b>		
Composition	Combustible utilisé CANDU - plus de 86 % U en poids	Gisement d'uranium surtout. Uraninite (UO <sub>2</sub> ) titrant 12 % à 55 % en poids d'U
Phase stable	UO <sub>2</sub> supposé stable	UO <sub>2</sub> est la phase stable ; elle a persisté pendant 1,3.10 <sup>9</sup> ans
Inventaire	1,5.10 <sup>5</sup> Mg (U) dans un dépôt	Réserve du gisement estimée à 1,5.10 <sup>5</sup> Mg (U)
Isotopes radioactifs	Produits de fission, d'activation et de décroissance	Produits de fissions sponta- nées et de décroissance
Mécanisme de dissolution	Dissolution conforme suppo- sée	Apparemment conforme : on trouve encore dans l'uraninite du Pb radiogénique de 1,3.10 <sup>9</sup> ans de décroissance
Concentrations en U dans l'eau souterraine	On suppose qu'il y a une limite de solubilité ; la valeur la plus probable est 10 <sup>-6</sup> mol/l dans des eaux ré- ductrices	Les concentrations observées dans les eaux réductrices actuelles sont < 10 <sup>-7</sup> mol/l
<b>CONTENEUR</b>		
Matériau	Le matériau de référence est le Ti, protégé par une couche de rutile en solution aqueuse	Pas d'analogue des conte- neurs ; mais le rutile est resté inchangé dans le gisement pendant plus de 1 milliard d'années.
<b>TAMPON</b>		
Matériau	Mélange d'argile et de quartz ; l'argile est la ben- tonite	Halo d'argile dans le grès ; surtout illite avec quartz
Propriétés hydrauliques	Tampon de bentonite : grande capacité de gonflement et très faible perméabilité	Illite ; faible capacité de gonflement et plus forte per- méabilité

Tableau 2 - Parallèles entre le gisement de Cigar Lake et le concept canadien de stockage du combustible nucléaire

<i>Caractéristiques</i>	<i>Concept de stockage</i>	<i>Cigar Lake</i>
<b>TAMPON</b>		
Propriétés chimiques	Supposé adsorber beaucoup d'éléments de l'eau tels que Cu, U et Zn	Il semble acquis que l'argile a retenu des éléments tels que Cu, U et Zn
<b>GEOSPHERE</b>		
Epaisseur de la barrière	La profondeur de référence du dépôt est comprise entre 500 m et 1000 m	Le gisement a été formé à plus de 3 km sous la surface ; sa profondeur actuelle est 430 m
Composition de l'eau souterraine	Les eaux à 400 m dans le Bouclier Canadien ont des salinités > 100 g/l de solides dissous totaux	Les solutions hydrothermales du gisement avaient une salinité de 250 à 350 g/l solides dissous totaux
Propriétés hydrauliques	La roche cristalline est choisie pour sa faible perméabilité	La porosité des grès est 10 à 100 fois celle du granite ; les perméabilités sont aussi plus élevées
Propriétés chimiques	Supposé adsorber : Pb, Ra et U	Adsorbe beaucoup d'éléments de l'eau ; Pb, Ra, U fortement sorbés
<b>DIVERS</b>		
Configuration	Le combustible irradié est isolé par un tampon argileux et placé à 500 - 1000 m de profondeur dans la roche cristalline ; le système est supposé saturé après sa fermeture	Le gisement d'uranium est isolé par un halo d'argile et recouvert par plus de 350 m de grès ; les études suggèrent que le gisement a toujours été saturé
Colloïdes	La migration des radioéléments due aux colloïdes est supposée être négligeable	Les colloïdes formés dans la zone du gisement sont piégés dans le halo d'argile

Tableau 2 - Parallèles entre le gisement de Cigar Lake et le concept canadien de stockage du combustible nucléaire (suite)

<i>Caractéristiques</i>	<i>Concept de stockage</i>	<i>Cigar Lake</i>
<b>DIVERS</b>		
Echelle de temps	Les critères réglementaires demandent une protection pour au moins dix mille ans	Le gisement d'uraninite a survécu plus d'un milliard d'années dans la roche saturée en eau
Impacts thermiques	Un échauffement de moins de 100°C est prévu pendant plus de vingt mille ans, UO <sub>2</sub> serait la phase stable	La minéralisation de l'uranium a été formée par des solutions hydrothermales à environ 150°C - 200°C pendant plus de 50 millions d'années ; UO <sub>2</sub> sera la phase stable, même à ces températures élevées
Impacts sur l'environnement	Les critères réglementaires imposent des limites aux impacts sur l'homme et sur l'environnement	Aucune manifestation à la surface (radiologique, thermique, géochimique) de l'existence du gisement

Tableau 2 - Parallèles entre le gisement de Cigar Lake et le concept canadien de stockage du combustible nucléaire (suite et fin)

**BRGM**  
Service Reprographie  
Impression et façonnage



**Association RE.CO.R.D.**

**CEI**

27 boulevard du 11 novembre 1918 - B.P. 2132  
69603 Villeurbanne Cedex

## **Analogues naturels de déchets industriels : phase d'orientation**

---

**août 1994**

**R38055**

numéro de référence R 00500466



**Association RE.CO.R.D.  
CEI**

27 boulevard du 11 novembre 1918 - B.P. 2132  
69603 Villeurbanne Cedex

## **Analogues naturels de déchets industriels : phase d'orientation**

---

**A. Batel<sup>1</sup>, J. Breton<sup>2</sup>, Ph. Freyssinet<sup>3</sup>  
M. Laval<sup>1</sup>, C. Leduc<sup>4</sup>, P. Piantone<sup>3</sup>, F. Pillard<sup>1</sup>  
*sous la coordination de*  
M. Barrès<sup>5</sup>, B. Côme<sup>6</sup>**

1. DEP/PEA - 2. DR/GGP - 3. DR/MGG - 4. DEP/DEX -  
5. SGN/MSP - 6. ANTEA/ENV.

**août 1994  
R38055**

numéro de référence R 00500466

**BRGM  
DIRECTION DE LA RECHERCHE**  
B.P. 6009 - 45060 ORLEANS CEDEX 2 - France - Tél. : (33) 38.64.34.34

Mots clés : Déchet industriel, Analogue naturel, Stockage, Description macroscopique, Description microscopique, Radiocristallographie, Eléments majeurs, Eléments traces, Norme AFNOR X 31-210.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

BATEL A., BRETON J., FREYSSINET Ph., LAVAL M., LEDUC C., PIANTONE P., PILLARD F., sous la coordination de BARRÈS M. et CÔME B. (1994) - Analogues naturels de déchets industriels : phase d'orientation. Rap. BRGM R38055, 154 p., 63 fig., 29 tabl.

## **RESUME**

Le comportement à long terme de déchets industriels ne peut guère être établi directement de manière convaincante, et le recours à l'approche analogique peut se révéler déterminant.

Dans cette optique, sept types de déchets chargés en métaux lourds, résultant de processus industriels, ont été soumis à un protocole expérimental de laboratoire, comprenant essentiellement les étapes suivantes :

- description macroscopique et microscopique ;
- analyse radiocristallographique ;
- observation au microscope électronique à balayage ;
- analyse quantitative des éléments constitutifs majeurs et traces.

Certains de ces échantillons ont de plus été soumis au test de lixiviation selon la norme AFNOR X 31-210, suivi de l'analyse du lixiviat et du résidu solide.

A l'issue de cette première phase de travail, les correspondances existant entre les phases minérales des déchets et certaines phases naturelles analogues ont pu être établies. La suite du programme se concentrera sur quelques-uns de ces déchets jugés les plus prometteurs, pour lesquels on a identifié des "cibles" d'analogues naturels qui seront également soumises à caractérisation détaillée et échantillonnage.

Ce travail est réalisé dans le cadre du contrat n° 93-105/BRGM avec l'association RE.CO.R.D. (Réseau coopératif de recherche sur les déchets). Il s'inscrit dans le module n° 2 du projet de recherche scientifique du BRGM n° S14 (Stockage et confinement des déchets industriels et urbains).

## SOMMAIRE

### PREMIERE PARTIE

<b>Synthèse et conclusion de l'étude d'orientation</b> .....	7
--	---

### DEUXIEME PARTIE

<b>Etude de sept types de déchets chargés en métaux lourds résultant de processus industriels</b> .....	17
---	----

#### *Chapitre 1*

Etude du déchet n° 1 (REFIDI - TREDI Strasbourg).....	19
---	----

#### *Chapitre 2*

Etude du déchet n° 3 (scorie de seconde fusion - France Déchets).....	33
---	----

#### *Chapitre 3*

Etude des déchets n° 4a et 4b (catalyseurs usés - ELF) .....	49
--	----

#### *Chapitre 4*

Etude du déchet n° 5 (résidu de désulfuration de fumées - EdF) .....	63
--	----

#### *Chapitre 5*

Etude du déchet n° 6 (boue d'hydroxydes - TREDI Hombourg) .....	77
---	----

#### *Chapitre 6*

Etude du déchet n° 8 (vitrifiat de REFIOM - EdF) .....	85
--	----

#### *Chapitre 7*

Etude du déchet n° 10 (cendres volantes - EdF) .....	105
--	-----

<b>Bibliographie générale</b> .....	135
-------------------------------------	-----

<b>Appendice : Méthodes analytiques utilisées</b> .....	137
---	-----

<b>Table des matières</b> .....	141
---------------------------------	-----

<b>Liste des figures</b> .....	147
--------------------------------	-----

<b>Liste des tableaux</b> .....	151
---------------------------------	-----

**Première partie**

**Synthèse et conclusion de  
l'étude d'orientation**

## **1. OBJECTIFS ET PLAN DE L'ETUDE**

Jusqu'à une date récente, les déchets industriels vérifiant certaines conditions pouvaient être acceptés en décharges (de classe 1) sans subir de traitement préalable particulier.

La loi du 13 juillet 1992 et ses décrets d'application ont introduit la nécessité de stabiliser et d'inertier les déchets avant leur mise en décharge ; l'efficacité de ce traitement préalable doit être confirmée par des essais AFNOR normalisés, ou en passe de le devenir.

Dès maintenant, des procédés de stabilisation et solidification (PSS) sont proposés, par exemple enrobage du déchet dans des liants hydrauliques (ciments) appropriés. On manque cependant de recul pour évaluer la longévité de ces procédés, qu'un essai de lixiviation à court terme peut d'ailleurs difficilement établir.

L'idée de base du présent projet de recherche est d'examiner si des minéraux naturels existants, judicieusement choisis, peuvent présenter suffisamment d'analogies avec certains déchets industriels sélectionnés, pour évaluer leur longévité en condition de stockage et/ou de banalisation, et éventuellement aussi, pour fournir des indications en vue de procédés de stabilisation/inertage appropriés.

Ces "analogues naturels" de déchets industriels peuvent être par exemple des formations géologiques particulières, où le minéral intéressant se trouve, de par son "encaissant" géologique, en conditions pas trop différentes de celles où se trouverait le déchet stocké en décharge.

On remarquera que l'idée d'analogie naturelle de déchets industriels apparaît, actuellement, totalement originale.

Ayant contribué à des recherches similaires qui demandent un vaste éventail de compétences en Sciences de la Terre, le BRGM réalise, dans le cadre du contrat en objet, un programme de recherche sur ce thème, articulé en trois phases :

**A - Phase d'orientation et d'analyses préliminaires.**

**B - A partir de minéraux naturels estimés analogues à certains déchets, identification de procédés potentiels de stabilisation de ces déchets.**

**C - Evaluation de la longévité de certains déchets industriels par examen de la "contrepartie naturelle" des déchets considérés.**

Le présent rapport ne concerne que la **phase A d'orientation**, dont les travaux sont organisés comme suit :

**A1 - Examen de données fournies par RE.CO.R.D. à propos de déchets industriels chargés en métaux lourds et susceptibles de bénéficier de l'approche "analogues naturels".**

Ces déchets appartiennent à la liste suivante :

- 1 - Un résidu d'Épuration de Fumées d'incinération de Déchets industriels (REFIDI), contenant entre autres des ions chlorures ; ces REFIDI sont souvent mélangés aux mâchefers d'incinération de déchets industriels (MIDI) qui peuvent ainsi rentrer dans le cadre de cette étude.
- 2 - Une boue de station d'épuration, non biologique, de traitement de déchets industriels.
- 3 - Des scories de seconde fusion, chargées en plomb.
- 4 - Des catalyseurs usés:un au Ni-V et un au Ni-Cr .
- 5 - Des résidus de désulfuration des fumées.
- 6 - Des boues d'hydroxydes métalliques.
- 7 - Un résidu d'épuration de fumées d'incinération d'ordures ménagères (REFIOM).
- 8 - Un "vitrifiat" issu d'un traitement des REFIOM par four à arc.
- 9 - Un résidu d'élaboration ou de mise en oeuvre d'amiante.
- 10 - Des cendres volantes de centrales thermiques sans processus de désulfuration des fumées.

**A.2 - Identification préliminaire d'occurrences naturelles** (minéralisations etc.) susceptibles de montrer des analogies satisfaisantes avec les produits (déchets industriels) examinés en A.1 ; établissement de la liste des caractéristiques et propriétés sur lesquelles ces contreparties naturelles des déchets peuvent apporter des compléments d'information, en vue notamment du comportement à long terme en conditions de stockage.

**A.3 - Elaboration d'un programme d'analyses** à réaliser sur les déchets jugés les plus prometteurs suite aux étapes ci-dessus.

**A.4 - Exécution du programme d'analyse** prévu en A.3.

**A.5 - Construction d'un programme détaillé** pour les phases ultérieures du projet, identifiant les déchets candidats et les contreparties naturelles susceptibles à priori de fournir de bonnes analogies.

## 2. PRINCIPALES ETAPES DU TRAVAIL

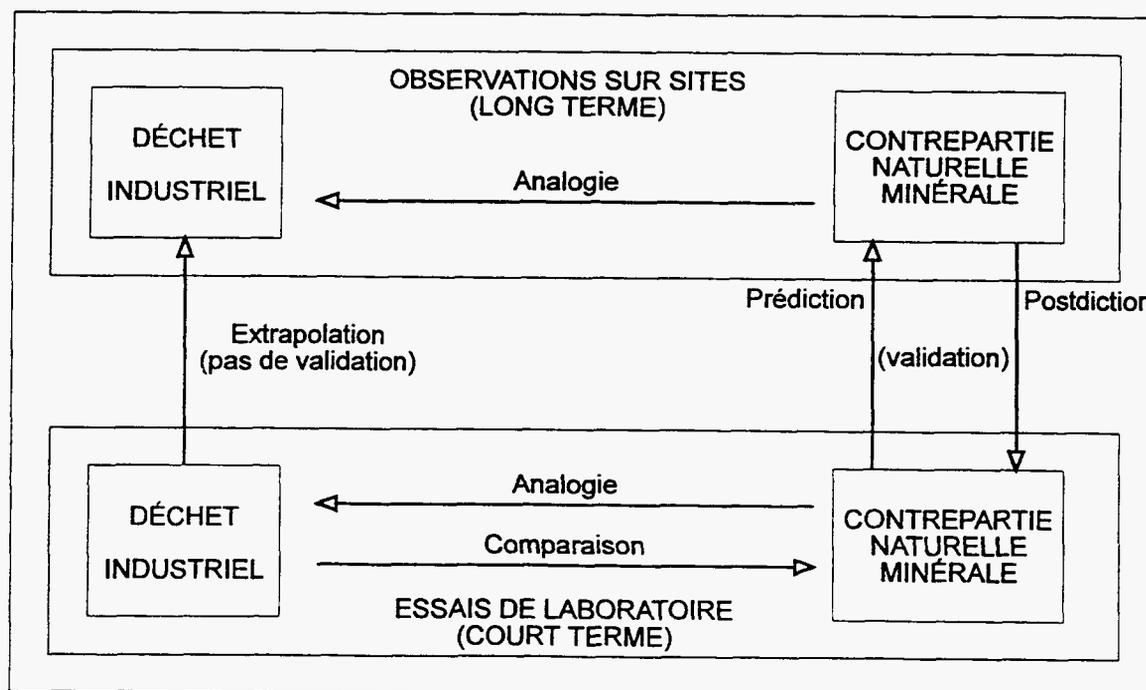
### 2.1. - COMPILATION D'UN RAPPORT SUR L'UTILISATION DES ANALOGUES NATURELS DANS LES ETUDES LIEES AUX STOCKAGES SOUTERRAINS DES DECHETS

Il s'agit d'une revue bibliographique des principaux travaux récents en matière d'analogues naturels pour déchets radioactifs, et des principes sous-tendant l'application de la démarche analogique dans le domaine des Sciences de la Terre.

Elle a fait l'objet du rapport BRGM N1194 de janvier 1994.

### 2.2. - ETABLISSEMENT DU "SCHEMA CONCEPTUEL" UTILISABLE POUR LA PRESENTE ETUDE

L'approche analogique, telle que présentée dans les documents examinés dans la revue ci-dessus, a été reconnue utilisable pour l'évaluation de la longévité de déchets industriels. La démarche employée est schématisée comme suit, selon un diagramme adapté de J.C. Petit (1990) (cité en 2.1. ci-dessus).



Tabl. 1 - Schéma conceptuel de l'approche analogique.

D'un point de vue pratique, la mise en oeuvre de l'approche analogique comportera les étapes suivantes :

- 1 - Analyse et test des échantillons de déchets industriels ; identification de matériaux naturels similaires (analogues).
- 2 - Choix de sites appropriés montrant des gisements de ces minéraux naturels ; on recherchera par exemple des gisements montrant une partie exposée aux altérations de surface, et une partie plus profonde, environnée de terrains si possible argileux.
- 3 - Tests comparatifs des minéraux naturels et des déchets industriels "non altérés" et modélisation géochimique chaque fois que cela sera possible ; comparaison des examens et calculs sur minéraux "sains" avec celui des minéraux soumis aux altérations de surface, et au voisinage avec un terrain encaissant.
- 4 - Conclusions quant à la longévité des déchets industriels, respectivement "banalisés" et en conditions de stockage de subsurface.
- 5 - En parallèle, l'observation du comportement de matériaux naturels pourra fournir des indications sur des traitements possibles en vue d'accroître la longévité et la stabilité de certains déchets industriels.

La présente phase d'orientation comprend les étapes 1 et 2 exposées ci-dessus ; on rappellera que le BRGM avait suivi, environ 10 ans plus tôt, une approche tout à fait similaire lors de l'étude de gisements de "terres rares" pouvant servir d'analogues, cette fois à des processus de migration d'éléments transuraniens en milieu géologique. (Réf. : "Devenir à long terme des stockages de déchets radioactifs en formation géologique : analogie avec l'altération des gisements minéraux - Rapport BRGM SGN 413 STO, paru sous la référence CCE n°EUR 10839, 1986).

### **2.3. RECEPTION ET ETIQUETAGE DES ECHANTILLONS**

De juin à novembre 1993, le BRGM a reçu les échantillons figurant dans le tableau 2.

Les numéros attribués sont ceux figurant à l'annexe technique du contrat, et il est suggéré de les conserver jusqu'à l'achèvement du programme pluri-annuel.

Conformément à la disposition contractuelle, les autres types de déchets, non reçus au 15/11/1993, ne figurent plus au programme de travail.

### **2.4. PROGRAMME D'ANALYSES SUR TOUS LES DECHETS**

Les sept types de déchets reçus ont été soumis à un programme d'analyses de laboratoire, comportant essentiellement : une description macroscopique et microscopique ; une analyse radiocristallographique ; une observation au microscope électronique à balayage ; une analyse quantitative des éléments majeurs et traces.

Les examens et résultats sont intégralement repris dans le présent document (deuxième partie : chap. 1 à 7).

N° (annexe technique)	Type	Origine	Date de réception au BRGM	Nature/Aspect	Données d'analyses jointes
1	REFIDI (poussières)	PEC-TREDI	16/11/93	Poudre en 5 récipients	Solide et lixiviat
3	Scories de seconde fusion	France Déchets	23/07/93	Poudre et fragments (en deux sachets)	Lixiviats seulement
4	Catalyseurs usés 4a : Co-Mo 4b : Ni-Mo	Elf (Lacq)	26/10/93	Bâtonnets : 1 récipient 1 récipient	NON
5	Résidus de désulfuration des fumées	EdF	10/09/93	Poudre en deux récipients	OUI
6	Boues d'hydroxydes métalliques	PEC-TREDI	05/11/93	Boue en récipient	OUI reçues le 25/06/93
8	Vitrifiat de REFION	EdF	08/10/93	1 bloc solide	Solide (partiel) ; lixiviat
10	Cendre volante de centrale thermique	EdF	10/09/93	Poudre en deux sachets	OUI

Tabl. 2 - Echantillons reçus au 9 novembre 1993.

## 2.5. COMPLEMENTS D'ANALYSES SUR CERTAINS ECHANTILLONS

Les échantillons montrant une composante soluble (n° 1, 3, 5) ou une teneur en eau élevée (n° 6) ont fait l'objet des analyses complémentaires suivantes :

- pour les n° 1, 3, 5 : lixiviation selon la norme AFNOR NFX 31-210, analyse des lixiviats, calcul de bilan par rapport à l'échantillon brut et analyse radiocristallographique sur solide restant ;
- pour le n° 6 : analyse de l'eau extraite de la boue par ultra-centrifugation, et analyse radiocristallographique sur échantillon brut chauffé à 490°C pendant quatre heures.

Ces analyses ont fait l'objet de bordereaux spécifiques repris dans le présent rapport, et ont fourni d'utiles renseignements sur la mobilisation de certains éléments critiques, dont les métaux lourds.

## **2.6. EXAMEN DE CONTREPARTIES NATURELLES ENVISAGEABLES POUR LES ECHANTILLONS N° 1, 3, 5 et 6**

Sur la base des analyses initiales et des compléments présentés ci-dessus, une réflexion "minéralogiste" a permis d'obtenir les conclusions suivantes :

- l'échantillon n° 3 ne semble pas montrer d'analogie naturelle satisfaisant ;
- l'échantillon n° 5 est majoritairement composé de minéraux "ordinaires" qu'on trouve dans de nombreuses roches cristallines ; par ailleurs, il ne contient que très peu de métaux lourds eux-mêmes peu mobilisables ;
- des minéraux analogues aux échantillons n° 1 et 6 peuvent se trouver dans certaines séries évaporitiques particulières.

## **2.7. EXAMEN DE "CIBLES" POUR ANALOGUES DES ECHANTILLONS N° 8 ET 10**

Les premières analyses ont montré que ces échantillons contiennent des phases vitreuses aux contreparties naturelles satisfaisantes.

Des investigations complémentaires ont confirmé cette conclusion et ont permis d'identifier des cibles prometteuses.

## **2.8. EXAMEN PARTICULIER DES ECHANTILLONS N° 4 (catalyseurs)**

Les premières analyses ayant pratiquement exclu ces produits du champ de l'approche analogique, on a examiné la possibilité de diminuer le potentiel toxique de ces produits par séparation des métaux lourds. Deux voies ont été considérées, respectivement chimique et physique ; cette dernière pourrait présenter un certain nombre d'avantages.

### 3. RESULTATS

#### 3.1. CHAMPS D'APPLICATION DE L'APPROCHE ANALOGIQUE

Cette phase d'orientation 1993-1994, appliquée aux 7 types de déchets candidats, permet de dresser le tableau synthétique suivant, où le potentiel de l'approche analogique est gradué selon les déchets (tabl. 3).

Déchet n°	Nature	Potentiel et intérêt de l'approche analogique	Cibles envisageables	Alternative
4	Catalyseurs	Extrêmement faible	-	Traitement
3	Scories de seconde fusion	Très faible	-	Etudier le déchet "pour lui-même"
1	REFIDI	Raisonnable	Evaporites	Stockage en milieu anhydre
6	Boue d'hydroxydes	Raisonnable	Evaporites	Stockage du résidu sec en milieu anhydre
8	Vitrifiat REFION	Prometteur	Spinelles Roches métamorphiques ou laves hyper-alcalines	
10	Cendres volantes	Prometteur	Basaltes laves hyper-alcalines	
5	Résidu de désulfuration de fumées	Prometteur	Roches volcaniques	

Tabl. 3 - Potentiel et intérêt de l'approche analogique suivant les déchets.

#### 3.2. PROPOSITION D'ETUDE DETAILLEE DE CIBLES NATURELLES

Conformément aux objectifs généraux du programme de travail, il est proposé de réaliser en 1994-1995, la phase dite "C" d'évaluation de la longévité de déchets par examen de leurs "contreparties naturelles".

Les cibles "vitreuses" et aussi "évaporites" seront considérées, correspondant respectivement aux "familles" de déchets (8, 10 et 5), (1 et 6).

Les tâches retenues sont les suivantes :

- choix définitif d'une ou deux cibles par famille de déchets retenus, montrant de préférence des zones altérées et non-altérées. Sous réserve de vérification, la cible évaporitique la plus adaptée pourrait être celle du Myrthengraben (Autriche) ; la cible volcanique étant située en Italie près de Rome ;
- échantillonnage de ces cibles en matériaux sains et altérés (et d'une éventuelle auréole de migration de métaux) ;
- analyses détaillées, à but de spécification des métaux, des minéraux naturels et des déchets ;
- essais d'altération des déchets, et comparaison entre déchet et matériau naturel respectivement sain et altéré ;
- modélisations thermodynamiques préliminaires, chaque fois que cela se révélera possible, sur minéraux naturels et déchets ;
- conclusions quant à la longévité/stabilité des déchets en condition de stockage et à la possibilité de les banaliser ;
- indications quant à l'amélioration éventuelle de la longévité/stabilité des déchets par procédés industriels (amorçe de la 3ème phase, appelée "B" dans le programme global).

## **4. REFERENCES**

Utilisation des analogues naturels dans les études liées au stockage souterrain des déchets. Synthèse bibliographique. Rapport BRGM N1194, janvier 1994.

Caractérisation d'échantillons de déchets industriels : phase d'orientation. Rapport BRGM N1204, janvier 1994.

**Deuxième partie**

**Etude de sept types de déchets chargés  
en métaux lourds  
résultant de processus industriels**

# **1. ETUDE DU DECHET N° 1 REFIDI - TREDI STRASBOURG**

## **1.1. CARACTERISATION**

### **1.1.1. Description macroscopique**

Les déchets se présentent sous forme de poudre beige clair extrêmement fine.

### **1.1.2. Description microscopique**

Les agrégats de poudre sont finement divisés.

### **1.1.3. Analyse radiocristallographique sur produit brut**

L'analyse radiocristallographique a mis en évidence les minéraux suivants :

halite [NaCl], CaCl (OH), traces de calcite [CaCO<sub>3</sub>], anhydrite [CaSO<sub>4</sub>], portlandite [Ca(OH)<sub>2</sub>] et phases vitreuses.

### **1.1.4. Analyse chimique**

Les résultats sont reportés dans le tableau 1.1.

### **1.1.5. Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives au MEB (EDS)**

Les agrégats de poudre sont finement divisés ; la taille des individus est inférieure au micron (fig. 1 A et B).

Les analyses ponctuelles montrent deux types dominants dans la distribution des éléments (fig. 2, 3 et 4) :

- des zones Ca, Cl, S, Al en traces ;
- des zones où on retrouve une répartition identique à laquelle viennent s'ajouter Na, Br, Si, P, K, Fe, Cu, Zn, Pb.

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	TiO <sub>2</sub> %	MnO %	P1000°C %	Total %	P40°C %	P450°C %
3,7	4,2	4,85	2,9	34,5	0,9	7,6	1,2	0,9	0,08	23,85	84,68	0,2	2,44
F ppm	Cl %	Ct %	St %	SO <sub>4</sub> %	NO <sub>3</sub> %	C.or %	CNt ppm	Li ppm	Be ppm	B ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm
2690	12,4	1,02	3,9	10,1	0,03	n.d.	n.d.	26	< 2	1182	50	1447	263
Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Sr ppm	Y ppm	Nb ppm	Mo ppm	Ag ppm	Cd ppm	Sn ppm	Sb ppm	Ba ppm	La ppm
523	2146	8048	111	98	< 20	20	265	21.8	25	305	127	1730	23
Ce ppm	W ppm	Pb ppm	Bi ppm	Zr ppm	< 20								
75	547	6300	< 10	< 20									

Tabl. 1.1.1. - Echantillon Record 1 - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.

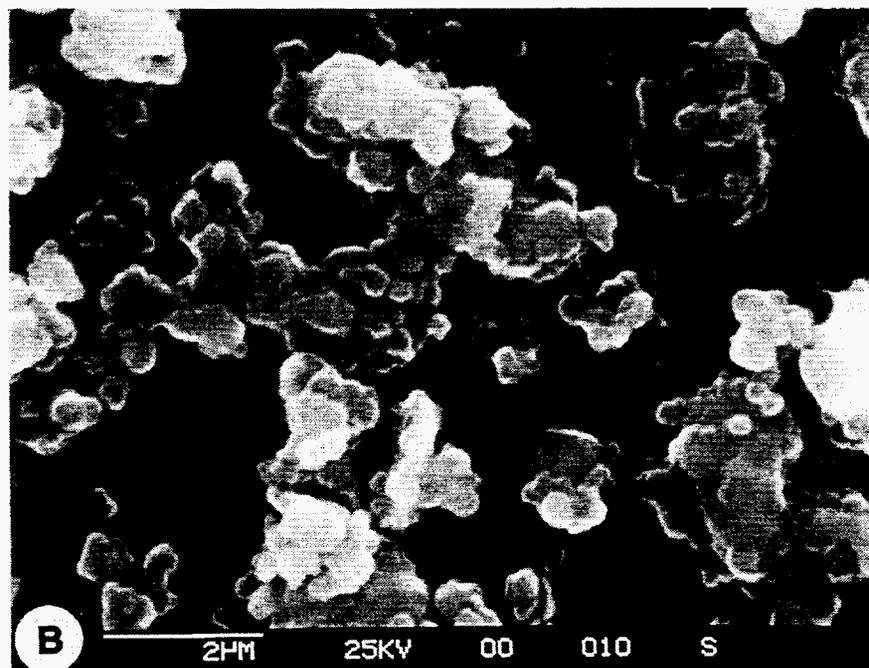
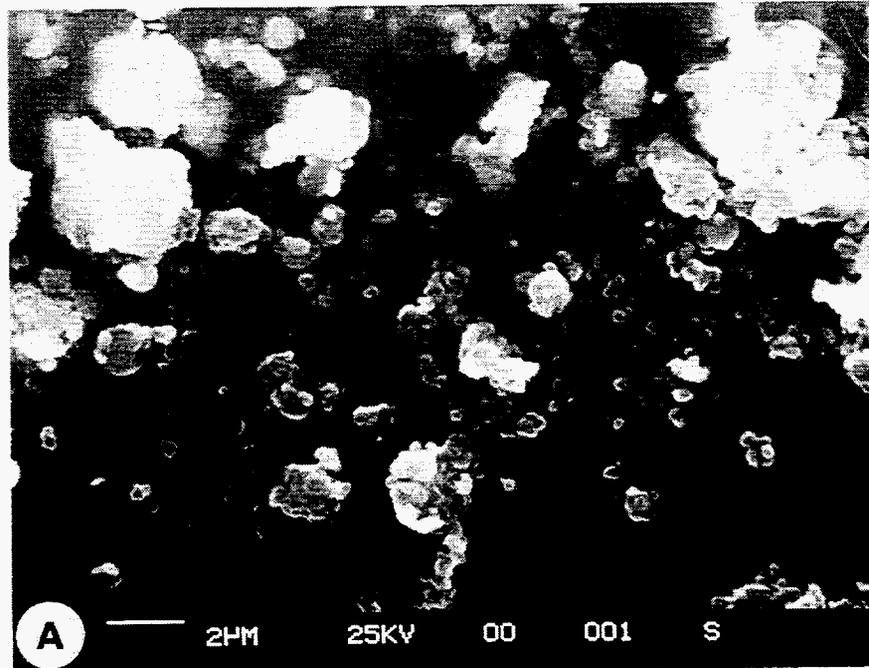


Fig. 1.1 - Echantillon Record 1 - Poudre sur plot (clichés en électrons secondaires). Agrégats de poudre finement divisée. A : vue générale ; B : détail.

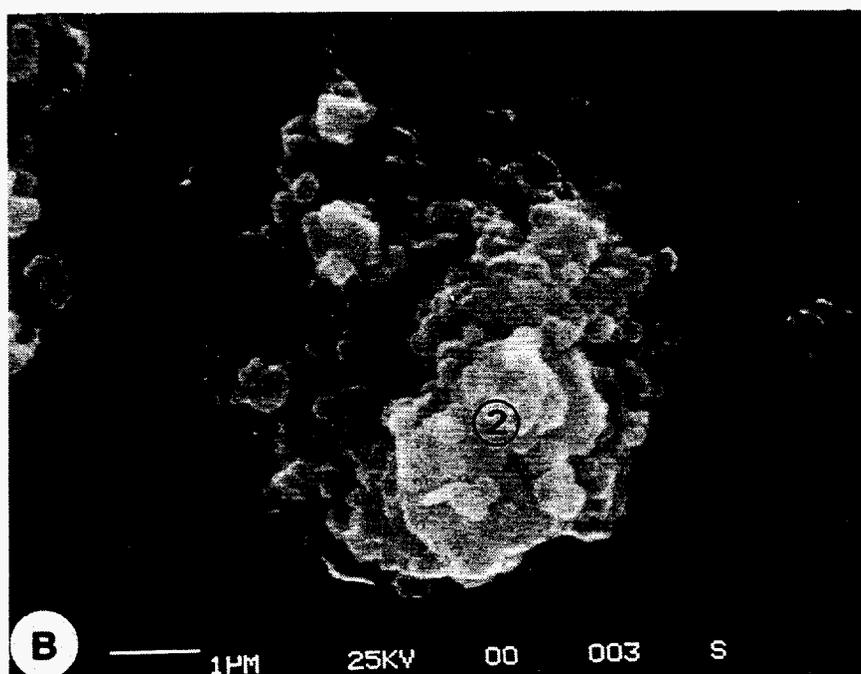
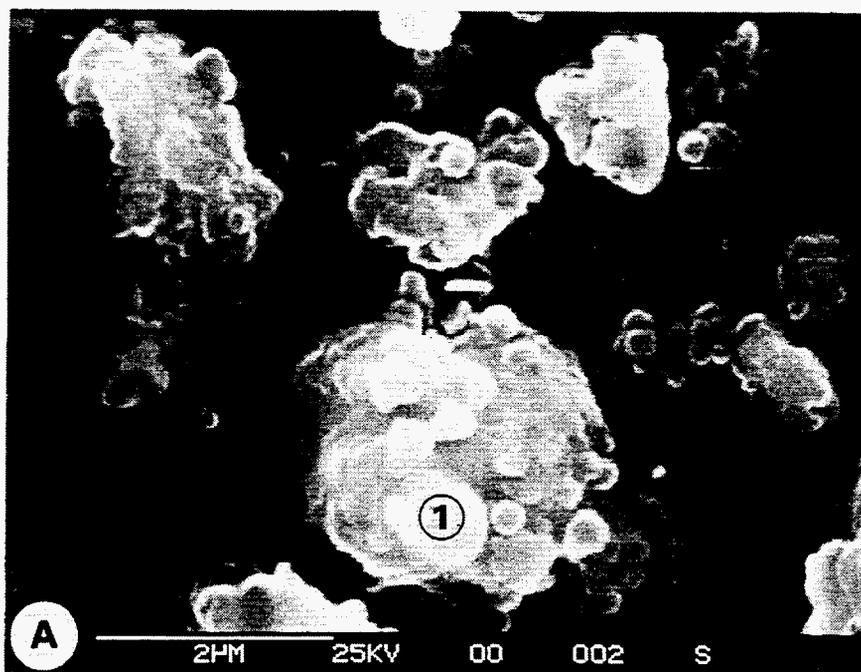


Fig. 1.2 - Echantillons Record 1 - Poudre sur plot (clichés en électrons secondaires).  
A et B : détails des agrégats. ① et ② : points d'analyses semi-quantitatives.

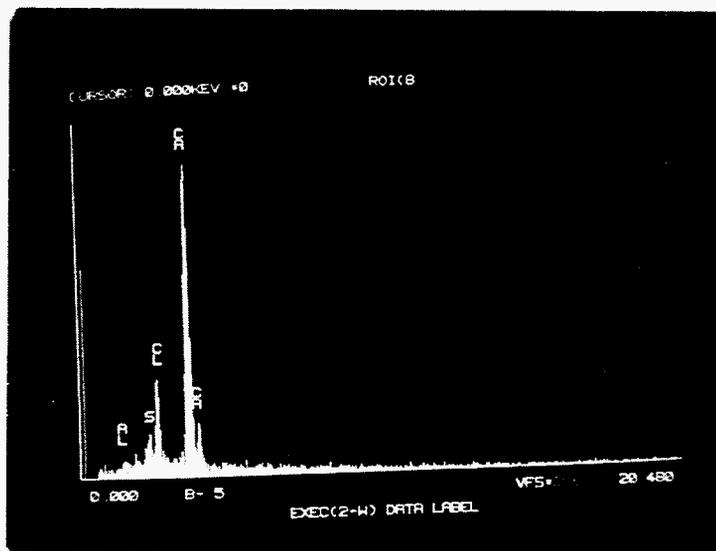


Fig. 1.3 - Echantillon Record 1 - Poudre sur plot : analyse semi-quantitative sur un individu d'un agglomérat (cf. fig. 1.2A, point 1).

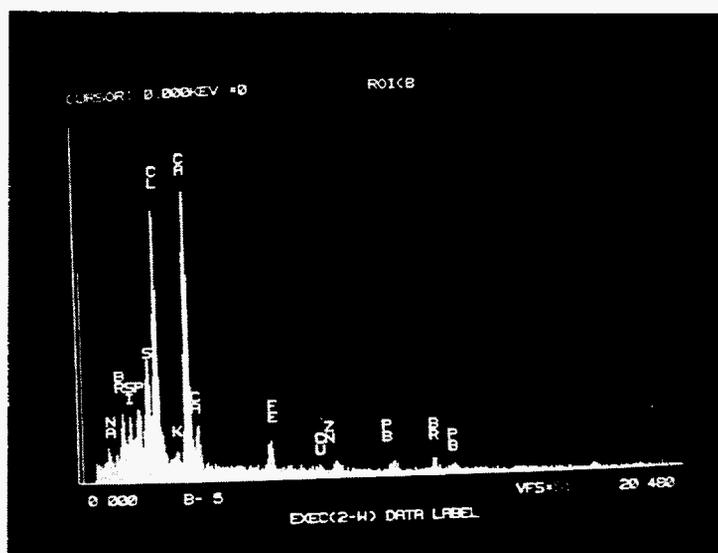


Fig. 1.4 - Echantillon Record 1 - Poudre sur plot : analyse semi-quantitative sur une portion d'agglomérat (cf. fig. 1.2B, point 2).

### 1.1.6. Analyse semi-quantitative d'éléments en trace

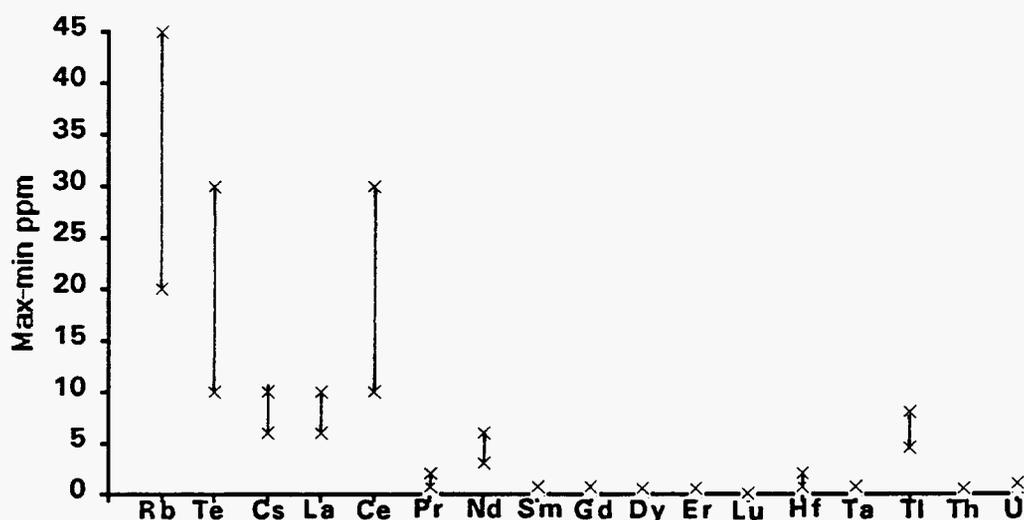


Fig. 1.5 - Echantillon Record 1 - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.

Dans cet échantillon, les teneurs en terres rares (fig. 1.6) sont très faibles comparées avec les teneurs moyennes de la croûte terrestre ( $\approx 100$  et 10 fois la teneur des chondrites). Leur distribution relative ne montre pas d'anomalie significative. Le lutétium est au-dessous du seuil de détection.

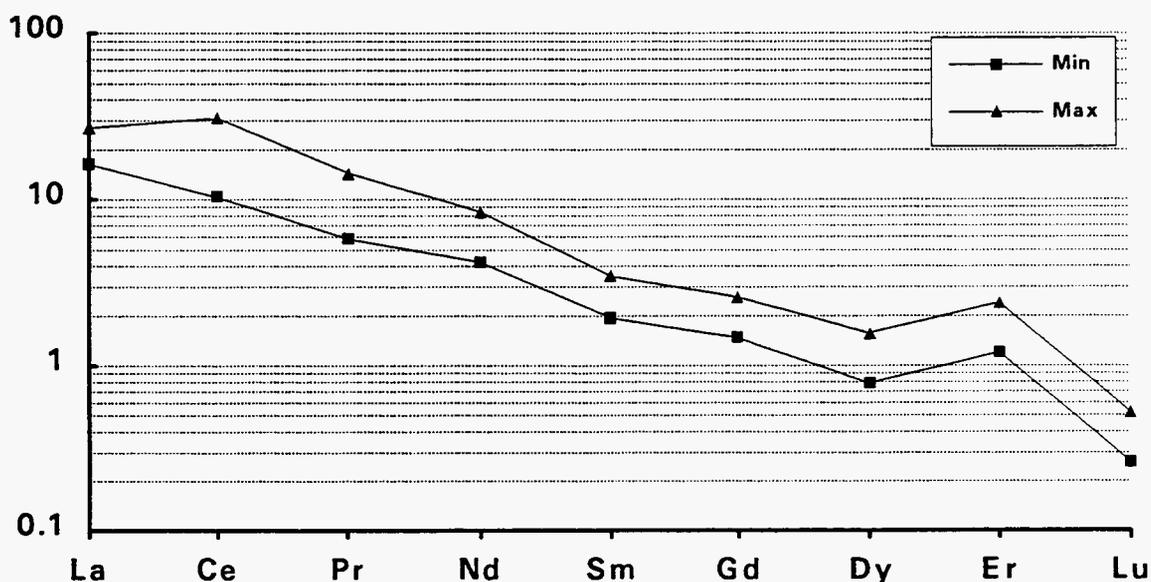


Fig. 1.6 - Echantillon Record 1 - Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.

### 1.1.7. Conclusion sur la minéralogie

Le produit minéral étudié est formé de particules de dimensions microniques cristallines et vitreuses, sans que la proportion des unes et des autres soit établie.

Les espèces minérales mises en évidence par diffraction de rayons X sont les suivantes : halite (NaCl), CaCl(OH), l'anhydrite (CaSO<sub>4</sub>), calcite (CaCO<sub>3</sub>) et portlandite Ca(OH)<sub>2</sub>.

### 1.1.8. Composition chimique

La composition chimique est en accord avec les espèces minérales présentes : forte teneur en CaO et Na<sub>2</sub>O contrebalancée par le contenu en Cl (12 %) et SO<sub>4</sub> (10,1 %) et autre halogène tel F (2690 ppm).

Au-delà de ces éléments dominants dans le matériau, le contenu métallique est élevé (supérieur à 2 %) avec une très forte proportion des métaux volatilisables dans les installations de traitement thermique tels le zinc (8048 ppm), le plomb (6300 ppm) et le cuivre (2146 ppm).

## 1.2. ESSAI DE LIXIVIATION

Cet essai a été réalisé avec un double objectif :

- déterminer la fraction lixiviable du déchet, selon la norme X31-210, même si l'on n'obtient ainsi qu'un premier aperçu sur les métaux facilement mobilisables ;
- mettre en évidence d'éventuelles modifications de la minéralogie du déchet après un contact avec l'eau.

### 1.2.1. Protocole analytique

L'échantillon est traité par lixiviation selon la norme AFNOR NFX31-210 avec analyse des quatre lixiviats pour les métaux lourds, alcalins et halogènes dominants dans le solide, calcul de bilans par rapport à l'échantillon brut et analyse radiocristallographique sur solide restant.

### 1.2.2. Résultats

	Pb	Zn	Cu	W	Mo	Sn	Ba	Cr	B	F
Unité	mg/k									
B inf	0,05	0,05	0,1	0,2	0,1	0,1	0,05	0,1	0,2	1
B sup	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00
LIXI 1	631,00	1,50	1,50	17,30	147,20	0,09	121,50	24,50	376,20	33,50
LIXI 2	162,60	6,20	0,30	0,80	89,00	0,09	36,40	18,30	82,60	37,60
LIXI 3	127,40	5,90	0,40	0,70	38,30	0,09	22,00	9,70	65,70	35,40
LIXI 4	921,00	13,60	2,20	18,80	274,50	0,29	179,90	52,50	524,50	106,50

Tabl. 1.2. - Résultats bruts (N.B. : lixi 4 correspond à la somme des lixiviats).

### 1.2.3. Diagrammes de bilans

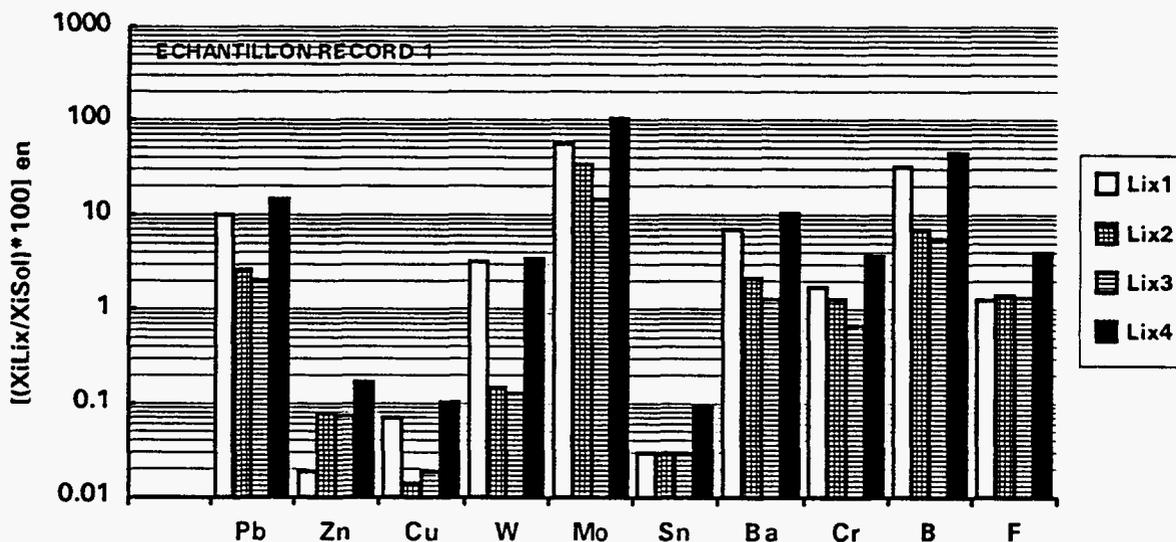


Fig. 1.7 - Bilan de la lixiviation,  $X_i$  concentration de l'élément  $i$ , dans le lixiviat (Lix.) et dans le solide (Sol.).

### 1.2.4. Analyse radiocristallographique semi-quantitative

Minéral	Formule chimique	Echantillon brut	Résidu de lixiviation
GYPSE	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		+
ANHYDRITE	$\text{CaSO}_4$	+	+
PORTLANDITE	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	+	+
ETTRINGITE	$\text{C}_6(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$		+
CALCITE	$\text{CaCO}_3$	+	+
HALITE	$\text{NaCl}$	+	
	$\text{CaClOH}$	+	

Tabl. 1.3 - Analyse radiocristallographique, répartition relative des phases minérales. Comparaison entre le produit brut et le résidu après lixiviation. (N.B. : la taille des symboles est proportionnelle à la quantité relative de la phase représentée).

### **1.2.5. Conclusion**

Sur cet échantillon les métaux apparaissent, à l'exception du molybdène (100 %), faiblement mobilisables (1 à 10 %) à peu mobilisables. Le baryum et le bore avec des chiffres variant entre 10,4 % et 44 % sont faiblement à moyennement mobilisables.

Le premier test de lixiviation réalisé lors de cette étude fait apparaître clairement, outre une mise en solution complète des chlorures, une mise en solution de nombre de métaux avec des cinétiques différentes de l'un à l'autre.

Le **plomb**, fortement mobilisé au premier lixiviat (631 ppm) l'est beaucoup moins dès le lixiviat 2, ce qui peut permettre d'envisager une stabilisation dans le temps du phénomène.

Le **Zn** au contraire connaît un phénomène retard, mais surtout est relativement peu mobilisé en regard de sa concentration dans le solide.

Le **cuivre** est faiblement mobilisé, malgré une teneur initiale élevée.

Le **tungstène** est mis en solution au premier lixiviat, puis très peu, l'essentiel restant en phase solide.

Le **molybdène** est entièrement remis en solution avec une cinétique très rapide.

L'**étain** semble inerte, ce qui laisse supposer qu'il n'a pas la même expression minéralogique que le Pb, ou le Zn avec lesquels il aurait pu former des phases minérales.

La cinétique de mise en solution du baryum est assez proche de celle du Pb et du Mo ce qui peut laisser à penser qu'ils sont tous associés aux chlorures, plutôt qu'aux sulfates.

Sur le plan minéralogique, le test de lixiviation met en évidence le départ des chlorures et la réorganisation des phases calciques avec en particulier la formation d'ettringite. Ce phénomène est très connu des cimentiers, puisque l'ettringite est un constituant des klinkers, favorisant le durcissement ultérieur des ciments.

## **1.3. RECHERCHE D'ANALOGUES NATURELS**

### **1.3.1. Analogue naturel - Minéralogie**

Les paragenèses à chlorures, sulfates, carbonates sont très fréquentes dans la nature et typique du milieu évaporitique.

Les associations minérales fréquentes de ces séries sont récapitulées dans le tableau 1.4.

		MINÉRAUX DES SÉRIES ÉVAPORITIQUES	REFIDI
Halite	(NaCl)	XXX	XXX
Sylvite	(KCl)	X	
Carnallite	MgCl <sub>2</sub> KCl 6H <sub>2</sub> O	•	
Bischofite	MgCl <sub>2</sub> 6 H <sub>2</sub> O	•	
Anhydrite	CaSO <sub>4</sub>	XXX	XXX
Gypse	CaSO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	XX	
Célestite	SrSO <sub>4</sub>	X	
Polyhalite	K <sub>2</sub> MgCa <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	X	
Dolomite	CaMg[CO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	XXX	
Calcite		X	X
CaCl(OH)			X
Portlandite	Ca(OH) <sub>2</sub>		•
Ettringite	Ca <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>12</sub> 26H <sub>2</sub> O		•

Tabl. 1.4 - Comparaison des associations minérales entre déchets et analogues naturels.

De nombreuses phases minérales du déchet étudié sont fréquentes dans les dépôts évaporitiques (halite, anhydrite, calcite), mais des différences subsistent.

La dolomite est un minéral très fréquent des évaporites, mais absent du déchet. Ceci tient à l'origine de ces dépôts, souvent formés par évaporation de tranches d'eau de mer (Zechstein en Allemagne, Bassin messinien de Méditerranée,...) ce qui induit la formation de carbonates d'une part et de sels de magnésium d'autre part, ces derniers étant absents du déchet étudié.

L'hydroxychlorure de calcium [CaCl(OH)] n'est pas un minéral connu dans la nature, car les chlorures y forment d'abord des sels de sodium, puis magnésium en raison de la disponibilité de ces éléments. Par contre les chlorures de calcium (CaCl<sub>2</sub>) sont très fréquents dans les REFIOM.

La portlandite Ca(OH)<sub>2</sub> comme tous les hydroxydes d'alcalin sont des bases fortes, stables en milieu fortement alcalin, et n'existent pas dans la nature. Par contre, ce minéral est un constituant des ciments durcis se formant par hydratation de la chaux libre.

### 1.3.2. Analogie chimique avec les évaporites

Sur le plan des éléments majeurs, on peut trouver des séries évaporitiques de composition comparable à ce déchet, en particulier dans les dépôts récents de Sebkhah, mais en sachant que les sulfates seront plutôt du gypse.

La particularité du déchet par comparaison aux formations naturelles banales, réside dans son contenu en métaux lourds, très élevé.

Il existe cependant des concentrations métalliques connues accompagnant des séries d'anhydrite et gypse comme à Myrthengraben en Autriche (Tufar W., 1982).

Ces formations sont enrichies en Cu, As, Pb, Zn, Fe, S, Sb, Sn et ces métaux s'expriment sous forme de sulfosels complexes, énérgite ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), tennantite ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_3$ ), stibnite (Cu-Zn-Sn-S) et de sulfures telles la bravoïte (Ni, Fe) $\text{S}_2$ , la wurtzite (ZnS), la galène (PbS) et la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ).

Les phases minérales de type halite ne sont pas signalées dans ce gisement, ce qui peut signifier qu'elles ont été dissoutes dans les conditions proches de la surface, mais qu'elles existent à plus grande profondeur.

### 1.3.3. Comparaison avec les gypses industriels

D'autres procédés industriels conduisent à la formation de gypse souvent appelé gypses chimiques par opposition des gypses naturels. Parmi ceux-ci :

- la production d'acide phosphorique par attaque sulfurique donne le phosphogypse ;
- le traitement des émissions de  $\text{SO}_2$  donne les FGD ("flue gaz de-sulphurization").

Le produit étudié ici diffère sensiblement de l'un et de l'autre, mais la comparaison pourrait être intéressante par les usages industriels qu'on essaie de trouver aux gypses chimiques.

Dans tous les cas, ces produits sont constitués de gypse presque exclusivement.

#### a) Le phosphogypse

Il contient peu d'impuretés qui sont pour l'essentiel des terres rares et de l'uranium ; un exemple d'analyse est donné dans le tableau 1.5.

CaO	22,4
$\text{SO}_3$	32,2
$\text{P}_2\text{O}_5$	1,2
F	0,3
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,03
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,15
$\text{Ln}_2\text{O}_3$	0,33
humidité	35

Tabl. 1.5. Analyse d'un phosphogypse dérivé de l'apatite de Kola.

#### b) La composition des FGD

Elle varie avec le procédé industriel qui en est à l'origine, mais les FGD peuvent être relativement peu chargés en métaux (voir tabl. 1.6.).

German Natural Gypsum Compared With High Grade FGD Gypsum [1]

Components	High grade FGD-Gypsum		Natural Gypsum
	Range	Min.requir. (since 6-1987)	
Free Moisture w %,wet	6 - 10	10	0.2 - 3
CaO w %,dry	30 - 32.6	-	31.7 - 32.7
SO <sub>3</sub> "	42 - 46.5	-	45.4 - 45.5
Crystalwater "	19 - 20.7	-	19.9 - 20.3
CaSO <sub>4</sub> *n H <sub>2</sub> O "	91 - 99.8	95	97 - 98.5
CaCO <sub>3</sub> - MgCO <sub>3</sub> "	0.05 - 5	(1.5)	0.15 - 1.6
SiO <sub>2</sub> mg/kg,dry	1700 - 6500	25000	5000 - 6500
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> "	1000 - 5000	3000	< 5000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> "	140 - 1300	1500	600 - 4200
MgO "	100 - 800	1000	5000 - 14000
Na <sub>2</sub> O "	100 - 200	500	95 - 140
K <sub>2</sub> O "	200 - 1200	600	80 - 400
SO <sub>2</sub> (sulfite) "	10 - 700	2480	0
F <sup>-</sup> "	30 - 950	-	55 - 75
Cl <sup>-</sup> "	10 - 100	100	70 - 80
As "	< 1	-	< 1
Pb "	3 - 6	-	4 - 20
Cd "	< 0.2	-	0.2 - 2.8
Hg "	0.5 - 1.1	-	< 0.5
Se "	0.5 - 10	-	< 0.5
Tl "	< 1	-	< 1
Zn "	7 - 13	-	6 - 12

Tabl. 1.6 - Comparaison de la composition de gypse naturel d'Allemagne avec celle de gypses de FGD.

#### **1.3.4. Conclusion**

En résumé, ce résidu de fumée d'incinération (Refidi, Tredi Strasbourg) s'apparente clairement aux séries sédimentaires évaporitiques.

Elles sont très fréquentes puisque ces faciès se sont développés dans les séries triasiques et affleurent largement dans les Vosges françaises et dans les Alpes. La minéralogie du résidu en diffère à cause de la présence de certains chlorures non identifiés à ce jour dans les séries évaporitiques.

De plus le contenu métallique élevé (2 %) du déchet est peu fréquent dans ces roches. Cependant, il existe un gîte à gypse et anhydrite, et à contenu métallique élevé situé en Autriche à Myrthengraben.

D'autre part, les cinétiques complexes de mise en solution des métaux lors des tests simples de lixiviation permettent d'envisager, si l'enjeu économique le justifie, des améliorations de la stabilisation de tels produits avec valorisation partielle.

#### **1.4. REFERENCES**

Bogue R.H. (1952) - La Chimie du Ciment Portland - Eyrolles, p. 586.

Tufar W. (1982) - A new type of sulphosalt mineralization in the Myrthengraben Gypsum deposit, Semmering, Lower Austria in ore Genesis. The State of the Art, Springer Verlag, 805 p.

Anonyme (1979) - Dépôts évaporitiques - Illustration et interprétation de quelques séquences. Technip, p. 266.

Anonyme (1991) - Second international conference on FGD and Chemical Gypsum May 12-15, 1991, Toronto Canada - Ortech.

## **2. ETUDE DU DECHET N°3 (scorie de seconde fusion - France Déchets)**

### **2.1. CARACTERISATION**

#### **2.1.1. Description macroscopique**

Le déchet n°3 se présente sous forme de poudre hétérogène sombre contenant des agrégats brun sombre, des agrégats rouge sombre et de rares agrégats blancs. Sont aussi présents des individus à cassure conchoïdale faits de matière vitreuse noire à éclat résineux.

#### **2.1.2. Description microscopique**

Cette poudre hétérogène est composée d'individus dont la taille varie du millimètre au micron. Les individus ayant une taille supérieure à la dizaine de microns sont constitués de plusieurs phases.

#### **2.1.3. Analyse radiocristallographique sur produit brut**

Cette analyse a mis en évidence les minéraux suivants : magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),  $\text{NaCrO}_2$ , wustite ( $\text{FeO}$ ),  $\text{NaFeS}_2$  (probable), ramsdellite (probable) ( $\text{MnO}_2$ ).

#### **2.1.4. Analyse chimique**

Les résultats sont reportés dans le tableau 2.1.

#### **2.1.5. Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives au MEB (EDS)**

Les individus hétérogènes dans leur grande majorité sont constitués (fig. 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6) par la juxtaposition :

- de phases à Fe, S, Na contenant des inclusions riches en Fe ou Pb (fig. 2.2A, 2.3A et fig. 2.6A) ;

- de phases à Pb et à Fe seul.

Ils sont plus rarement constitués par des phases à Pb incluant du Si. Les minéraux fins qui donnent le fond de la poudre sont constitués en majorité par l'association Fe, S, Na. Il existe quelques individus isolés constitués de Fe, Cr, de Mn ou Mg, de Fe seul accompagné de traces de Ni (fig. 2.6.C et 2.7A et B).

La distribution du calcium apparaît limitée à quelques plages seulement (fig. 2.3B).

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	TiO <sub>2</sub> %	MnO %	P1000°C %	Total %	P40°C %	P450°C %
< 0,05	4,9	0,8	46,1	1,35	0,7	15,4	0,42	0,13	0,7	3,75	74,25	0,2	-3,82
F ppm	Cl %	Ct %	St %	SO <sub>4</sub> %	NO <sub>3</sub> %	C.or %	CNt ppm	Li ppm	Be ppm	B ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm
80	< 0,01	7,1	10,4	3,65	< 0,01	6,4	< 0,2	< 10	< 2	109	131	2431	42
Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Sr ppm	Y ppm	Nb ppm	Mo %	Ag ppm	Cd ppm	Sn ppm	Sb ppm	Ba ppm	La ppm
979	3070	1797	1055	48	< 20	< 20	149	2,9	542	3134	1792	2080	< 20
Ce ppm	W ppm	Pb ppm	Bi ppm	Zr ppm									
40	36	42500	< 10	< 20									

Tabl. 2.1 - Echantillon Record 3 - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.

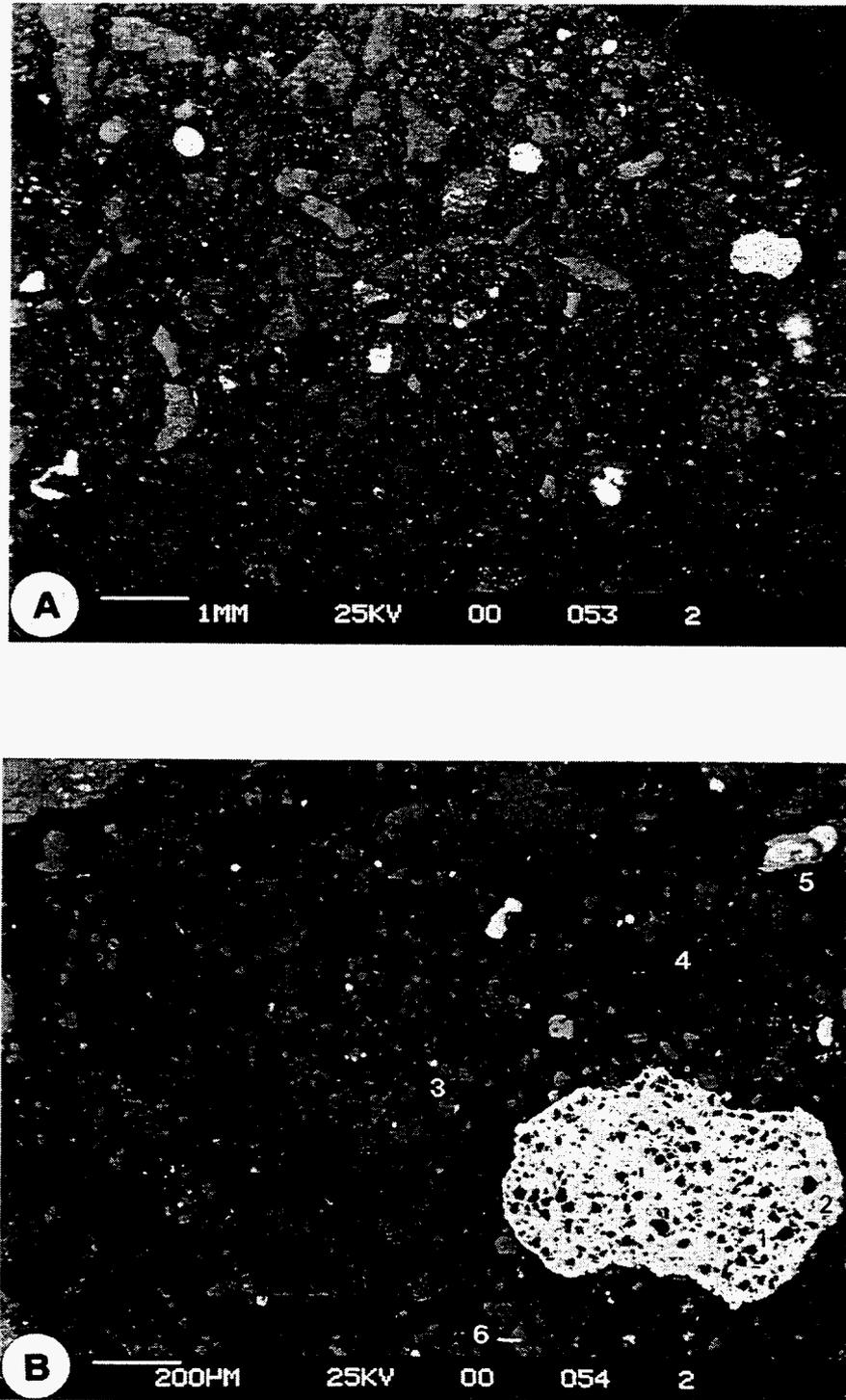


Fig. 2.1 - Echantillon Record 3. Section polie (clichés en électrons rétrodiffusés) ; poudre hétérogène. A : vue générale ; B : détails. (1, 2, 3, 4, 5, 6 points d'analyse semi-quantitative se reporte aux figures 2.5, 2.6, 2.7).

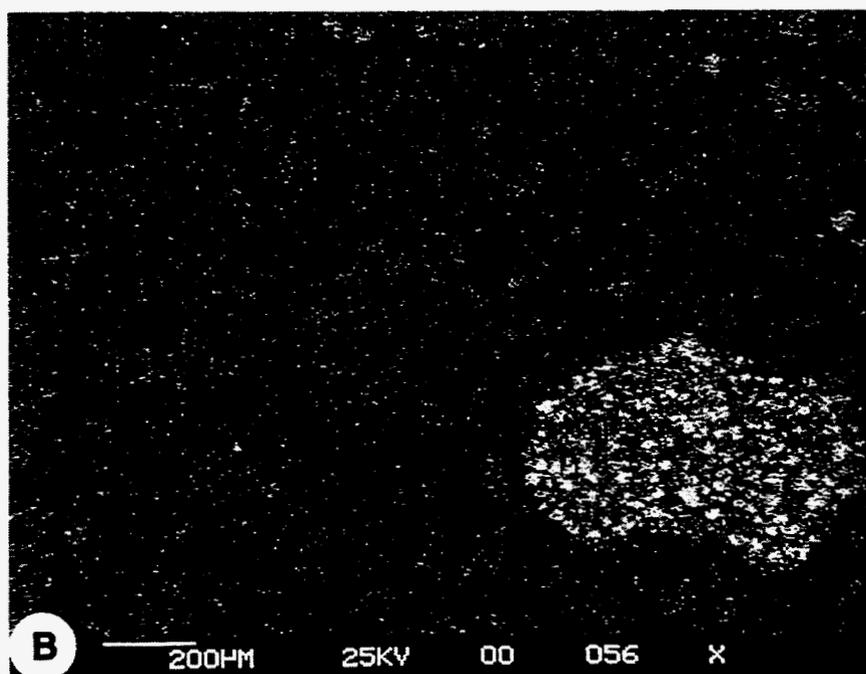
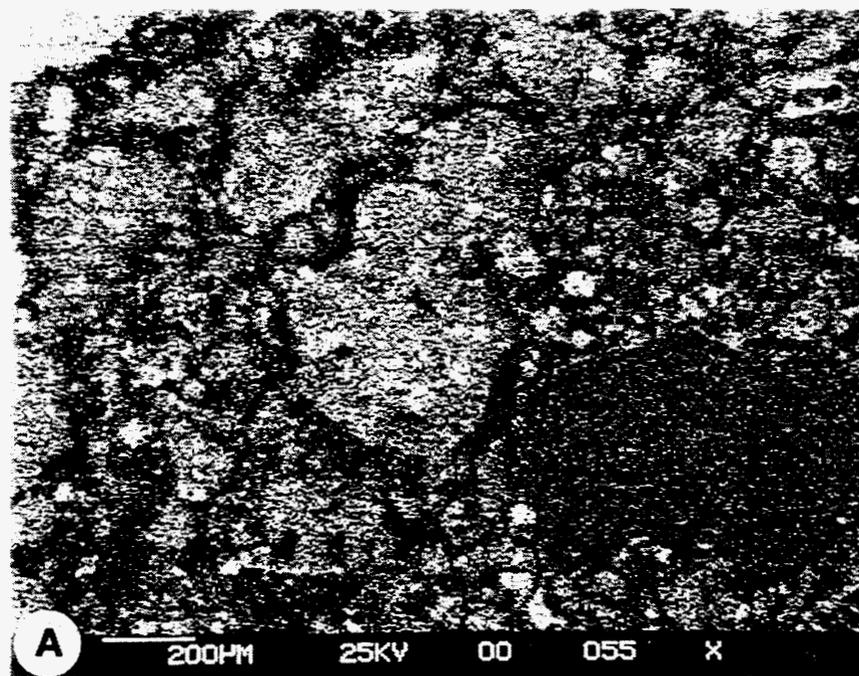


Fig. 2.2 - Echantillon Record 3 - Section polie (clichés de répartition d'éléments).  
A : Fe ; B : Si.

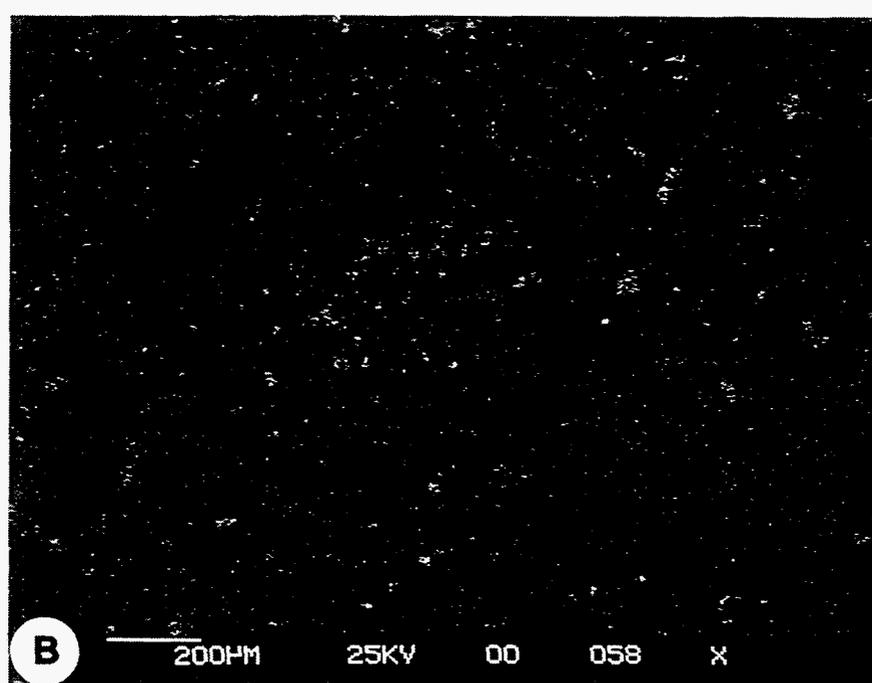
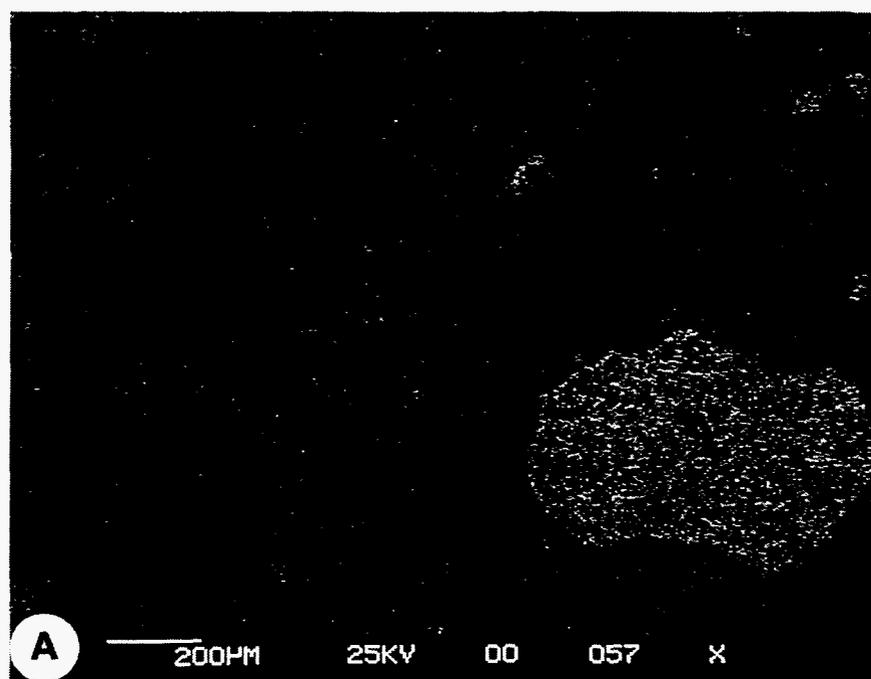


Fig. 2.3 - Echantillon Record 3 - Section polie (clichés de répartition d'éléments).  
A : Pb ; B : Ca.

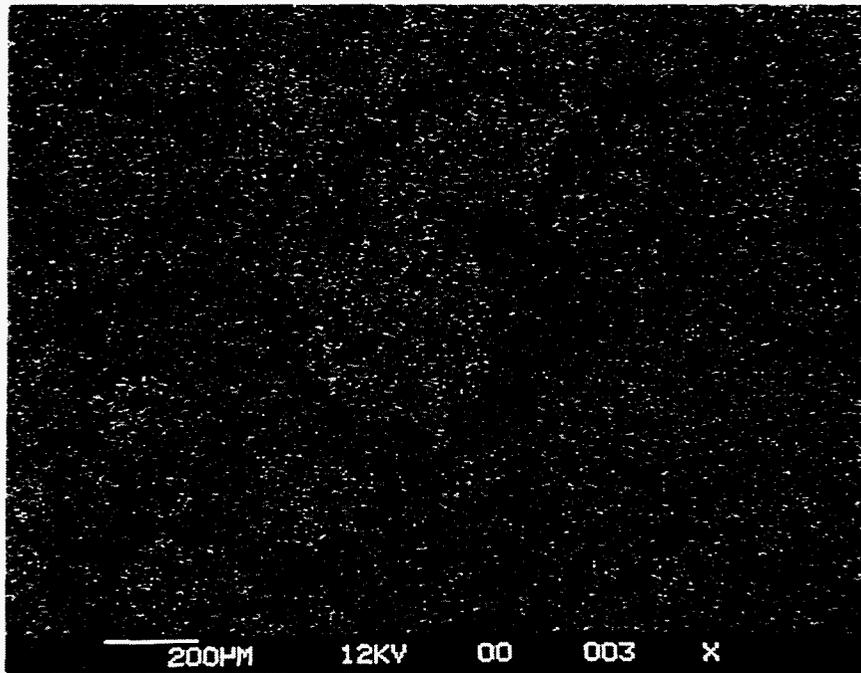


Fig. 2.4 - Echantillon Record 3 - Section polie (cliché de répartition d'éléments) : Na.

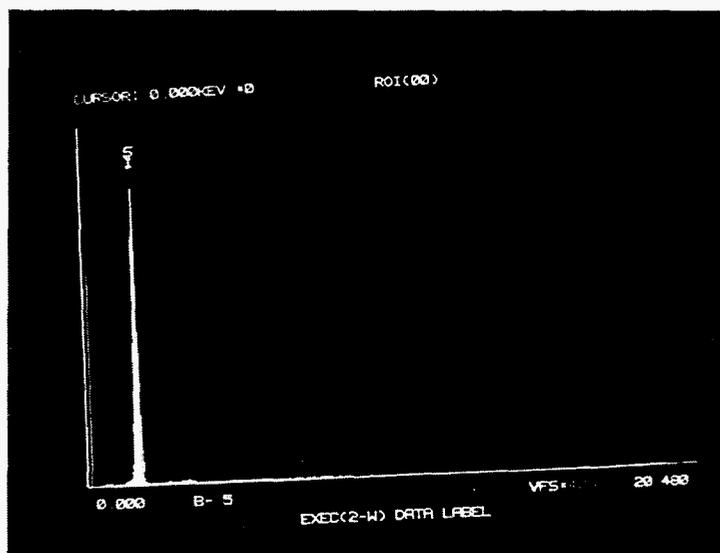


Fig. 2.5 - Echantillon Record 3 - Section polie, analyse semi-quantitative d'élément. Point 1, cf. fig. 2.1.

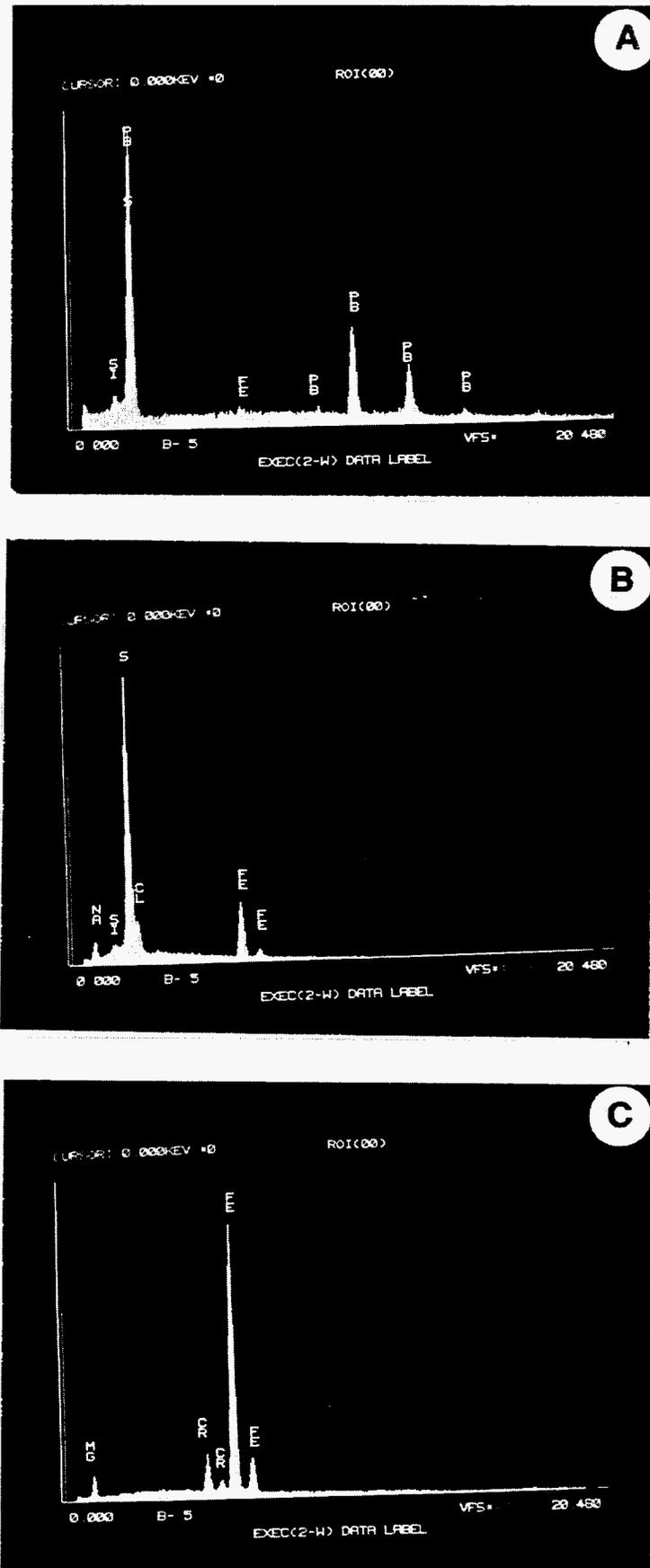


Fig. 2.6 - Echantillon Record 3 - Section polie, analyse semi-quantitative d'éléments. Points 2 (A), 3 (B), 4 (C) (cf. fig. 2.1).

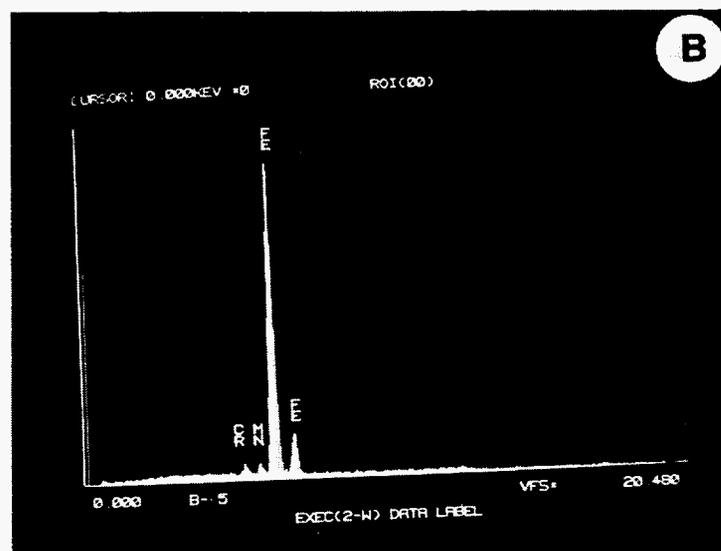
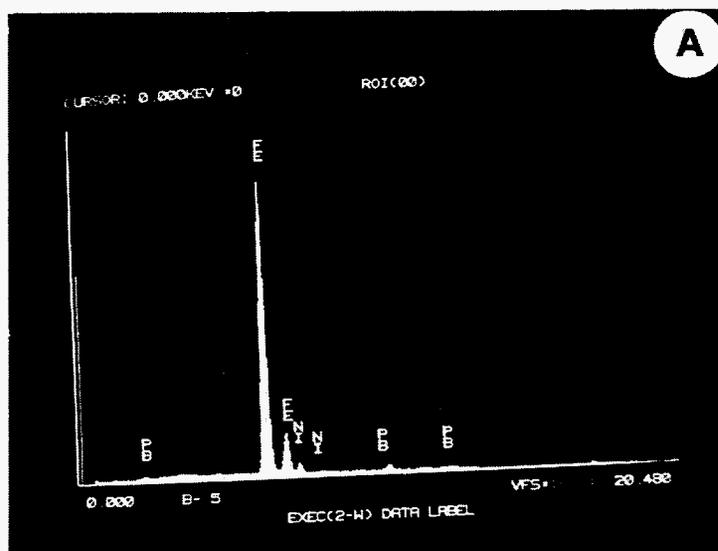


Fig. 2.7 - Echantillon Record 3 - Section polie, analyse semi-quantitative d'éléments.  
Points 5 (A), 6 (B) (cf. fig. 2.1).

### 2.1.6. Analyse semi-quantitative d'éléments traces

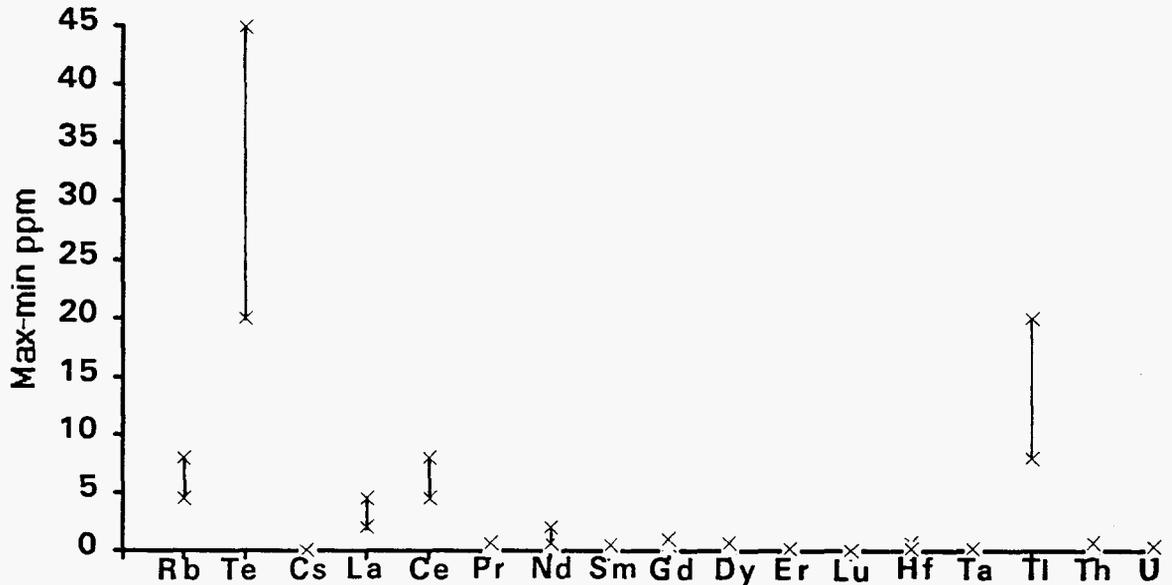


Fig. 2.8 - Echantillon Record 3. Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.

### 2.1.7. Remarques

Cet échantillon présente une forte réactivité avec l'humidité. Exposé à l'air, il présente une augmentation de volume probablement en relation avec  $\text{NaFeS}_2$  qui réagit et donne du sulfate de type  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  qui correspondrait à une espèce polymorphe de la thénardite [ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ]. Ceci est en accord avec les raies supplémentaires obtenues aux rayons X après exposition de l'échantillon à l'air pendant plusieurs jours.

Concernant les éléments dosés de manière semi-quantitative, il faut noter une anomalie en Te et en Ti. Cette anomalie est voisine des teneurs trouvées dans les environnements minéralisés (Möller *et al.*, 1983 ; Ikramuddin, 1983 ; Leistel, 1993).

Les teneurs en terres rares (fig. 2.9) sont faibles comparées avec les teneurs moyennes de la croûte terrestre ( $\cong 100$  et 10 fois la teneur des chondrites). Leur distribution relative montre une anomalie négative légère dans la distribution du néodyme et du samarium. Le lutétium est au-dessous du seuil de détection.

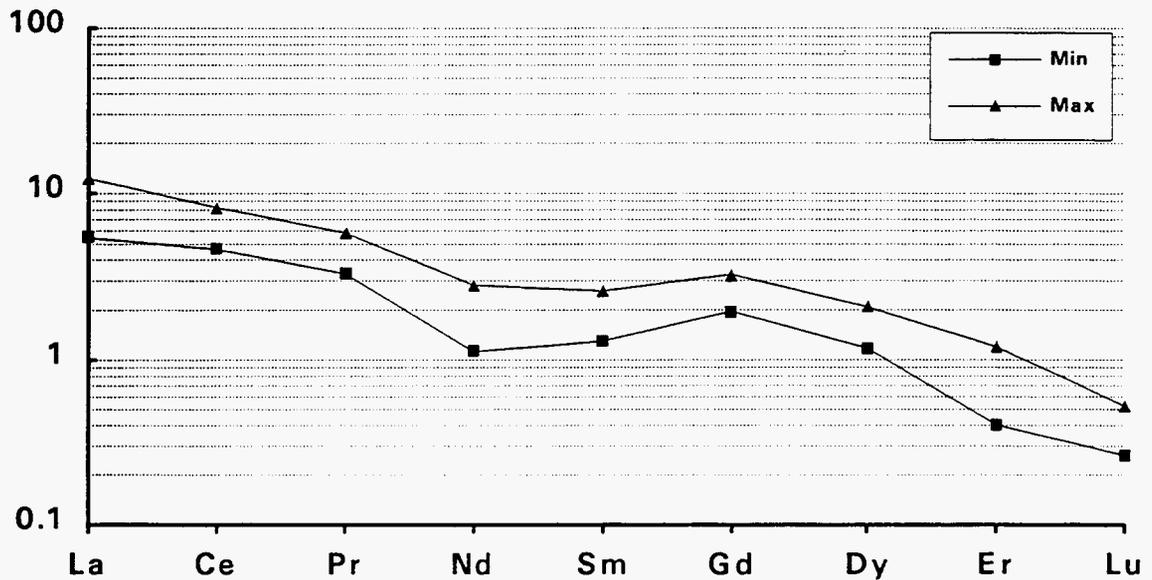


Fig. 2.9 - Echantillon Record 3. Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.

## 2.2. ESSAI DE LIXIVIATION

Cet essai a été réalisé avec les mêmes objectifs que pour le déchet n°1.

### 2.2.1. Protocole analytique

L'échantillon a été traité par lixiviation selon la norme AFNOR NFX31-210 avec analyse des quatre lixiviats pour les métaux lourds dominants, calcul de bilans par rapport à l'échantillon brut et analyse radiocristallographique sur solide restant.

### 2.2.2. Résultats

Unité	Pb mg/k	Zn mg/k	Cu mg/k	Ni mg/k	As mg/k	Cr mg/k	Cd mg/k	Sn mg/k	Sb mg/k	Ba mg/k
B inf	0,05	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	0,05	0,1	0,1	0,05
B sup	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00
LIXI 1	0,04	0,04	0,09	0,09	82,5	0,09	0,5	53,2	49,6	0,045
LIXI 2	1	7,5	0,09	0,09	0,09	0,09	0,2	0,09	0,09	0,83
LIXI 3	36,5	2,1	0,3	0,04	0,09	0,09	1,7	1,1	7	6
LIXI 4	37,5	9,6	0,3	0,04	82,5	0,29	2,4	54,3	56,6	6,83

Tabl. 2.2 - Résultats bruts. (N.B. : lixi 4 correspond à la somme des lixiviats).

### 2.2.3. Diagrammes de bilans

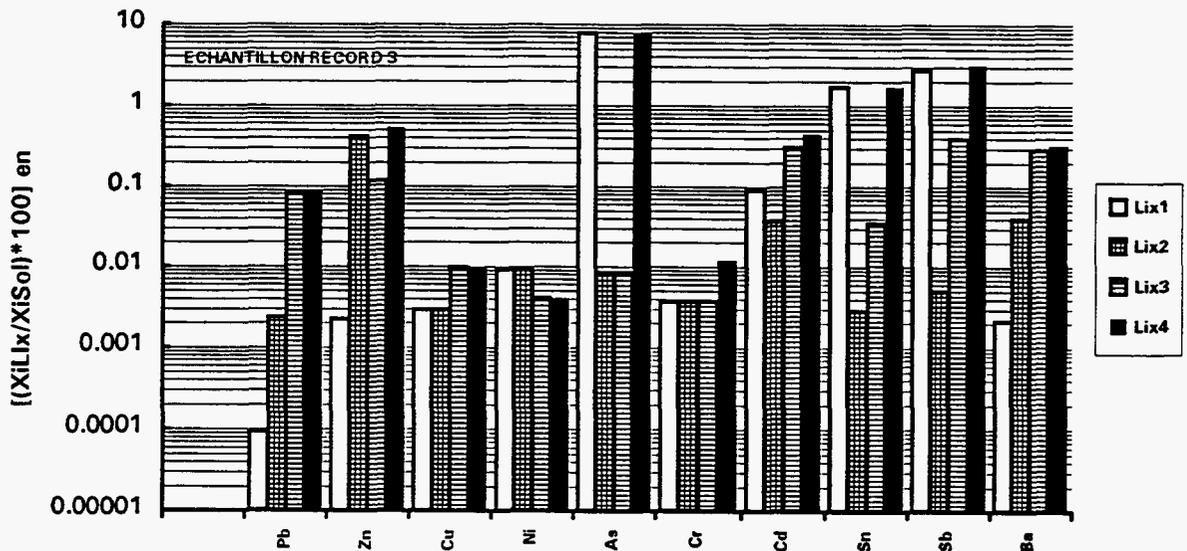


Fig. 2.10 - Bilan de la lixiviation,  $X_i$  concentration de l'élément  $i$  dans le lixiviat (Lix.) et dans le solide (Sol.).

### 2.2.4. Analyse radiocristallographique semi-quantitative

Minéral	Formule chimique	Echantillon brut	Résidu de lixiviation tamisé
<b>MAGNETITE</b>	$Fe_3O_4$	+	+
	$NaCrO_2$	+	+
<b>WUSTITE</b>	$FeO$	+	+
<b>RAMSDELLITE</b>	$MnO_2$	+	+
	$NaFeS_2$	+	+

Tabl. 2.3 - Analyse radiocristallographique, répartition relative des phases minérales. Comparaison entre le produit brut et le résidu tamisé après lixiviation. (N.B. : la taille des symboles est proportionnelle à la quantité relative de la phase représentée).

Minéral	Formule chimique	Cristallites brillants tabulaires	Cristallites plus ternes plus irréguliers	Cristallites ternes irréguliers	Métalliques malléables
WUSTITE	FeO			+	
MAGNETITE	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			+	
SOUFRE	S			+	
	FeMn <sub>4</sub>	+	+		
	Na <sub>4</sub> FeO <sub>3</sub>	+	+		
GOETHITE	FeO(OH)			+	
AMORPHES	?	+	+		
PLOMB	Pb				+
FERRIHYDRITE	5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O				+

Tabl. 2.4 - Analyse radiocristallographique, répartition relative des phases minérales. Eléments triés par leurs affinités macroscopiques. (N.B. : la taille des symboles est proportionnelle à la quantité relative de la phase représentée).

### 2.2.5. Conclusion

Les analyses radiocristallographiques montrent dans le résidu tamisé un enrichissement en phases insolubles et l'appauvrissement en minéral du groupe de la thénardite (NaFeS<sub>2</sub>). L'analyse des éléments triés apporte aussi des réponses au niveau de la spéciation des métaux dans le solide avec la présence de FeMn<sub>4</sub>, de plomb métal et de Na<sub>4</sub>FeO<sub>3</sub>. Il faut aussi noter la présence de phases ferrifères hydratées induite par les processus physico-chimiques impliqués par la lixiviation.

## 2.3. RECHERCHE D'ANALOGUES NATURELS

### 2.3.1. Minéralogie

L'échantillon est constitué de particules de nature très différente, mais surtout cristallines.

La paragenèse est essentiellement oxydée, avec de la magnétite [Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>], NaCrO<sub>2</sub>, la wüstite [FeO], la ramsdellite [MnO<sub>2</sub>], un sulfure [NaFeS<sub>2</sub>] et des métaux [Pb, Fe].

### 2.3.2. Composition chimique

Le fer est l'élément dominant de cet échantillon (46 %) et paradoxalement le second élément en proportion est le sodium.

La perte de poids à 40°C est faible traduisant l'absence de minéraux hydratés. La perte de poids négative à 450°C est probablement due à des phénomènes d'oxydation (du fer ?). De ce fait, ce chiffre (- 3,82 %) représente probablement un bilan entre des oxydations qui se traduisent par un gain de masse où le fer doit jouer un rôle majeur, et des oxydations en produits volatils (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>) qui entraînent une perte de masse. Pour analyser correctement l'ensemble de ces réactions, des analyses thermopondérales couplées à la diffraction de rayons X sont nécessaires.

Les teneurs en soufre et carbone sont fortes (respectivement 10,4 et 7,1 %).

Le contenu en métaux lourds est très élevé, environ 6 %, dont 4,2 % de plomb. Ceux-ci se trouvent probablement en partie sous forme métallique, mais peuvent être également recombinaés en sulfosels avec As (1055 ppm), Sb (1792 ppm). Seule une étude minéralogique approfondie pourrait permettre de faire la part de l'un et de l'autre.

Beaucoup de ces métaux peuvent également être en substitution dans les phases minérales majeures (V, Cr, Zn, Sn) dans les oxydes et en particulier la magnétite ; Zn, Cu, Ni, Mo, Pb, Sn dans les sulfures.

Il y a très peu d'halogènes (F = 80 ppm). Les métaux tels Ni, Cu, Mo, peuvent être associés à la ramsdellite.

### **2.3.3. Lixiviation**

**Le plomb**, et moins clairement le zinc, ont une cinétique de mise en solution assez lente.

**Le cuivre et le nickel** sont très faiblement remis en solution.

**L'étain**, comme l'arsenic et l'antimoine, passe en solution dans le premier lixiviat, ce qui permet de supposer que ces éléments sont associés sous forme de sulfosels.

### **2.3.4. Analogues naturels**

Il n'y a pas de matériaux naturels qui associent en quantité importante fer, sodium et plomb, bien que l'on trouve des concentrations de chacun d'eux à des teneurs plus élevées que celles de cet échantillon.

Ainsi la magnétite est un minéral banal dans la nature, formée à haute température. Il est présent dans la plupart des roches magmatiques à l'état de trace (granite, basalte,...) mais forme des concentrations de divers types :

- les itabirites qui peuvent atteindre des teneurs de 65 % en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont des associations de magnétite et quartz. Elles sont très répandues en Afrique et Amérique du Sud ;
- les skarns à magnétite, de volume généralement plus petit que les gîtes précédents, sont une association de magnétite et carbonates. Ils sont fréquents en Amérique du Nord, où dans l'Oural (Magnitnaïa,...), mais se rencontrent également en France, comme à Costabonne dans les Pyrénées ;

- les carbonatites, métamorphisées ou non, donnent des concentrations à magnétite (et souvent apatite) comme à Mineville (USA) ou Kiruna en Suède.

La wüstite n'est pas un minéral connu dans la nature. La question de son existence sous le nom de iozite, a été posée une fois concernant les microcristaux dans des verres basaltiques à pyroxènes et feldspaths.

$\text{NaCrO}_2$  n'existe pas dans la nature, et l'association dans une même phase minérale du chrome et du sodium est inconnue.

$\text{NaFeS}_2$  n'est pas un minéral du milieu naturel. Par ailleurs, le caractère hygrophile de l'échantillon par simple exposition à l'air peut être en relation avec l'oxydation de ce minéral qui se transformerait en thénardite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

Pour tester cette hypothèse l'étude radiocristallographique a été réalisée sur des échantillons ayant été lixiviés suivant la norme NF 31-210. Celle-ci conclut à la diminution de la proportion de  $\text{NaFeS}_2$  dans l'échantillon lixivié et à la formation du sulfate de sodium, phase minérale soluble.

### **2.3.5. Conclusion**

Malgré l'abondance de magnétite dans cet échantillon, minéral très banal dans le milieu naturel, il est difficile de déterminer une formation rigoureusement analogue à ce produit.

Les formations qui en contiennent une très forte proportion sont les itabirites, très répandues en Afrique, mais également les skarns comme ceux de l'Oural en Russie.

De plus une étude minéralogique plus précise afin de caractériser les diverses phases minérales de ce déchet, un réexamen du procédé d'élaboration actuel et la mise en jeu de techniques physico-chimiques, pourraient probablement contribuer à classer les différents constituants en regard de leur stabilité présumée, ou à en valoriser certains.

### **2.4. REFERENCES**

C.R. Soc. Phys. List. nat. Genève, 41, 94, 1924.

Schweiz. Min. Mitt., 4, 355, 1924.

Ikramuddin M., Asmeron Y., Nordstrom P., Kinart K., Martin W., Digby S., Elder D., Nijak W. et Afemari A. (1983) - Thallium: potential guide to mineral deposits. Journal of Geochemical Exploration, vol. 19, pp. 465-490.

Leistel J.M. (1993) - The massive sulphide deposits of South Iberian Pyrite Province: geological setting and exploration criteria: Final Technical Report, Unpublished CEC report n°R05400101, 170 p.

Möller P., Dieterle M., Dulski P., Germann K., Schneider H.J. and Schutz (1983) - Geochemical proximity indicators of massive sulphide mineralization in the Iberian Pyrite Belt and the East of Pontic Metallotect. *Mineralium Deposita*, vol. 18, pp. 387-398.

### **3. ETUDE DES DECHETS N°4a et 4b (catalyseurs usés ELF-ATOCHEM)**

#### **3.1. CARACTERISATION DU DECHET N°4a (catalyseurs usés Co-Mo)**

##### **3.1.1. Description macroscopique**

Ce matériau présente une forte hétérogénéité granulométrique ; il est constitué de billes noires millimétriques à pluri-millimétriques et de débris donnant une poudre noire.

##### **3.1.2. Description microscopique**

Ce matériau est composé de billes, de bâtonnets et de débris de taille millimétrique à infra-millimétrique. Leur structure apparaît très hétérogène (fig. 3.1).

##### **3.1.3. Analyse radiocristallographique sur produit brut**

Cette analyse montre qu'il existe un fort pourcentage d'amorphes et une phase cubique  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le pourcentage d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  apparaît disproportionné par rapport à l'intensité des pics du spectre R-X obtenu.

##### **3.1.4. Analyse chimique**

Les résultats sont reportés dans le tableau 3.1.

##### **3.1.5. Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives (EDS)**

Comme le montrent les figures 3.1A et B, la composition des individus est très hétérogène. Composé en majorité d'aluminium et de soufre, ces derniers montrent une répartition irrégulière des atomes lourds (plus le  $Z = \Sigma$  Masse Atomique des  $i$  est fort (fig. 3.1B), plus l'image est claire) qui donnent des taches irrégulières ou disposées en septa dans la masse. Fréquemment ces atomes lourds se disposent en cuticule irrégulière à la périphérie des individus. Ils sont essentiellement composés de Ni, Mo, V, Co, Fe comme le montrent les différents points analysés (fig. 3.2).

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	TiO <sub>2</sub> %	MnO %	P1000°C %	Total %	P40°C %	P450°C %
1,1	6,9	58,5	0,83	0,12	< 0,2	< 0,2	0,31	0,14	< 0,02	15,15	83,05	n.d.	n.d.
F ppm	Cl %	Ct %	St %	SO <sub>4</sub> %	NO <sub>3</sub> %	C.or %	CNt ppm	Li ppm	Be ppm	B ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm
n.d.	< 0,01	6,8	5,85	1,85	0,03	n.d.	n.d.	16	< 2	90	22640	160	392
Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Sr ppm	Y ppm	Nb ppm	Mo %	Ag ppm	Cd ppm	Sn ppm	Sb ppm	Ba ppm	La ppm
52000	94	66	1230	36	< 20	24	4,75	0,6	45	42	40	136	< 20
Ce ppm	W ppm	Pb ppm	Bi ppm	Zr ppm									
< 10	132	458	< 10	30									

Tabl. 3.1 - Echantillon Record 4a - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.

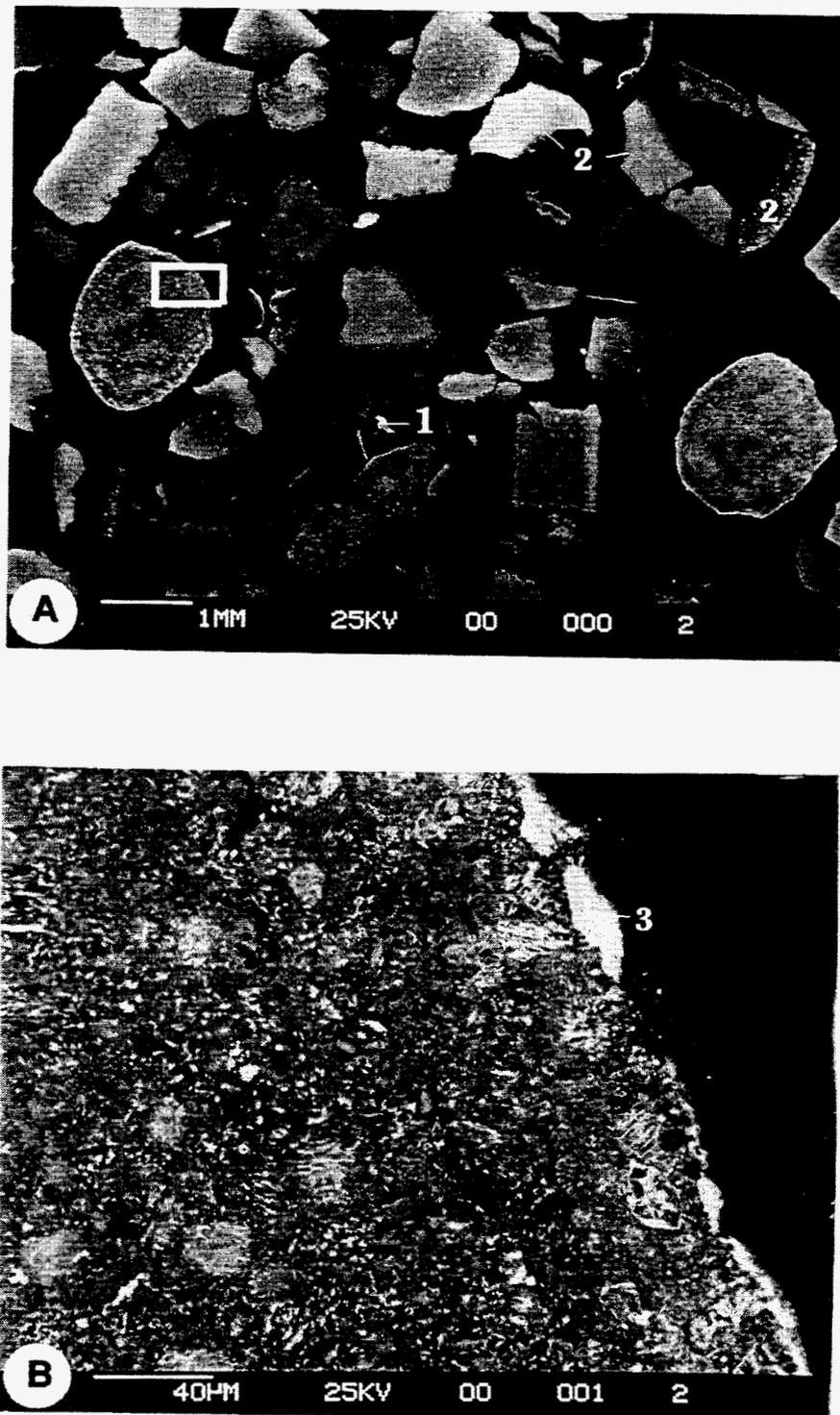


Fig. 3.1 - Echantillon Record 4a - Section polie (clichés en électrons rétrodiffusés), billes, bâtonnets et débris.

A : vue générale ; B : détail de la bille du cliché A.

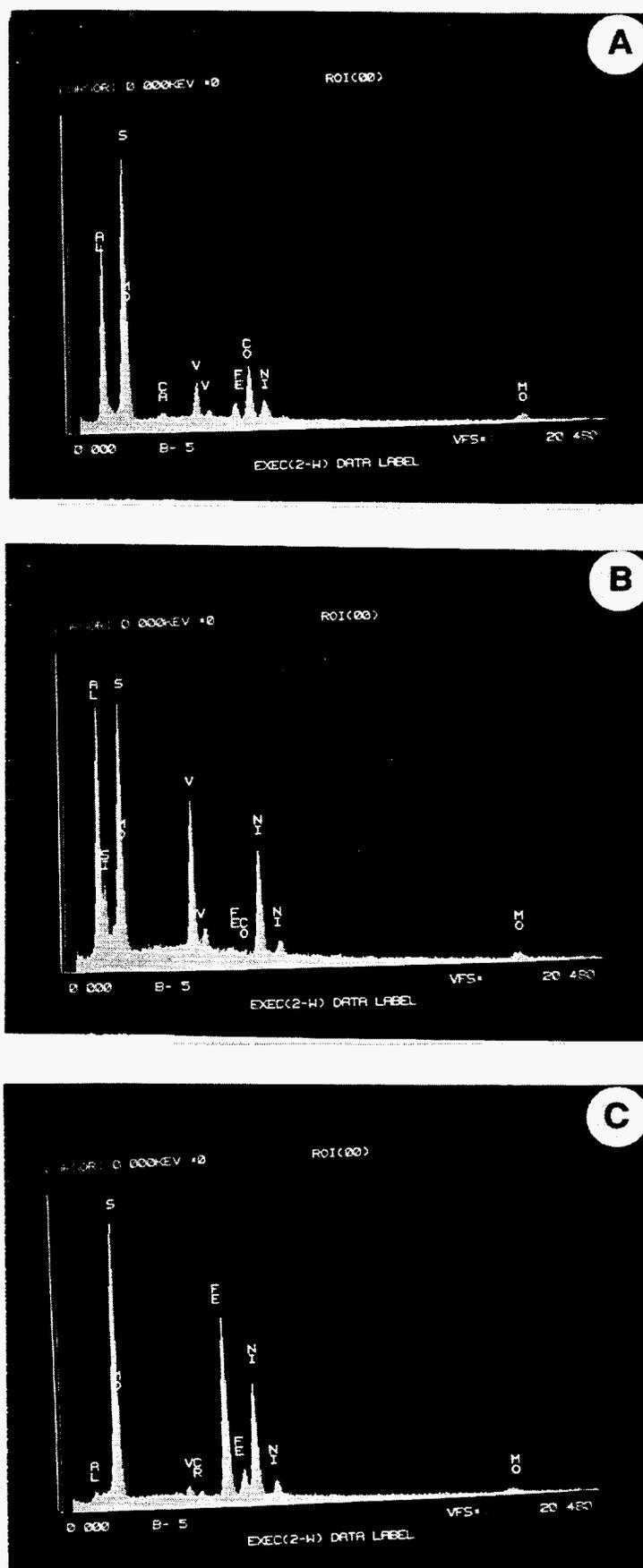


Fig. 3.2 - Echantillon Record 4a - Section polie : analyses semi-quantitatives ; analyses ponctuelles A (1), B (2) et C (3) (cf. fig. 3.1A et b).

### 3.1.6. Analyse semi-quantitative d'éléments traces

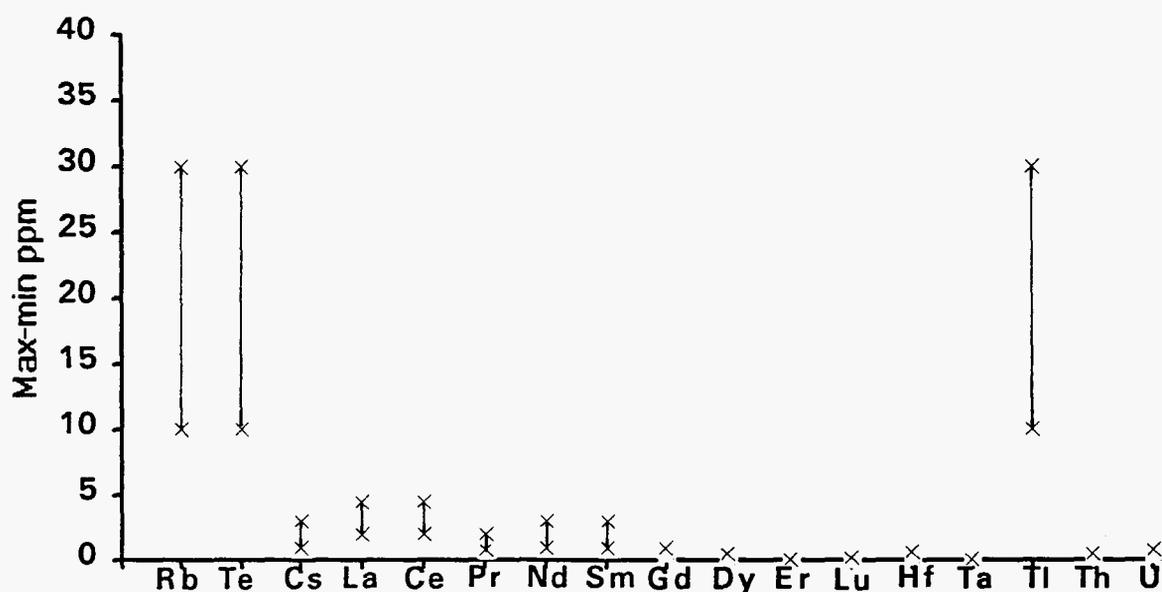


Fig. 3.3 - Echantillon Record 4a - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.

### 3.1.7. Correspondants naturels des espèces artificielles

Il n'existe aucun équivalent naturel de  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 3.1.8. Conclusion

Ce matériau très riche en aluminium ne peut pas être dans sa globalité comparé avec le milieu géologique.

Outre des teneurs non négligeables en carbone total, il présente aussi des teneurs importantes en métaux lourds et métalloïdes Ni, V, As et S. Il faut aussi signaler des anomalies plus discrètes en métaux Pb, Co, Cr, W, Zn, Cd, Sn, Sb.

Dans les éléments en traces dosés de manière semi-quantitative, seuls le Te et le Tl présentent des anomalies significatives. Le Tl présente des teneurs supérieures aux valeurs obtenues dans les systèmes hydrothermaux (Möller *et al.*, 1983I ; Ikramuddin, 1983 ; Leistel, 1993).

Les teneurs en terres rares sont très faibles comparées avec les teneurs de la croûte terrestre ( $\cong 10$  et  $100$  fois la teneur des chondrites ; fig. 3.4). L'erbium se situe au-dessous du seuil de détection.

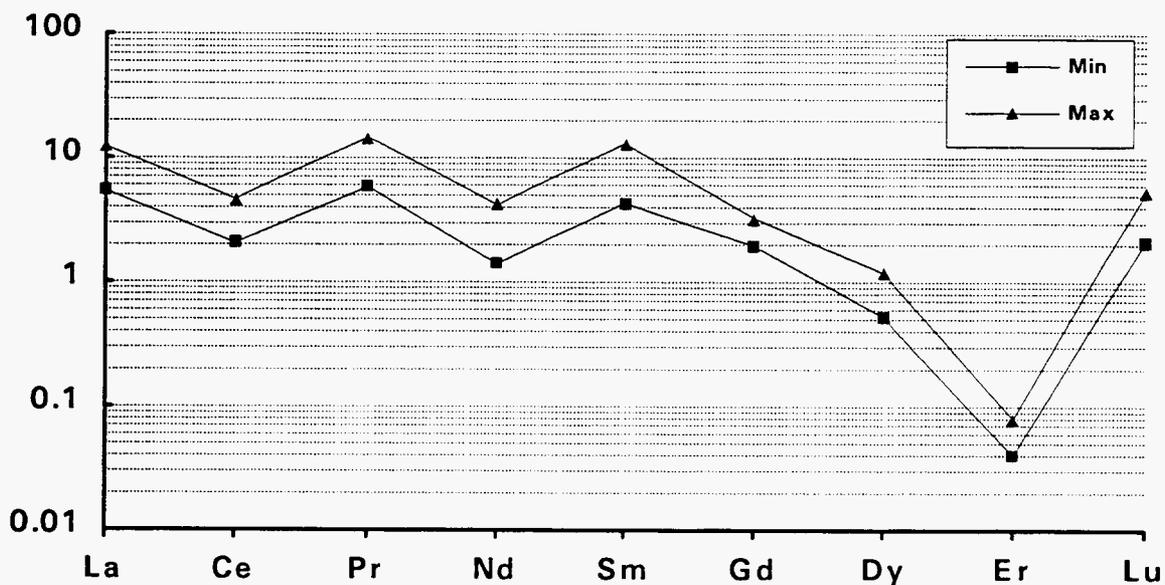


Fig. 3.4 - Echantillon Record 4a - Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.

## **3.2. CARACTERISATION DU DECHET N°4b (catalyseurs usés Ni-Mo)**

### **3.2.1. Description microscopique**

Le déchet n°4b se présente sous forme de cylindres noirs de taille millimétrique.

### **3.2.2. Description microscopique**

Ce matériau se trouve sous forme de cylindres de taille millimétrique cassés (fig. 3.5A). La composition des matériaux apparaît homogène, faite de deux phases dominantes : (a) une matrice, dans laquelle sont distribués (b) des domaines amiboïdes d'une taille moyenne de l'ordre d'une centaine de microns à quelques dizaines de microns.

### **3.2.3. Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitative (EDS)**

Les cylindres montrent une composition assez continue (fig.3.5B et 3.6A, B, C) : Al, S, V, Mo, Ni, P, traces de Si. Seule la répartition variable des atomes lourds assure les contrastes. Il est à remarquer que, outre la répartition des atomes lourds en domaines amiboïdes, il existe aussi un enrichissement en atomes lourds à la périphérie des cylindres.

### **3.2.4. Analyse chimique**

Les résultats sont reportés dans le tableau 3.2.

### **3.2.5. Analyse radiocristallographique sur produit brut**

Il existe un fort pourcentage d'amorphes et une phase cubique  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Le pourcentage d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  apparaît disproportionné par rapport à l'intensité des pics du spectre R-X obtenu.

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	TiO <sub>2</sub> %	MnO %	P1000°C %	Total %	P40°C %	P450°C %
4,3	3,75	54,5	0,22	0,22	< 0,2	< 0,2	0,11	0,09	< 0,02	21,05	84,24	n.d.	n.d.
F· ppm	Cl %	Ct %	St %	SO <sub>4</sub> %	NO <sub>3</sub> %	C.or %	CNt %	Li ppm	Be ppm	B ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm
n.d.	< 0,01	7,5	6,8	1,8	0,03	n.d.	ppm	< 10	< 2	70	24910	38	282
Ni %	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Sr ppm	Y ppm	Nb ppm	Mo %	Ag ppm	Cd ppm	Sn ppm	Sb ppm	La ppm	Ba ppm
2,8	78	28	375	16	< 20	30	7,8	0,2	58	24	< 10	82	< 20
Ce ppm	W ppm	Pb ppm	Bi ppm	Zr ppm									
< 10	166	190	< 10	30									

Tabl. 3.2 - Echantillon Record 4b - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.

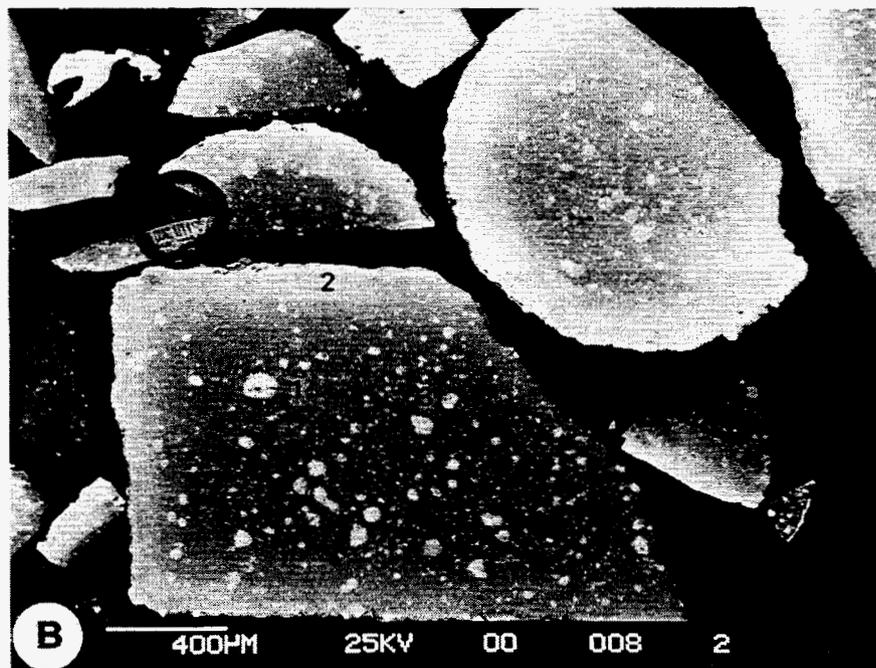
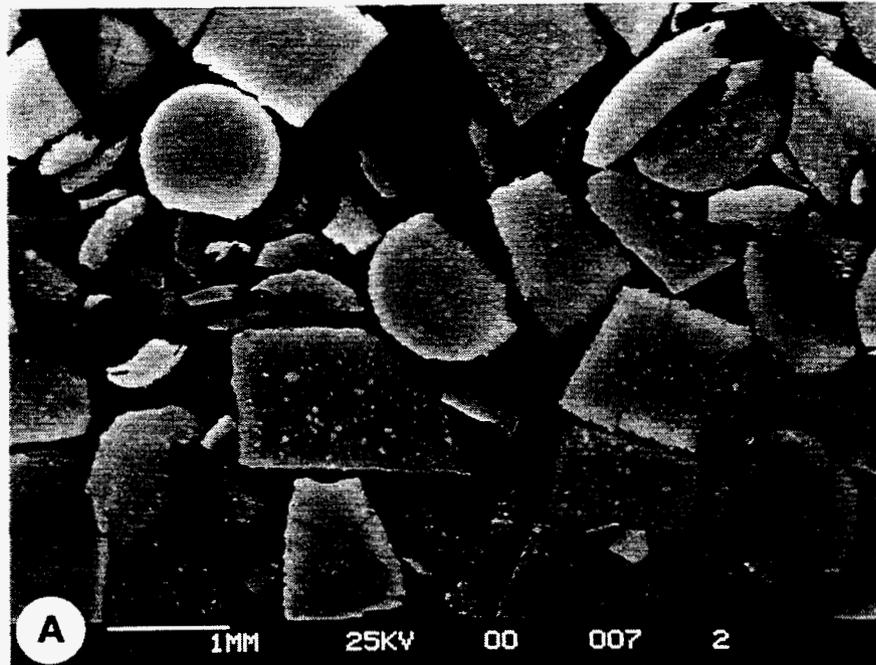


Fig. 3.5 - Echantillon Record 4b - Section polie (clichés en électrons rétrodiffusés), cylindres cassés.  
A : allure générale ; B : détail. (1, 2, 3 points d'analyse semi-quantitative, cf. fig.3.6).

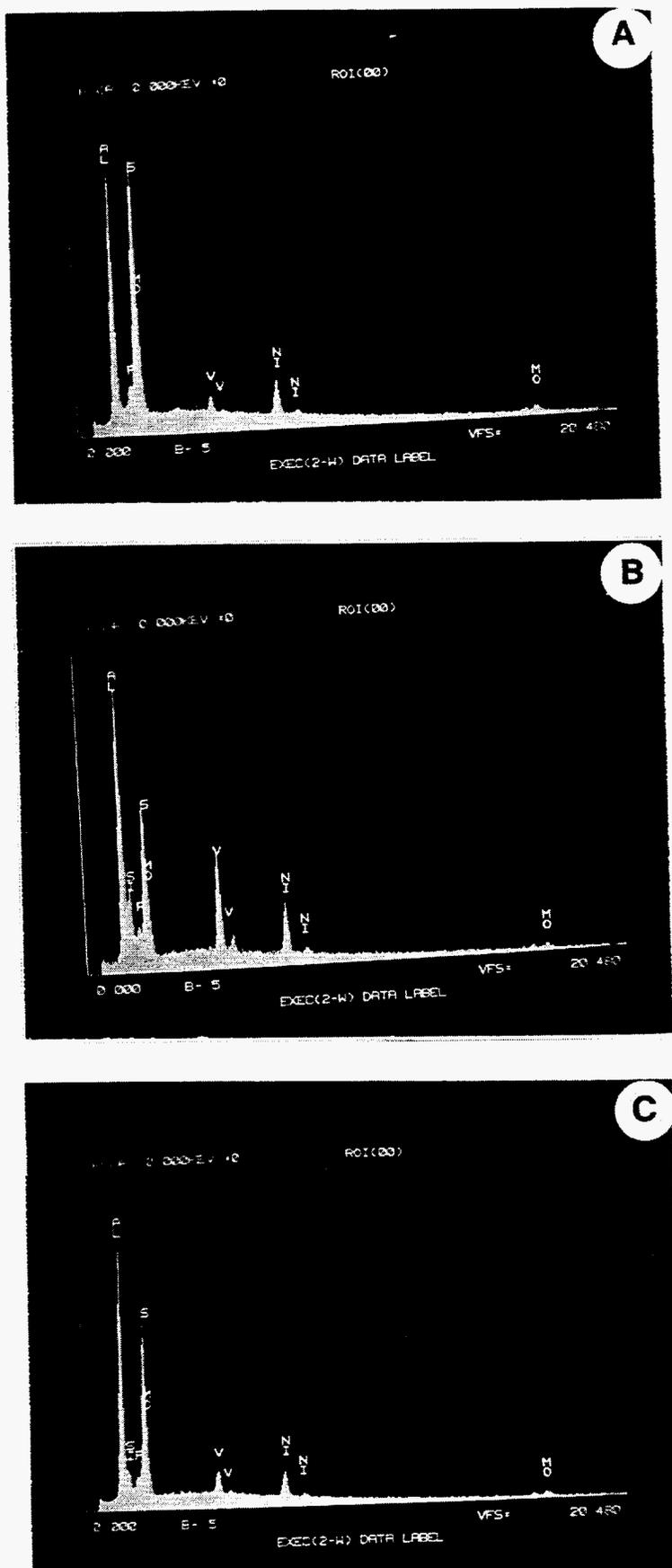


Fig. 3.6 - Echantillon Record 4b - Section polie : analyses semi-quantitatives. A, B, C points 1, 2, 3. (cf. fig. 3.5B).

### 3.2.6. Analyse semi-quantitative d'éléments traces

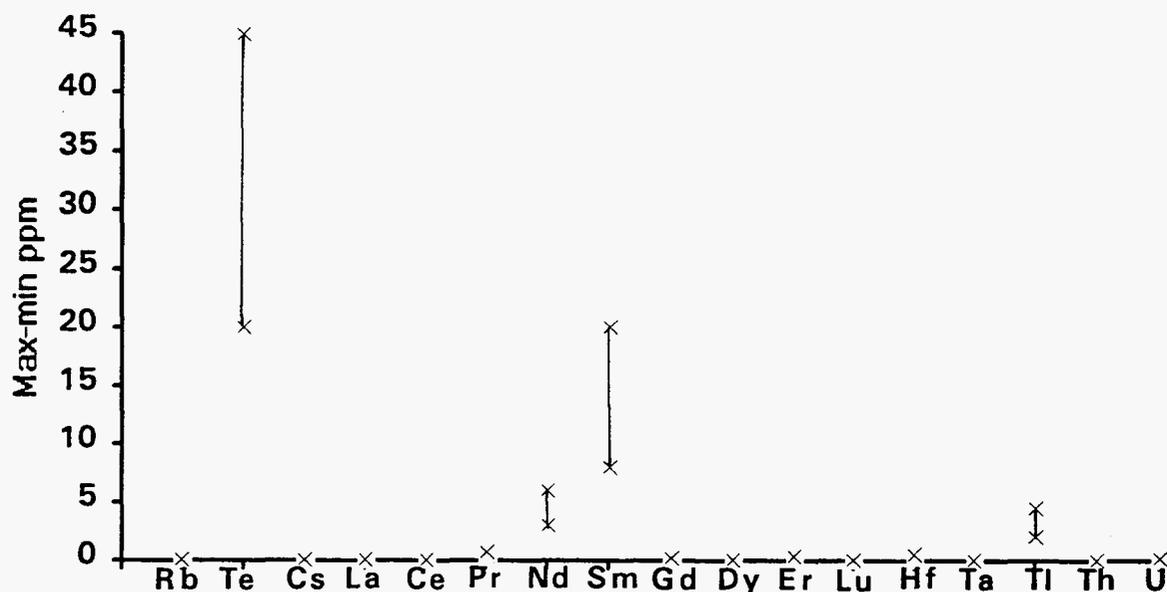


Fig. 3.7 - Echantillon Record 4b. - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.

### 3.2.7. Espèces des déchets et espèces naturelles

Il n'existe aucun équivalent naturel de  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 3.2.8. Conclusion

Ce matériau très riche en aluminium ne peut pas être dans sa globalité comparé avec le milieu géologique.

Il présente de fortes teneurs en C total, S total, Mo, V et des anomalies plus modérées en As, Co, Pb, W, Cu, Cd.

Dans les éléments en traces dosés de manière semi-quantitative, seul Te semble marquer une anomalie.

A l'exception du samarium, les teneurs en terres rares sont très faibles comparées avec les teneurs de la croûte terrestre ( $\cong 100$  et 10 fois la teneur des chondrites). Leurs teneurs sont en majorité au-dessous du seuil de détection de l'ICP-MS.

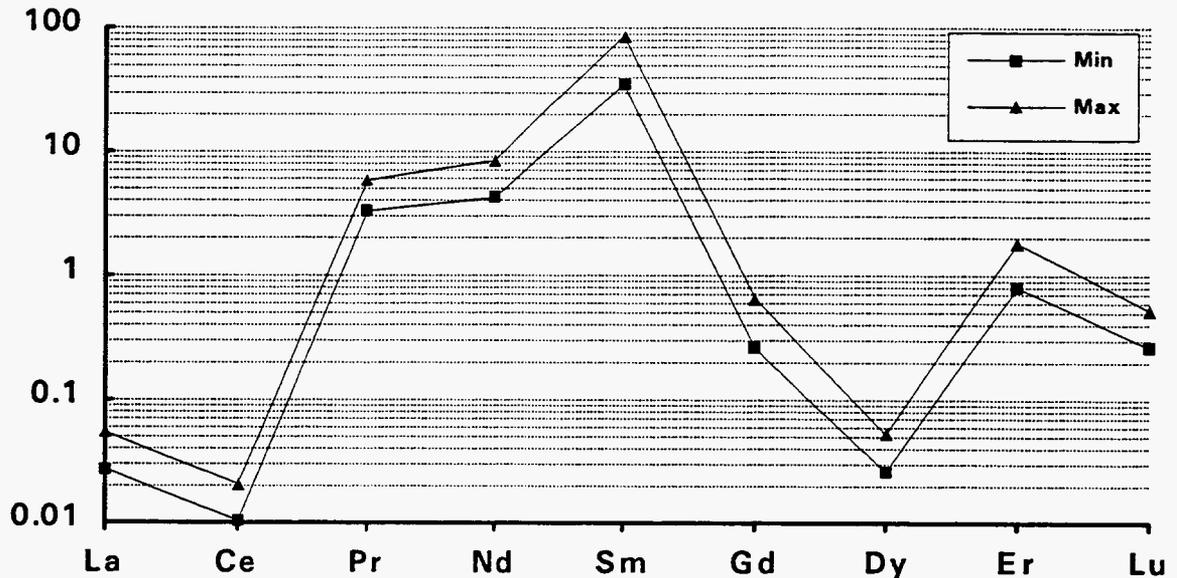


Fig. 3.8 - Echantillon Record 4b-Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.

### 3.3. EVALUATION A PRIORI DES POSSIBILITES DE TRAITEMENT DES ECHANTILLONS RECORD 4a ET 4b

L'étude de caractérisation présentée aux paragraphes 3.1. et 3.2. montre que les échantillons RECORD 4a et 4b (catalyseurs usés - ELF ATOCHEM) contiennent essentiellement de l'aluminium, ainsi que des teneurs importantes en métaux lourds (Ni, Mo, V et As principalement). Les formes métalliques et minéralogiques de ces échantillons n'existent pas à l'état naturel.

Les possibilités d'un traitement destiné à séparer ces métaux lourds de l'alumine, inoffensive, ont été envisagées. Cette première réflexion ne reposant que sur la base des résultats de la caractérisation chimique et minéralogique de ces déchets, elle doit être considérée avec prudence. Des essais seraient indispensables pour la valider.

A priori deux voies de traitement pourraient être envisagées, l'une par des méthodes chimiques, l'autre par des méthodes physiques.

#### 3.3.1. Voie chimique

Un traitement selon cette voie consisterait en une attaque des phases contenant les métaux lourds, afin de passer ces derniers en solution de manière la plus sélective possible vis-à-vis de l'alumine. Cette dernière est en effet relativement réfractaire aux attaques chimiques, notamment celles en milieu acide. L'alumine resterait alors essentiellement sous forme solide et serait ensuite séparée de la phase liquide.

Un tel procédé comporterait les étapes suivantes :

- attaque chimique sélective des phases portant les métaux lourds ;
- séparation solide - liquide, afin d'isoler un résidu solide d'alumine, correspondant à l'essentiel de la masse initiale des déchets, du liquide contenant les métaux dissous ;
- traitement de la phase liquide, vraisemblablement par neutralisation et précipitation des métaux (remarque : il se poserait alors la question de la gestion des effluents liquides et surtout des boues de précipitation).

Parmi les nombreuses questions auxquelles il serait nécessaire de répondre pour pouvoir mettre au point cette voie de traitement, la réactivité des phases contenant les métaux lourds est une des principales, et seule l'expérimentation pourra apporter une réponse fiable. De même seule une étude expérimentale pourra préciser les conditions d'attaque et indiquer la proportion d'alumine qui passerait en solution. Enfin, l'accessibilité des phases par la solution d'attaque a été à priori considérée comme acquise mais nécessite une vérification.

### **3.3.2. Voie physique**

Un traitement des déchets correspondants aux échantillons 4a et 4b, par voie physique, comporterait deux étapes distinctes :

- tout d'abord la "désagrégation mécanique" entre l'alumine et les phases portant les métaux lourds, afin de casser les mélanges de ces phases et aboutir autant que possible à des particules ne correspondant chacune qu'à une seule phase ;
- ensuite la séparation entre ces particules, afin d'obtenir d'un côté les particules d'alumine et de l'autre celles contenant les métaux lourds.

#### **a) Désagrégation mécanique**

Cette opération a pour objectif d'effectuer la libération mécanique des différentes phases.

L'échantillon 4a est composé de particules (billes, bâtonnets et débris) dans lesquelles les phases contenant les métaux lourds semblent se répartir principalement en surface. Il semble donc intéressant d'envisager une attrition, opération consistant à "décaper" les surfaces de particules par frottement, pour effectuer la libération des phases. Cette opération pourrait permettre d'obtenir un mélange constitué d'une part par des particules relativement grosses, correspondant aux noyaux des particules d'origine et constituées d'alumine, et d'autre part par des particules fines, correspondant aux fragments des surfaces des particules d'origine et contenant l'essentiel des métaux lourds. Il serait alors assez aisé, lors de l'étape suivante, de séparer l'alumine du reste des phases, par simple tri en fonction de la taille des particules (séparation granulométrique). Le comportement du déchet lors de l'attrition devra bien sur être évalué expérimentalement, afin de vérifier si cette opération peut être effectuée avec des performances intéressantes. Celles-ci peuvent, en particulier, être affectées par l'hétérogénéité de la forme des particules. D'autre part cette opération ne semble pas devoir convenir pour

des déchets de type échantillon 4b, celui-ci ne présentant pas la même structure que l'échantillon 4a.

Pour les déchets de type 4b, il semble nécessaire, afin de libérer les phases, de procéder à un broyage total des particules. Ce dernier, qui pourrait être par exemple effectué par un broyeur à boulets, devra réduire les particules en fragments d'une taille inférieure à environ 30 microns (valeur estimée d'après les sections polies réalisées pour la caractérisation, et qui devra être confirmée expérimentalement). Comme l'alumine est assez dure, il serait nécessaire de mesurer la consommation d'énergie utile pour broyer ce type de déchet à la taille requise, le coût énergétique de l'opération risquant d'être un élément déterminant.

### **b) Séparation des phases**

En dehors de la séparation granulométrique mentionnée dans le paragraphe ci-dessus, les techniques pouvant être utilisées pour séparer les différents constituants du déchet seront fortement dépendantes des phases contenant les métaux (alliages, composés complexes, etc.) et de leurs caractéristiques.

Comme ces dernières sont généralement extrêmement difficiles à quantifier uniquement à partir d'analyses (du fait des interactions, effets de taille ou de forme des particules, phénomènes de surface), il sera nécessaire d'étudier le comportement expérimental des différents constituants des déchets. Parmi les méthodes qui pourraient être évaluées, les techniques gravimétriques pourraient mettre à profit la densité relativement basse de l'alumine pour séparer celle-ci des phases portant les métaux lourds, si ces dernières s'avèrent présenter une densité notablement plus élevée, ce qui est probable. La séparation magnétique et les méthodes utilisant les propriétés physico-chimiques de surface des particules (floculation sélective, flottation principalement) pourraient également être testées. Par contre, les particules seront trop fines pour envisager une séparation électrostatique efficace des produits.

### **3.3.3. Recommandation**

Des réflexions décrites ci-dessus, il apparaît qu'un procédé de traitement par voie physique serait vraisemblablement moins complexe et moins onéreux qu'un procédé chimique. Cette voie devrait donc être explorée en premier, notamment pour les déchets de type échantillon 4a, qui semblent permettre un traitement assez simple.

## **4. ETUDE DU DECHET N°5 (résidu de désulfuration de fumées, EdF)**

### **4.1. CARACTERISATION**

#### **4.1.1. Description macroscopique**

Le résidu de désulfuration de fumées se présente sous la forme de poudre beige clair très fine.

#### **4.1.2. Description microscopique**

Cette poussière très hétérogène est faite d'une majorité de particules plurimicroniques ( $< 10 \mu$ ) aux formes variables, en général allongées et d'une minorité de plus grosses particules dont la taille varie entre 20 et 200  $\mu$  (fig. 4.1A). Les plus grosses particules montrent des formes plus arrondies pouvant aller jusqu'au globule. En général, ces particules sont en majorité polyphasées. Quelques particules présentent une structure en peau d'oignon manifestant une origine probable par accréation.

#### **4.1.3. Analyse radiocristallographique sur produit brut**

Cette analyse montre l'existence des minéraux suivants : corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ), hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), quartz ( $\text{SiO}_2$ ) ( $\cong 10 \%$ ), plagioclase  $[(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Al,Si})\text{Si}_2\text{O}_8]$ , mica  $[(\text{K,Na,Ca})(\text{Si,Al})_4(\text{Al,Fe,Mg})_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ , chlorite  $[(\text{Mg,Fe,Al})_6[(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8]$  probable.

#### **4.1.4. Analyse chimique**

Les résultats sont reportés dans le tableau 4.1.

#### **4.1.5. Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives (EDS)**

Les observations MEB comme les analyses semi-quantitatives montrent la forte hétérogénéité du matériau qui est marqué par les variations du contraste du cliché. Peu de particules sont exclusivement monominérales (fig. 4.1B) : quelques particules de quartz et des globules d'oxyde fer. Les analyses semi-quantitatives faites sur les plus gros grains montrent une distribution des éléments très cohérente avec l'analyse radiocristallographique (fig. 4.2 et 4.3) : Ca, S (anhydrite) ; Si, Al, K, Fe, Ti (mica) ; Si, Al, K, Ca, Fe, Ti (possible mélange de feldspath et mica) ; S, Ca, Fe, Mg, Mn, Si (mélange d'anhydrite et de silicates).

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	TiO <sub>2</sub> %	MnO %	P1000°C %	Total %	P40°C %	P450°C %
0,14	44	22	9,3	6,5	3,8	0,32	4,3	0,8	0,19	5,05	96,4	0,1	2,58
F ppm	Cl %	Ct %	St %	SO <sub>4</sub> %	NO <sub>3</sub> %	C.or %	CNt ppm	Li ppm	Be ppm	B ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm
691	0,1	3,3	1,7	4,45	0,02	n.d.	n.d.	109	2	128	178	169	35
Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Sr ppm	Y ppm	Nb ppm	Mo ppm	Ag ppm	Cd ppm	Sn ppm	Sb ppm	Ba ppm	La ppm
122	130	244	28	212	< 20	< 20	6	< 0,2	2	< 10	< 10	1020	41
Ce ppm	W ppm	Pb ppm	Bi ppm	Zr ppm									
126	< 10	104	< 10	50									

Tabl. 4.1 - Echantillon Record 5 - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.

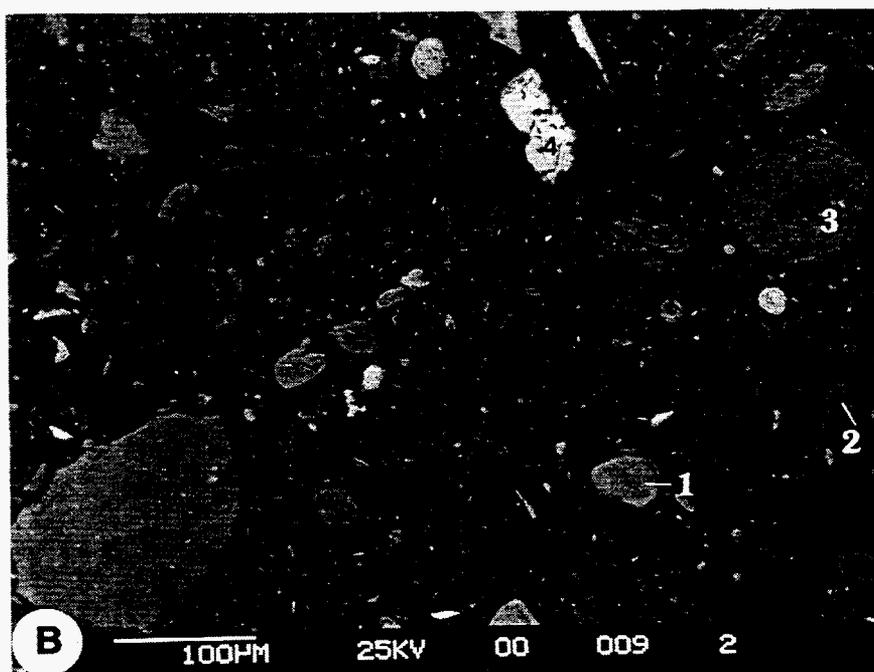
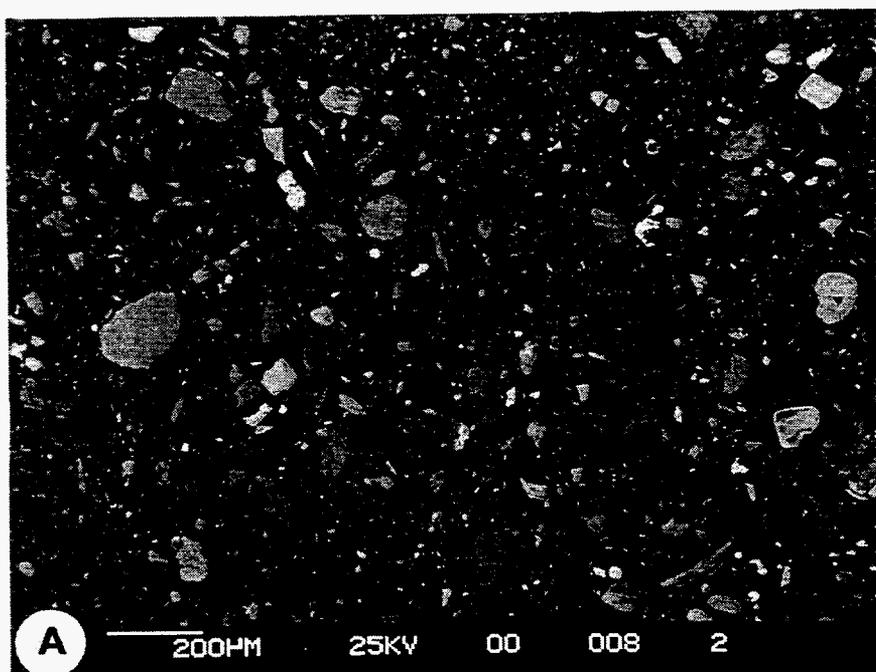


Fig. 4.1 - Echantillon Record 5 - Section polie, poussière fine (clichés en électrons rétrodiffusés).

A : vue générale ; B : détail ; 1, 2, 3, 4 points analysés.

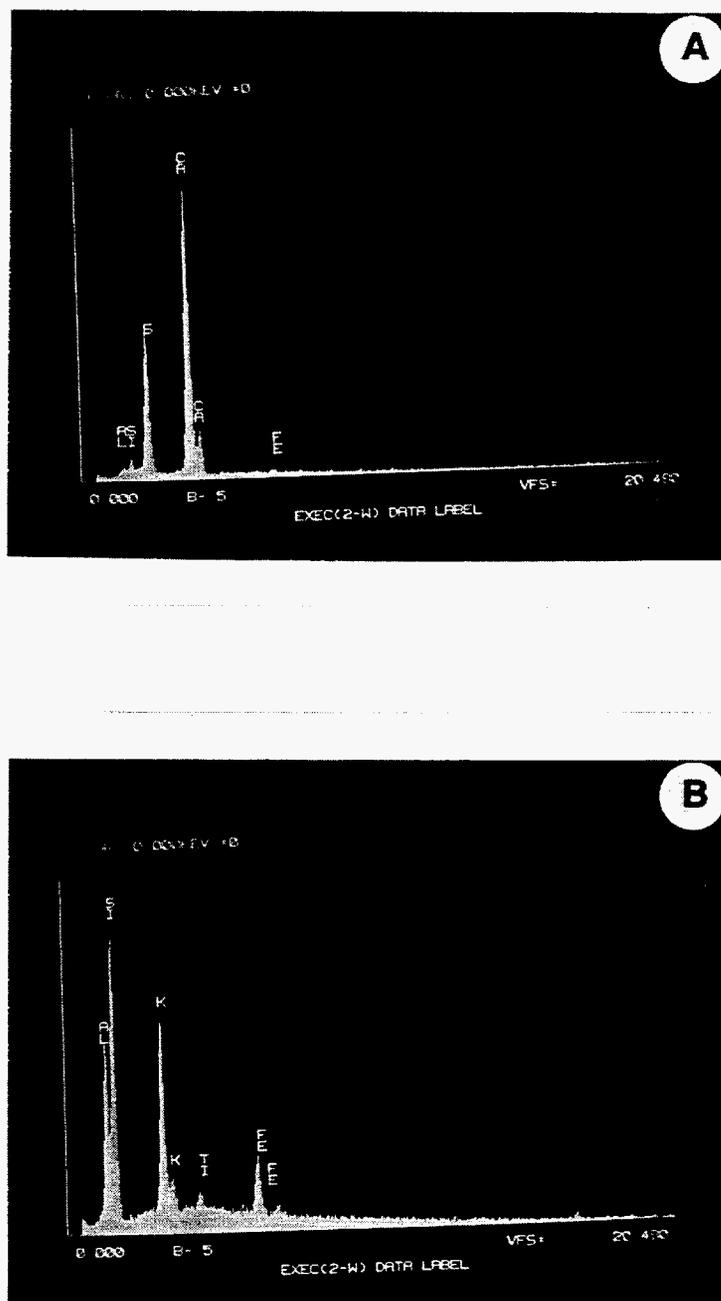


Fig. 4.2 - Echantillon Record 5 - Section polie, analyses semi-quantitatives.  
A : point d'analyse 1 ; B : point d'analyse 2 (cf. fig. 4.1).

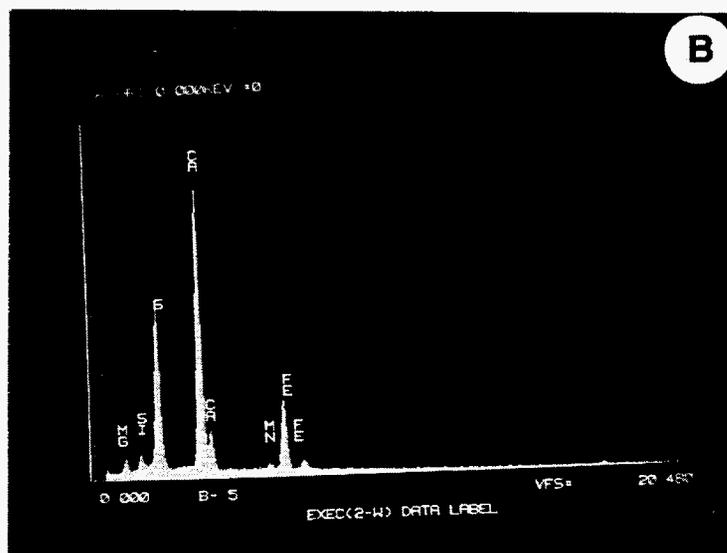
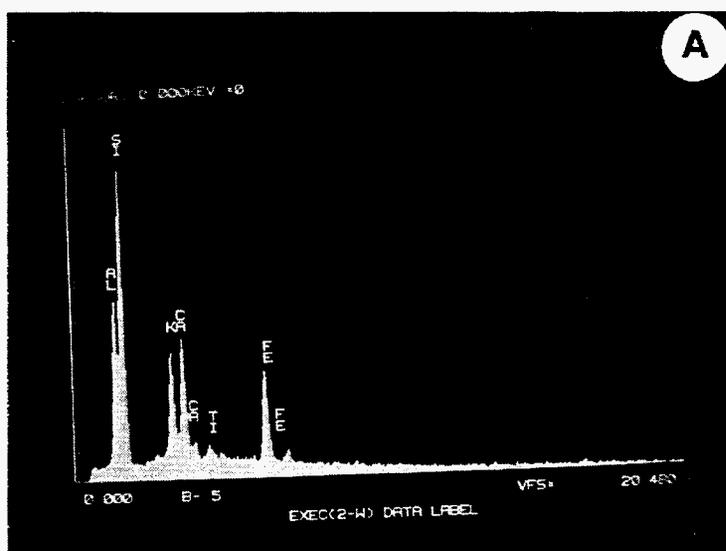


Fig. 4.3 - Echantillon Record 5 - Section polie, analyses semi-quantitatives.  
A : point d'analyse 3 ; B : point d'analyse 4 (cf. fig. 4.1).

4.1.6. Analyse semi-quantitative d'éléments traces

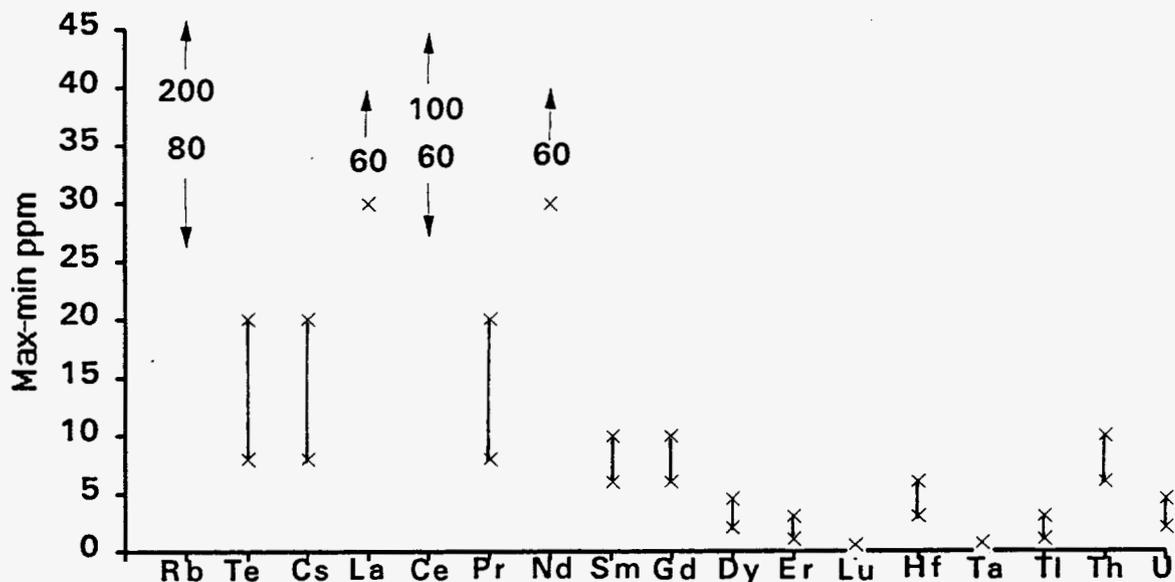


Fig. 4.4 - Echantillon Record 5 - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.

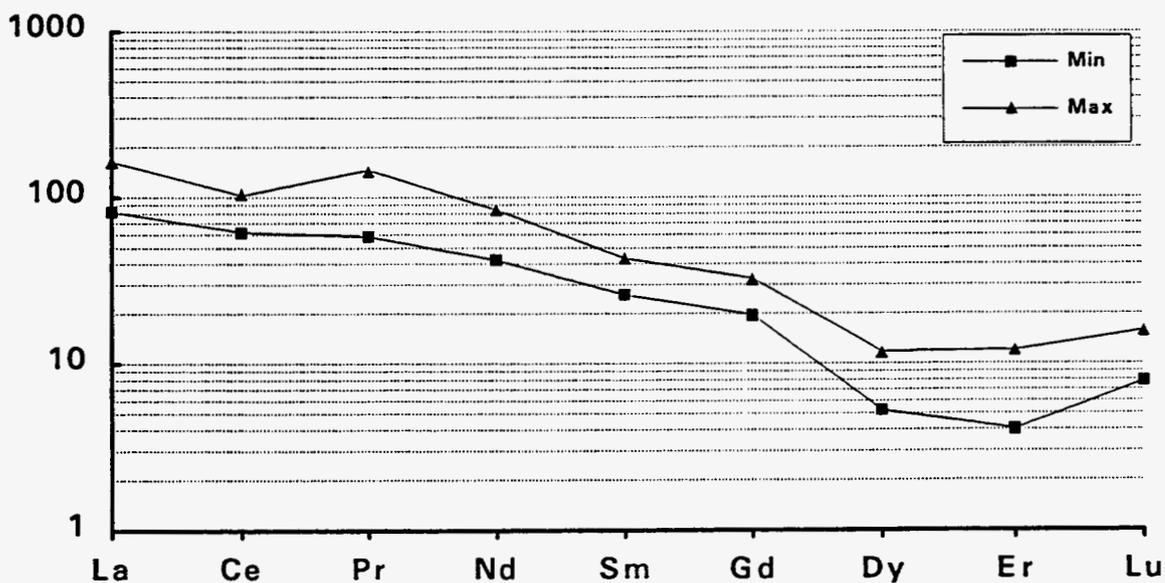


Fig. 4.5 - Echantillon Record 5 - Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.

Les teneurs en terres rares sont relativement faibles comparées avec les teneurs de la croûte terrestre ( $\cong 100$  et  $10$  fois la teneur des chondrites). Leur distribution (pente du spectre) ne montre pas d'anomalies significatives si ce n'est au niveau du dysprosium et de l'erbium.

## 4.2. ESSAI DE LIXIVIATION

Cet essai a été réalisé avec les mêmes objectifs que pour le déchet n°1.

### 4.2.1. Protocole analytique

L'échantillon a été traité par lessivage avec analyse du lixiviat pour les métaux lourds et les éléments majeurs dominants, calcul de bilans par rapport à l'échantillon brut et analyse radiocristallographique sur solide restant.

### 4.2.2. Résultats

	Ca	Cr	Ba	Ni	Cu	Zn	Pb
Unité	mg/k						
B inf	1	0,1	0,05	0,1	0,1	0,05	0,05
B sup	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00
LESSIVAGE	5948	0,6	3,2	0,3	0,1	0,23	2,47

Tabl. 4.2 - Résultats bruts.

### 4.2.3. Diagramme de bilans

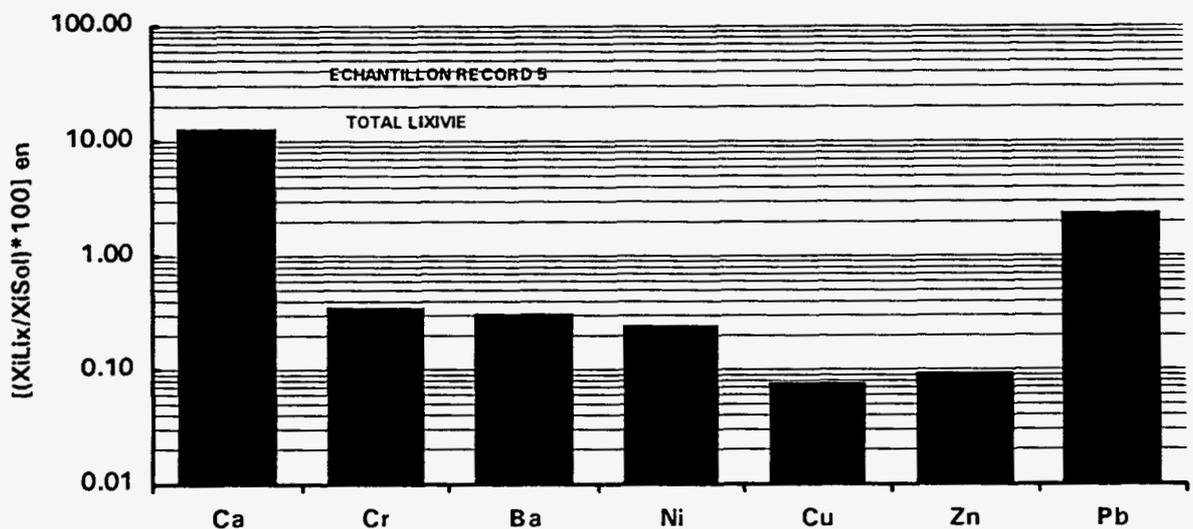


Fig. 4.6 - Bilan de la lixiviation, Xi concentration de l'élément i, dans le lixiviat (Lix.) et dans le solide (Sol.).

#### 4.2.4. Analyse radiocristallographique semi-quantitative

	Formule chimique	Echantillon brut	Résidu de lixiviation
<b>QUARTZ</b>	SiO <sub>2</sub>	+	+
<b>MICA</b>	K(Si,Al) <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	+	+
<b>CORINDON</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	+
<b>ANHYDRITE</b>	CaSO <sub>4</sub>	+	+
<b>HEMATITE</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	+
<b>PLAGIOCLASE</b>	(Na,Ca)Al(Al,Si)Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	+	+
<b>CHLORITE</b>	(Mg,Fe,Al) <sub>6</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	+	
<b>FRACTION AMORPHE</b>	?	+	

Tabl. 4.3 - Analyse radiocristallographique, répartition relative des phases minérales. Comparaison entre le produit brut et le résidu après lixiviation. N.B. : la taille des symboles est proportionnelle à la quantité relative de la phase représentée.

#### 4.2.5. Conclusion

Sur cet échantillon les métaux apparaissent peu mobilisables.

Seul le calcium passe facilement dans le lixiviat, ce qui est probablement imputable soit à la présence d'anhydrite, soit à celle d'un résidu du produit calcique servant à la neutralisation des fumées.

### 4.3. RECHERCHE D'ANALOGUES NATURELS

#### 4.3.1. Minéralogie

Ce déchet formé de particules de plusieurs microns à 200 μm, est largement cristallisé.

Il se compose :

- d'oxydes : corindon (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et quartz SiO<sub>2</sub> ;
- de silicates : mica, plagioclase et chlorite ;
- de sulfates : anhydrite.

#### 4.3.2. Composition chimique

96 % de l'échantillon sont constitués par les éléments majeurs de la croûte terrestre, ce qui, comme sa composition minéralogique, rapproche cet échantillon du monde minéral naturel.

Sa teneur en sulfate est élevée 4,45 %, et les rapports de masse du soufre et du sulfate dans les résultats analytiques, suggèrent que tout le soufre est à l'état oxydé. Même si l'inventaire minéralogique par diffraction X n'a pas mis en évidence de carbonates, on peut penser que le carbone est sous cette forme.

Les teneurs en métaux lourds sont faibles, puisque le plus abondant est le Zn avec 244 ppm, le total avoisinant 1000 ppm.

### **4.3.3. Analogue naturel - Minéralogie**

Tous les minéraux composant cet échantillon sont communs et abondants dans les formations géologiques de la croûte terrestre. Certains sont souvent associés et participent à de grands édifices géologiques, mais en général ils ne sont pas tous rassemblés dans la même paragenèse.

#### **a) Les oxydes**

**Le quartz** ( $\text{SiO}_2$ ) est banal, le silicium étant le deuxième élément (après l'oxygène) de la croûte terrestre (sable de plage, massif granitique,...).

**Le corindon**, bien que moins répandu que le quartz, n'est cependant pas un minéral exceptionnel et se trouve dans plusieurs types d'environnement. Dans le domaine magmatique, il est assez caractéristique des complexes sous-saturés en silice et traduit alors l'excès d'alumine ; il est donc alors antithétique avec le quartz. Il est également fréquent dans le domaine métamorphique, associé avec le grenat à des formations micacées.

**L'hématite** est assez fréquente, soit dispersée dans de nombreuses roches comme minéral d'altération de la plupart des minéraux ferri-fères, telle la biotite ou l'amphibole. Mais aussi, l'hématite forme des concentrations de plusieurs centaines de millions de tonnes qui sont une source de fer ; les gisements de Lorraine sont de ce type.

#### **b) Les silicates**

Les trois silicates de cet échantillon sont très fréquents et se trouvent souvent ensemble dans la même roche, comme par exemple les granites, les gneiss, les micaschistes... où ils côtoient très souvent le quartz et l'hématite.

#### **c) Les sulfates**

Dans la nature l'association de l'anhydrite avec les minéraux précités est sinon impossible, mais au moins improbable, car il s'agit plutôt d'un minéral du domaine sédimentaire et plus spécialement des séries évaporitiques, associées au sel gemme. On signale cependant des juxtapositions possibles d'anhydrites et de paragenèses silicatées, soit en milieu désertique à la faveur du développement de gypscrète, soit dans des géodes de formations volcaniques.

#### 4.3.4. Analogues naturels - Composition chimique

Si l'on fait abstraction de la teneur en sulfates de l'échantillon, la distribution des autres éléments majeurs présentent quelques similitudes avec les roches magmatiques du domaine sous-saturé et en particulier avec les roches lamprophyriques. Leur teneur en silice, suivant le type pétrographique, varie de 25 à plus de 50 % de  $\text{SiO}_2$ , mais surtout elles se caractérisent par des teneurs en  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{MgO}$  élevées (plus de 3 %) et un rapport  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} > 3$ . Le contenu en éléments traces de ces roches est souvent élevé : Ni : 100 à 200 ppm ; Cr : 40 à 1000 ppm ; Co : 30-80 pm ; Ba : 500 à 6000 ppm ; Sr : 500 à 4000 ppm.

Ces formations géologiques ne sont pas très répandues. Elles sont de deux types :

- des massifs plutoniques formant des complexes comprenant plusieurs faciès pétrographiques, généralement de taille assez modeste (quelques kilomètres de diamètre) dans lesquels on trouve des roches potassiques formées des minéraux silicatés du déchet. Par exemple le massif de Mlindi au Malawi ; les syénogabbros et les syénites potassiques (tabl. 4.4) ont une minéralogie et une composition qui avoisinent celles du déchet ;
- des appareils volcaniques émettant des laves partiellement cristallisées formées par les minéraux rencontrés dans le déchet, mais également par du verre. La composition chimique de ces roches est assez proche de celle du déchet (voir tabl. 4.5). De tels ensembles volcaniques, dans lesquels une partie des laves auront une composition proche de celle du déchet, sont largement développées en Europe. En Espagne d'une part dans la Cordillère Bétique, et surtout en Italie d'autre part, dans la province du Latium au nord de Rome. Plusieurs volcans, comme le "Vulsini" ou la "Roccamonfina Caldera" ont des laves de composition proche du déchet.

Dans tous les cas cependant, ces roches auront une teneur en alumine plus faible (17-18 % au plus) que celle du déchet (22 %).

#### 4.3.5. Conclusion

Tant par ses constituants minéraux, que par sa composition chimique, le résidu de désulfuration étudié se rapproche beaucoup du monde minéral naturel. Plus précisément, si l'on fait abstraction des sulfates de calcium (anhydrite), ce déchet s'apparente aux roches potassiques de certains massifs volcaniques comme ceux de la province romaine en Italie.

Les similitudes portent sur leur composition minérale, leur composition chimique des éléments majeurs, mais aussi des éléments en trace.

D'une manière générale, exception faite de l'anhydrite, tous les minéraux de cet échantillon sont très stables vis-à-vis de l'altération.

D'autre part, des investigations minéralogiques plus poussées et des essais appropriés pour préciser la spéciation de certains métaux, permettraient une valorisation de ce déchet.

Analogues naturels de déchets industriels : phase d'orientation

Sample number Z	Pyroxenite coarse-grained		Pyroxenite medium-grained			Pyroxenite fine-grained		Gabbronorite				Syenogabbro	
	1657	1665	1523	1636	1658	1659	1666	1012	1590	1656	1668	1660	1669
SiO <sub>2</sub>	39.30	47.10	42.80	37.70	45.00	40.10	38.30	47.00	49.30	48.10	48.10	40.80	41.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.30	7.40	7.20	8.40	8.60	8.30	8.15	11.60	13.90	10.40	10.60	11.60	10.10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.05	6.95	8.50	14.30	7.15	10.80	10.60	11.80	11.10	12.30	12.60	13.90	15.90
CaO	17.00	12.70	13.70	11.80	12.50	10.90	14.50	8.35	7.25	9.60	9.45	9.50	10.30
MgO	15.30	17.40	15.90	11.30	16.30	13.60	13.40	9.30	6.60	10.60	10.90	8.30	8.15
Na <sub>2</sub> O	0.26	0.51	0.42	1.00	0.80	0.56	0.54	2.60	3.65	2.70	2.20	1.85	0.86
K <sub>2</sub> O	3.85	4	4.10	3.30	3.65	4.70	4.15	3.15	3.35	1.50	1.55	3.55	5.25
TiO <sub>2</sub>	1.55	1.25	1.50	4.60	1.55	2.95	2.20	2.20	2.15	1.75	1.85	3.25	2.30
MnO	0.09	0.09	0.14	0.15	0.10	0.14	0.12	0.15	0.15	0.18	0.18	0.14	0.19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.60	0.42	2.60	3.70	0.95	3.55	3.50	1.35	1.20	0.90	0.78	2.45	2.45
L.O.I.	1.91	0.72	1.31	1.34	2.78	1.87	0.86	1.26	0.94	0.72	0.58	1.33	0.59
TOTAL	99.21	98.54	98.17	97.59	99.38	97.67	96.32	98.76	99.59	98.75	98.79	96.67	97.29
K/Na(molar)	9.77	5.17	6.44	2.18	3.01	5.54	5.07	0.80	0.61	0.37	0.46	1.27	4.03
Quartz	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Albite	-	-	-	3.63	-	-	-	21.17	27.83	23.52	19.13	9.39	-
Orthose	-	9.67	4.80	20.44	11.05	23.83	-	19.26	20.32	9.13	9.42	22.22	20.57
Anorthite	7.61	6.25	5.86	9.10	9.45	7.14	7.97	11.04	11.89	12.18	14.87	13.62	8.57
Nepheline	1.23	2.40	2.00	2.84	3.81	2.69	2.61	0.85	2.01	-	-	3.89	4.13
Leucite	18.41	11.45	15.97	-	8.92	4.21	20.30	-	-	-	-	-	9.36
Diopside	34.43	43.68	38.33	22.95	38.38	21.67	29.09	18.81	14.12	25.16	22.90	16.76	24.31
Hypersthene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.70	13.73	-	-
Olivine	17.59	18.96	19.57	14.09	18.46	19.58	18.94	15.90	11.63	13.94	9.50	14.57	17.07
Corindon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ilmenite	3.04	2.44	2.96	9.16	3.06	5.89	4.41	4.32	4.17	3.42	3.61	6.54	4.58
Apatite	12.63	0.94	5.90	8.48	2.16	8.15	8.07	3.05	2.68	2.03	1.75	5.67	5.61

Sample number Z	Mesocratic K-syenite		Potassic syenites				Sodic syenites		Aplites		Granite	Solvsbergite		Lamprophyre
	1545	1663	1000	1549	1662	1667	1530	1568	1510	1587	1556	1661	1664	1003
SiO <sub>2</sub>	49.90	46.90	58.00	54.30	54.90	59.40	53.20	68.70	76.20	61.60	68.90	51.60	64.50	37.50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.80	12.60	16.30	15.10	16.40	17.30	15.00	14.50	13.40	17.20	14.60	19.40	16.30	10.40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.40	10.10	7.60	9.00	7.10	4.85	9.95	2.95	1.00	3.10	3.00	7.80	3.60	14.90
CaO	6.10	7.60	2.15	3.15	2.90	0.67	5.30	1.45	0.40	1.00	1.45	0.35	0.20	11.50
MgO	4.90	8.35	1.35	2.60	1.85	0.43	3.60	0.64	0.20	0.50	0.65	0.22	0.20	8.00
Na <sub>2</sub> O	2.35	1.65	3.80	2.60	2.65	3.65	4.80	4.15	3.25	3.85	4.00	4.35	4.65	2.25
K <sub>2</sub> O	6.80	6.05	7.35	7.75	8.10	8.30	3.45	5.75	5.00	9.55	5.85	7.15	5.00	2.00
TiO <sub>2</sub>	1.50	1.65	0.82	1.05	0.79	0.59	2.10	0.51	0.10	0.45	0.52	0.22	0.09	4.05
MnO	0.15	0.13	0.12	0.10	0.07	0.08	0.12	0.05	0.02	0.07	0.05	0.24	0.04	0.20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.55	1.30	0.36	0.75	0.69	0.25	0.80	0.20	0.05	0.32	0.21	0.85	0.31	1.05
L.O.I.	1.09	0.89	0.92	0.71	0.80	0.91	0.88	0.65	1.07	1.13	0.66	5.43	2.40	6.63
TOTAL	99.54	97.22	98.77	97.11	96.25	96.43	99.20	99.55	100.69	98.77	99.89	97.61	97.29	98.48
K/Na(molar)	1.91	2.42	1.28	1.97	2.02	1.50	0.47	0.91	1.01	1.64	0.96	1.08	0.71	0.59
Quartz	-	-	0.09	-	-	4.25	-	19.68	37.27	0.96	20.17	-	18.10	-
Albite	13.32	4.89	33.03	22.97	23.61	32.42	41.57	35.53	27.60	33.40	34.14	32.53	41.55	1.60
Orthose	41.18	37.39	44.64	47.84	50.41	51.51	20.88	34.40	29.67	57.88	34.88	46.15	31.21	13.00
Anorthite	7.19	9.51	5.86	6.93	9.39	1.94	9.41	4.00	1.70	1.43	4.64	-	-	13.60
Nepheline	3.82	5.26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.15	-	10.47
Leucite	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diopside	11.84	17.48	2.46	3.96	1.22	-	10.24	1.62	-	1.31	1.06	-	-	33.59
Hypersthene	-	-	8.03	6.49	6.74	3.23	1.62	0.86	0.50	0.67	1.13	-	2.56	-
Olivine	11.79	14.40	-	4.14	1.94	-	5.05	-	-	-	-	7.77	-	7.81
Corindon	-	-	-	-	-	1.71	-	-	2.03	-	-	4.92	3.42	-
Ilmenite	2.92	3.28	1.60	2.08	1.58	1.18	4.08	0.98	0.04	0.88	1	0.46	0.18	8.46
Apatite	3.47	2.97	0.81	1.71	1.59	0.57	1.79	0.44	0.11	0.72	0.46	2.03	0.72	2.52

Major-oxide compositions and normative compositions of the Mlindi rock samples. L.O.I. = lost of ignition - K/Na = ratio of K<sub>2</sub>O and Na<sub>2</sub>O molar fraction.

Tabl. 4.4 - Composition d'échantillons de Mlindi (Malawi).

*Analogue naturels de déchets industriels : phase d'orientation*

Average analyses of Roccamonfina Caldera Volcanics.

Major Elements (weight per cent):

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO <sub>2</sub>	47.79	51.75	51.79	51.58	53.68	54.27	60.86	59.60	58.30
TiO <sub>2</sub>	0.95	0.80	0.88	0.80	0.69	0.71	0.27	0.47	0.25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.59	17.24	18.50	19.22	18.36	18.71	17.69	19.04	20.95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.46	3.02	3.39	5.26	4.51	4.68	1.28	2.22	1.50
FeO	4.95	4.79	4.91	2.23	2.32	2.21	1.00	0.97	0.53
MnO	0.16	0.14	0.14	0.15	0.14	0.14	0.16	0.17	0.14
MgO	8.51	6.17	4.83	3.81	3.01	3.33	0.57	0.72	0.33
CaO	11.89	9.91	8.66	6.29	6.87	6.97	1.98	2.16	2.03
Na <sub>2</sub> O	1.88	1.95	2.01	2.87	3.13	2.94	4.81	4.60	5.60
K <sub>2</sub> O	1.48	2.85	2.92	4.49	5.30	4.30	6.29	8.31	9.43
I.L.	1.83	1.28	1.64	3.11	1.33	1.31	4.79	1.17	0.88
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.37	0.30	0.32	0.38	0.36	0.31	0.07	0.19	0.04
Total	99.86	100.20	99.99	100.19	99.70	99.88	99.77	99.62	99.98

Whole Rock Analyses of Scoria and Glassy Inclusion (V4A)

	V0	V1A <sup>1</sup>	V1B	V2	V3	V4B	V5I	V4A
SiO <sub>2</sub>	51.03	48.49 (0.34)	49.40	49.04	49.74	49.62	48.33	63.88
TiO <sub>2</sub>	0.86	0.95 (0.04)	0.94	0.95	0.93	0.96	0.88	1.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.81	18.25 (0.24)	17.91	17.87	18.03	18.00	17.78	24.33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>*</sup>	7.93	9.22 (0.20)	9.09	9.11	8.95	8.81	8.34	4.31
MnO	0.15	0.16 (0.01)	0.16	0.15	0.14	0.18	0.14	0.07
MgO	3.86	4.55 (0.22)	4.11	4.01	3.74	3.95	4.70	1.31
CaO	8.99	9.84 (0.25)	9.88	9.75	9.56	9.53	9.23	0.62
Na <sub>2</sub> O	2.49	2.18	2.12	2.10	2.13	2.11	2.29	1.83
K <sub>2</sub> O	6.05	5.41 (0.03)	5.94	5.94	6.12	5.80	6.31	2.10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.41	0.51 (0.03)	0.54	0.51	0.53	0.47	0.42	0.13
Total <sup>§</sup>	99.58	99.56	100.09	99.43	99.86	99.42	98.42	99.74
LOI	0.90	0.70	0.45	0.24	0.60	0.77	0.25	n.d.
V	216	263	252	252	248	244	n.d.	179
Cr	26	12	4	3	8	11	n.d.	164
Ni	24	22 (1)	19	19	11	17	23	41
Zn	84	89 (13)	100	86	85	97	67	57
Rb	430	411 (2)	380	426	419	416	386 (2)	99
Sr	1280	1462 (34)	1518	1536	1553	1497	1267 (10)	168
Zr	285	268 (7)	270	275	287	273	261	169
Nb	16	13 (0.6)	15	14	15	15	14	24
Ba	929	923 (28)	951	974	1079	921	929	148
La	79	72 (3)	80	77	85	88	65	31
Ce	154	153 (6)	163	166	183	175	136	92
U	6	7	7	7	8	7	6	2
Th	30	25	27	27	29	28	26	13
Y	27	30 (3)	29	28	28	28	27 (4)	18
Pb	35	31	34	30	35	36	45	27
Ga	17	20	19	18	18	19	17	31

Standard deviations are given in parentheses; n.d., not determined.

<sup>1</sup> VS analyzed by energy-dispersive XRF, others by wave length-dispersive XRF; three sample splits of V1A were analyzed with both methods.

\* Total iron as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

§ Anhydrous.

Tabl. 4.5 - Composition de roches volcaniques particulières.

#### **4.4. REFERENCES**

Giannetti B. (1979) - The geology of Roccamonfina Caldera (Campanian province, Italy). *Giorale di Geologia* (2) XLIII, fasc. 1, p. 187-206.

Laval M. and Hottin A.M. (1992) - The Mlindi ring structure. An example of an ultrapotassic pyroxenite to syenite differentiated complex. *Geologische Rundschau* 81/3, p. 737-757.

Warekamp J.C. (1979) - Geology and petrology of the Vulsinian volcanic area (Latium, Italy). *Geol. Ultraiectina*, 22, p. 384.

## **5. ETUDE DU DECHET N°6 (boue d'hydroxydes - TREDI Hombourg)**

### **5.1. CARACTERISATION**

#### **5.1.1. Description macroscopique**

Le déchet n°6 se présente sous forme de boue rouge brun relativement plastique, contenant localement des taches grises. L'odeur organique légère est indéfinissable.

#### **5.1.2. Description microscopique**

Néant.

#### **5.1.3. Analyse radiocristallographique sur produit étuvé (40°C)**

Gypse [ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] abondant et soufre probable en traces.

#### **5.1.4. Analyse chimique**

Les résultats sont reportés dans le tableau 5.1. Il fait apparaître la difficulté d'analyse de ce type de produit. En effet, si l'on cumule la perte de poids à 40°C au total des éléments majeurs, on obtient des chiffres largement supérieurs à 100 %, indicateurs de probables réactions d'oxydation lors du chauffage.

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	TiO <sub>2</sub> %	MnO %	P1000°C %	Total %	P40°C %	P450°C %
6,55	0,75	0,85	9,8	26,6	0,38	0,77	0,08	0,18	0,38	23,15	69,49	48,1	19,87
F ppm	Cl %	Ct %	St %	SO <sub>4</sub> %	NO <sub>3</sub> %	C.or %	CNt ppm	Li ppm	Be ppm	B ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm
15000	< 0,01	2	8,6	25,8	0,03	1,45	49,7	19	< 2	281	213	23500	573
Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Sr ppm	Y ppm	Nb ppm	Mo ppm	Ag ppm	Cd ppm	Sn ppm	Sb ppm	Ba ppm	La ppm
3287	4322	19000	53	42	< 20	< 20	214	47,1	156	900	< 10	7200	23
Ce ppm	W ppm	Pb ppm	Bi ppm	Zr ppm	< 20	< 20							
89	143	1085	< 10	35									

Tabl. 5.1 - Echantillon Record n°6 - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.

5.1.5. Analyse semi-quantitative d'éléments traces

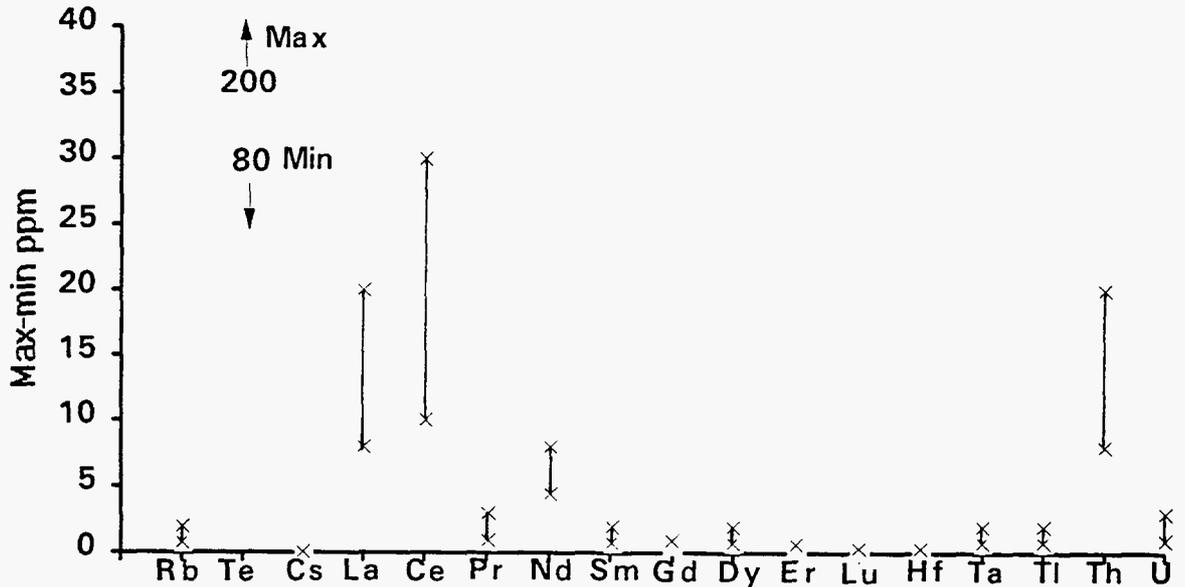


Fig. 5.1 - Echantillon Record 6 - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.

Les teneurs en terres rares sont relativement faibles comparées avec les teneurs de la croûte terrestre ( $\cong 100$  et 10 fois la teneur des chondrites). Leur distribution (pente du spectre) ne montre pas d'anomalies notables si ce n'est au niveau des terres rares lourdes : dispersions des valeurs.

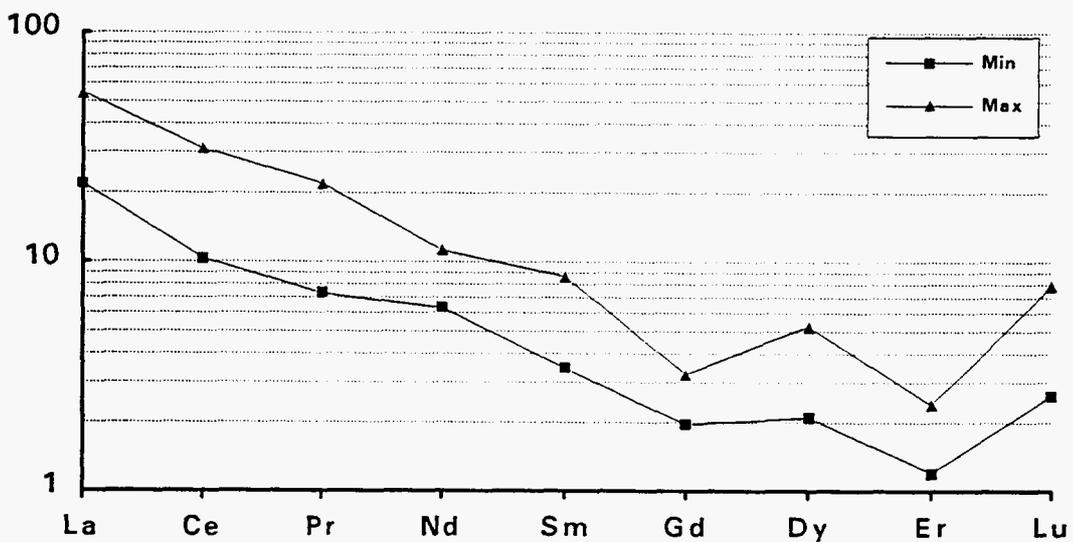


Fig 5.2 - Echantillon Record 6 - Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.

## 5.2. ESSAIS COMPLEMENTAIRES

Sachant que la moitié du matériau est constituée d'une phase aqueuse, il a semblé approprié de la caractériser chimiquement. En outre, une étude radiocristallographique a été réalisée, avec comparaison de la quantité estimée de chaque phase, d'une part sur l'échantillon desséché à 50°C, et d'autre part traité termiquement à 490°C.

### 5.2.1. Protocole analytique

On a procédé à une analyse de l'eau extraite de la boue par ultracentrifugation et analyse radiocristallographique sur échantillon brut chauffé à 490°C pendant 4 heures.

### 5.2.2. Résultats bruts

	Ca	Mg	Na	K	HCO <sub>3</sub>	Cl	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub>	NO <sub>2</sub>
Unité	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
B inf	0,3	0,3	0,3	0,9	6	6	0,5	0,5	0,1	0,01
B sup	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00
EAU EXT.	771	55	804	126	140	1513	1482	22,7	36,4	2,76
	F	PO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al	Fe	Mn	As	Cd	Cu	Pb
Unité	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
B inf	0,1	0,1	0,5	0,1	0,06	0,02	30	15	30	15
B sup	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00
EAU EXT.	6,4	0,1	16,4	0,09	1,8	7,1	29	33	665	14
	Zn	B	Cr	Co	Ni	Ag	Ba	Sr	Li	
Unité	µg/l	mg/l	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l	
B inf	15	0,06	30	30	0,03	15	15	0,01	0,03	
B sup	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	
EAU EXT.	840	33,7	417	143	4	14	120	0,6	1,1	

Tabl. 5.2 - Résultats bruts.

### 5.2.3. Diagramme de bilans

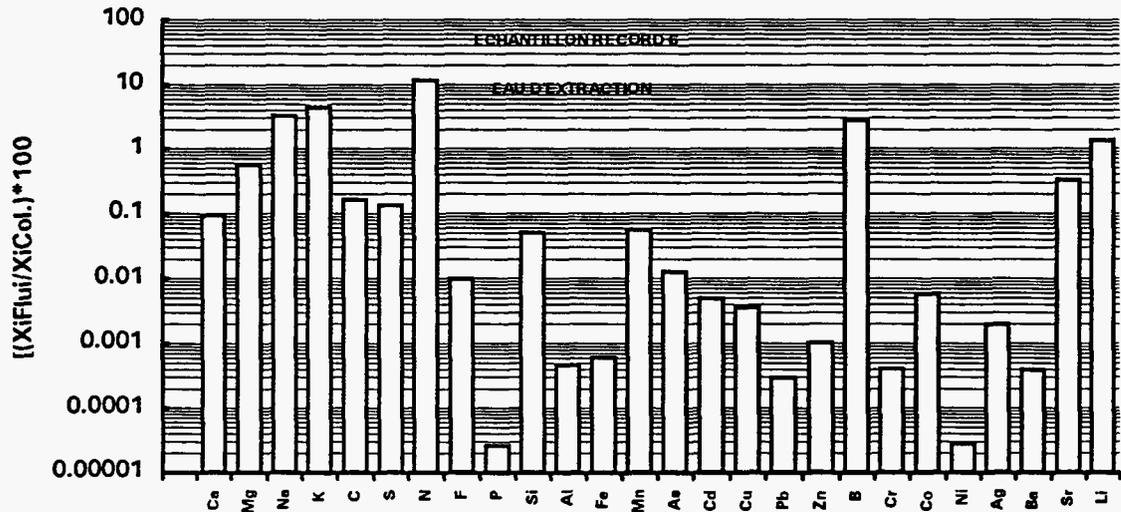


Fig. 5.3 - Bilan chimique entre la boue brute et l'eau extraite par ultracentrifugation.

### 5.2.4. Analyse radiocristallographique semi-quantitative

Minéral	Formule chimique	Echantillon	
		étuvé (50°C)	chauffé (490°C)
GYPSE	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	+	
ANHYDRITE	CaSO <sub>4</sub>	+	+
SOUFRE	S	+	
SIDERITE	FeCO <sub>3</sub>		+
QUARTZ	SiO <sub>2</sub>		+
Fe-ENSTATITE	(Mg,Fe)SiO <sub>3</sub>		+

Tabl. 5.4 - Analyse radiocristallographique, répartition relative des phases minérales. Comparaison entre le produit brut et le produit chauffé à 490°C. N.B. : la taille des symboles est proportionnelle à la quantité relative de la phase représentée.

### **5.3. COMMENTAIRES SUR LES RESULTATS ANALYTIQUES**

#### **5.3.1. Minéralogie**

La "boue d'hydroxydes" est formée sur le plan cristallographique essentiellement de gypse, probablement issu de la neutralisation d'acide sulfurique, avec une faible proportion d'anhydrite et de soufre.

Après chauffage d'autres phases apparaissent. Tout d'abord le gypse est transformé en anhydrite par perte d'eau vers 140°C. Le soufre n'existe plus à l'état natif, probablement transformé en sulfate par oxydation.

Les phases mineures détectées après chauffage sont probablement le résultat de réorganisation cristalline plutôt que de réelle néogenèse.

#### **5.3.2. Composition chimique**

Les éléments majeurs de cet échantillon sont la chaux et les sulfates. Le ratio de ces deux composants indiquent que probablement tout le sulfate est sous forme de gypse, mais qu'une partie du calcium (7-8 %) est sous une autre forme ; des phosphates non cristallisés par exemple.

Le ratio soufre/sulfate indique que tout le soufre est sous la forme sulfate, en contradiction avec la mise en évidence par diffraction X de soufre natif ; ceci est dû au séchage de l'échantillon qui s'accompagne de l'oxydation du soufre.

La charge en métaux lourds est supérieure à 5 % avec chrome et zinc dominant.

Enfin signalons la présence de cyanures et de fluor.

L'analyse du liquide interstitiel montre que le cation le plus représenté dans la solution, le calcium, est en équilibre avec les sulfates. L'azote est présent sous diverses formes et la quantité de métaux est probablement limitée par la charge anionique. On peut donc penser que ceux-ci sont essentiellement concentrés dans la phase précipitée, mais ils ne s'expriment pas sous forme d'hydroxydes cristallisés, puisqu'ils n'ont pas été mis en évidence par diffraction de rayons X ; le terme de boue d'hydroxydes est peut-être impropre, les phénomènes de sorptions pouvant jouer un rôle dans la rétention des métaux.

### **5.4. RECHERCHE D'ANALOGUES**

a) Des produits analogues, liés à des activités anthropiques se trouvent sur bon nombre de sites miniers. En effet les eaux d'exhaure de dépôts métalliques sulfurés sont par nature acides et sont neutralisées à la chaux, conduisant ainsi au même type de précipitats que ceux constituant ce déchet. Il s'agit de mines de zinc, plomb, cuivre,...

b) Si l'on s'adresse au milieu naturel proprement dit, il y a deux voies de recherche d'analogues :

- l'une mettant en avant l'aspect rhéologique du produit ;
- l'autre son aspect minéralogique.

#### **5.4.1. Les boues métalliques**

Les boues chargées en métaux sont connues en domaine océanique, dans la zone de Rift. Elles sont le résultat de phénomènes de sédimentation et surtout de précipitation des solutions hydrothermales contenant les métaux, qui résultent de l'activité magmatique en relation avec l'extension des fonds océaniques. En mer Rouge de tels sédiments ont été étudiés dans la fosse Atlantis II (A. Cocherie *et al.*, 1994 ; C. Ramboz *et al.*, 1988). Dans ce cas les boues qui contiennent surtout du zinc et du cuivre, sont sur le plan minéralogique constituées de smectite, anhydrite, gypse, hématite, quartz et sidérite. On retrouve donc les sulfates de la boue d'hydroxydes et les métaux, mais ceux-ci ont une expression sulfurée (sphalérite, chalcopyrite, pyrite).

#### **5.4.2. Les séries évaporitiques**

Parmi les formations naturelles d'accès possible, les séries évaporitiques peuvent constituer un analogue naturel de ces boues à l'état solide, c'est à dire après déshydratation. Les séries évaporitiques à anhydrite et gypse sont fréquentes soit en milieu désertique actuel, dans les sebkha, soit dans des séries géologiques d'âge plus ancien, dans les Vosges ou dans les Alpes.

En général ces formations ne contiennent pas de métaux à l'exception de l'exemple du gîte de Myrthengraben en Autriche (Tufar W., 1982). Ce gisement est à gypse et anhydrite et les métaux (Cu, As, Pb, Zn, Fe, S, Sb) sont exprimés sous forme de sulfures et sulfosels (voir chapitre 1 : étude du REFIDI).

#### **5.5. REFERENCES**

Cocherie A., Calvez J.Y. et Oudin-Dunlop E. (1994) - Hydrothermal activity as recorded by Red Sea Sediments Sr-Nd isotopes and REE signatures. *Marine Geology* 118.

Ramboz C., Oudin E. and Thisse Y. (1988) - Geysier-type discharge in Atlantis II deep, Red Sea: evidence of boiling from fluid inclusions in epigenetic anhydrite. *Canadian mineralogist*, vol. 26, pp. 765-786.

Tufar W. (1982) - A new type of sulphosalt mineralization in the Myrthengraben gypsum deposit, Semmering, Lower Austria. *In: ore genesis. The State of the Art*, Springer Verlag, 805 p.

## 6. ETUDE DU DECHET N°8 (vitrifiat de REFIOM<sup>1</sup> - EdF)

### 6.1. CARACTERISATION

#### 6.1.1. Description macroscopique

L'échantillon se présente sous la forme d'un solide de couleur noire à nuances résineuses, avec cassure localement à aspect fibreux sphérolitique. De rares zones vitreuses sont observées dans la partie externe. Au sciage, il montre un aspect homogène et poreux avec quelques échardes et quelques enclaves vitreuses.

#### 6.1.2. Description microscopique

La structure présentée apparaît homogène, distribuée en individus de taille variant entre 50 et 100  $\mu$  montrant une organisation interne orthorhombique (fig. 6.1, 6.2, 6.3). Ces structures rappellent les figures de Widmanstätten obtenues lors du refroidissement lent pour des alliages fer-carbone. Localement, ces organisations se font selon des frondes et quelques figures contournées rappellent celle des verres volcaniques (Rhambdor, 1969). La coloration brune (en microscopie optique) semble être le fait d'impuretés. Entre les pseudo-lamelles disposées selon une distribution orthorhombique apparaissent des individus cubiques de la taille d'une dizaine de microns.

#### 6.1.3. Analyse radiocristallographique

L'échantillon est essentiellement constitué de géhlénite [ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ] et de traces de minéral ayant des caractéristiques radiocristallographiques proches de la portlandite [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ].

#### 6.1.4. Analyse chimique

Les résultats sont reportés dans le tableau 6.1.

#### 6.1.5. Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives (EDS)

Les observations MEB montrent que l'espace entre les cristaux composés de gehlenite, Si, Ca, Al (fig. 6.5), sont occupées par des impuretés d'une taille de l'ordre de quelques microns aux compositions variables (fig. 6.1 à 6.4) : (i) Si, Ca, Ti, Fe, Al, Zn et Mg (fig. 6.6, 6.8), (ii) Pb, Ca (Sn ?), Si, Al, Cu Ni, Fe (fig. 6.7). Seuls les cristaux présentant un habitus cubique montrent des compositions constantes, Cr, Fe, Al, Zn, (traces de Ca ?) : spinelles ? (fig. 6.3 et 6.7).

---

<sup>1</sup> Résidu d'Épuration de Fumées d'Incineration d'Ordures Ménagères.

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	TiO <sub>2</sub> %	MnO %	P1000°C %	Total %	P40°C %	P450°C %
,75	30,2	17,9	2,55	32,1	3,5	2,4	0,42	2,05	0,1	0,13	93,1	0,05	< 0,05
F ppm	Cl %	Ct %	St %	SO <sub>4</sub> %	NO <sub>3</sub> %	Li ppm	Be ppm	B ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm
3280	< 0,01	< 0,01	0,04	0,1	0,02	51	< 2	200	51	532	29	129	301
Zn ppm	As ppm	Sr ppm	Y ppm	Nb ppm	Mo ppm	Ag ppm	Cd ppm	Sn ppm	Sb ppm	Ba ppm	La ppm	Ce ppm	W ppm
22500	< 20	450	< 20	< 20	27	9,4	11	2011	951	2200	27	84	111
Pb ppm	Bi ppm	Zr ppm											
1625	< 10	330											

Tabl. 6.1 - Echantillon Record 8 - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.

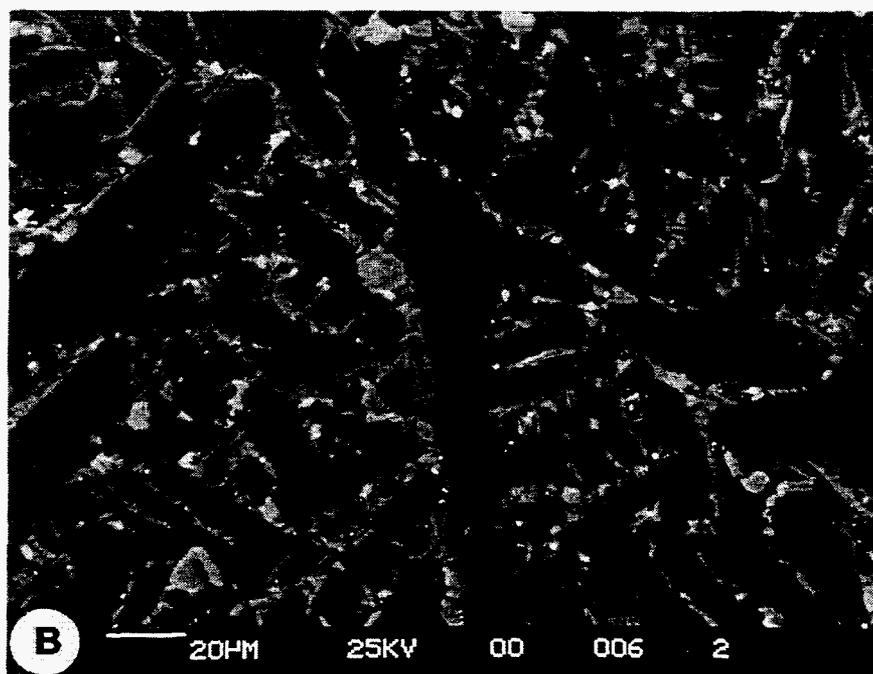
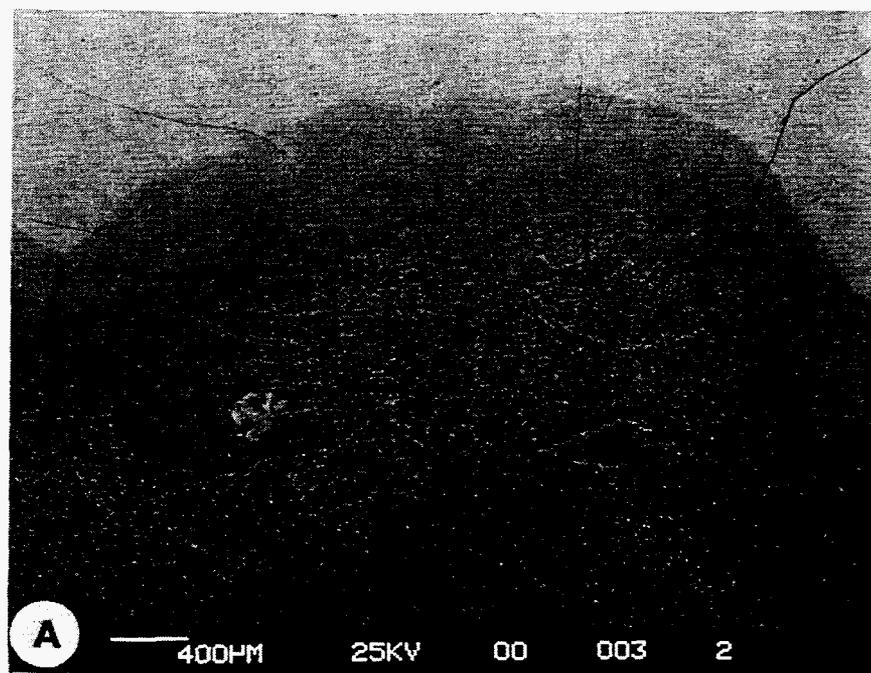


Fig. 6.1 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie (clichés en électrons rétrodiffusés).  
Aspect de la zone externe du vitrifié.  
A : vue générale ; B : détail de l'organisation de structures.

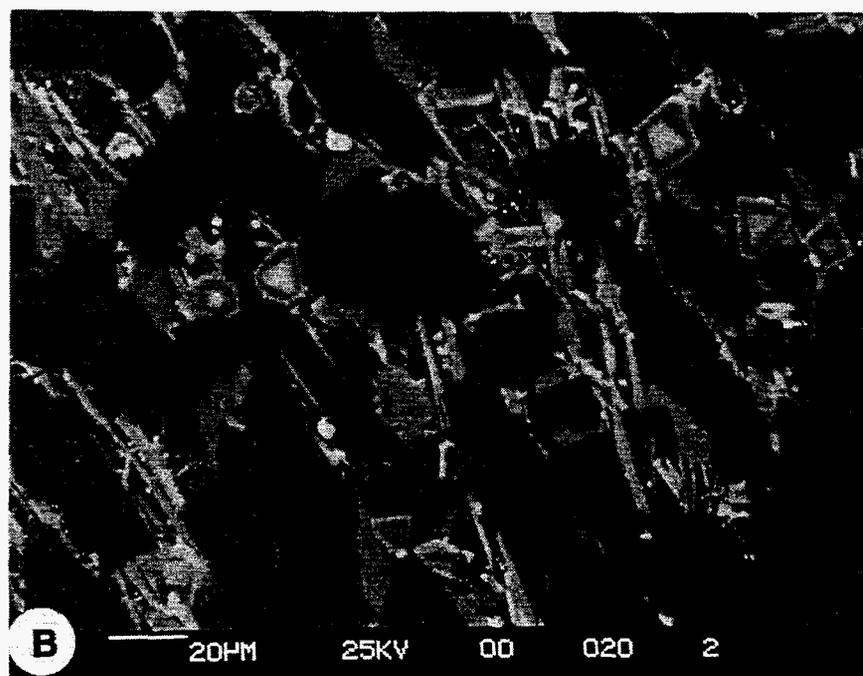
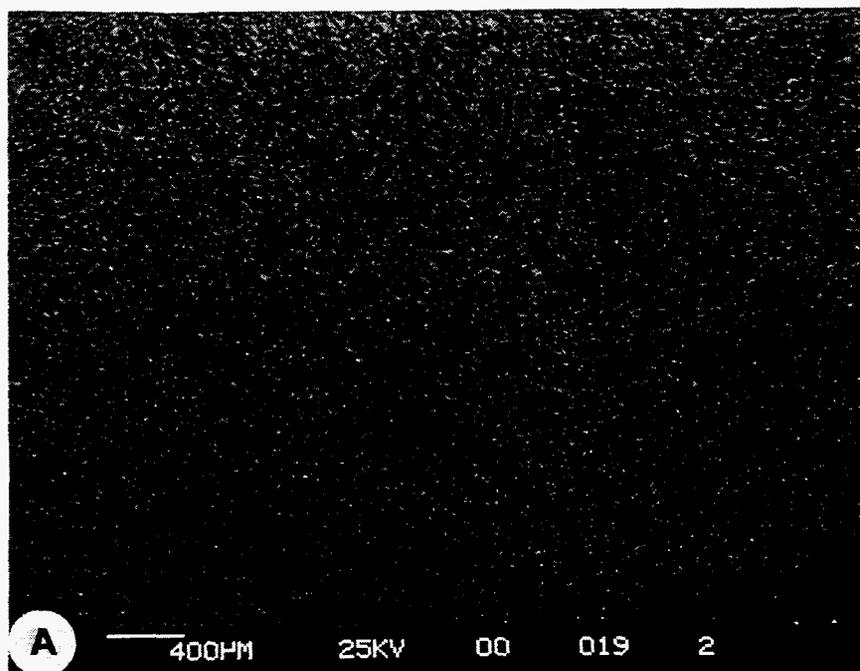


Fig. 6.2 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie (clichés en électrons rétrodiffusés).  
Aspect de la zone interne.  
A : vue générale ; B : détail de l'organisation des structures.

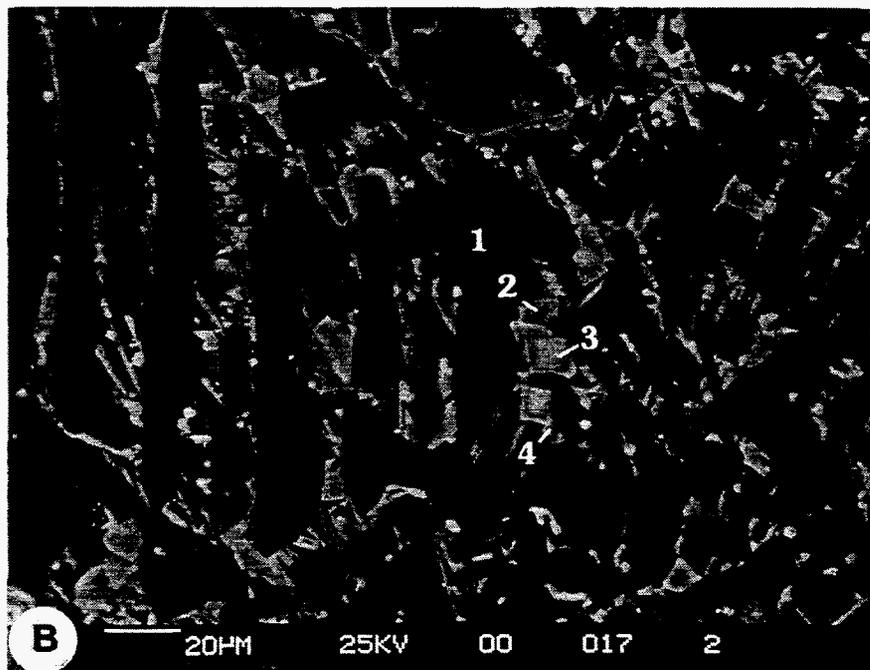
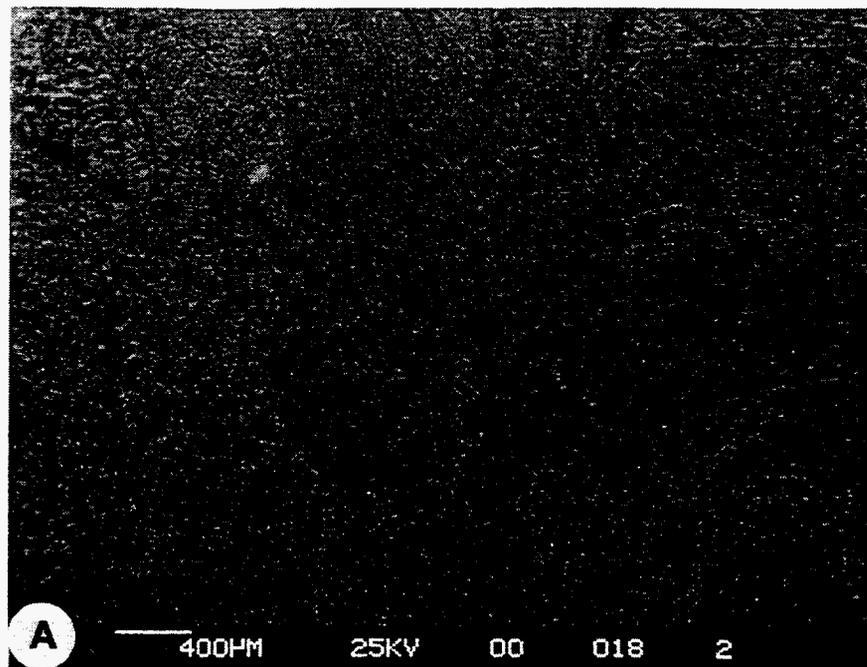


Fig. 6.3 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie (clichés en électrons rétrodiffusés).  
Aspect de la zone interne du vitrifiat.  
A : vue générale ; B : détail de l'organisation des structures.

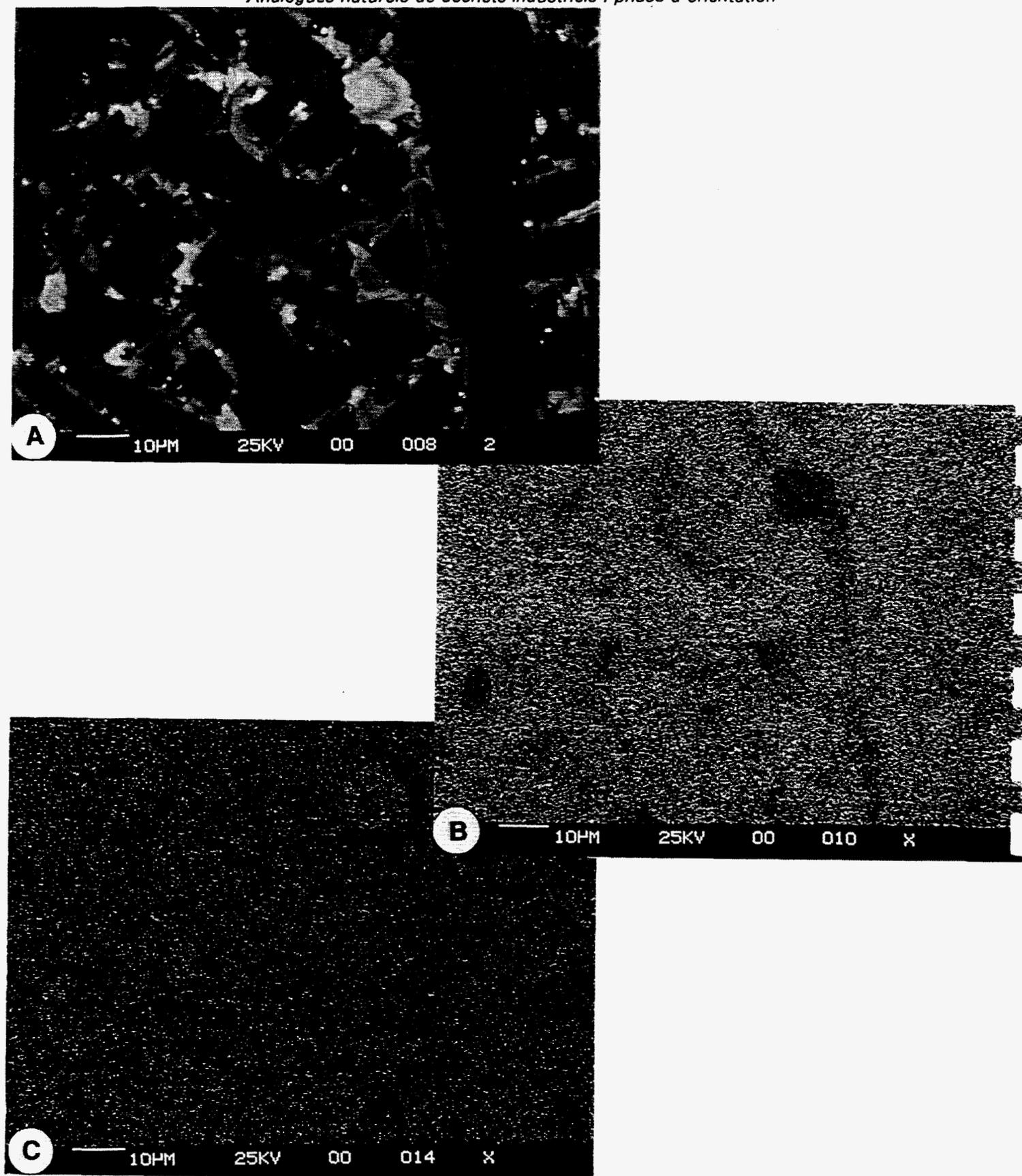


Fig. 6.4 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie.  
Détails (A) avec clichés de répartition d'éléments sélectionnés Ca (B), Al (C),  
Si (D), Ti (E), Fe (F), Zn (G).

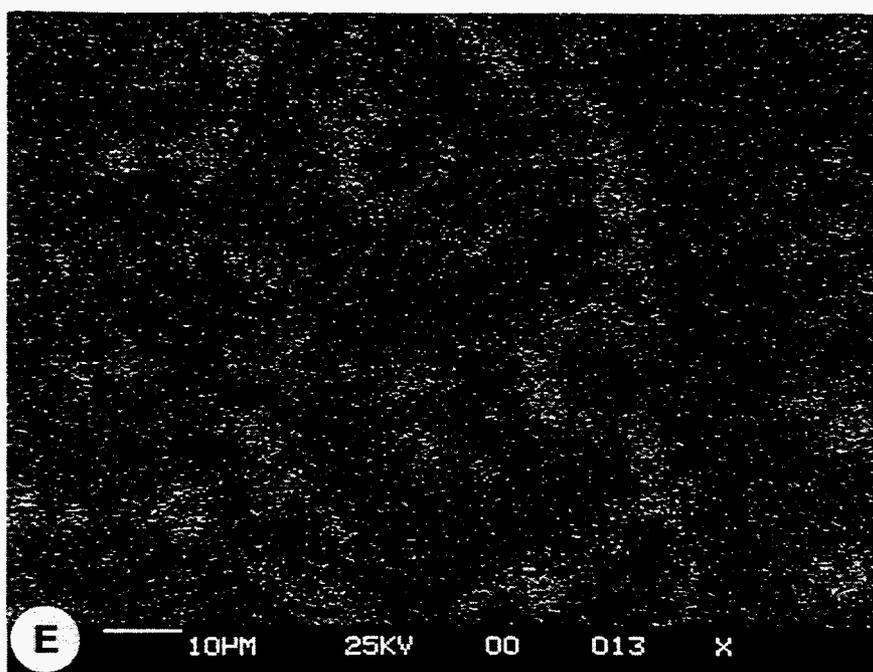
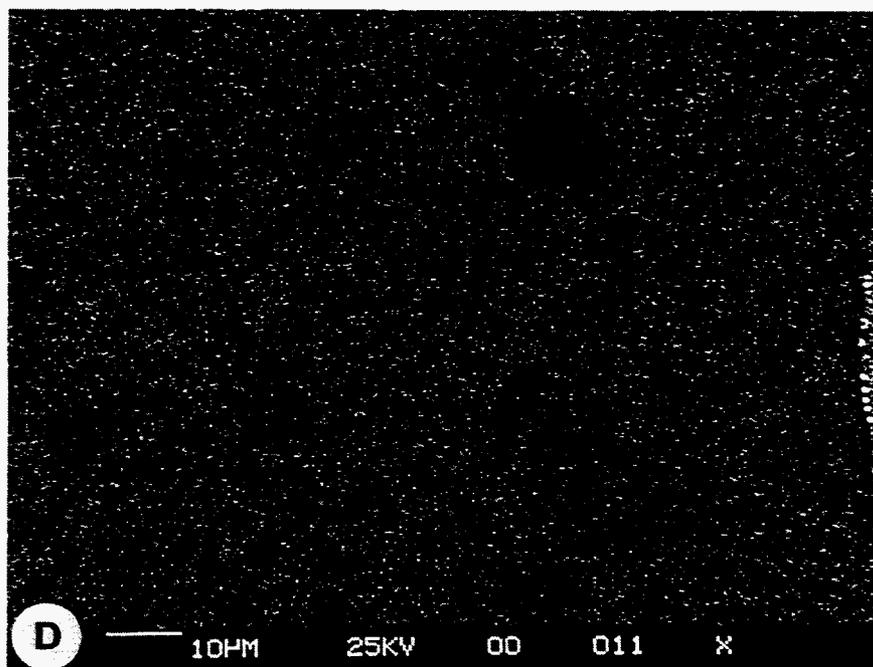


Fig. 6.4 - Suite.

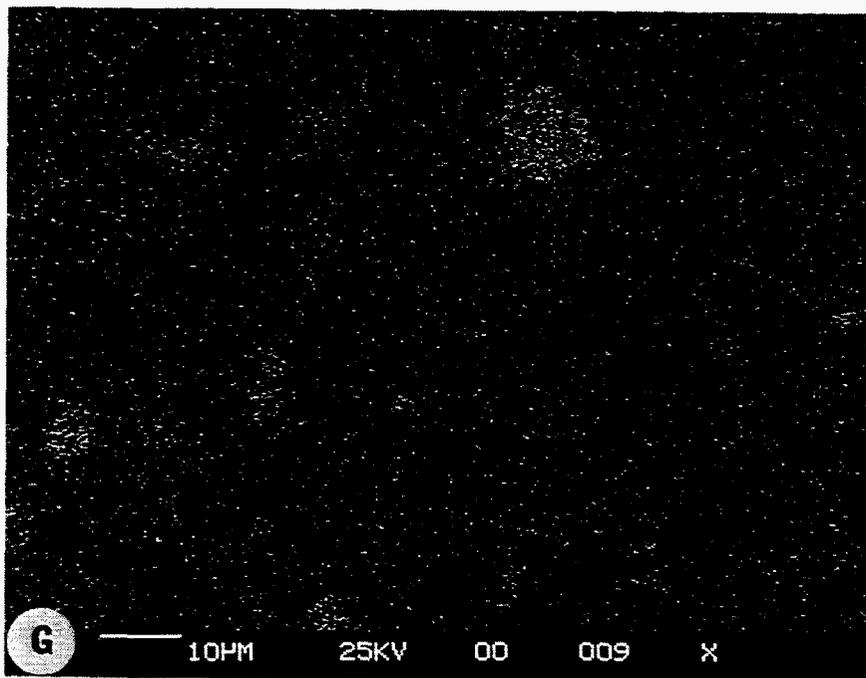
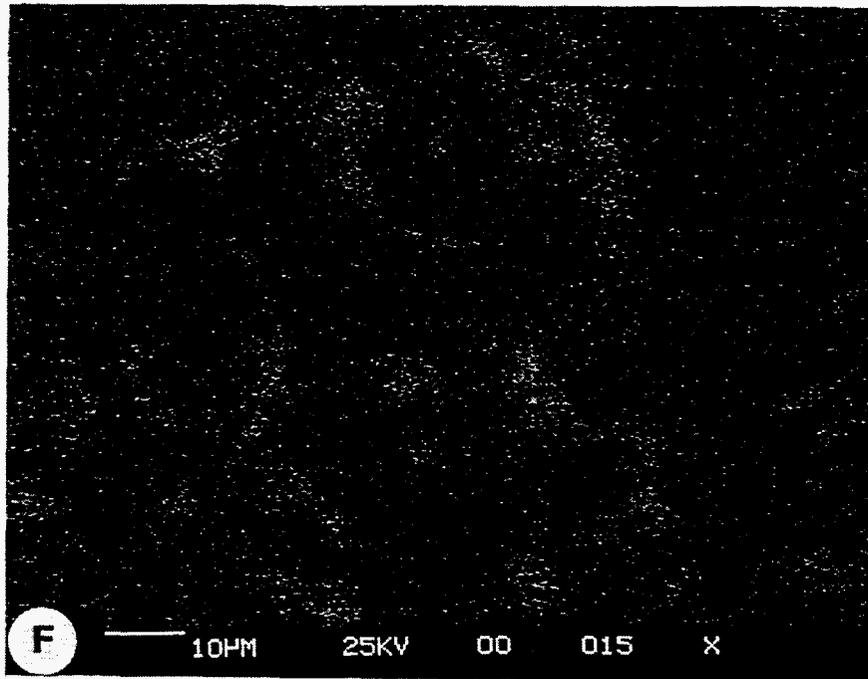


Fig. 6.4 - Suite et fin.

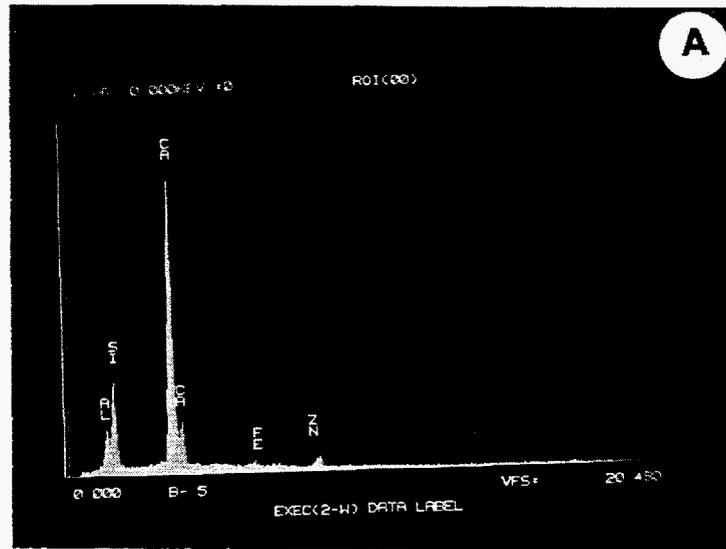


Fig. 6.5 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie (analyse semi-quantitative de la répartition des éléments) : gehlénite ; cf. point d'analyse 1 (fig. 6.3).

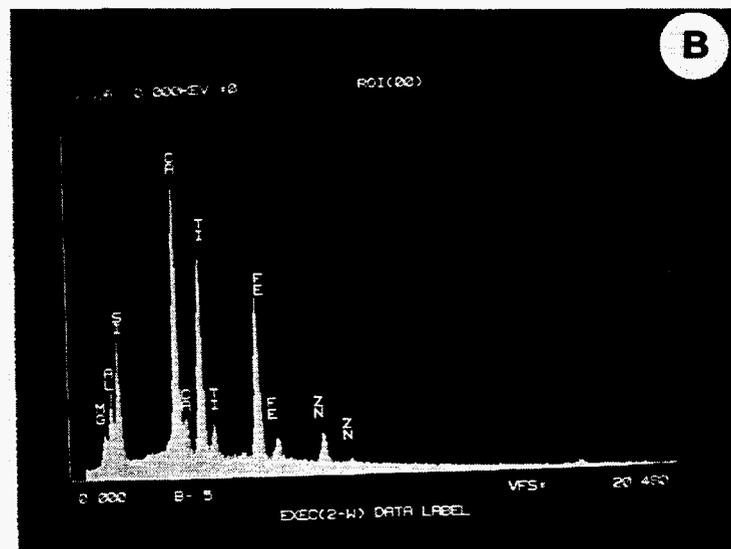


Fig 6.6 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie (analyse semi-quantitative de la répartition des éléments) : phase mineure ; cf. point d'analyse 2 (fig. 6.3).

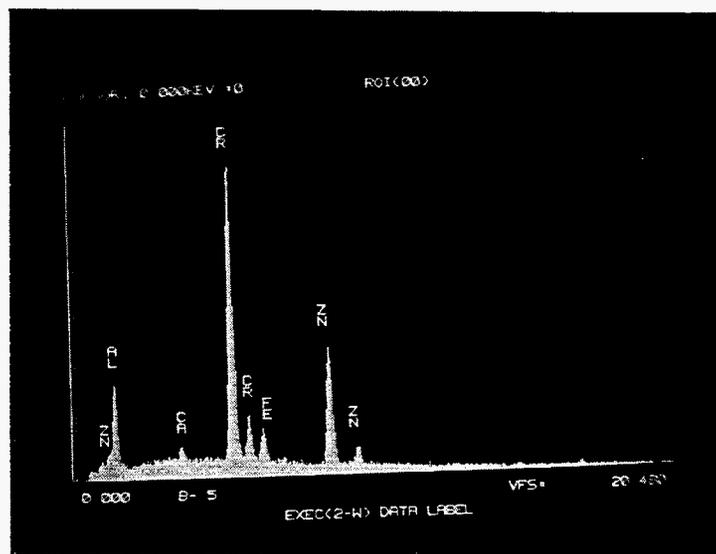


Fig. 6.7 - Echantillon Record 8 - Lamelle mince, (analyse semi-quantitative de la répartition des éléments), phase mineure : spinelle (?) (cf. point d'analyse 3, fig. 6.3).

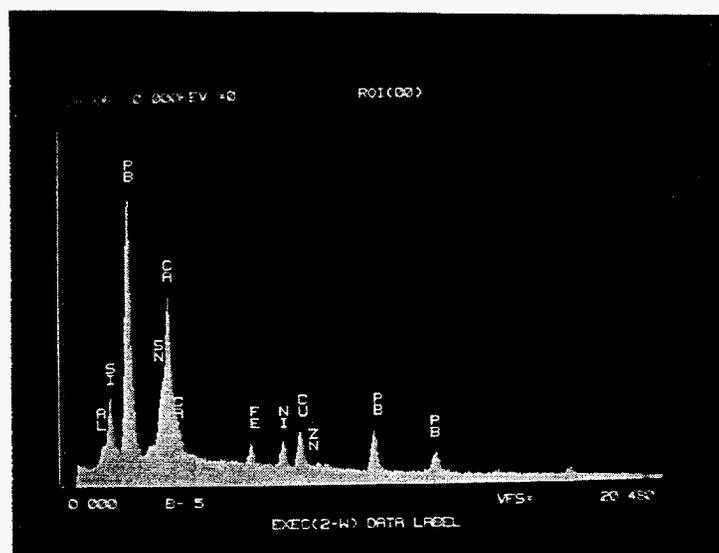


Fig. 6.8 - Echantillon Record 8 - Lamelle mince, phase mineure : analyse semi-quantitative de la répartition des éléments (cf. point d'analyse 4, fig. 6.3).

### 6.1.6. Analyse semi-quantitative d'éléments traces.

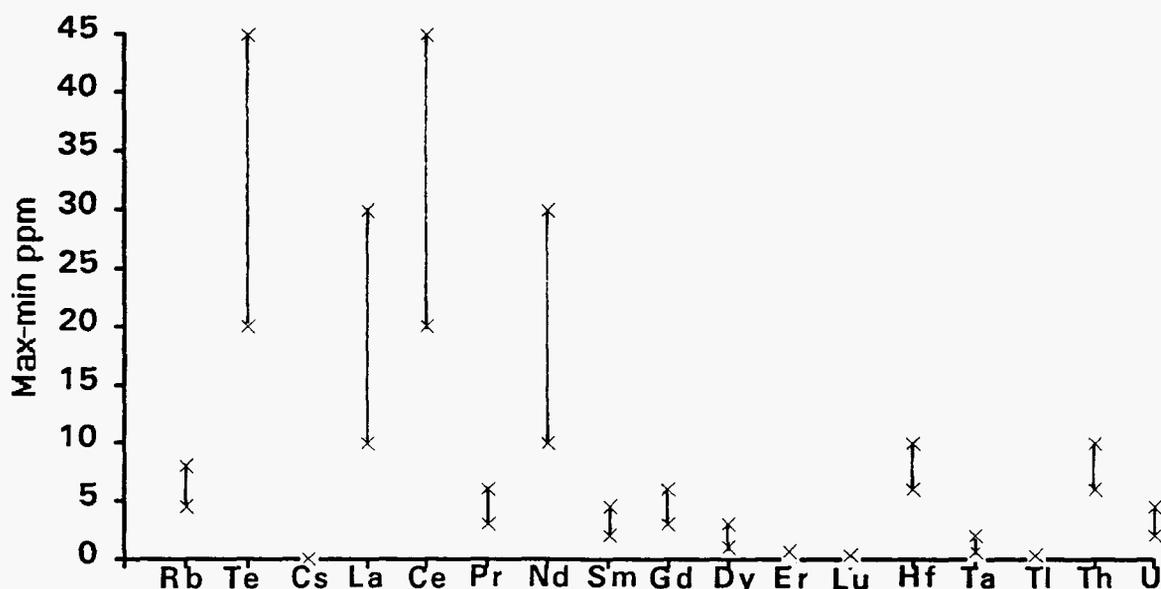


Fig. 6.9 - Echantillon Record 8 - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.

### 6.1.7. Espèces des déchets et espèces naturelles

La géhlénite fait partie du groupe des mélilitites où elle constitue le pôle alumino-calcique d'une série donnant une solution solide entre un pôle  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ , la géhlénite, et un pôle silico-calcique-magnésien  $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ , l'akermanite. Ces minéraux sont présents dans les roches sous-saturées en silice : volcaniques, métamorphiques, en particulier dans les dolomies métamorphosées. La portlandite est un minéral constitutif des bétons. Sa présence en tant que minéral naturel est très rare signalée à Scawt Hill, Irlande associée à de la calcite (Wintchell, 1967).

### 6.1.8. Discussion

Il existe de notables divergences entre les données de la radiocristallographie et les analyses chimiques. Si l'on suppose que tout l'aluminium est contenu dans la géhlénite, on se retrouve avec un excès de 19,50 % de  $\text{SiO}_2$  et 12,41 % de  $\text{CaO}$ . Il est probable que, outre les phases identifiées aux rayons X et celles identifiées au MEB qui ne constituent qu'un faible pourcentage (moins de 5 %), il existe une part de phase vitreuse permettant d'expliquer ces divergences.

La distribution des éléments majeurs de ce vitrifiat sont à rapprocher des foïdites, roches alcalines sous saturées (Le Maître, 1984 ; Le Bas *et al.*, 1985). D'ailleurs, il existe des

roches effusives alcalines appartenant à la famille des néphélinites où la mélilite apparaît comme une phase majeure : elle sont nommées mélilitites.

Par rapport à un fond géologique courant ces analyses présentent des anomalies en B et F (Ikramuddin *et al.*, 1983 ; Braux *et al.*, 1993 ; Leistel, 1993), et en métaux et éléments incompatibles (Zn, Sn, Pb, Sb, Cr, Cu, Zr). La teneur en Te doit être comparée avec les teneurs du milieu naturel, à priori elle apparaît anormale.

Les teneurs en terres rares (fig. 6.10) restent d'un niveau comparable avec la croûte terrestre ( $\cong 100$  et 10 fois la teneur des chondrites). Leur distribution (pente du spectre) ne montre pas d'anomalies notables si ce n'est au niveau du dysprosium et de l'erbium.

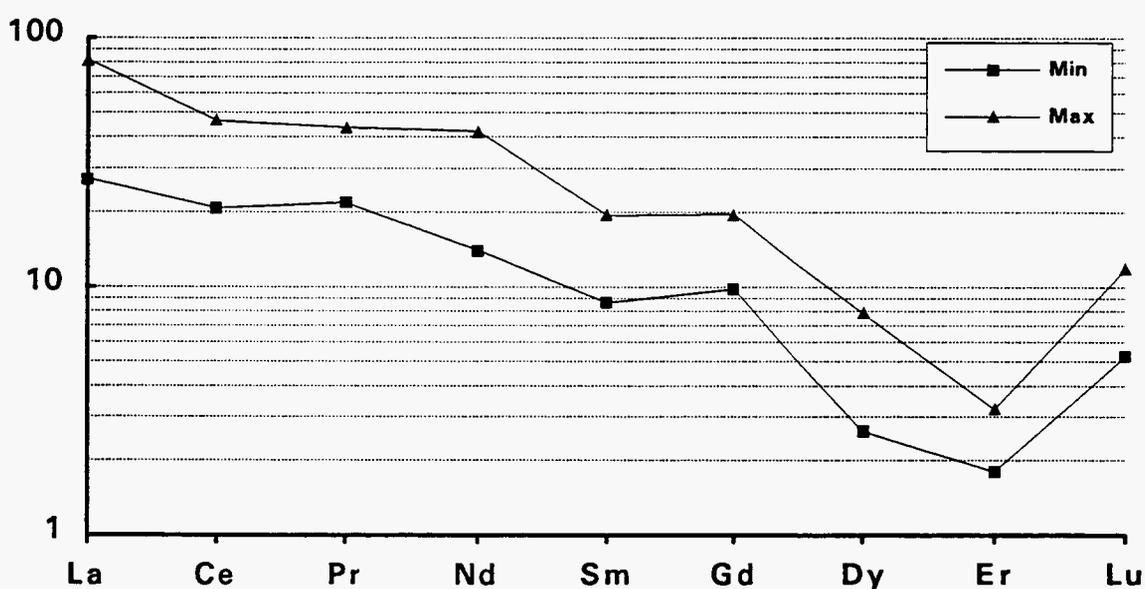


Fig. 6.10 - Echantillon Record 8 - Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.

## 6.2. RECHERCHE D'ANALOGUES NATURELS

### 6.2.1. Le problème posé

L'échantillon n° 8 se présente du point de vue structural sous l'aspect d'un verre au sein duquel s'individualise une phase plus ou moins cristallisée représentant environ 5 % de l'échantillon. Cette phase est composée plus particulièrement de :

- cristaux de gehlénite formant l'essentiel de la phase ;
- minéraux à habitus cubique à Fe, Al, Cr et Zn qui pourraient être des spinelles.

La phase vitreuse présente des analogies avec certains verres volcaniques. Cet aspect est traité au paragraphe 7.3.2. conjointement avec le déchet 10.

La composition chimique de l'échantillon est très proche, en ce qui concerne les éléments majeurs, de celle de la gehlénite (minéral du groupe des méililites) et présente des analogies avec les roches éruptives à méililites. L'échantillon se caractérise également par des teneurs importantes en métaux comme Zn (près de 2 %), Sn (2011 ppm), Pb (1625 ppm), Sb (951 ppm) et , à un degré moindre, Cr (532 ppm).

Cette recherche a donc pour objectif :

- de confirmer l'analogie de l'échantillon n° 8 avec les contreparties naturelles envisagées, c'est-à-dire les spinelles, les méililites et les roches à méililites ;
- d'appréhender la stabilité de ces constituants vis-à-vis des phénomènes d'altération météorique (à température et pression ordinaires) et hydrothermale ( température et pression élevées) ;
- d'identifier des cibles.

## 6.2.2. Les spinelles

### a) Minéralogie

Les cristaux à habitus cubique identifiés dans l'échantillon n° 8 pourraient être des spinelles à Cr, Fe, Al et Zn.

Les minéraux du groupe des spinelles qui se rapprochent de cette composition sont :

- dans la série du spinelle s.s., l'*hercynite*  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  et la *gahnite*  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Ces deux minéraux forment avec le spinelle s.s. ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) les pôles de deux séries isomorphes continues où Mg est substitué respectivement par  $\text{Fe}^{2+}$  et Zn ;
- dans la série de la magnétite, la *franklinite*  $\text{ZnFe}_3\text{O}_4$  ;
- dans la série de la chromite, la *chromite*  $\text{FeCrO}_4$ . En fait la chromite forme avec la magnésiochromite  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  et le spinelle s.s., les termes extrêmes de séries de minéraux renfermant des proportions variables de Fe, Cr, Al et Mg. Parmi ceux-ci, les plus fréquents sont les *spinelles chromifères* qui peuvent parfois renfermer aussi du Zn (spinelles chromozincifères).

On pourrait donc avoir dans le vitrifiat une association de plusieurs de ces minéraux ou être en présence d'une seule phase minérale à Fe, Cr, Al et Zn.

### b) Occurrence

Ces spinelles sont des minéraux de haute température qui se rencontrent dans les roches ignées et métamorphiques (tabl. 7.2.). Ils constituent des minéraux accessoires de roches métamorphiques (hercynite, gahnite) ou de roches ignées ultrabasiques (chromite, spinelles Cr, spinelles Cr-Zn). La chromite et la franklinite se concentrent pour constituer des indices et des gisements exploitables.

### c) Altérations

#### • Altération météorique

Les spinelles sont des minéraux réputés métastables dans le domaine supergène. Ainsi, dans les sols la chromite, par exemple, serait stable même dans des conditions d'altération intense puisqu'on l'observe dans la cuirasse de profils latéritiques (Totok et Friedrich, 1988). Il en serait de même pour l'hercynite, rencontrée dans un sol rouge à Madagascar (Lacroix, 1920).

Toutefois, certaines observations minéralogiques et analyses chimiques (Augusthis et Mposkos, 1982 ; Friedrich *et al.*, 1987 ; Phan et Routhier, 1964 ) sur des grains de chromite dans les latérites font apparaître une altération en bordure et dans les fissures de chromites semblable à celle provoquée par l'altération hydrothermale sur des spinels à Cr et la chromite. Les bordures altérées des chromites présentent un enrichissement relatif en Cr et un appauvrissement en Fe , ou l'inverse, par rapport au grain non altéré. Il semblerait que le chrome libéré par l'altération des chromites soit fixé par les oxydes de fer (goethite) du profil latéritique (Friedrich *et al.*, 1987).

Les spinelles sont des minéraux résistants au transport mécanique. Ainsi peut-on les rencontrer dans les alluvions des cours d'eau et dans les roches détritiques : chromite (Deer *et al.*, 1992), franklinite (Hague *et al.*, 1956), gahnite.

#### • Altérations hydrothermales

La majorité des données bibliographiques portent sur les spinelles à Cr et la chromite considérés comme indicateurs pétrogénétiques des roches ultrabasiques dans lesquelles on les trouvent. En effet (Kimball, 1990), leur composition dépend :

- de processus génétiques au niveau du manteau,
- du degré de métamorphisme des roches métamorphiques,
- de l'altération hydrothermale.

L'altération hydrothermale des spinelles à Cr liée à la **serpentinisation** des roches ultrabasiques provoque fréquemment la formation d'une bordure de magnétite et de "ferrichromites"<sup>2</sup> (Golding et Bayliss, 1968 ; Kimball, 1990 ; Onyeagocha, 1974 ; Ulmer 1974). Cependant ceci n'est pas toujours le cas car il peut co-exister des spinelles altérés et non altérés selon leur composition (Burkhard, 1993). Généralement, cette bordure est enrichie en fer mais appauvrie en Mg et Al par rapport au noyau non altéré. Cr peut être enrichi ou appauvri selon la nature des fluides. Ainsi le CO<sub>2</sub> présent dans les fluides peut provoquer un enrichissement en Cr (Burkhard, 1993) .

Les phénomènes hydrothermaux liés aux dépôts de **minéralisations** peuvent aboutir également à la transformation partielle des spinelles Cr en ferrichromites et à la précipitation de magnétite, mais ce n'est pas toujours le cas (Ashley et Martyn, 1987). A Salsigne, les spinelles primaires des metabasites ont subi deux transformations hydrothermales (Béziat et Monchoux, 1991). Après un premier épisode minéralisateur provoquant la transformation de spinelles Cr primaires en spinelles à Cr-Zn, un second épisode a conduit à une transformation

<sup>2</sup> Les ferrichromites ne correspondent pas à des minéraux de composition spécifique (Béziat et Monchoux, 1991).

des spinelles à Cr-Zn en "ferrichromites". La composition des ferrichromites est, là encore, fonction de celle des fluides : enrichissement en Cr et Zn par lessivage de Al, Fe et Mg ou diminution en Cr et Zn par un enrichissement en Fe.

Des chromites observées dans les hydrothermalites de certains gisements volcano-sédimentaires du Soudan (Hottin et Aloub, 1990) seraient d'origine hydrothermale. Le chrome proviendrait de l'altération hydrothermale de roches basiques et ultrabasiques.

#### d) Conclusion

Ces exemples montrent que les spinelles à Cr, à Cr-Zn et la chromite peuvent être déstabilisés par l'altération hydrothermale voire, pour la chromite, météorique. Il n'existe pas de données concernant le comportement des spinelles à Zn vis-à-vis des phénomènes d'altération météorique.

Il faudrait, dans un premier temps, confirmer les spinelles de l'échantillon 8, puis en fonction des résultats, poursuivre des recherches bibliographiques plus poussées sur les conditions physico-chimiques de la stabilité de ces spinelles.

En l'état actuel de notre étude, la chromite constitue une cible naturelle envisageable.

### 6.2.3. Mélilites et roches à mélilite

La *gehlénite* identifiée dans l'échantillon n°8 constitue le pôle Al du groupe des *mélilites* dont le pôle Mg est l'*akermanite*. Il existe une mélilite zincifère, l'*hardystonite*, probablement formée dans des conditions géologiques très particulières dans des calcaires.

Les mélilites se rencontrent essentiellement dans certaines roches éruptives basiques à ultrabasiques calciques, dans des roches carbonatées métamorphisées et dans les météorites chondritiques. En règle générale, la composition minéralogique de ces mélilites par rapport aux deux pôles de la série, est très rarement mentionnée.

#### a) Occurrence et composition des roches à mélilites

##### • Roches éruptives

Les mélilites se rencontrent :

- dans les *néphélinites à olivine* qui sont des roches volcaniques de faciès basaltique. En France, quelques filons de *néphélinites à olivine (ankaratrites)*, de puissance semi-métrique et d'extension décamétrique sont signalés en Alsace-Lorraine et dans le Forez (Couturier *et al.*, 1967 ; Hernandez 1973, 1976 ; Siat *et al.*, 1958 ; Velde et Thiébaud, 1973). Dans ces roches composées d'olivine, d'augite Ti, de mélilite et de néphéline, la mélilite est plus abondante que la néphéline. En Allemagne, des roches du même groupe (basalte à mélilite : 2, tabl. 6.2) renferment un tiers de mélilite ;

- dans certaines roches filoniennes basiques à olivine et biotite (alnoïtes) ;
- et surtout, dans des roches grenues ultrabasiques très calciques (uncompahgrite du Colorado, turjaïte de Russie) qui affleurent sur un à plusieurs kilomètres carrés au sein de complexes alcalins. Dans l'uncompahgrite, la mélilite peut constituer près de 70 % de la roche et est associée au pyroxène Ca et à la magnétite. Dans la turjaïte, la mélilite forme près de la moitié de la roche et est accompagnée principalement de biotite et de néphéline.

La composition chimique de ces roches à mélilite est assez différente de celle de l'échantillon n° 8 (tabl. 6.2. et 6.3.). En effet, leurs teneurs en Si sont assez voisines, leurs teneurs en Al et Ca (sauf Ca de l'uncompahgrite) sont plus faibles et leurs teneurs en Fe et Mg nettement plus fortes que celles de l'échantillon 8. Nous n'avons aucune donnée concernant les teneurs en métaux lourds de ces roches. On peut les estimer, en se référant à leur abondance dans les roches ultrabasiques, à environ 100-200 ppm de Zn et à environ quelques centaines et quelques milliers de ppm de Cr et Ni, ce qui, pour Zn, est nettement inférieur aux teneurs de l'échantillon 8.

#### • Roches métamorphiques

La mélilite se forme dans des roches carbonatées à accidents siliceux métamorphisées par des intrusions basiques. La composition de la mélilite est plus proche de la gehlénite que de l'akermanite (Deer *et al.*, 1992). Ces zones de métamorphisme de contact ont été observées en Irlande (Deer *et al.*, 1992 ; Tilley, 1947) et pourraient donc constituer de bonnes cibles pour notre étude. Cependant nous ne possédons aucune donnée sur leur composition chimique, ni sur leurs dimensions. Elles se sont formées dans des conditions de très haute température et de basse pression (Williams *et al.*, 1954)

#### b) Altérations des mélilites

##### • Altération météorique

Les données relatives à l'altération supergène des mélilites sont quasi inexistantes. Au Valtin, dans les Vosges, la mélilite d'un filon d'ankaratrite est altérée en calcite (Siat *et al.*, 1958). Mais s'agit-il d'une altération météorique ?

Selon des considérations théoriques fondées sur les énergies de liaison entre cations-oxygène des silicates, la gehlénite et l'akermanite seraient très peu résistantes, à l'échelle géologique, à l'altération météorique (Loughnan, 1969).

En outre les roches basiques et ultrabasiques qui peuvent servir de point de comparaison pour cette étude, sont peu résistantes à l'altération supergène. En effet, les cristaux d'olivine, pyroxènes et feldspathoïdes qui les constituent, sont instables dans ces conditions (Loughnan, 1969).

En l'absence d'information directe dans ce domaine, on se référera aux conclusions de l'étude sur la stabilité des verres volcaniques (échantillon n° 10) présentée au chapitre 7.

• Altération hydrothermale

L'altération hydrothermale de la méililite de l'uncompahgrite produit différents minéraux calciques et/ou titanifères : perovskite, grenats Ti et grenats Ca (Larsen, 1942).

Les méililites sont instables à des températures inférieures à 500°C pour l'akermanite et 600°C pour la gehlenite en présence d'une pression de vapeur d'eau de 4,8 à 6,7 kbar (Deer *et al.*, 1992). Cependant, ces minéraux peuvent être considérés comme métastables dans des conditions actuelles de gisement des roches à méililite.

c) Conclusion

A la lumière de cette revue bibliographique, les cibles chimiquement les plus proches et de dimensions suffisantes sont des roches ultrabasiques à méililite de type uncompahgrite.

Les zones à gehlénite des roches carbonatées métamorphisées peuvent être considérées également comme cibles potentielles. Néanmoins, un supplément d'information sur leur chimisme et leurs dimensions est souhaitable.

Les informations disponibles concernant la stabilité supergène des méililites sont inexistantes. Il en est de même à fortiori des connaissances sur le comportement à l'altération de métaux lourds (Zn) pouvant entrer exceptionnellement dans la constitution de ces minéraux.

<b>HERCYNITE</b>	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Minéral accessoire de roches métamorphiques	Ubiquiste
<b>GAHNITE</b>	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Minéral accessoire de gisements de Zn, pegmatites, roches métamorphiques	Inde, USA, Ecosse, Suède
<b>FRANKLINITE</b>	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Minerai Zn	USA (Franklin, N.J.)
<b>CHROMITE</b>	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Minéral accessoire des roches ultrabasiques	Ubiquiste
		Indice	France (Alpes, Bretagne)
		Minerai Cr	Grèce, Turquie
<b>SPINELLE Cr</b>	Fe, Cr, Zn, Al, Mg	Minéral accessoire des roches ultrabasiques	Ubiquiste
<b>SPINELLE Cr-Zn</b>	Fe, Cr, Zn, Al, Mg	Minéral accessoire des roches ultrabasiques	France (Montagne-Noire)

Tabl. 6.2 - Composition et occurrence des spinelles à Fe, Al, Zn, Cr, Al.

	1	2	3	4	5	6
<b>SiO<sub>2</sub></b>	30,2	36,6	32,4	39,8	31,2	38,3
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	17,9	8,0	11,8	10,6	8,9	6,1
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,6	11,3	11,0	8,2	11,3	11,5
<b>MgO</b>	3,5	18,2	11,0	12,8	18,7	8,1
<b>CaO</b>	32,1	15,1	15,3	19,9	17,6	29,0
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2,4	2,9	3,4	3,5	1,3	2,2
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,4	1,4	1,3	2,1	2,1	0,3
<b>TiO<sub>2</sub></b>	2,0	2,5	2,9	1,4	2,5	1,8
<b>CO<sub>2</sub></b>	-	-	6,5		2,5	0,8
<b>H<sub>2</sub>O<sup>+</sup></b>	-	1,6	1,1	1,6	2,9	0,5

1 - Echantillon n° 8

2 - Basalte à melilite (Allemagne, Rittmann, 1960)

3 - Ankaratrite (Haut-Rhin, Couturier *et al.*, 1967)

4 - Turiaïte (Presqu'île de Kola, Borodine et Pavlenko, *in* Sorensen, 1974)

5 - Alnoïte (Nockolds *et al.*, 1978)

6 - Uncompahgrite (Colorado, Larsen, 1942).

Tabl. 6.3 - Composition chimique (en %) de roches éruptives à mélilite.

#### **6.2.4. Références**

Ashley P.M., Martyn J.E. (1987) . Chromium-bearing minerals from metamorphosed hydrothermal alteration zone in the Archean of Western Australia. *Neues Jahrbuch Miner. Abh.*, 157, p. 81-111.

Augusthis S., Mposkos E. (1982). Differential leaching of Fe and Cr from chromite grains in laterites and birbirites. *UNESCO symp. on metallogeny of mafic and ultramafic complexes, Athens, 1980*, p. 214-226.

Béziat D., Monchoux P. (1991). Les spinelles chromozincifères du district aurifère de Salsigne (Montagne Noire, France). *Eur. J. Mineral.*, 3, p. 57-969.

Burkhard D.J.M. (1993). Accessory chromium spinels : their coexistence and alteration in serpentinites. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 57, p. 1297-1306.

Couturier A., Siat A., Weil R. (1967). Sur un filon à ankaratrite dans le gneiss granitique des Trois-Epis (Haut-Rhin). *Bull. Serv., Carte géol. Als. Lorr.*, 20, 1, 107-110.

Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (1992); An introduction to the rock-forming minerals. 2nd ed. Longman Scientific and Technical.

Friedrich G., Marker A., Kanig M., Germann A. (1987). Mineral prospecting and geological mapping in laterite covered areas of Brazil. *BMFT RG 8301 5 - Final report*.

Golding H.G., Bayliss P. (1968) . Altered chromite from the Coolac serpentine belt, New South Wales, Australia. *Amer. Mineral.* , 53, p. 162-183.

Hague J.M., Baum J.L., Herrmann L.A., Pickering R.J. (1956) . Geology and structure of the Franklin-Sterling area, New Jersey. *Bull. geol. Soc. Amer.*, 67, p. 435-474.

Hernandez J. (1973). Le volcanisme tertiaire des monts du Forez (Massif central français) : basanites à analcime, à leucite et néphélinites à méililite. *Bull. Soc. fr; Minéral. Cristallogr.*, 96, 303-312.

Hernandez J. (1976). Données nouvelles sur la composition minéralogique de la néphéline de Marcoux (Forez). *Bull. Soc. fr; Minéral. Cristallogr.*, 99, p. 61-66.

Hottin A.M., Aloub O. (1990); Les chromites hydrothermales accompagnant les minéralisations sulfurées et aurifères du district d'Ariab (Reds Sea Hills, Soudan). *Chron. rech. min.*, 498, p. 15-27.

Kimball K.L. (1990). Effets of hydrothermal alteration on the composition of chromian spinels. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 105, p. 337-346.

Lacroix A. (1920). Sur un nouveau spinellide, la chromohercynite provenant de Madagascar. *Bull. Soc. fr. Min.*, 43, 69 p.

- Larsen E.S. (1942). Alkalic rocks of Iron Hill Gunnison County, Colorado. U.S. Geol. surv. Prof. Paper 197-A.
- Loughnan F.C. (1969). Chemical weathering of the silicate minerals. American Elsevier Publishing Co., Inc., New-York.
- Nockolds S.R., O'Knox R.W., Chinner G.A. (1978) . Petrology for students. Cambridge University Press, London.
- Onyeagocha A.C. (1974). Alteration of chromite from the Twin Sisters dunite, Washington, Amer. Mineral., 59, 608-612.
- Phan K.-D., Routhier P; (1964). Altération météorique de chromites de Nouvelle-Calédonie. Bull. BRGM, 4, p. 111- 133.
- Rittmann A. (1963). Les volcans et leur activité. Masson et Cie., Paris.
- Siat A., Weil R., Couturier A. (1958). Sur un filon d'ankartrite recoupant le granite des Crêtes, près du Vatin (Vosges). CR. Acad. Sci., Fr., 246, p. 2915-2917.
- Sorensen H. (1974). The alkaline rocks. John Wiley and Sons, London.
- Tilley C.E. (1947). The gabbro-limestone contact zone of Camas-Mor, Muck, Inverness-Shire. Bull. Comm. Géol. Finlandé, 140, p. 97-105.
- Totok D., Friedrich G. (1988). Chromite potential of the nickel laterite deposit of Gebe/Molluccas (Indonesia). Erzmetall, 41, 11, p. 564-569.
- Ulmer G.C. (1974). Alteration of chromite during serpentinization in the Pennsylvania-Maryland district. Amer. Miner., 59, p. 1236-1241.
- Velde D., Thiebaut J. (1973). Quelques précisions sur la constitution minéralogique de la néphéline à olivine et méilite d'Essey-la-Côte (Meurthe-et-Moselle). Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 96, p. 298-302.
- Williams H., Turner F.J., Gilbert C.M. (1954). Petrography. An introduction to the study of rocks in thin sections. W.H. Freeman and Co., San Francisco.

## **7. ETUDE DU DECHET N° 10 (cendres volantes, EdF)**

### **7.1. CARACTERISATION**

#### **7.1.1. Description macroscopique**

L'échantillon n° 10 se présente sous forme de poudre grise fine contenant des globules plus sombres.

#### **7.1.2. Description microscopique**

Les éléments qui constituent cette cendre forment, en général, des globules ou des individus scoriacés (fig. 7.1 et 7.2). Il peuvent être monophasés ou polyphasés. Leur taille moyenne varie pour les plus fins du micron à la dizaine de microns. Les individus les plus gros peuvent excéder la vingtaine de microns.

#### **7.1.3. Analyse radiocristallographique sur produit brut**

Cette analyse a mis en évidence les minéraux suivants : quartz [SiO<sub>2</sub>], mullite [Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>], phase vitreuse amorphe assez abondante.

#### **7.1.4. Analyse chimique**

Les résultats sont reportés dans le tableau 7.1.

#### **7.1.5. Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives (EDS)**

Les observations MEB montrent que la distribution des atomes lourds est variable selon les individus (fig. 7.1 et 7.2). En général, la phase vitreuse est constituée de Si, Al, Ti, K, Fe contenant des proportions variables de Ca. Quelques globules biphasés contiennent du quartz (fig. 7.5). La présence de globules de mullite à cristaux squelettique d'oxyde de fer est à signaler (fig. 7.3, 7.4 et 7.6). De telles figures existent dans le milieu naturel dans les vitrophyres volcaniques (Augite (Fe, Al, Ti) [(Si, Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] dans verre). Elles s'expliquent par une cristallisation rapide d'un minéral dans une phase encore visqueuse (Ramdohr, 1969). Les globules les plus lourds sont constitués de Fe (wustite : FeO ?) ou de minéral ou alliage à base de baryum (fig. 7.7).

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	TiO <sub>2</sub> %	MnO %	P1000°C %	Total %	P40°C %	P450°C %
0,3	53,5	26,9	4,5	0,95	0,62	0,21	2,1	1,3	0,04	8,3	98,72	0,07	0,99
F ppm	Cl %	Ct %	St %	SO <sub>4</sub> %	NO <sub>3</sub> %	C.or %	CNt %	Li ppm	Be ppm	B ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm
100	0,05	7,25	0,1	< 0,05	0,02	n.d.	n.d.	161	17	68	206	140	67
Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Sr ppm	Y ppm	Nb ppm	Mo ppm	Ag ppm	Cd ppm	Sn ppm	Sb ppm	Ba ppm	La ppm
193	134	200	33	635	62	63	17	0,5	3	< 10	32	1480	74
Ce ppm	W ppm	Pb ppm	Bi ppm	Zr ppm									
252	< 10	40	< 10	350									

Tabl. 7.1. - Echantillon Record 10 - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.

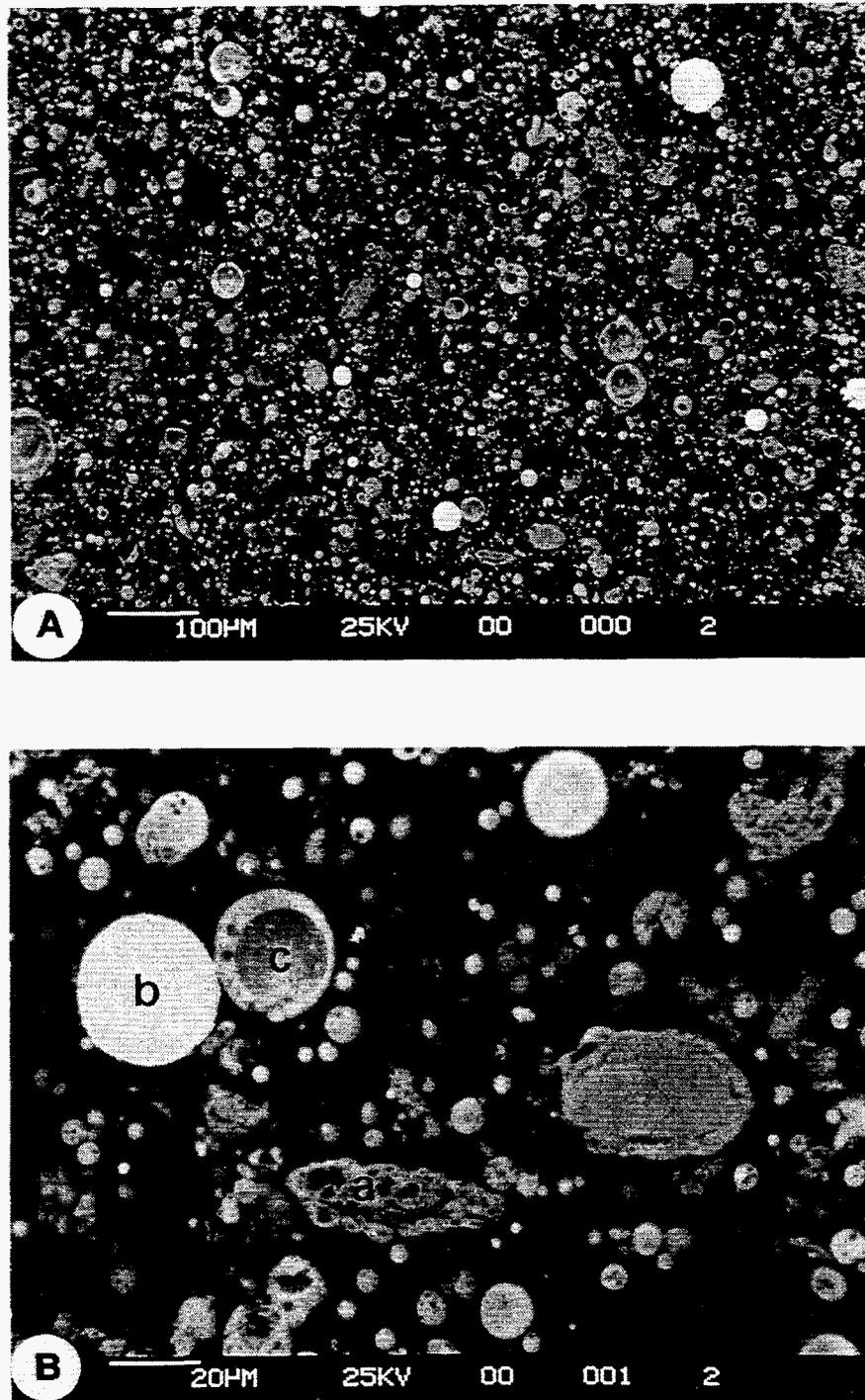


Fig. 7.1 - Echantillon Record 10 - Section polie, produits cendreux (clichés en électrons rétrodiffusés).  
A : vue générale ; B : détail des structures : produits scoriacés (a), globules métalliques (b) et globules biphasés (c).

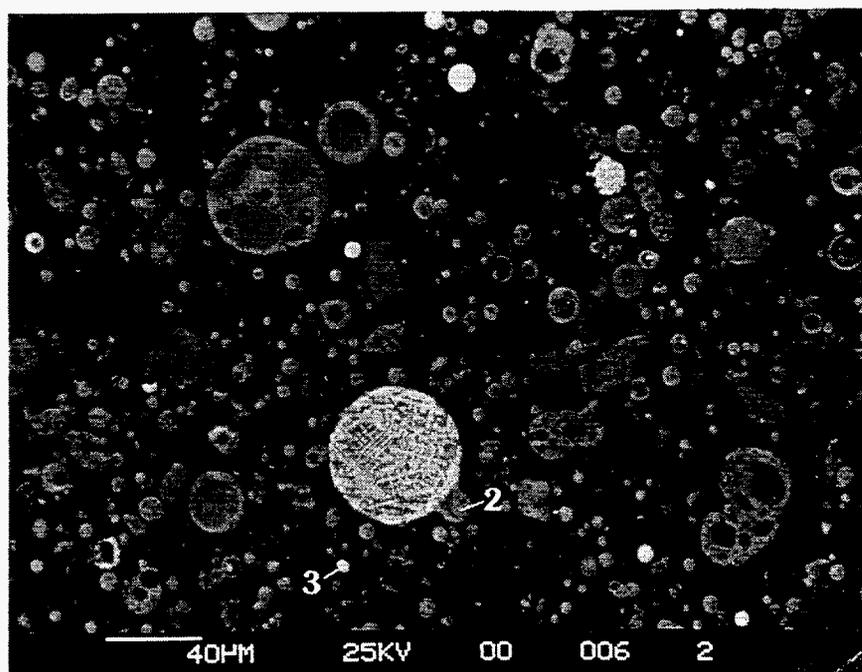


Fig. 7.2 - Echantillon Record 10 - Section polie, détail des structures : produits scoriacés (a), biphasés (b) et globules à croissance squelettique de Fe (c).

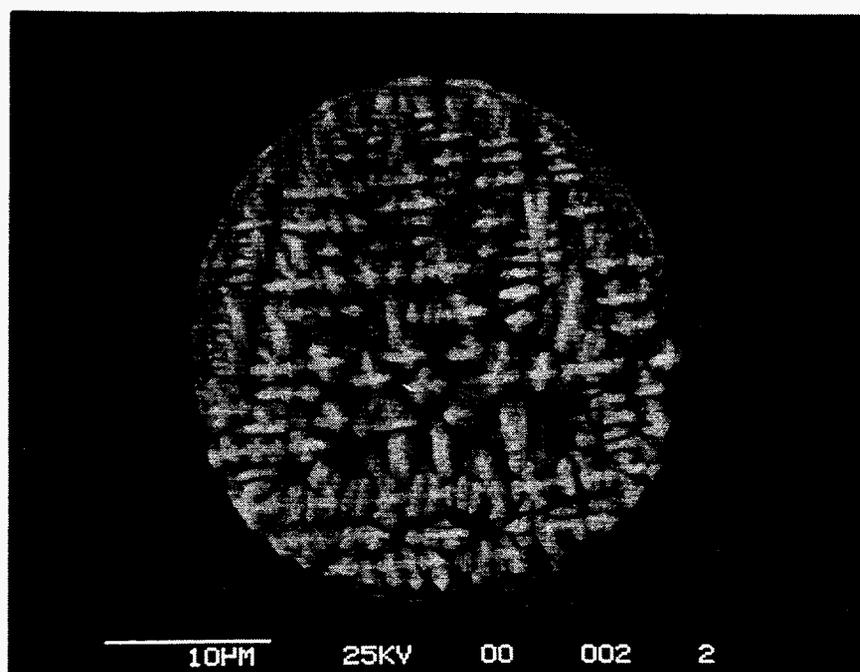


Fig. 7.3 - Echantillon Record 10 - Section polie, détail des globules à croissance squelettique de Fe.

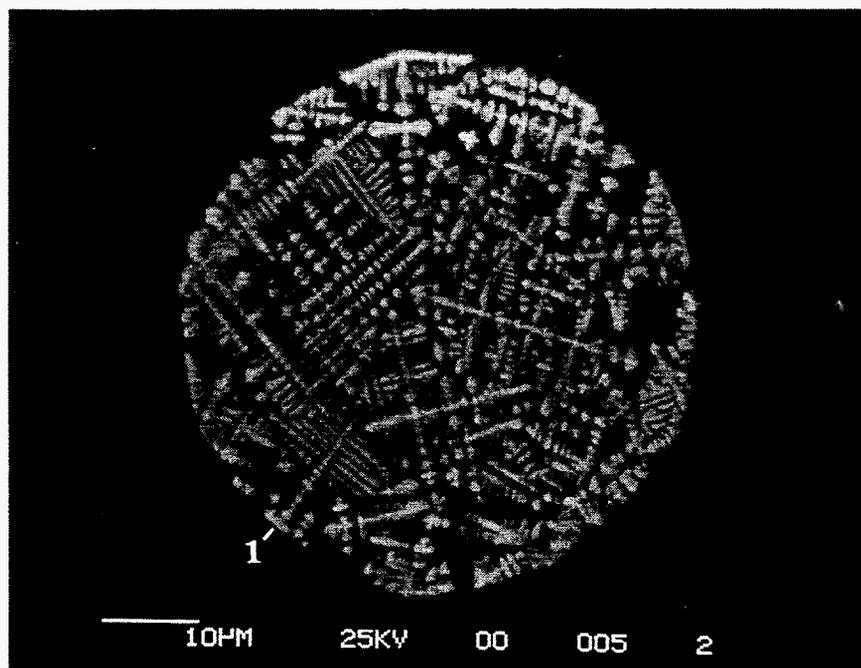


Fig. 7.4 - Echantillon Record 10 - Section polie, détail des globules à croissance squelettique de Fe dans une matrice silico-alumineuse (mullite ?).

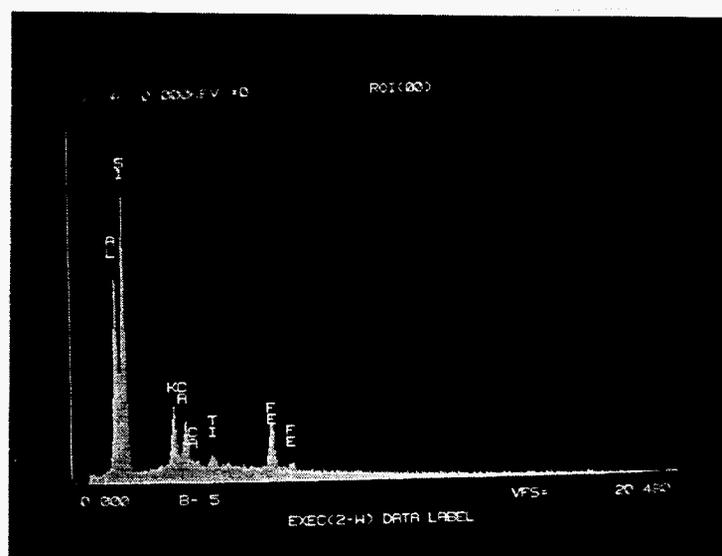


Fig. 7.5 - Echantillon Record 10 - Section polie, analyse semi-quantitative de la répartition des éléments : matrice du globule à fer squelettique (cf. point d'analyse 1, fig. 7.4).

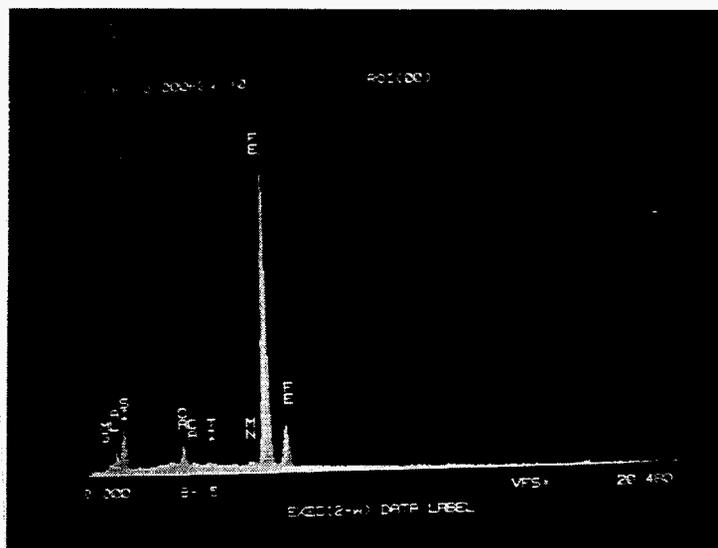


Fig. 7.6 - Echantillon Record 10 - Section polie, analyse semi-quantitative de la répartition des éléments : fer squelettique (cf. point d'analyse 2, fig. 7.2).

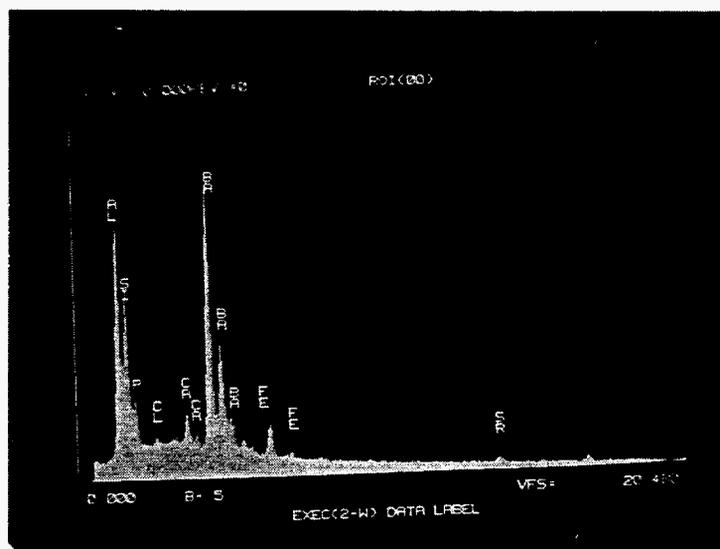


Fig. 7.7 - Echantillon Record 10 - Section polie : analyse semi-quantitative de la répartition sur un globule Z élevé (cf. point d'analyse 3, fig.7.2).

### 7.1.6. Analyse semi-quantitative d'éléments traces

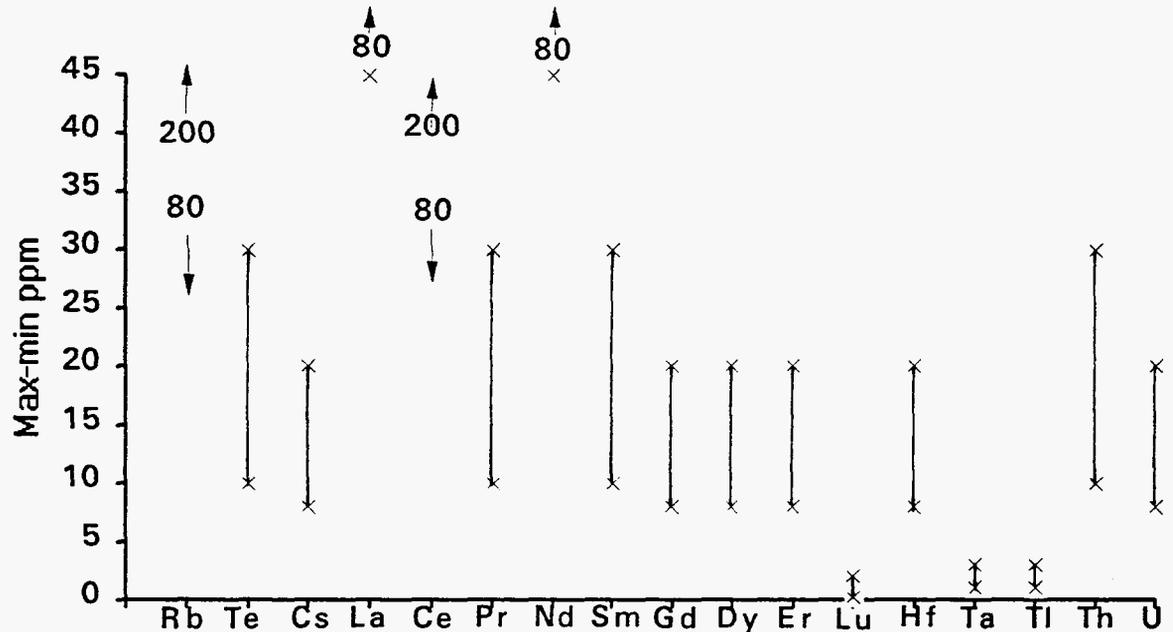


Fig. 7.8 - Echantillon Record 10 - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.

### 7.1.7. Espèces des déchets et espèces naturelles

La mullite est présente dans les xénolithes (enclaves de roches de nature et d'origine étrangère à la roche encaissante) des roches ignées. Il est à remarquer qu'elle est très commune dans la porcelaine. Elle est le seul silicate d'alumine stable à haute température.

### 7.1.8. Discussion

La présence d'une phase vitreuse fait qu'il est très difficile de réaliser une répartition minéralogique des phases que ce soit par analyse semi-quantitative aux rayons X ou par calcul. La comparaison de l'analyse chimique de ce produit et des roches magmatiques ayant des contenus en silice et des teneurs en alcalins (Na + K) (Le Maître, 1984 ; Le Bas *et al.*, 1985) comparables (andésites basaltiques) montre que le produit vis-à-vis des matériaux naturels est sursaturé en aluminium ce qui est manifesté par la présence de mullite. Une comparaison demeure aussi possible avec les roches argileuses chargées en carbone : schistes bitumineux (Vine et Tourtelot, 1970).

Outre des teneurs en carbone total fortes, ces analyses présentent par rapport à un milieu géologique commun des anomalies en métaux (V, Zn, Cr, Cu) et élément incompatible (Zr).

L'apparente anomalie en Rb que ce produit présente n'est due qu'au type de représentation, des teneurs tout à fait comparables sont présentes dans les roches granitiques, exemple des granites de la région du nord-est de Washington et du nord de l'Idaho :  $\approx 210$  ppm (Ikramuddin *et al.*, 1983). La distribution des terres rares ne montre pas d'anomalies notables (fig. 7.9) et est voisine des teneurs enregistrées pour la croûte terrestre ( $\approx 100$  et 10 fois la valeur des chondrites).

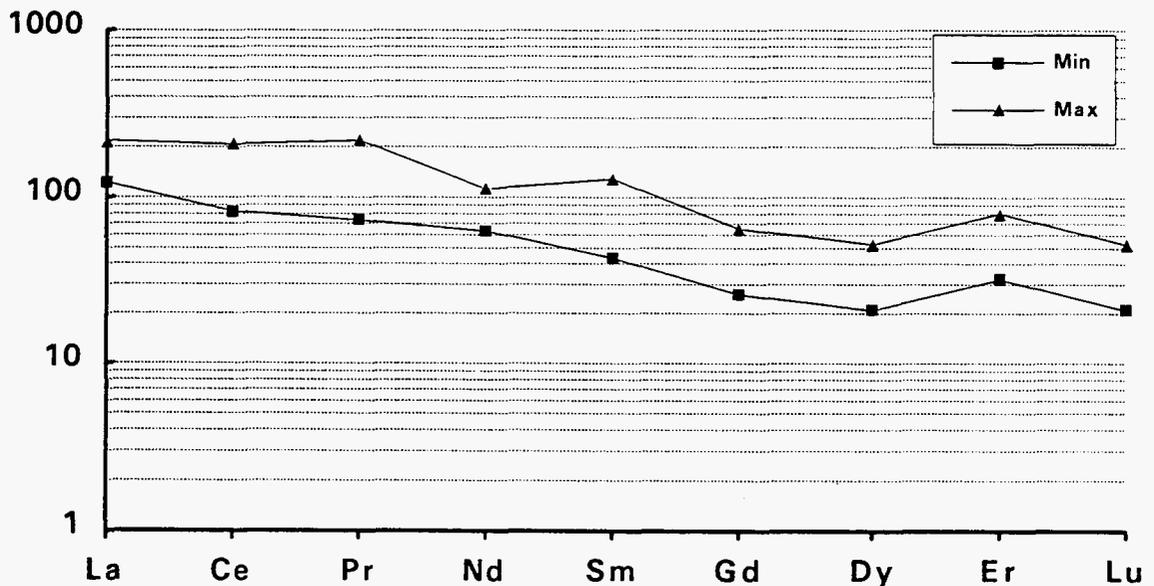


Fig. 7.9 - Echantillon Record 10 - Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.

## 7.2. RECHERCHE D'ANALOGUES NATURELS

### 7.2.1. Introduction

#### a) Concept d'analogie appliqué aux phases vitreuses

Les analyses des échantillons RECORD 10 (cendres volantes EdF) et RECORD 8 (REFIOM EdF), montrent que ces échantillons contiennent une proportion appréciable de phase vitreuse (30 à 80 %). L'examen des spectres EDS au MEB montre que la phase vitreuse de l'échantillon RECORD 10 contient essentiellement Si, Al, Ti, K, Fe et Ca en proportions variables. Le fond en éléments traces de cet échantillon est relativement peu élevé et proche du contenu métallique de certaines roches.

La phase vitreuse de l'échantillon RECORD 8 serait essentiellement composée de Si, Al, Ca, Na, Ti avec probablement des teneurs notables en Pb, Zn et Ba.

Les formations volcaniques peuvent contenir des verres naturels de compositions variables. Certains de ces verres ont déjà fait l'objet de nombreuses études en tant qu'analogues naturels de verres de déchets nucléaires (Côme et Lallemand-Barrès, 1994). On présente ci-après une courte synthèse bibliographique des travaux récents menés sur l'analogie entre les verres volcaniques et les verres nucléaires.

Dans le cas des verres nucléaires, le concept d'analogie n'a pas été utilisé pour créer des verres spécifiques, à l'inverse des céramiques calquées sur des modèles minéralogiques de type sphène ou monazite, mais plutôt pour déterminer le comportement à long terme de verres industriels soumis à des conditions d'altération.

### **b) Axes de recherches**

Au sens large, le concept d'analogie amène aux notions de :

- preuve par analogie ;
- vérification d'hypothèse (durabilité à long terme).

Dans le cas des verres, ces deux approches scientifiques ont été développées, d'une part, par le biais d'études phénoménologiques sur les mécanismes d'altérations des verres et, d'autre part, pour valider des modèles et des hypothèses thermodynamiques.

Les études sur les analogues naturels de verres ont porté sur différentes questions comme l'ont formulé Lutze *et al.* (1987) :

- Quels sont les mécanismes de corrosion ?
- Quelles est la vitesse de corrosion ?
- Est-ce que le mécanisme de corrosion change avec le temps ?
- Quels paramètres contrôlent la corrosion des verres (T, pH, surface exposée/volume liquide, vitesse d'écoulement) ?
- Quels sont les produits d'altération et leur séquence de formation ?
- Quels sont les facteurs qui contrôlent à long terme la dissolution des verres ?
- Peut-on utiliser les verres naturels pour valider les codes de calculs thermodynamiques simulant une altération de verres naturels et nucléaires ?

### **c) Types de verres**

Il existe de nombreuses études sur les verres basaltiques (Islande, mer Rouge, Japon) et plus ponctuellement sur des verres rhyodacitiques et rhyolitiques (Petit *et al.*, 1990a). La plupart des études concernent des altérations de verres basaltiques dans l'eau de mer, mais des études plus récentes concernent des eaux sub-glaciaires. Beaucoup de ces travaux ont servis à valider la notion d'analogie elle-même.

Les verres nucléaires possèdent des compositions chimiques particulières car ils intègrent une proportion non négligeable d'éléments comme B, Li, Cs, lanthanides et radionucléides qui n'existent pas dans les verres naturels. Toutefois, il existe de nombreuses similitudes de composition entre les verres basaltiques et les verres nucléaires, à l'exception du bore et de l'aluminium.

Plusieurs types de verres se forment dans les environnements naturels (Ewing, 1979) : les verres d'impacts météoritiques (tektites), les verres lunaires, les verres rhyolitiques et les verres basaltiques. Ces verres présentent des âges variés des plus récents verres volcaniques à plusieurs centaines de millions d'années (verres volcaniques, météoritiques, verres lunaires) et couvrent une vaste gamme de compositions (tabl. 7.2).

Les verres naturels considérés comme des analogues possibles aux verres de déchets nucléaires sont les tektites (Barkatt *et al.*, 1986), les verres rhyolitiques (Malow and Ewing, 1979; Dickin, 1981) et surtout les verres basaltiques (Lutze *et al.*, 1987 ; Petit, 1991, Crovisier *et al.*, 1986 et 1987).

Les verres peuvent être classés en fonction de leur teneur en silice.

Les verres de tektites et de rhyolites contiennent généralement de 70 à 75 % SiO<sub>2</sub>, les verres basaltiques de 45 à 50 %. La principale différence entre les verres nucléaires et les verres basaltiques est liée à la plus forte teneur en alcalins et surtout à la présence d'oxyde de bore qui est inexistant dans les verres naturels. Dans une certaine mesure B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été considéré comme un équivalent à Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présent dans les verres naturels. Ces deux éléments sont des constituants du réseau et aident à stabiliser la structure du verre. De plus, on a considéré leur comportement chimique comme relativement analogue (Lutze *et al.*, 1987).

Type de verre	Basaltique	Rhyolitique	Tektite	Rhyolitique	Basaltique	Verre nucléaire R7T7
référence	Crovisier <i>et al.</i> (1992)	Magonthier <i>et al.</i> (1992)	Lutze <i>et al.</i> (1987)	Lutze <i>et al.</i> (1987)	Lutze <i>et al.</i> (1987)	Michaux <i>et al.</i> (1992)
SiO <sub>2</sub>	48,9	75,3	71,2	73,1	50,3	45,5
TiO <sub>2</sub>	2,54	0,4	0,8	0,2		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,9	11,9	12,5	11,9	17,3	4,9
FeO	13,0	3,1	5,3 (Fe+Mn)	2,6 (Fe+Mn)	11,0 (Fe+Mn)	6,5
MnO	0,2					
MgO	6,3		2,9	1,0	3,9	
CaO	10,8	1,7	3,1	2,6	2,8	4,0
Na <sub>2</sub> O	2,7	4,1	1,5	3,5	4,9	9,8
K <sub>2</sub> O	0,4	2,6	1,9	4,5	1,9	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,3					
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +	-					
Li <sub>2</sub> O +	-					17,4
Cs <sub>2</sub> O	-					
Total	99,1	99,1	99,2	99,4	92,1	88,1

Tabl. 7.2 - Composition chimique de différents verres naturels et nucléaires.

• Les tektites et les verres rhyolitiques

Les tektites se présentent sous la forme de fragments arrondis de 1 mm à quelques dizaines de centimètres. Ils apparaissent comme des objets isolés sur des aires d'environ 10 000 km<sup>2</sup>. Leur âge varie de 100 000 ans à 35 Ma. Ces objets présentent généralement des cortex d'hydratation et de dévitrification. La durabilité de ces verres est attribuée à la forte teneur en silice et alumine et à la faible proportion d'alcalins (< 4%).

Les verres rhyolitiques montrent une stabilité inférieure du fait d'une concentration en alcalins plus élevée et présentent généralement des couches hydratées et dévitrifiées (Zielinski *et al.*, 1977).

#### • Les verres basaltiques

L'analogie entre les verres basaltiques et les verres borosilicatés de déchets nucléaires a été établie pour la première fois par R.C. Ewing (1979). L'analogie a été basée sur des compositions proches et des vitesses d'altérations expérimentales très similaires (Friedman et Trembour, 1978).

C.C. Allen (1983) a été le premier à prêter attention à la similarité des produits d'altération entre les verres borosilicatés et les verres basaltiques. Les produits d'altération des verres (palagonites) se forment dans différents environnements géologiques

- dans les rides médio-océaniques lorsque le verre des pillows basaltiques réagit avec l'eau de mer à 4°C ;
- dans les environnements sub-glaciaires où le verre est altéré par la fonte de la glace à 0°C (Jercinovic et Ewing, 1987 ; Grambov *et al.*, 1986) ;
- par altération hydrothermale dans des systèmes géothermiques (Jercinovic et Ewing, 1987).

### 7.2.2. Etudes phénoménologiques

#### a) Mécanismes d'altération

Les stades précoces de l'altération des verres ont été étudiées en détail par le biais d'expériences de corrosion (Petit, 1991 ; Magonthier *et al.*, 1992). Les évolutions à plus long terme, et notamment les transformations des phases amorphes ont été étudiées sur des altérations en conditions naturelles tantôt au fond des océans (Zhou *et al.*, 1987 ; Petit *et al.*, 1990a), tantôt en conditions sub-glaciaires (Crovisier *et al.*, 1992 ; Magonthier *et al.*, 1992).

L'altération d'un verre peut se décrire par un stade précoce constitué d'une couche hydratée au sein du verre recouverte par une phase amorphe (palagonite s.s.). Le stade avancé de l'altération, se marque par le développement de phases cristallines aux dépens de la palagonite (fig. 7.10).

#### • Stades précoces de l'altération

J.C. Petit *et al.* (1990a) a montré par RNRA que le stade précoce de l'altération du verre se marque par une hydratation sur une couche de quelques microns, contrebalancée par une libération de Na (fig. 7.11). Lorsque les solutions de lessivage correspondent à des saumures, le processus d'hydratation et de lessivage des alcalins est apparemment ralenti. Les premiers stades de l'altération du verre s'accompagnent également d'une diminution de la concentration en SiO<sub>2</sub> et d'une accumulation relative d'éléments lourds (Fe et terres rares notamment).

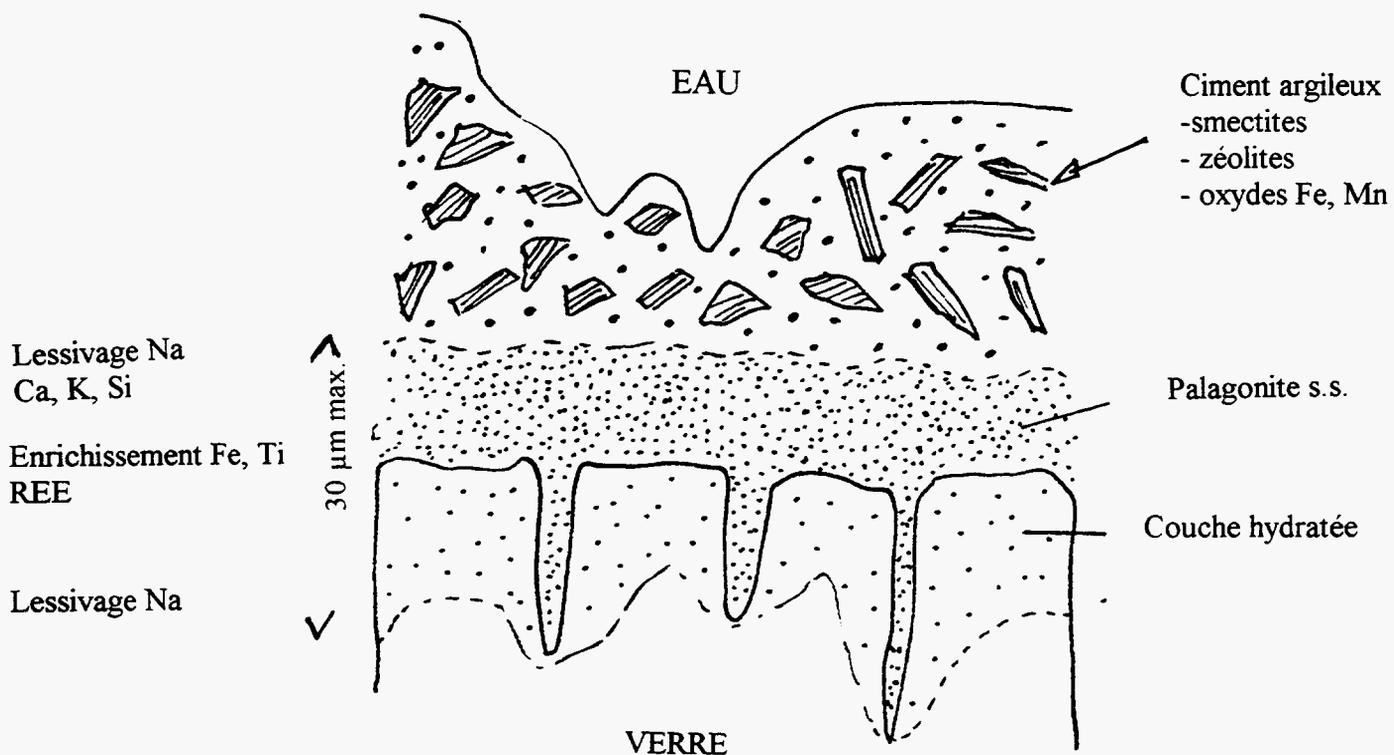


Fig. 7.10 - Schéma du système d'altération d'un verre.

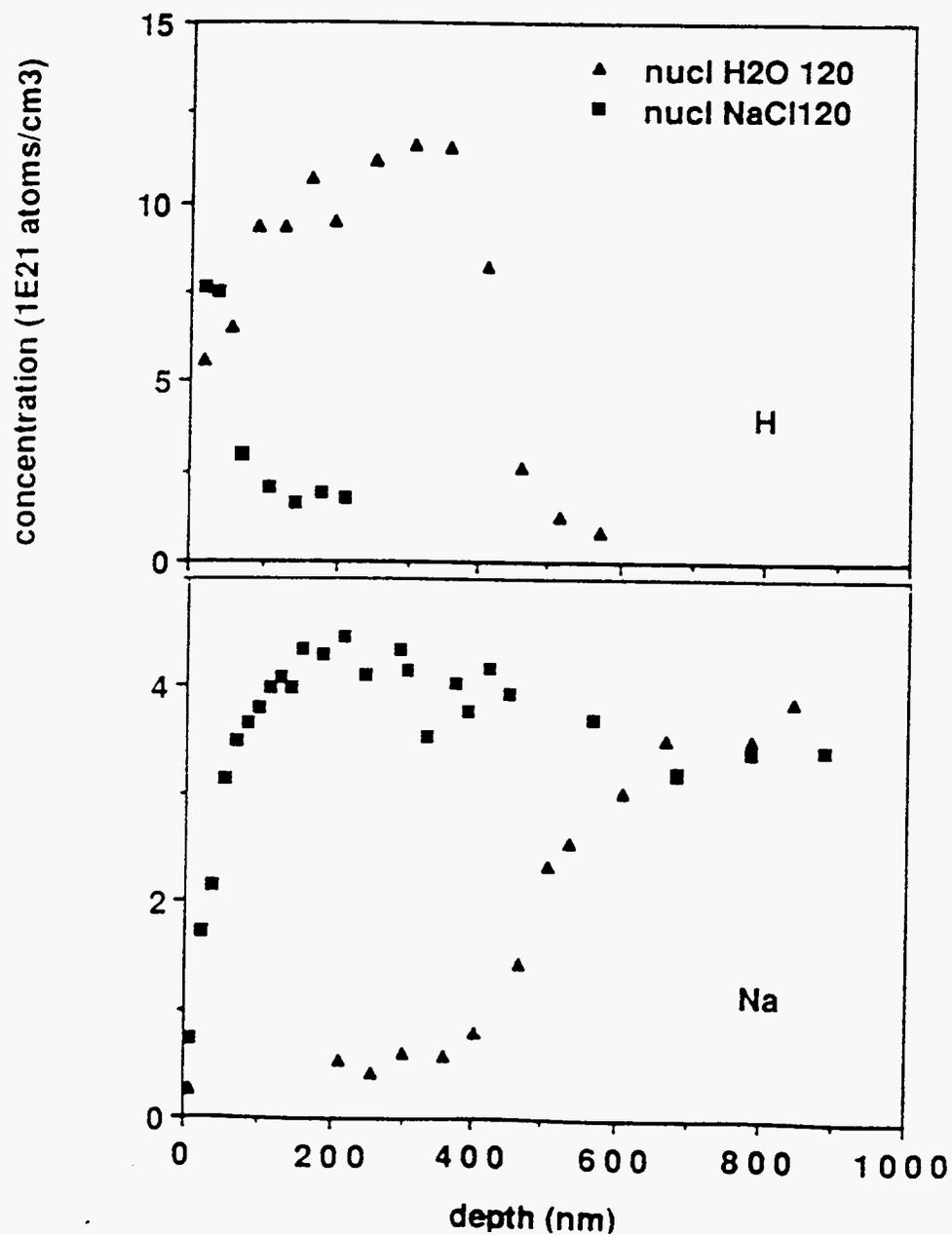


Fig. 7.11 - Profils des concentrations en H et Na obtenus par RNRA sur le verre nucléaire R7T7 lessivé 13 h à 120°C (extrait de Petit *et al.*, 1990a).

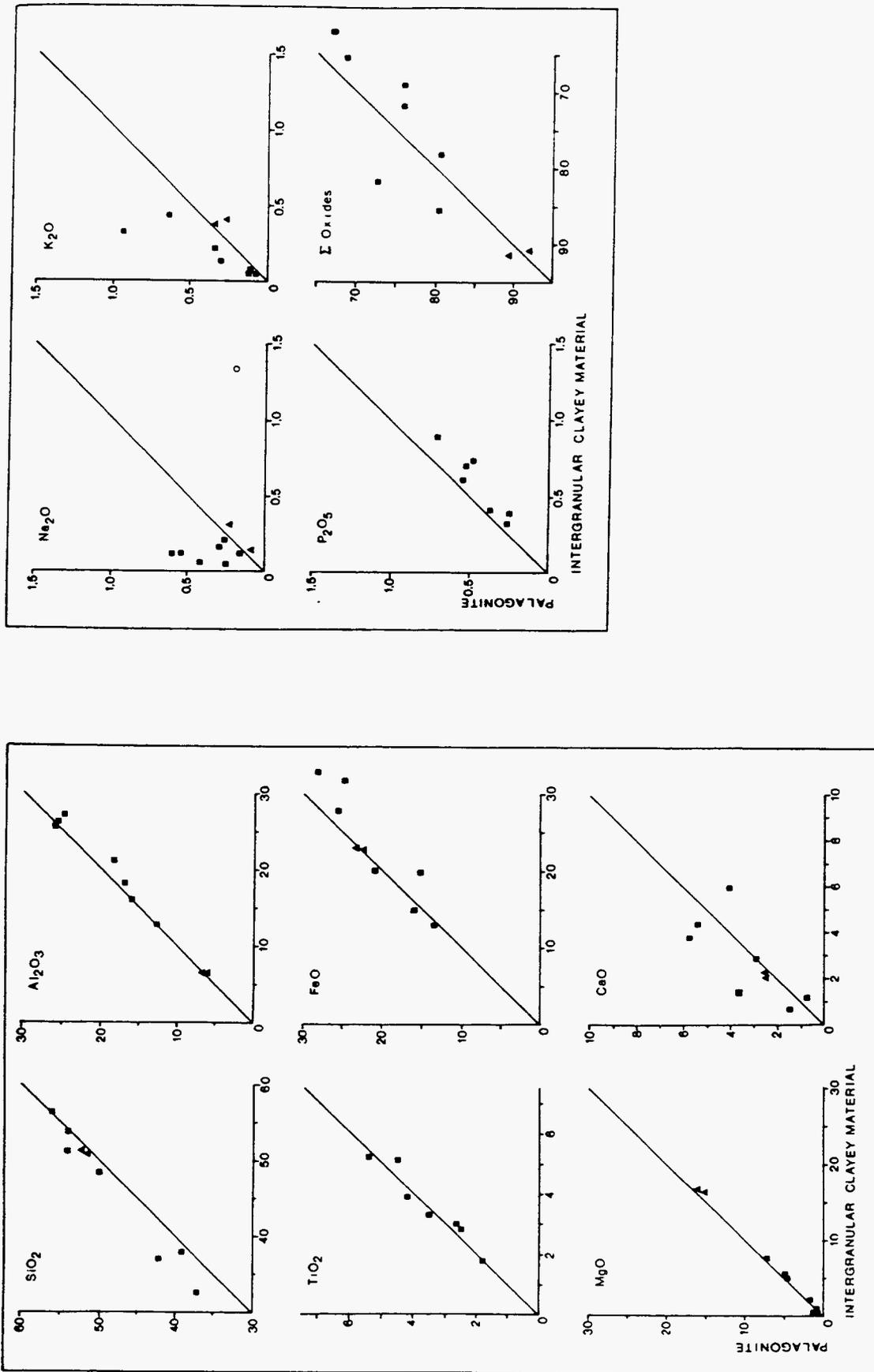


Fig. 7.12 - Comparaison entre les compositions chimiques de la croûte de palagonite et du ciment argileux intergranulaire (extrait de Crovisier *et al.*, 1992).

La phase précoce de corrosion du verre correspond à un échange d'ions  $H^+$  avec des éléments modifiant le réseau silicaté (Na, Li, Cs). D'autres mécanismes d'altérations sont également évoqués, comme l'hydrolyse, la repolymérisation et la diffusion de molécules d'eau au sein du verre.

• **Stades avancés de l'altération**

L'altération naturelle des verres en milieu océanique ou sub-glaciaire se traduit par le développement d'une croûte microscopique de palagonite autour des plages de verres (Noack, 1979 ; Crovisier, 1989). Dans la porosité, entre les plages de verre altéré, se développe un ciment de cristaux sub-microscopiques associés à la phase amorphe résiduelle. Les épaisseurs de palagonite dans le cas d'altérations naturelles excèdent rarement  $30 \mu m$  (Crovisier *et al.*, 1992).

*Comportement géochimique*

Les analyses à la microsonde électronique de verres basaltiques naturellement hydratés correspondant à une phase palagonitique montrent en général un lessivage en Si, Mg et Ca par rapport au verre initial. Fe et Ti sont enrichis et Al reste constant.

Dans le cas d'altération météorique, le lessivage d'éléments du verre se fait dans l'ordre suivant : Na, K, Mg, Ca, Al, Si, Fe et Ti comme l'ont montré M.J. Jercinovic et R.C. Ewing (1987). Les altérations océaniques en revanche montrent une conservation partielle de Na et K au sein des phases hydratées.

J.L. Crovisier *et al.* (1992) ont montré que dans le cas d'altérations en milieu sub-glaciaire, l'étape de transformation de la palagonite en ciment argileux se fait à chimisme constant (fig. 7.12). Le processus de lessivage des éléments mobiles se déroule essentiellement lors de la phase d'hydratation du verre et surtout précipitation de la palagonite. S.R. Gislason et H. Eugster (1987) par expérimentation et J.L. Crovisier (1989) par analyse des altérations naturelles concluent donc à une dissolution congruente du verre, puis à une formation de la palagonite par dislocation totale des structures du verre et par précipitation d'espèces minérales ayant atteint leur limite de solubilité

*Minéralogie des phases néoformées*

Les phases cristallines correspondent généralement à des argiles ou des zéolites qui se forment soit par remplacement au sein de la couche amorphe de la palagonite, soit par reprécipitation sur la surface altérée du verre (Lutze, 1988). La nature de ces phases résultent non seulement de la composition originelle du verre, mais aussi de la composition et du temps de contact de la solution d'altération.

Les argiles sont les minéraux néoformés les plus courants et apparaissent tantôt sous la forme d'une phase de remplacement, tantôt comme ciment entre les grains de verre altéré.

## LES ARGILES

Les smectites-Fe sont relativement courantes et notamment sous la forme de saponite (Crovisier 1989). Dans le cas d'altérations sub-glaciaires, le ciment argileux intergranulaire est composé d'un mélange de particules cristallisées et amorphes aux populations de chimisme hétérogène. Les particules cristallisées identifiées appartiendraient à des glauconites, nontronites, céladonites (argiles à Ca et Mg et Na) associés à des gels amorphes de Fe, Ti et Al.

## LES ZEOLITES

Les zéolites sont observées dans les cas d'altération météorique et océanique sur des verres basaltiques. La zéolite se présente systématiquement au-dessus d'un cortex de palagonite et apparaît comme un stade évolué de l'altération. Sur les verres d'Islande, les zéolites ne sont abondantes que sur les échantillons altérés par l'eau de mer ; les altérations météoriques d'âge supérieur à 0,7 Ma et les échantillons altérés à haute température .

La chabazite  $[\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}.6\text{H}_2\text{O}]$  est la zéolite la plus commune (Jercinovic et Ewing, 1987 ; Crovisier *et al.*, 1992). D'autres zéolites ont également été identifiées dans le cadre d'altérations expérimentales comme l'analcime  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6.\text{H}_2\text{O}$  ; la phillipsite  $[\text{K},\text{Na},\text{C}]_{1-2}(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{16}.6\text{H}_2\text{O}$  ; la thomsonite  $[\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}.6\text{H}_2\text{O}]$  ; la tobermorite  $[\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2.4\text{H}_2\text{O}]$  et la gyrolite  $[\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_7(\text{OH}).\text{H}_2\text{O}]$  (Jacobson and Moore, 1986).

Comme pour les palagonites, les zéolites sont plus alcalines dans l'eau de mer que celles formées par de l'eau douce. Les zéolites se forment dans des conditions de faibles vitesses d'écoulement et lorsque l'altération du verre est bien développée. Elles constituent ainsi un indicateur de milieu et d'avancement de la réaction (Grambow *et al.*, 1986).

### • Altérations continentales des verres basaltiques

Il existe peu d'études portant sur l'altération continentale des verres et notamment en zone non saturée, c'est-à-dire dans les sols. Il semblerait que sous climat équatorial, où les processus d'érosion chimique sont prédominants, il n'y ait pas formation de palagonite, au sens minéralogique du terme. Les altérations continentales se caractérisent en général par un fort drainage et des eaux de percolation sont fortement diluées. Les observations de G. Sifferman et G. Millot (1968) et P. Singer (1974) tendent à montrer qu'il n'y a pas développement de phase amorphe secondaire mais néoformation de gibbsite  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ , halloysite  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4.2\text{H}_2\text{O}]$  ou kaolinite  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ . D'après J.L. Crovisier *et al.* (1992) le développement de la palagonite est lié à un environnement confiné favorable à la précipitation de minéraux du type montmorillonite.

P. Quantin (1989) a étudié des profils d'altération sur des cendres basaltiques datées en milieu tropical de moins de 500 ans à plus de 10 000 ans. D'un point de vue géochimique, les résultats montrent des comportements analogues aux altérations marines ou sub-glaciaires, la totalité de Ca, Na et K est lessivée, 5-10 % du stock de Mg sont préservés dans le sol et 60-70 % de la silice sont remobilisés. Al, Fe et Ti sont totalement préservés. Sur les cendres récentes (< 500 ans), les premières phases à précipiter sont l'opale  $[\text{SiO}_2 \text{ amorphe}]$ , l'hisingérite [ferrisilicate amorphe], allophane [aluminosilicate amorphe] et la ferrihydrite  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ . Sur les cendres plus âgées (1500-2000 ans), la ferrihydrite se transforme en

composés mieux cristallisés de type hématite [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ] ou goethite [ $\text{FeOOH}$ ]. L'allophane se transforme en halloysite, puis en kaolinite. Le fer et magnésium présents dans l'allophane se transforment en argile du type beidellite (smectite).

## b) Vitesses d'altération

### • Estimation des vitesses d'altération

Les verres sont des phases métastables dans les conditions de surface, leur transformation en produits d'altération stables est le résultat d'un processus de corrosion du verre qui est relativement lent. Des approches naturalistes et expérimentales ont été menées pour déterminer les vitesses de corrosion des verres.

Il y a eu de nombreuses tentatives pour établir une corrélation entre la durée de l'altération des verres basaltiques et l'épaisseur du cortex altérée (Juteau *et al.*, 1979 ; Friedman et Trembour, 1978 ; Grambov *et al.*, 1985). La difficulté majeure pour l'estimation de la vitesse d'altération dépend de la possibilité de datation du verre, mais aussi de la durée du contact eau-verre. La corrosion peut effectivement être stoppée par la néoformation de minéraux secondaires qui vont "blinder" le verre et éviter ainsi tout contact avec l'eau (Lutze *et al.*, 1987).

B. Grambov *et al.* (1986) ont mené une étude comparative sur les vitesses de corrosion des verres naturels. Les vitesses d'altération du verre se rangeraient dans deux catégories :

- 3-20  $\mu\text{m}/1000$  ans au fond des océans où la concentration en silice dans l'eau varie entre 0,4 à 4 mg/l ;
- 0,1  $\mu\text{m}/1000$  ans dans les verres recouverts par des sédiments où la silice est à saturation vis-à-vis du quartz (fig. 7.13).

Ces valeurs sont analogues à celles mesurées par J.L. Crovisier *et al.* (1992) sur des épaisseurs de cortex de palagonite (0,15  $\mu\text{m}/1000$  ans). Dans un système ouvert, le développement de la croûte palagonitique aurait une vitesse de 3 à 30  $\mu\text{m}/1000$  ans au stade initial, puis se stabiliserait à une vitesse de 0,1  $\mu\text{m}/1000$  ans (Grambov *et al.*, 1985).

Sur des tektites, les vitesses d'altérations mesurées d'après l'épaisseur du cortex de palagonite par A Barkatt *et al.* (1986) sont de 2,6  $\mu\text{m}/1000$  ans à 23°C.

D'un point de vue expérimental, J.C. Petit *et al.* (1990b) ont tenté de mesurer des vitesses de corrosion par des tests de lessivage de poudre de verre en appliquant différentes solutions de lessivage et différentes températures. La vitesse de corrosion du verre a été mesurée par Spectrométrie d'Effet Rutherford (RBS) en analysant la concentration en ions  $\text{H}^+$  à différentes épaisseurs du verre. Les vitesses sont estimées entre 10 nm/h pour 4 h au début de la corrosion, puis se stabilisent à 0,1 nm/h pour 36 j, soit environ 1  $\mu\text{m}/\text{an}$ .

### • Influence des éléments étrangers sur l'altération du verre

Il existe peu d'études sur les interactions verres - éléments extérieurs. Toutefois, N. Godon (1988) a montré que les vitesses de corrosion du verre sont deux à trois fois plus élevées lorsque que le verre est au contact d'une phase argileuse de type illite ou interstratifiée

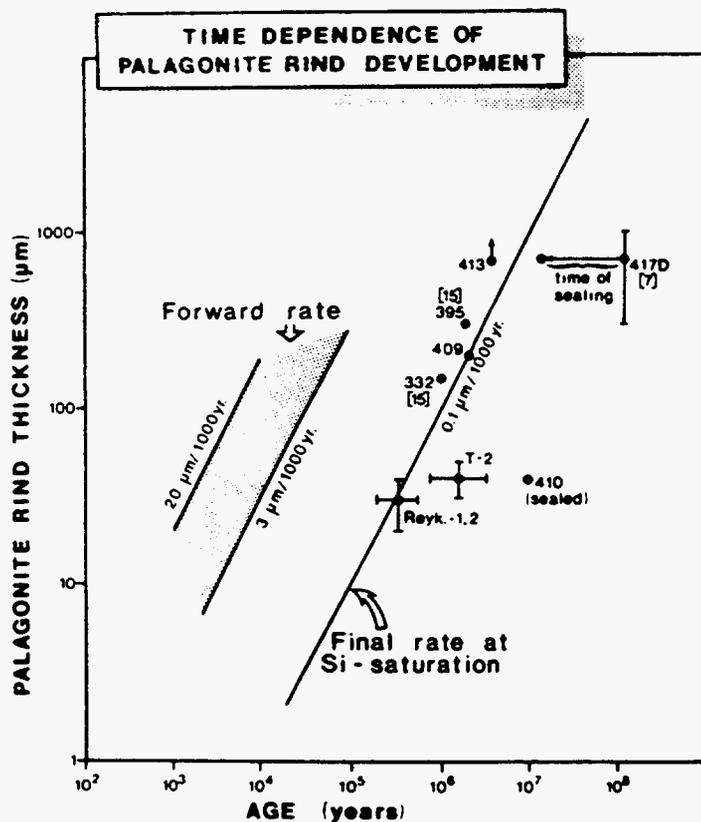


Fig. 7.13 - Graphique log-log des épaisseurs de cortex palagonitique en fonction de l'âge de l'altération. "Forward rate" correspond au taux de réaction lorsque le verre est en contact avec l'eau initiale (faible concentration en silice). "Final rate" correspond à la vitesse de réaction lorsque la solution est concentrée en silice (extrait de Lutze et Grambov, 1987).

beidellite-kaolinite. En revanche, en présence de bentonite sodique, la vitesse de corrosion du verre est similaire à celle d'un verre en contexte isolé. L'accélération de la corrosion du verre au contact de certaines argiles suggère un mécanisme de "pompage" de certains éléments et notamment de Si et Na par les argiles qui déstabiliserait ainsi le verre.

J.C. Dran *et al.* (1992) ont étudié l'influence des acides humiques sur la corrosion d'un verre borosilicaté. Il semble que la présence de faibles concentrations en acides humiques dans les solutions d'altérations peut favoriser considérablement la corrosion des verres et complexer certains éléments. Les solutions chargées en acides humiques empêchent la formations de gels d'hydroxydes à la surface des verre ce qui a pour effet de maintenir un taux de corrosion élevé.

### **7.2.3. Etudes thermodynamiques**

#### **a) Validation des codes de calculs**

Parallèlement aux études comparatives de minéralogie, pétrographie et géochimie menées sur les verres naturels et nucléaires, la notion d'analogues naturels a également été appliquée aux codes de calculs thermodynamiques pour valider les modèles thermodynamiques d'altération des verres. Plusieurs codes de calculs connus (EQ3/6, PHREEQUE, DISSOL) ont été utilisés pour modéliser l'évolution du système verre-solution en fonction de différents paramètres. Ces codes de calculs sont basés sur les hypothèses suivantes :

- la dissolution du verre est supposée stoechiométrique ;
- on postule que l'équilibre est réversible, global et instantané au sein du système ;
- les phases secondaires (amorphes et/ou cristallines) se forment lorsque leurs limites de solubilité sont atteintes.

Les modélisations thermodynamiques menées notamment par J.L. Crovisier *et al.* (1986, 1992) sur des verres basaltiques, M.C. Magonthier *et al.* (1992) sur des verres rhyolitiques et L. Michaux *et al.* (1992) sur un verre nucléaire (R7T7) montrent des résultats cohérents avec les observations et les expérimentations. Bien que la modélisation thermodynamique de telles altérations imposent des limites très contraignantes, notamment sur les rapports solides/liquide, de tels résultats valident les modèles thermodynamiques et leur postulats de base (Petit, 1991).

J.L. Crovisier *et al.* (1986) à l'aide du code de calcul DISSOL ont procédé à des altérations de verres basaltiques dans des conditions sous-marines (fig. 7.14). Dans le cas de l'altération d'un verre interagissant avec de l'eau de mer, la séquence des minéraux néoformés (goethite, hydrotalcite, saponite (smectite), et éventuellement phillipsite (zéolite)) a effectivement été décrite dans les expérimentations (goethite et hydrotalcite pour les stades précoces de l'altération). Les smectites et les zéolites qui correspondent à des stades avancés de l'altération sont observés sur les altérations naturelles anciennes ou dans le cadre d'expérimentations intégrant des procédures de vieillissement artificiel (Lutze *et al.*, 1985).

J.L. Crovisier *et al.* (1992) ont procédé à une modélisation de l'altération du verre en conditions sub-glaciaire. La séquence (fig. 7.15) des minéraux néoformés est alors (ferrihydrite, gibbsite, kaolinite, argile type TOT (ex : smectite), chabazite (zéolite)).

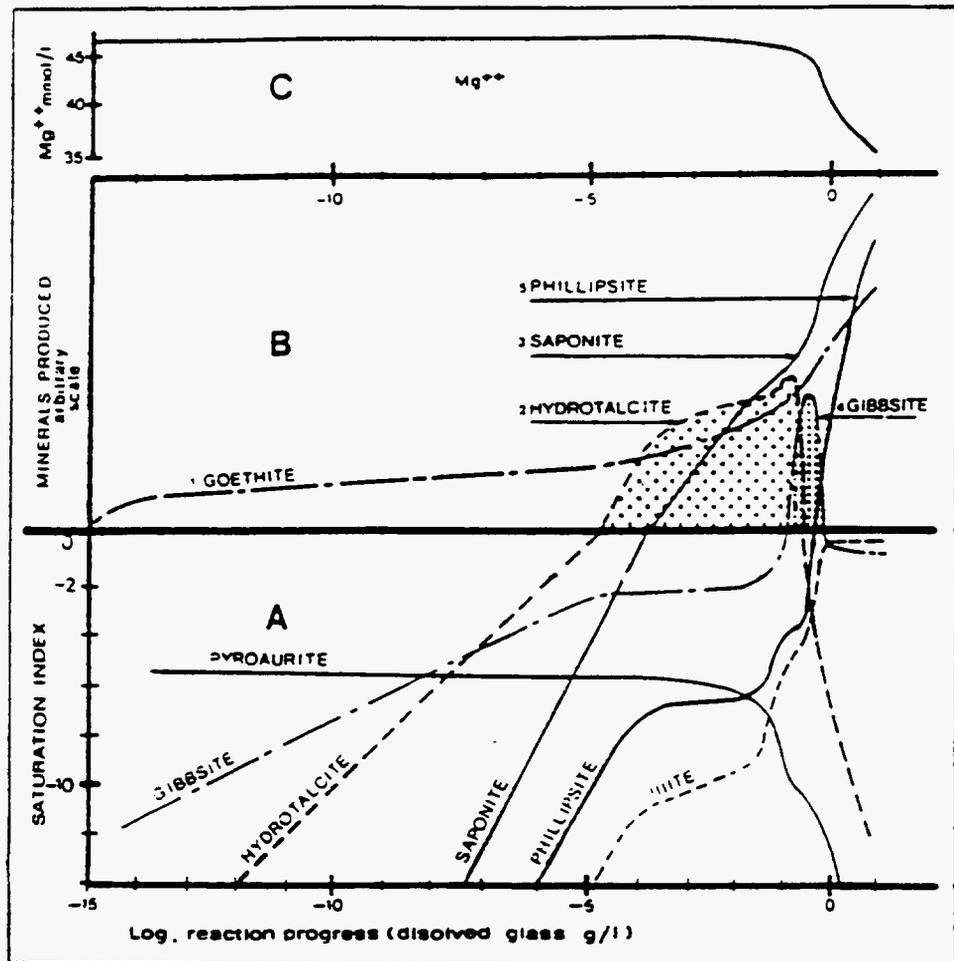


Fig. 7.14 - Modélisation thermodynamique par le code DISSOL de l'interaction verre basaltique/eau de mer à basse température (extrait de Crosier *et al.*, 1986).

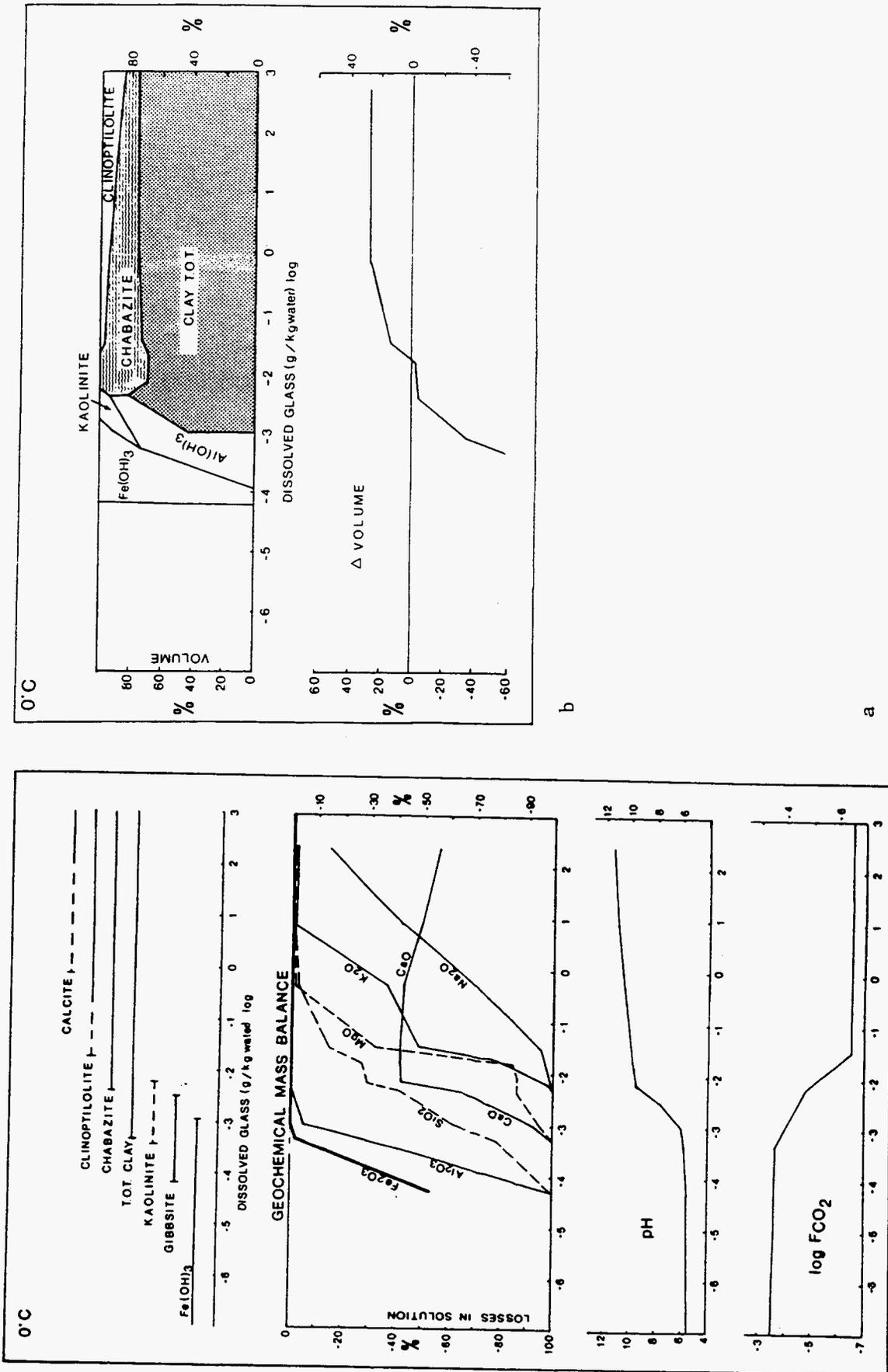


Fig. 7.15 - Modélisation thermodynamique de l'altération d'un verre basaltique en conditions sub-glaciaire. a) Proportions relatives des phases minérales néoformées et variations du volume en fonction de l'avancement de la réaction. b) Bilan chimique des éléments lessivés par la solution. Evolution du pH et de pCO<sub>2</sub> en fonction de l'avancement de la réaction (extrait de Crovisier *et al.*, 1992).

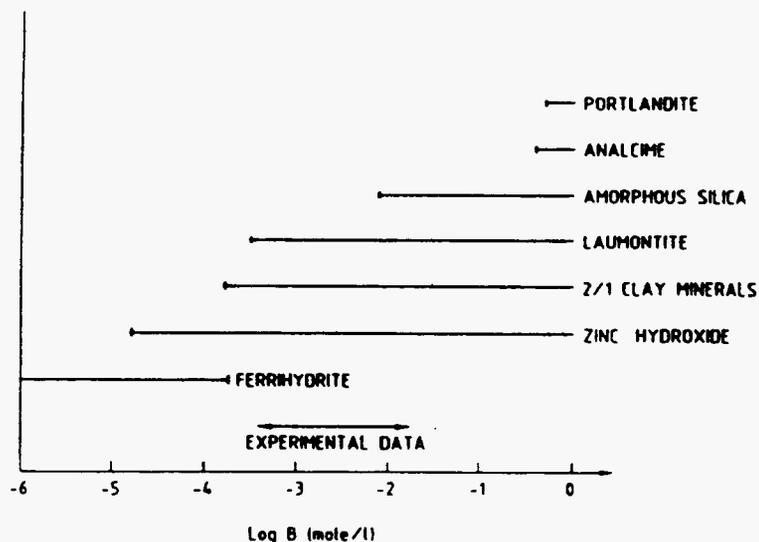


Fig. 7.16 - Modélisation thermodynamique de l'altération du verre nucléaire R7T7 par le code DISSOL.

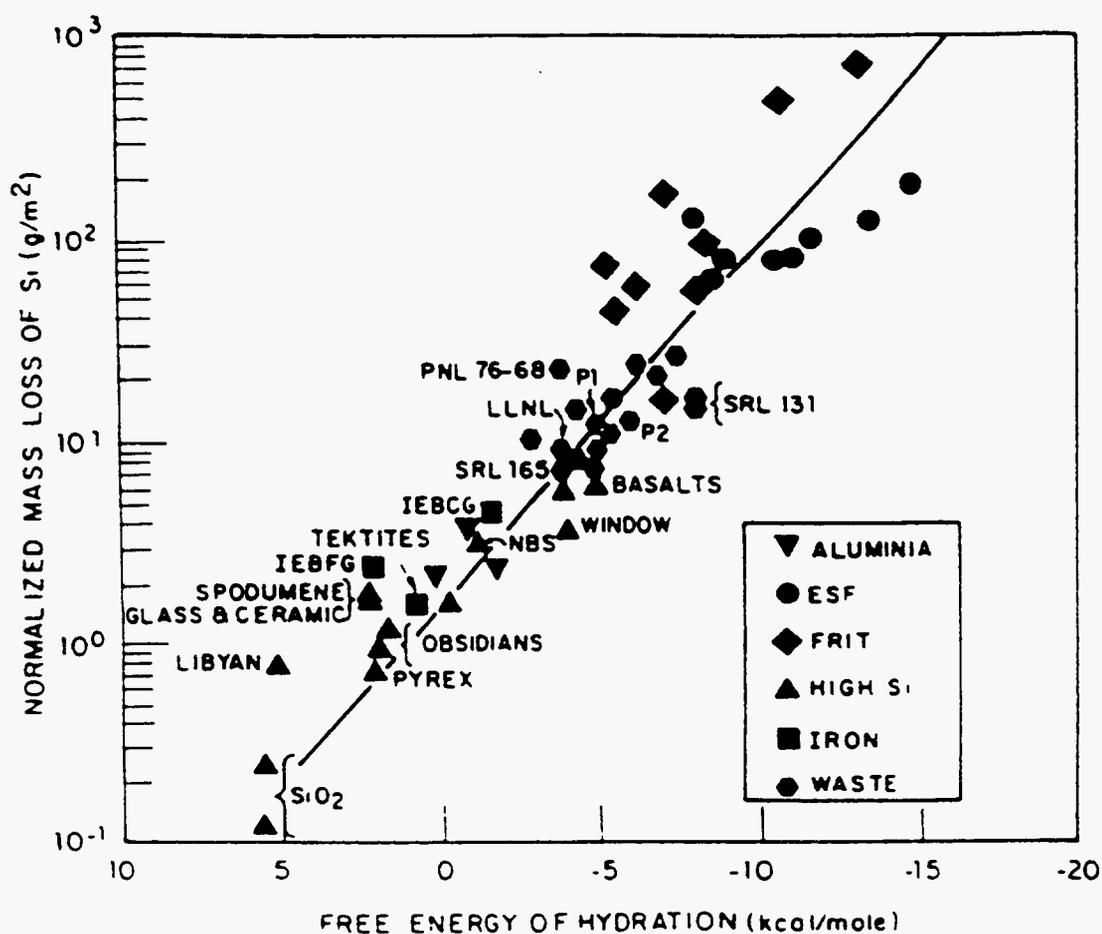


Fig. 7.17 - Taux de relargage de la silice pour différents verres naturels et industriels en fonction de leur énergie libre moyenne d'hydrolyse (extrait de Jantzen et Plodinec, 1984).

L. Michaux *et al.* (1992) ont simulé différentes conditions d'altération du verre nucléaire R7T7 à l'aide du code de calcul DISSOL. Bien que ce verre ait des concentrations en métaux (B, Li, Zn notamment) beaucoup plus élevées que dans la nature. La séquence de minéraux secondaire (ferrihydrite, argile TOT (smectite), laumonite, analcime), (fig. 7.16) est très proche de la séquence d'altération des verres naturels, à l'exception de la portlandite qui serait le terme ultime à précipiter dans ce cas de simulation.

#### b) Approche thermodynamique

L'approche thermodynamique a également été utilisée pour déterminer la stabilité d'un verre en fonction de sa composition par le potentiel de relargage d'un élément constituant comme Si ou un alcalin. A. Paul (1977) a relié le potentiel de stabilité d'un verre à un paramètre thermodynamique comme l'énergie libre d'hydrolyse. L'hydrolyse étant le mécanisme dominant dans l'altération des verres. L'originalité de cette approche consiste à considérer le verre comme une solution solide de composants unitaires (métasilicate de Ca, Silice, oxyde de fer, etc.) dont les énergies libres d'hydrolyses sont connues. L'énergie libre moyenne du verre est ainsi déterminée par la moyenne pondérée des énergies libres des différents constituants. C. Jantzen et M.J. Plodinec (1984) ont appliqué cette méthode à différents types de verres naturels et artificiels (fig. 7.17). Cette approche offre la possibilité de classer les verres de différentes compositions en référence à un paramètre commun qui peut être aisément estimé. La durabilité d'un verre peut alors être estimée par rapport à des verres dont les vitesses d'altération sont connues et quantifiées.

#### 7.2.4. Comportement des métaux au cours de l'altération

Il existe peu de références traitant du comportement des métaux en trace, et notamment des métaux lourds, au cours de l'altération des verres. L. Michaux *et al.* (1992) ont étudié le comportement du Zn au cours de l'altération du verre nucléaire R7T7 (ZnO = 2.5 %) par une eau météorique à l'aide de simulations thermodynamiques et d'expérimentations.

Les modélisations montrent qu'après une phase de dissolution, les quantités de Zn remobilisé atteignent rapidement un palier, du fait d'une mise à l'équilibre avec un hydroxyde  $[Zn(OH)_2]$  ou l'hydrozincite  $[Zn_5(OH)_6(CO_3)_2]$  lorsque la  $pCO_2$  de la solution est respectivement fixe ou variable (fig. 7.18).

Les expérimentations d'altération indiquent un comportement de Zn étroitement dépendant du rapport SA/V (surface exposée / volume liquide). Contrairement aux autres éléments majeurs, le comportement de Zn ne montre pas de bonne concordance entre les expérimentations et la modélisation thermodynamique. On observe un effet de sursaturation en Zn dans la solution par rapport aux concentrations calculées par la modélisation. Cet effet de sursaturation est attribué à la formation de colloïdes au sein de la solution.

G. Berger (1992) a étudié le comportement de certains éléments traces (Rb, Cs, Co, Sr, U, Th et lanthanides) analogues aux radionucléides faces à certaines phases néoformées par l'altération sous-marine des verres comme des smectites, une zéolite sodique et une chlorite. Les résultats expérimentaux montrent qu'il n'y a pas reprécipitation de phases minérales spécifiques à ces éléments traces, mais qu'il y a piégeage par les phases néoformées et notamment les smectites et les zéolites. La capacité de piégeage des éléments traces sur les

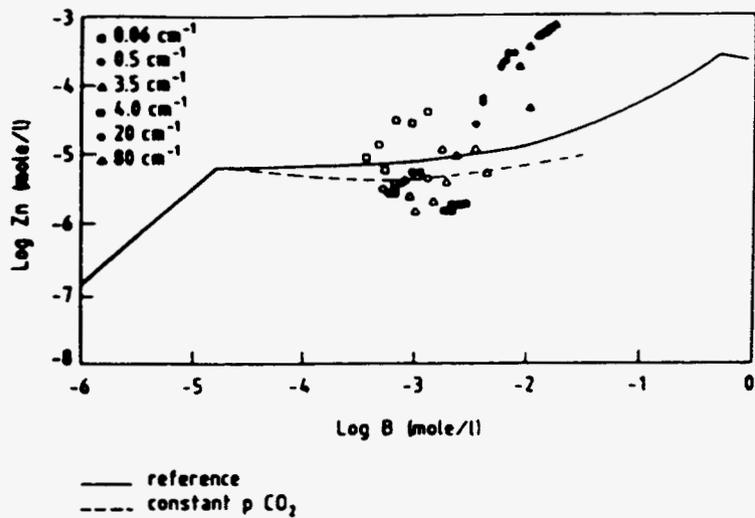


Fig. 7.18 - Modélisation thermodynamique de l'altération du verre nucléaire R7T7. Evolution des concentrations en Zn dans la solution de lessivage (courbe = modélisation thermodynamique ; points = résultats expérimentaux), (extrait de Michaux *et al.*, 1992).

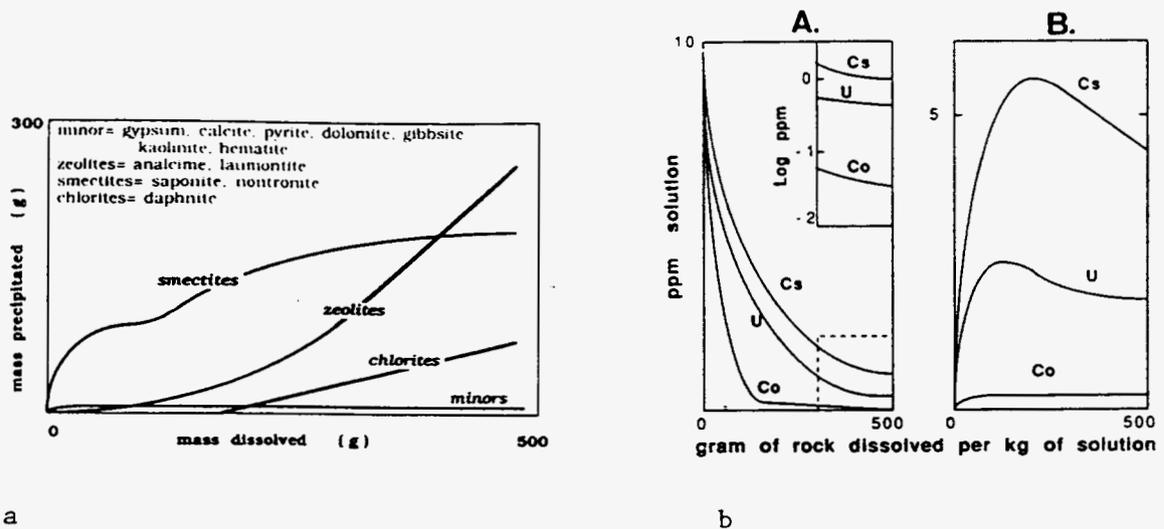


Fig. 7.19 - a) Simulation thermodynamique de l'altération d'un basalte par de l'eau de mer à l'aide du code EQ 3/6. Proportion de minéraux précipités en fonction de l'avancement de la dissolution du verre.  
 b) Evolution de la concentration en éléments traces (Co, U, Cs), (A) Eléments fournis par la solution avec une concentration initiale dans la solution = 10 ppm. (B) Eléments fournis par le verre avec une concentration initiale de 100 ppm.

phases néoformées dépend essentiellement du coefficient de partage (D) et du rapport liquide/solide. Pour des faibles coefficients de partage, l'incorporation des éléments traces est contrôlée par le coefficient de partage (Sr, Rb, Cs), (fig. 7.19.).

Cependant, lorsque plusieurs éléments traces sont en compétition pour un même site, les quantités piégées ne sont plus régies par le coefficient D. Lorsque les coefficients de partage et les concentrations en éléments sont élevés, la quantité d'éléments traces incorporée dans les minéraux secondaires est déterminée par le nombre de sites cristallographiques disponibles (lantanides dans les smectites et les zéolites).

Les expérimentations de G. Berger (1992) montrent que l'adsorption est le processus dominant à court terme dans le mécanisme de piégeage des éléments traces. Toutefois, il s'agit d'un processus réversible et les éléments piégés sont tous en position échangeable à l'exception du cobalt qui reste intégré dans la structure des smectites.

### **7.2.5. Conclusion**

L'étude bibliographique ci-dessus montre que dans le cas des phases vitreuses, l'utilisation de verres naturels en tant qu'analogues des verres industriels est possible.

L'analogie est particulièrement vérifiée sur les mécanismes d'altération. De même les phases minérales néoformées sont similaires pour les verres naturels et industriels.

En revanche, les aspects cinétiques d'altération sont peu comparables entre les altérations naturelles de l'ordre du million d'années et les expérimentations en laboratoire qui n'appréhendent généralement que les phases précoces de l'altération.

Les études d'analogies avec les verres nucléaires ont essentiellement porté sur les verres basaltiques. Ces résultats scientifiques sont donc peu transposables à d'autres phases vitreuses industrielles (REFIOM, cendres volantes...) du fait notamment de la différence de composition chimique, de conditions de stockage et d'altération.

## **7.3. ANALOGIES POSSIBLES AVEC LES ECHANTILLONS RECORD 10 ET 8**

**D'après les premières investigations menées sur les échantillons 10 et 8 présentés plus haut, les phases vitreuses observées sur ces deux échantillons peuvent présenter certaines analogies avec des verres naturels.**

### **7.3.1. RECORD 10 (cendres volantes EDF)**

La phase vitreuse montre un chimisme qui peut montrer certaines analogies avec un verre basaltique (même niveau de concentration en SiO<sub>2</sub>). Toutefois, les proportions globales en alcalins et alcalino-terreux sont sensiblement plus faibles par rapport à un verre naturel. Les verres phonolitiques peuvent toutefois présenter certaines similitudes si l'on fait abstraction du comportement des alcalins (K, Na).

### 7.3.2. RECORD 8 (REFIOM EDF)

Il est difficile d'après l'analyse globale de l'échantillon d'estimer la composition de la phase vitreuse compte tenu de la variété des cristaux inclus dans cette phase. On peut toutefois supposer qu'il s'agit d'une phase vitreuse à faible contenu en silice, mais fortement chargée en CaO. Ce type de composition se rapproche des roches hyper-alcalines du type leucitite à basanites (cf. tab. 7.3).

Exemples d'occurrences :

- région de Rome (Leucitite de Roccamonfina), Gianetti (1979) ;
- région de Rome (Leucitite de Vulsini), Varekamp et Kalamarides (1989) ;
- îles du Cap Vert (Maio), Furnes et Stillman (1987).

Type de verre	RECORD 10	RECORD 8	Phonolite	Leucitite	Leucitite	Lamprophyre
référence	Piantone <i>et al.</i> (1994)	Piantone <i>et al.</i> (1994)		Gianetti (1979)	Varekamp et Kalamarides (1989)	Furnes et Stillman (1987)
SiO <sub>2</sub>	53,5	30,2	55	47,8	48,4	40,6
TiO <sub>2</sub>	1,3	2,05		0,9	0,9	3,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,9	17,9	23	15,6	18,2	12,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,5	2,55	2	9,5	9,2	10,9
MnO	0,04	0,1		0,16	0,2	0,18
MgO	0,62	3,5	0,2	8,5	4,55	5,9
CaO	0,95	32,1	0,5	11,9	9,8	11,6
Na <sub>2</sub> O	0,21	2,4	10	1,9	2,2	1,0
K <sub>2</sub> O	2,1	0,42	7	1,5	5,4	3,3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,3	1,75		0,4	0,5	1,0

Tabl. 7.3 - Composition chimique des échantillons RECORD 10 et 8 et des roches volcaniques présentant des similitudes de compositions chimiques.

### 7.4. PROPOSITION D'ORIENTATION DES RECHERCHES

Les leucitites de la région de Rome sont des laves récentes (Pliocène) avec une importante phase vitreuse (Gianetti, 1979). Ces formations présentent l'avantage d'être exposées à l'affleurement et donc à l'altération météorique depuis au moins quelques centaines de milliers d'années, sous un climat tempéré. Ces conditions d'altération sont analogues à des conditions de stockage ou d'utilisation de déchets industriels.

Il apparaît donc intéressant d'étudier la nature des phases minéralogiques produites par l'altération des verres de leucitites, et aussi de mener des expériences comparatives en laboratoire sur le comportement des phases vitreuses des déchets 8 et 10 et d'une leucitite.

## 7.5. REFERENCES

- Allen C.C. (1983) - Stability and alteration of naturally occurring low-silica glasses : implications for the long term stability of waste form glass. *Mater Res Soc Symp Proc*, 5, pp. 37-44.
- Barkatt A., Gibson B.C., Macedo P.B. Monrose, C.J. Sousanpour, W. Barkatt, A.A. Boromand, M.A. Rogers, V., Penafiel M. (1986) - Mechanisms of defense waste glass dissolution. *Nucl Tech*, 73, 140-164.
- Berger, G. (1992) - Distribution of trace elements between clays and zeolites and aqueous solutions similar to sea water. *Appl Geochem*, suppl. issue, 1, pp. 193-203.
- Côme B., Lallemand-Barrès A. (1994) - Utilisation des analogues naturels dans les études liées au stockage souterrain des déchets. Synthèse bibliographique. Rapport BRGM, N 1194, p. 29.
- Crovisier, J.L. (1989) - Dissolution des verres basaltiques dans l'eau de mer et dans l'eau douce. Essai de modélisation. Thèse Univ Louis Pasteur, Strasbourg,
- Crovisier J.L., Fritz B., Grambov B., Eberhardt J.P. (1986) - Dissolution of basaltic glass in seawater : experiments and thermodynamic modelling. *Mater Res Soc Symp Proc*, 50, pp. 273-280.
- Crovisier J.L., Honnorez J., Eberhardt J.P. (1987) - Dissolution of basaltic glass in sea water : mechanism and rate. *Geochim Cosmochim Acta*, 51, pp. 2977-2990.
- Crovisier J.L., Honnorez J., Fritz B., Petit J.C. (1992) - Dissolution of subglacial volcanic glasses from Iceland : laboratory study and modelling. *Appl Geochem*, suppl. issue, 1, p. 55-81.
- Dickin A.P. (1981) - Hydrothermal leaching of rhyolite glass in the environment has implications for nuclear waste disposal. *Nature*, 294, pp. 342-347.
- Dran J.C., Lombardi J., Magonthier M.C., Moulin V., Petit J.C., Trotignon L. (1992) - Leaching of borosilicate glasses by solutions containing humic acids : behaviour of metallic elements. *Radiochimica Acta*, 58/59, pp. 17-20.
- Ewing R.C. (1979) - Natural glasses : analogues for radioactive waste forms. *Mater Res Soc Symp Proc*, 84, pp. 67-83.
- Friedman I. Trembour F.W. (1978) - Obsidian : the dating stone. *Am. Sci.* 66, pp. 44-51.
- Furnes H. Stillman C.J. (1987) - The geochemistry and petrology of an alkaline lamprophyre sheet intrusion complex on Maio, Cape Verde Republic. *J. Geol. Soc.*, London, 44, pp. 227-241.
- Gianetti, B. (1979) - The geology of Roccamonfina caldera (Capanian Province, Italy). *Giornale di Geologia*, 18, 1, pp. 187-206.

Gislason S.R. Eugster H. (1987) - Meteoric water-basalt interactions. I : a laboratory study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, pp. 2827-2840.

Godon N. (1988) - Effet des matériaux d'environnement sur l'altération du verre nucléaire R7T7. Thèse Univ. Orléans.

Grambov B. (1985) - JSS-A glass dissolution : mechanism, model and experiments. SKB Technical report, 87-02,

Grambov B., Jercinovic M.J., Ewing R.C. Byers C.D. (1985) - Weathered basalt glass : a natural analogue for the effects of reaction progress on nuclear waste glass alteration. In L.O. Werme (Ed.). *Scientific basis for nuclear waste management*. (pp. 263-272). Pittsburgh, Pennsylvania: Mat. Res. Soc. Proc. 26

Grambov B., Jercinovic M.J., Ewing R.C., Byers C.D. (1986) - Weathered basalt glass : a natural analogue for the effects of reaction progress on nuclear waste glass alteration. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 50, pp. 263-272.

Jacobson S.P. Moore J.G. (1986) - Hydrothermal minerals and alteration rates at Surtsey volcano, Iceland. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 97, pp. 648-659.

Jantzen C. Plodinec M.J. (1984) - Thermodynamic model of natural, medieval and nuclear waste glass durability. *J. Non-Cryst. Solids*, 67, pp. 207-223.

Jercinovic M.J. Ewing R.C. (1987) - Basaltic glass from Iceland and the deep sea : natural analogues to borosilicate nuclear waste-form glass. *JSS Techn Rept* , SKB (ed ), pp. 88-01,

Juteau T., Noack Y., Whitechurch H., Courtois C. (1979). - initial reports DSDP project, pp. 51-53.

Lutze W. (1988). *Silicate glasses*. In: E.W. Lutze R.C. Ewing (Eds.) - *Radioactive waste forms for the Future* (pp. 1-160). Publisher Noth-Holland.

Lutze W., Grambov B., Ewing R.C. Jercinovic, M.J. (1987) - The use of natural analogues in the long-term extrapolation of glass corrosion processes. In: B. Côme & N.A. Chapman (Eds.). *Natural analogues in radioactive waste disposal*. (pp. 142-152). London: Graham and Trotman Ltd.

Lutze W., Malow G., Ewing R.C., Jercinovic M.J., Keil K. (1985) - Alteration basalt glasses : implication for modelling the long-term stability of nuclear waste glasses. *Nature*, 314, pp. 252-255.

Magonthier M.C., Petit J.C., Dran J.C. (1992) - Rhyolitic glasses as natural analogues of nuclear waste glasses : behaviour of the Icelandic glass upon aqueous corrosion. *Appl. Geochem.*, suppl. Issue, 1, pp. 83-94.

Michaud L., Mouche E., Petit J.C., Fritz B. (1992) - Geochemical modelling of the long-term dissolution behaviour of the French nuclear glass R7T7. *Appl. Geochem.*, suppl. Issue, 1, pp. 41-54.

- Noack Y. (1979) - Altération sous marine des verres volcaniques basiques. Essai sur la palagonitisation. These Doc. Spéc., Univ. Strasbourg.
- Paul A. (1977) - Chemical durability of glasses : a thermodynamic approach. *J. Mater. Sci.*, 12, pp. 2246-2268.
- Petit J.C. (1991) - Design and performance assessment of radioactive waste forms : what can we learn from natural analogues. In B. Côme & N.A. Chapman (Eds.). Fourth natural analogue working group meeting and Poços de Caldas project final workshop (pp. 31-72). CCE report, EUR 13014.
- Petit J.C., Della-Mea G., Dran J.C., Magonthier M.C., Mando P.A., Paccagnella A. (1990) - (a) Hydrated layer formation during dissolution of complex silicate glasses and minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, pp. 1941-1955.
- Petit J.C., Magonthier M.C., Dran J.C., Della Mea G. (1990) - Long term dissolution rate of nuclear glasses in confined environments : does a residual affinity exist ? *J. Mater. Sci.*, 25, pp. 3048-3052.
- Quantin P. (1989) - A comparative balance of the weathering of basaltic ashes under a humid or perhumid tropical climate in soils of the New Hebrides archipelago (Vanuatu), geochemical and mineralogical evolution. 9th Int Clay Conference, A I P E A , Strasbourg, France, August 1989, -313.(abstract).
- Sifferman G., Millot G. (1968) - L'halloysite des sols jeunes sur basaltes récents du Centre Cameroun. *Bull. Groupe français des argiles*, 20, pp. 25-38.
- Singer A. (1974) - Mineralogy of palagonitic material from the Golan Heights. *Israel. Clays Clay Miner.*, 22, pp. 231-240.
- Varekamp J.C. Kalamarides R.I. (1989) - Hybridization processes in leucite tephrites from Vulsini, Italy and the evolution on the Italian potassic suite. *J. Geophys. Res.*, 94, pp. 4603-4618.
- Zielinski R.A., Lipman P.W., Millard H.T.J. (1977) - Minor-element abundances in obsidian, perlite and felsite calc-alkalic rhyolites. *Amer. Miner.*, 62, pp. 426-437.
- Zhou Z.H., Fyfe W.S. Tazaki K. (1987) - Glass stability in the marine environment. In B. Côme, N.A. Chapman (Eds.). *Natural analogue in Radioactive Waste Disposal* Publisher Graham and Trotman.

## **BIBLIOGRAPHIE GENERALE**

Braux C., Piantone P., Zeegers H., Bonnemaïson M., Prévot J.C. (1993) - Le Châtelet gold-bearing arsenopyrite deposit, Massif Central, France: mineralogy and geochemistry applied to prospecting. *Applied Geochemistry*, vol. 8, pp. 339-356.

Ikramuddin M., Asmeron Y., Nordstrom P., Kinart K., Martin W., Digby S., Elder D., Nijak W., Afemari A. (1983) - Thallium: potential guide to mineral deposits. *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 19, pp. 465-490.

Le Bas, Le Maître R., Streckeisen A., et Zanettin (1986) - A chemical classification of Volcanic Rocks Based on the total alkali-silica diagram. *Journal of Petrology*, vol. 27, pp. 745-750.

Leistel J.M. (1993) - The massive sulphide deposits of South Iberian Pyrite Province: geological setting and exploration criteria: Final Technical Report. Unpublished CEC report n°R05400101, 170 p.

Le Maître (1984) - A proposal by the IUGS subcommission on the systematics of igneous rocks for a chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali (TAS) diagram. *Australian Journal of Earth Sciences*, vol. 31, pp. 243-255.

Möller P., Dieterle M., Dulski P., Germann K., Schneider H.J., Schutz (1983) - Geochemical proximity indicators of massive sulphide mineralization in the Iberian Pyrite Belt and the East of Pontic Metalotect. *Mineralium Deposita*, vol. 18, pp. 387-398.

Ramdhor P. (1969) - The ore minerals and their intergrowths: Pergamon Press, 1169 p.

Stanley S.C. (1964) - Some elementary principles of polycrystalline microstructure. *Metallurgical Reviews*, vol. 9, pp. 1-48.

Vine J.O., Tourtelot E.B. (1970) - Geochemistry of black shale deposits - A summary Report. *Economic Geology*, vol. 65, pp. 253-272.

Winchell A.N. (1967) - Elements of optical mineralogy, an introduction to microscopic petrography, part II. John Wiley and Sons, New York, 551 p.

## **APPENDICE - METHODES ANALYTIQUES UTILISEES**

### **ECHANTILLONNAGE - PRÉPARATION DES POUDRES**

Tous les aliquotes analysés ont été faits, sur échantillon broyé (pour ceux qui le nécessitaient), par quartage jusqu'à obtention de la quantité nécessaire et suffisante pour l'analyse. Tous les échantillons ont été amenés à une granulométrie homogène de 60  $\mu$  avant d'être analysés.

### **ANALYSES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES**

Les analyses radiocristallographiques sont faites sur poudre non orientée au moyen d'un diffractomètre Philips PW 1730 à anticathode au cobalt muni d'un monochromateur arrière au graphite. Les acquisitions des données sont faites au moyen d'un système informatique APD 1700 en ligne. La limite de détection d'une phase cristallisée se situe entre 1 et 4 % en fonction de l'intensité des raies du spectre du minéral considéré.

### **IMAGES ET ANALYSES SEMI-QUANTITATIVES AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE**

Les images en électrons secondaires ou en électrons rétrodiffusés ont été faites à partir d'un M.E.B. (Microscope Electronique à Balayage) de type S250 Cambridge. Les analyses semi-quantitatives ont été faites au moyen d'un spectromètre E.D.S. (Energy Dispersive Spectrometer) TN 2000, Tracor Northern, à partir du rayonnement X émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau électronique réglé à la haute tension de 25 keV et une intensité de  $1.10^{-10}$  A en usage courant.

### **ANALYSES CHIMIQUES**

Le Cl, sulfate, nitrate, cyanures totaux sont dosés par voie humide et colorimétrie, le carbone organique et le carbone total par combustion dans l'oxygène et dosage du CO<sub>2</sub> et le soufre total par combustion dans l'oxygène et dosage du SO<sub>2</sub>.

Le Li, V, Cr, Cu, Zn, Y, Nb, Cd, Sn, La, Ce, Bi, Zr, Be, Co, As, Mo, Sb, W, B, Ni, Sr, Ag, Ba, Pb, sont dosés par ICP-ES (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry) après frittage avec du peroxyde de sodium et dilution dans de l'acide chlorhydrique.

Le F est analysé par électrode spécifique (potentiométrie) sur le jus d'attaque.

Co, Ni, Mo, Cr, Zn, Pb, Ba au-dessus des seuils analytique de l'ICP-ES par absorption atomique.

Les éléments majeurs ( $P_2O_5$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO$ ) sont dosés par Fluorescence-X sur perle après fusion de l'échantillon au tétraborate de lithium. Le fer est exprimé sous forme de  $Fe_2O_3$  total.

Les éléments en trace (Rb, Te, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Lu, Hf, Ta, Th, U) sont analysés de manière semi-quantitative par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) sur échantillon mis en solution acide.

Les valeurs des limites de détection sont fournies dans le tableau A.1.

A l'exception de Co, Ni, Mo, Cr, Zn, Pb, F, Ba, quand leur valeur excède le pourcentage alors les seuils de détection sont respectivement de 0,01 à 100 %, 0,01 à 100 %, 0,05 à 100 %, 0,01 à 100 %, 0,05 à 100 %, 0,05 à 100 % et 0,01 à 100 %.

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	TiO <sub>2</sub> %	MnO %	P1000°C %	Total %	P40°C %	P450°C %
0,05	0,20	0,10	0,05*	0,10	0,20	0,20	0,05	0,05	0,02	0,05		0,05	0,05
40,00	100,00	60,00	100,00	60,00	50,00	20,00	10,00	3,00	1,00	100,00		100,00	100,00
F ppm	Cl %	Cl <sup>1</sup> %	Si <sup>2</sup> %	SO <sub>4</sub> %	NO <sub>3</sub> %	C.or <sup>3</sup> %	CNi <sup>4</sup> ppm	Li ppm	Be ppm	B ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm
50	0,01	0,01	0,01	0,05	0,01	0,01	0,2	10	2	10	10	10	5
10000	100	100	1000	100	100	100	10000	40000	3500	18000	40000	13000	25000
Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Sr ppm	Y ppm	Nb ppm	Mo ppm	Ag ppm	Cd ppm	Sn ppm	Sb ppm	Ba ppm	La ppm
10	5	5	20	5	20	20	5	0,2	2	10	10	10	20
18000	8000	20000	50000	10000	5000	15000	7500	300	5000	20000	25000	3500	15000
Ce ppm	W ppm	Pb ppm	Bi ppm	Zr ppm									
10	10	10	10	20									
5500	15000	6000	10000	13000									

Tabl A.1 - Limite de détection des éléments dosés.

## TABLE DES MATIERES

Première partie :

<b>SYNTHESE ET CONCLUSION DE L'ETUDE D'ORIENTATION</b> .....	7
<b>1. OBJECTIFS ET PLAN DE L'ETUDE</b> .....	9
<b>2. PRINCIPALES ETAPES DE TRAVAIL</b> .....	11
2.1. Compilation d'un rapport sur "l'utilisation des analogues naturels dans les études liées aux stockages souterrains des déchets" .....	11
2.2. Etablissement du "schéma conceptuel" utilisable pour la présente étude.....	11
2.3. Réception et étiquetage des échantillons .....	12
2.4. Programme d'analyses sur tous les déchets .....	12
2.5. Compléments d'analyses sur certains échantillons .....	13
2.6. Examen de contreparties naturelles envisageables pour les échantillons n°1, 3, 5 et 6.....	14
2.7. Examen de "cibles" pour analogues des échantillons n°8 et 10.....	14
2.8. Examen particulier des échantillons n°4 (catalyseurs) .....	14
<b>3. RESULTATS</b> .....	15
3.1. Champs d'application de l'approche analogique .....	15
3.2. Proposition d'étude détaillée de cibles naturelles .....	15
<b>4. REFERENCES</b> .....	16

Deuxième partie :

<b>ETUDE DE SEPT TYPES DE DECHETS CHARGES EN METAUX LOURDS RESULTANT DE PROCESSUS INDUSTRIELS</b> .....	17
<b>1. ETUDE DU DECHET N°1 (REFIDI - TREDI Strasbourg)</b> .....	19
1.1. Caractérisation .....	19
1.1.1. Description macroscopique .....	19
1.1.2. Description microscopique .....	19
1.1.3. Analyse radiocristallographique sur produit brut .....	19
1.1.4. Analyse chimique .....	19

1.1.5. Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives au MEB (EDS) .....	19
1.1.6. Analyse semi-quantitative d'éléments en traces .....	24
1.1.7. Conclusion sur la minéralogie .....	25
1.1.8. Composition chimique .....	25
1.2. Essai de lixiviation .....	25
1.2.1. Protocole analytique .....	25
1.2.2. Résultats .....	25
1.2.3. Diagrammes de bilans .....	26
1.2.4. Analyse radiocristallographique semi-quantitative .....	26
1.2.5. Conclusion .....	27
1.3. Recherche d'analogues naturels .....	27
1.3.1. Analogie minéralogique .....	27
1.3.2. Analogie chimique avec les évaporites .....	28
1.3.3. Comparaison avec les gypses industriels .....	29
1.3.4. Conclusion .....	31
1.4. Références .....	31
2. ETUDE DU DECHET N°3 (scorie de seconde fusion - France Déchets) .....	33
2.1. Caractérisation .....	33
2.1.1. Description macroscopique .....	33
2.1.2. Description microscopique .....	33
2.1.3. Analyse radiocristallographique sur produit brut .....	33
2.1.4. Analyse chimique .....	33
2.1.5. Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives au MEB(EDS) .....	33
2.1.6. Analyse semi-quantitative d'éléments traces .....	41
2.1.7. Remarques .....	41
2.2. Essai de lixiviation .....	42
2.2.1. Protocole analytique .....	42
2.2.2. Résultats .....	42
2.2.3. Diagramme de bilans .....	43
2.2.4. Analyse radiocristallographique semi-quantitative .....	43
2.2.5. Conclusion .....	44
2.3. Recherche d'analogues naturels .....	44
2.3.1. Minéralogie .....	44
2.3.2. Composition chimique .....	44
2.3.3. Lixiviation .....	45
2.3.4. Analogues naturels .....	45
2.3.5. Conclusion .....	46
2.4. Références .....	46

3. ETUDE DES DECHETS N°4a ET 4b (catalyseurs usés, ELF-ATOCHEM .....	49
3.1. Caractérisation du déchet n°4a (Catalyseurs usés Co-Mo).....	49
3.1.1. Description macroscopique .....	49
3.1.2. Description microscopique.....	49
3.1.3. Analyse radiocristallographique sur produit brut .....	49
3.1.4. Analyse chimique .....	49
3.1.5. Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives .....	49
3.1.6. Analyse semi-quantitative d'éléments traces .....	53
3.1.7. Correspondants naturels des espèces artificielles .....	53
3.1.8. Conclusion .....	53
3.2. Caractérisation du déchet n°4b (Catalyseurs usés Ni-Mo) .....	55
3.2.1. Description macroscopique .....	55
3.2.2. Description microscopique.....	55
3.2.3. Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives .....	55
3.2.4. Analyse chimique .....	55
3.2.5. Analyse radiocristallographique sur produit brut .....	55
3.2.6. Analyse semi-quantitative d'éléments traces .....	59
3.2.7. Espèces des déchets - Espèces naturelles .....	59
3.2.8. Conclusion .....	59
3.3. Evaluation à priori des possibilités de traitement des échantillons Record 4a et 4b.....	60
3.3.1. Voie chimique .....	60
3.3.2. Voie physique.....	61
3.3.3. Recommandation.....	62
4. ETUDE DU DECHET N°5 (résidu de désulfuration de fumées, EdF).....	63
4.1. Caractérisation .....	63
4.1.1. Description macroscopique .....	63
4.1.2. Description microscopique.....	63
4.1.3. Analyse radiocristallographique sur produit brut .....	63
4.1.4. Analyse chimique .....	63
4.1.5. Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives (EDS).....	63
4.1.6. Analyse semi-quantitative d'éléments traces.....	68
4.2. Essai de lixiviation.....	69
4.2.1. Protocole analytique .....	69
4.2.2. Résultats .....	69
4.2.3. Diagramme de bilans .....	69
4.2.4. Analyse radiocristallographique semi-quantitative.....	70
4.2.5. Conclusion .....	70
4.3. Recherche d'analogues naturels .....	70
4.3.1. Minéralogie .....	70
4.3.2. Composition chimique .....	70

4.3.3. <i>Analogue naturel - Minéralogie</i> .....	71
4.3.4. <i>Analogue naturel - Composition chimique</i> .....	72
4.3.5. <i>Conclusion</i> .....	72
4.4. <i>Références</i> .....	75
5. <i>ETUDE DU DECHET N°6 (boue d'hydroxydes - TREDI Hombourg)</i> .....	77
5.1. <i>Caractérisation</i> .....	77
5.1.1. <i>Description macroscopique</i> .....	77
5.1.2. <i>Description microscopique</i> .....	77
5.1.3. <i>Analyse radiocristallographique sur produit étuvé</i> .....	77
5.1.4. <i>Analyse chimique</i> .....	77
5.1.5. <i>Analyse semi-quantitative d'éléments traces</i> .....	79
5.2. <i>Essais complémentaires</i> .....	80
5.2.1. <i>Protocole analytique</i> .....	80
5.2.2. <i>Résultats bruts</i> .....	80
5.2.3. <i>Diagramme de bilans</i> .....	81
5.2.4. <i>Analyse radiocristallographique semi-quantitative</i> .....	81
5.3. <i>Commentaires sur les résultats analytiques</i> .....	82
5.3.1. <i>Minéralogie</i> .....	82
5.3.2. <i>Composition chimique</i> .....	82
5.4. <i>Recherches d'analogues</i> .....	82
5.4.1. <i>Les boues métalliques</i> .....	83
5.4.2. <i>Les séries évaporitiques</i> .....	83
5.5. <i>Références</i> .....	83
6. <i>ETUDE DU DECHET N°8 (vitrifiat de REFIOM - EdF)</i> .....	85
6.1. <i>Caractérisation</i> .....	85
6.1.1. <i>Description macroscopique</i> .....	85
6.1.2. <i>Description microscopique</i> .....	85
6.1.3. <i>Analyse radiocristallographique</i> .....	85
6.1.4. <i>Analyse chimique</i> .....	85
6.1.5. <i>Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives (EDS)</i> .....	85
6.1.6. <i>Analyse semi-quantitative d'éléments traces</i> .....	95
6.1.7. <i>Espèces des déchets et espèces naturelles</i> .....	95
6.1.8. <i>Discussion</i> .....	95
6.2. <i>Recherches d'analogues naturels</i> .....	96
6.2.1. <i>Le problème posé</i> .....	96
6.2.2. <i>Les spinelles</i> .....	97
6.2.3. <i>Ménilites et roches à ménilite</i> .....	99

6.2.4. Références .....	103
7. ETUDE DU DECHET N°10 (cendres volantes, EdF).....	105
7.1. Caractérisation .....	105
7.1.1. Description macroscopique .....	105
7.1.2. Description microscopique.....	105
7.1.3. Analyse radiocristallographique .....	105
7.1.4. Analyse chimique .....	105
7.1.5. Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives (EDS).....	105
7.1.6. Analyse semi-quantitative d'éléments traces.....	111
7.1.7. Espèces des déchets et espèces naturelles.....	111
7.1.8. Discussion.....	111
7.2. Recherches d'analogues naturels .....	112
7.2.1. Introduction.....	112
7.2.2. Etudes phénoménologiques .....	115
7.2.3. Etudes thermodynamiques.....	123
7.2.4. Comportement des métaux au cours de l'altération.....	127
7.2.5. Conclusion .....	129
7.3. Analogies possibles avec les échantillons Record 10 et 8 .....	129
7.3.1. Record 10 .....	129
7.3.2. Record 8.....	130
7.4. Proposition d'orientation des recherches .....	130
7.5. Références .....	131
Bibliographie générale .....	135
Appendice : méthodes analytiques utilisées .....	137

## LISTE DES FIGURES

### Deuxième partie

#### Chapitre 1

- Fig. 1.1 - Echantillon Record 1 - Poudre sur plot, agrégats de poudre finement divisé.
- Fig. 1.2 - Echantillon Record 1 - Poudre sur plot, détail des agrégats.
- Fig. 1.3 - Echantillon Record 1 - Poudre sur plot : analyse semi-quantitative sur un individu d'un agglomérat
- Fig. 1.4 - Echantillon Record 1 - Poudre sur plot : analyse semi-quantitative sur une portion d'agglomérat.
- Fig. 1.5 - Echantillon Record 1 - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.
- Fig. 1.6 - Echantillon Record 1 - Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.
- Fig. 1.7 - Bilan de la lixiviation, Xi concentration de l'élément i, dans le lixiviat (Lix.) et dans le solide (Sol).

#### Chapitre 2

- Fig. 2.1 - Echantillon Record 3 - Section polie, poudre hétérogène.  
A : vue générale ; B : détails.
- Fig. 2.2 - Echantillon Record 3 - Section polie, A : Fe ; B : Si.
- Fig. 2.3 - Echantillon Record 3 - Section polie. A : Pb ; B : Ca.
- Fig. 2.4 - Echantillon Record 3 - Section polie : Na.
- Fig. 2.5 - Echantillon Record 3 - Section polie. Analyse semi-quantitative d'élément (point 1 ; cf. fig. 2.1.).
- Fig. 2.6 - Echantillon Record 3 - Section polie. Analyse semi-quantitative d'éléments (points 2, 3 et 4 ; cf. fig. 2.1.).
- Fig. 2.7 - Echantillon Record 3 - Analyse semi-quantitative d'éléments (points 5 et 6 ; cf. fig. 2.1.).
- Fig. 2.8 - Echantillon Record 3 - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.
- Fig. 2.9 - Echantillon Record 3 - Répartition des terres rares normées aux chondrites. Analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.
- Fig. 2.10 - Bilan de la lixiviation, Xi concentration de l'élément i dans le lixiviat (Lix.) et dans le solide (Sol.).

#### Chapitre 3

- Fig. 3.2 - Echantillon Record 4a - Section polie, bille, bâtonnets et débris. A : vue générale ; B : détail de la bille du cliché A.
- Fig. 3.2 - Echantillon Record 4a - Section polie : analyses semi-quantitatives ; analyses ponctuelles.
- Fig. 3.3 - Echantillon Record 4a - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.

- Fig. 3.4 - Echantillon Record 4a - Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.
- Fig. 3.5 - Echantillon Record 4b - Section polie, cylindres cassés.  
A : allure générale ; B : détail.
- Fig. 3.6 - Echantillon Record 4b - Section polie : analyses semi-quantitatives.
- Fig. 3.7 - Echantillon Record 4b - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.
- Fig. 3.8 - Echantillon Record 4b - Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en valeur log.

#### *Chapitre 4*

- Fig. 4.1 - Echantillon Record 5 - Section polie, poussière fine.  
A : vue générale ; B : détail.
- Fig. 4.2 - Echantillon Record 5 - Section polie, analyses semi quantitatives.  
A : point d'analyse 1 ; B : point d'analyse 2.
- Fig. 4.3 - Echantillon Record 5 - Section polie, analyses semi-quantitatives.  
A : point d'analyse 3 ; B : point d'analyse 4.
- Fig. 4.4 - Echantillon Record 5 - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.
- Fig. 4.5 - Echantillon Record 5 - Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.
- Fig. 4.6 - Bilan de lixiviation, Xi concentration d'éléments i, dans le lixiviat (Lix.) et dans le solide (Sol.).

#### *Chapitre 5*

- Fig. 5.1 - Echantillon Record 6 - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.
- Fig. 5.2 - Echantillon Record 6 - Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.
- Fig. 5.3 - Bilan chimique entre la boue brute et l'eau extraite par ultracentrifugation.

#### *Chapitre 6*

- Fig. 6.1 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie. Aspect de la zone externe du vitrifiat.
- Fig. 6.2 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie. Aspect de la zone interne.
- Fig. 6.3 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie. Aspect de la zone interne du vitrifiat.
- Fig. 6.4 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie. Détails avec clichés de répartition d'éléments sélectionnés.
- Fig. 6.5 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie (analyse semi-quantitative de la répartition des éléments) : gehlélite.
- Fig. 6.6 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie (analyse semi-quantitative de la répartition des éléments) : phase mineure.
- Fig. 6.7 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie (analyse semi-quantitative de la répartition des éléments) : spinelle.
- Fig. 6.8 - Echantillon Record 8 - Lame mince, phase mineure : analyse semi-quantitative de la répartition des éléments.

- Fig. 6.9 - Echantillon Record 8 - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS
- Fig. 6.10 - Echantillon Record 8 - Représentation de terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.

### Chapitre 7

- Fig. 7.1 - Echantillon Record 10 - Section polie, produits cendreux.  
A : vue générale ; B : détails des structures.
- Fig. 7.2 - Echantillon Record 10 - Section polie, détail des structures : produits scoriacés, biphasés et globules à croissance squelettique de Fe.
- Fig. 7.3 - Echantillon Record 10 - Section polie, détail des globules à croissance squelettique de Fe.
- Fig. 7.4 - Echantillon Record 10 - Section polie, détail des globules à croissance squelettique de Fe dans une matrice silico-alumineuse (mullite ?).
- Fig. 7.5 - Echantillon Record 10 - Section polie, analyse semi-quantitative de la répartition des éléments : matrice du globule à fer squelettique.
- Fig. 7.6 - Echantillon Record 10 - Section polie, analyse semi-quantitative de la répartition des éléments : fer squelettique.
- Fig. 7.7 - Echantillon Record 10 - Section polie, analyse semi-quantitative de la répartition sur un globule Z élevé.
- Fig. 7.8 - Echantillon Record 10 - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.
- Fig. 7.9 - Echantillon Record 10 - Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyse semi-quantitatives. Axe vertical en log.
- Fig. 7.10 - Schéma du système d'altération d'un verre.
- Fig. 7.11 - Profils des concentrations en H et Na obtenus par RNRA sur le verre nucléaire R7T7 lessivé 13 h à 120°C (extrait de Petit *et al.*, 1990a).
- Fig. 7.12 - Comparaison entre les compositions chimiques de la croûte de palagonite et du ciment argileux intergranulaire (extrait de Crovisier *et al.*, 1992).
- Fig. 7.13 - Graphique log-log des épaisseurs de cortex palagonitique en fonction de l'âge de l'altération (extrait de Lutze et Grambov, 1987).
- Fig. 7.14 - Modélisation thermodynamique par le code DISSOL de l'interaction verre basaltique/eau de mer à basse température (extrait de Crovisier *et al.*, 1986).
- Fig. 7.15 - Modélisation thermodynamique de l'altération d'un verre basaltique en conditions sub-glaciaire (extrait de Crovisier *et al.*, 1992).
- Fig. 7.16 - Modélisation thermodynamique de l'altération du verre nucléaire R7T7 par le code DISSOL.
- Fig. 7.17 - Taux de relargage de la silice pour différents verres naturels et industriels en fonction de leur énergie libre moyenne d'hydrolyse (extrait de Jantzen et Plodinec, 1984).
- Fig. 7.18 - Modélisation thermodynamique de l'altération du verre nucléaire R7T7. Evolution des concentrations en Zn dans la solution de lessivage (extrait de Michaux *et al.*, 1992).
- Fig. 7.19 - a) Simulation thermodynamique de l'altération d'un basalte par de l'eau de mer à l'aide du code EQ 3/6. Proportion de minéraux précipités en fonction de l'avancement de la dissolution du verre. (b) Evolution de la concentration en éléments traces (Co, U, Cs). (A) Eléments fournis par la solution avec une concentration initiale dans la solution = 10 ppm. (B) Eléments fournis par le verre avec une concentration initiale de 100 ppm.

## LISTE DES TABLEAUX

### **Première partie**

#### *Chapitre 1*

- Tabl. 1- Schéma conceptuel de l'approche analogique.  
Tabl. 2 - Echantillons reçus au 9 novembre 1993.  
Tabl. 3 - Potentiel et intérêt de l'approche analogique selon les déchets.

### **Deuxième partie**

#### *Chapitre 1*

- Tabl. 1.1 - Echantillon Record 1 - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.  
Tabl. 1.2 - Résultats bruts.  
Tabl. 1.3 - Analyse radiocristallographique, répartition relative des phases minérales. Comparaison entre le produit brut et le résidu après lixiviation.  
Tabl. 1.4 - Comparaison des associations minérales entre déchets et séries naturelles.  
Tabl. 1.5 - Analyse d'un phosphogypse dérivé de l'apatite de Kola.  
Tabl. 1.6 - Comparaison de la composition de gypse naturel d'Allemagne avec celle de gypses de FGD.

#### *Chapitre 2*

- Tabl. 2.1 - Echantillon Record 3 - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.  
Tabl. 2.2 - Résultats bruts.  
Tabl. 2.3 - Analyse radiocristallographique, répartition relative des phases minérales. Comparaison entre le produit brut et le résidu tamisé après lixiviation.  
Tabl. 2.4 - Analyse radiocristallographique, répartition relative des phases minérales. Éléments triés par leur affinités macroscopiques.

#### *Chapitre 3*

- Tabl. 3.1 - Echantillon Record 4a - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.  
Tabl. 3.2 - Echantillon Record 4b - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.

#### *Chapitre 4*

- Tabl. 4.1 - Echantillon Record 5 - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.  
Tabl. 4.2 - Résultats bruts.  
Tabl. 4.3 - Analyse radiocristallographique, répartition relative des phases minérales. Comparaison entre le produit brut et le résidu après lixiviation.  
Tabl. 4.4 - Composition d'échantillons de Mlindi (Malawi).  
Tabl. 4.5 - Composition de roches volcaniques particulières.

*Chapitre 5*

Tabl. 5.1 - Echantillon Record 6 - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.

Tabl. 5.2 - Résultats bruts.

Tabl. 5.3 - Analyse radiocristallographique, répartition relative des phases minérales.  
Comparaison entre le produit brut et le produit chauffé à 490°C.

*Chapitre 6*

Tabl. 6.1 - Echantillon Record 8 - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.

Tabl. 6.2 - Composition et occurrence des spinelles à Fe, Al, Zn, Cr, Al.

Tabl. 6.3 - Composition chimique de roches éruptives à méililite.

*Chapitre 7*

Tabl. 7.1 - Echantillon Record 10 - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.

Tabl. 7.2 - Composition chimique de différents verres naturels et nucléaires.

Tabl. 7.3 - Composition chimique des échantillons Record 10 et 8 et des roches volcaniques présentant des similitudes de compositions chimiques.

**BRGM**  
Service Reprographie  
Impression et façonnage



**Association RE.CO.R.D.**

**CEI**

27 boulevard du 11 novembre 1918 - B.P. 2132  
69603 Villeurbanne Cedex

**Analogues naturels de déchets industriels  
Phase C (1994-1995)  
Evaluation de la stabilité à long terme  
de déchets existants**

---

janvier 1996  
R 38773



Association RE.CO.R.D.

CEI

27 boulevard du 11 novembre 1918 - B.P. 2132  
69603 Villeurbanne Cedex

**Analogues naturels de déchets industriels  
Phase C (1994-1995)  
Evaluation de la stabilité à long terme  
de déchets existants**

---

**J. Barbier<sup>1</sup>, B. Clozel<sup>2</sup>, C. Lerouge<sup>3</sup>**

*sous la coordination de*

**M. Barrès<sup>4</sup>, B. Côme<sup>5</sup>**

**P. Piantone<sup>3</sup>**

**avec la participation de Ph. Freyssinet<sup>3</sup>, M. Laval<sup>6</sup>**

1. SGN/UPE - 2. DR/GGP - 3. DR/MGG

4. BRGM/MSP - 5. ANTEA

6. DEP/PEA

**janvier 1996**

**R 38773**

**BRGM**

**DIRECTION DE LA RECHERCHE**

B.P. 6009 - 45060 ORLEANS CEDEX 2 - France - Tél. : (33) 38.64.34.34

Mots clés : Déchet industriel, Analogue naturel, Minéralogie, Géochimie, Test laboratoire, Simulation thermodynamique.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Barbier J., Clozel B., Lerouge C. sous la coordination de Barrès M., Côme B., Piantone P. (1996) - Analogues naturels de déchets industriels. Phase C (1994-1995) : Evaluation de la stabilité à long terme de déchets existants. Rap. BRGM R 38773, 116 p., 32 fig., 30 tabl., 2 ann.

© BRGM 1996 : ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

## RESUME

Le comportement à long terme des déchets industriels ne peut guère être établi directement de manière convaincante, et le recours à l'approche analogique peut se révéler déterminant.

Dans cette optique, la phase C du contrat n° 93-105/2a entre l'association RECORD et le BRGM, objet du présent rapport (juillet 1994-décembre 1995) a vu l'application de la démarche analogique à l'étude du comportement à long terme des déchets suivants : le déchet n° 8 ("vitrifiat"<sup>1</sup> de REFIOM) sur lequel seront centrés les travaux de laboratoire et qui servira de base pour le raisonnement qui pourra être étendu aux déchets n° 5 (résidu de désulfuration) et n° 10 (cendres volantes) ; le déchet n° 6 (boues d'hydroxydes) et n° 1 (REFIDI). Conformément à l'annexe technique du contrat en objet, les tâches suivantes ont été réalisées depuis juillet 1994 : (a) sélection et échantillonnage de "cibles naturelles", (b) tests de laboratoires, (c) études de profils d'altération d'analogues naturels. Concernant l'échantillon n° 6 ("boue d'hydroxydes"), en raison de problèmes liés à l'échantillonnage, on a procédé à une réorientation de l'étude.

• A l'issue de la phase A du programme, il avait été décidé d'étudier des laves hyperalcalines récentes comme analogues potentiels du déchet n° 8 ("vitrifiat" de REFIOM), et aussi du déchet n° 10 (cendre volante d'incinération). Dans ce cadre, le déchet n° 8 a vu l'application intégrale de la démarche analogique. Avec son analogue naturel JUG1 (lave volcanique à leucite) il a été soumis à des tests de lixiviation ; pour évaluer l'impact de la texture sur la capacité de rétention des éléments, une partie de l'échantillon JUG1 a été revitrifiée. Parallèlement aux travaux de lixiviation ayant pour but d'appréhender les effets de l'altération des matériaux à court terme, une étude de profils verticaux dans les laves hyperalcalines soumises à altération en milieu météorique a été développée : elle avait pour intérêt d'aborder, pour le long terme, l'étude des processus de dégradation. Tous les essais de laboratoire, les simulations géochimiques, ainsi que les observations sur l'analogue naturel, montrent qu'il existe au cours de la déstabilisation des processus qui font que la rétention des métaux par les matériaux (déchet ou analogue) en voie d'altération est certaine. Ainsi il apparaît comme très probable que l'exposition du vitrifiat aux aléas d'une altération météorique engendrera avec le temps des minéraux argileux (s.l.) et des hydroxydes colloïdaux. Cette donnée est capitale quand on connaît le pouvoir de piégeage et de rétention possédé par les minéraux argileux et les hydroxydes colloïdaux. Concernant la solubilité des métaux il apparaît pour l'échantillon artificiel étudié, qu'un confinement du milieu ne permettant pas un rééquilibrage du CO<sub>2</sub> avec l'atmosphère sera susceptible d'amener un pH alcalin, induisant la formation de composés insolubles de Pb et Zn limitant les risques de départ de ces métaux dans l'hydrosphère.

• En ce qui concerne la "boue d'hydroxydes", le travail a dû être réorienté vers une étude théorique faisant intervenir : (a) une modélisation thermodynamique appuyée sur une étude bibliographique ; (b) la recherche dans le milieu naturel d'analogies de comportement concernant les éléments et les entités minérales constituant le produit. Bien que l'approche analogique se soit révélée moins fructueuse pour ce type de déchets à dominante sulfatée (dont la "boue d'hydroxydes", n° 6), on peut noter un apport déterminant de la connaissance du

<sup>1</sup> Les apostrophes sont là pour mettre en garde le lecteur concernant le terme vitrifiat utilisé pour le déchet 8 ; il est abusif et ne doit être considéré que comme un terme technique. Pour de plus amples explications se référer au chapitre minéralogie.

milieu naturel, pour contraindre de manière réaliste les simulations géochimiques réalisées à propos du déchet n° 6. Les résultats obtenus laissent supposer pour ce matériau un état colloïdal dont le rôle est, dans la piégeage des métaux, capital. Les simulations numériques montrent que les qualités de rétention des métaux par ce déchet seront favorisées par le maintien de conditions physico-chimiques plutôt basiques, pH autour de 8 et que les équilibres simulés trouvés sont cohérents avec ceux du milieu naturel.

- Même si le concept d'analogie naturelle ne peut pas toujours être appliqué intégralement, les travaux développés autour de ces sujets ont démontré l'apport de cette démarche à l'étude des déchets. Ils ont aussi permis d'entrevoir, pour le domaine des déchets, la pertinence des techniques et du savoir traditionnellement utilisé pour les Sciences de la Terre. Ils ont, en outre montré, le potentiel des modélisations thermodynamiques à priori quand les résultats peuvent être discutés ou mieux validés par des observations sur le milieu naturel. Sachant que le travail d'analogie ne peut pas reposer sur le seul comportement d'un matériau naturel analogue d'un déchet "inerté", mais sur le comportement dans le milieu naturel (géosphère et hydrosphère) des éléments qui le constituent pris par groupes ou individuellement, formant ou non des entités minérales, une nouvelle orientation de la démarche analogique peut ainsi être proposée.

## TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION .....	7
1.1. Rappel des objectifs de l'étude globale .....	7
1.2. L'approche analogique : quelques rappels .....	7
1.3. Le programme de travail réalisé.....	8
1.3.1. Concernant le déchet n° 8 (vitrifiat de REFIOM) et ses analogues volcaniques .....	9
1.3.2. Concernant le déchet n° 6 ("boue d'hydroxydes") .....	12
2. LE DECHET "VITRIFIE" ET SES ANALOGUES .....	13
2.1. Minéralogie des matériaux naturels et du matériau artificiel (déchet n° 8).....	13
2.1.1. Travaux réalisés .....	13
2.1.2. Méthodes analytiques .....	13
2.1.3. Les matériaux naturels .....	14
2.1.4. L'échantillon naturel vitrifié .....	24
2.1.5. Le déchet n° 8 .....	24
2.1.6. Discussion - Interprétations .....	35
2.2. Interaction eau-roche.....	37
2.2.1. Méthodes analytiques .....	37
2.2.2. Résultats .....	38
2.2.3. Discussion - Interprétations .....	48
2.3. Profils d'altération .....	52
2.3.1. Cristallochimie et distribution des phases .....	52
2.3.2. Géochimie des profils .....	64
2.3.3. Discussion - Interprétations .....	67
2.4. Discussion générale.....	69
2.5. Conclusions .....	71
2.6. Conséquences en termes industriels.....	72

3. LE DECHET SULFATE .....	73
3.1. Principaux caractères physico-chimiques .....	73
3.2. Choix des analogues, analogie et réorientation.....	75
3.3. Modélisation à priori et recherche bibliographique .....	76
3.3.1. <i>Hypothèses de calcul</i> .....	76
3.3.2. <i>Résultats</i> .....	78
3.3.3. <i>Discussions</i> .....	82
3.4. Conclusions .....	86
3.5. Conséquences en termes industriels.....	87
4. CONCLUSIONS GENERALES .....	89
REFERENCES .....	91
ANNEXE 1 Mode opératoire .....	93
ANNEXE 2 : Références de la base GEOREF .....	103
LEXIQUE.....	109
LISTE DES FIGURES .....	111
LISTES DES TABLEAUX.....	115

# 1. INTRODUCTION

(B. Côme)

## 1.1. RAPPEL DES OBJECTIFS DE L'ETUDE GLOBALE

L'idée de base du projet de recherche ici présenté est d'examiner si des matériaux naturels, judicieusement choisis, peuvent présenter suffisamment d'analogies avec certains déchets industriels sélectionnés en vue : (a) d'évaluer la longévité et la stabilité de ces derniers en conditions de stockage ou de banalisation, (b) de fournir des indications quant à des procédés de solidification / stabilisation plus appropriés.

Le projet est organisé en trois phases :

- phase A - Orientation et analyse préliminaires : étude des déchets sélectionnés et propositions de formations géologiques analogues ;
- phase B - A partir de matériaux estimés analogues à certains déchets, identification de procédés de solidification / stabilisation potentiellement adaptés ;
- phase C - Evaluation de la stabilité à long terme de déchets existants par examen de leurs analogues naturels.

La phase A (1993-1994) a permis d'examiner 7 types de déchets industriels et d'aboutir à l'identification de 2 types de "cibles naturelles" potentiellement analogues à certains d'entre eux (Batel *et al.*, 1994).

La phase C, objet du présent rapport (juillet 1994- décembre 1995) a vu l'application de la démarche analogique à l'étude du comportement à long terme des déchets suivants :

- le déchet n° 8 ("vitrifiat<sup>2</sup>" de REFIOM) sur lequel seront centrés les travaux de laboratoire et servira de base pour le raisonnement qui pourra être étendu aux déchets n° 5 (résidu de désulfuration) et n° 10 (cendres volantes) ;
- le déchet n° 6 (boues d'hydroxydes) et, par extension, le déchet n° 1 (REFIDI).

## 1.2. L'APPROCHE ANALOGIQUE : QUELQUES RAPPELS

S'il est possible d'étudier au laboratoire, sur de petits échantillons et à court terme, l'évolution de déchets bien caractérisés, l'extrapolation de ces résultats à grande échelle et sur le long terme pose le problème de la validation de toute prévision en la matière.

Bien que, notamment dans le domaine minier, certains tas de résidus (stériles) anciens ne manquent pas de similitudes avec des dépôts superficiels de déchets plus récents, bon nombre

<sup>2</sup> Les apostrophes sont là pour mettre en garde le lecteur concernant le terme vitrifiat utilisé pour le déchet 8 ; il est abusif et ne doit être considéré que comme un terme technique. Pour de plus amples explications se référer au chapitre minéralogie.

de ces derniers n'existent que depuis quelques dizaines d'années ; l'observation directe des déchets "modernes" en condition de dépôt ou de banalisation est généralement insuffisante pour établir de façon convaincante le bien fondé des prévisions relatives à leur stabilité à long terme.

Depuis une dizaine d'années, la communauté internationale des Sciences de la Terre a reconnu que certains matériaux naturels judicieusement choisis pouvaient servir d'analogues à des produits résultant de l'activité humaine ; ce concept a été largement développé dans le domaine de stockage des déchets radioactifs de haute activité en formations géologiques profondes, en vue de contribuer à la validation des études de sûreté en ce domaine. Dans un cadre conceptuel identique, on définit alors un analogue naturel de déchet industriel comme un matériau (naturel) montrant avec le déchet considéré une similarité suffisante en terme de composition (minéralogie, spéciation des éléments métalliques), de situation (stockage ou banalisation en surface), et de mécanismes d'évolution (exemple : altération d'origine météorique, etc.). Il est admis dès le départ qu'il n'existe pas d'analogue parfait pour quelque déchet que ce soit (il y aurait alors identité et non analogie) ; les multiples connaissances des spécialistes appropriés (géologues, minéralogistes, gîtologues ; etc.) doivent donc être associées en vue du choix de la meilleure analogie possible. L'approche analogique est en effet multidisciplinaire par essence.

La mise en oeuvre de l'approche analogique en matière de comportement de déchets industriels se décompose en plusieurs étapes :

- l'examen détaillé au laboratoire d'un déchet candidat permet d'identifier, par comparaison avec des matériaux géologiques préalablement connus, une contrepartie naturelle acceptable qui sera également caractérisée au laboratoire sous forme d'échantillons de matériau sain ;
- par ailleurs, ce matériau naturel, en masse, sera étudié à grande échelle du point de vue de son évolution géologique (altération, etc.) ; il sera donc possible de valider sur le matériau naturel, la description des mécanismes d'évolution et de relargage éventuel de substances telles que les métaux lourds.

L'analogie de composition et de comportement, établie à court terme, ajoutera une force de conviction déterminante aux extrapolations faites à propos du comportement à long terme du déchet. Cette force de conviction sera encore accrue si des modélisations prévisionnelles ont pu être réalisées à la fois sur le matériau naturel et sur le déchet. On pourra alors admettre que ces modèles et calculs ont été, au moins partiellement, validés. La figure 1 schématise les interactions entre les différentes étapes de l'approche analogique.

### **1.3. LE PROGRAMME DE TRAVAIL REALISE**

Conformément à l'annexe technique du contrat en objet, les tâches suivantes ont été réalisées depuis juillet 1994 : (a) sélection et échantillonnage de "cibles naturelles", (b) tests de laboratoires, (c) études de profils d'altération d'analogues naturels. Concernant l'échantillon n° 6 (boue d'hydroxydes) en raison de problèmes liés à l'échantillonnage, on a procédé à une réorientation de l'étude.

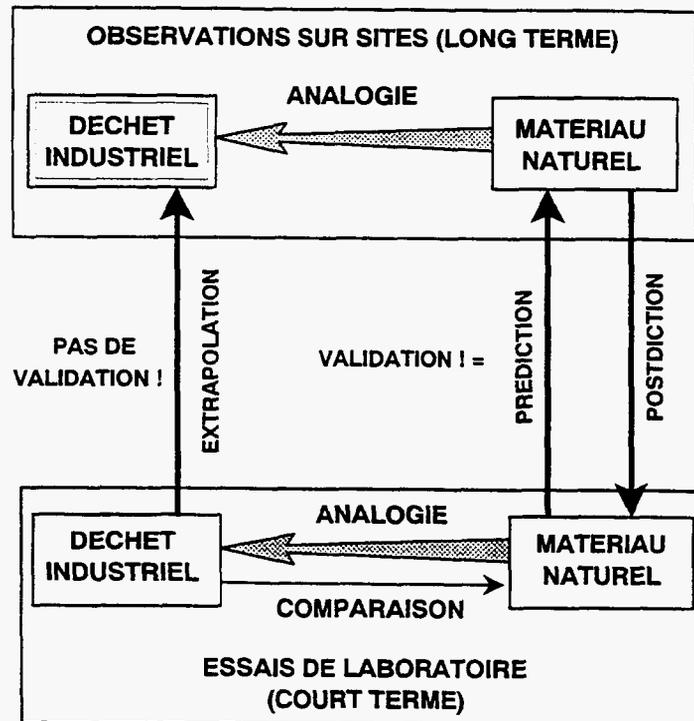


Fig. 1 - L'approche analogique et son applicabilité aux déchets industriels. Adapté de J.C. Petit (1990).

### 1.3.1. Concernant le déchet n° 8 (vitrifiat de REFIOM) et ses analogues volcaniques

#### • Sélection et échantillonnage d'une cible naturelle appropriée

A l'issue de la phase A du programme, il avait été décidé d'étudier des laves hypercalines récentes comme analogues potentiels du déchet n° 8 - vitrifiat de REFIOM, et aussi, dans une moindre mesure, du déchet n° 10 - cendre volante d'incinération, et du déchet n° 5.

Une mission a été réalisée en septembre 1994 dans la région de Viterbo (Italie), 80 km au Nord de Rome. Cette région présente en effets différents volcans quaternaires ayant émis des laves correspondant au chimisme recherché. Trois secteurs ont été sélectionnés (fig. 2) :

- Lago di Bolesena (échantillons notés BOL) ;
- Mont Jugo (échantillon JUG) ;
- Lago di Vico (échantillon VIC).

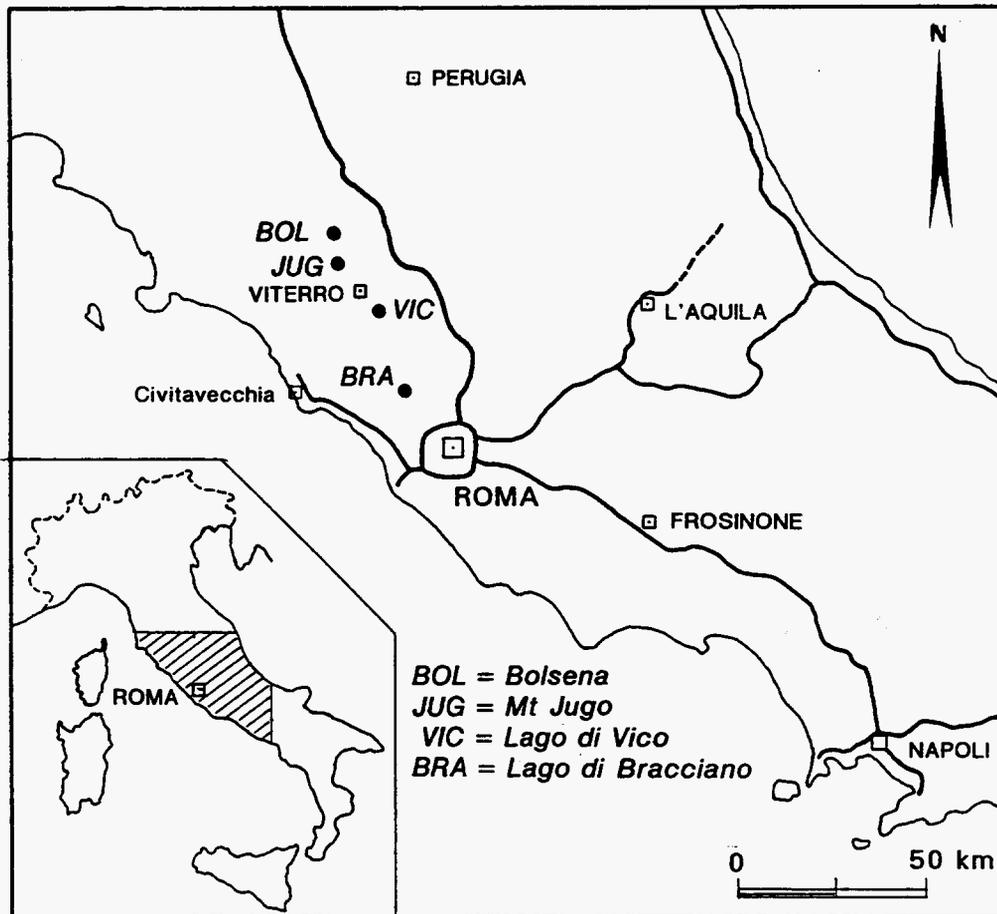


Fig. 2 - Carte de la région de Viterbo (Italie), localisation des zones d'échantillonnage.

Plusieurs zones ont été visitées ; l'échantillonnage a consisté à prélever des profils complets, de la lave fraîche à l'horizon humifère du sol, ainsi que tous les faciès de dégradation des laves hyperpotassiques (fig. 3).

Les échantillons JUG, provenant du Mont Jugo, ont été choisis pour les expériences subséquentes en laboratoire car ils constituent l'analogue chimique (éléments majeurs) le plus proche du vitrifiat n° 8.



Fig. 3 - Exemple d'un échantillonnage sur coulée de lave.

**• Tests en laboratoire du comportement d'un déchet et de matériaux naturels analogues (résultats et simulation)**

Le déchet n° 8 ("vitrifié", RECORD8) et son analogue constitué de la leucite naturelle (JUG1) ont été d'abord soumis à des tests d'altération "en batch" au laboratoire. Pour évaluer l'impact de la texture sur la lixiviation des éléments, une partie de JUG1 a été vitrifiée. Cette dernière, ainsi que le matériau JUG 1 d'origine, et le déchet n° 8, ont fait l'objet de tests de lixiviation en colonne sur matériaux broyés et calibrés.

De manière à étayer les résultats obtenus par les test à court terme et en vue de leur extrapolation à plus long terme, on a recalculé les spéciations et fait le bilan des équilibres potentiels dans les solutions obtenues à l'aide du code de calcul EQ3NR (Wolery, 1994).

• **Etude du profil d'altération d'analogues naturels**

Les observations ont été réalisées sur les trois secteurs d'analogues potentiels. Elles ont porté sur le matériau naturel sain et ses niveaux successifs d'altération. Elles permettent d'accéder au comportement à long terme et à grande échelle de ce matériau. On a, en particulier, suivi le bilan des métaux en traces (cuivre, zinc, nickel, cobalt, titane).

**1.3.2. Concernant le déchet n° 6 ("boue d'hydroxydes")**

• **Sélection et échantillonnage sur site**

A l'issue de la phase A du programme, il avait été décidé d'étudier le site de Myrthergraben en Autriche. Un indice minéralisé montrant des matériaux de type évaporitique présentant des sulfates (gypse, anhydrite), localement chargés de manière anormale en métaux exprimés sous forme de sulfures et de sulfosels.

La campagne d'échantillonnage a eu lieu en octobre 1994 et n'a pas permis de retrouver les phases porteuses de métaux sur le lieu de l'indice. Par ailleurs, un examen des sources de littérature à ce sujet a montré la quasi-absence de travaux pertinents.

Il a donc été décidé de focaliser les travaux sur le déchet n° 6 ("boue d'hydroxydes"), et de l'étudier "pour lui même" sans suivre strictement les étapes de l'approche analogique. Le choix du déchet se justifie par le fait que son état "semi-liquide" le rend a priori plus susceptible de libérer des substances polluantes.

• **Analyse détaillée et simulation géochimique de la phase liquide**

Cette étape s'est intéressée à l'eau extraite par ultracentrifugation de la "boue d'hydroxydes". Elle a fait l'objet de calculs de spéciations et d'un bilan autour des équilibres potentiels à l'aide du code de calcul EQ3NR déjà mentionné ci-dessus.

## 2. LE DECHET "VITRIFIE" ET SES ANALOGUES

### 2.1. MINERALOGIE DES MATERIAUX NATURELS ET DU MATERIAU ARTIFICIEL (Déchet n° 8)

B. Clozel, C. Lerouge et P. Piantone

#### 2.1.1. Travaux réalisés

En donnant les teneurs des éléments majeurs et traces, l'analyse chimique constitue le tout premier stade d'identification des échantillons (déchet et analogues). Le deuxième stade consiste en une caractérisation minéralogique. Dans le cas présent elle consiste à :

- identifier les principales phases (cristallisées et/ou vitreuses) constituant l'échantillon ;
- connaître les relations entre ces phases (texture) ;
- localiser les métaux lourds et connaître ainsi leur spéciation dans le solide.

Il est ainsi possible d'obtenir un bilan de répartition des éléments majeurs et traces (dont le métaux lourds) entre les différentes phases et d'établir ainsi la "carte d'identité" de l'échantillon.

De manière à appréhender les effets de la vitrification sur les processus de dégradation des matériaux, une partie de l'échantillon naturel (JUG1) a été vitrifié au laboratoire à 1400°C. Cet échantillon sera comme les autres échantillons soumis aux tests de lixiviation et comparé à l'échantillon naturel de leucite non vitrifié.

#### 2.1.2. Méthodes analytiques

Tous les matériaux ont fait l'objet d'analyses chimiques globales (Fluorescence X pour les éléments majeurs et ICP pour les éléments mineurs ou en traces), d'observations micrographiques, en microscopie optique (lumière transmise polarisée), sur des lames minces polies d'épaisseur de 30 µm permettant une détermination visuelle des phases en présence et l'analyse des relations texturales. Ces observations en lumière transmise ont été précisées par une analyse chimique semi-quantitative ponctuelle (quelques microns carré) des phases au microscope électronique à balayage (MEB). Ces deux phases préliminaires avaient pour but de préparer la phase d'analyse quantitative réalisée à la microsonde électronique. Les éléments mesurés par microsonde ont été sélectionnés à la vue des analyses qualitatives ponctuelles réalisées au MEB et des teneurs mesurées par ICP/MS sur l'échantillon total. Ainsi on a mesuré les éléments suivants : majeurs, Si, Al, Ca, Na, K, Fe, Mg, Mn, Ti, P, S, Cl, traces, Zn, Pb, Cu, Ni, Ba, Sb, Sn, Cr.

Des analyses radio-cristallographiques (RX) sur échantillon global et microprélèvement (plusieurs centaines de microns cube, à l'échelle d'un minéral) ont permis de compléter l'approche analytique réalisée sur lame.

### 2.1.3. Les matériaux naturels

Les échantillons étudiés proviennent de la province alcaline hyper-potassique romaine. Ils ont été prélevés sur trois sites (Mont Jugo, Lago di Bolsena, Lago di Vico) dans la région de Viterbo (80 km au Nord de Rome). Ce sont des leucitites s.l.. L'échantillonnage a été axé sur des coulées de laves massives. Des profils complets depuis la lave fraîche à l'horizon humique, ainsi que tous les faciès de dégradation identifiables à l'oeil, ont été prélevés.

#### a) Minéraux et phases primaires

Les phases magmatiques (primaires) sont représentées dans tous les échantillons par :

- un feldspathoïde (tabl. 1), la leucite  $[KAlSi_2O_6]$  ;
- de l'olivine magnésienne (tabl. 2)  $[(Mg_x Fe_{1-x})_2SiO_4, x \geq 0,68]$  ;
- un feldspath plagioclase  $[(Na,K)_{(1-x)}Ca_xAl_{(1+x)}Si_{(3-x)}O_8]$  de type bytownite ( $0.7 < x < 0.9$ ) (tabl. 3) ; on peut remarquer quelques points évoluant vers la labradorite ( $0.5 < x < 0.7$ ) et l'oligoclase ( $0.2 < x < 0.4$ ) ;
- des traces de sanidine et/ou d'anorthoclase caractérisées par leurs raies (raies [hkl] : [002] à 3.211Å ; [040] à 3.243Å et [060] à 2.162Å) lors des analyses radiocristallographiques et quelques analyses semi-quantitatives au MEB montrant des distributions relatives d'éléments caractéristiques (fig. 4) ;
- un clinopyroxène  $[(Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si,Al)_2O_6]$  appartenant à la série du diopside (tabl. 4 et fig. 5), et dont les phénocristaux présentent une zonation magmatique caractérisée par des variations importantes de ses teneurs en Al et Fe (fig. 6) ;
- des minéraux du groupe des spinelles  $[AB_2O_4]$  avec  $A=Cu, Fe^{2+}, Mg, Mn^{2+}, Ni, Ti, Zn$  et  $B=Al, Cr, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg, Mn^{3+}, Ti$ ] contenant des teneurs variables en Ti, Al et Mg mais proches du pôle magnétite  $[Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4]$  (tabl. 5) ;
- une fraction vitreuse, très minoritaire, dont les éléments principaux sont Si, Na, K, Ca (analyse semi-quantitative au MEB, figure 7).

En outre, les échantillons du Mont Jugo montrent la présence de paillettes de biotite de taille comprise entre quelques dizaines et plusieurs centaines de microns. Ces biotites contiennent du baryum (analyse semi-quantitative au MEB, figure 8).

*Analogues naturels de déchets industriels - Phase C (1994-1995)*

Echantillon	BOL 2-1	BOL 2-2	BOL 3	BOL 4	BOL5
Mineral	Leu	Leu	Leu	Leu	Leu
SiO2	55.280	55.160	55.130	55.390	55.410
TiO2	0.030	0.080	0.120	0.070	0.010
Al2O3	22.710	22.520	22.940	23.180	22.590
Cr2O3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
FeO	0.350	0.630	0.300	0.480	0.570
MnO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.120
MgO	0.000	0.000	0.010	0.020	0.010
Na2O	0.140	0.090	0.970	0.610	0.540
K2O	21.060	21.770	20.310	20.800	21.060
CaO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BaO	0.000	0.074	0.505	0.031	0.200
Sb2O3	0.084	0.199	0.098	0.067	0.078
NiO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
PbO	0.000	0.220	0.118	0.038	0.000
P2O5	0.048	0.023	0.000	0.000	0.230
ZnO	0.000	0.077	0.000	0.000	0.005
SO3	0.030	0.000	0.042	0.000	0.005
SnO2	0.000	0.000	0.028	0.000	0.071
CuO	0.106	0.000	0.000	0.000	0.011
Cl	0.017	0.014	0.000	0.000	0.000
H2O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	99.855	100.857	100.571	100.686	100.910
Cl=O	0.004	0.003	0.000	0.000	0.000
<b>Total</b>	<b>99.851</b>	<b>100.854</b>	<b>100.571</b>	<b>100.686</b>	<b>100.910</b>
<b>Formules structurales calculées sur le base de 6 oxygènes</b>					
Si	2.011	2.005	1.998	1.999	2.003
Ti	0.001	0.002	0.003	0.002	0.000
Al	0.974	0.965	0.980	0.986	0.962
Fe	0.011	0.019	0.009	0.014	0.017
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004
Mg	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sb	0.001	0.003	0.001	0.001	0.001
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000
P	0.001	0.001	0.000	0.000	0.007
Zn	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000
S	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000
Sn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Cu	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000
Ba	0.000	0.001	0.007	0.000	0.003
Na	0.010	0.006	0.068	0.043	0.038
K	0.977	1.009	0.939	0.958	0.971
Cl	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
Si	2.011	2.005	1.998	1.999	2.003
X	0.987	1.016	1.007	1.000	1.009
Z	0.992	0.995	1.004	1.005	0.997

Tabl. 1 - Analyses chimiques représentatives des leucites des échantillons de Lago di Bolsena : pourcentages pondéraux en oxydes et formule structurale en cations. X est égal à la somme de tous les cations à l'exception de Si, Na, K ; Z=Na+K.

Echantillon	BOL 2	BOL 4	BOL 4
Mineral	OI	OI	OI
SiO2	39.740	40.420	39.760
TiO2	0.000	0.000	0.000
Al2O3	0.085	0.020	0.034
Cr2O3	0.000	0.000	0.000
FeO	15.360	14.360	14.370
MnO	0.490	0.300	0.440
MgO	44.710	45.260	45.530
Na2O	0.000	0.000	0.000
K2O	0.000	0.000	0.000
CaO	0.460	0.490	0.450
BaO	0.000	0.122	0.000
Sb2O3	0.000	0.000	0.061
NiO	0.192	0.064	0.227
PbO	0.019	0.121	0.076
P2O5	0.002	0.014	0.000
ZnO	0.061	0.036	0.059
SO3	0.000	0.000	0.000
SnO2	0.000	0.000	0.000
CuO	0.000	0.000	0.010
<b>Total</b>	<b>101.119</b>	<b>101.207</b>	<b>101.017</b>
<b>Formule structurale calculée sur la base de 4 oxygènes</b>			
Si	0.992	1.002	0.990
Ti	0	0	0
Cr	0.000	0.000	0.001
Al	0.003	0.001	0.001
Fe	0.321	0.298	0.299
Mn	0.010	0.006	0.009
Mg	1.664	1.673	1.690
Ca	0.012	0.013	0.012
Sb	0.000	0.000	0.001
Ni	0.004	0.001	0.005
Pb	0.000	0.001	0.001
P	0.000	0.000	0.000
Zn	0.001	0.001	0.001
S	0.000	0.000	0.000
Sn	0.000	0.000	0.000
Cu	0.000	0.000	0.000
Ba	0.000	0.001	0.000
Na	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000

Tabl. 2 - Analyses chimiques représentatives des olivines des échantillons de Lago di Bolsena : pourcentages pondéraux en oxydes et formule structurale en cations.

Echantillon Mineral	BOL 2 Plg	BOL 3 Plg	BOL 4 Plg	BOL 4 Plg	BOL 4 Plg	BOL 5 Plg	BOL5 Plg	BOL 5 Plg
SiO2	49.040	48.380	52.670	60.820	49.190	50.240	49.080	48.990
TiO2	0.010	0.050	0.030	0.018	0.000	0.070	0.020	0.020
Al2O3	32.070	32.490	29.040	22.750	31.830	32.000	31.840	31.830
Cr2O3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
FeO	0.880	0.980	0.900	0.830	0.890	0.930	0.960	1.170
MnO	0.000	0.000	0.040	0.000	0.090	0.040	0.020	0.040
MgO	0.020	0.090	0.080	0.240	0.060	0.090	0.140	0.070
Na2O	2.720	2.500	3.930	7.390	2.500	3.000	2.440	2.660
K2O	0.180	0.290	0.770	1.720	0.560	0.310	0.510	0.500
CaO	15.130	15.500	11.540	4.480	14.960	17.870	15.050	14.850
BaO	0.000	0.076	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sb2O3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
NiO	0.000	0.000	0.028	0.063	0.020	0.000	0.000	0.008
PbO	0.000	0.000	0.052	0.033	0.020	0.000	0.000	0.076
P2O5	0.120	0.121	0.212	0.170	0.000	0.000	0.000	0.000
ZnO	0.154	0.192	0.188	0.215	0.211	0.149	0.142	0.167
SO3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
SnO2	0.011	0.000	0.000	0.000	0.000	0.184	0.000	0.000
CuO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>Total</b>	<b>100.335</b>	<b>100.669</b>	<b>99.485</b>	<b>98.729</b>	<b>100.331</b>	<b>104.883</b>	<b>100.202</b>	<b>100.381</b>
<b>Formules structurales calculées sur la base de 8 oxygènes</b>								
Si	2.243	2.213	2.409	2.755	2.255	2.225	2.251	2.248
Ti	0.000	0.002	0.001	0.001	0.000	0.002	0.001	0.001
Al	1.729	1.752	1.565	1.215	1.719	1.670	1.721	1.721
Fe	0.034	0.037	0.034	0.031	0.034	0.034	0.037	0.045
Mn	0.000	0.000	0.002	0.000	0.003	0.002	0.001	0.002
Mg	0.001	0.006	0.005	0.016	0.004	0.006	0.010	0.005
Ca	0.741	0.760	0.565	0.217	0.735	0.848	0.740	0.730
Sb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000
Pb	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
P	0.005	0.005	0.008	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.005	0.006	0.006	0.007	0.007	0.005	0.005	0.006
S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000
Cu	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ba	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.241	0.222	0.348	0.649	0.222	0.258	0.217	0.237
K	0.011	0.017	0.045	0.099	0.033	0.018	0.030	0.029
Cl	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000
CaAl2Si2O8	0.746	0.761	0.590	0.225	0.742	0.754	0.750	0.733
NaAlSi3O8	0.243	0.222	0.363	0.673	0.224	0.230	0.220	0.238
KAlSi3O8	0.011	0.017	0.047	0.103	0.033	0.016	0.030	0.029

Tabl. 3 - Analyses chimiques représentatives des plagioclases des échantillons de Lago di Bolsena : pourcentages pondéraux en oxydes et formule structurale en cations.

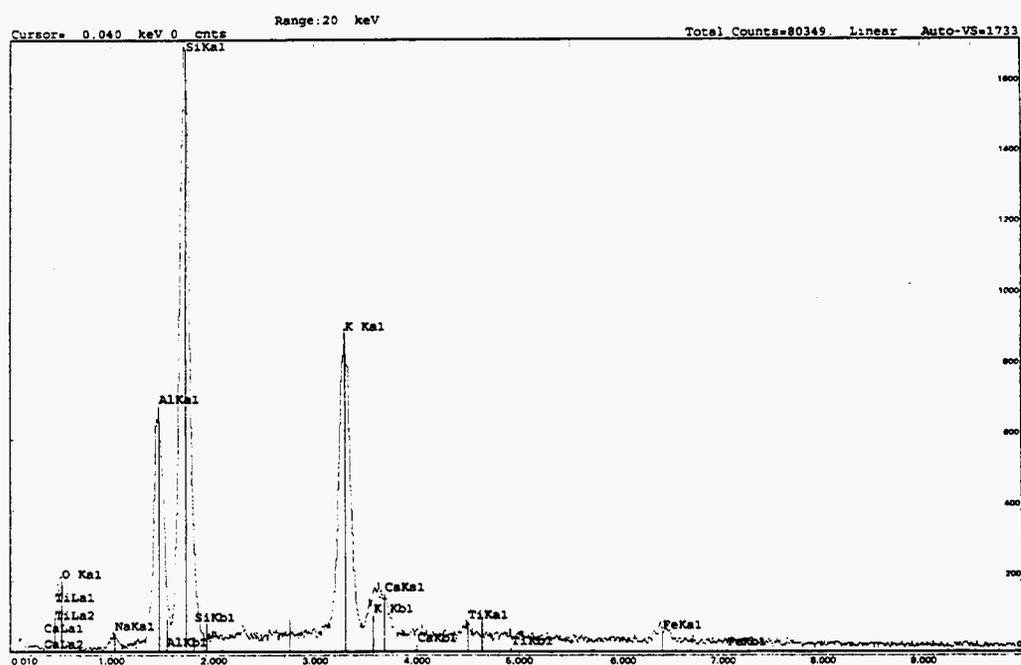


Fig. 4 - Anorthoclase (échantillon BOL4) : analyse semi-quantitative au MEB.

Echantillon	BOL 2	BOL 3	BOL 4	BOL 5	JUG 5	JUG 5	JUG 5				
Mineral	CPX	CPX									
SiO2	45.100	50.840	50.980	49.930	48.740	45.060	49.200	44.120	51.900	52.430	49.090
TiO2	1.630	0.590	0.550	0.750	0.900	1.490	0.880	1.820	0.400	0.440	1.330
Al2O3	9.700	4.530	3.840	5.130	6.440	9.660	5.360	10.280	2.990	2.520	9.400
Cr2O3	n.d.	n.d.									
FeO	8.660	4.770	4.950	5.560	5.750	8.610	7.250	9.120	3.920	4.730	9.230
MnO	0.190	0.210	0.120	0.060	0.000	0.150	0.080	0.050	0.100	0.070	0.070
MgO	11.440	15.420	15.180	14.750	14.440	11.830	14.450	11.240	16.070	15.700	9.410
Na2O	0.280	0.280	0.210	0.220	0.180	0.300	0.200	0.250	0.130	0.090	0.500
K2O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.080
CaO	22.850	24.230	23.750	23.460	23.990	23.220	23.370	23.410	24.160	24.150	19.320
BaO	0.000	0.021	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.030	0.420	0.000
Sb2O3	0.041	0.069	0.000	0.044	0.000	0.048	0.065	0.000	0.020	0.100	0.000
NiO	0.102	0.038	0.036	0.087	0.000	0.048	0.070	0.000	0.090	0.000	0.000
PbO	0.037	0.000	0.040	0.000	0.069	0.012	0.355	0.080	0.240	0.120	0.000
P2O5	0.268	0.264	0.245	0.289	0.247	0.316	0.321	0.204	0.320	0.293	0.260
ZnO	0.000	0.000	0.034	0.174	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
SO3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.040	0.000	0.060
SnO2	0.018	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.043	0.065	0.020	0.020	0.000
CuO	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.131	0.000	0.000	0.000
<b>Total</b>	<b>100.316</b>	<b>101.262</b>	<b>100.004</b>	<b>100.565</b>	<b>100.776</b>	<b>100.744</b>	<b>101.700</b>	<b>100.770</b>	<b>100.660</b>	<b>101.173</b>	<b>98.750</b>
<b>Formule structurale calculée sur la base de 6 oxygènes</b>											
Si	1.694	1.853	1.879	1.837	1.794	1.687	1.810	1.660	1.896	1.914	1.835
Ti	0.046	0.016	0.015	0.021	0.025	0.042	0.024	0.051	0.011	0.012	0.037
Al	0.429	0.195	0.167	0.222	0.279	0.426	0.232	0.456	0.129	0.108	0.414
Fe	0.272	0.145	0.153	0.171	0.177	0.269	0.223	0.287	0.120	0.144	0.288
Mn	0.006	0.006	0.004	0.002	0.000	0.005	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002
Mg	0.641	0.838	0.834	0.809	0.793	0.660	0.793	0.630	0.875	0.854	0.524
Ca	0.920	0.946	0.938	0.925	0.946	0.931	0.921	0.943	0.946	0.944	0.774
Sb	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.002	0.000
Ni	0.003	0.001	0.001	0.003	0.000	0.001	0.002	0.000	0.003	0.000	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.004	0.001	0.002	0.001	0.000
P	0.009	0.008	0.008	0.009	0.008	0.010	0.010	0.006	0.010	0.009	0.008
Zn	0.000	0.000	0.001	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002
Sn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
Cu	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000
Ba	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000
Na	0.020	0.020	0.015	0.016	0.013	0.022	0.014	0.018	0.009	0.006	0.036
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004
Cl	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.002
CaSiO3	0.502	0.490	0.487	0.485	0.494	0.500	0.476	0.507	0.487	0.486	0.488
MgSiO3	0.350	0.434	0.433	0.425	0.414	0.355	0.409	0.339	0.451	0.440	0.331
FeSiO3	0.148	0.075	0.079	0.090	0.092	0.145	0.115	0.154	0.062	0.074	0.182

Tabl. 4 - Analyses chimiques représentatives de clinopyroxènes des échantillons de Lago di Bolsena et du Mont Jugo : pourcentages pondéraux en oxydes et formule structurale en cations.

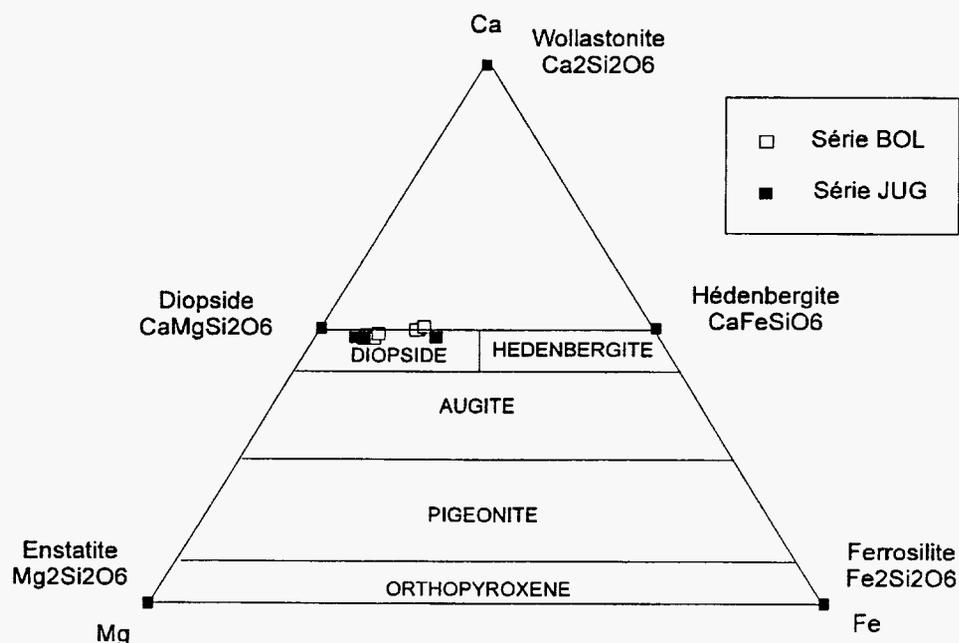


Fig. 5 - Projection des analyses de pyroxènes dans le référentiel Ca, Mg, Fe.

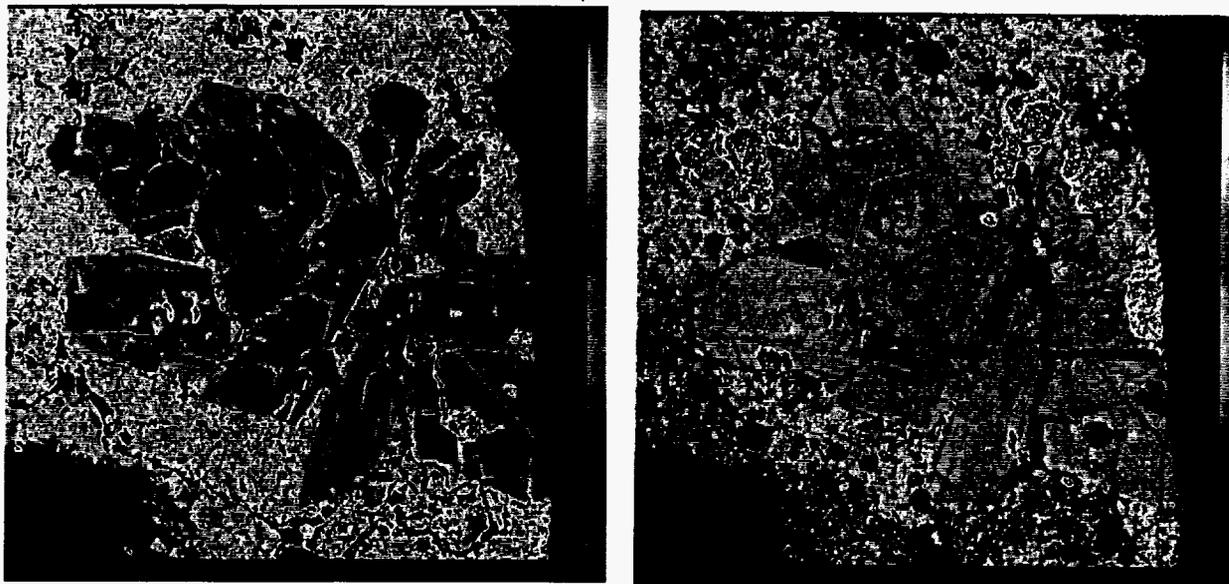


Fig. 6 - Cartographies respectives de Al et Fe mettant en évidence des zonations chimiques magmatiques dans le clinopyroxène (échantillon Bol 4) : l'échelle de couleur correspond à la quantité relative de l'élément cartographié, plus la couleur est chaude plus l'élément est présent.

Echantillon	BOL 2-1	BOL 2-2	BOL 2-3	BOL 3-1	BOL 3-2	BOL 3-3	BOL 3-4	BOL 3-5	BOL 4-1	BOL 4-2	JUG 5
Mineral	oxyde	oxyde	oxyde	oxydes							
SiO <sub>2</sub>	0.750	0.910	0.750	0.180	0.200	1.220	0.250	2.820	0.190	0.100	0.220
TiO <sub>2</sub>	11.270	9.660	13.100	8.000	7.190	11.070	10.110	12.790	1.580	1.290	5.350
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.650	8.190	7.190	9.540	11.730	6.730	9.620	9.190	12.600	16.230	6.380
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n.d.										
FeO	74.010	71.710	70.140	75.680	69.720	67.660	64.280	63.510	69.000	65.230	77.680
MnO	1.300	0.670	1.200	0.520	0.880	0.430	1.020	0.810	0.880	0.860	0.420
MgO	0.790	0.250	1.050	1.180	2.110	0.780	0.660	0.800	8.870	11.430	4.040
Na <sub>2</sub> O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K <sub>2</sub> O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CaO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.060
BaO	0.076	0.119	0.051	0.000	0.043	0.259	0.807	0.052	0.000	0.044	0.590
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000
NiO	0.000	0.010	0.008	0.065	0.038	0.000	0.024	0.000	0.232	0.172	0.140
PbO	0.000	0.000	0.000	0.173	0.290	0.123	0.156	0.233	0.000	0.000	0.060
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.000	0.021	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.030	0.000	0.002	0.000
ZnO	0.217	0.101	0.278	0.119	0.000	0.106	0.312	0.060	0.066	0.000	0.190
SO <sub>3</sub>	0.000	0.000	0.000	0.035	0.310	0.000	0.090	0.000	0.000	0.000	0.000
SnO <sub>2</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.023	0.000	0.009	0.000
CuO	0.000	0.000	0.000	0.131	0.000	0.000	0.088	0.000	0.050	0.053	0.000
Cl	0.000	0.027	0.001	0.000	0.086	0.033	0.018	0.000	0.000	0.008	0.000
	94.126	91.737	93.815	95.623	92.638	88.481	87.512	90.452	93.468	95.453	95.130
Cl=O	0.000	0.006	0.000	0.000	0.019	0.007	0.004	0.000	0.000	0.002	0.000
<b>Total</b>	<b>94.126</b>	<b>91.731</b>	<b>93.815</b>	<b>95.623</b>	<b>92.619</b>	<b>88.474</b>	<b>87.508</b>	<b>90.452</b>	<b>93.468</b>	<b>95.451</b>	<b>95.130</b>
<b>formule structurale calculée sur 32 oxygènes</b>											
Si	0.258	0.316	0.251	0.061	0.067	0.437	0.090	0.935	0.063	0.031	0.077
Ti	2.921	2.527	3.304	2.025	1.820	2.980	2.725	3.191	0.392	0.300	1.405
Al	2.294	3.357	2.841	3.783	4.652	2.838	4.063	3.592	4.900	5.920	2.625
Fe <sup>3+</sup>	13.689	12.624	13.146	12.217	11.337	13.142	11.917	12.373	11.100	10.074	13.375
Cr	0.017	0.019	0.012	0.000	0.011	0.020	0.020	0.035	0.000	0.006	0.000
Fe	7.635	8.230	6.519	9.076	8.283	7.106	7.346	5.242	7.940	6.809	9.301
Mn	0.379	0.197	0.341	0.148	0.251	0.130	0.310	0.228	0.246	0.225	0.124
Mg	0.406	0.130	0.525	0.592	1.059	0.416	0.353	0.396	4.364	5.274	2.103
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.022
Sb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.003	0.002	0.018	0.010	0.000	0.007	0.000	0.062	0.043	0.039
Pb	0.000	0.000	0.000	0.016	0.026	0.012	0.015	0.021	0.000	0.000	0.006
P	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.001	0.000
Zn	0.055	0.026	0.069	0.030	0.000	0.028	0.083	0.015	0.016	0.000	0.049
S	0.000	0.000	0.000	0.009	0.078	0.000	0.024	0.000	0.000	0.000	0.000
Sn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.001	0.000
Cu	0.000	0.000	0.000	0.033	0.000	0.000	0.024	0.000	0.012	0.012	0.000
Ba	0.010	0.016	0.007	0.000	0.006	0.036	0.113	0.007	0.000	0.005	0.081
Na	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Tabl. 5 - Analyses chimiques représentatives de titano-magnétite des échantillons du Lago di Bolsena et du Mont Jugo : pourcentages pondéraux en oxydes et formule structurale en cations.

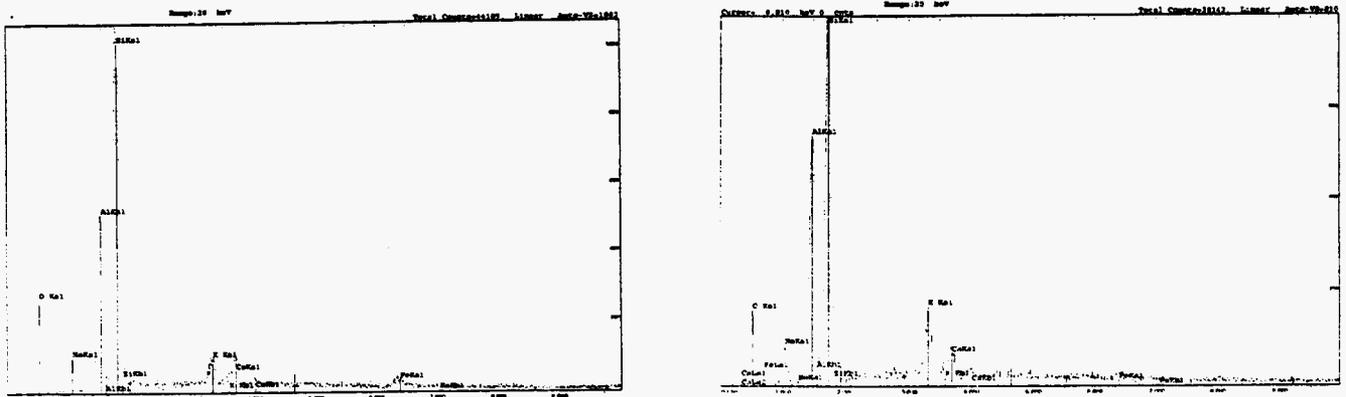


Fig. 7 - Fraction vitreuse respectivement dans les échantillons de Lago di Bolsena, de Lago di Vico et de Mont Jugo : analyses semi-quantitatives MEB.

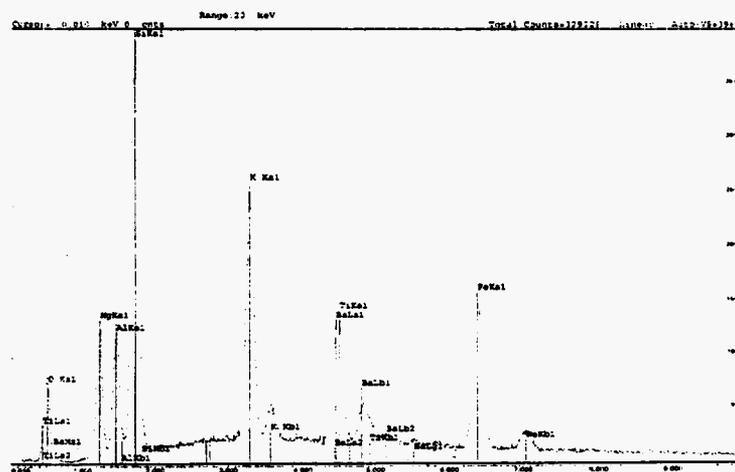


Fig. 8 - Biotite dans l'échantillon JUG 1 : analyse semi-quantitative MEB.

Les analyses radio-cristallographiques des échantillons frais (tabl. 6) ont permis d'identifier les phases primaires, à l'exception de l'olivine, des minéraux du groupe des spinelles et de la phase vitreuse (excepté JUG 1). Ceci indique que les phases cristallisées non visibles sur le spectre sont en quantité inférieure au seuil de détection de la méthode, qui est de l'ordre de 5 %.

échantillons	série BOL	série JUG	série VIC
phases magmatiques	leucite	clinopyroxène	leucite
	clinopyroxène	plagioclase	plagioclase
	plagioclase	leucite (abondante)	anorthoclase
	néphéline probable (faible)	mica (faible)	sanidine
		fraction vitreuse (faible)	clinopyroxène (faible)

Tabl. 6 - Distribution relative des phases magmatiques dans les échantillons frais des trois sites : analyses radio-cristallographiques.

Outre ces phases magmatiques, il faut signaler la présence dans la série JUG de carbonates de fer contenant des traces de magnésium et de calcium [(Fe,Mg,Ca)(CO<sub>3</sub>) Fe>>Mg>Ca] et de pyrite. Ces phases correspondent à un stade d'hydrothermalisme précoce, léger, se développant dans ces échantillons après la cristallisation des laves.

**b) Textures**

L'observation de la distribution des phases et de leur géométrie permet de caractériser deux grands types texturaux qui se distinguent par les proportions de phases en présence et leur taille :

- une phase amorphe vitreuse plus ou moins bien représentée ;
- des phases microcristallines distribuées en baguette dont l'élongation varie entre 10 et 50 µm, en globules et en micro-cristaux aux formes cristallines (automorphes) présentant des diamètres de quelques dizaines à cent microns ;
- des phénocristaux de taille millimétrique à centimétrique.

Les échantillons du premier type textural (série JUG et BOL) sont finement cristallisés et vésiculés (bulles de dégazage magmatique). Les phénocristaux (millimétriques à plurimillimétriques) sont peu nombreux et représentés principalement par du clinopyroxène, accessoirement de l'olivine et de rares cristaux de leucite. Le fond de la roche (mésostase) est constitué par des phases microcristallines en baguettes (clinopyroxène, plagioclase, rare biotite), globulaires (leucite), automorphes (olivine et magnétite) et une phase vitreuse.

Les échantillons du second type textural (série VIC) sont plus grossièrement cristallisés ; ils montrent macroscopiquement un aspect tacheté dû à la présence de nombreux phénocristaux centimétriques automorphes de leucite (leucitoèdre). Outre ces derniers, il faut signaler la présence de phénocristaux de plagioclase (millimétriques) ; le tout est inclus dans une mésostase constituée de baguettes de plagioclase (phase dominante), de clinopyroxène et de microcristaux de magnétite. La phase vitreuse paraît moins bien représentée.

#### 2.1.4. L'échantillon naturel vitrifié

La vitrification au laboratoire de l'échantillon naturel (JUG1) n'a que très peu perturbé la chimie originelle de la leucitite (tabl. 7). Il y a eu, lors de la fusion, perte de CO<sub>2</sub> par décarbonatation de la roche et départ de l'eau libre (humidité) et de constitution (liée aux phases hydroxylées) expliquant la diminution de la perte à 1000°C lors de l'analyse.

Ainsi, après cette opération l'échantillon n'est plus constitué que d'une phase vitreuse dans laquelle sont dispersés des leucitoédres partiellement digérés et recristallisés, la leucite étant un minéral assez réfractaire. Au cours de cette vitrification les métaux (s.l.) ont été largement redistribués dans le verre qui montre de ce fait une composition relativement homogène. Seul le baryum montre dans ce dernier des valeurs significatives (1500 ppm).

#### 2.1.5. Déchet 8

Le "vitrifiat" étudié est le produit de la vitrification de Résidus d'Épuration de Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères (REFIOM). Il résulte de la fusion de ces REFIOM dans un four à arc.

##### *a) Minéraux et phases amorphes*

Les minéraux constituant l'échantillon "vitrifié" sont représentés par : une phase cardinale (dominante) appartenant au groupe des mélilites et des phases accessoires (mineures de l'ordre de 8 % ou moins) représentées par des spinelles, des sulfures (s.l.), des silicates calciques de titane et de fer, des traces de phosphates de type apatite et, enfin localement un phase vitreuse.

La composition chimique des mélilites [A<sub>2</sub>BZSiO<sub>7</sub> avec A=Na, Ca, K ; B=Al, Be, Mg, Zn, Fe<sup>2+</sup> ; Z= Al, Si] (une cinquantaine de points) est assez variable. Cela se traduit bien à l'échelle des cristaux qui présentent des zonations chimiques marquées souvent assez symétriques (fig. 9, tabl. 8). Comme le montre la traversée, ces variations se traduisent par une plus ou moins grande quantité d'aluminium qui se trouve substitué par le silicium. L'enrichissement en Al corrélé à la perte en Si, s'accompagne par des pertes en Na, Mg, Zn et des gains en Ca. Ces éléments participent à une substitution couplée que l'on peut schématiser de la manière suivante : (Si<sup>4+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) ↔ (Al<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>). Outre ces éléments, ces minéraux peuvent contenir du zinc en quantité non négligeable ainsi que du phosphore et du baryum (tabl. 8).

Les spinelles [AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec A=Cu, Fe<sup>2+</sup>, Mg, Mn<sup>2+</sup>, Ni, Ti, Zn et B=Al, Cr, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg, Mn<sup>3+</sup>, Ti] répondent à une composition de type (Zn, Mg, Fe) (Fe<sup>3+</sup>, Al, Cr)<sub>2</sub> O<sub>4</sub> (tabl. 9). Ils sont souvent zonés (fig. 10) en raison de substitutions Cr<sup>3+</sup> ↔ Al<sup>3+</sup> aisées et constituent les principaux porteurs de ce métal, à cause de l'importante affinité du chrome pour la structure de type spinelle. Leurs teneurs en Zn, Mg, Fe demeurent globalement constantes. Néanmoins des teneurs anormalement élevées en Si sont notées pour ces spinelles artificielles. Ce dernier élément a été arbitrairement réparti dans le site B.

	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	MgO %	TiO <sub>2</sub> %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	MnO %	PF1000°C %	Total %
RECORD 8	30.20	17.9	31.1	2.4	0.42	2.55	3.5	2.05	1.75	0.1	0.13	93.1
JUG1	47.05	15.01	11.02	1.16	6.16	8.25	6.43	0.78	0.40	0.14	2.93	99.33
JUGVITRIF	48.44	15.42	11.43	1.27	6.27	8.81	6.81	0.81	0.44	0.14	-0.2	99.64
	Li ppm	Be ppm	B ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Sr ppm	Y ppm
RECORD 8	51	<2	200	51	532	29	129	301	22500	<20	450	<20
JUG1	14	<2	104	171	36	26	62	85	79	<20	1062	<20
JUGVITRIF	43	<2	172	206	54	26	66	28	130	37	1236	<20
	Nb ppm	Mo ppm	Ag ppm	Cd ppm	Sn ppm	Sb ppm	Ba ppm	La ppm	Ce ppm	W ppm	Pb ppm	Bi ppm
RECORD 8	<20	27	9.4	11	2011	951	2200	27	84	<10	1625	<10
JUG1	<20	<5	<0.2	<2	<10	<10	998	69	161	<10	40	<10
JUGVITRIF	<20	<5	<0.2	<2	<10	<10	1107	68	166	<10	38	<10
	Zr ppm	PP %										
RECORD 8	330	<0.05										
JUG1	168	<0.05										
JUGVITRIF	190	<0.05										

Tabl. 7 - Tableau de comparaison entre les analyses chimiques des échantillons de "vitrifiat" (RECORD 8), de leucite naturelle (JUG1) et de leucite vitrifiée (JUGVITRIF).

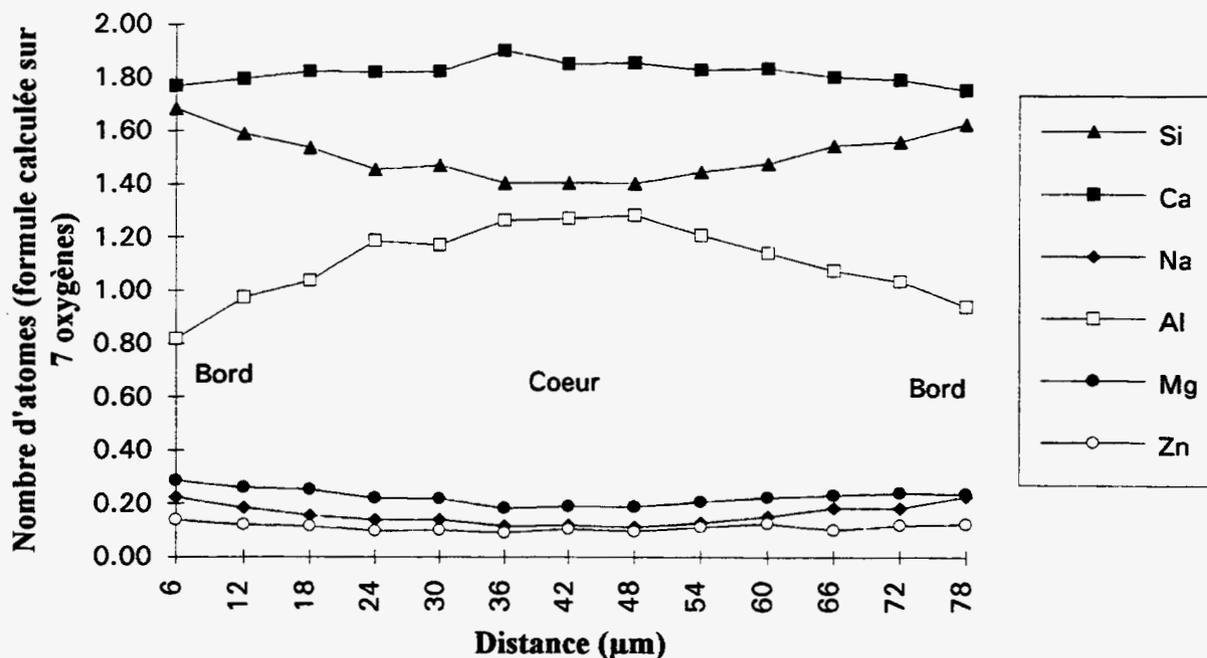


Fig. 9 - Traversée d'une méililite zonée, variations des éléments majeurs : en cations calculés sur 7 oxygènes.

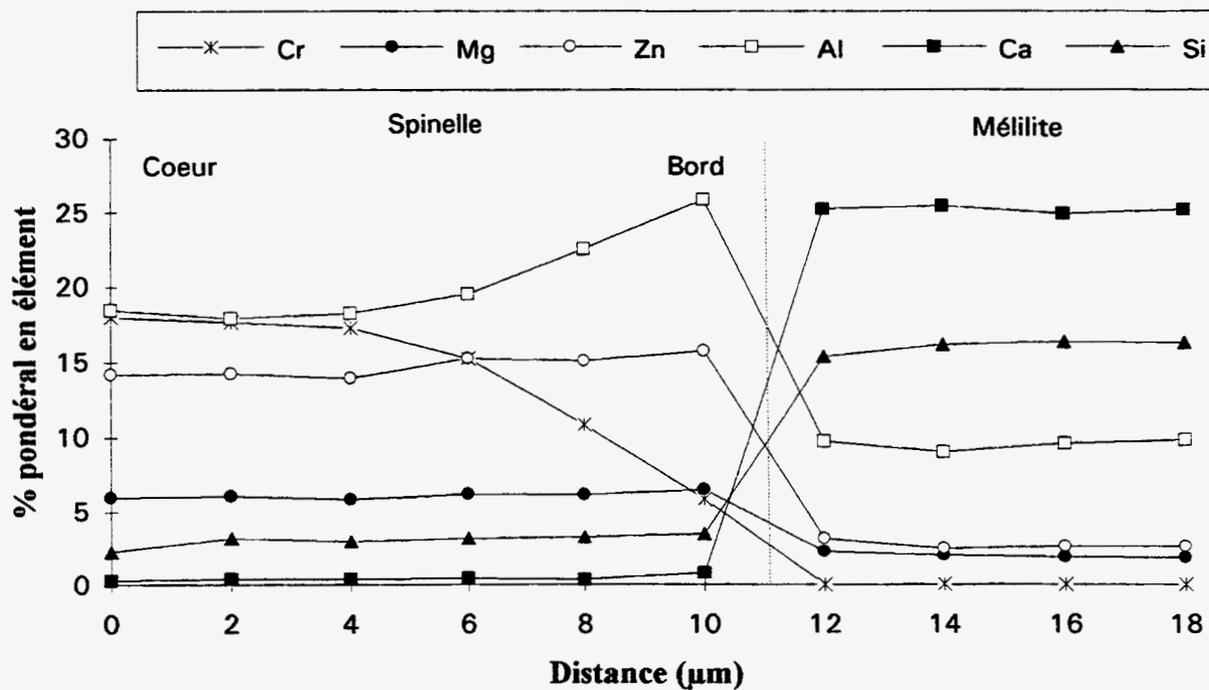


Fig. 10 - Traversée d'un spinelle zoné au contact d'un méililite, variation des éléments majeurs: en % d'oxydes.

Analogues naturels de déchets industriels - Phase C (1994-1995)

Echantillon	Record8						
Mineral	Méililite						
SiO2	38.342	36.905	34.387	36.192	35.185	32.171	31.208
TiO2	0.192	0.133	0.225	0.334	0.292	0.839	1.753
Al2O3	11.620	18.936	20.168	17.617	17.836	17.995	17.887
Cr2O3	0.000	0.069	0.000	0.000	0.000	0.000	0.039
FeO	1.563	0.785	0.769	1.064	0.970	0.926	1.648
MnO	0.000	0.112	0.101	0.044	0.000	0.088	0.015
MgO	4.528	3.298	2.767	3.043	3.024	3.162	3.169
Na2O	2.844	1.549	1.841	2.165	2.049	2.358	1.847
K2O	0.089	0.066	0.059	0.066	0.082	0.088	0.052
CaO	34.883	34.978	36.205	34.395	34.963	37.141	36.120
BaO	nm	nm	nm	nm	nm	0.375	0.408
Sb2O3	0.080	0.000	0.000	0.000	0.043	0.154	0.068
NiO	0.043	0.000	0.137	0.043	0.000	0.130	0.055
PbO	0.218	0.000	0.217	0.136	0.018	0.000	0.157
P2O5	1.448	0.353	0.302	0.630	0.506	2.296	1.826
ZnO	4.206	2.936	2.629	2.826	3.185	3.594	3.830
SO3	0.075	0.000	0.010	0.005	0.000	0.000	0.055
SnO2	0.088	0.000	0.096	0.000	0.006	0.030	0.140
CuO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.034	0.000
Total	100.219	100.120	99.913	98.560	98.159	101.381	100.277
Formule structurale calculée sur la base de 7 oxygènes							
Si	1.76	1.66	1.57	1.67	1.64	1.47	1.45
[T2] Al	0.24	0.34	0.43	0.33	0.36	0.53	0.55
[T1] Al	0.39	0.67	0.66	0.62	0.61	0.44	0.43
Ti	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.03	0.06
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.06	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.06
Mg	0.31	0.22	0.19	0.21	0.21	0.22	0.22
Sb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
P	0.06	0.01	0.01	0.02	0.02	0.09	0.07
Zn	0.14	0.10	0.09	0.10	0.11	0.12	0.13
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	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
Ba	nm	nm	nm	nm	nm	0.01	0.01
Ca	1.72	1.69	1.77	1.70	1.74	1.82	1.80
Na	0.25	0.14	0.16	0.19	0.18	0.21	0.17
K	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
T2	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
T1	0.97	1.04	1.00	1.01	1.00	0.94	0.98
site coord.8	1.98	1.83	1.94	1.90	1.93	2.04	1.98
Ca2Al2SiO7	46.3	67.8	70.4	67.1	65.8	56.7	55.1
Ca2MgSi2O7	36.7	22.4	20.1	22.5	22.5	27.7	28.1
Ca2ZnSi2O7	16.9	9.9	9.5	10.4	11.7	15.6	16.8

Tabl. 8 - Analyses chimiques représentatives de méililites de l'échantillon de "vitrifiat" (RECORD8) : pourcentages pondéraux en oxydes et formule structurale en cations.

Analogues naturels de déchets industriels - Phase C (1994-1995)

Echantillon	Record	Record8	Record8	Record8	Record8	Record8
Mineral	Spinelle	Spinelle	Spinelle	Spinelle	Spinelle	Spinelle
SiO2	4.428	4.398	4.478	0.158	1.183	1.057
TiO2	0.904	1.036	1.121	0.108	4.499	0.589
Al2O3	43.538	49.597	55.082	34.097	49.681	56.721
Cr2O3	15.924	8.861	1.665	30.723	0.319	3.348
Fe2O3	0.000	0.000	2.200*	1.375*	10.167*	2.732*
FeO	2.668	4.005	2.797	2.146	0.000	0.000
MnO	0.099	0.090	0.046	0.119	0.111	0.000
MgO	10.101	9.933	10.189	10.434	11.242	11.999
Na2O	0.344	0.410	0.499	0.267	0.404	0.593
K2O	0.000	0.000	0.022	0.000	0.000	0.040
CaO	0.757	0.292	0.421	0.604	1.118	0.736
BaO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sb2O3	0.000	0.000	0.000	0.018	0.048	0.000
NiO	0.094	0.286	0.268	0.137	0.345	0.093
PbO	0.078	0.000	0.000	0.000	0.069	0.000
P2O5	0.000	0.000	0.066	0.000	0.477	0.048
ZnO	20.971	21.671	22.671	19.246	21.059	22.754
SO3	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.085
SnO2	0.182	0.083	0.000	0.000	0.325	0.114
CuO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cl	0.019	0.000	0.015	0.000	0.000	0.026
Cl=O	100.11	100.662	101.545	99.432	101.047	100.935
Cl=O	0.004	0.000	0.003	0.000	0.000	0.006
Total	100.10	100.662	101.542	99.432	101.047	100.929

Formule structurale calculée sur la base de 4 oxygènes

Al	1.46	1.63	1.75	1.22	1.62	1.82
Cr	0.36	0.19	0.04	0.74	0.01	0.07
Si	0.13	0.12	0.12	0.00	0.03	0.03
Ti	0.02	0.02	0.02	0.00	0.09	0.01
Fe3+	0.00	0.00	0.04	0.03	0.21	0.06
Fe2+	0.06	0.09	0.06	0.05	0.00	0.00
Mg	0.43	0.41	0.41	0.47	0.46	0.49
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.44	0.45	0.45	0.43	0.43	0.46
Ca	0.02	0.01	0.01	0.02	0.03	0.02
Na	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
Sb	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
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ba	nm	nm	nm	nm	nm	nm
Y	1.97	1.97	1.98	2.00	1.97	1.99
X	0.98	0.99	0.97	1.00	0.96	1.00

\* Les teneurs en Fe2O3 ont été estimées par approximations successives.

Tabl. 9 - Analyses chimiques représentatives des spinelles de l'échantillon de "vitrifiat" (RECORD8) : pourcentages pondéraux en oxydes et formule structurale en cations.

Les sulfures forment des grains microniques délicats à analyser, leur taille étant voisine à inférieure à la taille du faisceau électronique de la microsonde. Ainsi dans la plupart des tentatives il a été obtenus des mélanges "mécaniques"<sup>3</sup> entre l'environnement et le minéral analysé. La présence constante de soufre associé aux métaux (tabl. 10) et la corrélation positive obtenue entre la somme des métaux (fig. 11) amène à penser que la majorité de ces phases correspondent à des sulfures ou des sulfosels [respectivement  $AmXq$ ,  $AmXq.BnX(p-q)$  avec  $X = S$ , parfois  $As, Sb, Bi, Se, Te$ ;  $A = Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, In, Sn, Cr, Mo$ ;  $1 < m < 2$ ,  $1 < q < 2$ ,  $0 < n < 1$  et  $1 < X < 3$ ]. A noter la grande hétérogénéité obtenue qui n'a rien à voir avec la distribution des métaux dans les sulfures du milieu naturel.

Echantillon Mineral	Record8 Bille	Record8 Bille	Record8 Bille	Record8 Bille	Record8 Bille
SiO2	3.530	8.300	6.649	9.526	12.585
TiO2	0.137	0.357	0.008	0.517	0.107
Al2O3	0.542	0.691	0.113	2.982	0.030
Cr2O3	0.060	0.000	0.041	0.000	0.148
MgO	0.070	0.048	0.099	0.277	0.000
Na2O	0.098	0.454	0.000	1.227	0.507
K2O	0.064	0.000	0.049	0.504	0.135
CaO	1.529	1.486	0.435	4.191	0.870
BaO	0.313	0.000	0.000	0.000	0.000
P2O5	0.000	0.041	0.000	0.018	0.321
Fe	0.449	0.387	3.214	3.046	28.547
Mn	0.003	0.000	0.010	0.160	1.030
Sb	0.014	0.041	41.447	0.292	0.000
Ni	0.000	0.000	23.350	0.000	0.136
Pb	53.227	60.532	8.610	33.113	0.000
Zn	0.371	0.310	1.040	1.068	24.098
Sn	25.526	12.526	7.325	15.848	0.376
Cu	0.000	0.000	6.310	13.364	1.012
S	15.238	13.552	6.313	14.233	29.694
Total	101.171	98.725	105.013	100.366	99.596

Tabl. 10 - Analyses chimiques représentatives de "sulfures" microniques de l'échantillon de "vitrioliat (RECORD8) : analyses en pourcentages pondéraux d'oxydes et de cations.

<sup>3</sup> Concerne des mélanges dû à la largeur du faisceau électronique de la microsonde qui analyse plusieurs phases à la fois.

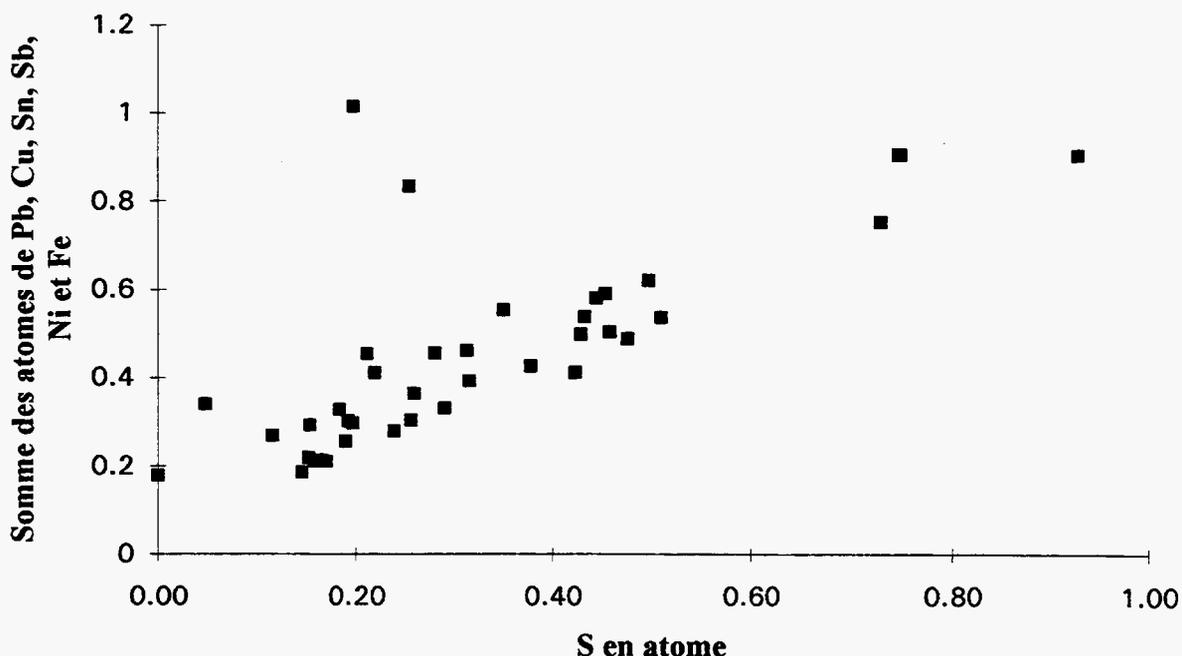


Fig. 11 - Sulfures microniques : corrélation entre la somme des métaux et le soufre en atomes.

Les silicates calciques de titane et de fer ont été individualisés sous forme de lattes (fig. 12). A cause de leur très faible taille ( $10 \times 5 \mu\text{m}^2$  pour les plus importants) et de leur quantité relative inférieure à 5 % il n'a pas été possible, jusqu'à présent, de les caractériser d'une manière satisfaisante. Les analyses ponctuelles montrent que ces minéraux de type alumino-silicaté-calcique sont en général riches en titane. L'observation des analyses montrent que trois tendances semblent s'affirmer (tabl. 11) : une tendance A plus alumineuse et titanifère que la tendance B, et une tendance magnésienne C. En général ces minéraux contiennent de l'étain (qui est susceptible de se substituer au titane), du zinc et du phosphore.

Quelques points d'analyses correspondant à des phosphates ont été répertoriés. Leur stoechiométrie est à rapprocher de celle des minéraux du groupe des apatites  $[\text{A}_5(\text{XO}_4)_3(\text{Cl}, \text{OH})]$  avec  $\text{A}=\text{Ba}, \text{Ca}, \text{K}, \text{Zn}, \text{Mg}$  ;  $\text{X}=\text{P}^{5+}, \text{Si}^{4+}, \text{CO}_3^{--}, \text{SO}_4^{--}$ . Les résultats obtenus (tabl. 12) montrent que ces derniers sont très peu hydratés (excès de bouclage de la formule pondérale pour une structure apatite s.s.) et contiennent des teneurs non négligeables en Cl. Bien que les rapports des sites A/X divergent fortement d'une stoechiométrie idéale (de 1,67 à 1,98 valeur extrême pour des apatites riches en carbone ou en soufre), leurs rapports Ca/P sont assez compatibles avec ceux d'une apatite (1,667).

Les verres, qui ne constituent pas la phase majeure de cet échantillon dit "vitrifié", montrent deux pôles chimiques dominants en relation avec leur localisation : un verre de cortex et un verre intercrystallin situé dans les interstices des individus de mélilite. Le premier verre (tabl. 13) provenant d'un refroidissement quasi instantané de l'échantillon, montre une composition très proche de la moyenne de l'échantillon. Le second montre de fortes hétérogénéités qui se marquent par des enrichissements locaux en K, Na, Sb, Sn, Cl. Ceci laisse supposer que le chimisme de ces verres seront dépendants, au cours du refroidissement, de l'évolution de microsystèmes comprenant le liquide et les minéraux en cours de cristallisation.

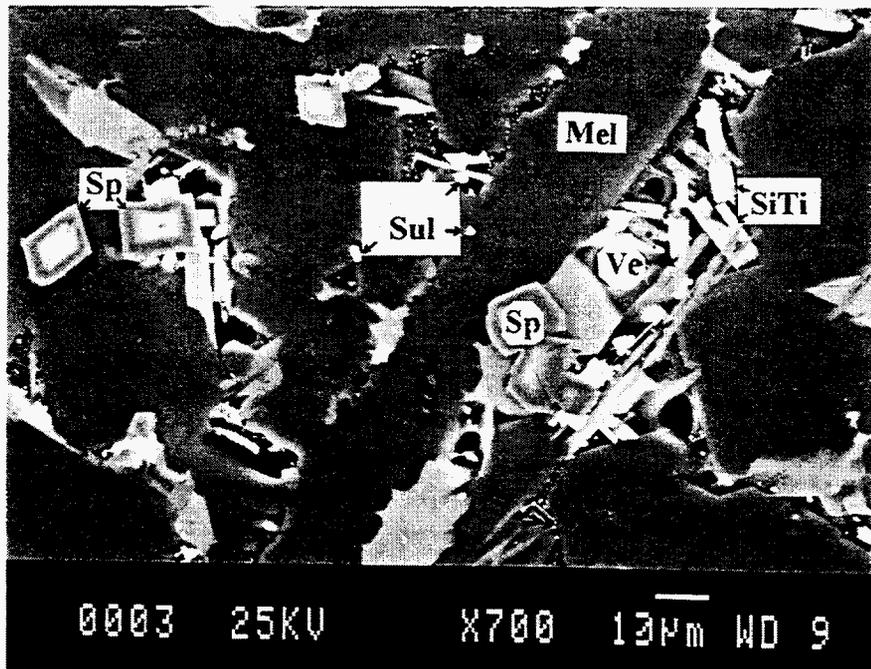


Fig. 12 - Spinelles et silicates calciques de titane et de fer : habitus.

*Analogues naturels de déchets industriels - Phase C (1994-1995)*

Echantillon	Record8						
Mineral	A	A	A	B	B	B	C
SiO2	23.590	23.569	23.243	25.836	28.239	34.226	22.276
TiO2	25.094	24.612	22.994	17.563	17.779	6.197	15.256
Al2O3	14.454	13.459	14.261	16.260	16.177	10.904	15.374
Cr2O3	0.020	0.047	0.000	0.000	0.075	0.143	0.044
Fe2O3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
FeO	3.095	2.932	2.982	7.084	3.944	7.430	16.416
MnO	0.158	0.220	0.035	0.121	0.190	0.328	0.617
MgO	1.210	0.884	1.127	4.223	0.997	7.516	10.091
Na2O	0.090	0.218	0.232	0.689	1.387	2.421	1.011
K2O	0.045	0.102	0.122	0.593	1.453	1.280	0.194
CaO	27.999	28.507	28.676	23.102	23.356	21.557	11.584
BaO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sb2O3	0.000	0.044	0.090	0.148	0.359	0.124	0.151
NiO	0.000	0.000	0.000	0.080	0.055	0.029	0.076
PbO	0.056	0.176	0.208	0.000	0.000	0.000	0.240
P2O5	0.692	0.481	2.115	0.454	0.509	0.985	0.144
ZnO	0.671	0.742	0.968	1.749	0.588	3.777	4.500
SO3	0.050	0.020	0.060	0.060	0.000	0.000	0.027
SnO2	0.847	0.901	1.253	1.225	1.253	0.300	0.820
CuO	0.000	0.210	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total	98.071	97.124	98.366	99.187	96.361	97.217	98.821
<b>Formule structurale calculée sur la base de 1 oxygène</b>							
Si	0.16	0.16	0.16	0.17	0.19	0.23	0.16
Al	0.13	0.13	0.12	0.09	0.09	0.03	0.13
Fe3+	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe2+	0.02	0.02	0.02	0.04	0.02	0.04	0.10
Ti	0.13	0.13	0.12	0.09	0.09	0.03	0.08
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.01	0.01	0.01	0.04	0.01	0.08	0.11
Ca	0.20	0.21	0.21	0.17	0.17	0.16	0.09
Sb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	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
P	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.02
S	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
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ba	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.03	0.01
K	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00
Som. cat.	0.66	0.67	0.65	0.63	0.62	0.65	0.70

Tabl. 11 - Analyses chimiques représentatives des silicates calciques de titane et de fer de l'échantillon de "vitrifiat" (RECORD8) : pourcentages pondéraux en oxydes et formule structurale en cations.

Echantillon	REC 8	REC 8	REC 8
Mineral	"Phos"	"Phos"	"Phos"
SiO2	5.904	7.689	11.379
TiO2	0.130	0.020	4.535
Al2O3	0.756	0.423	3.640
Cr2O3	0.152	0.023	0.070
FeO	0.000	0.374	1.225
MnO	0.150	0.000	0.080
MgO	0.071	0.282	0.798
Na2O	0.050	0.090	0.060
K2O	0.151	0.000	0.307
CaO	51.628	51.995	45.931
BaO	0.000	0.000	0.000
Sb2O3	0.000	0.121	0.041
NiO	0.015	0.000	0.000
PbO	0.237	0.000	0.334
P2O5	38.870	37.381	30.328
ZnO	0.667	0.283	0.400
SO3	0.047	0.000	0.002
SnO2	0.000	0.083	0.207
CuO	0.000	0.000	0.000
Cl	1.285	1.310	0.881
H2O	1.510	1.506	1.618
	101.623	101.580	101.837
Cl=O	0.290	0.296	0.199
Total	101.333	101.284	101.638
Formule structurale calculée sur la base de 25O et 1H2O			
Si	0.963	1.253	1.851
Ti	0.016	0.002	0.555
Al	0.145	0.081	0.698
Cr	0.020	0.003	0.009
Fe	0.000	0.046	0.150
Mn	0.021	0.000	0.011
Mg	0.017	0.069	0.193
Ca	9.024	9.079	8.003
Sb	0.000	0.008	0.003
Ni	0.002	0.000	0.000
Pb	0.010	0.000	0.015
P	5.368	5.158	4.176
Zn	0.080	0.034	0.048
S	0.006	0.000	0.000
Sn	0.000	0.005	0.013
Cu	0.000	0.000	0.000
Ba	0.000	0.000	0.000
Na	0.016	0.028	0.019
K	0.031	0.000	0.064
Cl	0.355	0.362	0.243
OH	1.645	1.638	1.757
A	9.119	9.176	8.305
X	6.337	6.411	6.027
Ca/P	1.681	1.760	1.917
A/X	1.439	1.431	1.378

Tabl. 12 - Analyses chimiques de quelques points de phosphates : pourcentages pondéraux en oxydes et formule structurale en cotions. A=Ca+Na+K+Zn+Ba+Mg+Pb, X=P+Si+S.

Echantillon	Record8 verre cortex	Record8 verre cortex	Record8 verre cortex	Record8 verre z.crist.	Record8 verre z.crist.	Record8 Chimie totale
SiO <sub>2</sub>	31.154	30.705	30.776	41.911	37.649	30.200
TiO <sub>2</sub>	2.402	2.130	2.347	1.972	1.329	2.050
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.220	17.870	17.785	18.118	16.064	17.900
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.063	0.000	0.000	0.000	0.051	0.070
FeO	2.359	2.588	1.683	4.200	2.906	2.250
MnO	0.000	0.103	0.195	0.612	0.231	0.100
MgO	3.641	3.613	3.450	0.595	0.628	3.500
Na <sub>2</sub> O	2.546	2.503	2.345	5.094	5.644	2.400
K <sub>2</sub> O	0.566	0.455	0.261	4.458	2.879	0.420
CaO	32.370	31.870	34.272	9.001	20.846	31.100
BaO	0.135	0.000	0.306	0.000	0.184	0.240
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.177	0.172	0.116	1.318	0.955	0.110
NiO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010
PbO	0.003	0.087	0.229	0.176	0.000	0.170
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.450	2.181	2.170	0.990	0.671	1.750
ZnO	3.769	3.702	3.594	1.850	1.933	2.800
SO <sub>3</sub>	0.210	0.152	0.220	0.230	0.082	nm
SnO <sub>2</sub>	0.377	0.424	0.230	3.479	1.602	0.260
CuO	0.009	0.024	0.024	0.000	0.000	0.040
Cl	0.528	0.473	0.323	1.540	0.788	nm
Total	99.979	99.052	100.326	95.544	94.442	95.370
Cl=O	0.119	0.107	0.073	0.348	0.178	0.000
Total	99.860	98.945	100.253	95.196	94.264	95.370

Tabl. 13 - Analyses chimiques représentatives des verres et de la composition globale de l'échantillon de "vitriquat" (RECORD8) : pourcentages pondéraux en oxydes.

### **b) Texture**

La texture présentée apparaît homogène, distribuée en individus de taille variant entre 50 et 100  $\mu\text{m}$  montrant une organisation interne quadratique. Ces structures rappellent les figures de Widmanstätten que l'on observe dans les alliages et dans certains météorites. L'origine de ces figures sont à rechercher dans une trempe ou un refroidissement rapide provoquant des processus de démixion d'une solution solide saturée (Smith, 1964 ; Bard, 1980). Entre les pseudo-lamelles de mélilite, phase majoritaire qui constitue la trame du matériau, se distribuent (fig. 12) des cristaux de spinelles automorphes cubiques, des "sulfures" microniques xénomorphes à globulaires et des silicates calciques de titane et de fer à habitus en lattes. Ces cristaux peuvent être aussi localement englobés dans la mélilite.

La taille de ces minéraux est généralement inférieure à 20  $\mu\text{m}$  ce qui correspond à la taille des plus gros spinelles.

A sa périphérie, la zone cristallisée franche passe à une zone microcristalline puis à un cortex vitreux. Du verre est aussi présent entre les pseudo-lamelles du matériau (fig. 12).

Les spinelles sont répartis de façon à peu près équivalente entre les zones vitreuses et cristallisées sous forme de cristaux automorphes dépassant rarement les 20  $\mu\text{m}$  de diamètre. Leur présence dans le cortex vitreux atteste qu'ils constituent la première phase cristallisée.

### **2.1.6. Discussion-Interprétations**

Les différents examens réalisés avaient pour but de faire un bilan de la répartition des phases minérales et amorphes afin de mieux comprendre la distribution des métaux.

Une première répartition des phases minérales et amorphes peut être dressée à partir d'un calcul de bilan cohérent en utilisant le logiciel BILCO élaboré au BRGM (Bloise *et al.*, 1981 ; Le Guirriec *et al.*, 1995) qui prend en compte les résultats analytiques obtenus pour les phases représentées et la chimie globale de l'échantillon de "vitrifiat". Ainsi on se rend compte que l'échantillon est surtout formé de mélilite, et que les autres phases, qui ne constituent environ que 20% de la masse du produit, se répartissent entre les silicates calciques de titane et de fer, les spinelles, le verre et les phosphates (tabl. 14 A). A partir de cette distribution modale un calcul de bilan de répartition des métaux peut être proposé (tabl. 14 B). Il montre la répartition suivante : (a) le zinc dans les mélilites puis dans les spinelles, (b) le baryum dans les mélilites, (c) le chrome et une partie du nickel dans les spinelles, (d) une grande partie du stock en métaux lourds dans les phases sulfurées et que (e) le verre et les silicates de Ca-Ti-Fe se partagent avec ces dernières l'étain et l'antimoine. Les ajustements nécessaires à ce calcul montrent que les teneurs estimées à partir de la distribution et les teneurs mesurées sont relativement proches, l'erreur relative maximum notée étant de 30 % ce qui reste raisonnable sachant que les analyses sont faites avec des méthodes différentes.

	K	Si	Fe	Ca	Na	Ti	Al	Mn	Mg	P	Zn	O	%pondéral
Méilite	0.1	16.0	0.7	25.4	1.4	0.2	9.6	0.0	2.0	0.2	2.6	42.0	77
Phase?	1.0	12.2	10.9	9.7	0.8	9.3	7.7	0.3	4.8	0.4	2.1	40.8	8
Spinnelle	0.0	2.8	6.3	0.6	0.3	1.6	27.5	0.1	6.1	0.0	15.4	39.3	4
Verre	2.7	15.4	3.2	15.2	2.3	3.1	7.9	0.2	1.4	1.5	2.1	45.0	8
Apatite	0.3	4.1	0.4	35.4	0.2	0.8	0.8	0.0	0.2	15.3	0.8	41.8	3
Total	0.3	14.8	1.9	22.9	1.4	1.2	9.5	0.1	2.3	0.8	2.7	42.1	100
Recalculé	0.4	14.8	1.9	22.6	1.3	1.2	9.8	0.0	2.3	0.8	3.0	42.1	

Tableau 14A

	% pondéral	Cu	Sn	Pb	Zn	Ni	Cr	Sb	Ba
		teneur%							
		répartition							
Méilite	77	0	0	0	2.61	66	0	0	0
SilicateCa, Fe, Ti	8	0	0.8	30	2.48	6	0	0.16	17
Spinnelle	4	0	0.11	2	15.58	20	2.3	100	0
Verre	8	0	0.94	35	2.1	5	0	0.46	49
Apatite	3	0	0	0	0.28	0	0	0	0
Phases sulfurées	0.8	2.3	8.74	33	5.99	2	0	3.15	34
teneur recalculée	ppm	184	2135	1868	29473		782	720	1718
teneur mesurée	ppm	301	2011	1625	22500		532	951	2200

Tabl. 14 - Calculs modaux de la répartition des phases (A) et de la distribution des métaux (B).

## **2.2. INTERACTION EAU-ROCHE**

(B. Clozel et J. Barbier)

L'objectif général de cette partie de l'étude est d'évaluer, à travers des expériences en laboratoire et l'étude en parallèle de profils verticaux de roches soumises à l'altération naturelle en milieu météorique, quels peuvent être les processus qui contrôlent la déstabilisation des matériaux et la libération des métaux ; les expériences en laboratoire concernent les événements à court terme et l'étude des profils les événements à long terme. Pour les études de laboratoires, menées en "batch" (cf. infra) et en colonne, cela revient à considérer les premiers stades de la lixiviation d'un matériau exposé à des fluides présentant une composition similaire à l'eau de pluie ; on peut ainsi d'obtenir pour ces stades des données permettant des inter-comparaisons entre matériaux artificiels (déchets) et matériaux naturels analogues.

Deux méthodes d'essai ont été choisies : (a) la première a consisté en des essais statiques en réacteur fermés menés "en batch", (b) la seconde a consisté en des essais dynamiques de percolation en colonne. Les résultats ainsi obtenus ont servi de base à des calculs thermodynamiques sur les équilibres entre et solution-minéraux.

### **2.2.1. Méthodes analytiques**

La méthode dite "en batch" consiste à laisser dans des réacteurs en téflon clos des aliquotes de produits broyés (1 à 2 mm) en contact avec l'eau pendant des périodes de temps données : trois réacteurs pour des durées de respectives de 16, 111 et 278 heures. Les préparations sont mises dans une enceinte thermostatée (40°C) et soumises à agitation. Cette méthode avait pour but de préparer l'expérience de percolation en précisant les domaines de pH et de salinité des solutions. L'eau utilisée pour cette expérience est une eau bidistillée, au préalable équilibrée avec l'atmosphère (pH 5.8).

Concernant la percolation, un montage permet de faire couler, à travers une colonne d'échantillon, une eau au préalable équilibrée avec l'atmosphère. La solution en sortie de colonne est collectée pour des volumes réguliers puis analysée. Il s'agit donc d'un système dynamique, où l'eau, initialement en équilibre avec l'atmosphère, se minéralise au contact du matériau de la colonne. Ce montage permet donc de simuler les modifications induites par la percolation d'une eau de pluie (eau déminéralisée, qui au  $t_0$  début de l'expérience est en équilibre avec l'atmosphère) sur un déchet en tas ou bien isolé dans un sol, montrant des échanges limités avec l'atmosphère.

Les paramètres physico-chimiques suivis au cours de ces expériences sont le pH, la conductivité électrique (qui rend compte de la charge totale dissoute de la solution), et le débit. Pour des raisons de coût et de délais, le suivi du pH n'a été effectué en continu que pour l'échantillon de "vitrifiat", grâce à une cellule pH métrique placée en sortie de colonne. En parallèle, tous les échantillons ont fait l'objet d'un suivi régulier du pH effectué dans les tubes du préleveur automatique ; mais comme un certain temps a pu s'écouler entre la sortie du liquide et son analyse, ces mesures "en différé" sont davantage sujettes à caution.

Pour des raisons identiques, le suivi de la conductivité électrique n'a été effectué que pour l'échantillon de "vitrifiat" au moyen d'une cellule placée elle aussi en sortie de colonne. Il complète l'analyse chimique, particulièrement dans les toutes premières heures où l'interprétation chimique est limitée car moyennée sur 8 heures de prélèvement. Toutes les

données techniques concernant le système utilisé pour la percolation et les mesures réalisées sont fournies en annexe 1.

La modélisation des équilibres dans la solution pour chacun des échantillons a été réalisée sur les lixiviats de début et fin d'expérience au moyen du code de calcul thermodynamique EQ3NR, version 7.0 (Wolery, 1994). Ce code, le plus usité en Sciences de la Terre, appartient à la famille des codes de calcul de spéciation géochimique à l'équilibre comme WATEQ, MINEQL, PHREEQE, DISSOL. Ces codes permettent, pour les plus performants, de calculer d'une part la répartition des ions dans une solution de composition donnée, et d'autre part les quantités de solide à l'équilibre avec ces ions. Ceci s'obtient en résolvant par calcul matriciel un système d'équation traduisant :

- la conservation des masses au cours de la réaction dans le système thermodynamique isolé ;
- la neutralité électrique de la solution ;
- des relations entre l'activité des espèces, l'activité étant le produit de la concentration par un coefficient dit d'activité ;
- l'équilibre ionique de l'eau elle-même.

Pour l'approche choisie nous n'avons utilisé qu'une En ce qui concerne les principes des calculs, le code corrige tout d'abord les concentrations mesurées en fonction de la salinité totale, de façon à calculer des grandeurs appelées "activités". Ce sont des notions théoriques, qui permettent pour les calculs d'équilibre, de tenir compte de l'influence des différents ions (*force ionique*) présents en solution. A partir de ces activités le code détermine, pour chaque espèce minérale, si la solution est sursaturée ou sous-saturée par rapport à cette espèce. Pour ce faire, il calcule le *produit* des activités (appelé "produit d'activité ionique, PAI") relatives aux composants présents en solution. Ainsi pour le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ , il effectue le produit des activités des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et de  $\text{CO}_3^{2-}$ . La valeur résultante est ensuite comparée à une valeur de référence, appelée produit de solubilité (en général désigné par K). Si  $\text{PAI} > \text{K}$ , il y a une tendance à la précipitation d'un minéral, si  $\text{PAI} < \text{K}$ , il y a au contraire tendance à la dissolution de ce même minéral si celui-ci est au contact de la solution. La comparaison s'effectue au moyen du calcul du logarithme du quotient entre PAI et K :  $A = \log (\text{PAI}/\text{K})$ . A est appelé "Index de saturation" ; une valeur de 1 pour un minéral donné, signifie que le PAI des composants présents en solution est  $10^1$  fois supérieur à K. D'une manière générale, un index positif indique donc une *tendance* à la précipitation, un index de 0 signifie l'équilibre, un index négatif indique une sous-saturation, c'est-à-dire une *tendance* à la dissolution.

## 2.2.2. Résultats

### Batch

Concernant les expériences en batch sur les deux échantillons (JUG1 et RECORD8) ayant fait l'objet d'expériences, à l'exception du Mn, seul l'échantillon de "vitrifiat" a donné des concentrations de métaux lourds à des teneurs suffisamment notables dans les fluides pour être interprétées. Les teneurs en éléments libérés et les valeurs de pH des solutions sont présentées en fonction du temps dans le tableau 15. Ces résultats sont illustrés par la figure 13 pour les concentrations en Pb, Zn et Mn.

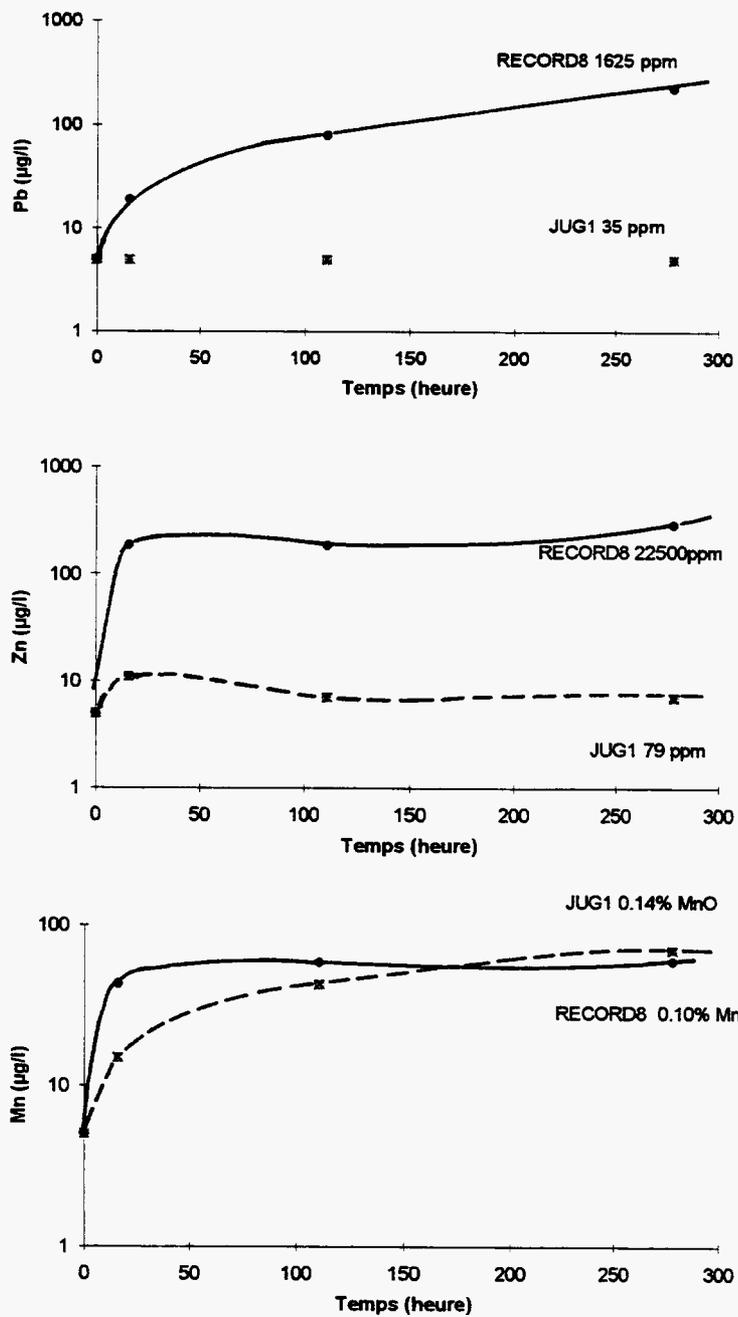


Fig. 13 - Concentration de Pb, Zn, Mn, dans les solutions en fonction du temps. Les concentrations des solides de départ sont données sur les figures. L'axe des ordonnées est gradué en logarithmes décimaux.

	Ca mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	K mg/l	SiO <sub>2</sub> mg/l	Al mg/l	Fe mg/l	Mn µg/l
RECORD8 P1 (16h)	2.7	0.1	23.7	1.5	8.9	0.04	<0.02	43
RECORD8 P2 (111h)	4.1	0.1	28.9	3.1	8.4	0.04	<0.02	59
RECORD8 P3 (278h)	3.6	0.1	24.1	1.3	8.2	<0.03	<0.02	60
JUG1 P1 (16h)	1.1	1.6	1.0	2.4	9.7	0.05	<0.02	15
JUG1 P2 (111h)	1.8	3.9	1.0	2.5	11.1	0.07	<0.02	43
JUG1 P3 (278h)	2.3	6.7	2.0	3.2	13.4	0.06	<0.02	70

	Cd µg/l	Cu µg/l	Zn µg/l	B µg/l	Be µg/l	Cr µg/l	Co µg/l	Ni µg/l
RECORD8 P1 (16h)	<5	78	185	32	<5	<10	<10	29
RECORD8 P2 (111h)	<5	42	185	41	<5	<10	<10	45
RECORD8 P3 (278h)	5	76	291	30	<5	<10	<10	56
JUG1 P1 (16h)	<5	<10	11	50	<5	<10	<10	<10
JUG1 P2 (111h)	<5	<10	7	74	<5	<10	<10	<10
JUG1 P3 (278h)	<5	<10	7	79	<5	<10	<10	<10

	Sr mg/l	Ag µg/l	Ba µg/l	Li mg/l	As µg/l	Pb µg/l	SO <sub>4</sub> mg/l	PO <sub>4</sub> mg/l
RECORD8 P1 (16h)	<0.01	<5	64	<0.01	<10	19	6.3	<0.1
RECORD8 P2 (111h)	<0.01	<5	93	0.02	<10	79	9.9	<0.1
RECORD8 P3 (278h)	0.01	<5	92	0.01	<10	226	8.6	<0.1
JUG1 P1 (16h)	<0.01	<5	<5	<0.01	<10	<5	4.7	<0.1
JUG1 P2 (111h)	<0.01	<5	<5	<0.01	<10	<5	15.9	<0.1
JUG1 P3 (278h)	<0.01	<5	<5	<0.01	<10	<5	9	<0.1

	Cl mg/l	pH unité
RECORD8 P1 (16h)	38.2	6.8
RECORD8 P2 (111h)	45	7.0
RECORD8 P3 (278h)	34.7	6.7
JUG1 P1 (16h)	2	7.2
JUG1 P2 (111h)	2	6.9
JUG1 P3 (278h)	2	7.7

Tabl. 15 - Analyses chimiques des lixiviats des essais en batch (ICP/MS pour les cations, chromatographie ionique pour les anions).

L'illustration des tendances majeurs par des courbes concentration/temps montrent que :

- la teneur en Pb libérée par le "vitrifiat" augmente régulièrement avec le temps ;
- la teneur en Zn libérée par le "vitrifiat" présente un palier puis croît de nouveau avec le temps ;
- pour le Mn la comparaison entre le "vitrifiat" et l'échantillon naturel montre, malgré des teneurs proches dans les solides initiaux, des mécanismes de libération différents.

De façon générale, les teneurs en métaux sont significativement plus élevées que pour l'essai de percolation.

### **Percolation**

Les échantillons de "vitrifiat" (déchet n° 8), la leucitite naturelle et vitrifiée (RECORD 8, JUG1 et JUGVTRIF) ont fait l'objet d'essais en percolation ; quelques valeurs illustrant les variations des concentrations avec le temps sont données tableaux 16, 17, 18.

- Pour le "vitrifiat" (déchet n° 8) les lixiviats analysés montrent (tabl. 16), à l'exception du Fe, des teneurs généralement significatives pour les éléments majeurs, certains métaux comme Ba, Sb, les sulfates, les chlorures et le bore en début de percolation.

Concernant les éléments majeurs (fig. 14), Si et Al montrent, en faisant abstraction de la variabilité des teneurs échantillon par échantillon, des évolutions parallèles : à savoir une forte augmentation des concentrations au début de la lixiviation puis, avec le temps, une évolution croissante faible relativement constante. Le Ca, après une brutale libération dès les premiers contacts avec le fluide, montre un palier puis une mise en solution régulièrement croissante avec le temps. Na et K montrent, malgré de fortes perturbations pour les valeurs de K, des comportements parallèles : forte mobilisation au début de la percolation, puis diminution régulière des concentrations.

Sb et Cl présentent un comportement parallèle ; ils sont largement mobilisés dès les premiers stades de la lixiviation puis, avec le temps, les concentrations diminuent régulièrement.

La masse totale des éléments mobilisés (Si, Ca, Al, Mg, Na, K, Ba, Sb, Cl) au cours de cette expérience (1000 heures de percolation), ainsi que l'estimation du pourcentage ramené à la masse de l'échantillon initial sont donnés dans le tableau 19. Les éléments les plus mobilisés sont K, Na, Sb alors que les éléments constitutifs majeurs (Si, Al, Ca) le sont plus faiblement.

- Pour l'échantillon de leucitite naturelle (JUG 1) les lixiviats montrent (tabl. 17) des teneurs significatives pour les éléments majeurs et quelques éléments comme le Mn, le B, Cl et les sulfates. A l'exception de quelques teneurs en As les métaux lourds ne montrent pas de valeurs notables. Concernant les éléments majeurs (fig. 15), SiO<sub>2</sub>, Na, K montrent des évolutions parallèles : la vitesse de mise en solution décroissante, relativement rapide au début, diminue progressivement vers une vitesse constante. Le bore montre un comportement à mettre en parallèle avec SiO<sub>2</sub>. Le Ca ne paraît pas a priori entrer dans cette catégorie. Al montre une vitesse de mise en solution croissante au début qui tend avec la durée à devenir constante avec le temps. Mn, qui est l'élément le plus fortement remanié, montre un comportement à mettre en parallèle avec Al. Mg montre plutôt des valeurs constantes de mise en solution.

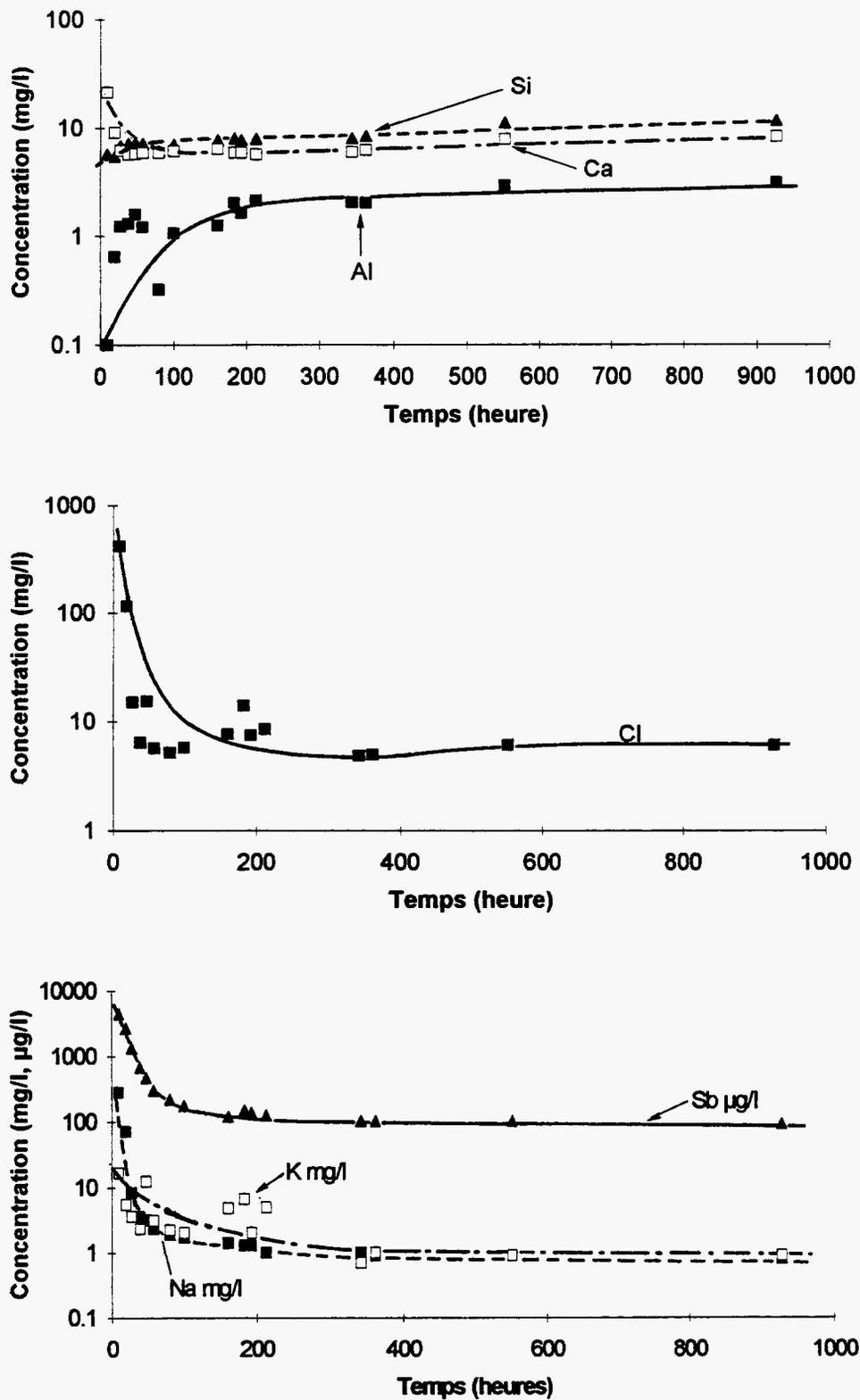


Fig. 14 - Echantillon de "vitriolat" (RECORD 8) essais de percolation : concentration de  $\text{SiO}_2(\text{aq})$ , Ca, Al,  $\text{Cl}^-$ , Sb, K, Na dans les solutions en fonction du temps. L'axe des ordonnées est gradué en logarithmes décimaux.

Durée en h	N° Echant.	Ca mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	K mg/l	SiO2 mg/l	Al mg/l	Fe mg/l	Mn µg/l	Cd µg/l	Cu µg/l	Zn µg/l	B µg/l	Be µg/l	Cr µg/l
10	R1	21.3	0.9	283.0	16.7	5.8	0.10	<0.02	39	<5	10	10	82	<5	<10
20	R2	9.1	0.4	72.1	5.5	5.5	0.64	<0.02	9	<5	<10	<5	30	<5	<10
28	R3	6.2	0.3	8.3	3.6	6.9	1.23	<0.02	<5	<5	<10	<5	564	<5	<10
39	R4	5.7	0.4	3.6	2.3	7.2	1.30	<0.02	<5	<5	<10	<5	23	<5	<10
48	R5	5.8	0.4	3.2	12.4	7.3	1.58	<0.02	<5	<5	<10	8	23	<5	<10
58	R6	5.9	0.4	2.3	3.1	7.2	1.21	<0.02	<5	<5	<10	<5	<20	<5	<10
80	R8	5.9	0.4	1.9	2.2	6.2	0.32	<0.02	<5	<5	<10	<5	<20	<5	<10
100	R10	6.1	0.5	1.7	2.0	7.1	1.06	<0.02	<5	<5	<10	<5	<20	<5	<10
161	R16	6.4	0.5	1.4	4.8	7.8	1.26	<0.02	<5	<5	<10	7	<20	<5	<10
183	R18	5.9	0.5	1.3	6.7	8.1	2.03	<0.02	<5	<5	<10	8	23	<5	<10
193	R19	5.9	0.5	1.3	2.0	7.8	1.64	<0.02	<5	<5	<10	7	<20	<5	<10
213	R21	5.7	0.5	1.0	4.9	8.0	2.14	<0.02	<5	<5	<10	8	<20	<5	<10
344	R35	6.0	0.5	1.0	0.7	8.1	2.05	<0.02	<5	<5	<10	8	<20	<5	<10
363	R37	6.3	0.5	0.9	1.0	8.5	2.02	<0.02	<5	<5	<10	9	<20	<5	<10
552	R39	7.8	0.5	0.9	0.9	11.1	2.90	<0.02	<5	<5	<10	15	22	<5	<10
928	R40	8.3	0.6	0.8	0.9	11.7	3.10	<0.02	<5	<5	<10	13	20	<5	<10
	Blanc	<0.1	<0.1	0.1	<0.3	<0.5	<0.03	<0.02	<5	<5	<10	<5	<20	<5	<10
Durée en h	N° Echant.	Co µg/l	Ni µg/l	Sr mg/l	Ag µg/l	Ba µg/l	Li mg/l	As µg/l	Pb µg/l	Sn µg/l	Sb µg/l	SO4 mg/l	PO4 mg/l	Cl mg/l	pH
10	R1	<10	<10	0.08	<5	233	0.09	19	<5	<10	4520	69	<0.1	417.0	8.8
20	R2	<10	<10	0.04	<5	151	0.03	26	<5	<10	2738	19	<0.1	116.0	
28	R3	<10	<10	0.03	<5	101	0.01	37	<5	<10	1344	1.7	0.2	15.0	
39	R4	<10	<10	0.02	<5	102	<0.01	24	<5	<10	693	0.4	<0.1	6.4	
48	R5	<10	<10	0.01	<5	99	<0.01	19	<5	<10	482	0.4	0.2	15.4	
58	R6	<10	<10	0.01	<5	99	<0.01	12	<5	<10	309	0.3	<0.1	5.7	
80	R8	<10	<10	0.01	<5	72	<0.01	<10	<5	<10	225	0.3	<0.1	5.2	
100	R10	<10	<10	0.01	<5	65	<0.01	<10	<5	<10	178	0.3	<0.1	5.8	
161	R16	<10	<10	0.01	<5	50	<0.01	<10	<5	<10	124	0.2	<0.1	7.7	
183	R18	<10	<10	0.01	<5	55	<0.01	<10	6	<10	153	0.3	0.3	14.0	
193	R19	<10	<10	0.01	<5	49	<0.01	<10	<5	<10	143	0.3	0.2	7.5	
213	R21	<10	<10	0.01	<5	46	<0.01	<10	6	<10	129	0.2	0.3	8.6	
344	R35	<10	<10	0.01	<5	43	<0.01	<10	<5	<10	106	0.2	<0.1	4.9	
363	R37	<10	<10	0.02	<5	45	<0.01	<10	<5	<10	105	0.2	<0.1	5.0	
552	R39	<10	<10	0.02	<5	67	<0.01	<10	8	<10	106	<0.1	<0.1	6.1	
928	R40	<10	<10	0.02	<5	126	<0.01	<10	<5	<10	96	<0.1	<0.1	6.1	9.5
	Blanc	<10	<10	<0.01	<5	<5	<0.01	<10	<5	<10	<10	<0.1	<0.1	1.5	5.8

Tabl. 16 - Echantillon de "vitrifiat" (RECORD 8) essais de percolation : analyses de lixiviats représentatifs.

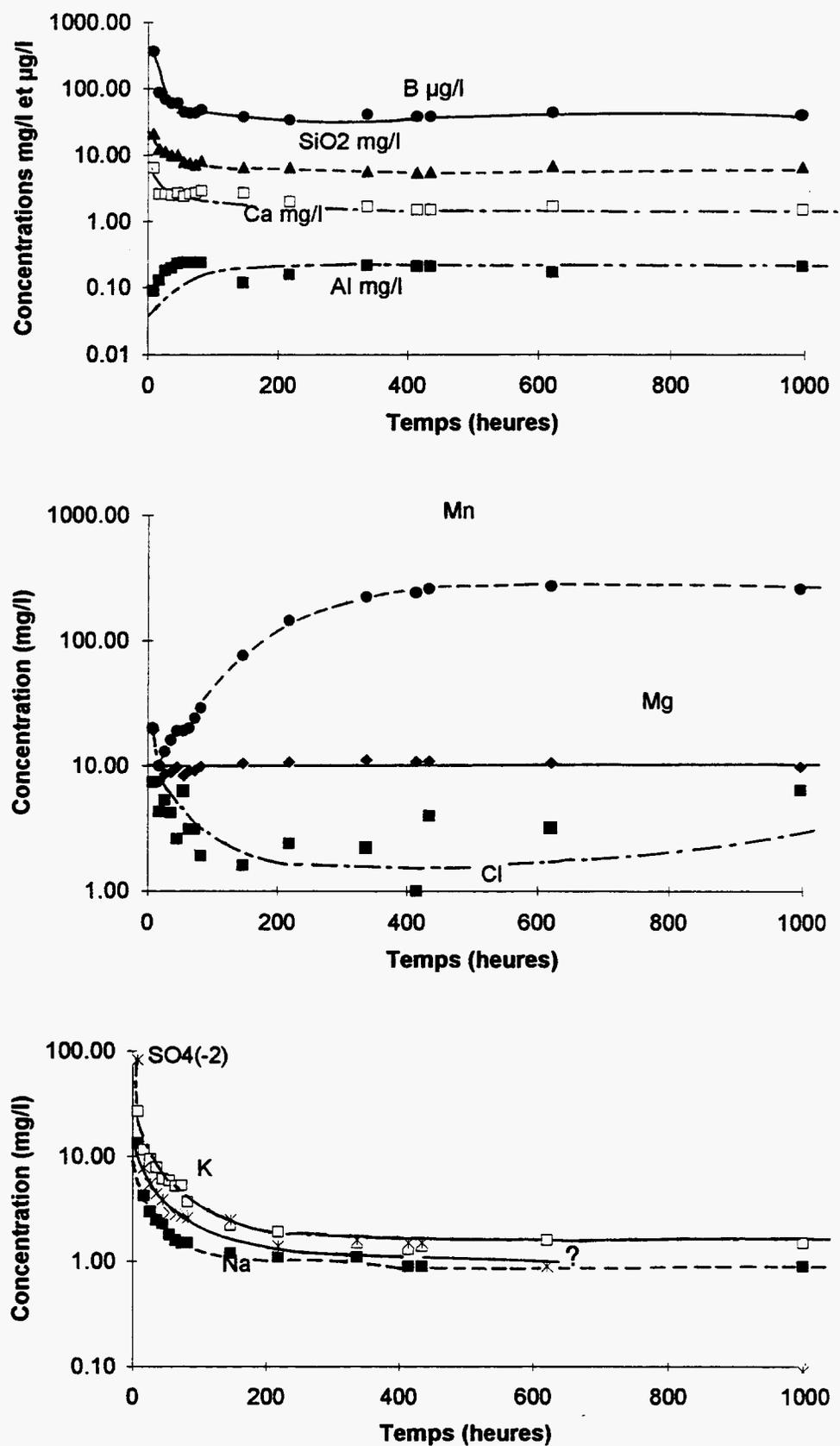


Fig. 15 - Echantillon de leucite naturelle (JUG1), essais de percolation : concentration de SiO<sub>2</sub>(aq), Ca, Al, B, Cl<sup>-</sup>, Mn, Mg, K, Na dans les solutions en fonction du temps. L'axe des ordonnées est gradué en logarithmes décimaux.

Durée en h	N° Echant.	Ca mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	K mg/l	SiO2 mg/l	Al mg/l	Fe mg/l	Mn µg/l	Cd µg/l	Cu µg/l	Zn µg/l	B µg/l	Be µg/l	Cr µg/l
8	J1	6.5	19.2	13.4	26.8	21.1	0.09	0.03	20	<5	15	7	367	<10	<10
17	J2	2.6	7.5	4.2	11.5	12.6	0.13	<0.02	10	<5	<10	<5	88	<10	<10
26	J3	2.6	8.6	3.0	9.4	11.3	0.18	<0.02	13	<5	<10	<5	70	<10	<10
35	J4	2.5	8.8	2.5	7.9	10.0	0.20	0.04	16	<5	<10	<5	61	<10	<10
44	J5	2.7	9.8	2.3	6.1	10.0	0.23	<0.02	19	<5	<10	<5	61	<10	<10
54	J6	2.4	8.3	1.8	5.9	8.0	0.24	<0.02	19	<5	<10	<5	45	<10	<10
63	J7	2.6	9.1	1.6	5.2	7.6	0.24	0.03	20	<5	<10	<5	44	<10	<10
72	J8	2.7	9.1	1.5	5.3	7.2	0.24	<0.02	24	<5	<10	<5	44	<10	<10
81	J9	2.9	9.9	1.5	3.7	8.2	0.24	<0.02	29	<5	<10	<5	49	<10	<10
147	J16	2.7	10.5	1.2	2.2	6.6	0.12	<0.02	76	<5	<10	<5	38	<10	<10
218	J23	2.0	10.7	1.1	1.9	6.6	0.16	<0.02	144	<5	<10	<5	34	<10	<10
337	J35	1.7	11.1	1.1	1.5	5.7	0.22	<0.02	222	<5	<10	<5	41	<10	<10
414	J43	1.5	10.8	0.9	1.3	5.4	0.21	<0.02	241	<5	<10	<5	38	<10	<10
434	J45	1.5	10.9	0.9	1.4	5.5	0.21	<0.02	258	<5	<10	<5	38	<10	<10
621	J47	1.7	10.6	0.9	1.6	6.8	0.17	<0.02	271	<5	<10	6	44	<10	<10
997	J48	1.5	9.9	0.9	1.5	6.6	0.21	<0.02	259	<5	<10	<5	40	<10	<10
	Blanc	<0.1	<0.1	0.1	<0.3	<0.5	<0.03	<0.02	<5	<5	<10	<5	<20	<5	<10
Durée en h	N° Echant.	Co µg/l	Ni µg/l	Sr mg/l	Ag µg/l	Ba µg/l	Li mg/l	As µg/l	Pb µg/l	Sn µg/l	Sb µg/l	SO4 mg/l	PO4 mg/l	Cl mg/l	pH
8	J1	<10	<10	0.03	<5	6	0.08	44	<5	<10	16	82.9	0.2	7.4	7.2
17	J2	<10	<10	<0.01	<5	<5	0.04	17	<5	<10	<10	7.8	0.1	4.3	
26	J3	<10	<10	<0.01	<5	<5	0.03	13	<5	<10	<10	5.5	0.1	5.3	
35	J4	<10	<10	<0.01	<5	<5	0.02	10	<5	<10	<10	4.4	<0.1	4.2	
44	J5	<10	<10	<0.01	<5	<5	0.02	<10	<5	<10	<10	3.9	<0.1	2.6	
54	J6	<10	<10	<0.01	<5	<5	0.02	<10	<5	<10	<10	2.9	<0.1	6.2	
63	J7	<10	<10	<0.01	<5	<5	0.02	<10	<5	<10	<10	2.8	0.9	3.1	
72	J8	<10	<10	<0.01	<5	<5	0.02	<10	<5	<10	<10	2.7	<0.1	3.1	
81	J9	<10	<10	<0.01	<5	<5	0.02	<10	<5	<10	<10	2.6	<0.1	1.9	
147	J16	<10	<10	<0.01	<5	<5	0.02	<10	<5	<10	<10	2.5	<0.1	1.6	
218	J23	<10	<10	<0.01	<5	<5	<0.01	<10	<5	<10	<10	1.4	<0.1	2.4	
337	J35	<10	<10	<0.01	<5	<5	0.02	<10	<5	<10	<10	1.6	<0.1	2.2	
414	J43	<10	<10	<0.01	<5	<5	<0.01	<10	<5	<10	<10	1.5	<0.1	1.0	
434	J45	<10	<10	<0.01	<5	<5	<0.01	<10	<5	<10	<10	1.5	<0.1	4.0	
621	J47	<10	<10	<0.01	<5	7	<0.01	<10	<5	<10	<10	0.9	<0.1	3.2	
997	J48	<10	<10	<0.01	<5	25	<0.01	<10	<5	<10	<10	<0.1	<0.1	6.4	8
	Blanc	<10	<10	<0.01	<5	<5	<0.01	<10	<5	<10	<10	<0.1	<0.1	1.5	5.8

Tabl. 17 - Echantillon de leucite naturelle (JUG1) essais de percolation : analyses de lixiviatifs représentatifs.

Durée en h	N° Echant.	Ca mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	K mg/l	SiO2 mg/l	Al mg/l	Fe mg/l	Mn µg/l	Cd µg/l	Cu µg/l	Zn µg/l	B µg/l	Be µg/l	Cr µg/l
8	V1	5.5	1.4	1	8.7	12.5	1.34	0.05	<5	<5	<10	<5	<20	<5	<10
17	V2	4.1	1.3	0.8	6.1	11.0	1.12	0.05	<5	<5	<10	18	<20	<5	<10
26	V3	3.8	1.3	0.6	5.7	9.9	1.05	0.02	<5	<5	<10	6	<20	<5	<10
35	V4	4.1	1.4	0.6	5.5	12.8	1.47	0.02	<5	<5	<10	<5	<20	<5	<10
44	V5	3.6	1.3	0.5	6.1	11.2	1.25	<0.02	<5	<5	<10	<5	<20	<5	<10
54	V6	3.8	1.3	0.5	4.3	12.9	1.41	<0.02	<5	<5	<10	<5	<20	<5	<10
63	V12	4.0	1.4	0.5	1.7	13.2	1.57	<0.02	<5	<5	<10	<5	<20	<5	<10
72	V13	4.0	1.4	0.5	1.6	13.4	1.51	<0.02	<5	<5	<10	<5	<20	<5	<10
81	V19	4.1	1.5	1.5	1.6	13.9	1.60	<0.02	<5	<5	<10	<5	<20	<5	<10
147	V22	4.3	1.5	0.5	2.2	13.9	1.60	0.03	<5	<5	<10	<5	<20	<5	<10
218	V24	4.1	1.4	0.5	2.0	13.2	1.51	0.02	<5	<5	<10	<5	<20	<5	<10
337	V26	4.0	1.5	0.3	3.3	13.4	1.74	0.03	<5	<5	<10	<5	<20	<5	<10
414	V36	3.7	1.4	0.3	1.3	12.8	1.83	<0.02	<5	<5	<10	<5	<20	<5	<10
434	V37	5.1	1.5	0.5	1.6	14.1	1.99	0.04	<5	<5	<10	5	<20	<5	<10
621	V38	4.2	1.3	0.3	1.6	15.5	2.02	<0.02	<5	<5	<10	<5	<20	<5	<10
997	V39	4.3	1.5	0.4	1.7	16.5	2.06	<0.02	<5	<5	<10	<5	<20	<5	<10
	Blanc	<0.1	<0.1	0.1	<0.3	<0.5	<0.03	<0.02	<5	<5	<10	<5	<20	<5	<10
Durée en h	N° Echant.	Co µg/l	Ni µg/l	Sr mg/l	Ag µg/l	Ba µg/l	Li mg/l	As µg/l	Pb µg/l	Sn µg/l	Sb µg/l	SO4 mg/l	PO4 mg/l	Cl mg/l	pH
8	V1	<10	<10	0.03	<5	<5	<0.01	<10	5	<10	<10	0.3	0.2	6.8	9.0
17	V2	<10	<10	0.02	<5	<5	<0.01	<10	<5	<10	<10	0.2	0.2	5.5	
26	V3	<10	<10	0.02	<5	<5	<0.01	<10	<5	<10	<10	0.1	<0.1	4.4	
35	V4	<10	<10	0.03	<5	<5	<0.01	<10	<5	<10	<10	0.2	0.2	5.5	
44	V5	<10	<10	0.03	<5	<5	<0.01	<10	<5	<10	<10	0.1	0.2	4.9	
54	V6	<10	<10	0.03	<5	<5	<0.01	<10	<5	<10	<10	0.1	0.2	3.4	
63	V12	<10	<10	0.03	<5	<5	<0.01	<10	<5	<10	<10	0.2	0.2	1.8	
72	V13	<10	<10	0.03	<5	<5	<0.01	<10	<5	<10	<10	0.1	<0.1	1.7	
81	V19	<10	<10	0.03	<5	<5	<0.01	<10	<5	<10	<10	0.1	<0.1	5.2	
147	V22	<10	<10	0.03	<5	<5	<0.01	<10	<5	<10	<10	0.1	<0.1	1.6	
218	V24	<10	<10	0.03	<5	<5	<0.01	<10	<5	<10	<10	0.1	0.2	1.6	
337	V26	<10	<10	0.04	<5	<5	<0.01	<10	<5	<10	<10	0.1	0.3	13.5	
414	V36	<10	<10	0.04	<5	<5	<0.01	<10	<5	<10	<10	<0.1	0.2	2.3	
434	V37	<10	<10	0.04	<5	6	<0.01	<10	<5	<10	<10	nm	nm	nm	
621	V38	<10	<10	0.04	<5	18	<0.01	<10	<5	<10	<10	<0.1	<0.1	3.4	
997	V39	<10	<10	0.04	<5	14	<0.01	<10	<5	<10	<10	<0.1	<0.1	2.1	9.5
	Blanc	<10	<10	<0.01	<5	<5	<0.01	<10	<5	<10	<10	<0.1	<0.1	1.5	5.8

Tabl. 18 - Echantillon de leucite vitrifiée (JUGVITRIF) essais de percolation : analyses de lixiviats représentatifs.

La masse totale des éléments mobilisés (Si, Ca, Al, Mg, Na, K, Mn, B) au cours de cette expérience (1000 heures de percolation), ainsi que l'estimation du pourcentage ramené à la masse de l'échantillon initial sont donnés dans le tableau 19. Les éléments les plus mobilisés sont dans l'ordre B, Mg, Mn, Na, alors que les éléments constitutifs majeurs (Si, Al, Ca, K) le sont plus faiblement.

• Le fait d'avoir vitrifié l'échantillon de leucite l'a rendu globalement moins sensible à la lixiviation. Ceci est illustré par des départs généralement plus faibles pour la majorité des éléments majeurs et pour le bore (tabl. 18). Mais, il faut remarquer à l'inverse, un départ plus important de SiO<sub>2</sub> et d'Al. L'observation des courbes d'évolution de la concentration avec le temps (fig. 16), là où les valeurs obtenues permettent une telle construction, montre que contrairement aux autres expériences, Si et Al ont une évolution quasi identique. Par contre le calcium présente une évolution presque identique à l'échantillon précédent.

La masse totale des éléments mobilisés (Si, Ca, Al, Mg, Na, K) au cours de cette expérience (1000 heures de percolation), ainsi que l'estimation du pourcentage ramené à la masse de l'échantillon initial sont donnés dans le tableau 19. Les éléments les plus mobilisés sont dans l'ordre Ca, Na et K, puis Si, Al et Mg.

Eléments	Record 8		JUG1		JUGVITRIF	
	m solubilisé	% dissous	m solubilisée	% dissous	m solubilisée	% dissous
Si	31 mg	0.2	22 mg	0.1	30 mg	0.1
Ca	50 mg	0.2	13 mg	0.2	19 mg	0.2
Al	16 mg	0.2	1 mg	<0.02	8 mg	0.1
Mg	nm	nm	73 mg	1.9	6 mg	0.1
Na	31 mg	1.7	8 mg	1	2 mg	0.2
K	13 mg	3.7	16 mg	0.3	10 mg	0.2
Ba	555 µg	0.3				
Sb	1390 µg	1.5				
Cl	78 mg	nm				
Mn			1433 µg	1.3		
B			310 µg	3		

Tabl. 19 - Estimation des masses totales solubilisées et pourcentages ramenés au poids d'élément dans le solide.

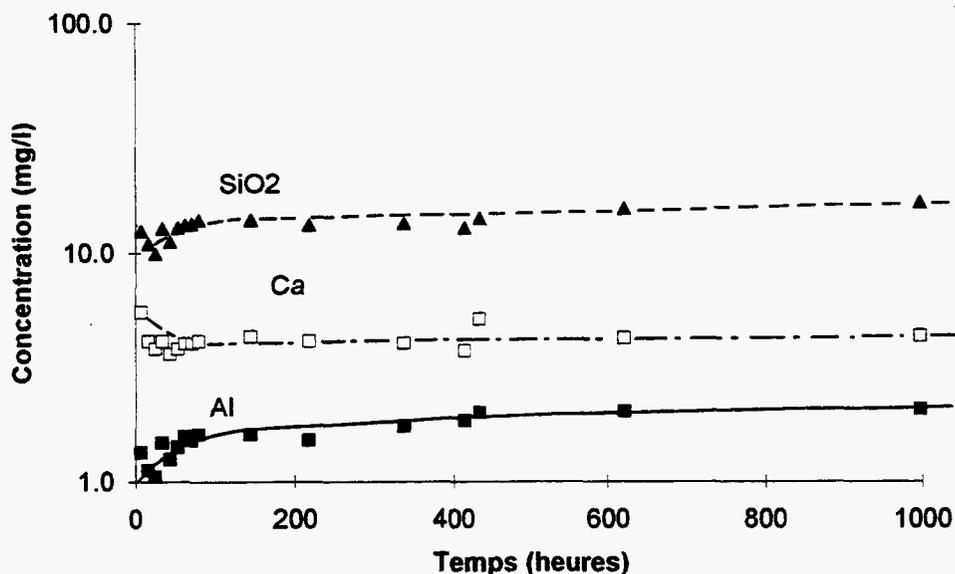


Fig. 16 - Echantillon de leucite vitrifiée (JUGVITRIF), essais de percolation : concentration de SiO<sub>2</sub>(aq), Ca, Al, Cl<sup>-</sup>, Sb, K, Na dans les solutions en fonction du temps. L'axe des ordonnées est gradué en logarithmes décimaux.

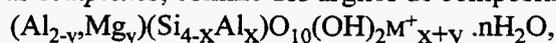
### 2.2.3. Discussion-Interprétations

Le traitement des données chimiques par des codes de calculs thermodynamiques, *nécessite la connaissance de plusieurs paramètres*. La température est connue (40 °C, c.f. Annexe 2), pH et Eh doivent y être fixés. Pour le pH on n'a tenu compte que des mesures faites immédiatement après les lixiviations : en effet, l'exposition à l'air des échantillons a pu modifier la composition des lixiviats, à cause des échanges en O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> entre la solution et l'atmosphère entre le moment de la prise d'échantillon et la mesure, ce qui a une influence sur le pH et le potentiel redox. Le Eh a été estimé grossièrement d'après les concentrations en Fe et Mn, qui indiquent des milieux légèrement réducteurs. Les concentrations en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> n'ayant pas été mesurées, elles ont été déduites de la balance électrique des ions présents en solution : cette balance correspond approximativement à l'alcalinité.

#### Batch

Seul l'échantillon de "vitrifiat" a fait l'objet d'un calcul d'index de saturation (tabl. 20). On remarquera que les hydroxydes d'aluminium (boehmite, gibbsite) et certains silicates d'alumine (argiles peu ou pas magnésiennes : kaolinite, beidellite, montmorillonite) sont tous sursaturés. L'explication de cet état de fait est qu'il y a probablement une précipitation de phases solides de *composition chimique simple*, comme les hydroxydes d'alumine.

Par ailleurs les phases *plus complexes*, comme des argiles de composition générale



pour des raisons de durée de l'expérience, n'auraient pas le temps de se former. Les éléments correspondants resteraient donc en solution en état de sursaturation ou seraient à saturation vis à vis de phases amorphes (moins stables), ayant des compositions proches de ces minéraux.

Pour ce qui est des métaux lourds, les concentrations en zinc ne paraissent pas être contrôlées par ZnO. En revanche, il est possible que ce soit l'oxyde de cuivre CuO qui limite les quantités de cuivre en solution (index A = 0.36). De même, dans un milieu neutre les phosphates peuvent empêcher l'existence de concentrations importantes de plomb, à cause de la solubilité de l'orthophosphate de plomb. C'est peut-être le cas ici : une concentration de 1 mg/l de phosphates (soit 100 fois moins que le présent seuil de détection) serait suffisante en théorie pour saturer la solution par rapport à l'orthophosphate de plomb.

Les résultats obtenus sur tous les échantillons, que ce soit en tout début de lixiviation ou en fin, impliquent une sur-saturation générale (index de saturation positif) vis-à-vis de nombreuses argiles, qu'elles soient plus ou moins magnésiennes (talc, saponite, montmorillonite, chrysotile), ou alumineuses (beidellites, kaolinite, phengite). Globalement, les concentrations en solution pour la silice, l'aluminium et le magnésium sont telles qu'elles correspondent à une sursaturation vis-à-vis de nombreux silicates d'alumine ou de magnésium (écrits en italique dans le tableau 20). L'explication de ce phénomène est la même que précédemment, à savoir une précipitation de solides de composition simple ou de phases amorphes ayant des compositions proches de ces minéraux, les composés plus complexes n'ayant pas eu le temps de se former.

A l'exception de la leucitite vitrifiée, les carbonates dans les fluides diminuent avec le temps. Ceci signifie qu'il y a lessivage de carbonates initialement présent dans l'échantillon. C'est le cas de l'échantillon de leucitite naturelle. Dans le cas du "vitrifié" il est probable qu'une légère carbonatation de surface se soit produite au contact du CO<sub>2</sub> atmosphérique au cours de la préparation (broyage, tamisage, conditionnement), les carbonates étaient initialement absents de l'échantillon (c.f. étude minéralogique paragraphe 2.1). Cette mise en solution est confirmée par le fait que les index de saturations, initialement positifs, deviennent négatifs ou restent négatifs en même temps que les espèces carbonatées diminuent dans le fluide. Les comparaisons entre la leucitite naturelle (JUG1) et la leucitite vitrifiée (JUGVITRIF) montrent que, comme lors du lessivage précédent, la quantité de bicarbonates décroît et que parallèlement le pH s'élève (tabl. 20). Mais dans l'ensemble, les solutions de la leucitite vitrifiée sont plus pauvres en bicarbonates que celles de l'échantillon non vitrifié. Elles sont voisines de la saturation pour les minéraux carbonatés calcite et dolomite, ce qui est dû à un pH relativement élevé de 9.0 - 9.5.

Le changement de comportement par rapport à la leucitite originelle JUG1, pourrait s'expliquer par la disparition de carbonates lessivables lors de la vitrification, ce qui réduirait l'effet-tampon et conduirait rapidement à des pH élevés.

Percolation

	RECORD8	RECORD8		Leucitite JUG1		Leucitite vitrifiée	
	(essais en batch)	(percolation)		(percolation)		JUGVITRIF (percolation)	
	Après 16 h	Début	Fin	Début	Fin	Début	Fin
pH	6.8	8.8	9.6	7.2	8	9	9.5
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/l)	0.04	0.55		1.38	0.789	0.316	0.053
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mmol/l)		0.03	0.02				
<i>Albite</i>	-1.28	-0.62	-1.19	-0.06	-2.35	-0.86	-1.09
<i>Analcime</i>	-1.29	-0.43	-1.09	-0.43	-2.2	-0.94	-1.16
<i>Beidellites</i>	>3.00	-0.5	> 2.00	> 4.00	> 2.00	> 3.00	>2.00
<i>Phengite</i>	-2.9	2.26	4.72	3.2	1.7	5.3	5.78
Boehmite AlOOH	0.48	-1.1	-0.37	0.45	0.05	-0.14	-0.45
Calcédoine SiO <sub>2</sub>	-0.35	-0.62	-0.48	0.02	-0.49	-0.28	-0.29
Gibbsite Al(OH) <sub>3</sub>	1.91	0.33	1.16	1.58	1.48	1.29	0.99
<i>Illite</i>	2.53	0.97	3.28	5.5	2.88	4.52	3.9
<i>Feldspath. K</i>	0.09	0.73	1.44	2.82	2.64	2.65	2.11
<i>Kaolinite</i>	4.23	0.55	2.28	4.93	3.1	3.12	2.5
<i>Montmorillonite.</i>	>1.00	0.4	>2.00	> 4.00	> 2.00	> 3.00	> 3.00
<i>Saponites</i>	<-9.00	> 3	>8.00	# 1.00	> 2.00	> 3.00	> 7.00
<i>Talc</i>	-10.76	2.55	>7.40	-0.35	1.88	> 7.00	9.3
<i>Chrysotile</i>	-12.53	1.3	6.4	-2.87	0.38	4.34	7.39
Zincite ZnO	-	0.28	0.88	-3.19	-	-	-
Barytine BaSO <sub>4</sub>	-	0.39	-	-0.97	-3.15	-	-
Calcite CaCO <sub>3</sub>	-3.64	0.34	-0.52	-1.31	-1.27	-0.11	-0.54
Dolomite CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-7.29	-0.66	-2.2	-2.2	-0.24	-0.77	-0.067

Tabl. 20 - Index de saturation (A = log PAI/K) sur les jus de percolation des échantillons RECORD8 ("vitrifiat" - début et fin des percolations), JUG1 (début et fin de percolations) et JUGVITRIF (début et fin de percolations). Albite [NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>], Analcime [Na<sub>0,9</sub>Al<sub>0,96</sub>Si<sub>2,04</sub>O<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O], Beidellite [K<sub>0,33</sub>Al<sub>2,33</sub>Si<sub>3,67</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>], Phengite [KMgAlSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)], Illite [K<sub>0,6</sub>(Mg<sub>0,25</sub>Al<sub>1,80</sub>)(Al<sub>0,5</sub>Si<sub>3,5</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>], FeldspathK [KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>], Kaolinite [AlSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>], Montmorillonite [K<sub>0,33</sub>(Al<sub>1,67</sub>Mg<sub>0,33</sub>)Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>], Saponite [K<sub>0,33</sub>Mg<sub>3</sub>Al<sub>0,33</sub>Si<sub>3,67</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>], Talc [Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>], Chrysotile [Mg<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>].

En ce qui concerne la mobilité des métaux, on remarque pour l'échantillon de "vitrifiat" (RECORD8) en fin lixiviation, à cause du pH élevé, l'oxyde de zinc ZnO (zincite) est sursaturé ( $A = 0.60$ ). C'est probablement ce qui explique la faible concentration en Zn dans la solution (moins de 15 mg/l), malgré la richesse de l'échantillon solide. De même en début de percolation, la barytine BaSO<sub>4</sub> est légèrement sursaturée ( $I = 0.39$ ). En conséquence, il semble bien que ce soit la solubilité de certaines espèces minérales, qui limite le départ des métaux à partir du "vitrifiat". Une telle interprétation vaut sans doute aussi pour le plomb, qui n'a pas pu être dosé en solution (< 5 mg/l) : on sait que les carbonates de plomb sont très insolubles dans des solutions de pH 8-10.

Pour l'antimoine (Sb), malgré un comportement très remarquable il n'est pas possible de donner d'indication. Dans la base de donnée utilisée (celle d'EQ3NR) aucune donnée thermodynamique concernant cet élément n'est disponible. Pour les échantillons de leucitite la très faible teneur en métaux (Pb, Zn) des jus de lixiviation est due aux faibles teneurs des roches, et non à une saturation quelconque : pour la leucitite naturelle (JUG1) on constate du reste sur le tableau ci-dessus, que la solution initiale est sous-saturé vis-à-vis de la zincite ZnO, ce qui n'était pas le cas de l'échantillon de "vitrifiat" (RECORD8).

En conclusion le bilan des expériences de lixiviation montre des processus assez similaires pour les trois échantillons étudiés, avec une perte pondérale des éléments majeurs de l'ordre de 0.3 %.

Concernant la solubilisation ou le piégeage des métaux il faut rester très prudent car chaque métal nécessite une étude approfondie avant de pouvoir émettre une généralisation. C'est pourquoi les enseignements issus de ces travaux ne peuvent être appliqués qu'aux éléments abordés.

Dans le cas de l'étude, le comportement des métaux abordés varie, selon que le pH soit à tendance alcaline (expériences en colonne), ou proche de la neutralité (batch) :

- pour des pH à tendance alcaline, la formation d'oxyde de zinc limite la solubilité de ce métal. Pour le plomb, c'est probablement la formation de carbonates qui fait que ce métal ne passe pas en solution ;
- pour des pH plus proches de la neutralité, ces équilibres régulateurs ne sont pas possibles et le passage en solution des métaux est plus important. Malgré tout on peut invoquer l'influence possible des orthophosphates pour le plomb [Pyromorphite, Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl], et de l'oxyde pour le cuivre, qui limitent probablement la solubilité de ces deux métaux.

Les expériences menées, batch et percolation, montrent que ces différences de pH sont sans doute à imputer à la plus ou moins grande importance de CO<sub>2</sub> atmosphérique dissous, et donc aux contacts avec l'atmosphère. Un confinement du milieu, qui ne permet pas un équilibrage du CO<sub>2</sub> avec l'atmosphère, sera susceptible d'amener un pH alcalin, et la formation de composés insolubles de Pb et Zn limitant les risques de lixiviation.

Des résultats obtenus par ces expériences il faut aussi retenir que, dans tous les cas, la sursaturation par rapport aux minéraux argileux est atteinte. Ainsi la présence de ces minéraux ou de colloïdes précurseurs ne fait qu'augmenter les capacités de rétention du milieu vis à vis des métaux.

Ainsi globalement, le résultat principal est qu'il existe des conditions telles que la rétention des métaux par les matériaux en voie d'altération peut être invoquée.

Ces conclusions d'essais à court termes doivent maintenant être étayées par l'examen du matériau naturel ayant évolué sur le long terme.

## **2.3. PROFILS D'ALTERATION**

(C. Lerouge, P. Piantone et Ph. Freyssinet)

L'analyse des profils d'altération dans le milieu naturel permettra de préciser, pour le long terme, l'évolution minéralogique de roches soumises aux aléas de l'altération météorique, d'établir des parallèles entre les résultats obtenus par les simulations géochimiques et ceux dérivant des données du milieu naturel.

### **2.3.1. Cristallochimie et distribution des phases**

L'étude des profils sur les différents sites a montré une succession relativement identique dans les horizons, à savoir : de la base vers le sommet, une roche saine de teinte sombre, puis sa décoloration progressive accompagnée par l'apparition d'un débit en pelure d'oignon. Vers le sommet du profil la roche devient très friable et enfin passe à un sol constitué d'un plasma (matériau incohérent poudreux) argileux brun dans lequel on retrouve des reliques de roche cohérentes ainsi que des minéraux libres (fig. 17). Le délitage de la roche, au cours de l'altération, paraît moins prononcé pour les roches plus finement cristallisées.

Au cours de l'altération les néoformations minérales apparaissent limitées. Le seul minéral leucocrate (minéral blanc) présentant une transformation complète est la leucite qui se transforme progressivement en pseudoleucite  $[(K,Na)AlSi_2O_6]$ , puis en analcime  $[NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O]$  (tabl. 21) et enfin en argile (fig. 18 et 19). Au contraire, les minéraux ferromagnésiens paraissent moins touchés par l'altération météorique. Localement la titanomagnétite se martitise, puis se transforme en association oxy-hydroxyde et oxyde de titane (fig. 20 et 21). Pour le pyroxène, les seuls phénomènes quantifiables apparaissent : (a) le long de fissures intra-minérales où se délitent s'appauvrit en Ca et s'enrichit relativement en Al (fig. 22) ; (b) le long de fissures plus importantes où il se corrode en donnant des liserés formés de mélange d'argile, d'oxy-hydroxyde de fer ( $\alpha$ -FeOOH) plus moins riches en Ca (fig. 23) soulignant la forme initial du cristal. L'olivine présente dans tous les échantillons le développement de bordures brunâtres en lumière naturelle. Ces bordures manifestent un enrichissement important en fer caractérisé au MEB et en cartographie élémentaire à la microsonde électronique (fig. 24 et 25). En se référant au phénomène d'iddingsitisation (transformation de l'olivine en goéthite, oxydes amorphes et montmorillonite) connu en milieu supergène, cet enrichissement pourrait être le produit de processus physico-chimiques en relation avec l'altération en milieu météorique. En outre, le long de fissures intra-minérales se développent, aux dépens de l'olivine, des associations d'argile et d'oxy-hydroxyde de Fe incorporant du Cu et du Mn (fig. 26). Dans ces profils les feldspaths ne montrent aucun symptôme de déstabilisation en milieu supergène.

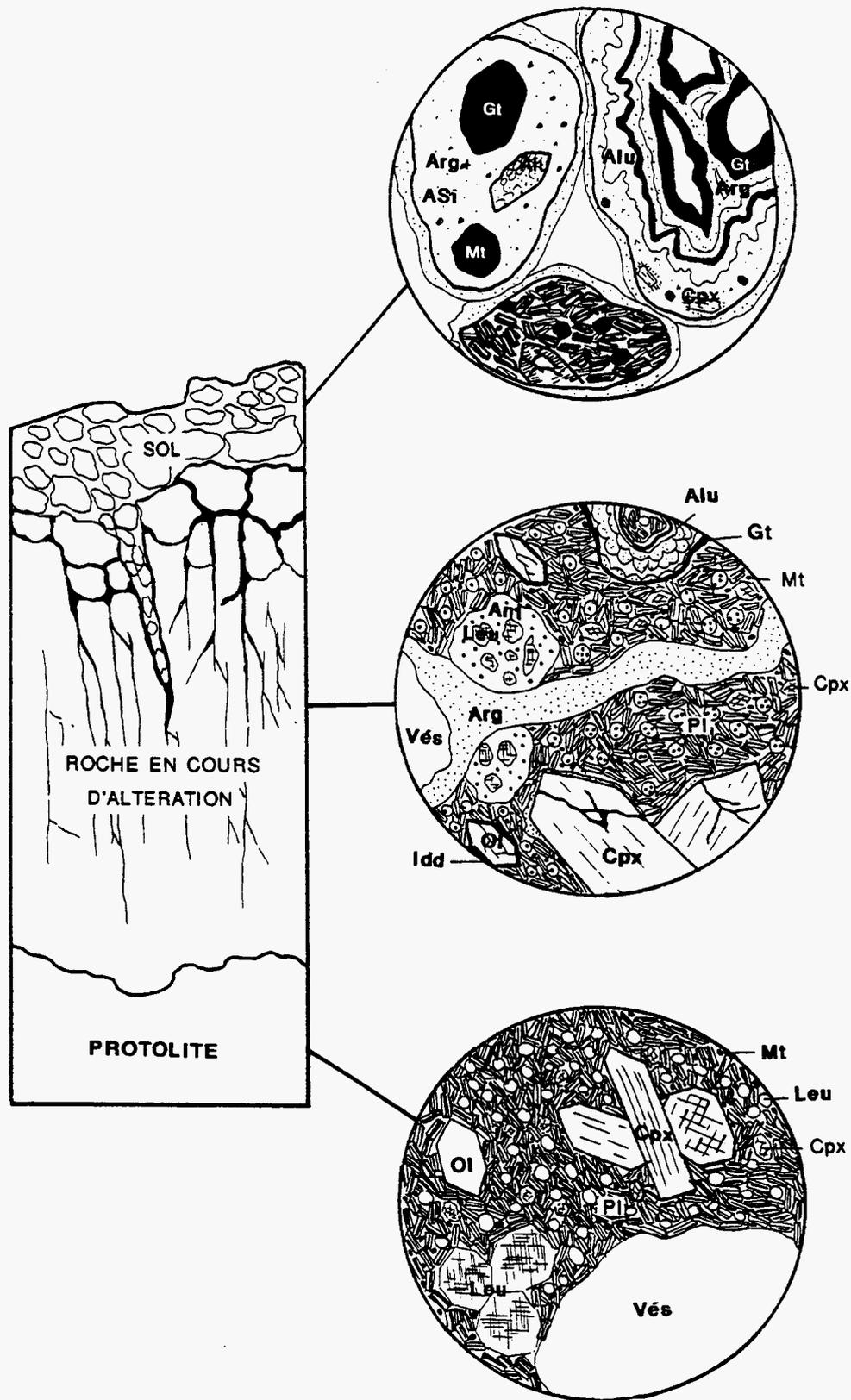


Fig. 17 - Profil d'altération schématique montrant les différents horizons observés dans les trois sites étudiés. Alu : alunite ; Anl : analcime ; Arg : argile (s.l.) ; ASi : silice amorphe ; Cpx : clinopyroxène ; Gt : goethite ; Idd : iddingsite ; Leu : leucite ; Mt : magnétite ; Ol : olivine ; Pl : plagioclase ; Vés : visicule ; Protolite : roche exempte d'altération.



Fig. 18



Fig. 19

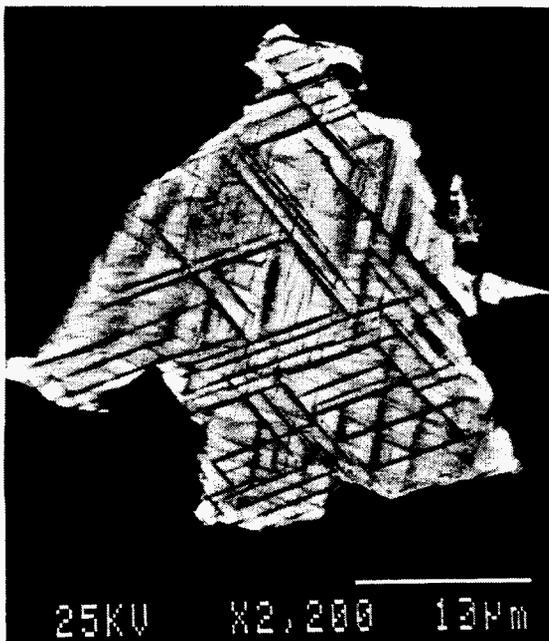


Fig. 20

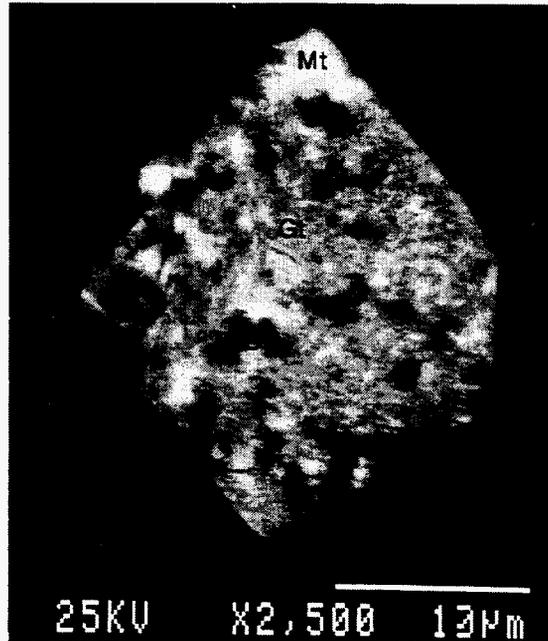


Fig. 21

Fig. 18 - Transformation de la leucite (Leu) en analcime (Anl) : image MEB en électrons rétrodiffusés.

Fig. 19 - Transformation de l'analcime en argile : image MEB en électrons rétrodiffusés.

Fig. 20 - Martitisation de la titatomagnétite : image MEB en électrons rétrodiffusés.

Fig. 21 - Transformation de la titano-magnétite en oxy-hydroxydes de Fe(Gt) et en oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) : image MEB en électrons rétrodiffusés.

*Analogues naturels de déchets industriels - Phase C (1994-1995)*

Echantillon	BOL5	BOL4-1	BOL4-2	BOL5	BOL3-1	BOL3-2	BOL5-1	BOL5-2
Mineral	Leu	pseudo-Leu	pseudo-Leu	pseudo-Leu	Anl	Anl	Anl	Anl
SiO2	55.410	54.120	54.890	56.050	57.700	57.070	51.440	50.640
TiO2	0.010	0.850	0.330	0.060	0.100	0.072	0.140	0.050
Al2O3	22.590	21.720	22.200	23.710	23.970	23.740	26.410	22.360
Cr2O3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
FeO	0.570	2.740	1.310	0.450	0.540	0.730	0.740	0.550
MnO	0.120	0.150	0.000	0.070	0.020	0.030	0.100	0.000
MgO	0.010	1.580	0.330	0.000	0.000	0.020	0.060	0.010
Na2O	0.540	3.990	5.130	4.040	5.940	5.510	3.800	5.150
K2O	21.060	10.950	11.570	9.040	0.405	0.560	0.620	0.490
CaO	0.000	1.360	1.180	0.100	0.160	0.280	0.380	0.340
BaO	0.200	0.757	0.041	0.115	0.146	0.000	0.000	0.000
Sb2O3	0.078	0.146	0.070	0.034	0.000	0.000	0.000	0.000
NiO	0.000	0.000	0.000	0.060	0.010	0.000	0.019	0.000
PbO	0.000	0.000	0.000	0.115	0.000	0.000	0.066	0.000
P2O5	0.230	0.495	0.561	0.023	0.000	0.009	0.000	0.023
ZnO	0.005	0.077	0.000	0.000	0.039	0.012	0.000	0.000
SO3	0.005	0.372	0.457	0.080	0.077	0.002	0.022	0.000
SnO2	0.071	0.000	0.050	0.000	0.019	0.000	0.000	0.000
CuO	0.011	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.079
Cl	0.000	0.108	0.106	0.016	0.044	0.025	0.165	0.158
H2O	0.000	0.000	0.000	0.000	8.200	8.200	8.200	8.200
	100.910	99.415	98.225	93.963	97.370	96.260	91.962	88.050
Cl=O	0.000	0.024	0.024	0.004	0.010	0.006	0.037	0.036
Total	100.910	99.391	98.201	93.959	97.360	96.254	91.925	88.014
Formule structurale anhydre calculée sur le base de 6 oxygènes								
Si	2.003	1.940	1.971	2.042	2.099	2.102	1.990	2.063
Ti	0.000	0.023	0.009	0.002	0.003	0.002	0.004	0.002
Al	0.962	0.917	0.939	1.018	1.028	1.030	1.204	1.074
Fe	0.017	0.082	0.039	0.014	0.016	0.022	0.024	0.019
Mn	0.004	0.005	0.000	0.002	0.001	0.001	0.003	0.000
Mg	0.001	0.084	0.018	0.000	0.000	0.001	0.003	0.001
Ca	0.000	0.052	0.045	0.004	0.006	0.011	0.016	0.015
Sb	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000
P	0.007	0.015	0.017	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001
Zn	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
S	0.000	0.010	0.012	0.002	0.002	0.000	0.001	0.000
Sn	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002
Ba	0.003	0.011	0.001	0.002	0.002	0.000	0.000	0.000
Na	0.038	0.277	0.357	0.285	0.419	0.393	0.270	0.407
K	0.971	0.501	0.530	0.420	0.019	0.026	0.031	0.025
Cl	0.000	0.007	0.006	0.001	0.003	0.002	0.011	0.011
Si	2.003	1.940	1.971	2.042	2.099	2.102	1.990	2.063
X	1.009	0.778	0.887	0.705	0.438	0.420	0.301	0.432
Z	0.997	1.203	1.082	1.047	1.060	1.068	1.257	1.113

Tabl. 21 - Transformation de la leucite en pseudoleucite, puis en analcime. Analyse chimique et formules structurales des minéraux des différents stades de transformation.

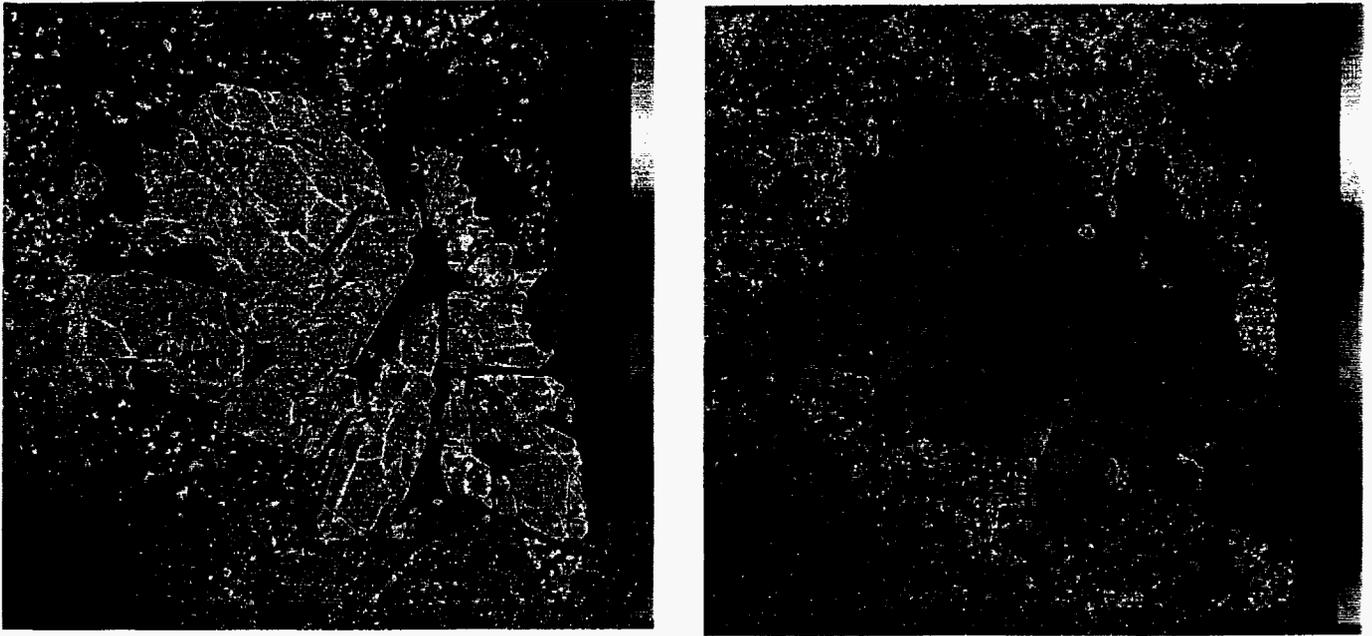


Fig. 22

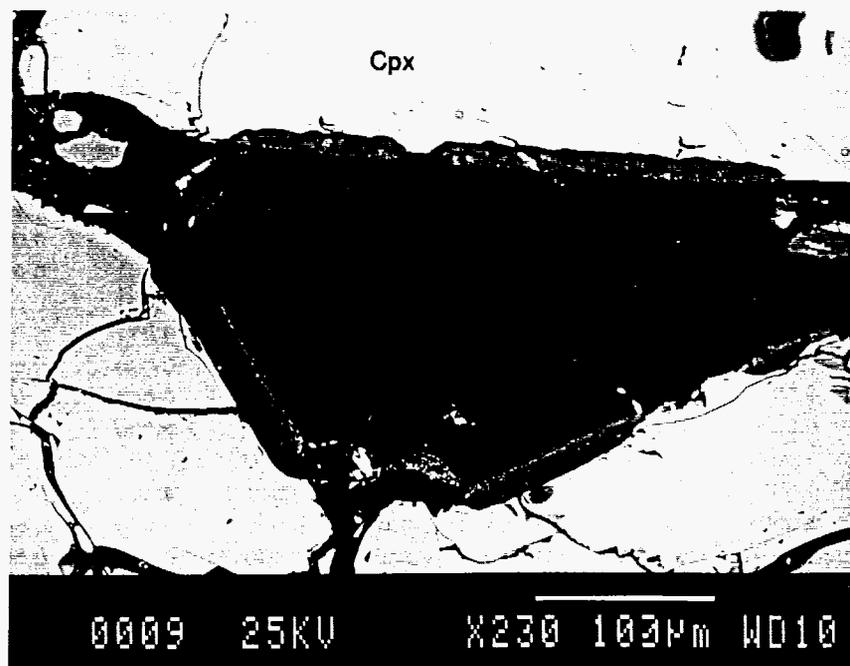


Fig. 23

Fig. 22 - Altération du clinopyroxène le long de fissures intra-minérales : ce dernier s'appauvrit en Ca et s'enrichit relativement en Fe. Cartographie de Ca et de Fe à la micro-sonde électronique : l'échelle de couleur correspond à la quantité relative de l'élément cartographié, plus la couleur est chaude plus l'élément est présent.

Fig. 23 - Altération du clinopyroxène le long d'une fissure où ce dernier se corrode en donnant des lisérés de mélanges d'argile et d'oxy-hydroxydes de fer : image MEB en électrons rétrodiffusés.



Fig. 24

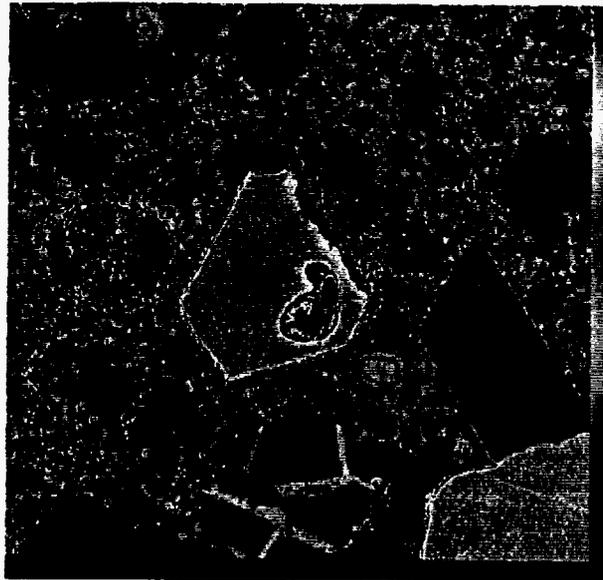


Fig. 25

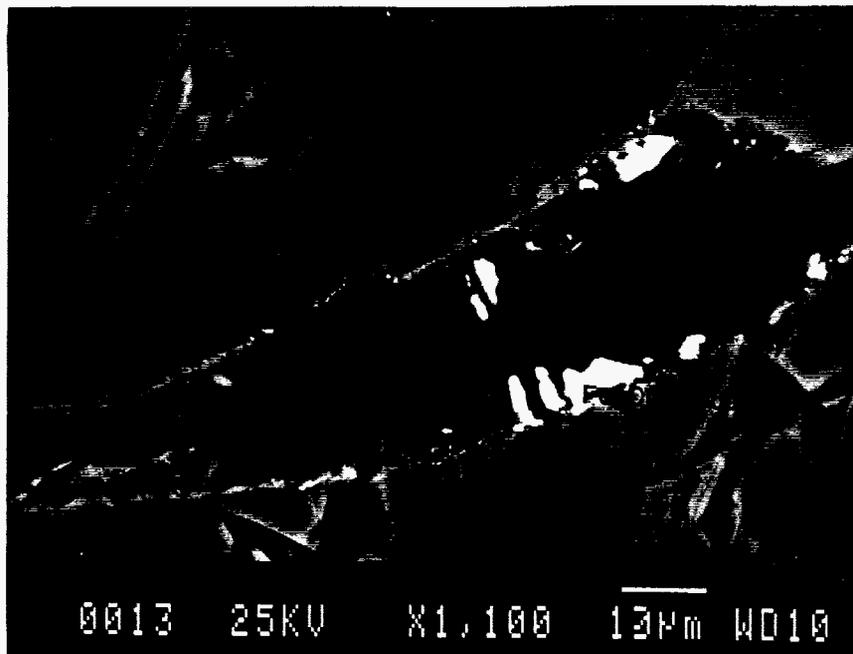


Fig. 26

Fig. 24 - Bordure brúnatre autour de l'olivine résultant de l'altération météorique : photographie en lumière naturelle.

Fig. 25 - Enrichissement en fer de la bordure de l'olivine dans la zone brunâtre : cartographie de Fe à la microsonde électronique, l'échelle de couleur correspond à la quantité relative de l'élément cartographié, plus la couleur est chaude plus l'élément est présent.

Fig. 26 - Altération de l'olivine le long d'une fissure intra-minérale pour former des argiles et des oxy-hydroxydes de Fe incorporant le Cu : image MEB en électrons rétrodiffusés.

A l'exception de l'altération complète des cristaux de leucite, les néogenèses minérales les plus importantes se cantonnent aux discontinuités : fissures, fractures et vésicules. Ces vides sont remplis par des associations très fines d'argiles, d'oxy-hydroxydes de fer, de silice amorphe, de sulfates, principalement de l'alunite  $[KAl_3(SO_4)_2(OH)_6]$  et localement, du gypse  $[CaSO_4 \cdot 2H_2O]$  et de la barytine  $[BaSO_4]$  (fig. 27). Généralement ces associations montrent des arrangements en lisérés parfois mamelonnés (texture botryoïdale) (fig. 28).

L'ensemble de ces minéraux néoformés a été analysé à la microsonde électronique. Les analyses chimiques d'argiles, de sulfates et d'oxy-hydroxydes ne sont pas tout à fait comparables à celles de la littérature. Elles confirment les données d'observations qui ont montré que les produits d'altération s'arrangeaient selon une texture botryoïdale et étaient finement mélangés.

La formule structurale des argiles utilisée a été celle des micas,  $[I_2 O_{4-6} T_8 O_{22} (OH)_4]$  où : I est le site interfoliaire rempli par K, Ca, Na, Ba ; O est le site octaédrique rempli par Fe, Mg, Mn, Al, Cr, Ti, T est le site tétraédrique rempli par Si et Al.

Pour les micas et les illites, la somme des cations dans le site interfoliaire varie de 1,4 à 2. Dans le cas des argiles observées dans les fractures des échantillons du Mont Jugo et du Lago di Bolsena (tabl. 22), la somme des cations du site interfoliaire est inférieure à 1. Il ne s'agit donc pas d'illites. La somme des cations remplissant les sites octaédriques est comprise entre 4.4 et 4.6. Il s'agit de micas dioctaédriques car la somme des cations remplissant le site A est égale à 4 pour les micas dioctaédriques, ou à 6 pour les micas trioctaédriques.

Afin de déterminer la nature de ces argiles, les analyses ont été reportées dans le diagramme triangulaire  $MR_3-3R_2-2R_3$  (fig. 29) de Velde (1985). Les argiles des échantillons du Lago di Bolsena (série BOL) sont situées entre le champ des illites, le champ des argiles interstratifiées et le champ de la kaolinite, avec une exception dans le champ des argiles interstratifiées. Les argiles des échantillons du Mont Jugo (série BOL) sont situées entre le champ de la kaolinite et le champ des serpentines et du talc, avec une analyse très proche du pôle kaolinite. Ces résultats ainsi que les données obtenues par les R.X. (tabl. 23) confirment les observations, à savoir qu'il s'agit de mélanges de phases argileuses très fine (de taille inférieure au faisceau électronique de la sonde). Dans le cas de la série BOL, les mélanges sont constitués d'argiles interstratifiées (illite/smectite ou mica-vermiculite), de kaolinite et d'halloysite, cette dernière ayant une structure très proche de la kaolinite. Dans le cas de la série JUG, les mélanges sont essentiellement constitués de kaolinite, contenant des traces de serpentine (type antigorite cf. figure 29).

Les sulfates potassiques du type alunite et jarosite ont une formule structurale de type  $AB_3S_2(OH)_6$  avec  $A=K, Na, Pb, Ca, Ba, B=Al, Fe_{3+}, Cu, Fe_{2+}, Mg, Zn,$  et  $S=S, P, Sb$ . Les analyses chimiques quantitatives à la micro-sonde électronique des sulfates observés dans les échantillons de la série JUG montrent qu'ils sont associés avec d'autres phases : kaolinite probable, gels amorphes alumineux et ferrifères. Une estimation grossière de la répartition des phases est présentée dans la figure 30.

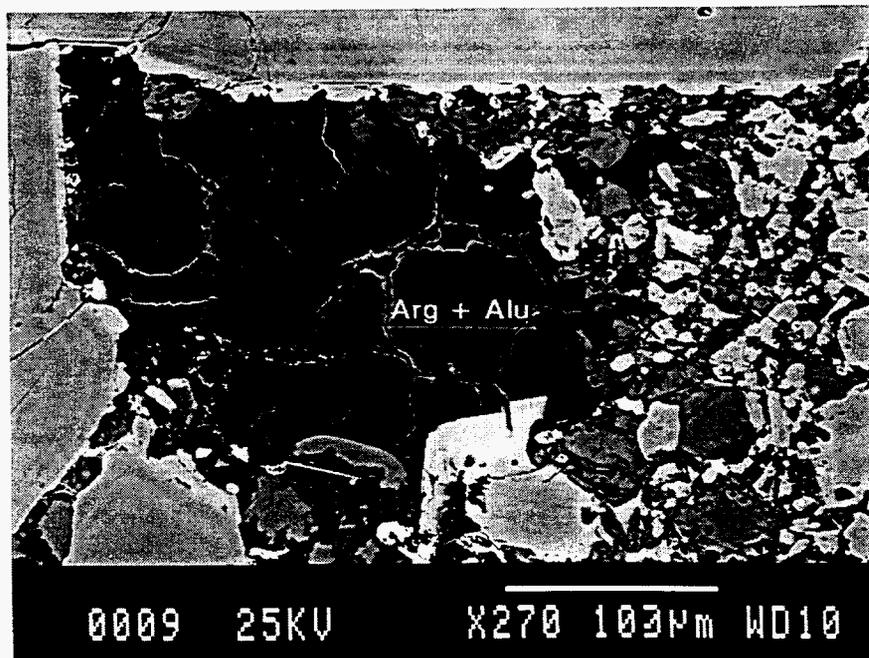
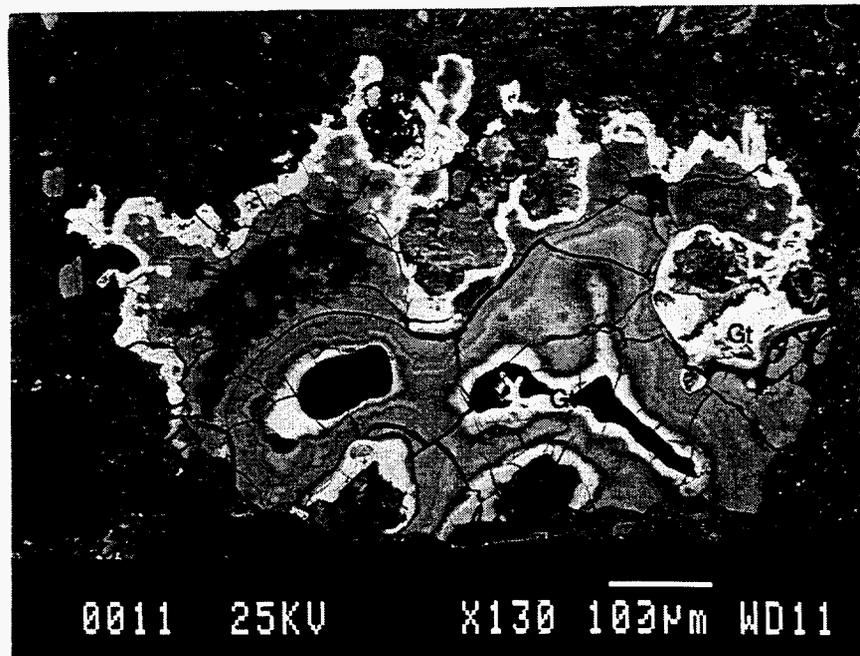


Fig. 27 - Vides et vésicules remplies par une association d'alunite, d'oxy-hydroxydes de fer et d'argile : image MEB en électrons rétrodiffusés.

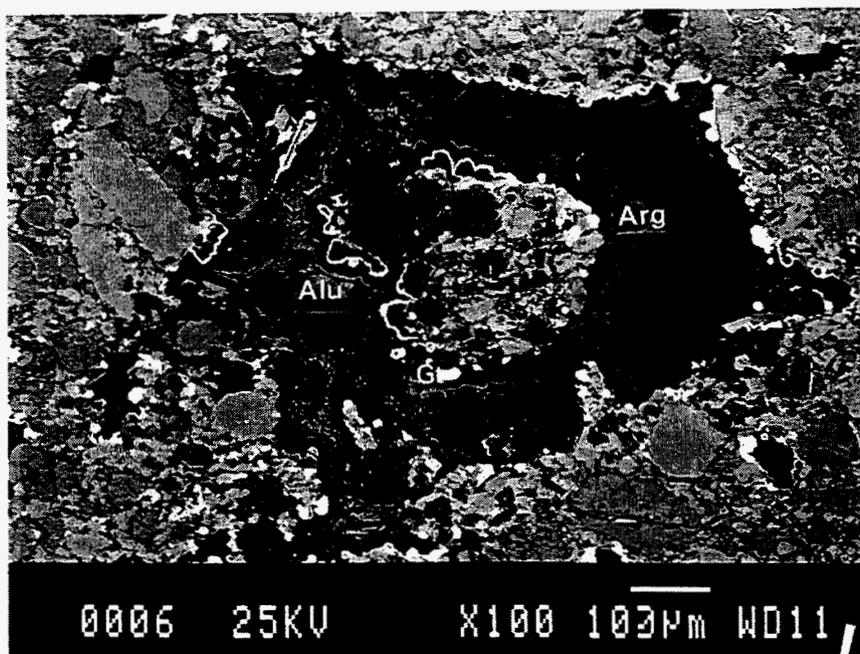


Fig. 28 - Association fine d'alunite, de gypse et d'oxy-hydroxydes de fer présentant une texture botryoïdale : image MEB en électrons rétrodiffusés.

*Analogues naturels de déchets industriels - Phase C (1994-1995)*

Echantillon	BOL 3	BOL 4 -1	BOL 4-2	BOL 4-3	BOL 4-4	BOL 4-5	BOL 5-1	BOL 5-2	BOL 5-3	JUG 5-1	JUG 5-2	JUG 5-3
Mineral	Arg											
SiO2	47.970	47.610	45.480	46.160	46.920	47.640	45.380	47.320	47.960	45.320	46.030	37.030
TiO2	0.490	0.350	1.730	0.250	0.320	0.700	0.300	0.540	0.320	0.080	0.060	0.110
Al2O3	30.240	35.290	23.300	35.110	36.780	34.140	34.980	36.840	36.900	37.370	28.380	31.370
Cr2O3	0.121	0.000	0.000	0.044	0.057	0.048	0.012	0.000	0.067	0.140	0.020	0.000
FeO	4.370	3.590	4.170	4.190	3.300	6.020	3.370	3.570	3.700	0.720	10.450	7.310
MnO	0.000	0.000	0.070	0.090	0.000	0.210	0.110	0.000	0.040	0.000	0.000	0.000
MgO	0.790	0.740	2.140	1.010	0.540	0.910	0.650	0.700	0.650	0.130	0.050	0.060
Na2O	0.280	0.190	0.140	0.190	0.210	0.210	0.180	0.180	0.160	0.000	0.010	0.010
K2O	1.160	1.090	0.780	1.320	1.380	1.420	1.240	1.260	1.310	0.040	0.030	0.840
CaO	0.970	0.990	2.420	0.910	0.600	0.790	0.770	0.820	1.200	0.280	0.170	0.130
BaO	0.000	0.506	0.000	0.248	0.342	0.391	0.000	0.000	0.673	0.240	0.240	0.000
Sb2O3	0.061	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.043	0.000	0.001	0.000	0.000	0.050
NiO	0.023	0.000	0.080	0.000	0.034	0.015	0.000	0.009	0.001	0.000	0.070	0.000
PbO	0.036	0.000	0.019	0.283	0.000	0.000	0.000	0.136	0.000	0.000	0.000	0.000
P2O5	0.076	0.133	0.137	0.126	0.108	0.220	0.174	0.087	0.092	0.080	0.050	0.320
ZnO	0.000	0.000	0.000	0.062	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
SO3	0.000	0.100	0.000	0.070	0.000	0.075	0.000	0.067	0.050	0.000	0.010	1.250
SnO2	0.000	0.017	0.039	0.000	0.028	0.000	0.000	0.050	0.063	0.000	0.080	0.060
CuO	0.035	0.049	0.070	0.149	0.050	0.075	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cl	0.190	0.011	0.024	0.087	0.033	0.016	0.020	0.013	0.007	0.060	0.010	0.150
H2O	4.244	4.490	3.948	4.410	4.490	4.521	4.329	4.542	4.593	4.300	4.130	3.782
	91.056	95.156	84.547	94.715	95.192	97.401	91.558	96.134	97.787	88.760	89.790	82.472
Cl=O	0.043	0.002	0.005	0.020	0.007	0.004	0.005	0.003	0.002	0.014	0.002	0.034
<b>Total</b>	<b>91.013</b>	<b>95.153</b>	<b>84.542</b>	<b>94.696</b>	<b>95.185</b>	<b>97.397</b>	<b>91.554</b>	<b>96.131</b>	<b>97.786</b>	<b>88.746</b>	<b>89.787</b>	<b>82.438</b>
<b>Formule structurale anhydre calculée sur la base de 22 oxygènes</b>												
Si	6.697	6.350	6.892	6.240	6.249	6.309	6.273	6.238	6.254	6.294	6.675	5.808
[4]Al	1.303	1.650	1.108	1.760	1.751	1.691	1.727	1.762	1.746	1.706	1.325	2.192
[6]Al	3.673	3.898	3.053	3.834	4.023	3.637	3.972	3.961	3.925	4.409	3.525	3.607
Ti	0.051	0.035	0.197	0.025	0.032	0.070	0.031	0.054	0.031	0.008	0.007	0.013
Cr	0.013	0.000	0.000	0.005	0.006	0.005	0.001	0.000	0.007	0.015	0.002	0.000
Fe	0.510	0.400	0.528	0.474	0.368	0.667	0.390	0.394	0.403	0.084	1.267	0.959
Mn	0.000	0.000	0.009	0.010	0.000	0.024	0.013	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000
Mg	0.164	0.147	0.483	0.204	0.107	0.180	0.134	0.138	0.126	0.027	0.011	0.014
OCT	4.413	4.480	4.271	4.552	4.535	4.581	4.541	4.546	4.497	4.544	4.811	4.592
Ca	0.145	0.141	0.393	0.132	0.086	0.112	0.114	0.116	0.168	0.042	0.026	0.022
Ba	0.000	0.026	0.000	0.013	0.018	0.020	0.000	0.000	0.034	0.013	0.014	0.000
Na	0.076	0.049	0.041	0.050	0.054	0.054	0.048	0.046	0.040	0.000	0.003	0.003
K	0.207	0.185	0.151	0.228	0.234	0.240	0.219	0.212	0.218	0.007	0.006	0.168
INF	0.427	0.402	0.585	0.422	0.392	0.426	0.381	0.374	0.460	0.062	0.048	0.193
INFC	0.573	0.570	0.978	0.567	0.496	0.559	0.495	0.489	0.662	0.117	0.088	0.215
Sb	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003
Ni	0.003	0.000	0.010	0.000	0.004	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000	0.008	0.000
Pb	0.001	0.000	0.001	0.010	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000
P	0.009	0.015	0.018	0.014	0.012	0.025	0.020	0.010	0.010	0.009	0.006	0.042
Zn	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S	0.000	0.010	0.000	0.007	0.000	0.007	0.000	0.007	0.005	0.000	0.001	0.147
Sn	0.000	0.001	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000	0.003	0.003	0.000	0.005	0.004
Cu	0.004	0.005	0.008	0.015	0.005	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cl	0.045	0.002	0.006	0.020	0.007	0.004	0.005	0.003	0.002	0.014	0.002	0.040
OH	3.955	3.998	3.994	3.980	3.993	3.996	3.995	3.997	3.998	3.986	3.998	3.960
MR3	0.573	0.570	0.978	0.567	0.496	0.559	0.495	0.489	0.662	0.117	0.088	0.215
2R3	2.208	2.488	1.592	2.516	2.642	2.387	2.603	2.617	2.508	3.007	2.382	2.792
3R2	0.225	0.183	0.340	0.229	0.158	0.290	0.179	0.177	0.178	0.037	0.426	0.324

Tabl. 22 - Argiles des échantillons du Lago di Bolsena et du Mont Jugo : analyses chimiques et formules structurales calculées sur la base de 22 oxygènes et 2H<sub>2</sub>O. L'occupation des sites tétraédriques est idéalement supposée à 8 cations. OCT est égal à la somme des éléments occupant les sites octaédriques. INF est égal à la somme des éléments occupant le site interfoliaire. INFC est la charge interfoliaire. MR<sub>3</sub>=2Ca+Na+K ; 2R<sub>3</sub>=(Mg+Mn+Fe\*)/3 ; 3R<sub>2</sub>=(Al+Fe<sup>3+</sup>-MR<sub>3</sub>)/2 ; Fe\*=Fe<sup>2+</sup>+Fe<sup>3+</sup>.

échantillons	série JUG	série BOL
Phases néoformées	serpentine (antigorite) kaolinite gypse en infra-traces	illites (sens large) métahalloysite interstratifié illite-vermiculite kaolinite

Tabl. 23 - Minéraux d'altération identifiés dans les échantillons de sol sur les sites du Lago di Bolsena et du Mont Jugo : analyses radio-cristallographiques.

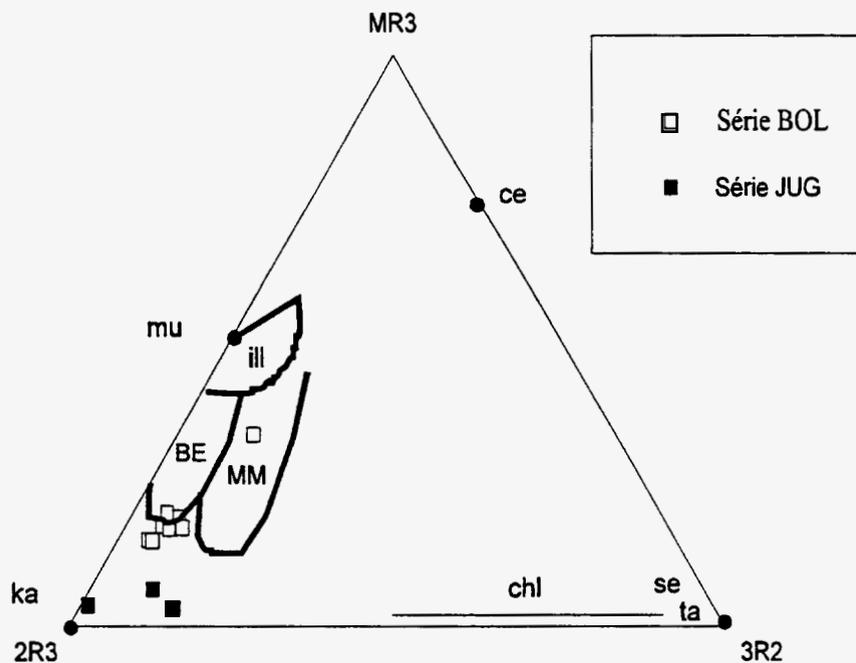
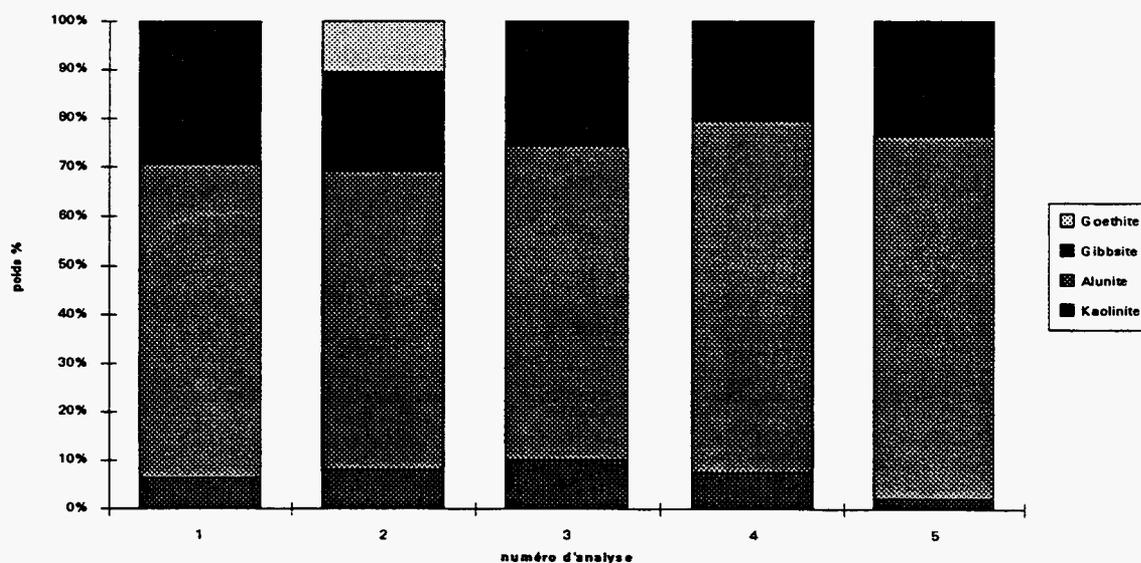


Fig. 29 - Projection des analyses d'argiles des échantillons de Mont Jugo et de Lago di Bolsena dans le diagramme triangulaire de Velde (1985) :  $MR_3 = 2Ca + Na + K$  ;  $2R_3 = (Mg + Mn + Fe^*)/3$  ;  $3R_2 = (Al + Fe^{3+} - MR_3)/2$ , ( $Fe^*$  = fer total). Ce : céladonite  $[KMg_2(AlSi_4)O_{10}(OH)_2]$  ; mu : muscovite  $[KAl_2(Al_2Si_3)O_{10}(OH)_2]$  ; ka : kaolinite  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$  ; chl : chlorite  $[(Mg,Fe,Al)_6(SiAl)_4O_{10}(OH)_8]$  ; se : serpentine  $[Mg_3Si_2O_5(OH)_4]$  ; ta : talc  $[Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2]$  ; ill : domaine des illites  $[K_{0.7-0.8}(Al,Fe,Mg)_2(AlSi)_4O_{10}(OH)_2]$  ; Mm : domaine des argiles interstratifiées à feuillet élémentaire de type montmorillonites ; Be : domaine des argiles interstratifiées à feuillet élémentaire de type beidellite (montmorillonites potassiques).



Echantillon	JUG 5				
Mineral	Mel. S.				
	1	2	3	4	5
Si(Kaolinite)	0.221	0.281	0.351	0.257	0.074
Al(Kaolinite)	0.221	0.281	0.351	0.257	0.074
S(Alunite)	1.415	1.302	1.435	1.551	1.550
Na + K (Alunite)	0.549	0.761	0.442	0.433	0.814
site B(alunite)	2.123	1.952	2.152	2.326	2.325
Fe(Alunite)	0.296	0.000	0.356	0.602	0.479
Al(Alunite)	1.826	1.952	1.796	1.725	1.846
Al(gibbsite)	1.729	1.162	1.498	1.186	1.376
Fe(goethite)	0.000	0.540	0.000	0.000	0.000

La composition de l'alunite ferrifère a été estimée à partir de la composition du mélange et des autres phases supposées présentes dans le mélange, kaolinite, gibbsite et goethite. La kaolinite et la goethite ont été identifiées dans la zone d'analyse, mais pas la phase alumineuse hydroxylée de type gibbsite. Les hypothèses suivantes ont été considérées pour le calcul :

1. la totalité du soufre dans le mélange est due à la présence d'alunite  $[KAl_3(SO_4)_2(OH)_6]$ . Une corrélation fer/soufre montre que les alunites analysées incorporent du fer à l'exception de l'analyse 2 où le fer provient d'une autre phase, la goethite  $[FeO(OH)]$ .
2. la silice ainsi qu'une partie de l'excès de Al provient de la présence de kaolinite  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$
3. le reste de l'excès de Al est lié à la présence hypothétique de gibbsite  $[Al(OH)_3]$

Le tableau ci-dessus présente la répartition des atomes entre les différentes phases du mélange, en tenant compte de leur formule structurale théorique. L'histogramme représente les proportions calculées des différentes phases dans le mélange analysé.

Fig. 30 - Interprétation des mélanges mécaniques contenant de l'alunite : estimation de la répartition relative des phases en présence (pour le mode de calcul se référer à la page 58).

Les oxy-hydroxydes de fer analysés dans les débris de roches distribués au niveau des sols montrent essentiellement deux types géochimiques : des produits d'altération de la titanomagnétite relativement riches en Ti et Al et des produits néoformés incorporant du Al et présentant des anomalies en SiO<sub>2</sub> (tabl. 24). Il faut cependant noter que certains de ces oxy-hydroxydes présentent aussi des anomalies en Cu : les produits d'altération des titanomagnétite en bordure de fissures ouvertes à argiles (s.l.)

### 2.3.2. Géochimie des profils

Il a été choisi de représenter l'évolution de la composition chimique des échantillons sous la forme de rapports qui permettent une comparaison d'élément à élément. L'échantillon à la base du profil a été considéré comme la référence de la roche à son état non altéré (protolite). Le zirconium (Zr) est considéré comme élément immobile dans le profil<sup>4</sup>.

On a donc utilisé le rapport :

$$(C_{i,j}/Zr_j)/(C_i^{\circ}/Zr^{\circ}) \text{ où}$$

$C_{i,j}$  est la concentration d'un élément i dans l'échantillon j ;

$Zr_j$  est la concentration en Zr dans l'échantillon j ;

$C_i^{\circ}$  est la concentration de l'élément i dans le protolite ;

$Zr^{\circ}$  est la concentration en Zr dans le protolite.

Si le rapport est égal à 1, l'élément est alors considéré comme immobile. Si le rapport est inférieur à 1, l'élément est lessivé. Si le rapport est supérieur à 1, l'élément est enrichi : soit de manière relative par lessivage d'autres éléments, soit de manière absolue par apport.

Pour cette étude le profil JUG n'a pas été pris en compte à cause des perturbations locales entraînées par des phénomènes de silicification résultant d'une activité hydrothermale en relation avec la mise en place des corps laviques. L'étude du comportement des éléments majeurs dans les profils restants (fig. 31), montre des similitudes :

- une augmentation de la perte au feu (perte à 1000°C) vers la surface, qui traduit l'incorporation d'éléments volatils (surtout H<sub>2</sub>O) dans la roche en relation avec des néogénèses de minéraux hydroxylés [OH<sup>-</sup>], oxydés [O<sub>2</sub>] et hydratés [H<sub>2</sub>O] ;
- une diminution des teneurs en K vers la surface qui traduit la déstabilisation de la leucite ;
- une augmentation de Na plus ou moins corrélée avec la perte en K traduisant la néoformation d'analcime dans la zone intermédiaire, puis son départ dans la zone superficielle en relation avec l'argilisation de cette dernière.

<sup>4</sup> Cet élément, essentiellement concentré dans le zircon (ZrSiO<sub>4</sub>) minéral très stable, est souvent pris comme référence dans les calculs de bilan de matière pour les transferts géologiques (Esson, 1983 ; Avison, 1985 ; Lemièrre *et al.*, 1987).

*Analogues naturels de déchets industriels - Phase C (1994-1995)*

Echantillon	BOL 5-1	BOL 5-2	BOL 5-3	BOL 5-4	BOL 5-5	BOL 5-6	JUG 5-1	JUG 5-2	JUG 5-3	JUG 5-4	JUG 5-6
Minéral	Gt										
SiO2	3.940	0.260	0.029	0.440	0.210	0.450	13.320	13.990	2.740	3.200	5.990
TiO2	6.110	3.230	7.780	2.680	4.360	6.760	0.040	0.000	0.130	0.150	0.000
Al2O3	10.260	8.710	8.280	7.320	9.500	10.390	2.980	3.310	3.150	3.170	3.240
Cr2O3	0.000	0.029	0.079	0.048	0.000	0.016	0.100	0.080	0.260	0.460	0.100
Fe2O3	60.710	67.130	63.010	66.740	68.230	63.200	60.460	60.510	71.040	74.240	70.020
MnO	0.630	0.870	0.640	0.910	0.500	0.920	0.000	0.110	0.020	0.000	0.000
MgO	1.490	3.020	2.890	2.140	2.560	2.220	0.040	0.100	0.020	0.080	0.090
Na2O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	0.020	0.000	0.000	0.000
K2O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.040	0.000	0.020	0.000
CaO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.130	0.070	0.280	0.350	0.550
BaO	0.183	0.457	0.681	0.471	0.086	0.442	0.000	0.240	0.000	0.000	0.310
Sb2O3	0.000	0.065	0.000	0.000	0.000	0.000	0.040	0.000	0.050	0.000	0.000
NiO	0.011	0.000	0.037	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	0.010	0.150	0.040
PbO	0.000	0.023	0.000	0.000	0.135	0.118	0.000	0.000	0.000	0.060	0.000
P2O5	0.000	0.000	0.121	0.018	0.034	0.027	0.000	0.050	0.940	0.940	0.200
ZnO	0.128	0.000	0.283	0.000	0.000	0.212	0.000	0.000	0.080	0.050	0.020
SO3	0.000	0.000	0.117	0.060	0.090	0.215	0.150	0.150	0.050	0.050	0.030
SnO2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.052	0.070	0.000	0.000	0.000	0.060
CuO	0.168	3.889	3.420	4.175	3.485	4.247	0.000	0.000	0.000	0.000	0.060
Cl	0.215	0.040	0.015	0.000	0.000	0.027	0.000	0.000	0.040	0.050	0.020
H2O	10.683	10.487	10.594	10.057	10.786	10.891	10.083	10.300	9.419	9.926	9.822
	94.528	98.210	97.976	95.059	99.976	100.187	87.433	88.990	88.229	92.896	90.552
Cl=O	0.049	0.009	0.003	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.009	0.011	0.005
<b>Total</b>	<b>94.479</b>	<b>98.201</b>	<b>97.973</b>	<b>95.059</b>	<b>99.976</b>	<b>100.18</b>	<b>87.433</b>	<b>88.990</b>	<b>88.220</b>	<b>92.885</b>	<b>90.547</b>
<b>Formule structurale anhydre calculée sur la base de 3 oxygènes et 1 H2O</b>											
Si	0.110	0.007	0.001	0.013	0.006	0.012	0.396	0.407	0.087	0.097	0.183
Al	0.339	0.293	0.276	0.257	0.311	0.337	0.104	0.113	0.118	0.113	0.116
Ti	0.129	0.069	0.165	0.060	0.091	0.140	0.001	0.000	0.003	0.003	0.000
Cr	0.000	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	0.002	0.002	0.007	0.011	0.002
Fe3+	1.281	1.443	1.341	1.496	1.426	1.308	1.352	1.324	1.700	1.686	1.607
Mn	0.015	0.021	0.015	0.023	0.012	0.021	0.000	0.003	0.001	0.000	0.000
Mg	0.062	0.129	0.122	0.095	0.106	0.091	0.002	0.004	0.001	0.004	0.004
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.002	0.010	0.011	0.018
Ba	0.002	0.005	0.008	0.005	0.001	0.005	0.000	0.003	0.000	0.000	0.004
Na	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000
Sb	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.001
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
P	0.000	0.000	0.003	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.025	0.024	0.005
Zn	0.003	0.000	0.006	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000
S	0.000	0.000	0.002	0.001	0.002	0.004	0.003	0.003	0.001	0.001	0.001
Sn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001
Cu	0.004	0.084	0.073	0.094	0.073	0.088	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Cl	0.010	0.002	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.002	0.003	0.001
OH	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000

Tabl. 24 - Hydroxydes et oxy-hydroxydes de fer des échantillons de Lago di Bolsena et de Mont Jugo.

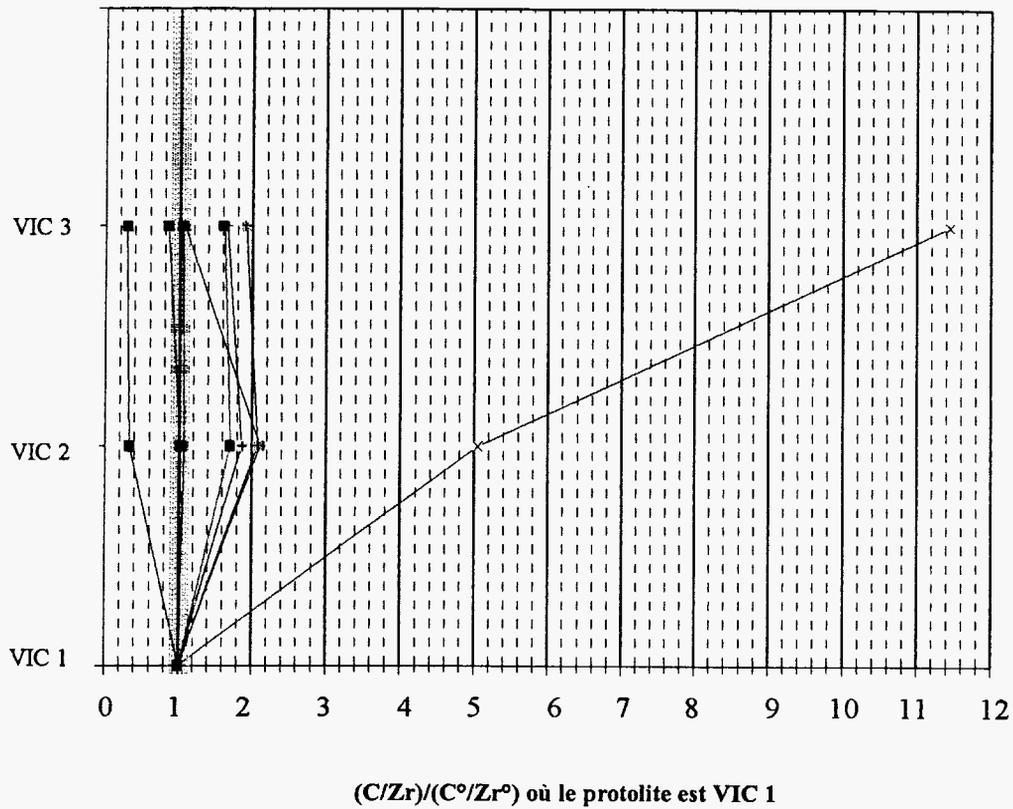
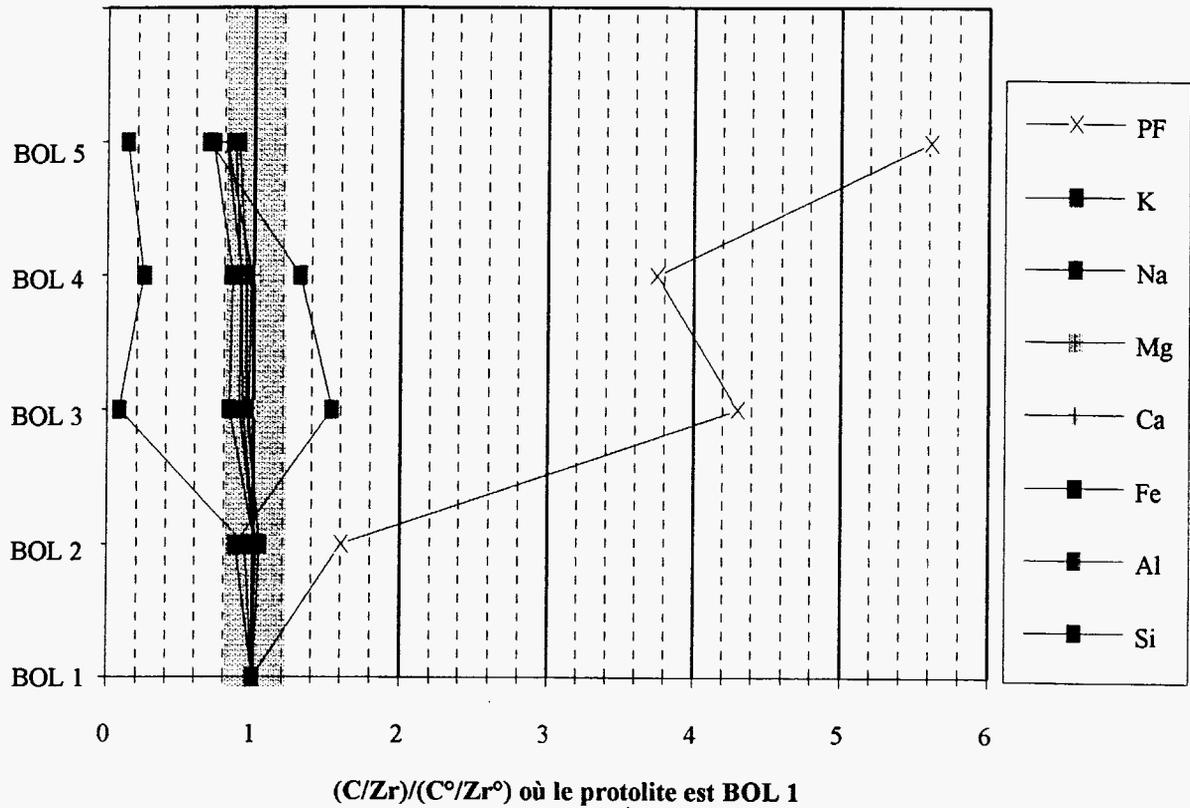


Fig. 31 - Evolution des teneurs en éléments majeurs dans les profils d'altération : la zone en grisé représente la marge d'erreur acceptable compte tenu de l'erreur analytique et de l'hétérogénéité de la roche fraîche.

En ce qui concerne les autres éléments majeurs, les facteurs de flux sont variables. Le faible lessivage observée (VIC et BOL) est largement du à l'introduction d'eau dans la roche (phénomène de dilution). Au contraire les variations notées pour Ca, Fe et Mg dans VIC sont dues à l'hétérogénéité du matériel, marquée par une distribution irrégulière du pyroxène.

La majorité des éléments en trace montre des gains plus ou moins prononcés (fig. 32). Ces variations sont le fait de reconcentration locale des éléments libérés par l'altération supergène (déstabilisation des phases primaires) dans les divers sites disponibles des phases secondaires. Deux types majeurs de piégeage sont possibles : dans la structure des minéraux néoformés, et dans des sites extérieurs aux structures. Les premiers faisant intervenir des liaisons fortes seront plus durables que les seconds faisant intervenir des liaisons de faible énergie.

A partir des données minéralogiques et chimiques rassemblées sur ces matériaux, une première esquisse du comportement des éléments en traces peut être proposée (tabl. 25).

Eléments	Roche fraîche	roche altérée
Zn, Cu, Co, Ni	clinopyroxène et olivine titano-magnétite	oxy-hydroxydes de fer
Ti (et V?)	titano-magnétite traces dans le clinopyroxène	oxydes de titane
REE (La, Ce)	apatite	analcime ou zéolite sodique très hydratée phyllosilicates oxy-hydroxydes de fer
Ba, Sr	plagioclase, sanidine, anorthoclase leucite,	oxy-hydroxydes de fer analcime ou zéolite sodique très hydratée argiles, sulfates

Tabl. 25 - Minéraux primaires et phases secondaires : répartition des éléments en traces, synthèse des observations.

### 2.3.3. Discussion-Interprétations

Ces profils montrent qu'une altération chimique modérée touche la majorité des minéraux des roches et que l'altération mécanique (gélifraction, abrasion, ...) domine. Ce dernier fait est clairement prouvé par la présence dans le sol d'éléments de roches et de minéraux ferromagnésiens encore parfaitement frais.

Les néoformations minérales les plus importantes ont été relevées sur le site de la leucite qui se transforme en analcime, et dans les discontinuités des roches où se redéposent les éléments mobilisés par le lessivage météorique.

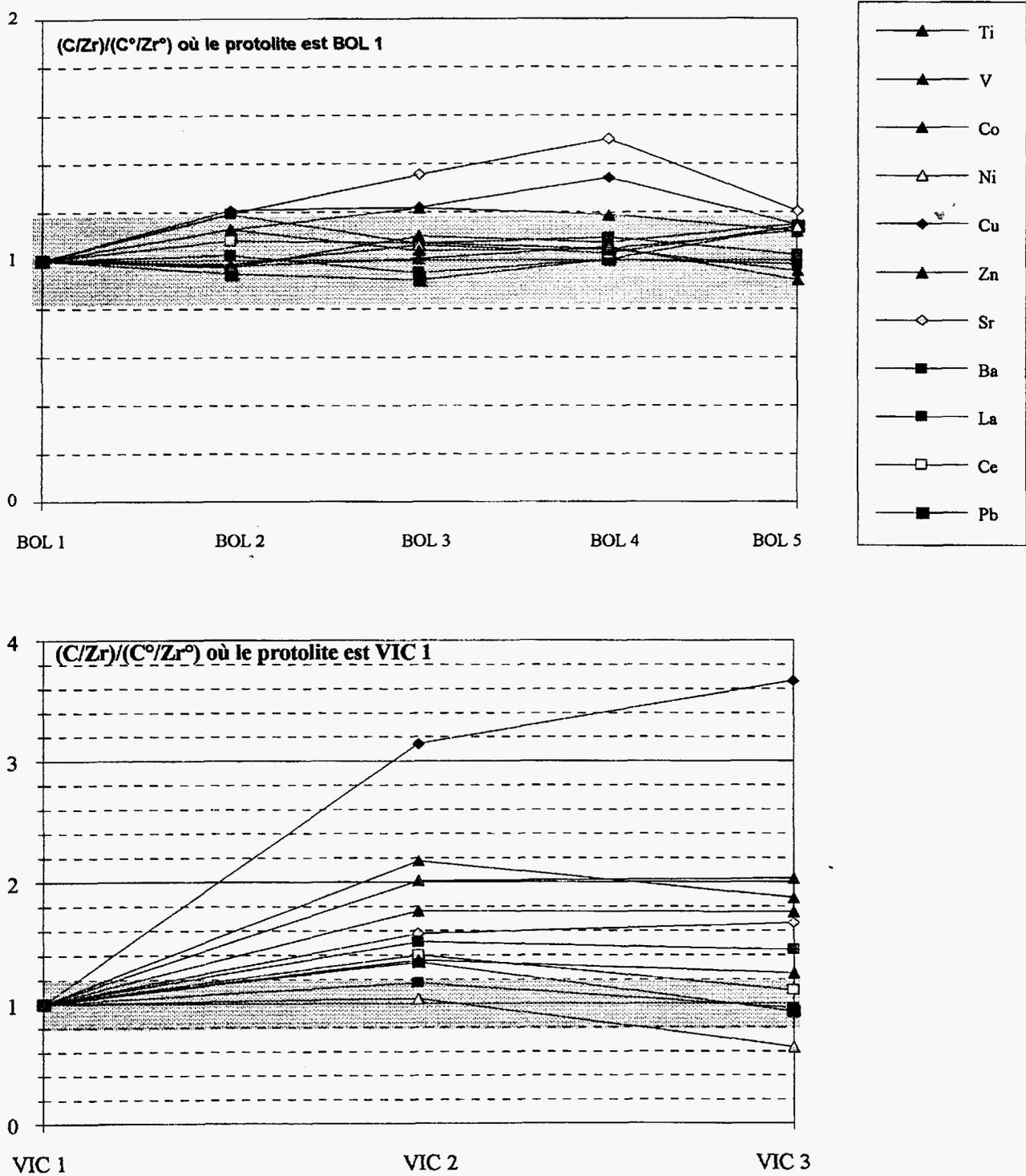


Fig. 32 - Evolution des teneurs en éléments traces dans les profils d'altération : la zone en grisé représente la marge d'erreur acceptable compte tenu de l'erreur analytique et de l'hétérogénéité de la roche fraîche.

L'origine de cette analcime, qui est très fréquente dans les roches basiques, surtout après la leucite dont elle constitue le pôle sodique hydraté, a été très souvent controversée : tardimagmatique, hydrothermale fréquemment associée à de la préhnite  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$  et de zéolite  $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Ba}) ((\text{Al}, \text{Si})\text{O}_2)_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Deer *et al.*, 1992) et enfin en relation avec les processus supergènes (Hay, 1966 ; Baldar et Whittig, 1968 ; Iglesias, 1989). En ce qui concerne l'étude, l'absence de préhnite et de zéolite et le fait que dans tous les profils la leucite disparaît progressivement avec la proximité de la surface démontre que cette transformation est en relation avec les processus supergènes. Cette déduction est conforme aux néogénèses d'analcime observées dans les sols à l'aplomb de roches volcaniques (Iglesias, 1989). La source de sodium nécessaire à cette transformation est à rechercher dans les roches en voie d'altération où probablement des dépôts infimes (non détectable à l'échelle de l'observation) se trouvent piégés dans le front de transformation de la leucite.

Dans les fissures se déposent de la silice, des oxy-hydroxydes des argiles et des sulfates. Tous ces minéraux en relation avec des fluides oxydants plutôt acides sont communs dans le milieu insaturé. En général ces phases secondaires sont, comme le montrent les observations et les analyses ponctuelles faites sur ces fissures, finement divisés (obtention de mélanges mécaniques à l'analyse) ou originellement colloïdaux (textures botryoïdales).

Leur grande surface spécifique aussi bien pour les oxy-hydroxydes et les argiles explique leur aptitude à fixer bon nombre d'éléments comme les métaux, les ions à forte densité de charge comme les Terres Rares (T.R.), etc. A cette particularité physico-chimique il faut aussi ajouter un rôle probable de "réacteurs chimiques" autorisant, au cours des stades d'hydratation-déshydratation qui sont inévitables dans la zone insaturée, une évolution des concentrations locales et la croissance de nouveaux minéraux.

En général, tous les phénomènes d'altération d'un bâti géologique s'accompagnent de néoformations minérales qui le rendent apte à retenir la majeure partie des éléments libérés par la destruction des phases primaires. Ainsi, dans le cas du profil étudié il a été trouvé des minéraux propices au piégeage des T.R., les produits argileux (Bonnot-Courtois, 1981 ; Hanson, 1980), de métaux comme Al, Ti et Cu, les oxy-hydroxydes de fer, de certains métaux alcalins et alcalino-terreux, les sulfates.

C'est par ce piégeage des éléments libérés par la déstabilisation des phases primaires dans les minéraux néoformés que s'explique le comportement des éléments en trace dans le profil, variant d'une tendance allant de la conservation à un enrichissement relatif.

## 2.4. DISCUSSION GENERALE

Malgré des compositions chimiques montrant des convergences au moins pour les éléments majeurs, les particularités minéralogiques font que la comparaison entre le déchet "vitrifié" et ses analogues naturels connaîtra des limites. Dans le raisonnement il faudra garder à l'esprit qu'il n'existe pas d'analogie parfaite, et que dans le milieu naturel il demeurera toujours impossible de trouver l'exacte réplique d'un produit né de l'activité humaine.

Ainsi on se contentera de rechercher des critères de convergences entre les différentes études menées ; à travers des comparaisons entre matériau artificiel et matériau naturel, on recherchera des arguments permettant de se faire une première idée sur le devenir à long terme du produit artificiel.

Texturalement et minéralogiquement il n'existe que peu de convergences entre les leucitites et le matériau artificiel constituant le déchet n° 8. Les leucitites sont des roches polyminérales qui ont refroidi assez lentement pour permettre la germination de nombreux minéraux. Le "vitrifiat" (RECORD 8), qui n'est pas un vitrifiat s.s., est une roche quasi-monominérale ( $\approx 80\%$  de méililite) accompagnée d'une quantité faible de verre et de minéraux accessoires, qui à l'exception des spinelles ne connaissent pas, à première vue, d'équivalents dans le milieu naturel ; par exemple : les silicates calcique de titane et de fer, les orthophosphates quasiment anhydres du groupe des apatites et les sulfures de compositions très variables. A cela il faut ajouter un procédé de fabrication, trempe probable au sortir d'un four, qui en fait un produit présentant une texture de trempe très exceptionnelle pour le milieu naturel. La vitrification de la leucitite n'a apporté aucune amélioration au niveau des convergences tant minéralogiques que texturales.

Au contraire, au niveau du comportement des éléments majeurs dans les fluides, il existe de très bons critères de convergences concernant les lixiviats obtenus sur tous les échantillons, et ceci en tout début ou en fin de lixiviation. Ils impliquent une sur-saturation générale (index de saturation positif) vis-à-vis de nombreuses argiles s.l., qu'elles soient plus ou moins magnésiennes (talc, saponite, montmorillonite, chrysotile), ou alumineuses (beidellites, kaolinite, phengite) et les hydroxydes d'aluminium (gibbsite). Ces résultats sont cohérents avec les faits observés dans le milieu naturel qui montrent la présence dans les fissures d'argiles et de produits alumineux. Ainsi il apparaît comme très probable que l'exposition du déchet vitrifié aux aléas d'une altération météorique engendrera avec le temps des minéraux argileux s.l. et des hydroxydes d'aluminium. Cette donnée est capitale quand on sait le pouvoir de piégeage et de rétention possédé par les minéraux argileux.

Concernant les métaux on ne peut tirer que très peu de données de l'étude car les concentrations en métaux dans les fluides et dans les profils d'altération sont restés très modestes. En outre, il faut rester très prudent car chaque métal nécessite une étude approfondie avant de pouvoir généraliser.

Lors des lixiviations le comportement des métaux abordés varie, en fonction des conditions de pH :

- pour des pH à tendance alcalins, la formation d'oxyde de zinc limite la solubilité de ce métal. Pour le plomb, c'est probablement la formation de carbonates qui fait que ce métal ne passe pas en solution.
- pour des pH plus proches de la neutralité, ces équilibres régulateurs ne sont pas possibles et le passage en solution des métaux est plus important. Malgré tout on peut invoquer l'influence possible des orthophosphates pour le plomb [Pyromorphite,  $Pb_5(PO_4)_3Cl$ ], et de l'oxyde pour le cuivre, qui limitent probablement la solubilité de ces deux métaux.

Les différences de pH sont sans doute à imputer à la plus ou moins grande importance du CO<sub>2</sub> atmosphérique dissous, et donc aux contacts avec l'atmosphère. Un confinement du milieu, qui ne permet pas un équilibrage du CO<sub>2</sub> avec l'atmosphère, sera susceptible d'amener un pH alcalin, et la formation de composés insolubles de Pb et Zn limitant les risques de départ de métaux solubles dans l'hydrosphère. L'étude du milieu naturel a montré que localement le Cu était concentré sur des oxy-hydroxydes de Fe.

Ceci amène à une réflexion sur le rôle que peuvent jouer les oxy-hydroxydes de Fe dans le piégeage des métaux libres ou complexés dans les solutions. Dans le milieu naturel le rôle de "pompe à métaux" par les oxy-hydroxydes Fe colloïdaux est primordial. Il est parfaitement connu dans le domaine de la géochimie appliquée à la prospection.

## **2.5. CONCLUSIONS**

Les différents travaux réalisés autour du déchet vitrifié n° 8 et de ses analogues naturels montrent que, malgré les divergences notées au niveau de la géochimie du solide, des phases minéralogiques en présence et de la texture, ces derniers présentent un comportement géochimique assez proche quant à leur exposition à un fluide de composition proche d'une eau de pluie. Thermodynamiquement les premiers équilibres impliqués par l'interaction eau/roche font apparaître dans tous les cas la possibilité de précipiter des argiles s.l. et des hydroxydes d'aluminium.

Ce sont globalement ces mêmes phases qui ont été notées dans le remplissage des fissures des roches soumises à l'action des eaux météoriques. Ainsi il est possible de conclure que l'exposition du vitrifié aux aléas d'une altération météorique engendrera avec le temps des minéraux argileux s.l. et des hydroxydes d'aluminium. Sachant que les minéraux argileux ont un potentiel d'échange cationique important, il est alors possible de conclure que l'altération du "vitrifié" n° 8 aura pour effet d'augmenter le pouvoir de rétention de matériau soumis à l'altération.

Concernant les métaux on ne peut tirer que très peu de données de l'étude. Malgré tout, il apparaît qu'au cours de la percolation, certains équilibres dépendant de la concentration en ion carbonates seraient susceptibles de contrôler les concentrations en métaux dans les fluides : exemple le Zn.

Localement les études des profils d'altération des leucitites ont montré que des concentrations en Cu anormales étaient notées dans des oxy-hydroxydes.

Ces quelques résultats montrent qu'il existe des mécanismes géochimiques potentiels pouvant jouer le rôle de régulateurs de la concentration des métaux dans l'hydrosphère. Ainsi l'équilibre avec l'oxyde de zinc et le rôle des oxy-hydroxydes de fer dans le piégeage des métaux peut être mis en évidence.

## **2.6. CONSEQUENCES EN TERMES INDUSTRIELS**

L'analogie, entièrement mise en oeuvre à propos du déchet n° 8 (vitrifiat de REFIOM) montre que :

- dans les premiers stades de lixiviation le "vitrifiat" (mélange à spinelles, "sulfures" microniques xénomorphes à globulaires et silicates calciques de titane et de fer) assure une bonne rétention des métaux ;
- cette capacité à retenir les minéraux sera, dans le cas du "vitrifiat", accrue pour des pH à tendance alcaline et un confinement limitant l'oxydation ;
- les résultats de la modélisation géochimique sur les fluides de lixiviation et le parallèle avec le milieu naturel montrent que les néoformations minérales produites par la déstabilisation du "vitrifiat" sont aptes à assurer un piégeage des métaux libérés.

### 3. LE DECHET SULFATE

(J. Barbier)

Ce déchet (n° 6 dans la liste des produits fournis en 1993 par l'association RECORD) est décrit comme une boue d'hydroxydes. Il est le produit d'une neutralisation, par la chaux, d'acides contenant des métaux en solution.

#### 3.1. PRINCIPAUX CARACTERES PHYSICO-CHIMIQUES

La boue "d'hydroxydes" se présente sous la forme d'une boue rouge brun relativement plastique contenant localement des taches grises. Sur le plan radiocristallographique elle est essentiellement constituée de gypse avec une faible proportion de soufre. Après chauffage d'autres phases apparaissent : vers 140°C le gypse se transforme en anhydrite puis pour des températures plus élevées (maximum 490°C) apparaissent de la sidérite et des silicates de fer et de magnésium (tabl. 26).

Minéral	Formule chimique	Echantillon séché (40°C)	Echantillon étuvé (50°C)	Echantillon chauffé (490°C)
GYPSE	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	+	+	
ANHYDRITE	CaSO <sub>4</sub>		+	+
SOUFRE	S	+	+	
SIDERITE	FeCO <sub>3</sub>			+
QUARTZ	SiO <sub>2</sub>			+
Fe-ENSTATITE	(Mg,Fe)SiO <sub>3</sub>			+

Tabl. 26 - Analyse radiocristallographique, répartition relative des phases minérales. Comparaison entre le produit brut séché (40°C), étuvé (50°C), chauffé à 490°C.

N.B. La taille des symboles est proportionnelle à la quantité relative de la phase représentée.

Les éléments majeurs de cet échantillon sont le calcium et les sulfates (tabl. 27). Le rapport de ces deux composants indique que la majorité du sulfate est combiné sous forme de gypse mais qu'une partie du calcium (7-8 %) est sous une autre forme : des phosphates non cristallisés par exemple. Le rapport soufre/sulfate indique que tout le soufre est sous forme sulfate, en contradiction avec la mise en évidence par diffraction X de soufre natif ; ceci est dû au séchage de l'échantillon qui s'accompagne de l'oxydation du soufre.

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	TiO <sub>2</sub> %	MnO %	P1000°C %	Total %	P40°C %	P450°C %
6,55	0,75	0,85	9,8	26,6	0,38	0,77	0,08	0,18	0,38	23,15	69,49	48,1	19,87
F ppm	Cl %	Ct %	St %	SO <sub>4</sub> %	NO <sub>3</sub> %	C.or %	CNt ppm	Li ppm	Be ppm	B ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm
15000	< 0,01	2	8,6	25,8	0,03	1,45	49,7	19	< 2	281	213	23500	573
Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Sr ppm	Y ppm	Nb ppm	Mo ppm	Ag ppm	Cd ppm	Sn ppm	Sb ppm	Ba ppm	La ppm
3287	4322	19000	53	42	< 20	< 20	214	47,1	156	900	< 10	7200	23
Ce ppm	W ppm	Pb ppm	Bi ppm	Zr ppm									
89	143	1085	< 10	35									

Tabl. 27 - "Boue d'hydroxydes" (RECORD 6) : analyse quantitative, éléments majeurs et traces.

Unité	Ca	Mg	Na	K	HCO <sub>3</sub>	Cl	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub>	NO <sub>2</sub>
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
B inf	0,3	0,3	0,3	0,9	6	6	0,5	0,5	0,1	0,01
B sup	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00
EAU EXT.	771	55	804	126	140	1513	1482	22,7	36,4	2,76
Unité	F	PO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al	Fe	Mn	As	Cd	Cu	Pb
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
B inf	0,1	0,1	0,5	0,1	0,06	0,02	30	15	30	15
B sup	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00
EAU EXT.	6,4	0,1	16,4	0,09	1,8	7,1	29	33	665	14
Unité	Zn	B	Cr	Co	Ni	Ag	Ba	Sr	Li	
	µg/l	mg/l	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l	
B inf	15	0,06	30	30	0,03	15	15	0,01	0,03	
B sup	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	
EAU EXT.	840	33,7	417	143	4	14	120	0,6	1,1	

Tabl. 28 - Eau d'extraction de l'ultra-centrifugation de la "boue.d'hydroxydes" (RECORD 6) : analyse chimique.

La charge en métaux lourds est supérieure à 5 % avec chrome et zinc dominant. Enfin on peut noter la présence de cyanures et de fluor. L'analyse du liquide interstitiel extrait par ultra-centrifugation montre que les cations les plus représentés dans la solution sont le sodium et le calcium, et que l'ion sulfate est l'ion majoritaire (tabl. 28). L'azote est présent sous diverses formes, et la quantité de métaux dans le fluide d'extraction proportionnellement faible par rapport à la boue de départ est probablement limitée par la charge anionique. On peut donc penser que ceux-ci sont essentiellement concentrés dans la phase précipitée, mais ils ne s'expriment pas sous la forme d'hydroxydes cristallisés, puis qu'il n'ont pas été mise en évidence par la diffraction X : le terme de boue d'hydroxydes doit être tempéré par le fait que le fer ne constitue qu'une quantité secondaire par rapport Ca et SO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Ainsi le terme de boue sulfatée à hydroxydes colloïdaux de fer et de métaux serait plus adapté à la description de l'échantillon.

### 3.2. CHOIX DES ANALOGUES, ANALOGIE ET REORIENTATION

- Plusieurs options avaient été envisagées dans la recherche d'analogues.

Des produits analogues, liés à des activités anthropiques se trouvent sur un bon nombre de sites miniers. En effet les eaux d'exhaures de dépôt métalliques sont par nature acides et sont neutralisées à la chaux, conduisant au même type de précipités que ceux constituant ce déchet. Cette situation se rencontre dans le cas de mines de zinc, de plomb, de cuivre.

Si l'on s'adresse au milieu naturel proprement dit, deux milieux viennent à l'esprit : les boues métalliques sous-marines et les séries évaporitiques. Les boues chargées en métaux sont connues en domaine océanique dans les zones de Rift. Elle sont le résultat de phénomènes de sédimentation et surtout de précipitation des solutions hydrothermales contenant des métaux, qui résultent de l'activité magmatique en relation avec l'extension des fonds océaniques. En mer

Rouge de tels sédiments ont été étudiés dans la fosse Atlantis II (Cocherie *et al.*, 1994 ; Ramboz *et al.*, 1988). Ces boues contiennent surtout du zinc et du cuivre et sont sur le plan minéralogique constituées de smectite, d'anhydrite, de gypse, d'hématite, de quartz et de sidérite. On retrouve donc les sulfates de la boue d'hydroxydes et les métaux, mais ceux-ci ont une expression sulfurée (sphalérite, chalcopyrite, pyrite). Parmi les formations naturelles d'accès possibles, les séries évaporitiques peuvent constituer un analogue naturel de ces boues à l'état solide, c'est à dire après déshydratation. Les séries évaporitiques à anhydrite et gypse sont fréquentes soit en milieu désertique actuel, dans les sebkha, soit dans les séries géologiques d'âge plus ancien, Vosges ou Alpes. En général ces formations ne contiennent pas de métaux à l'exception de l'exemple du gîte de Myrthengraben en Autriche (Tufar, 1982). Ce gisement est à gypse et anhydrite et les métaux (Cu, As, Pb, Zn, Fe, S, Sb) sont exprimés sous forme de sulfures et sulfosels.

- L'option choisie, pour des raisons d'accessibilité et de coût, le gisement de Myrthengraben, n'a pas pu être exploitée. Les reconnaissances de terrain (octobre 1994) ont fait découvrir un site minier complètement réaménagé et repaysagé. De plus, les échantillons récoltés dans les haldes n'ont pas permis de retrouver les minéralisations décrites par Tufar (1982). Les analyses faites sur les échantillons prélevés ont montré que les sulfates sélectionnés étaient tous exempts de teneurs en métaux.

- Le sujet a donc dû être réorienté vers une étude théorique faisant intervenir de la modélisation thermodynamique appuyée sur une étude bibliographique, et la recherche dans le milieu naturel d'analogies de comportement concernant les éléments et les entités minérales constituant le produit.

### 3.3. MODELISATION A PRIORI ET RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

En raison de la difficulté de trouver un analogue naturel, à savoir un milieu sulfaté avec suffisamment de métaux, permettant une approche du comportement de ces éléments dans le cadre d'une altération météorique, il a été décidé de faire une modélisation a priori des équilibres thermodynamiques, puis de comparer les résultats obtenus avec des équilibres connus dans le milieu naturel. Pour cette modélisation l'eau utilisée est l'eau extraite par centrifugation de la boue "d'hydroxydes".

#### 3.3.1. Hypothèses de calcul

Ils ont été faits, en l'absence de toute indication, pour une température de 15°C : c'est une température intermédiaire entre la températures standard (25°C), et la température moyenne en Europe de l'Ouest, soit 10-11°C.

Comme la totalité des sels dissous est ici d'environ 6 g/l, ce qui est bien inférieur à la salinité de l'eau de mer par exemple (35 g/l) il n'est pas nécessaire corriger les concentrations par des coefficients différents (coefficients de Pitzer) de ceux utilisés par EQ3NR (coefficients de Debye-Hückel). Ainsi, l'utilisation du code EQ3NR (déjà mis en oeuvre pour le déchet vitrifié n° 8) est légitimée.

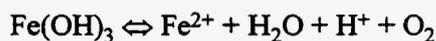
En plus des concentrations, il est nécessaire de préciser quels sont le pH et le potentiel d'oxydo-réduction (redox). Ces deux paramètres n'ont pas été déterminés, mais peuvent être estimés à partir de la composition du fluide. Par ailleurs on ne peut exclure que ces conditions de pH et surtout de Eh, aient évolué depuis le prélèvement du fluide, et que ces conditions ne soient donc plus représentatives du fluide in-situ.

Pour les besoins du calcul et pour évaluer le pH, on estime que compte tenu des conditions analytiques, la pression partielle en CO<sub>2</sub> est en équilibre avec celle de l'atmosphère soit 3.4 10<sup>-4</sup> bar. Aux pH considérés, probablement dans la gamme 7-8, l'ion dominant est HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et non CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Etant donc connues la pression partielle en CO<sub>2</sub> et la concentration en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, on en déduit le pH (ou la concentration en ions H<sup>+</sup>) d'après la réaction suivante, dont la constante d'équilibre est connue avec précision :



Dans le cas présent, le calcul conduit à un pH de 7.8, ce qui n'a rien d'in vraisemblable. Cette valeur est un peu plus faible que la valeur de 8.8 qui a été mesurée sur des lixiviats de ce déchet n° 6 avant que l'échantillon ne parvienne au BRGM (information communiquée en 1993 par le producteur du déchet).

En ce qui concerne le potentiel d'oxydo-réduction (ou le Eh), on peut en faire une estimation approximative en supposant que l'essentiel du fer est sous forme de Fe<sup>2+</sup> (car Fe<sup>3+</sup> est très insoluble), tandis que la phase solide contiendrait l'hydroxyde amorphe Fe(OH)<sub>3</sub> (laquelle phase est effectivement de couleur brune). Le Eh se déduit de l'équilibre :



En effet, les concentrations en Fe<sup>2+</sup> et pH étant connues, on en déduit la concentration en O<sub>2</sub> donc le Eh. Un contrôle de ce calcul peut être fait en utilisant Mn : on vérifiera que le Eh obtenu est compatible avec une absence de sursaturation en MnO<sub>2</sub> ou autres espèces solides de Mn<sup>4+</sup>, et avec une dominance en solution de Mn<sup>2+</sup>.

Telle qu'elle est donnée, la balance ionique n'est pas équilibrée, ce qui est courant compte tenu des imprécisions analytiques, il faut donc la corriger. L'ion choisi pour réaliser cet équilibre a été SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ceci pour deux raisons. La première est que c'est l'anion le plus abondant : les erreurs analytiques étant en général, et en valeur absolue, proportionnelles aux concentrations, il est normal d'imputer une erreur à l'ion le plus abondant. La seconde raison est que, les ions chlorures étant généralement dosés avec une bonne précision, on peut légitimement rechercher une cause d'erreur sur un autre anion, en l'occurrence ici les sulfates.

Après correction, les concentrations (en moles/l) en Ca et SO<sub>4</sub><sup>-</sup> sont pratiquement égales, 0.01923 pour 0.01904 mol/l. Cela signifie, soit une dissolution de sulfate de calcium, soit l'exacte balance d'ions sulfates par des ions calcium (correspondant à la neutralisation à la chaux).

### 3.3.2. Résultats

#### • Equilibres indépendants du pH ou du Eh

Ces équilibres seront abordés en premiers, car ils ne sont pas influencés par les hypothèses faites sur le pH ou sur le potentiel redox. C'est le cas des sulfates, fluorures et silicates (tabl. 29).

Concernant les sulfates le fluide est en quasi-équilibre avec le *gypse* (index de saturation  $A = -0.04$ ), ce qui est cohérent avec la présence de gypse, identifiée dans la phase "solide". L'anhydrite est légèrement sous-saturée, ce qui est normal : on sait que la forme stable à température ambiante est le gypse, l'anhydrite étant la forme stable à des températures plus élevées (au-delà de 40°C).

La barytine [ $\text{BaSO}_4$ ] est sursaturée de façon très sensible. ( $A = 1.35$ ), ce qui représente une sursaturation d'un facteur de plus de 10 (puisque  $\log 10 = 1$ ). Il n'y a pas d'explication à ce fait, car le produit de solubilité de  $\text{BaSO}_4$  est connu avec une bonne précision, donc on ne peut certainement pas invoquer une imprécision de la base de données numérique sur laquelle travaille le code EQ3. Par ailleurs les sulfates ne peuvent pas faire l'objet d'une erreur aussi importante, ne serait-ce que pour des questions de balance ionique. L'élément Ba serait-il très mal dosé ? C'est aussi fort peu vraisemblable.

La meilleure hypothèse est que la constante de solubilité prise en compte pour  $\text{BaSO}_4$ , correspond à un solide cristallisé. Au contraire la phase solide  $\text{BaSO}_4$ , si elle existe ici, doit être sous une forme non cristalline, gel, précipité ou floculat, donc possédant une surface spécifique infiniment plus importante que l'espèce cristalline. Par suite elle serait nettement plus soluble : il y a donc sursaturation par rapport à une phase cristallisée, mais peut-être équilibre par rapport à la même substance présente sous forme de précipité.

Pour un autre sulfate, la *jarosite* (dont l'équilibre est lui, fonction du pH) il convient d'être prudent : le log de K (K constante d'hydrolyse du minéral) de la base de données utilisées diffère de 6 unités de celui proposé par d'autres auteurs (voir en particulier la base de données thermodynamique CHEMVAL élaborée dans le cadre d'un contrat de recherche de l'Union Européenne). Aussi ce résultat n'est donné que sous réserve.

Pour les fluorures il y a une sursaturation notable vis-à-vis de la *fluorine*  $\text{CaF}_2$  ( $A = +0,71$ ). La même discussion que pour  $\text{BaSO}_4$ , s'impose donc : Ca paraît bien évalué, toujours à cause des questions de balance ionique de la solution ; le log K est également connu semble-t-il avec une bonne précision. On en vient donc à considérer là aussi, un possible équilibre avec une forme amorphe de  $\text{CaF}_2$ .

Espèces	pH = 7.6	pH = 7.8
Gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-0.04	-0.04
Anhydrite $\text{CaSO}_4$	-0.31	-0.31
Calcite $\text{CaCO}_3$	+0.02	+0.22
Aragonite $\text{CaCO}_3$	-0.12	+0.08
Fluorine $\text{CaF}_2$	+0.71	+0.71
Quartz $\text{SiO}_2$	+0.65	+0.65
Calcédoine $\text{SiO}_2$	+0.37	+0.37
Silice amorphe $\text{SiO}_2$	-0.72	-0.72
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	+0.96	+1.02
Jarosite $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	-0.42	-0.29
Barytine $\text{BaSO}_4$	+1.35	+1.35
Cérousite $\text{PbCO}_3$	-0.23	-0.02
Cuprite $\text{Cu}_2\text{O}$	-0.38	+0.02
Withérite $\text{BaCO}_3$	+0.84	+1.05

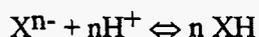
Tabl. 29 - Index de saturation calculés pour des pH 7.8 et 7.6, pour les principales espèces proches de l'équilibre.

La concentration en  $\text{SiO}_2$  est de 16,4 mg/l, ce qui correspond à une sursaturation par rapport au quartz et à la calcédoine (respectivement,  $A = 0.65$  et  $0.37$ ) mais à une sous-saturation par rapport à la silice amorphe ( $A = -0.72$ ).

Ainsi si l'on excepte le gypse, il y a une sursaturation d'ensemble vis-à-vis du quartz, de la calcédoine, de la fluorine et de la barytine, c'est-à-dire vis-à-vis de formes cristallines. *La meilleure explication est que les composés chimiques correspondants doivent exister, mais sous une forme amorphe, plus soluble que l'équivalent cristallisé.* Ces formes amorphes sont indétectables aux rayons X, et n'auraient donc pas été identifiées lors des examens minéralogiques. Allant dans le sens de cette argumentation, il faut remarquer que le chauffage de la boue à  $490^\circ \text{C}$  a fait apparaître du quartz.

#### • Equilibres dépendant du pH

Ils peuvent être par exemple de la forme



Ces calculs sont déjà plus spéculatifs, puisque le pH n'est pas connu et provient lui-même d'une hypothèse de calcul (c.f. tabl. 29).

Concernant les carbonates à pH 7.8, le fluide est aussi en équilibre approximatif avec l'*aragonite*  $\text{CaCO}_3$  ( $A = 0.08$ ) et légèrement plus saturé par rapport à la *calcite*  $\text{CaCO}_3$  ( $A = 0.22$ ). On retrouve donc pour le carbonate de calcium le même caractère que pour silice, fluorine ou barytine, à savoir une sursaturation plus ou moins forte pour la formes la moins soluble, et une

situation plus proche de l'équilibre pour la forme la plus soluble (ici, l'aragonite). C'est la même chose pour les carbonates de magnésium : pour la dolomite  $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$  bien cristallisée  $A = 0.63$ , mais pour la dolomite à faible cristallinité  $A = -0.99$ . Par ailleurs, comme il y a déjà sursaturation par rapport à la calcite, il en va de même pour les calcites magnésiennes. L'hypothèse de la présence d'une phase de carbonates de Ca et Mg est donc très plausible, et compte tenu du caractère peu cristallin voire amorphe de cette phase, la question de savoir s'il s'agit de dolomite ou de calcite magnésienne, ne se pose pas. Seul un calcul de bilan global, avec une ventilation de Ca et Mg entre sulfates, carbonates et fluorures, pourrait permettre d'avancer une opinion.

Pour la witherite  $\text{BaCO}_3$ , la sursaturation est à peu près la même que pour  $\text{BaSO}_4$  (ici,  $A = 1.05$ ). Toutefois la constante d'équilibre ( $\log K$ ) pour la witherite soit  $-13.3$  à  $25^\circ\text{C}$ , est nettement différente de celle que l'on peut calculer à partir d'autres bases de données thermodynamiques (de l'ordre de  $-8.6$ ). Ceci tient à une différence dans l'enthalpie libre de formation attribuée à l'espèce en question. Comme cette différence est très importante (30 kJ, soit cinq ordres de grandeur sur la constante d'équilibre correspondante !), on ne parlera pas de la witherite. On remarquera que, d'un point de vue pratique, les résultats obtenus ici correspondent à un contexte de saturation par rapport à la calcite et au gypse, ce qui est très courant d'un point de vue géologique. Dans un tel contexte, une saturation semblable de la barytine et de la witherite impliquerait que les deux espèces soient aussi fréquentes l'une que l'autre. Or ce n'est pas le cas car, la witherite est beaucoup plus rare que la barytine. Selon toute probabilité, la solubilité de la witherite dans la base de données de EQ3NR est très sous-estimée.

Dans la gamme de Eh considérée, l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  est toujours dominant. Il y a un minéral porteur de Mn qui est proche de la saturation, qui est la rhodochrosite  $[\text{MnCO}_3]$  : à pH 7.8 l'index de saturation est de 0.06. Enfin pour la cérusite  $[\text{PbCO}_3]$ ,  $A = -0.02$ .

La concentration en phosphates n'a pu être déterminée. Le minéral usuel le moins soluble est la fluorapatite ; le calcul donne à l'équilibre à pH 7.8, une concentration théorique en ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  de  $5.10^{-6}$  mg/l, ce qui est bien au-dessous de la limite analytique ( $10^{-1}$  mg/l). Pour une telle concentration théorique, la pyromorphite  $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$  est sous-saturée ( $A = -2.6$ ). Ceci est cohérent avec une saturation par rapport à la cérusite. Le plomb ne serait pas contrôlé par les phosphates, mais par les carbonates. Pour des pH de l'ordre de 7-8 c'est là un résultat banal et parfaitement connu, aussi bien du point d'un point de vue géologique que de celui du traitement de l'eau (prévention des risques de saturnisme). Toutefois, les données sur la pyromorphite sont anciennes (1973), et il y a par ailleurs une grande incertitude en général, sur les données thermodynamiques des orthophosphates.

En résumé, les calculs indiquent des saturations approximatives pour des carbonates de Ca, Pb, Mg, et Mn. Compte tenu des possibilités de coprécipitations, il est tout à fait possible que l'on se trouve en présence d'une phase solide amorphe d'un carbonate complexe  $[(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{CO}_3]$ .

• **Equilibres dépendant du Eh**

De façon qualitative, l'existence de fer et manganèse en solution indique des *conditions moins oxydantes* que celles qui existent à l'équilibre avec l'atmosphère. On a essayé de caler le Eh, par plusieurs simulations faisant varier la fugacité en oxygène ( $f_{O_2}$ ). D'un autre côté, les concentrations en solution de Ag et Cu permettent d'exclure une activité importante de  $HS^-$ , c'est-à-dire que l'état du fluide n'est pas non plus très réducteur. On doit par ailleurs garder à l'esprit que les différents couples d'oxydo-réduction présents, ne sont peut-être pas tous au même niveau : en d'autres termes, *l'équilibre redox n'est peut-être pas atteint*. Les saturations de diverses espèces ont donc été calculées, pour différentes valeurs de  $f_{O_2}$  (tabl. 30).

$f(O_2)$ en bar	-30	-35	-40	-45	-50	-55
Argent natif $Ag^0$	-1.8	-0.5	+0.7	+1.9	+3.2	+4.4
Cuivre natif $Cu^0$	-8.7	-6.2	-3.9	-2.2	-0.9	+0.3
Cuprite $Cu_2O$	-5.4	-2.9	-0.8	+0.0	+0.1	+0.1
$Cr(OH)_3$	-1.5		-1.2	-1.2	-1.2	-1.2
$Fe(OH)_3$	+1.5	+1.5	+1.5	+1.2	+0.2	-1.0
$CrO_2$	+3.4	+2.5	+1.2	+0.0	-1.3	-2.5
Rhodochrosite $MnCO_3$	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1
Eh (mV)	0.37	0.28	0.21	0.15	0.07	+0.00
pe	6.5	5.0	3.7	2.7	1.3	+0.00

Tabl. 30 - Index de saturation pour différentes espèces au voisinage de l'équilibre, en fonction de la pression partielle en oxygène ( $f_{O_2}$ ) ou du Eh.

Le tableau 30 donne les résultats obtenus, pour les espèces au voisinage de l'équilibre dans une gamme de -30 à -55 bar pour  $f_{O_2}$ . A titre de comparaison, nous rappellerons que la valeur atmosphérique est de -0.7, tandis que la valeur pour laquelle les sulfures (chalcocite) apparaissent, compte tenu de la composition présente du fluide, est d'environ -65 ; ce qui correspond à un Eh de -0.13 mV et un pe (ou cologarithme de l'activité fictive en électrons) qui est de -2.32.

Dans les espèces sursaturées il y a la magnétite [ $Fe_3O_4$ ], et tous les spinelles [de formule générale  $M^{II}M^{III}_2O_4$ ].

Dans les espèces sous-saturées il y a tous les sulfures, ainsi que de nombreuses espèces supergènes. Ces espèces supergènes sont formées au voisinage de la surface topographique sous l'action des agents météoriques. Ce sont généralement des oxydes ou des carbonates, parfois des métaux natifs comme argent ou cuivre. Sont donc sous-saturés, selon les calculs, les minéraux suivants :

Cu : malachite [ $Cu_2(CO_3)(OH)_2$ ], azurite [ $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ ], tenorite [ $CuO$ ]

Ni : annabergite [ $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ],

Co : érythrite [ $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ],

Zn : zincite [ $ZnO$ ]

Mn : manganite [ $MnOOH$ ], pyrolusite [ $b-MnO_2$ ].

Pour le *fer*, l'hypothèse est que le minéral limitant la solubilité est l'hydroxyde amorphe  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Pour un pH de 7.6 à 7.8, le logarithme de la fugacité en oxygène correspondante ( $\log f_{\text{O}_2}$ ) est de l'ordre de -50, ce qui correspond à des valeurs de + 0.07 mV pour le Eh, et de 1.3 pour le pe.

#### • Remarques et discussions

Si pour certaines espèces comme la witherite ou la jarosite, il ya une grande incertitude quant aux constantes d'équilibre, il en est tout différemment pour des espèces simples comme Ag et Cu à l'état métallique. Et pour cause, puisque ce sont les références pour les enthalpies libres : il ne peut donc y avoir par définition d'erreur sur cette dernière grandeur, à la différence de ce qui se passe pour d'autres espèces de composition complexe. De même, leur état de cristallinité ne pose aucun problème.

On a donc une très bonne connaissance des constantes d'équilibre correspondant aux relations générales :



De fait, les calculs faits avec d'autres bases thermodynamiques, comme celle du National Bureau of Standards américain (NBS), ne diffèrent que par la seconde décimale des valeurs qui figurent dans la base DATA0. Nous pouvons donc avoir confiance dans les résultats obtenus, au moins en ce qui concerne les deux éléments Ag et Cu. Par suite, on peut avoir de bonnes raisons de penser que la composition *actuelle* de la phase liquide de la boue sulfatée, correspond approximativement à un potentiel d'oxydo-réduction qui est *la limite de stabilité des métaux nobles, argent et cuivre*.

Cela ne veut pas dire pour autant que l'état d'équilibre redox soit atteint ; on a négligé ainsi l'influence des matières organiques, la présence de traces de cyanures, etc. En faisant un calcul sur le couple  $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ , on trouve une valeur de 0.33 mV environ pour le Eh (pe = 5.73). Cette valeur est un peu plus élevée que celle que l'on déduit des couples  $\text{Ag}^\circ/\text{Ag}^+$  (0.25 mV),  $\text{Cu}^\circ/\text{Cu}^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3^\circ/\text{Fe}^{2+}$ , et de la solubilité de la cuprite (+0.15 mV).

Quoi qu'il en soit, il semble que le milieu soit moins oxydant que celui nécessaire à la stabilité des oxydes de zinc ou des carbonates de cuivre supergènes, mais plus oxydant que celui correspondant à la présence de sulfures. On examinera plus loin les conséquences de ce résultat, en termes d'analogues géologiques.

### 3.3.3. Discussions

#### • Eléments apparemment non contrôlés par un équilibre de précipitation-dissolution

Selon ce qui précède, les éléments dont la concentration de la phase fluide de la boue est limitée par la solubilité d'une phase solide, seraient S et Ca (gypse), Ba (barytine), F (fluorine), Mg, Mn, Pb, Sr (carbonate de calcium), Ag (argent natif), Cu (cuprite), Fe (hydroxyde ferrique amorphe). Qu'en est-il des autres, en l'occurrence As, Cd, Zn, Co, Ni, Cr, B et Li ?

Les deux derniers sont très solubles et ne sont probablement pas limités par une solubilité quelconque. On manque de données pour savoir si As n'est pas contrôlé par la solubilité de la scorodite  $\text{FeAsO}_4$ . Toutefois, les auteurs classiques affirment que la scorodite devrait provenir de la maturation de gels d'hydroxydes ferriques ayant fixé As par sorption et/ou coprécipitation. Compte tenu des remarques précédentes, selon lesquelles ce sont les espèces amorphes ou peu cristallisées qui semblent être en équilibre avec la phase solide de la boue, cette dernière hypothèse (contrôle de la solubilité de As par une sorption s. l.) est ici vraisemblable.

Ceci amène à étudier, d'une façon plus générale, le rôle de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  amorphe et précipité. On sait que ce composé est capable de fixer non seulement As, mais aussi Zn, Ni, Co, Cr, entre autres. Un tel phénomène est bien connu en prospection géochimique sous le nom de "scavenging".

On a essayé de modéliser ce phénomène en construisant une solution solide idéale, c'est-à-dire résultant d'un pur mélange mécanique,  $((\text{Fe,Cr})\text{OH}, \text{Ni}, \text{Zn})(\text{OH})_2$ . Dans quelle mesure un phénomène de coprécipitation peut être modélisé par une solution solide, est une question qui sort du cadre du présent travail. On peut simplement dire que jusqu'à présent, des résultats ont été parfaitement corroborés par les mesures expérimentales sur les quelques tentatives qui ont été faites. On a donc évalué l'hypothèse selon laquelle effectivement, Zn, Co, Ni et Cr ont été coprécipités avec  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Pour  $\log (f\text{O}_2) = -51$ , il y a une légère sous-saturation de l'hydroxyde de fer  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , mais le fluide s'avère saturé par rapport au solide  $((\text{Fe,Cr})\text{OH}, \text{Ni}, \text{Zn})(\text{OH})_2$ . Ce solide, précipité à partir de la solution, aurait la composition suivante :

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ :	91.0 %
$\text{Cr}(\text{OH})_3$ :	6.3 %
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ :	2.4 %
$\text{Ni}(\text{OH})_2$ :	0.3 %

On remarquera que ces proportions sont proches, qualitativement du moins, de la composition de la phase "solide" associée au fluide (tabl. 27) :

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ :	9.80 %
Cr :	2.35 %
Zn :	1.90 %
Ni :	0.33 %

Elles diffèrent en revanche nettement de celles du fluide lui-même :

Fe :	1.80 ppm ou mg/l
Cr :	0.42 -- id. --
Zn :	0.84 -- id. --
Ni :	4.00 -- id. --

En conséquence :

- on ne peut pas voir les éléments présents dans le fluide comme provenant d'une dissolution de l'ensemble de la phase solide : dans un tel cas, les deux phases présenteraient des proportions identiques en Fe, Cr, Ni et Zn ;
- on peut interpréter les concentrations en Zn, Cr et Ni dans la phase "solide" comme le résultat d'une coprécipitation avec l'hydroxyde ferrique  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Toutes choses égales par ailleurs, la solution se trouve enrichie de façon très classique, en éléments les plus solubles (Ni, Zn) par rapport à la phase "solide".

A titre d'exemple, on a calculé quel devrait être le pH pour qu'une solution ayant la composition du fluide présentement étudié, précipite une phase solide ferrique proche de celle qui constitue la boue. Ce pH est de 8.2, valeur proche de celle qui a été déterminée sur des lixiviats avant que l'échantillon ne parvienne au BRGM: 8.8. La composition du solide précipité est alors la suivante :

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ :	73.3 %
$\text{Cr}(\text{OH})_3$ :	10.1 %
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ :	14.6 %
$\text{Ni}(\text{OH})_2$ :	2.1 %

Si on excepte une légère interversion dans les proportions de Zn et Cr, une telle composition est très proche de celle de la phase solide de la boue, qui exprimée en poids d'hydroxydes est la suivante :

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ :	69.9 %
$\text{Cr}(\text{OH})_3$ :	17.4 %
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ :	10.8 %
$\text{Ni}(\text{OH})_2$ :	1.9 %

L'hypothèse donc d'une coprécipitation de Cr, Zn, et Ni avec  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  est donc très plausible. Par ailleurs, et toujours pour ce qui est des coprécipitations et des solutions solides, le fluide est sous-saturé par rapport au carbonate de zinc (smithsonite), mais de façon assez légère (A = -1.52 à pH 7.8).

Il y a probablement saturation par rapport à un carbonate de zinc complexe [(Ca, Mg, Zn, Sr) $\text{CO}_3$ ].

#### • Equilibres thermodynamiques

• Les données dont on dispose permettent d'envisager quelles pourraient être les grandes lignes de l'évolution de cette boue sulfatée, dans un milieu naturel. Trois points sont particulièrement importants à cet égard, l'équilibre thermodynamique, l'évolution du pH, l'évolution du Eh.

On a noté plus haut que la phase fluide de la boue n'était peut-être pas à l'équilibre, notamment pour ce qui est des différents couples d'oxydo-réduction. En particulier, la nature de la matière organique présente n'a pas été déterminée. Or, les calculs réalisés reposent précisément sur l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique, et par ailleurs n'ont pas pris en compte le carbone organique. Des déterminations plus précises sur cette matière organique seraient utiles, de

manière à savoir quel est leur pouvoir réducteur, et si elles sont à même d'influencer l'état d'oxydo-réduction du fluide et par la même, de la phase solide de la boue.

Dans des conditions de surface, la boue sulfatée serait soumise à l'action des précipitations météoriques. Celles-ci, outre l'effet de dilution qu'elles auraient, contribueraient à abaisser le pH de la phase liquide : on sait que les pluies ont un pH de l'ordre de 5, alors que celui qui a été calculé ici est voisin de 8. Un pH plus bas amènerait une tendance à la dissolution des carbonates, donc à une libération des métaux qui leur sont liés (Pb...).

Toujours dans des conditions naturelles de surface, le Eh de la phase fluide tendra vers la valeur de +0.8 mV qui est celle des milieux aérés superficiels à pH de 6-7, contre 0.07 - 0.2 mV présentement. Il y aura donc une légère oxydation. Une telle oxydation ne saurait remettre en cause ni la stabilité du gypse, ni celle de carbonates, ni celle d'hydroxydes ferriques de type  $(\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Ni}, \text{Zn})(\text{OH})_n$ .

Dans le cas d'un confinement de la boue, il pourrait y avoir au contraire une réduction, si la matière organique s'y prête. Cette réduction ne modifierait ni le gypse (car elle serait probablement d'ampleur relativement limitée, comme l'est la quantité de matières organiques), ni les carbonates. En revanche, la formation de petites quantités de sulfures entraînerait une insolubilité des métaux Cd, Zn, Ni, et Pb.

• Des hypothèses ont été émises sur la probabilité de l'existence de phases amorphes dans la boue sulfatée, ayant une stoechiométrie très proche des phases solides. La présence de ces phases expliquerait les sur-saturations obtenues par rapport à leur homologues cristallins. Les expériences de grillage (420°C) développées sur les boues font apparaître des minéraux comme le quartz  $[\text{SiO}_2]$ , la sidérite  $[\text{FeCO}_3]$  et la Fe-Enstatite  $[(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3]$  qui sont stoechiométriquement assez voisines des phases proches de l'équilibre dans la boue sulfatée. Il est probable que ces résultats ne sont pas le fait du hasard.

#### • Analogues et analogies

La modélisation ainsi réalisée permet maintenant une identification plus aisée d'analogues naturels. Une telle démarche peut être faite de façon qualitative, en mentionnant les caractéristiques des milieux géologiques ayant la même minéralogie que celle évoquée plus haut. Une autre approche plus systématique consiste à interroger les bases de données bibliographiques au moyen de mots-clés empruntés aux minéraux précédemment cités.

Au sujet de l'analogie avec un milieu naturel on peut se poser une première question qui est de savoir si, compte tenu des concentrations en silice dissoute, les boues n'auraient pas été formées à une température supérieure à la température ambiante. En effet, la silice est plus soluble si la température est élevée. C'est ce qui pourrait expliquer la sur-saturation par rapport à la calcédoine. Ce point mis à part, deux faits sont importants, le degré d'acidité (pH) et le potentiel d'oxydo-réduction.

Le degré d'acidité obtenu par la modélisation thermodynamique développée autour de la boue "d'hydroxydes" montre des valeurs proches de celles des milieux neutres à gypse et carbonates. Ceux-ci représentent typiquement, l'oxydation en milieu carbonaté de sulfures, pyrite la plupart du temps. Les sulfures fournissent les ions sulfates, les carbonates tamponnent le milieu en le gardant au voisinage de 7-8.

La valeur du potentiel redox obtenu montre un équilibre possible avec Ag et Cu natifs. Il correspond à celui que l'on observe en beaucoup d'endroits dans *la zone d'oxydation intermédiaire* des gisements de sulfures. Cette zone située *au-dessus* de la zone de cémentation, est caractérisée par des sulfures de cuivre comme chalcocite et covelline ; elle est également *au-dessous* de la partie la plus oxydée à minéraux de Mn, manganite-psilomélane [MnOOH - mMnO.MnO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O], et à goethite-hématite [FeOOH - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>].

Si l'on cherche dans les minéralisation en relation avec des fluides hydrothermaux, les associations d'argent natif avec des carbonates magnésiens ferrifères (ankérite), qui correspondent assez bien à ce que nous avons calculé, ont été par exemple identifiées dans la mine des Chalanches, en Savoie. Un tel exemple quelque peu anecdotique, gagnerait à être étoffé par une étude plus systématique.

#### • Bibliographie choisie selon des mots-clés sélectionnés

La base de données GEOREF a été interrogée au moyen de mots-clé inspirés par les calculs d'équilibre. Le choix des mots clés sont les suivants: gypse, sulfates, évaporites, gossan, argent, cuivre, cuprite, carbonates, rhodochrosite, ankérite, dolomite, barytine, fluorine, césurite, chrome (à cause des 2 % de Cr de la boue).

La combinaison de plusieurs de ces mots-clés, même en petit nombre, conduit à une quantité extrêmement faible de références, si le mot "chrome" est inclus. Ainsi la sélection conjointe "évaporites et "chrome " n'aboutit qu'à deux titres seulement : l'un correspond à une pollution par des chromates. De la même manière, la sélection "chrome" et "sulfates" ne comprend que huit titres, dont la moitié a trait à des questions de pollutions. Les références trouvées, sous forme de fichier bibliographique GEOREF, sont données dans l'annexe 2.

Il est donc clair que ce genre de composé, en l'occurrence des sulfates riches en chrome, n'a guère d'équivalent naturel. Le chrome lorsqu'il est évoqué, provient de pollutions et d'une réduction de chrome hexavalent (chromates) (Hyun, 1990).

A cet égard, la bibliographie identifiée fournit un renseignement intéressant, en signalant (dans des sols pollués) l'existence de *jarosite à chrome*. Il s'agirait d'une espèce dans laquelle Cr<sup>III</sup> tiendrait la place de Fe<sup>III</sup> et dont la formule serait donc K(Fe,Cr)<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>. Ceci expliquerait peut-être la saturation calculée (sous réserves) pour la jarosite ; toutefois, compte tenu de la faible quantité de K dans la phase solide de la boue (0.08 %), ce genre de minéral ne peut être présent qu'en quantité très minime (Baron et Palmer, 1994).

### 3.4. CONCLUSIONS

Trois traits majeurs seront retenus de cette étude, il concerne l'état physique de la matière constituant le matériau, les prospectives que l'on peut établir à partir de la modélisation faite, et la validité d'une approche analogique.

Les sulfates mis à part, l'hypothèse d'un état amorphe pour les autres phases (carbonates, quartz, dcalcédoine, fluorine, barytine) expliquerait l'excès de sursaturation noté par rapport à leur homologues cristallins. Cet état est capital pour expliquer les importantes capacités de rétention que présente ce matériau vis à vis des métaux (adsorption).

De la modélisation faite a priori on peut déduire des indications sur les perspectives d'évolution de la boue. Ainsi le rôle capital du pH dans la mise en solution de certains métaux lourds (Pb..) est mis en évidence.

Les travaux réalisés sur ce déchet montrent à l'évidence, pour les produits sulfatés, la limite de l'analogie: il n'existe pas dans le milieu naturel d'analogie idéale et dans le milieu naturel il demeurera toujours impossible de trouver l'exacte réplique d'un produit né de l'activité humaine.

### **3.5. CONSEQUENCES EN TERMES INDUSTRIELS**

Dans le cas de la "boue d'hydroxyde" (RECORD 6) le raisonnement analogique a montré ses limites. La présence de chrome fait qu'il n'existera jamais d'équivalent naturel d'un tel produit.

Malgré ce handicap, la chimie numérique étayée par des connaissances naturalistes permet néanmoins un pronostic. Les résultats obtenus laissent supposer un état colloïdal de la matière dont le rôle est, dans la rétention des métaux, capital. Les simulations numériques faites montrent que les qualités de rétention des métaux par ce déchet seront favorisées par le maintien de conditions physico-chimiques plutôt basiques, autour de 8.

## 4. CONCLUSIONS GENERALES

(B. Côme et P. Piantone)

Les travaux réalisés dans le cadre de cette phase "C" du contrat ont, même si le concept d'analogue naturel ne peut pas toujours être appliqué dans son intégralité, démontré l'apport de cette démarche à l'étude des déchets. Ils ont aussi permis d'établir, pour le domaine des déchets, la pertinence des techniques et du savoir traditionnellement utilisé pour les Sciences de la Terre. Ils ont, en outre, montré le potentiel des modélisations thermodynamiques a priori quand les résultats peuvent être discutés ou, mieux, étayés par des observations à grande échelle sur le milieu naturel.

Ainsi de ces travaux, qui ne sont qu'une première étape et peut-être la première de son genre, dans l'application de la démarche analogique au devenir des déchets, on peut retenir plusieurs enseignements pratiques majeurs. Ils font apparaître le rôle primordial que joueraient les minéraux argileux et les hydroxydes d'aluminium dans les processus d'altération de déchets à dominante géochimique alumino-silicatée (calculs exécutés pour le "vitrifiat" RECORD8, mais que l'on peut étendre probablement au résidu de désulfuration RECORD5 et aux cendres volantes RECORD 10). Ces résultats issus de calculs thermodynamiques sont cohérents avec les faits observés dans le milieu naturel qui montrent aussi l'existence d'argiles et d'hydroxydes d'aluminium dans les produits secondaires d'altération en milieu météorique. Ces données sont capitales quand on connaît le pouvoir de piégeage et de rétention que peuvent exercer les minéraux argileux sur les cations métalliques. Ainsi dans le cas de l'altération d'un déchet de ce type dans un milieu raisonnablement tamponné ( $\text{pH} \geq 7$ ) on peut imaginer qu'un mécanisme régulateur empêchant la dispersion des métaux lourds se mettrait en place dans le matériau en cours d'altération.

Concernant, les métaux il est probable que certains mécanismes régulant les quantités en solution apparaissent en fonction des concentrations, des pH et des  $f(\text{O}_2)$ . Ainsi, la modélisation laisse supposer que pour des pH à tendance alcaline les concentrations en Zn seraient contrôlées par l'oxyde de zinc, le Pb par des carbonates de plomb et que, pour des pH plus proches de la neutralité, le cuivre par l'oxyde de cuivre et le Pb par des orthophosphates de plomb. De ce fait, le confinement du milieu de dépôt pourrait jouer un rôle primordial en empêchant d'éventuels équilibres avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique et les fluctuations induites de pH autorisant le départ ou la fixation de tel ou tel métal. Mais concernant les métaux il faut rester très prudent car toute généralisation nécessiterait une étude approfondie.

L'étude du milieu naturel a montré que localement le Cu était concentré sur des oxyhydroxydes de Fe. Ceci nous amène à une réflexion sur le rôle que peuvent jouer les oxyhydroxydes de Fe dans le piégeage des métaux libres ou complexés dans les solutions. Dans le milieu naturel, le rôle de "pompe à métaux" par les oxyhydroxydes Fe colloïdaux est primordial. Il est parfaitement connu dans le domaine de la géochimie appliquée à la prospection. C'est d'ailleurs l'état colloïdal du fer qui expliquerait la richesse en métaux piégés dans la "boue d'hydroxydes".

En outre, cette phase de travail, a permis d'affiner la réflexion sur le problème des analogues et de l'analogie. Comme il n'existe pas d'analogie idéale et que dans le milieu naturel il demeurera toujours impossible de trouver l'exacte réplique d'un produit né de l'activité humaine, il apparaît

nécessaire de trouver un biais à l'analogie simple. Ce biais aurait pour objet de rendre la démarche plus souple. Cette nouvelle option conservera la philosophie adoptée pour l'approche analogique qui au demeurant reste fondamentalement bonne et la seule viable car elle tient compte du facteur temps : le long terme. Mais, c'est dans une application moins "monolithique" qu'il faudrait voir l'avenir de la démarche analogique. Pour cela, le travail d'analogie ne se baserait pas sur le seul comportement d'un matériau naturel analogue d'un déchet "inerté", mais sur le comportement dans le milieu naturel (géosphère et hydrosphère) des éléments qui le constituent pris par groupes ou individuellement, formant ou non des entités minérales. Ainsi, le milieu naturel serait toujours utilisé comme un laboratoire pour mieux comprendre les processus physico-chimiques susceptibles de contrôler à long terme la distribution des éléments dans le déchet "inerté" et son environnement.

Ainsi une nouvelle démarche pourrait être envisagée selon plusieurs directions majeures qui, combinées les unes aux autres, auront pour but d'établir, pour le court terme et long terme, un scénario réaliste de l'évolution d'un déchet soumis aux aléas du milieu naturel. Ce scénario serait bâti à partir d'observations naturalistes, et de leur quantification par un modèle d'équilibre thermodynamique. Pour être viable, une telle démarche devrait se dérouler en plusieurs phases indispensables :

- une caractérisation poussée, minéralogique, chimique, du produit permettant d'établir une carte d'identité très fidèle du matériau initial qui constitue le volet fondamental de cette démarche. Elle aura plusieurs buts : (a) permettre la recherche de sites naturels comportant des gisements de métaux ou des roches ou des minéraux sur lesquels pourront s'appliquer le raisonnement analogique mais aussi (b) permettre la recherche ou l'estimation de données thermodynamiques concernant le matériau de départ nécessaires à la modélisation des processus. Dans la mesure où cela est possible une opération identique pourra être envisagée sur des matériaux de "même ordre" stockés depuis plusieurs années sur des aires soumises aux aléas climatiques ou déjà mis en décharge. Cette approche permettra de connaître l'évolution à court terme des matériaux et apportera des données nécessaires à la validation du scénario pour des valeurs de temps intermédiaires ;
- l'analyse à partir de sites naturels des processus de dégradation (dissolution, dissolution incongruante, précipitation) qui, pour les minéraux, les groupes d'éléments ou les éléments sélectionnés, régissent à long terme les lois d'équilibre ;
- en fonction des données obtenues par l'observation des déchets "inertés" et du milieu naturel la compilation d'une base de données thermodynamiques cohérente pour les éléments sélectionnés sur laquelle s'appuiera la modélisation ;
- une modélisation des équilibres<sup>5</sup> thermodynamiques intervenant au cours de l'altération du déchet "inerté", raisonnablement envisageable à ce niveau, et la détermination du produit final le plus stable en fonction des conditions physiques et chimiques supposées. Ainsi l'étude conjointe du déchet et du milieu naturel et la modélisation permettront d'une part, de définir les phases déterminantes intervenant au cours des processus de dégradation et d'autre part, de valider les données thermodynamiques utilisées pour l'établissement du modèle.

---

<sup>5</sup> La cinétique n'est pas prise en compte dans cette approche car elle est encore mal définie (cinétique de dissolution et de précipitation). Il n'existe pas encore de modèle fiable prenant en compte le long terme. L'analyse du milieu naturel en zone sous saturée montre que l'approche par l'équilibre est tout à fait raisonnable et réaliste.

## REFERENCES

- Avison M. (1985) - Metasomatism in the Lough Guitane volcanic complex (Southwest Ireland)- An application of composition-volume computation: *Chem. Geol.*, 48, pp. 79-92.
- Baldar N. et Whittig L. (1968) - Occurrence and synthesis of soil zeolites: *Soil Soc. Amer. Proc.*, 32, pp 235-238.
- Bard J.P. (1980) - Microtextures des roches magmatiques et métamorphique: Masson, 192 p.
- Baron D. et Palmer C. (1994) - Chromate jarosite in Cr(VI)-contaminated soils; discovery, solubility measurements and implications: Geological Society of America, annual meeting, Abstract with Programs, 26 (7), p. 201.
- Batel A., Breton J., Freyssinet Ph., Laval M., Leduc C., Piantone P. et Pillard F. (1994) - Analogues naturels de déchets industriels: phase d'orientation, sous la coordination de Barrès M. et Côme B., Rap. BRGM R38055, 154 p.
- Bloise R., Reinahart C. et Batina J. (1981) - Etablissement de bilan matière statistiquement cohérents sur des unités complexes, présentation d'un algorithme de calcul général: *Rev. Ind. Minérale, les Techniques*, 63, pp 257-263.
- Bonnot-Courtois C. (1981) - Géochimie des terres rares dans les principaux milieux de formation et de sédimentation des argiles. Thèse Sci. Orsay, 217 p.
- Cocherie A, Calvez J.Y. et Oudin-Dunlop E. (1994) - Hydrothermal activity as recorded by Red Sea Sediments Sr-Nd isotopes and REE signatures: *Marine Geology*, 118.
- Deer W.A., Howie R.A. et Zussman J. (1992) - An introduction to the rock forming minerals: Longman, 528 p.
- Esson J. (1983) - Geochemistry of a nickeliferous laterite profile, Liberdade, Brazil: In *Residual Deposits: surface Related Weathering Processes and Materials* (ed. R.C.L. Wilson), pp. 91-99, Geol. Soc. London Spec. Publ.
- Hanson G.N. (1980) - Rare earth elements in petrogenetic studies of igneous systems: *Ann. Rev. Earth Planet. Sci. Lett.*, 8, pp 371-406.
- Hay R. (1966) - Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks: Special, G.S.A., Papers, 85. New York.
- Iglesias (la) A. (1989) - Diagramas de estabilidad de zeolitas. I. Zeolitas en ambientes confinados alcalinos: *Estudios geol.*, 45, pp 267-277.
- Jaehyuk H. (1990) - The transport and fate of Cr(VI) in deep well disposal zone: Thèse de l'Université de l'Etat de Louisiane.

Le Guirriec R., Brochot E. et Bergounioux M. (1995) - An augmented lagrangian method for problems arising in mineral processing: Proceeding of the 17TH IFIP TC7 Conference on System Modelling and Optimization, Prague 1995, 1, pp 65-68.

Lemière B., Delfour J., Moine B., Piboule M., Ploquin A., Isnard P. et Tegye M. (1987) - Hydrothermal alteration and formation of aluminous haloes around sulfide deposits: A model for alterites at Chizeuil (Morvan, France): *Mineral. Deposita*, 21, pp 147-155.

Petit J.C. (1990) - Design and performance assessment of radioactive waste forms: what can we learn from natural analogues?: Nuclear Science and Technology, Fourth natural analogue working group meeting and Poços de Caldas project final workshop, Pitlochry, 18 to 22 June 1990, Scotland, Edited by B. Côme et N. Chapman, EUR13014 EN, pp 31-54.

Ramboz C., Oudin E. et Thisse Y. (1998) - Geyser-type discharge in Atlantis II deep, Red Sea: evidence of boiling from fluid inclusions in epigenetic anhydrite: *Can. Min.*, vol. 26, pp. 765-786.

Smith P.S. (1964) - Some elementary of polycrystalline microstructure: *Metallurgical Reviews*, 9, pp 3-48.

Tufar W. (1982) - A new type of sulphosalt mineralization in the Myrthengraben gypsum deposit, Semmering, Lower Austria: In ore genesis, the State of the Art, Springer Verlag, 805 p.

Wolery T.J. (1992) - EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculation: theoretical manual, user's guide, and related documentation (version 7.0): Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-MA-110662 PT III.

## ANNEXE 1

### MODE OPERATOIRE

#### • Montage expérimental (fig. 1A1)

La solution ①, une eau déminéralisée, équilibrée avec l'atmosphère est injectée au moyen d'une pompe à piston ② à travers la colonne d'échantillon ③ (une pompe étant attribuée à chaque colonne) (fig. 2A1).

Pour ne pas créer de chemin préférentiel au sein de la colonne, l'injection se fait par le bas, permettant ainsi une bonne imprégnation de l'échantillon. La colonne est remplie par 100 g de produit. Dans la colonne, le rapport solide/liquide instantané est de l'ordre de 4. Le débit de percolation est de 7 ml/h (il faut un peu plus de 3h 30mm pour remplacer un volume de fluide dans les vides de la colonne). Les colonnes sont placées dans un enceinte④ thermostatée à 40°C (fig. 3A1). A la sortie de la colonne, le liquide passe au travers d'une cellule d'analyse du pH (⊕) et de conductimétrie ⑥. Les résultats sont enregistrés en continu ⑦ (uniquement pour l'échantillon RECORD 8) (fig. 1A1, fig. 2A1). Pour finir un préleveur automatique ⑧ assure le collectage des liquides dans des tubes préalablement tarés. Le volume réel de liquide percolé et le pH sont ensuite mesurés. Les fractions sont ensuite rassemblées pour l'analyse. Le volume nécessaire à une analyse est atteint après une percolation d'environ 8 heures.

#### •Suivi du volume percolé

L'expérience de percolation a été suivie très précisément sur 14 jours. Deux prélèvements complémentaires ont été réalisés aux 26<sup>ème</sup> et 42<sup>ème</sup> jours (soit environ 1000 heures de percolation). La mesure du volume percolé permet de vérifier la quantité de fluide effectivement injecté par les pompes. Le volume est déduit directement - en raison des faibles concentrations - de la masse de solution récoltée. Les courbes présentant le débit en ml/h pour les trois échantillons sont présentées sur la figure 4A1 (volume).

Pour les échantillons RECORD8 et JUG1, nous observons un bon accord entre le volume réel et celui de consigne des pompes, d'environ 7 ml/h. Une fuite au niveau de la pompe alimentant la colonne d'échantillon JUGVTRIF est à l'origine des chutes brutales de volume percolé. Le débit est d'environ 7 ml/h pendant les 200 premières heures de l'expérience. Il varie ensuite entre 2.9 et 6.5 ml/h pendant les 200 heures suivantes pour se stabiliser au environ de 4 ml/h pour la suite de l'expérience.

Il faut remarquer que malgré la variation de débit, allant du simple au double - variation de débit qui traduit un temps de contact plus long entre la solution et le solide - les analyses ne semblent pas traduire de variations notables. Ceci trouvera une justification si nous considérons que les éléments sont contrôlés par leur solubilité vis à vis d'une ou plusieurs phases.

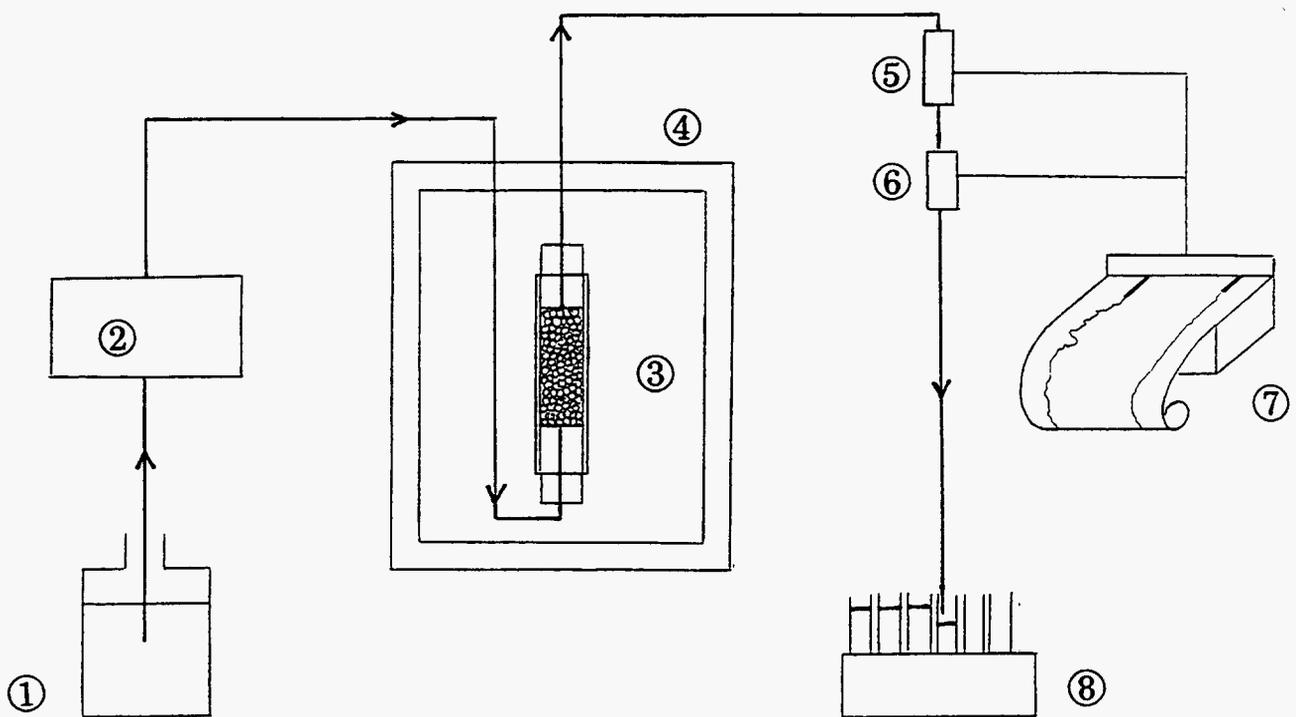


Fig. 1A1 - Schéma de montage de test de percolation en colonne.

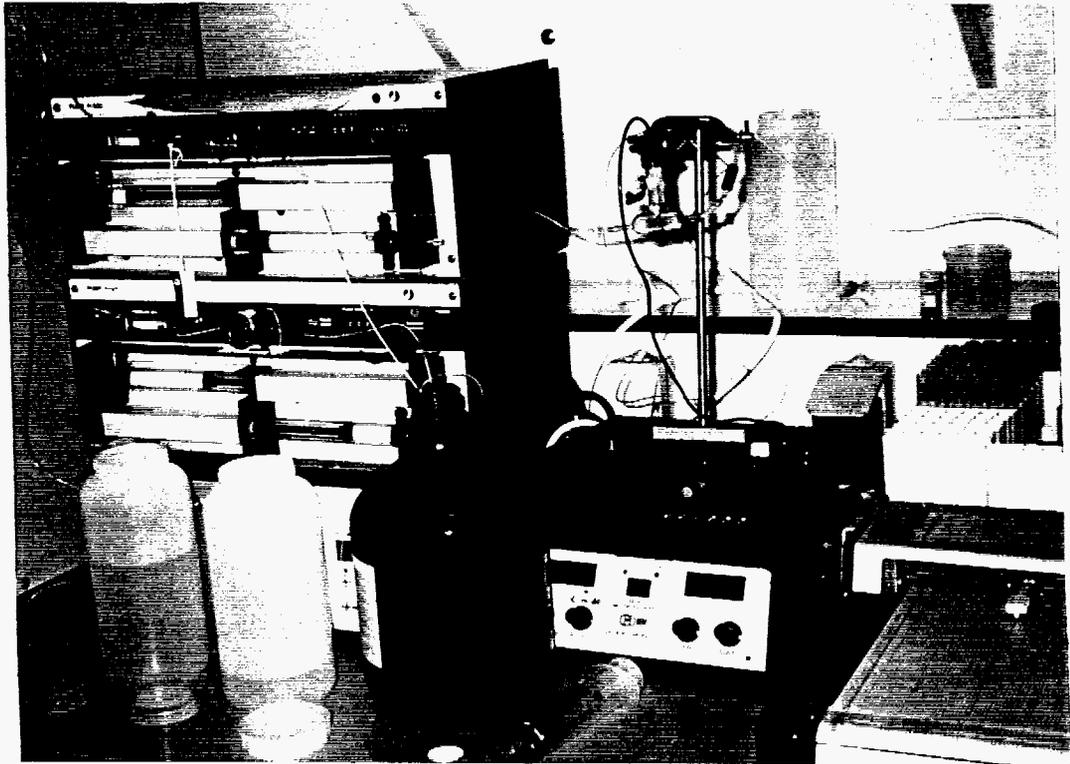


Fig. 2A1 - De gauche à droite, groupe de pompage, cellule de mesure du pH et de la résistivité et instruments de mesure, enregistreur mécanique.

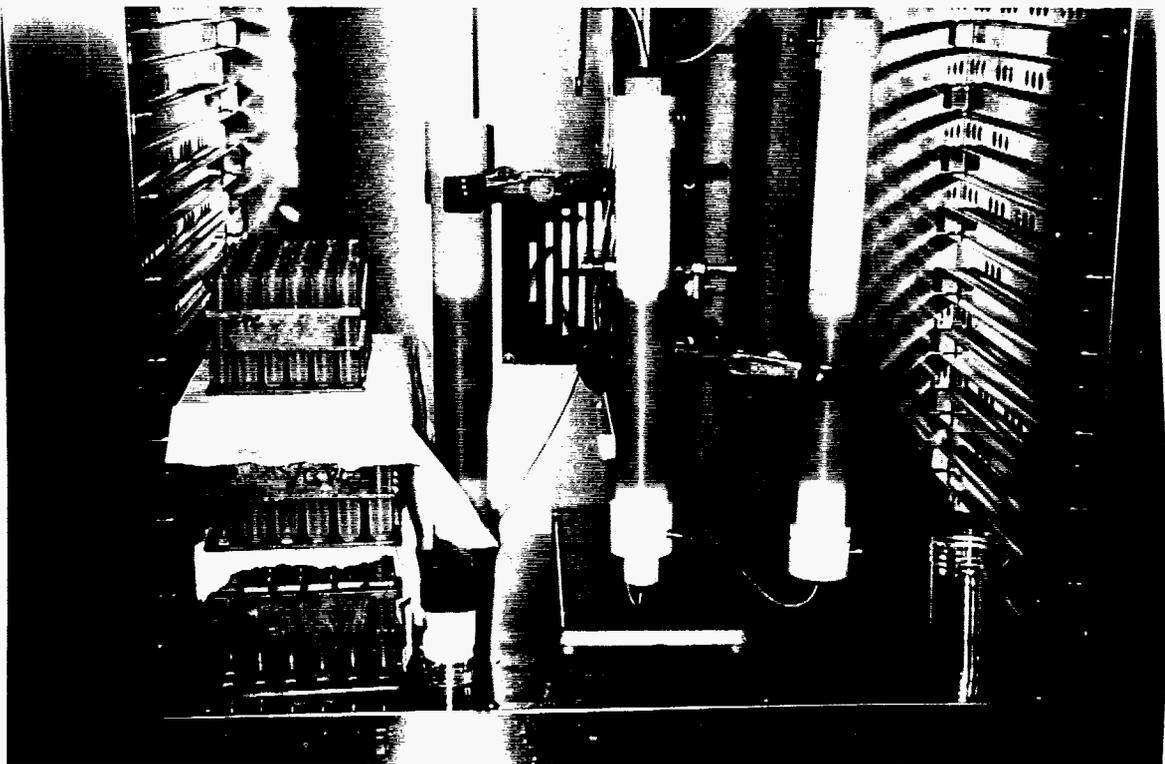


Fig. 3A1 - Etuve avec colonnes de percolation.

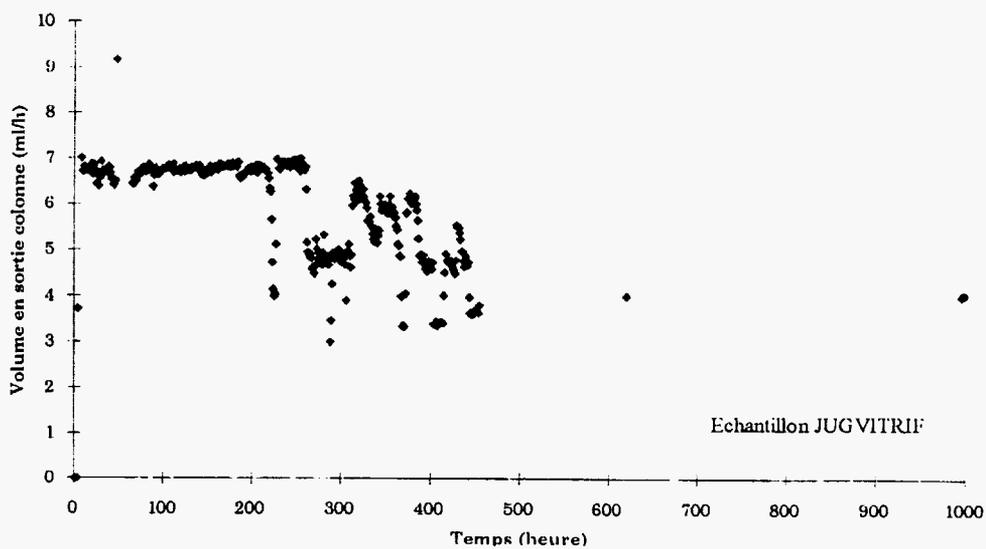
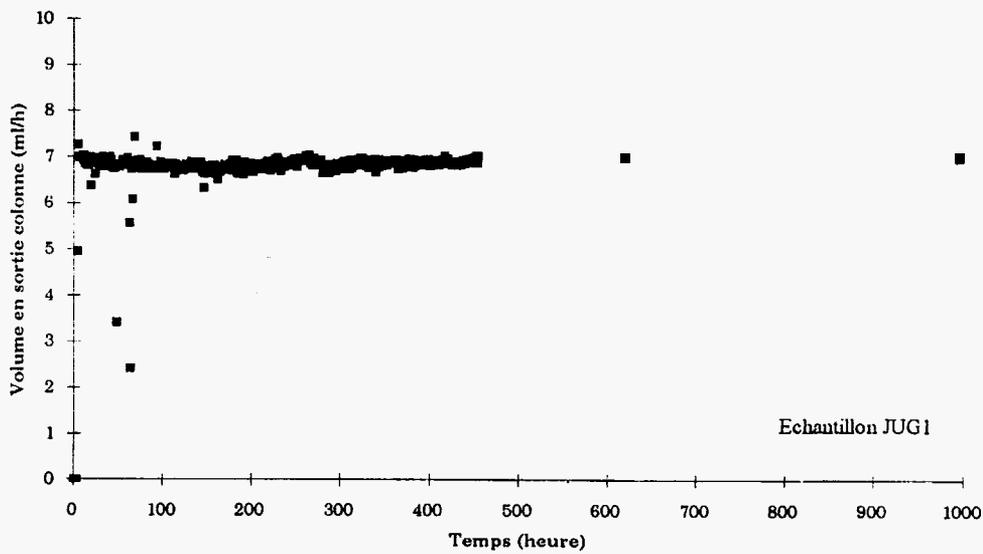
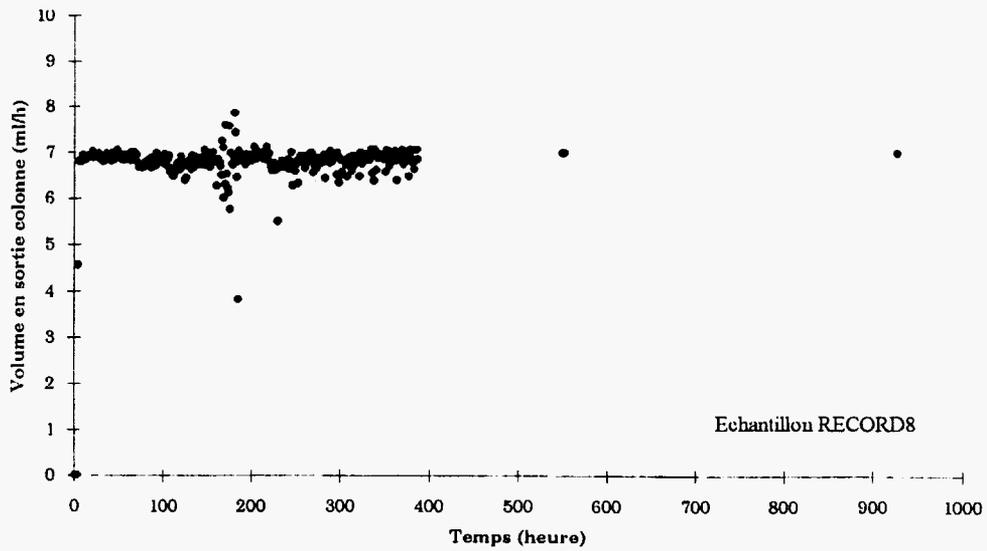


Fig. 4A1 - Courbe des volumes percolés.

### •Suivi du pH

Le suivi du pH a été effectué en continu pour l'échantillon RECORD8, grâce à une cellule pHmétrique placée en sortie de colonne, avant le préleveur et reliée à un enregistreur (fig. 2A1). En parallèle, pour RECORD8 comme pour les deux autres échantillons, un suivi régulier du pH a été effectué dans les tubes du préleveur automatique, une certaine durée ayant pu s'écouler entre la sortie du liquide et son analyse. Les courbes de pH correspondantes sont présentées sur la figure 5A1.

Nous observons des variations de pH significatives pour les 3 échantillons (entre 7.2 et 8.2 pour JUG1; 7.6 et 9.7 pour JUGVITRIF; entre 7.5 et 9.7 pour RECORD8).

Ces variations sont fonction du temps écoulé entre la sortie du lixiviat et son analyse: plus un lixiviat a eu le temps de reposer à l'air, plus son pH est faible, et plus sa teneur en Carbone minéral total est élevée. Il s'agit en fait d'un rééquilibrage par dissolution du CO<sub>2</sub> de l'air dans le lixiviat (fig. 7A1).

Ces variations ne sont pas observées quand le pH est mesuré avant rééquilibrage, comme c'est le cas avec la cellule pHmétrique placée en continue. Ce sont ces valeurs de pH avant rééquilibrage qui ont servis aux modélisations.

### •Suivi de la conductivité

Effectué seulement pour l'échantillon RECORD8, le suivi de la conductivité donne une première approximation de la charge ionique du lixiviat. Il complète l'analyse chimique, particulièrement dans les toutes premières heures où l'interprétation chimique est limitée car moyennée sur 8 heures de prélèvement. La courbe décrivant l'évolution de la conductivité au cours du temps est présentée en figure 6A1. Une décroissance très rapide de la conductivité est observée dans les 20 premières heures de percolation (de 30 à 3 mS/cm). La conductivité demeure ensuite stationnaire jusqu'à la fin de l'expérience (1000h) à une valeur proche de celle d'une eau de pluie.

### •Conditions d'analyse

En préalable à l'analyse, les solutions ont été filtrées pour supprimer les particules de diamètre supérieure à 0.45 µm. Cette filtration permet d'éliminer la participation de fines particules de solide initial, inévitablement collées sur les grains de 1 à 2 mm de diamètre ayant servis à l'expérience et qui seraient entraînées par la solution percolante. La phase colloïdale, par contre est bien maintenue dans la solution à analyser.

La partie de la solution destinée à l'analyse des cations est acidifiée pour éviter que ceux-ci ne précipitent sous forme de carbonates ou hydroxydes.

Le dosage des majeurs (Ca, Mg, Na, K, Si, Al) et des traces (Ag, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sr, Zn, Pb, As, Sn, Sb) est réalisé par ICP/MS (Plasma à couplage inductif avec détection par spectrométrie de masse). La chromatographie ionique est appliquée aux anions (Cl, PO<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>).

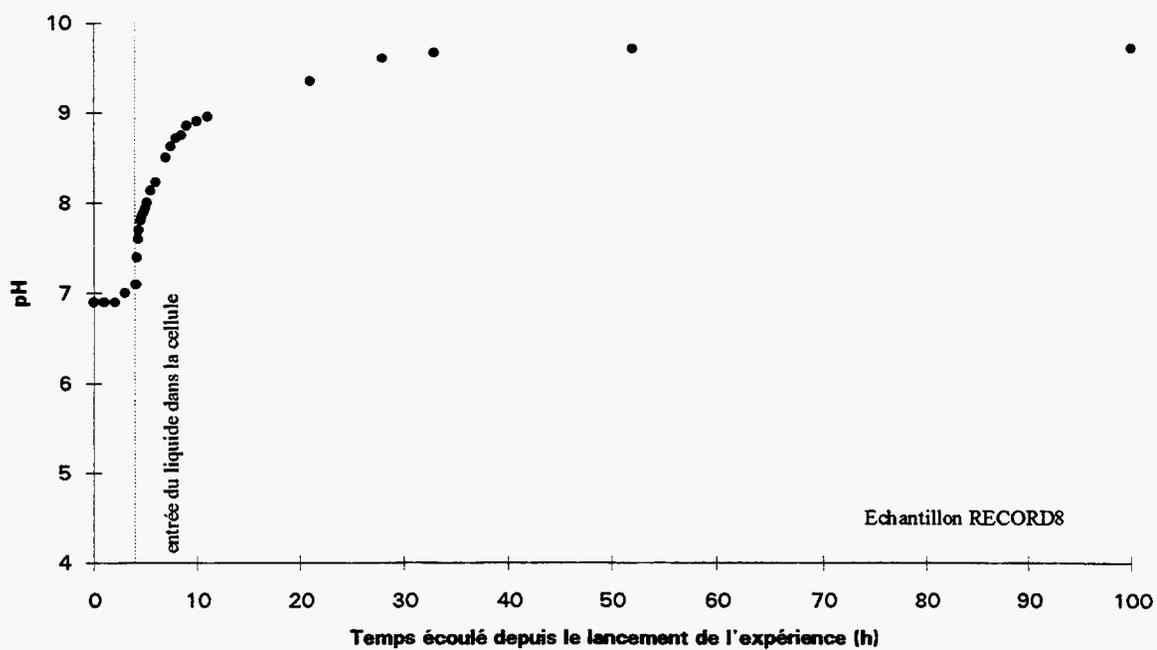


Fig. 5A1 - Suivi du pH, RECORD 8.

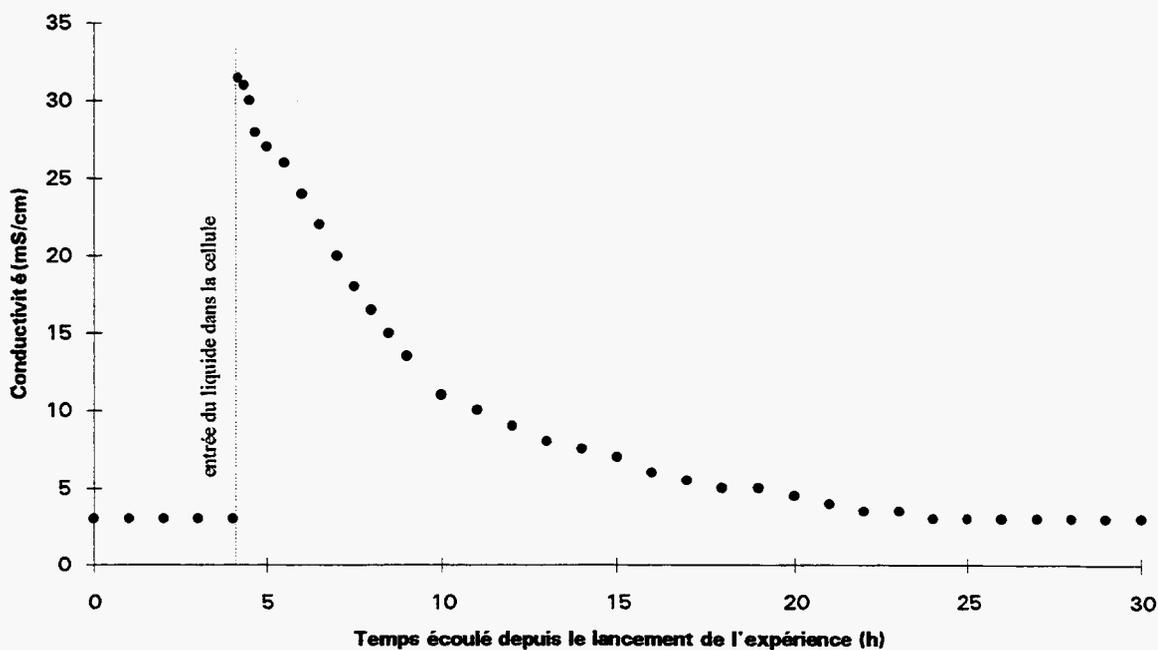


Fig. 6A1 - Suivi de conductivité, RECORD 8.

**•Quantification de la fraction mise en solution**

Elle a été effectuée pour les éléments qui ont été détectés pour l'ensemble de l'expérience. Sachant qu'une analyse est effectuée sur un prélèvement de 8h de percolation (soit environ 55 ml de solution), la courbe expérimentale de l'élément étudié est recalculée, par extrapolation linéaire, avec un pas de 8 heures. Par exemple, la courbe expérimentale du Ca pour l'échantillon JUG1 (fig. 8A1, a) est recalculée pour 125 points, soit 1002h de percolation/8h de prélèvement (fig. 8A1, b). La concentration totale de l'élément dissous (en mg/l) est donnée par cette courbe après intégration (courbe cumulative, figure 8A1, c). La masse dissoute est obtenue en ramenant la valeur précédente, au volume ayant effectivement percolé. Pour l'échantillon RECORD8, percolé 932h, la courbe cumulative est extrapolée jusqu'à 1000h pour permettre la comparaison avec les deux autres échantillons. Pour l'échantillon JUGVITRIF, la courbe a été traitée séquentiellement pour tenir compte des variations de débit.

Analogues naturels de déchets industriels - Phase C (1994-1995)

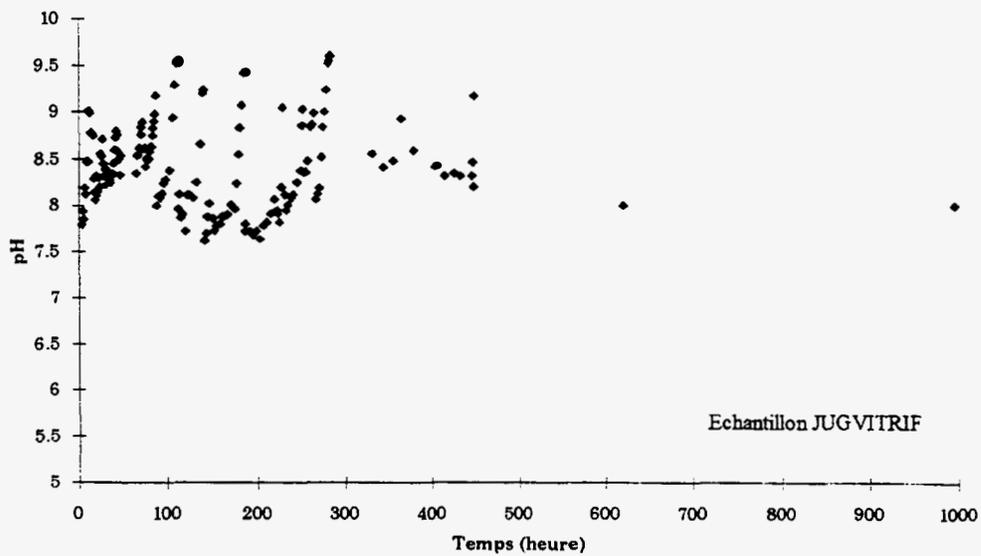
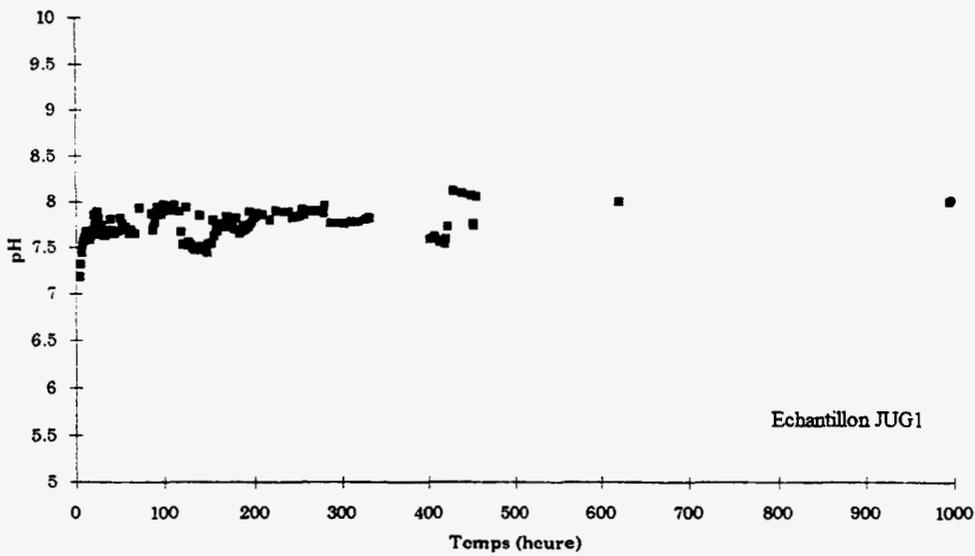
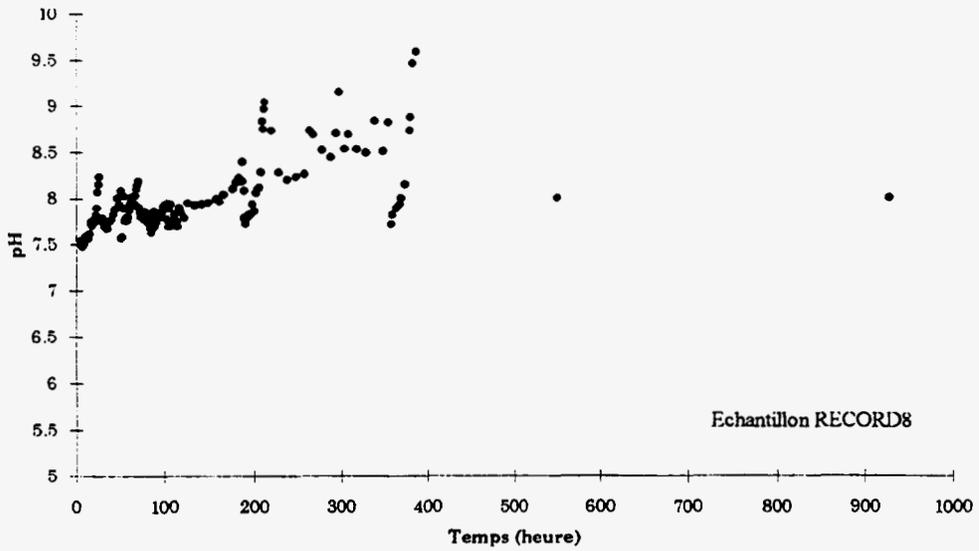
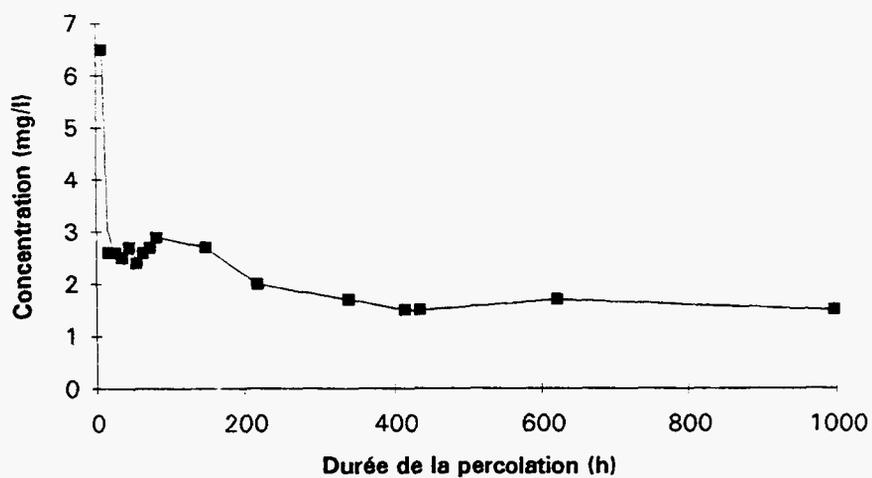
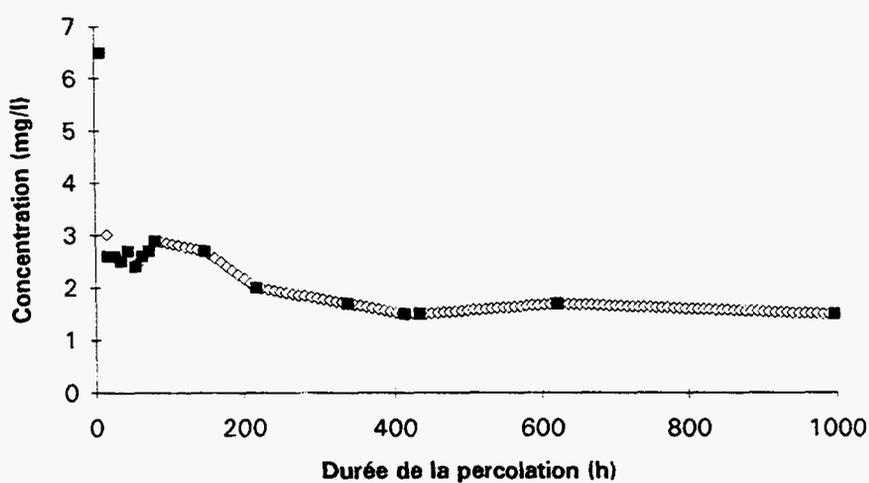


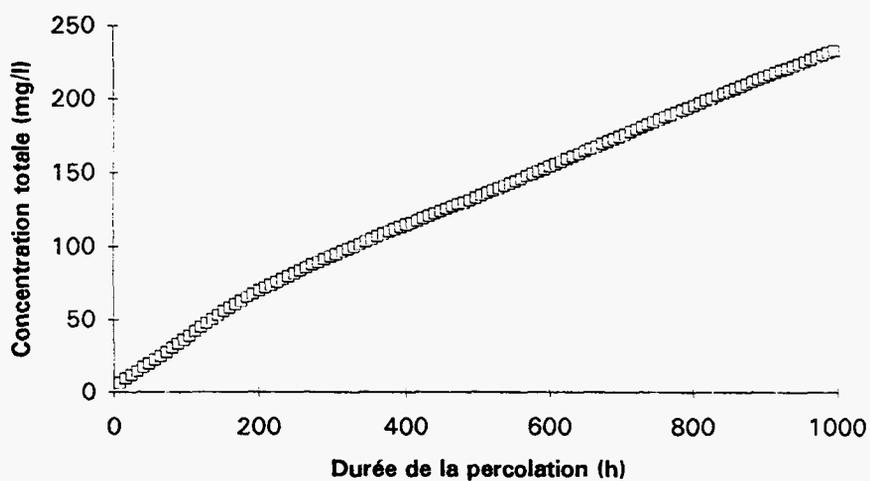
Fig. 7A1 - Suivi de pH en différé.



(a)



(b)



(c)

Fig. 8A1 - Quantification de la masse dissoute: (a) courbe expérimentale, (b) courbe recalculée, (c) courbe cumulative.

## ANNEXE 2

Les références données ci-dessous représentent *la totalité* des références de la base GEOREF (qui comprend plusieurs dizaines de milliers de titres d'articles ou de monographies), correspondant au croisement de deux mots-clés seulement :

### I - Mots-clé **chromium**, **évaaporites**

1 of 2

AN: 91-21152

TI: *The transport and fate of Cr(VI) in deep well disposal zone.*

AU: Hyun-Jaehyuk

OS: Louisiana State University, United-States; Doctoral

SO: 237 p.

YR: 1990

LA: English

DE: **chromium**-; geochemistry-; waste-water; waste-disposal; liquid-waste; Louisiana-; environmental-geology; metals-; fluid-injection; inorganic-materials; salt-; **evaporites**-; chemically-precipitated-rocks; adsorption-; reduction-; montmorillonite-; clay-minerals; sheet-silicates; silicates-; kaolinite-; illite-; sand-; clastic-sediments; Southern-U.S.; United-States; Gulf-Coastal-Plain; North-America; southern-Louisiana; water-wells; shale-; clastic-rocks; temperature-; pH-; bulk-density; organic-materials; movement-

DT: Monographic; Thesis

CC: 22-Engineering-and-environmental-geology; 02-Geochemistry

SB: B; Bibliography and Index of Geology (1969-present)

AV: Univ. Microfilms, Ann Arbor, MI, United States

2 of 2

AN: 88-32793

TI: Estudio edafico-geoquimico de las series detritica y evaporitica de la Provincia de Madrid; II, Distribucion de metales pesados en horizontes C, Diferenciacion de zonas.

Translated title: *Edaphic-geochemical study of the detrital and evaporitic series in Madrid Province; II, Distribution of heavy metal in C-horizons, differentiation of zones.*

AU: Alvarez-Gonzalez-A-M; Rodriguez-Sanchidrian-J; Guerra-Delgado-A

OS: Univ. Auton. Madrid, Fac. Cienc., Cat. Edafol., Madrid, Spain

SO: Anales-de-Edafologia-y-Agrobiologia. 44. (9-10). p. 1325-1334.

6 Refs.

YR: 1985

PD: illus.

LA: Spanish

LS: English

DE: Spain-; soils-; pedogenesis-; surveys-; horizons-; horizon-differentiation; trace-elements; heavy-metals; lead-; cadmium-; **copper**-; **zinc**-; **nickel**-; **chromium**-; parent-materials; clastic-rocks; **evaporites**-; chemically-precipitated-rocks; Madrid-Province; Iberian-Peninsula; Southern-Europe; Europe-; geochemistry-

DT: Analytic; Serial

CC: 25-Surficial-geology-soils; 02-Geochemistry

SB: B; Bibliography and Index of Geology (1969-present)  
IS: 0365-1797

II - Mots-clés **chromium, sulfates**

1 of 8

AN: 95-24646  
TI: *Chromate jarosite in Cr(VI)-contaminated soils; discovery, solubility measurements and implications.*  
AU: Baron-Dirk; Palmer-Carl-D  
OS: Oregon Graduate Institute of Science and Technology, Environmental Science and Engineering, Portland, OR, United-States  
SO: Anonymous. Geological Society of America, 1994 annual meeting. Abstracts-with-Programs-Geological-Society-of-America. 26. (7). p. 201  
CO: GAAPBC  
PB: Geological Society of America (GSA), Boulder, CO  
CP: United-States  
YR: 1994  
CN: Geological Society of America, 1994 annual meeting, Seattle, WA, Oct. 24-27, 1994  
LA: English  
DE: acid-mine-drainage; acid-sulfate-soils; **chromate-jarosite**; **chromium-**; experimental-studies; **jarosite-**; metals-; pollutants-; pollution-; precipitation-; remediation-; soils-; solubility-; solution-; **sulfates-**; synthetic-materials; X-ray-diffraction-data  
DT: Analytic; Serial; Conference publication; Abstract  
CC: 22-Environmental-geology  
SB: B; Bibliography and Index of Geology (1969-present)  
IS: 0016-7592

2 of 8

AN: 95-01500  
TI: *Structure of Cr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and possible metal-metal interactions in crystal and melt.*  
AU: Dollase-W-A; Seifert-F; O'-Neill-H-St-C  
OS: Univ. Bayreuth, Bayer. Geoinst., Bayreuth, Federal-Republic-of-Germany  
SO: Physics-and-Chemistry-of-Minerals. 21. (1-2). p. 104-109.  
13 Refs.  
CO: PCMIDU  
PB: Springer-Verlag, Berlin-New York  
CP: Federal-Republic-of-Germany  
YR: 1994  
PD: illus., 3 tables  
LA: English  
DE: bonding-; **chromium-**; coordination-; correlation-; crystal-structure; melts-; metals-; refinement-; Rietveld-refinement; silicates-; **sulfates-**; synthetic-materials; thenardite-  
DT: Analytic; Serial  
CC: 01-Mineralogy-and-crystallography  
SB: B; Bibliography and Index of Geology (1969-present)  
IS: 0342-1791

3 of 8

AN: 94-53867

TI: *Groundwater transport of arsenic and chromium at a historical tannery, Woburn, Massachusetts, U. S.A.*

AU: Davis-Andy; Kempton-J-Houston; Nicholson-Andrew; Yare-Bruce

OS: PTI Environmental Services, Boulder, CO, United-States; Monsanto Chemical Company, United-States

SO: *Applied-Geochemistry*. 9. (5). p. 569-582.

57 Refs.

PB: Pergamon, Oxford-New York-Beijing

CP: International

YR: 1994

PD: illus., sect., 4 tables, sketch map

LA: English

DE: amorphous-materials; anions-; arsenic-; **chromium-**; computer-programs; data-processing; Eh-; electron-probe-data; **ferric-hydroxide**; ground-water; **gypsum-**; Massachusetts-; metals-; MINTEQA2-; monitoring-; movement-; organic-acids; precipitation-; reduction-; saturation-; **sulfates-**; United-States; water-wells; wells-; Woburn-Massachusetts

DT: Analytic; Serial

CC: 02-Geochemistry

SB: B; Bibliography and Index of Geology (1969-present)

IS: 0883-2927

4 of 8

AN: 94-06810

TI: *Translated title: A study of the local compressibilities of Cr(3+)-bearing alums.*

AU: Zheng-Wenchen

OS: Sichuan University, Department of Materials Science, Chengdu, China

SO: *Kuang-Wu-Xue-Bao--Acta-Mineralogica-Sinica*. 12. (2). p. 159-164.

17 Refs.

YR: 1992

PD: 1 table

LA: Chinese

LS: English

DE: alum-; bonding-; **chromium-**; compressibility-; coordination-; crystal-structure; EPR-spectra; metals-; spectra-; **sulfates-**

DT: Analytic; Serial

CC: 01-Mineralogy-and-crystallography

SB: B; Bibliography and Index of Geology (1969-present)

IS: 1000-4734

5 of 8

AN: 90-40378

TI: *Trace element siting in iron sulfides from coal determined by secondary ion mass spectrometry.*

AU: Wiese-R-G Jr; Muir-I-J; Fyfe-W-S

OS: Mount Union Coll., Dep. Geol., Alliance, OH, United-States; Univ. West. Ont., Dep. Geol., London, ON, Canada; Inst. Sediment. and Pet. Geol., Canada; Univ. West. Ont., Canada

SO: Fyfe, W. S., Goodarzi, Fariborz. Global change; the geothermal aspects of coal. Univ. West. Ont., Dep. Geol., London, ON, Canada. Energy-Sources. 12. (3). p. 251-264.

20 Refs.

CO: EGYSAO

YR: 1990

PD: illus.

CN: Geological Association of Canada and the Mineralogical Association of Canada, joint special session on Global change; the geothermal aspects of coal, Ottawa, ON, May 1989

LA: English

DE: Ohio-; geochemistry-; trace-elements; spectroscopy-; mass-spectroscopy; applications-; chemical-analysis; methods-; minerals-; sulfides-; iron-sulfides; crystal-chemistry; manganese-; coal-; cobalt-; **nickel**-; **copper**-; arsenic-; lead-; vanadium-; **chromium**-; Belmont-County-Ohio; Harrison-County-Ohio; Columbiana-County-Ohio; organic-residues; ion-probe; pyrite-; marcasite-; clay-minerals; sheet-silicates; silicates-; metals-; Midwest-; United-States; eastern-Ohio; minor-elements; substitution-; **sulfates**-

DT: Analytic; Serial; Conference publication

CC: 02-Geochemistry; 29-Economic-geology-Energy-sources; 06-Petrology-Sedimentary

SB: B; Bibliography and Index of Geology (1969-present)

IS: 0090-8312

6 of 8

AN: 89-61476

TI: La polucion de las aguas subterraneas.

Translated title: *Ground water pollution.*

AU: Alvarez-Fernandez-Ceferino

OS: Civ. Eng., Madrid, Spain

SO: Hidrologia. 4. p. 89-102

CO: HIDRDY

YR: 1971

PD: illus., 2 tables

LA: Spanish

DE: Spain-; economic-geology; water-resources; ground-water; surveys-; environmental-geology; pollution-; Iberian-Peninsula; Southern-Europe; Europe-; lead-; metals-; selenium-; arsenic-; **chromium**-; **cadmium**-; cyanides-; radioactive-waste; fluorine-; halogens-; nitrates-; iron-; manganese-; **zinc**-; magnesium-; alkaline-earth-metals; **sulfates**-; chlorine-; phenols-; organic-materials; concentration-

DT: Analytic; Serial

CC: 21-Hydrogeology-and-hydrology

SB: B; Bibliography and Index of Geology (1969-present)

IS: 0210-6256

7 of 8

AN: 82-05229

TI: *A comparison of techniques for the determination of sedimentation rates in Great Bay Estuary, New Hampshire.*

AU: Leavitt-Karen-M

OS: University of New Hampshire, United-States; Master's

SO: unknown p.

YR: 1980

LA: English

DE: New-Hampshire; oceanography-; sedimentation-; sedimentation-rates; estuarine-environment; geochronology-; Holocene-; sulfur-; abundance-; sediments-; clastic-sediments; **chromium**-; isotopes-; lead-; Pb-210; geophysical-surveys; seismic-surveys; estuarine-sedimentation; Great-Bay-Estuary; Quaternary-; models-; New-England; Eastern-U.S.; United-States; Piedmont-; rates-; sedimentary-petrology; **sulfates**-; techniques-

DT: Monographic; Thesis

MC: LAT: N430000; N430000; LONG: W0700000; W0700000

CC: 07-Marine-geology-and-oceanography

SB: B; Bibliography and Index of Geology (1969-present)

8 of 8

AN: 88-43918

TI: Vorkommen, Verhalten und Bedeutung von anorganischen Schadstoffen in Boeden.

Translated title: *Occurrences, behavior and influence of inorganic pollutants in soils.*

AU: Sauerbeck-D

OS: FAL, Inst. Pflanzenernaehr. Bodenkd., D-3300 Braunschweig, Federal-Republic-of-Germany

SO: Anonymous. Bodenschutz; Tagung ueber Umweltforschung. Soil conservation; global study convention. Hohenheimer-Arbeiten. p. 96.

33 Refs.

YR: 1986

PD: illus., 16 tables

CN: Tagung ueber Umweltforschung an der Universitaet Hohenheim, Stuttgart, Feb. 1986

LA: German

DE: soils-; composition-; chemical-composition; pollution-; pollutants-; heavy-metals; environmental-analysis; provenance-; weathering-; parent-materials; volcanism-; human-activity; lead-; cadmium-; **chromium**-; copper-; **nickel**-; mercury-; titanium-; zinc-; arsenic-; radiation-damage; radioactivity-; **sulfates**-; nitrates-; fluorine-; damage-; ecosystems-; +-pollution; +-environmental-geology

DT: Analytic; Serial; Conference publication

CC: 22-Engineering-and-environmental-geology

SB: B; Bibliography and Index of Geology (1969-present)

IS: 0340-9783

-----

## LEXIQUE

aliquote	partie d'échantillon présentant les mêmes caractères physiques et chimiques que l'échantillon de départ.
altération	modification d'un matériau (roche, produit artificiel) dans le sens d'une dégradation; ceci comprend la perte de cohérence d'un matériau solide avec ou sans transformation des phases minérales qui le composent sous l'action d'un agent extérieur : eau météorique, fluide hydrothermal.
altération météorique	altération liée aux eaux de pluie
altération supergène	altération dans les conditions physico-chimiques de surface.
automorphe	s'applique à un minéral présentant ses formes d'un cristallines parfaites ou au moins, limité par des faces cristallines planes.
cémentation	précipitation de sels dissous à la limite supérieure d'une nappe phréatique; la zone de cémentation est située au sommet de la zone de saturation, dans la zone de battement de la nappe, là où les variations physico-chimiques sont les plus importantes.
confiné (confinement)	se dit d'un milieu qui n'est pas en contact avec l'atmosphère
décarbonatation	extraction ou volatilisation du CO <sub>2</sub> d'un minéral (ou d'une roche) carbonaté par réaction chimique ou par pyrolyse
formule structurale	composition d'un minéral exprimé en atomes par rapport à un nombre d'oxygènes fixé défini par sa structure cristalline
gossan	produit riche en fer résultant de l'altération supergène de dépôts sulfurés
habitus	forme prise par une substance, un corps, un objet, et notamment forme cristalline.
horizon	niveau plan individualisé par un matériau relativement homogène que l'on peut distinguer au sein d'une série sédimentaire ou d'un sol
incongruent (dissolution -)	se dit d'une dissolution d'un minéral (ou d'une roche) pour laquelle la solution obtenue a une composition différente de celle du minéral ou de la roche
lixiviat	solution obtenue à partir de la percolation d'eau à travers un matériau solide

lixiviation	séparation, remobilisation sélective ou mise en solution de constituants solubles d'une matériau par l'action d'un fluide qui percole à travers un matériau
martitisation	hématite apparaissant en pseudomorphose de la magnétite au cours de phénomènes d'altération
mésostase	matière interstitielle vitreuse ou plus finement cristallisée remplissant les espaces entre les cristaux plus grossiers d'une roche
phénocristal	cristal de grande taille dans les roches magmatiques à texture porphyrique
profil d'altération ou profil pédologique	ensemble des horizons décrits depuis le protolite en passant par la roche progressivement altérée au sol
pseudomorphose	remplacement d'un minéral par un autre en préservant les formes cristallines de l'ancien minéral
rift	dans le cas du texte, un rift océanique, fossé d'effondrement au milieu des dorsales (chaîne de "montagnes") océaniques.
terres rares	groupe de 15 éléments métalliques, dont le type est le lanthane, de propriétés très voisines : lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, prométhéum, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium et lutécium, et de trois autres éléments : yttrium, thorium et scandium
verre, phase vitreuse	amorphe phase solide ne présentant pas de structure cristalline propre, formée au cours du refroidissement rapide ou de la trempe d'un liquide magmatique
zonation	correspond en général à une zonation chimique d'un minéral, c'est à dire à des variations de composition chimique homogènes ou hétérogènes au sein d'un même cristal.
zonation magmatique	variations chimiques d'un cristal au cours de sa cristallisation à partir du liquide magmatique
xénomorphe	cristal aux formes irrégulières et sans face plane, les faces caractéristiques du système cristallin n'ayant pu se développer.

## LISTE DES FIGURES

- Fig 1 - L'approche analogique et son applicabilité aux déchets industriels. Adapté de J.C. Petit (1990).
- Fig 2 - Carte de la région de Viterbo (Italie), localisation des zones d'échantillonnage.
- Fig 3 - Exemple d'un échantillonnage sur coulée de lave.
- Fig 4 - Anorthoclase (échantillon BOL4): analyse semi-quantitative au MEB.
- Fig 5 - Projection des analyses de pyroxènes dans le référentiel Ca, Mg, Fe.
- Fig 6 - Cartographies respectives de Al et Fe mettant en évidence des zonations chimiques magmatiques dans le clinopyroxène (échantillon Bol 4): l'échelle de couleur correspond à la quantité relative de l'élément cartographié, plus la couleur est chaude plus l'élément est présent.
- Fig 7 - Fraction vitreuse respectivement dans les échantillons de Lago di Bolsena, de Lago di Vico et de Mont Jugo : analyses semi-quantitatives MEB.
- Fig 8 - Biotite dans l'échantillon JUG 1 : analyse semi-quantitative MEB.
- Fig 9 - Traversée d'une mélilite zonée, variations des éléments majeurs : en cations calculés sur 7 oxygènes.
- Fig. 10 - Traversée d'un spinelle zoné au contact d'un mélilite, variation des éléments majeurs : en % d'oxydes.
- Fig. 11 - Sulfures microniques : corrélation entre la somme des métaux et le soufre en atomes.
- Fig. 12 - Spinelles et silicates calciques de titane et de fer : habitus.
- Fig. 13 - Concentration de Pb, Zn, Mn, dans les solutions en fonction du temps. Les concentrations des solides de départ sont données sur les figures.
- Fig. 14 - Echantillon de "vitrifiat" (RECORD 8), essais de percolation : concentration de SiO<sub>2</sub>(aq), Ca, Al, Cl<sup>-</sup>, Sb, K, Na dans les solutions en fonction du temps.
- Fig. 15 - Echantillon de leucite naturelle (JUG1), essais de percolation : concentration de SiO<sub>2</sub>(aq), Ca, Al, B, Cl<sup>-</sup>, Mn, Mg Sb, K, Na dans les solutions en fonction du temps.

- Fig. 16 - Echantillon de leucite vitrifiée (JUGVITRIF), essais de percolation : concentration de  $\text{SiO}_2(\text{aq})$ , Ca, Al,  $\text{Cl}^-$ , Sb, K, Na dans les solutions en fonction du temps.
- Fig. 17 - Profil d'altération schématique montrant les différents horizons observés dans les trois sites étudiés.
- Fig. 18 - Transformation de la leucite (Leu) en analcime (Anl) : image MEB en électrons rétrodiffusés.
- Fig. 19 - Transformation de l'analcime en argile : image MEB en électrons rétrodiffusés.
- Fig. 20 - Martitisation de la titanomagnétite : image MEB en électrons rétrodiffusés.
- Fig. 21 - Transformation de la titano-magnétite en oxy-hydroxydes de Fe(Gt) et en oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) : image MEB en électrons rétrodiffusés.
- Fig. 22 - Altération du clinopyroxène le long de fissures intra-minérales : ce dernier s'appauvrit en Ca et s'enrichit relativement en Fe. Cartographie de Ca et de Fe à la micro-sonde électronique.
- Fig. 23 - Altération du clinopyroxène le long d'une fissure où ce dernier se corrode en donnant des lisérés de mélanges d'argile et d'oxy-hydroxydes de fer : image MEB en électrons rétrodiffusés.
- Fig. 24 - Bordure brûnâtre autour de l'olivine résultant de l'altération météorique : photographie en lumière naturelle.
- Fig. 25 - Enrichissement en fer de la bordure de l'olivine dans la zone brunâtre : cartographie de Fe à la microsonde électronique.
- Fig. 26 - Altération de l'olivine le long d'une fissure intra-minérale pour former des argiles et des oxy-hydroxydes de Fe incorporant le Cu : image MEB en électrons rétrodiffusés.
- Fig. 27 - Vides et vésicules remplies par une association d'alunite, d'oxy-hydroxydes de fer et d'argile : image MEB en électrons rétrodiffusés.
- Fig. 28 - Association fine d'alunite, de gypse et d'oxy-hydroxydes de fer présentant une texture botryoïdale : image MEB en électrons rétrodiffusés.
- Fig. 29 - Projection des analyses d'argiles des échantillons de Mont Jugo et de Lago di Bolsena dans le diagramme triangulaire de Velde (1985) :  $\text{MR}_3 = 2\text{Ca} + \text{Na} + \text{K}$ ;  $2\text{R}_3 = (\text{Mg} + \text{Mn} + \text{Fe}^*)/3$ ;  $3\text{R}_2 = (\text{Al} + \text{Fe}^{3+} - \text{MR}_3)/2$  ( $\text{Fe}^* = \text{fer total}$ ).
- Fig. 30 - Interprétation des mélanges mécaniques contenant de l'alunite : estimation de la répartition relative des phases en présence.

Fig. 31 - Evolution des teneurs en éléments majeurs dans les profils d'altération: la zone en grisé représente la marge d'erreur acceptable compte tenu de l'erreur analytique et de l'hétérogénéité de la roche fraîche.

Fig. 32 - Evolution des teneurs en éléments traces dans les profils d'altération : la zone en grisé représente la marge d'erreur acceptable compte tenu de l'erreur analytique et de l'hétérogénéité de la roche fraîche.

## **LISTE DES TABLEAUX**

- Tabl. 1 - Analyses chimiques représentatives des leucites des échantillons de Lago di Bolsena : pourcentages pondéraux en oxydes et formule structurale en cations. X est égal à la somme de tous les cations à l'exception de Si, Na, K;  $Z=Na+K$ .
- Tabl. 2 - Analyses chimiques représentatives des olivines des échantillons de Lago di Bolsena : pourcentages pondéraux en oxydes et formule structurale en cations.
- Tabl. 3 - Analyses chimiques représentatives des plagioclases des échantillons de Lago di Bolsena : pourcentages pondéraux en oxydes et formule structurale en cations.
- Tabl. 4 - Analyses chimiques représentatives de clinopyroxènes des échantillons de Lago di Bolsena et du Mont Jugo : pourcentages pondéraux en oxydes et formule structurale en cations.
- Tabl. 5 - Analyses chimiques représentatives de titano-magnétite des échantillons du Lago di Bolsena et du Mont Jugo : pourcentages pondéraux en oxydes et formule structurale en cations.
- Tabl. 6 - Distribution relative des phases magmatiques dans les échantillons frais des trois sites : analyses radio-cristallographiques.
- Tabl. 7 - Tableau de comparaison entre les analyses chimiques des l'échantillon de "vitrifiat" (RECORD 8), de leucitite naturelle (JUG1) et de leucitite vitrifiée (JUGVITRIF).
- Table. 8 - Analyses chimiques représentatives de mélilites de l'échantillon de "vitrifiat" (RECORD8) : pourcentages pondéraux en oxydes et formule structurale en cations.
- Tabl. 9 - Analyses chimiques représentatives des spinelles de l'échantillon de "vitrifiat" (RECORD8) : pourcentages pondéraux en oxydes et formule structurale en cations.
- Tabl. 10 - Analyses chimiques représentatives de "sulfures" microniques de l'échantillon de "vitrifiat" (RECORD8) : analyses en poncentages pondéraux d'oxydes et de cations.
- Tabl. 11 - Analyses chimiques représentatives des silicates calciques de titane et de fer de l'échantillon de "vitrifiat" (RECORD8) : pourcentages pondéraux en oxydes et formule structurale en cations.
- Tabl. 12 - Analyses chimiques de quelques points de phosphates : pourcentages pondéraux en oxydes et formule structurale en cations.
- Tabl. 13 - Analyses chimiques représentatives des verres et de la composition globale de l'échantillon de "vitrifiat" (RECORD8) : pourcentages pondéraux en oxydes et formule structurale en cations.
- Tabl. 14 - Calculs modaux de la répartition des phases (A) et de la distribution des métaux (B).

- Tabl. 15 - Analyses chimiques des lixiviats des essais en batch (ICP/MS pour les cations, chromatographie ionique pour les anions).
- Tabl. 16 - Echantillon de "vitrifiat" (RECORD8) essais de percolation: analyses de lixiviats représentatifs.
- Tabl. 17 - Echantillon de leucitite naturelle (JUG1) essais de percolation: analyses de lixiviats représentatifs.
- Tabl. 18 - Echantillon de leucitite vitrifiée (JUGVITRIF) essais de percolation: analyses de lixiviats représentatifs.
- Tabl. 19 - Estimation des masses totales solubilisées et pourcentages ramenés au poids d'élément dans le solide.
- Tabl. 20 - Index de saturation ( $A = \log PAI/K$ ) sur les jus de percolation des échantillons RECORD8 ("vitrifiat" - début et fin des percolations), JUG1 (début et fin de percolations) et JUGVITRIF (début et fin de percolations).
- Tabl. 21 - Transformation de la leucite en pseudoleucite, puis en analcime. analyse chimique et formule structurales des minéraux des différents stades de transformation.
- Tabl. 22 - Argiles des échantillons du Lago di Bolsena et du Mont Jugo : analyses chimiques et formules structurales calculées sur la base de 22 oxygènes et  $2H_2O$ . L'occupation des sites tétraédriques est idéalement supposée à 8 cations.
- Tabl. 23 - Minéraux d'altération identifiés dans les échantillons de sol sur les sites du Lago di Bolsena et du Mont Jugo : analyses radio-cristallographiques.
- Tabl. 24 - Hydroxydes et oxy-hydroxydes de fer des échantillons de Lago di Bolsena et de Mont Jugo.
- Tabl. 25 - Minéraux primaires et phases secondaires: répartition des éléments en traces, synthèse des observations.
- Tabl. 26 - Analyse radiocristallographique, répartition relative des phases minérales. Comparaison entre le produit brut séché (40°C), étuvé (50°C), chauffé à 490°C.
- Tabl. 27 - "Boue d'hydroxydes" (RECORD 6): analyse quantitative, éléments majeurs et traces.
- Tabl. 28 - Eau d'extraction de l'eau d'ultra-centrifugation de la "boue d'hydroxydes" (RECORD 6) : analyse chimique.
- Tabl. 29 - Index de saturation calculés pour des pH de 7,8 et 7,6, pour les principales espèces proches de l'équilibre.
- Tabl. 30 - Index de saturation pour différentes espèces au voisinage de l'équilibre, en fonction de la pression partielle en oxygène ( $f_{O_2}$ ) ou du Eh.

**BRGM**  
Service Reprographie  
Impression et façonnage



**Association RE.CO.R.D.  
CEI**

27 boulevard du 11 novembre 1918 - B.P. 2132  
69603 Villeurbanne Cedex

**Analogues naturels de déchets industriels  
Phase B (1996-1997)  
Application de la " minéralogie " à l'amélioration  
de la longévité des déchets industriels**

---

juillet 1997  
R 39627



Association RE.CO.R.D.

CEI

27 boulevard du 11 novembre 1918 - B.P. 2132  
69603 Villeurbanne Cedex

**Analogues naturels de déchets industriels  
Phase B (1996-1997)  
Application de la " minéralogie " à l'amélioration  
de la longévité des déchets industriels**

---

M. Azaroual<sup>1</sup>, J. Barbier<sup>2</sup>, C. Leduc<sup>3</sup>, P. Piantone<sup>4</sup>, Ph. Vieillard<sup>5</sup>  
*sous la coordination de*  
M. Barrès<sup>6</sup>, B. Côme<sup>7</sup>

avec la participation de O. Legendre<sup>8</sup>

1. DR/HGT - 2. SGN/UPE - 3. SMN/DEX - 4. DR/MGG  
5. Université de Poitiers - 6. BRGM/MSP  
7. ANTEA - 8. DEP/PEA

juillet 1997  
R 39627

**BRGM**  
**DIRECTION DE LA RECHERCHE**  
B.P. 6009 - 45060 ORLEANS CEDEX 2 - France - Tél. : (33) 02.38.64.34.34

Mots clés : Déchets industriels, Ciments, Analogues naturels, Minéralogie, Géochimie, Simulation thermodynamique.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Azaroual M., Barbier J., Leduc C., Piantone P., Vieillard Ph. sous la coordination de Barrès M., Côme B. (1997) - Analogues Naturels de déchets industriels. Phase B (1996-1997). Evaluation de la stabilité à long terme de déchets existants. Rap. BRGM R 39627, 115 p., 21 fig., 17 tabl.

© BRGM, 1997, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

## Synthèse

Le comportement à long terme des déchets industriels ne peut guère être établi directement de manière convaincante, et le recours à l'analogie peut se révéler déterminant. Même si le concept d'analogie naturelle ne peut pas toujours être appliqué dans sa démarche intégrale, les travaux développés au cours des phases précédentes (A et C) ont démontré l'apport de cette démarche à l'étude des déchets. Ils ont aussi permis d'entrevoir la pertinence de l'observation du milieu naturel dans la validation de concept et de modèles. Ils ont, en outre, montré le potentiel des modélisations thermodynamiques a priori quand les résultats peuvent être discutés ou mieux validés par les observations du milieu naturel (géosphère et hydrosphère). Sachant que le travail d'analogie ne peut pas reposer sur le seul comportement d'un matériau naturel analogue d'un déchet "inerté", mais sur le comportement dans le milieu naturel des éléments qui le constituent pris en groupe ou individuellement, formant ou non des entités minérales, une nouvelle orientation était formulée à l'issue de la phase C.

C'est dans cette optique que s'inscrit la phase B (3<sup>e</sup> et dernière année) du contrat n°93-105/2a entre l'Association RECORD et le BRGM, objet du présent rapport (juillet 1996 - juin 1997).

Elle s'est principalement attachée à l'examen de gisements naturels de métaux lourds représentant la fraction polluante des déchets industriels candidats (Pb, Zn, Cd, Hg, Cu, As, Ni, Cr), et aux formes stables de ces métaux (ces occurrences naturelles, ayant survécu très longtemps depuis leur formation, pouvant être qualifiées de stables ou, au moins, très peu évolutives), puis à une confrontation critique entre les données issues du milieu naturel et les données disponibles dans les bases thermodynamiques usuelles. Cette dernière partie ayant pour objectif de faire une réconciliation entre les données issues de l'observation des équilibres dans le milieu naturel et les équilibres modélisés à travers les données issues des mesures physico-chimiques.

Ensuite, à travers la modélisation thermodynamique de la dégradation de deux vitrifiats (échantillon RECORD 8 et MAVIDIS), elle cherche à évaluer la pertinence de cette méthode et son apport dans l'analyse du comportement des métaux lourds lors des processus physico-chimiques mis en jeu.

Enfin un examen bibliographique sommaire des potentialités de l'approche analogique à des déchets stabilisés par liants hydrauliques a été réalisé.

A l'issue de cette 3<sup>e</sup> phase du programme, les conclusions suivantes peuvent être dégagées :

- Dans la nature, les métaux des gisements métalliques sulfurés et des roches soumis à l'altération météorique se maintiennent sous des formes minéralogiques stables

dans certaines parties des profils d'altération. Les huit métaux candidats peuvent ainsi se conserver sous l'une ou l'autre des ces formes : minéraux primaires résiduels, spinelles (Cr, Zn), sulfures (Hg) ; minéraux secondaires, carbonates, phosphates, arséniates et silicates généralement plus stables que les sulfates et chlorures ; métaux adsorbés ou coprécipités par les oxydes de fer hydratés de la partie supérieure des profils.

La comparaison entre données thermodynamiques et observations faites sur le milieu naturel montre un accord satisfaisant, bien qu'il existe un bon nombre d'incohérences entre valeurs numériques. Le mercure présente pour son sulfure (cinabre) une métastabilité que l'étude du milieu naturel n'aurait pas permis de mettre en évidence. Elle met aussi en exergue le rôle que peuvent jouer les carbonates, les oxydes à structure de spinelle et certains phosphates, dans la stabilisation des métaux lourds pour des milieux naturels connaissant des conditions normales d'équilibre avec les constituants de la géosphère<sup>1</sup>. Une réserve doit quand même être émise pour les milieux très oxydants où la structure spinelle sera plus instable du fait de l'existence de Cr(VI). Par contre, à l'exception du cinabre, elle montre aussi l'instabilité générale des sulfures vis-à-vis des conditions physico-chimiques de la zone saturée à insaturée qui constitue les milieux pédologiques et les milieux géologiques peu profonds.

D'ores et déjà, plusieurs orientations sont entrevues pour une éventuelle stabilisation dans les déchets industriels, des huit métaux candidats en analogie avec des formes naturelles stables. Il s'agit : des sulfures pour Hg, des oxydes et silicates pour Cr et Zn, des carbonates et/ou phosphates pour Pb, Zn, Cu, Cd, des arséniates de fer pour As, des silicates pour Ni et des oxydes de fer pour As. Ainsi, des conditions d'élaboration favorisant la production de ces phases devraient donc être recherchées lors de la génération des produits ultimes.

- Les modélisations faites démontrent que les phases constituant le vitrifiat de REFIOM comme le MAVIDIS sont métastables dans les conditions météoriques, à savoir des pressions partielles  $f_{O_2}$  et  $f_{CO_2}$  égales à celles de l'atmosphère ; mais la majorité métaux lourds (Pb, Zn, Cu, As) apparaissent selon les calculs, relargués à des concentrations relativement faibles (contrôlées par des oxydes ou des carbonates et des hydroxydes), souvent inférieures à celles admises par exemple pour la qualité des eaux de boisson. Seuls Cr et As, qui n'ont pas pour les conditions modélisées d'espèces permettant leur précipitation, montrent des concentrations dépassant les seuils critiques.

Par le biais de leur chimie, vitrifiat de REFIOM et MAVIDIS induisent par hydrolyse un milieu neutre ou légèrement basique qui favorise la fixation des métaux toxiques sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes, et donc leur inertage. En outre pour le moyen

---

<sup>1</sup>Absence de tout facteur susceptible de perturber les équilibres en jeux: pluies acides, drainages acides de mines, pollution organique.....

et le long terme, il est intéressant de constater que les argiles et les zéolites ont toujours tendance à être très rapidement précipitées et cela dès les premiers pas de la dégradation. Ceci implique pour le long terme la cristallisation de ces minéraux qui offriront de nouveaux sites pour la fixation des métaux susceptibles d'être libérés par l'altération.

De plus, par le jeu des pressions partielles en oxygène et gaz carbonique qui jouent un rôle primordial dans les équilibres, le potentiel de relargage dépendra des conditions de stockage de ces matériaux.

- Les ciments constituent un milieu poreux à faible perméabilité, caractérisés par un pH initialement alcalin. L'observation comme le calcul montre que ce matériau est destiné à évoluer dans le temps. Du point de vue de la chimie du milieu, le fait principal est une carbonatation plus ou moins rapide, qui transforme la portlandite en calcite. Parallèlement, les gels hydratés silico-calciques (CSH) s'altèrent par départ du calcium, puis se dissolvent de façon congruente. Le résultat d'ensemble est une évolution du pH de 12-13 jusqu'à 8,5. La concentration en ions  $\text{OH}^{(-)}$  diminuant, les hydroxydes métalliques de formule générale  $\text{M}^n(\text{OH})_n$  deviennent moins stables, ce qui tend à libérer les métaux auparavant immobilisés. Toutefois cette évolution est très lente, et elle varie en fonction de nombreux facteurs. L'examen des ciments anciens montre que sur plusieurs siècles, on peut raisonnablement s'attendre à une modification des propriétés initiales, n'intéressant que des épaisseurs très faibles des massifs de "ciments" (moins de 1 cm). De plus, la vitesse de pénétration du front d'altération diminue au cours du temps. Par suite, il est tout à fait envisageable de concevoir un type de confinement tel que le relargage des métaux stabilisés ne commence à se faire qu'à très long terme d'une part, et sur un rythme très lent et à très faibles concentrations d'autre part.

## Sommaire

<b>Introduction</b> .....	13
<b>1. Les métaux lourds dans la nature et dans les déchets</b> .....	19
1.1. Approche naturaliste par l'identification de formes minérales stables au cours de l'altération météorique de gisements métalliques à Pb, Zn, Cd, Hg, Cu, As, Ni, Cr (C. Leduc).....	19
1.1.1. Introduction .....	19
1.1.2. Grands traits de la géochimie et minéralogie des éléments métalliques candidats.....	19
1.1.3. Profils d'altération supergène des gisements sulfurés - Associations minérales supergènes caractéristiques .....	28
1.1.4. Stabilité supergène des minéraux métalliques et des principaux minéraux oxydés (exemples) .....	31
1.1.5. Fixation des métaux par les oxydes et hydroxydes de fer.....	34
1.1.6. Conclusions .....	35
1.2. Eléments de modélisation : Données du milieu naturel et données issues de l'analyse thermodynamique - Comparaisons (M. Azaroual et P. Piantone) .....	38
1.2.1. Introduction .....	38
1.2.2. Le plomb .....	41
1.2.3. Le zinc .....	44
1.2.4. Le cadmium.....	44
1.2.5. le mercure .....	46
1.2.6. Le cuivre.....	50
1.2.7. L'arsenic .....	52
1.2.8. Nickel .....	54
1.2.9. Chrome .....	55
1.2.10. Conclusions .....	56
1.3. Conséquences en termes industriels .....	58
<b>2. Modélisation de la dégradation d'un vitrifiat de REFIOM (Echantillon Record 8) et d'un MAVIDIS (Echantillon Rhône-Poulenc)</b> .....	61
2.1. Rappels sur la minéralogie et la composition des déchets candidats .....	61

2.1.1. Le vitrifiat de REFION (échantillon RECORD 8) .....	61
2.1.2. Le MAVIDIS (Rhône Poulenc).....	63
2.2. Estimation des données thermodynamiques Nécessaires a LA modélisation.....	65
2.2.1. Estimation des valeurs pour les phases cristallines.....	65
2.3. Modélisation de la dégradation des déchets sélectionnés .....	71
2.3.1. Les paramètres d'entrée du calcul.....	71
2.3.2. Les modalités du calcul .....	77
2.3.3. Les résultats.....	78
2.3.4. Discussion .....	86
2.3.5. Conclusion.....	88
<b>3. Les ciments comme milieu de confinement, la question de leur durabilité.....</b>	<b>91</b>
3.1. Introduction .....	91
3.2. Brefs rappels sur les liants hydrauliques .....	91
3.2.1. Les différents types de liants.....	91
3.2.2. Le pH des eaux interstitielles des liants .....	92
3.3. L'évolution à long terme des ciments.....	93
3.3.1. Un examen factuel des constructions anciennes .....	93
3.3.2. Synthèse .....	98
3.3.3. L'évaluation des vitesses d'altération .....	99
3.4. Les analogues naturels.....	101
3.4.1. L'existence de minéraux des bétons résiduels.....	101
3.4.2. L'importance de la masse présente .....	102
3.5. Un aperçu sur les solubilités d'éléments ou de métaux lourds en milieu hyperalcalin .....	102
3.6. Conclusion.....	103
<b>4. Conclusions générales .....</b>	<b>105</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>109</b>

## Liste des figures

- Fig. 1 - Diagramme conceptuel de l'organisation du projet "Analogues Naturels de Déchets Industriels".
- Fig. 2 - L'approche analogique et son applicabilité aux déchets industriels. Adapté de J.C. Petit (1990).
- Fig. 3 - Cycle général des principales transformations de As dans la nature (Boyle et Jonasson, 1973).
- Fig. 4 - Représentation générale des zones du profil d'altération développé sur un gisement sulfuré métallique (Williams, 1990).
- Fig. 5 - Variation des teneurs en Fe et métaux de base des oxydes de fer en fonction de la profondeur dans la zone d'oxydation d'un gisement sulfuré à métaux de base (Nickel, 1984).
- Fig. 6 - Isothermes d'adsorption de cations divalents et d'anions (en micro-mole/m<sup>2</sup>) sur la goëthite en fonction du pH (Thorner, 1992).
- Fig. 7 - Diagramme logfO<sub>2</sub>-pH localisant les grandes tendances des conditions du milieu naturel.
- Fig. 8 - Diagramme logfO<sub>2</sub>-pH pour le système S-H-O-Pb, C et Cl.
- Fig. 9 - Diagramme logfO<sub>2</sub>-pH pour le système S-H-O-Zn et C.
- Fig. 10 - Cd, diagramme logfO<sub>2</sub>-pH pour le système Cd-S-H-O, Cr et C.
- Fig. 11 - Diagramme logfO<sub>2</sub>-pH pour le système S-H-O-Hg et Cl.
- Fig. 12 - Diagramme logfO<sub>2</sub>-pH pour le système S-H-O-Cu-Fe et C.
- Fig. 13 - Diagramme logfO<sub>2</sub>-pH pour le système S-H-O-As-Fe.
- Fig. 14 - Diagramme logfO<sub>2</sub>-pH pour le système S-H-O-Ni-Fe et C.
- Fig. 15 - Diagramme logfO<sub>2</sub>-pH pour le système S-H-O-Cr-Pb-Cu-Zn-Fe et C.
- Fig. 16 - Concentrations calculées, en fonction d'une masse dissoute croissante, des divers éléments toxiques (As, Cu, Zn, Sn, Pb, Cr) stabilisés dans le vitrifiat de REFIOM.

- Fig. 17 - Evolution des concentrations en métaux lourds, lors de la dissolution croissante de sulfures, pour un micro-milieu à géhénite plus sulfures.
- Fig. 18 - Evolution des concentrations en métaux lourds, lors de la dissolution croissante du MAVIDIS.
- Fig. 19 - Relations entre temps (abscisses, en années), ratio eau/ciment, profondeur de carbonatation dans le ciment (ordonnées, en mm), en fonction de situation abritée de la pluie (tiretés) ou non (trait pleins), d'après Tuutti (1982).
- Fig. 20 - Schéma pour l'évolution dans le temps du pH dans le milieu "ciment" d'un stockage profond. D'après Atkinson, 1985, in Steadman 1986 (Côme et Chapman édés).
- Fig. 21 - Caractéristiques d'âge et de pH sur les échantillons de liants étudiés (mortiers archéologiques ou ciments anciens).

## Liste des tableaux

- Tabl. 1 - Principaux minéraux primaires ou de céméntation (en italique) des gisements métalliques.
- Tabl. 2 - Principaux minéraux oxydés secondaires des gisements métalliques.
- Tabl. 3 - Occurrences de minéraux silicatés à Zn, Ni, Cr.
- Tabl. 4 - Principales paragenèses supergènes de grands types de gisements métalliques (d'après Blain et Andrew, 1977).
- Tabl. 5A - Tableau synoptique des phases majeures primaires (caractères maigres) et secondaires (caractères gras) présentes dans l'environnement des gîtes minéralisés.
- Tabl. 5B - Tableau synoptique des phases majeures primaires (caractères maigres) et secondaires (caractères gras) présentes dans l'environnement des gîtes minéralisés.
- Tabl. 6 - Pb équations et constantes de dissociation utilisées.
- Tabl. 7 - Zn, équations et constantes de dissociation utilisées.
- Tabl. 8 - Equations et constantes de dissociation utilisées.

- Tabl. 9 - Equations et constantes de dissociation utilisées.
- Tabl. 10 - Cu, équations et constantes de dissociation utilisées.
- Tabl. 11 - As, équations et constantes de dissociation utilisées.
- Tabl. 12 - Ni, équations et constantes de dissociation utilisées.
- Tabl. 13 - Cr, équations et constantes de dissociation utilisées.
- Tabl. 14 - Vitrifiat de REFIOM (RECORD 8), paramètres chimiques principaux (moyennes) et évaluation de la distribution des phases en poids pour cent : réconciliation entre la composition des phases minéralogiques constitutives et la composition globale de l'échantillon (calculs modaux).
- Tabl. 15 - MAVIDIS (Rhône Poulenc), paramètres chimiques principaux (moyennes) et évaluation de la distribution des phases en poids pour cent : réconciliation entre la composition des phases minéralogiques constitutives et la composition globale de l'échantillon (calculs modaux).
- Tabl. 16 - Comparaisons entre les constantes thermodynamiques de produits cristallins (cr) et amorphes (am).
- Tabl. 17 - Données thermodynamiques utilisées pour calculer les constantes de dissolution des phases vitreuses, énergie libre de réaction ( $\Delta G^{\circ}_R$ ), K constante d'équilibre, (cr) cristallin, (am) amorphe, avec  $\text{Ca}^{(+2)}$ ,  $\text{Mg}^{(+2)}$ ,  $\text{Fe}^{(+2)}$ ,  $\text{Fe}^{(+3)}$ ,  $\text{Zn}^{(+2)}$ ,  $\text{Na}^{(+2)}$ ,  $\text{SiO}_2$  (aq),  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ,  $\text{Al}^{(+3)}$ ,  $\text{Pb}^{(+2)}$ ,  $\text{Cu}^{(+2)}$ ,  $\text{HPO}_4^{(-2)}$ ,  $\text{Cu}^{(+2)}$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ,  $\text{K}^{(+1)}$ .

## **Introduction**

**B. Côme et P. Piantone**

### **RAPPEL DES OBJECTIFS ET DU CADRE DE L'ETUDE GLOBALE**

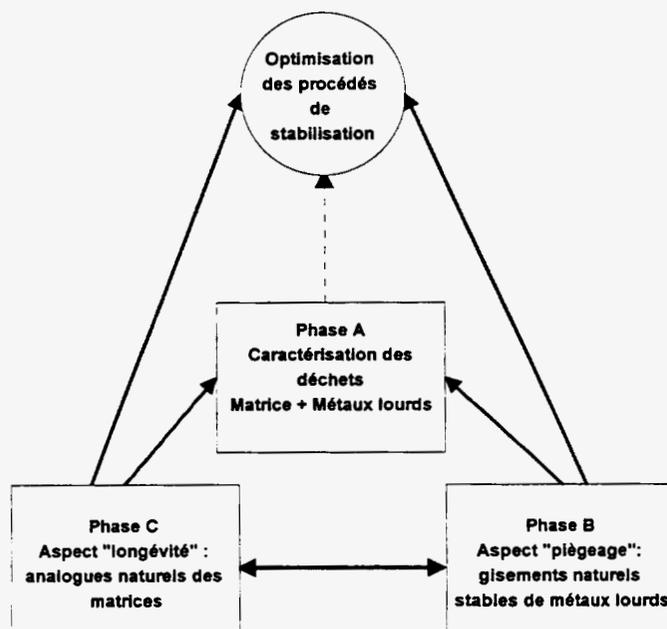
La réglementation française impose que les déchets ultimes soient stabilisés avant stockage (ou banalisation). Des procédés appropriés sont élaborés dans ce but : incorporation dans des liants hydrauliques, dans des bitumes, voire vitrification ; il permettent une acceptabilité des déchets en stockage. Cette dernière repose sur des seuils de relargage en éléments polluants, mesurés à partir des tests de lixiviation normalisés (ex. NX 31-210 ou 31-211). Cependant, ces tests ne permettent pas d'accéder au comportement à long terme de ces déchets ainsi stabilisés (dégradation éventuelle de la matrice stabilisante, néoformations minérales, augmentation des seuils de relargage...).

Compte tenu des échelles de temps envisageables pour ces phénomènes affectant des substances élaborées expressément pour durer des siècles (voire des millénaire), seule la nature peut fournir des objets d'étude raisonnablement similaires ("analogues") à ces déchets, ayant évolué (ou non) sur le long terme, et dont il est possible de reconstituer l'évolution. On notera que l'apport de l'analogie est dès maintenant pris en compte dans le projet de norme AFNOR sur le comportement à long terme des déchets (X30-407).

En préalable aux travaux expérimentaux proprement dit, un cadre conceptuel approprié a été élaboré pour la démarche analogique applicable aux déchets industriels, en s'appuyant sur la vaste expérience déjà disponible en matière de déchets radioactifs. Initialement, sept types de déchets industriels (minéraux) ont été proposés au BRGM par l'Association RECORD, en vue d'identifier des matériaux naturels analogues, d'étudier le comportement de ces derniers in-situ et au laboratoire, et d'établir des pronostics quant à la longévité de ces déchets. La figure 1 schématise les interactions entre les différentes étapes de l'approche analogique développée dans ce projet.

Le projet est donc organisé en trois phases :

- phase A - Orientation et analyses préliminaires : étude des déchets sélectionnés et propositions de formations géologiques analogues ;
- phase B - A partir de matériaux estimés analogues à certains des déchets, identification de procédés de solidification/stabilisation potentiellement adaptés ;
- phase C - Evaluation de la stabilité à long terme de déchets existants par examen de leurs analogues naturels.



**Fig. 1 - Diagramme conceptuel de l'organisation du projet "Analogues Naturels de Déchets Industriels".**

La phase A (1993-1994) a permis d'examiner 7 types de déchets industriels et d'aboutir à l'identification de 2 types de "cibles naturelles" potentiellement analogues à certains d'entre eux.

La phase C (1994 - 1995) a vu l'application de la démarche analogique à l'étude du comportement à long terme des déchets suivants (cf. liste contractuelle) :

- n°8 (vitrifiat de REFION) ;
- n°6 (boues d'hydroxydes).

Le présent rapport concerne la phase B (1996 - 1997), troisième et dernière phase du programme. On rappelle qu'une des conclusions de la phase "C" a été la nécessité d'étendre la notion d'analogie naturelle de déchet, en se focalisant non plus seulement sur une analogie de composition de la matrice du déchet, mais également sur les métaux lourds qui en constituent la fraction polluante. C'est ainsi que le concept de la phase "B" (3<sup>me</sup> et dernière année du programme) a sensiblement évolué par rapport à la version initialement évoquée en 1993 au début du programme.

## **L'APPROCHE ANALOGIQUE : QUELQUES RAPPELS**

S'il est possible d'étudier au laboratoire, sur de petits échantillons et à court terme, l'évolution de déchets bien caractérisés, l'extrapolation de ces résultats à grande échelle et sur le long terme pose le problème de la validation de toute prévision en la matière.

Bien que, notamment dans le domaine minier, certains tas de résidus (stériles) anciens ne manquent pas de similitudes avec des dépôts superficiels de déchets plus récents, bon nombre de ces derniers n'existent que depuis quelques dizaines d'année ; l'observation directe des déchets "modernes" en condition de stockage ou de banalisation est généralement insuffisante pour établir de façon convaincante le bien-fondé des prévisions relatives à leur stabilité à long terme.

Depuis une dizaine d'année, la communauté internationale des Sciences de la Terre a reconnu que certains matériaux naturels judicieusement choisis pouvaient servir d'analogues à des produits résultant de l'activité humaine ; ce concept a été largement développé dans le domaine du stockage des déchets radioactifs de haute activité en formation géologique profonde, en vue de contribuer à la validation des études de sûreté en ce domaine. Dans un cadre conceptuel identique, on définit alors un analogue naturel de déchet industriel comme un matériau (naturel) montrant avec le déchet considéré une similarité suffisante en terme de composition (minéralogie, spéciation des espèces métalliques), de situation (stockage ou banalisation en surface), et de mécanismes d'évolution (exemple : altération d'origine météorique, etc.). Il est admis dès le départ qu'il n'existe pas d'analogue parfait pour quelque déchet que ce soit (il y aurait identité et non analogie) ; les multiples connaissances des spécialistes appropriés (géologues, minéralogistes, gîtologues ; etc.) doivent donc être associées en vue du choix de la meilleure analogie possible. L'approche analogique est en effet multidisciplinaire par essence.

La mise en oeuvre de l'approche analogique en matière de comportement de déchets industriels se décompose en plusieurs étapes :

- l'examen détaillé au laboratoire d'un déchet candidat permet d'identifier, par comparaison avec des matériaux géologiques préalablement connus, une contrepartie naturelle acceptable qui sera également caractérisée au laboratoire sous forme d'échantillons de matériau sain ;
- par ailleurs, ce matériau naturel, en masse, sera étudié à grande échelle du point de vue de son évolution géologique (altération, etc.) ; il sera donc possible de valider, sur le matériau naturel, la description des mécanismes d'évolution et de relargage éventuel de substances telles que les métaux lourds.

L'analogie de composition et de comportement, établie à court terme, ajoutera une force de conviction déterminante aux extrapolations faites à propos du comportement à long terme du déchet. Cette force de conviction sera encore accrue si des modélisations prévisionnelles ont pu être réalisées à la fois sur le matériau naturel et sur le déchet. On pourra alors admettre que ces modèles et calculs ont été, au moins partiellement, validés. La figure 2 schématise les interactions entre les différentes étapes de l'approche analogique.

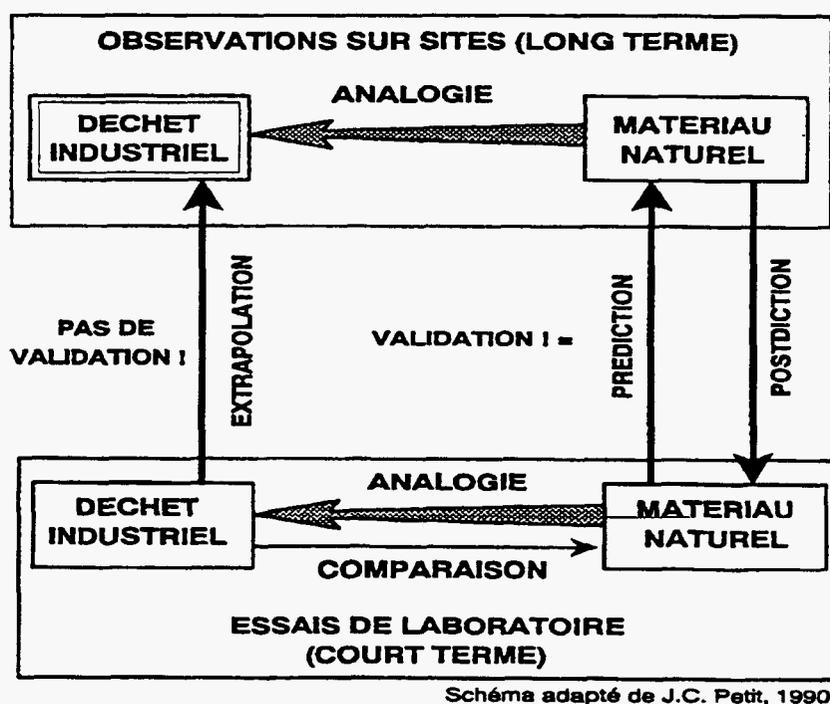


Fig. 2 - L'approche analogique et son applicabilité aux déchets industriels. Adapté de J.C. Petit (1990).

## LE PROGRAMME DE TRAVAIL REALISE EN 1996-1997

La phase B s'est principalement attachée à l'examen de gisements naturels de métaux lourds représentant la fraction polluante des déchets industriels candidats, et aux formes stables de ces métaux (ces occurrences naturelles, ayant survécu très longtemps depuis leur formation, pouvant être qualifiées de stables ou, au moins, très peu évolutives). Les combinaisons ainsi identifiées pourront être recherchées ou favorisées, lors de la "production" des déchets industriels en question. A noter qu'une approche similaire avait été préconisée dès 1985 par le BRGM, lors d'une étude de gisements naturels de Terres Rares, analogues de certains radionucléides, en vue du stockage géologique définitif de ces derniers (Cantinolle *et al.*, 1986).

En outre, à travers la modélisation thermodynamique de la dégradation de deux vitrifiats elle cherche à évaluer la pertinence de cette méthode et son apport dans l'analyse du comportement des métaux lourds lors des processus physico-chimiques mis en jeux :

- achèvement du traitement analogique du vitrifiat (n°8), par une modélisation de son évolution lors d'une lixiviation par une eau de pluie ;
- modélisation de l'évolution lors d'une lixiviation par une eau de pluie d'un "MAVIDIS" (produit d'incinération de déchets industriels) soumis par Rhône Poulenc.

Enfin, un examen bibliographique sommaire des potentialités de l'approche analogique à des déchets stabilisés par liants hydrauliques a été réalisé.

## **EXPOSE DES PRINCIPAUX RESULTATS**

Les résultats obtenus par cette phase sont présentés en trois grands chapitres :

- le premier chapitre est constitué par une synthèse sur l'identification des formes minérales stables au cours de l'altération météorique des gisements métalliques à Pb, Zn, Cd, Hg, Cu, As, Ni, Cr. Cette synthèse est accompagnée par un essai de réconciliation entre les données thermodynamiques concernant les métaux et les observations faites sur le milieu naturel ;
- le second chapitre, après un rappel sur la minéralogie et la chimie des déchets candidats (n° 8 et MAVIDIS), est constitué de deux volets. Le premier s'intéresse à l'estimation des données thermodynamiques nécessaires à la modélisation de la dégradation des déchets ; le second développe la modélisation et une critique des résultats à travers les connaissances acquises sur le milieu naturel ;
- le troisième chapitre concerne une note de synthèse sur les ciments comme milieu de confinement et la question de leur durabilité.

# **1. Les métaux lourds dans la nature et dans les déchets**

## **1.1. APPROCHE NATURALISTE PAR L'IDENTIFICATION DE FORMES MINÉRALES STABLES AU COURS DE L'ALTERATION MÉTÉORIQUE DE GISEMENTS MÉTALLIQUES A Pb, Zn, Cd, Hg, Cu, As, Ni, Cr (C. LEDUC)**

### **1.1.1. Introduction**

Cette étude bibliographique a pour objectif d'identifier les formes naturelles stables de huit métaux à fort potentiel toxique choisis en fonction de leur présence fréquente dans les déchets industriels et ménagers. Par analogie à ces phases stables, on pourra envisager des formes pérennes de piégeage des métaux dans des conditions de surface.

Les formes minéralogiques naturelles primaires les plus courantes sous lesquelles s'expriment les métaux sont les composés sulfurés. Plus accessoirement, ce sont des silicates ou des oxydes. Les sulfures et les silicates sont généralement instables à des degrés divers dans des conditions de surface.

Nous donnerons un aperçu de la stabilité des formes minéralogiques, la plupart secondaires, qui se sont donc formées dans la zone oxydation des gisements sulfurés ou plus spécifiquement (cas du Ni latéritique), dans le profil latéritique de certaines roches. En premier lieu, les grands traits de la géochimie des huit métaux candidats sont rappelés.

Ensuite une comparaison critique entre les équilibres observés (données du milieu naturel) et les équilibres modélisés (données thermodynamiques) sera faite. Une première discussion sur la cohérence interne des données thermodynamiques utilisées sera abordée, et une comparaison entre les données issues du milieu naturel et les équilibres modélisés sera présentée.

### **1.1.2. Grands traits de la géochimie et minéralogie des éléments métalliques candidats**

Ces données sont tirées, sauf mention contraire, des deux ouvrages de base de Goldschmidt (1958) et de Wedepohl (1969-1979).

Métal	Sulfures	Sulfosels	Arséniures	Oxydes	Silicates	Principaux gisements
Plomb	Galène PbS	Bourbonite CuPbSbS <sub>3</sub> Boulangérite Pb <sub>5</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>11</sub> Jamesonite Pb <sub>4</sub> FeSb <sub>6</sub> S <sub>14</sub> Jordanite Pb <sub>27</sub> As <sub>14</sub> S <sub>42</sub>				Polymétalliques Hydrothermaux id id id
Zinc	Blende ZnS			Gahnite ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Franklinite (Zn,Mn)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Willémite Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Polymétalliques Sédex métamorphisés Métamorphisés
Cadmium	<i>Greenockite</i> <i>CdS (1)</i>					Polymétalliques
Cuivre	Chalcopyrite CuFeS <sub>2</sub> Bornite Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> <i>Covellite</i> <i>CuS</i> <i>Chalcocite (1)</i> <i>Cu<sub>2</sub>S</i>	Tennantite (Cu,Zn) <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub> + Fe, Ag Tetraédrite (Cu,Zn) <sub>12</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub> + Fe, Ag Enargite Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>		<i>Cuprite</i> <i>Cu<sub>2</sub>O</i>		Polymétalliques, Shales et Porphyriques Porphyriques et shales id id Hydrothermaux id Porphyriques et Epithermaux
Mercure	Cinabre Métacinabre HgS					Hydrothermaux
Arsenic	Mispickel FeAsS Réalgar AsS Orpiment As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		Voir Cu, Ni			Hydrothermaux et Sulfures massifs Epithermaux Epithermaux
Nickel	Pentlandite (Fe,Ni) <sub>9</sub> S <sub>8</sub> Millérite NiS <i>Violarite (1)</i> <i>(Ni, Fe)<sub>3</sub>S<sub>4</sub></i>		Rammelsbergite NiAs <sub>2</sub> Ni-Skutterudite (Ni, Co)AS <sub>3</sub> Ni As <sub>3</sub>			à sulfures Ni-Cu massifs dans ultrabasites id id Hydrothermaux à à Ni, Co, Bi, Ag Id
Chrome				Chromite FeCrO <sub>4</sub>		liés aux ultrabasites

(1) Egalement minéral primaire

Tabl. 1 - Principaux minéraux primaires ou de cémentation (en italique) des gisements métalliques.

## Plomb

La géochimie du Pb dans les minéraux et roches de la lithosphère est dominée par son double caractère chalcophile et lithophile<sup>2</sup>. Comme élément chalcophile, il se trouve principalement sous forme de sulfure de Pb, la galène (PbS) ainsi que dans un grand nombre de sulfosels où il intervient comme cation. Ces minéraux sont présentés dans le tableau 1.

En tant qu'élément lithophile, Pb se localise dans un grand nombre de minéraux majeurs des roches. En raison de rayons ioniques voisins, Pb (II) se substitue à Sr, Ba, K et même à Ca dans le réseau de silicates potassiques (feldspaths, micas) et dans les phosphates comme l'apatite.

Dans la zone d'oxydation des gisements sulfurés, les ions Pb (II) des solutions percolantes réagissent avec les anions carbonates, phosphates, sulfates, chromates et vanadates pour former des composés très stables. Le tableau 2 présente ces minéraux et leur formule structurale. En contexte chaud et aride où prévalent des conditions de Eh élevé, Pb (II) est oxydé en Pb (IV) qui s'exprime sous forme d'oxydes de Pb de même structure que le rutile (minium  $Pb_2^{(+2)}Pb^{(+4)}O_4$  et plattnérite  $PbO_2$ ).

## Zinc

Le zinc est un élément métallique à la fois chalcophile et lithophile. Comme élément chalcophile, il se trouve principalement sous forme de sulfure de Zn, la blende (ZnS). Par contre à la différence de Pb, il forme moins de sulfosels (tabl. 1).

En tant qu'élément lithophile, sa géochimie est déterminée principalement par la similitude de rayon ionique de Zn (II) et de métaux du groupe Fe-Mg (Fe, Mg, Ni, Co, Mn divalents) spécialement Fe (II), Mg (II). Ceci est clairement mis en évidence par la présence de Zn (II) dans les positions structurales de Fe (II) et Mg (II) dans les minéraux ferromagnésiens de roches granitiques (biotites, amphiboles). Dans certains minéraux de roches basiques, magnétite et ilménite, il occupe aussi les positions structurales du Fe (II) et du Mg (II).

Zn (II) forme dans certaines conditions des silicates comme, par exemple, l'hardystonite (groupe des mélilites), et des oxydes (spinelles) (tabl. 1 à 3). Dans la zone d'oxydation des gîtes sulfurés se forment des composés secondaires de Zn plus ou moins stables : carbonates, phosphates et arséniate (tabl. 2).

Durant l'altération météorique des roches puis du transport des produits d'altération dans les sédiments, Zn s'accumule dans la fraction détritique plus ou moins riche en oxydes de fer.

---

<sup>2</sup>Les éléments chalcophiles sont ceux qui ont une forte affinité avec le soufre et qui forment avec lui des minéraux sulfurés. Les éléments lithophiles sont ceux qui entrent dans la structure des silicates.

Métal	Carbonates	Sulfates	Arséniates	Phosphates	Chromates	Silicates	Oxydes
Plomb	Cérosite PbCO <sub>3</sub>	Anglésite PbSO <sub>4</sub> Plumbojarosite PbFe <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>12</sub>	Beudantite PbFe <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> )(SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>6</sub> Mimetite Pb <sub>5</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl Adamite Zn <sub>2</sub> (AsO <sub>4</sub> )(OH)	Plumbogummite PbAl <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> ·H <sub>2</sub> O Pyromorphite Pb <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl	Crocoite PbCrO <sub>4</sub> Fornacite <i>(Pb, Cu)<sub>3</sub>(CrO<sub>4</sub>)(AsO<sub>4</sub>)(OH)</i>		Litharge PbO Minium Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Zinc	Smithsonite ZnCO <sub>3</sub> Hydrozincite Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	Goslarite ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O				Hémimorphite (calamine) Zn <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>7</sub> Willémite Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	
Cadmium	Oravite CdCO <sub>3</sub>						Monteponite CdO
Cuivre	Malachite Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> Azurite Cu <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>	Chalcanthite Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O Antlérite Cu <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>4</sub> Brochantite Cu <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>6</sub>	Olivérite Cu <sub>2</sub> (AsO <sub>4</sub> )(OH) <sub>3</sub>	Pseudomalachite Cu <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> Turquoise Cu(Al, Fe) <sub>6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>8</sub> ·4H <sub>2</sub> O		Chrysocolle (Cu, Al) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ·nH <sub>2</sub> O Dioptese Cu <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	Ténorite CuO
Mercure							Montroydite HgO
Arsenic			Scorodite FeAsO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O Pharmacosidérite K <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>5</sub> ·6H <sub>2</sub> O voir Pb, Zn, Cu, Ni				Arsénolite As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Nickel	Gaspeite (Ni, Mg, Fe)CO <sub>3</sub>	Morenosite NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O Retgersite NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Annabergite Ni <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O				

*En italique : minéraux formés en climat chaud subaride à aride*

**Tabl. 2 - Principaux minéraux oxydés secondaires des gisements métalliques.**

Elément	Minéral	Groupe	Occurrence	Référence
Zinc	Hendricksite	Biotite	Gisement de Franklin (USA)	Wedepohl (1969-1979)
	Hardystonite	Méililite		
	Augite aegyrienne Zn	Pyroxène		
	Cummingstonite Zn	Amphibole		
	Trémolite Zn	Amphibole		
	Magnésioriébeckite Zn	Amphibole		
Nickel	Népouite	Serpentine (chrysotile)	Gisement supergène de Nouvelle-Calédonie	Wedepohl (1969-1979) Besset (1976)
	Pecorite	Serpentine (clino-chrysotile)		
	Willemsite	Talc		
	Schuachardite	Chlorite		
	Pimelite	Montmorillonite		
Chrome	Ouvarovite	Grenat	Dans zone de contact ultrabasites-roches carbonatées	Bariand et al. (1978)

Tabl. 3 - Occurrences de minéraux silicatés à Zn, Ni, Cr.

Les eaux de surface sont nettement sous saturées en Zn par rapport à la solubilité des carbonates et phosphates de Zn. Ces faibles concentrations en Zn dans les eaux naturelles sont vraisemblablement dues à un contrôle par l'adsorption.

### Cadmium

Cd a une forte affinité pour le soufre et c'est un élément plus chalcophile que Zn. Le cadmium a une forte tendance à se substituer à Zn dans le réseau de la blende qui est le minéral porteur du Cd le plus commun.

Au cours de l'altération météorique des gisements sulfurés, Cd peut demeurer dans la zone oxydée sous forme de sulfure, la greenockite (CdS), alors que le minéral hôte, la blende, a été altérée.

Dans les eaux de percolation, en milieu acide et en présence de  $Cl^{-1}$  et de  $SO_4^{(-2)}$ , Cd forme des complexes qui augmentent sa mobilité (Smith *et al.*, 1995). Dans des conditions fortement oxydantes Cd forme des "oxydés"<sup>3</sup> tels CdO et CdCO<sub>3</sub> (tabl. 2).

Dans les sols et les sédiments, la précipitation et l'adsorption sur les minéraux argileux et les hydroxydes, sont les processus les plus fréquents qui gouvernent la mobilité du Cd dans ces milieux.

<sup>3</sup> Les oxydés ou minéraux oxydés sont les minéraux secondaires renfermant de l'oxygène et qui proviennent plus ou moins directement de l'oxydation des sulfures.

En milieu aqueux, Cd est plus mobile que les autres métaux lourds tels que Pb (Smith *et al.*, 1995). Cd est transporté dans les eaux de surface sous forme d'ions hydratés ou de complexes organiques et inorganiques.

### **Mercure** (Jonasson et Boyle, 1972)

Le mercure se trouve dans la nature sous plusieurs formes. Les principaux minéraux primaires de mercure sont le cinabre (HgS) et sa variété polymorphe le métacinabre. Le mercure natif est par comparaison plus rare. Quelques sulfosels comme la tétrahédrite  $[A_{12}B_4X_{13}]$ , A=Ag, Cu, Fe, Hg, Zn ; B=As, Sb, Te ; X = S, Se, Te], peuvent renfermer jusqu'à 21 % de Hg. D'autres sulfures comme la blende et la pyrite  $FeS_2$  renferment du mercure en quantité variable (quelques dizaines de ppb à quelques %).

Le mercure possède quelques propriétés particulières qui lui permettent de migrer à la fois par des moyens mécaniques et chimiques sous forme solide, dissoute ou sorbée ou gazeuse.

A l'état naturel Hg existe sous trois états de valence :

- la forme mercurique Hg (II) est présente communément dans la plupart des minéraux de mercure, minéraux supports et sous forme dissoute ;
- la forme mercureuse Hg (I) prévaut si les conditions sont moins oxydantes. Elle peut aussi résulter de la réduction des ions mercuriques, par exemple, par des ions ferreux ou des produits organiques présents dans les sols ;
- le troisième état d'oxydation de Hg est l'état de valence zéro, Hg (0). Le mercure métallique est connu à l'état liquide comme produit d'oxydation des sulfures dans la zone d'oxydation des gisements, à l'état gazeux dans l'atmosphère et dans les eaux souterraines où il est modérément soluble.

Le cinabre et le métacinabre, les deux principaux sulfures de mercure, sont résistants à l'oxydation. On trouve ainsi le cinabre dans les affleurements où les sulfures de fer ont été lessivés. De plus, ce dernier est transporté dans les cours d'eau à de grandes distances de son origine.

Hg principalement divalent, se trouve à l'état dissout dans les eaux qui lessivent les sulfures. Il est généralement présent sous forme de carbonates ou de sulfates complexes selon l'espèce anionique prédominante et les conditions de Eh-pH.

### **Cuivre**

La géochimie de Cu dans les minéraux et roches de la lithosphère est dominée par son caractère très chalcophile. Ainsi s'exprime-t-il surtout sous forme de sulfures - le plus souvent la chalcopyrite - et de sulfosels dans les gisements de Cu (cf. tabl. 1). Dans les roches basiques il se rencontre fréquemment sous forme d'inclusions de chalcopyrite.

Par contre, le cuivre ne semble pas montrer de tendance à être incorporé de manière préférentielle dans une des structures qui constituent les minéraux majeurs des roches tels que les pyroxènes, péridots, amphibole et biotites.

L'altération météorique des gisements cuprifères produit principalement des carbonates de cuivre dont les plus fréquents sont la malachite  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  et l'azurite  $\text{Cu}_3\text{CO}_3(\text{OH})_2$  (cf. tabl. 2). En climat chaud et aride se produisent de nombreux phosphates et arsénates ainsi que des sulfates de cuivre. Dans les conditions plus réductrices de la zone de cimentation, on trouve des composés cuivreux Cu (I) tels que la cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$  souvent associée à du cuivre natif Cu (0).

D'une manière globale, le cuivre est un élément assez mobile durant l'altération des gîtes à Cu. Cette mobilité se traduit par la formation d'auréoles de dispersion larges dans l'environnement des gisements. Ceci est dû à la forte solubilité du Cu sous forme de sulfates comme le montre les fortes concentrations en Cu des eaux de mines. D'importantes quantités de Cu peuvent être adsorbées par les argiles et oxydes de fer de la zone d'oxydation, des sols et des sédiments proches des gisements.

#### **Arsenic (Boyle et Jonasson, 1973)**

Dans la nature, As s'observe principalement sous trois états d'oxydation : état métallique (0) et états (III) et (V). L'état métallique est assez rare alors que les états (III) et (V) sont fréquents dans une variété de minéraux complexes et de sels dissous dans les eaux naturelles.

As natif est relativement commun à certains types de gisement en dépit du fait que cet élément a un caractère chalcophile très marqué formant des sulfures et une grande variété de sulfosels notamment avec Cu, Ag, Zn, Hg, Pb et Fe (cf. tabl. 1). As forme des minéraux oxydés complexes dans la nature constitués d'arsénates, arsénio-sulfates, et autres sels complexes oxydés de cet élément (cf. tabl. 2)

Les états d'oxydation (0) et (III) de As sont caractéristiques de processus réducteurs (endogènes) et l'état (V) est produit dans des conditions exogènes les plus oxydantes. En raison de l'hydrolyse rapide de ses formes ioniques en solution aqueuse, As n'a pratiquement pas de chimie cationique sauf dans des conditions très acides. En conséquence As forme des complexes anioniques et des polymères mobiles avec l'oxygène et le soufre dans les processus naturels. Le cycle général des principales transformations d'As dans la nature est représenté sur la figure 3.

Durant l'altération météorique des roches et des minéraux porteurs de As, cet élément rentre dans le cycle supergène principalement sous forme d'arsénates solubles (état V). Quand les conditions sont très acides et que les eaux de percolation rencontrent peu de carbonates As est relativement mobile et peut migrer à des distances importantes. Lorsque les solutions sont faiblement acides à alcalines As est relativement immobile à cause de phénomènes d'hydrolyse et de coprécipitations avec en particulier les oxydes

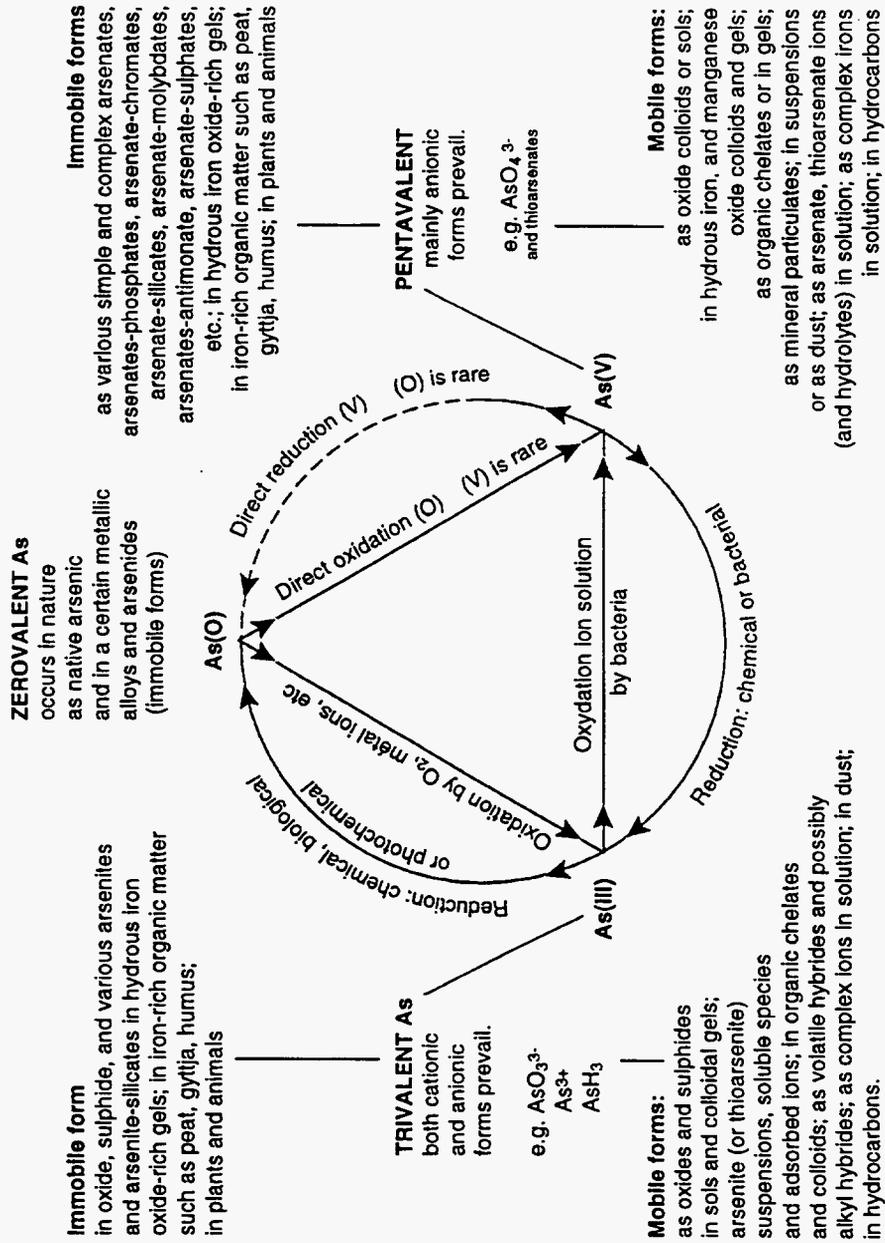


Fig. 3 - Cycle général des principales transformations de As dans la nature (Boyle et Jonasson, 1973).

de fer hydratés (limonite, etc.). Fe, Co, Ni, Pb, Zn en solution réagissent avec les anions arséniate solubles pour former des arséniate stables tels que la scorodite  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , l'érythrite  $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , l'annabergite  $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , la beudantite  $\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$  et l'adamite  $\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ . Cependant à plus long terme, dans des condition d'oxydation et de lessivage très intense (solutions très acides), ces composés secondaires sont détruits graduellement et As peut être lessivé de la partie oxydée des gisements pour se disperser ensuite dans les eaux souterraines et de surface. Néanmoins, ce phénomène est lent et la teneur de As dans les eaux est contrôlé par adsorption sur des oxydes hydratés de fer, l'humus et une grande variété de colloïdes.

Dans les eaux de surface, les petites quantités de As dissout sont précipitées dans les sols, les sédiments principalement par adsorption sur les particules minérales, les argiles et les colloïdes, notamment les oxydes hydratés de fer. Tous les types d'oxydes hydratés de fer tendent à concentrer As parce que les anions arséniate négatifs sont fortement adsorbés par ces colloïdes positifs. Il peut se former de la scorodite très stable. Les gels phosphatés tendent aussi à concentrer As en raison du remplacement isomorphe de  $(\text{PO}_4)^{3-}$  par  $(\text{AsO}_4)^{3-}$  (série isomorphe pyromorhite-mimétite). Ce phénomène de rétention de l'arsenic par les phosphates en l'occurrence les minéraux du groupe de la crandallite  $[(\text{AB}_3(\text{XO}_4)_2(\text{OH}, \text{F}))$  avec  $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \dots$ ;  $\text{B} = \text{Al}, \text{Fe}^{(+3)}$ ;  $\text{X} = \text{As}, \text{P}, \text{Si} \dots]$  est bien connu dans les latérites où il a été décrit.

## Nickel

Les sulfures et arséniures sont les principaux minéraux primaires des gisements de Ni (cf. tabl. 1). Dans les roches, il n'y a pas de minéraux constitutifs de Ni ; cependant des sulfures nickélifères (penlandite et pyrrhotite) se trouvent comme minéraux accessoires dans les roches ultrabasiques. Dans ces dernières, Ni se substitue à Mg dans le réseau de l'olivine. Ce minéral peut renfermer entre environ 0,2 et 0,4 % de Ni.

Ni est un élément très mobile durant l'altération météorique des gisements à Ni et des roches. L'oxydation des sulfures donne principalement naissance à des arséniate et des carbonates de Ni (cf. tabl. 2).

L'altération latéritique de roches ultrabasiques riches en minéraux porteurs du Ni (olivine, pyroxène et serpentine) entraîne une concentration supergène du Ni à la base du profil latéritique (Besset, 1976 ; Colin, 1985). Des phyllosilicates<sup>4</sup> à Ni se forment à partir du Ni libéré par l'altération des silicates nickélifères primaires (cf. tabl. 3).

Dans les eaux de surface, les anions qui peuvent limiter la mobilité du Ni sont les phosphates, les carbonates et les hydroxydes.

---

<sup>4</sup>Les phyllosilicates sont des silicates de structure lamellaire possédant un excellent clivage. Les principaux groupes de phyllosilicates sont les micas, les chlorites et les argiles.

## Chrome

Dans la nature Cr se trouve essentiellement à l'état trivalent Cr (III) mais il existe des espèces à Cr hexavalent Cr (VI). Dans les roches ultrabasiques et basiques Cr (III) se trouve en substitution isomorphique de Fe (III) et Al (III) dans des oxydes ferrifères. La chromite est le plus commun de ces oxydes et constitue des concentrations économiques. Cr (III) peut entrer dans le réseau d'autres oxydes de fer et de certains silicates (cf. tabl. 3).

Les spinelles à Cr sont très résistants à l'altération météorique. Cependant dans des conditions très oxydantes, de type latéritique, Cr (III) très inerte peut s'oxyder en Cr (VI) en donnant des anions chromates  $(CrO_4)^{2-}$  très mobiles. L'ion chromate s'hydrolyse et précipite généralement avec les hydroxydes de fer (Nickel et Daniels, 1985). Les chromates peuvent précipiter avec des cations métalliques comme Pb ou, dans des conditions arides, donner naissance à des minéraux complexes à radicaux sulfatés (cf. tabl. 3).

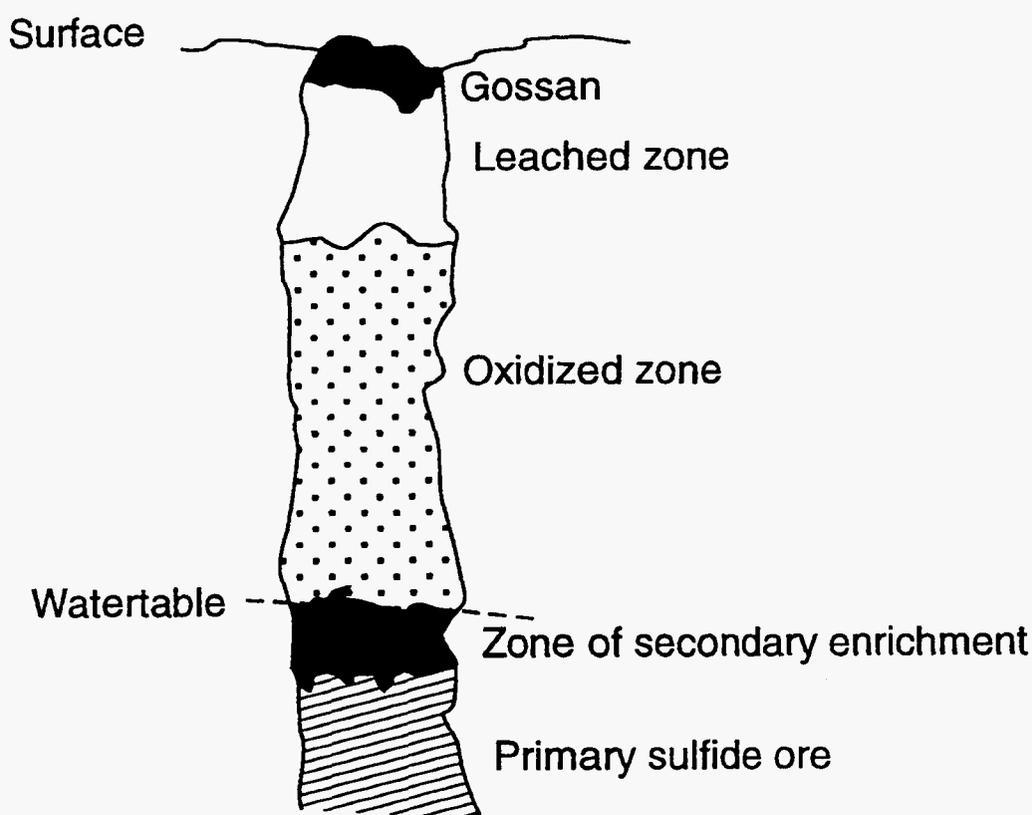
Dans les sols, les chromates peuvent être réduits en Cr (III) par les substances organiques et Fe (II) (Smith *et al.*, 1995).

### 1.1.3. Profils d'altération supergène des gisements sulfurés - Associations minérales supergènes caractéristiques

Quand un dépôt métallifère sulfuré est exposé en surface il est soumis aux eaux d'infiltration chargées en oxygène et gaz carbonique atmosphériques et en ions. Ces agents atmosphériques déstabilisent les sulfures métalliques primaires du gisement et il se produit un rééquilibrage du corps sulfuré donnant naissance à des minéraux secondaires sulfurés et oxydés. Les concentrations en oxygène et gaz carbonique des solutions sont fonction du régime des eaux et diminuent généralement en profondeur provoquant ainsi une zonation dans le profil météorique.

Ainsi, idéalement dans les profils d'altération des gisements sulfurés arrivés à maturité (fig. 4), on observe de haut en bas :

- la zone à oxydes et hydroxydes de fer lessivée en métaux (chapeau de fer ou gossan) ;
- la zone d'oxydation, située au-dessus de la surface phréatique, en régime de percolation d'eaux acides et oxydantes ; dans cette zone les sulfures sont instables et leurs produits de décomposition précipitent sous forme d'oxydes et hydroxydes de fer et de minéraux métalliques oxydés ou sont entraînés plus bas vers la zone de cimentation ;
- la zone de cimentation ou d'enrichissement supergène en métaux située dans la zone saturée sous la surface phréatique ; dans cette zone, les conditions de Eh et pH chutent fortement et il se forme des minéraux sulfurés secondaires ;



**Fig. 4 - Représentation générale des zones du profil d'altération développé sur un gisement sulfuré métallique (Willimas, 1990).**

En raison des nombreux facteurs intervenant dans l'altération des gisements sulfurés (climat, morphologie, typologie des gisements), il existe une grande variété de profils d'altération. Néanmoins, Blain et Andrew (1977), se fondant sur l'altération de grands types de gisements sulfurés massifs (gîtes à Cu-Ni dans ultrabasites, à Cu-Zn et à Pb-Zn en environnement silicaté, à Pb-Zn en environnement carbonaté), distinguent quatre profils types dont les principales paragenèses minérales secondaires sont synthétisées dans le tableau 4. Remarquons que les profils développés sur les gîtes à Pb-Zn encaissés dans des roches carbonatées, donc en environnement tamponné, se caractérisent par une zone oxydée à prédominance de minéraux carbonatés de Pb et de Zn.

Type de gîte	Carbonates	Sulfates	Aréniates	Phosphates	Silicates	Oxydes, hydroxydes
Ni-Cu massifs associés à ultrabasites	Gaspéite (Ni,Mg,Fe)CO <sub>3</sub> Malachite Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>	Morénosite NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O Retgersite NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Annabergite Ni <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O		Silice SiO <sub>2</sub>	Hématite Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Goethite FeO(OH)
Cu-Zn massifs en environnement silicaté	Malachite Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> Azurite Cu <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>	Chalcocite Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O Antlérite Cu <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>4</sub> Brochantite Cu <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>6</sub>		Turquoise Cu(Al,Fe) <sub>6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>8</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Chrysocolle (Cu,Al) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ·nH <sub>2</sub> O	Hématite Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Goethite FeO(OH) Ténorite CuO
Pb-Zn massifs en environnement silicaté	Cérosite PbCO <sub>3</sub> Smithsonite ZnCO <sub>3</sub>	Plumbojarosite PbFe <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>12</sub> Anglésite PbSO <sub>4</sub>		Plumbojarosite PbAl <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> ·H <sub>2</sub> O Pyromorphite Pb <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl	Silice SiO <sub>2</sub> Hémimorphite Zn <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>7</sub> Willémite Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Hématite Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Goethite FeO(OH)
Pb-Zn en environnement carbonaté	Cérosite PbCO <sub>3</sub> Smithsonite ZnCO <sub>3</sub> Hydrozincite Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	Plumbojarosite PbFe <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>12</sub>			Silice SiO <sub>2</sub>	Hématite Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Oxydes Mn

Tabl. 4 - Principales paragenèses supergènes de grands types de gisements métalliques (d'après Blain et Andrew, 1977).

- la zone des sulfures hypogènes ou primaires ayant peu ou pas de contact avec les fluides météoriques.

Les zones d'altération les plus développées se situent dans les régions ayant subi une latéritisation profonde fortement lessivante (Australie SW, Afrique du Sud, SW des USA) qui a été suivie d'épisodes à aridité croissante ayant provoqué un abaissement important de la nappe phréatique (Taylor et Thornber, 1992).

#### 1.1.4. Stabilité supergène des minéraux métalliques et des principaux minéraux oxydés (exemples)

##### Plomb

Les minéraux oxydés de plomb sont très fréquents et généralement très stables dans la zone oxydée des gisements métalliques. Leur stabilité dépend toutefois des conditions de pH. A un pH proche de 7, la cérusite  $PbCO_3$  précipite. L'anglésite  $PbSO_4$  est stable à  $pH < 7$  et se détruit au profit de la cérusite si le pH augmente. Un autre sulfate, la plumbojarosite  $PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$ , est particulièrement répandu dans la zone oxydée de gisements de Pb en climat aride (Bariand *et al.*, 1978).

Les phosphates de Pb les plus répandus sont la pyromorphite  $Pb_5(PO_4)_3Cl$  qui forme une série continue avec la mimétite  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ , et la plumbogummite  $Pb,Al_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$ . En contexte chaud et aride, cette dernière constitue parfois le minéral secondaire plus stable de la zone d'oxydation (Nickel, 1984).

##### Zinc

Les carbonates de Zn (smithsonite  $ZnCO_3$  et hydrozincite  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ ) et les silicates de Zn (hémimorphite ou calamine  $Zn_4Si_2O_7(OH)_7$ ) sont stables à pH neutre à basique et sont maintenus dans les gossans<sup>5</sup> les moins évolués. L'hémimorphite est très fréquente en climat aride (Mexique, Iran, Magreb) (Bariand *et al.*, 1978).

En ce qui concerne les oxydes primaires de Zn, on sait que les spinelles zincifères, la gahnite  $ZnAl_2O_4$  et la franklinite  $(Zn,Mn)Fe_2O_4$ , sont des espèces métastables en domaine supergène. Ces minéraux, résistants au transport mécanique, se rencontrent dans les alluvions de cours d'eau (Deer *et al.* ; 1992, Hague, 1956).

La willémite  $Zn_2SiO_4$ , un silicate de Zn, a constitué un des principaux minéraux primaires porteurs du zinc dans le gisement métamorphisé de Franklin. Nous n'avons pas de donnée quant à sa stabilité supergène. Ce minéral se forme également dans la zone d'oxydation des gîtes à Zn surtout en climat chaud et aride (Bariand *et al.*, 1978).

<sup>5</sup> Terme anglais couramment utilisé en géologie pour désigner l'accumulation de produits résiduels riches en fer et en silice provenant du lessivage par les eaux météoriques d'un gisement de sulfures, en français chapeau de fer.

## **Mercure**

Le cinabre HgS est un minéral réputé métastable dans des conditions supergènes. Il peut être préservé comme minéral résiduel primaire dans les gossans (Boyle, 1995). Cependant certaines observations amènent à penser que le cinabre s'altérerait en surface avec formation de mercure natif et de cinabre secondaire (Wedepohl, 1969-1979). Il est toutefois difficile de distinguer les deux formes de cinabre.

Le cinabre est résistant au transport mécanique puisqu'on l'observe dans les alluvions à de fortes distances en aval des gîtes.

## **Cuivre**

La malachite  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  est le carbonate de cuivre le plus répandu. Elle se forme à pH proche de la neutralité et est fréquemment préservée dans la partie supérieure des gossans (Nickel et Daniels, 1985). On la trouve également dans les sols calcaires alcalins de pays arides ; par contre elle est instable dans les sols acides des régions humides (Rose *et al.*, 1979).

Le chrysocolle  $(\text{Cu},\text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$  est stable lorsque les solutions lessivantes renferment des quantités importantes de silice comme celles qui produisent les gossans siliceux en pays aride (Andrew, 1980 ; Nickel et Daniels, 1985). Un autre silicate de Cu, la diopside  $\text{CuSiO}_2(\text{OH})_2$ , est plus rare et semble particulièrement liée aux climats chauds arides ou non (Bariand *et al.*, 1978).

La ténorite CuO est un des rares oxydes métalliques secondaires stables dans la partie superficielle des zones oxydées. Elle est commune aux affleurements de gîtes de cuivre de pays chauds (Iran, Zaïre, Espagne) (Bariand *et al.*, 1978).

## **Arsenic**

La scorodite  $\text{FeAsO}_4.2\text{H}_2\text{O}$  est le minéral supergène à As le plus fréquent. Assez généralement les gîtes renfermant du mispickel donnent naissance en surface à des chapeaux à scorodite. C'est un arséniate très stable. Cependant dans des conditions d'altération intense la scorodite s'altère lentement en limonite et produit de l'acide arsénique et des arséniates solubles (Boyle et Jonasson, 1973).

Dans les gîtes à Zn, Pb ou à Ni renfermant As, des arséniates tels que l'adamite  $\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ , la beudantite  $\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$  et l'annabergite  $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2.8\text{H}_2\text{O}$ , sont produits dans la zone d'altération. Quand les conditions sont acides et s'il y a un drainage suffisant ces arséniates sont graduellement lessivés de la zone d'oxydation (Boyle et Jonasson, 1973). En contexte aride, une partie de As présent en surface des gossans pourrait être contenu dans la plumbogummite  $\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5.H_2\text{O}$  en raison du comportement similaire de As et de P (Nickel, 1984).

## Nickel

Les minéraux secondaires à Ni (carbonates : gaspeite  $(\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Fe})\text{CO}_3$  ; sulfates : retgersite  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , morenosite  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ; arséniate : annabergite) provenant de l'altération de gîtes sulfurés à Ni se forment à pH élevé. Ils tendent à être lessivés dans la partie supérieure des gossans (Nickel et Daniels, 1985).

Dans les profils latéritiques développés sur des dunites ou des pyroxénites serpentinisées des phyllosilicates nickélifères se produisent à partir de l'altération supergène des serpentines Ni primaires (Besset, 1976 ; Colin, 1985). Dans certaines conditions, ces phyllosilicates se concentrent à la base du profil pour former des gisements de Ni exploités notamment en Nouvelle-Calédonie et au Brésil. Ces silicates néoformations (cf. tabl. 3) se produisent pour des conditions alcalines.

## Chrome

La chromite  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  est un minéral primaire de Cr réputé stable à l'altération météorique. Ainsi la trouve-t-on en minéral résiduel des gossans (Nickel et Daniels, 1985) et dans la cuirasse de profils latéritiques (Totok et Friedrich, 1988). Toutefois certaines observations minéralogiques sur des grains de chromite latéritique font apparaître une altération en bordure avec un lessivage du Cr qui serait fixé par la goethite du profil (Friedrich *et al.*, 1987).

Sous certaines conditions oxydantes, des chromates métalliques peuvent se former dans la zone supergène des gisements métalliques. La crocoite  $\text{PbCrO}_4$  est un minéral supergène des filons à galène encaissés dans les roches ultrabasiques<sup>6</sup>. Il existe d'autres chromates de Pb dans lesquels Zn, Cu peuvent intervenir de même que les radicaux  $(\text{SiO}_4)$   $(\text{AsO}_4)$   $(\text{PO}_4)$ . Ils sont assez fréquents dans les zones d'oxydation des gisements à Pb, Zn contenant du cuivre et leur formation semble conditionnée par l'aridité du climat (Bariand *et al.*, 1978).

*En résumé, quelques règles générales se dégagent des observations précédentes.*

*Les carbonates et à un degré moindre les phosphates sont les minéraux secondaires les plus fréquents la zone d'oxydation des gîtes sulfurés. Les sulfates et halogénures plus solubles ne sont généralement préservées que dans les conditions particulières des milieux chauds et semi-arides à arides. Dans ce contexte, les solutions de la zone d'oxydation se chargent en anions en raison de l'importance de l'évapotranspiration et du lessivage limité. Les oxydes secondaires de cuivre sont les seuls oxydes métalliques relativement fréquents de la zone d'oxydation des gîtes sulfurés.*

---

<sup>6</sup> Ultrabasique, terme en relation avec la quantité de silice; autrefois la silice était comparée à un acide, plus la roche contenait de silice plus elle était considérée comme acide; ici roche contenant moins de 45% en poids de silice.

Quelques minéraux primaires de Hg, Cr et Zn sont réputés pour leur résistance à l'altération supergène. Ce sont soit des sulfures (cinabre), soit des oxydes (chromite, franklinite, gahnite).

### 1.1.5. Fixation des métaux par les oxydes et hydroxydes de fer

Dans la zone oxydée des gisements sulfurés, les oxydes et hydroxydes de fer se concentrent par enrichissement relatif vers le sommet du profil. Ces hydroxydes de fer fixent des quantités importantes de métaux libérés par l'altération des sulfures. Ceci est parfaitement démontré par l'exemple d'évolution des teneurs en Pb, Zn, Cu, As dans les oxydes de fer prélevés dans la zone d'oxydation d'un gisement polymétallique australien (fig. 5). On notera sur cet exemple le lessivage plus important de Pb, Zn et Cu par rapport à As des oxydes de fer pris à la surface du gossan. Ceci est probablement lié au pH plus acide des eaux de pluie (Thornber, 1983).

Pour les métaux divalents, le processus d'adsorption par les oxydes de fer est favorisé par les pH élevés, domaine où la goethite est chargée négativement (fig. 4). A l'opposé, les oxyanions tels que arsénates sont très fortement fixés par la goethite à des pH acide et jusqu'à pH 8, domaine dans lequel la goethite a un excès de charges positives.

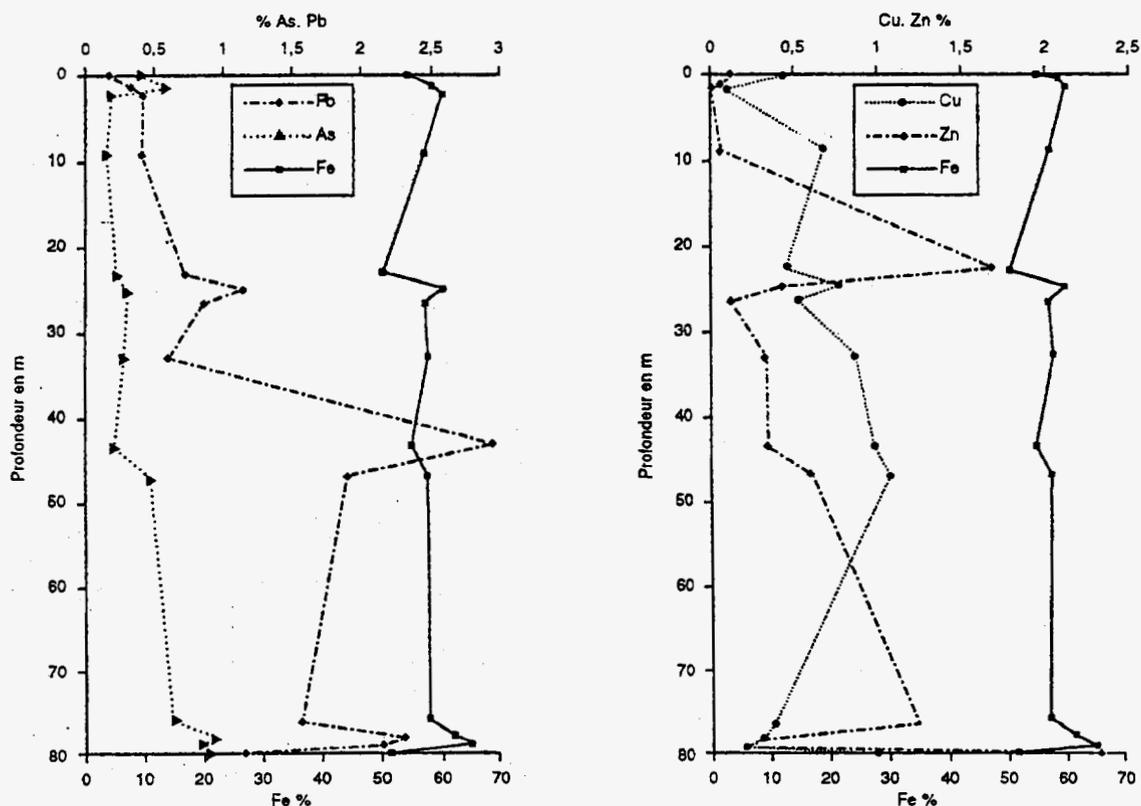


Fig. 5 - Variation des teneurs en Fe et métaux de base des oxydes de fer en fonction de la profondeur dans la zone d'oxydation d'un gisement sulfuré à métaux de base (Nickel, 1984).

Les phénomènes de coprécipitation des métaux avec la goéthite sont également contrôlés par le pH qui détermine notamment les quantités de métaux coprécipités (Thornber et Taylor, 1992). De même que pour l'adsorption, la coprécipitation est plus importante pour les pH élevés. Les ordres relatifs de coprécipitation et d'adsorption des métaux de base sont très similaires. Des données plus limitées concernant les anions indiquent néanmoins que comme l'adsorption la coprécipitation de ces espèces est favorisée par des conditions de pH plus faibles.

De ce qui précède on fera ressortir la forte propension qu'a As à être fixé par les oxydes et hydroxydes de fer dans une gamme de pH très large. C'est un processus de stabilisation de As envisageable.

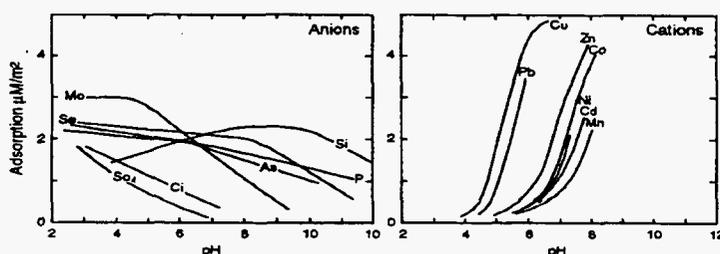


Fig. 6 - Isothermes d'adsorption de cations divalents et d'anions (en micro-mole/m<sup>2</sup>) sur la goéthite en fonction du pH (Thornber, 1992).

#### 1.1.6. Conclusions

Dans la nature, les métaux des gisements métalliques sulfurés et des roches soumis à l'altération météorique, se maintiennent sous des formes minéralogiques stables dans certaines parties des profils d'altération.

Les 8 métaux candidats peuvent ainsi se conserver sous l'une ou l'autre des ces formes (tabl. 5 A et 5 B) :

- minéraux primaires résiduels : spinelles (Cr, Zn), sulfures (Hg) ;
- minéraux secondaires : carbonates, phosphates, arséniate et silicates généralement plus stables que les sulfates et chlorures ;
- métaux adsorbés ou coprécipités par les oxydes de fer hydratés de la partie supérieure des profils.

Ainsi, d'ores et déjà, plusieurs voies de recherche sont entrevues pour une éventuelle stabilisation des 8 métaux candidats en analogie avec des formes naturelles stables. Il s'agit des :

- sulfures, Hg ;
- oxydes et silicates, Cr, Zn ;
- carbonates et/ou phosphates, Pb, Zn, Cu, Cd ;
- arséniate de fer, As ;
- silicates, Ni ;
- oxydes de fer, As.

Phase minérale	Pb	Zn	Cd	Hg	Cu	As	Ni	Cr
Galène [PbS]	•							
Bourbonite [PbCuSbS <sub>3</sub> ]	•							
Boulangérite [Pb <sub>5</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>11</sub> ]	•							
Jamesonite [Pb <sub>4</sub> FeSb <sub>6</sub> S <sub>14</sub> ]	•							
Jordanite [Pb <sub>14</sub> (As,Sb) <sub>6</sub> S <sub>23</sub> ]	•							
Minium [Pb <sup>(+2)</sup> Pb <sup>(+4)</sup> O <sub>4</sub> ]	•							
Plattnérite [Pb <sup>(+4)</sup> O <sub>2</sub> ]	•							
Anglésite [Pb <sup>(+2)</sup> SO <sub>4</sub> ]	•							
Plumbojarosite [Pb <sup>(+2)</sup> Fe <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>12</sub> ]	•							
Cérusite [Pb <sup>(+2)</sup> CO <sub>3</sub> ] (Groupe de l'Aragonite)	•							
Pyromorphite [Pb <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl] (groupe de l'Apatite)	•							
Mimetite [Pb <sub>5</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl] (groupe de l'Apatite)	•							
Beudandite [(Pb,Fe) <sub>3</sub> ((As,PO) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O] (groupe de la Vivianite)	•					•		
Plumbogummite [PbAl <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH,F)], (groupe de la Crandallite)	•					•		
Litharge (Massicot) [PbO]	•							
Crocoïte [PbCrO <sub>4</sub> ]	•							•
Blende [(Zn,Fe,Mn, Hg,Cd)S]		•	•	•				
Franklinite [(Zn,Mn <sup>(+2)</sup> ,Fe)(Fe <sup>(+3)</sup> ,Mn <sup>(+3)</sup> ) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] (groupe des Spinelles)		•						
Gahnite [(ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) (groupe des Spinelles)		•						
Willemite [Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ]		•						
Smithsonite [ZnCO <sub>3</sub> ] (groupe de la Calcite)		•						
Hydrozincite Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>		•						
Goslarite [ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O]		•						
Adamite [Zn <sub>2</sub> (AsO <sub>4</sub> )(OH)]		•				•		
Hémimorphite [Zn <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>7</sub> ]		•						
Greenockite [CdS]			•					
Otavite [CdCO <sub>3</sub> ]			•					
Monteponite [CdO] (oxydes du groupe du Périclase)			•					
Cinabre [HgS]				•				
Tétrahédrite [A <sub>12</sub> B <sub>4</sub> X <sub>13</sub> , A=Ag, Cu, Fe, Hg, Zn; B=As, Sb, Te; X = S, Se, Te]	•			•	•	•		
Montroydite [HgO]				•				
Hg (l)				•				

Tabl. 5 A - Tableau synoptique des phases majeures primaires (caractères maigres) et secondaires (caractères gras) présentes dans l'environnement des gîtes minéralisés.

Phase minérale	Pb	Zn	Cd	Hg	Cu	As	Ni	Cr
Chalcopyrite [CuFeS <sub>2</sub> ]					•			
Bornite [Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> ]					•			
Covellite [CuS] <sup>7</sup>					•			
Chalcocite [Cu <sub>2</sub> S] <sup>7</sup>					•			
Enargite-Luzonite [Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub> ]					•	•		
Cu(cr) <sup>7</sup>					•			
<b>Malachite [Cu(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>]</b>					•			
<b>Azurite [Cu<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]</b>					•			
<b>Chalcantite [CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O]</b>					•			
<b>Antlérite [Cu<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>4</sub>]</b>					•			
<b>Brochantite [Cu<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>4</sub>]</b>					•			
<b>Olivénite [Cu<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)(OH)<sub>3</sub>]</b>					•	•		
<b>Turquoise [Cu(Al,Fe)<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub>.4H<sub>2</sub>O]</b>					•			
<b>Pseudomalachite [Cu(Al,Fe)<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub>.4H<sub>2</sub>O]</b>					•			
<b>Crysocolle [CuSiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]</b>					•			
<b>Tenorite [CuO]</b>					•			
As(cr)						•		
Mispickel [FeAsS]						•		
Loellingite [FeAs <sub>2</sub> ]						•		
Orpiment [As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ]						•		
<b>Scorodite [Fe(AsO<sub>4</sub>).2H<sub>2</sub>O]</b>						•		
<b>Erythrine [(Co,Ni)<sub>3</sub>((P,As)O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O] (groupe de la Vivianite)</b>						•	•	
<b>Annabergite [(Ni)<sub>3</sub>((P,As)O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O] (groupe de la Vivianite)</b>						•	•	
<b>Pentlandite AB<sub>8</sub>X<sub>8</sub>, A=Ag, Cd, Co, Fe, Mn, Pb; B=Co, Cu, Fe, Ni; X= S, Se</b>	•		•		•		•	
Millérite [NiS]							•	
Violarite [Ni,Fe] <sub>3</sub> S <sub>4</sub> <sup>1</sup>							•	
Rammelsbergite [NiAs <sub>2</sub> ]						•	•	
Ni-Skutterudite [(Ni)As <sub>2-3</sub> ]						•	•	
<b>Trévorite [NiFe<sup>(+3)</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub>] (groupe des Spinelles)</b>							•	
<b>Moresnosite-Retgersite [NiSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O/6H<sub>2</sub>O]</b>							•	
Chromite [Fe <sup>(+2)</sup> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]								•
Magnésiochromite [MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]								•
<b>Phosphates, Arséniates</b>						•		•
<b>Oxydes et hydroxydes de Fe</b>	•	•				•	•	

Tabl. 5 B - Tableau synoptique des phases majeures primaires (caractères maigres) et secondaires (caractères gras) présentes dans l'environnement des gîtes minéralisés.

<sup>7</sup> Possible comme minéral primaire ou secondaire.

## 1.2. ELEMENTS DE MODELISATION : DONNEES DU MILIEU NATUREL ET DONNEES ISSUES DE L'ANALYSE THERMODYNAMIQUE COMPARAISONS (M. AZAROUAL ET P. PIANTONE)

### 1.2.1. Introduction

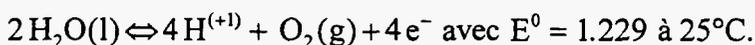
Une comparaison entre les données observées sur les gisements et les données thermodynamiques disponibles est nécessaire. Elle permettra par une confrontation entre les paragenèses observées et les équilibres possibles : (a) de mieux appréhender les paramètres déterminants qui contrôlent les associations ou les successions minéralogiques décrites ; (b) de rendre compte de l'état métastable de certains minéraux dans le milieu supergène ; (c) de juger de la qualité des données thermodynamiques disponibles, cohérence interne des jeux de données, modélisation convenable des données de l'observation. Par ailleurs, cette démarche qui n'est qu'ébauchée ici, est nécessaire avant tout travail utilisant les codes de calculs permettant la modélisation. Ce n'est que par ce stade de réconciliation entre toutes les données que l'on sera capable de juger de la fiabilité des bases thermodynamiques utilisées, chose qui est parfaitement impossible quand les calculs se font dans des espaces vectoriels à n+3 dimensions. Les données compilées dans ce chapitre seront utilisées pour la modélisation.

Pour faire ce travail de comparaison, les diagrammes  $\log f_{O_2} = f(\text{pH})$  (fugacité ou pression partielle d'oxygène  $P_{O_2}$ ) ont été choisis car ce sont les plus faciles à établir. Ils ne nécessitent pas l'utilisation de tables de couples rédox (demi-réaction) et généralement les données thermodynamiques disponibles dans les bases les plus courantes suffisent. Ils sont calculés pour les conditions standards, à savoir 25°C et 1 atm. Ces diagrammes ont pour but de préciser, en fonction de ces deux paramètres, les conditions d'équilibre des réactions d'oxydo-réduction et des processus de précipitation et de solubilisation en solution aqueuse. Ils définissent donc les domaines de stabilité des composés solides en présence de solution, et les activités des différentes espèces solubles en équilibre avec ces composés solubles. Comme ils sont tracés pour des valeurs logarithmiques les limites des équilibres sont des droites.

Dans le cas où il est nécessaire de faire des comparaisons entre le  $\log f_{O_2}$  et le potentiel rédox E, il existe une relation, établie comme suit, entre ces deux paramètres :

$$E = E^0 - (0,05916 / 4) \log \left( (H^{(+1)})^4 f_{O_2} \right)$$

pour la réaction



$$E = 1.229 + 0.01479(-4 \text{ pH} + \log f_{O_2})$$

Les diagrammes présentés ne prennent en compte que deux dimensions, les dimensions supplémentaires étant soit fixées par rapport à un système tampon, soit par des valeurs choisies arbitrairement. C'est pour cela que ces derniers n'ont qu'une valeur indicative. En outre, pour faciliter les représentations, ils ne prennent pas en compte toutes les données (espèces aqueuses) et font souvent intervenir des réactions solide versus solide qui ne sont pas nécessairement observables dans le milieu naturel. Donc, les données présentées ne représentent que les équilibres majeurs. Ainsi, pour permettre une meilleure appréciation des équilibres, il sera nécessaire de faire une approche par un calcul pluridimensionnel en fonction de toutes les espèces susceptibles d'intervenir dans le système thermodynamique isolé.

Pour permettre une lecture plus aisée des diagrammes présentés, des repères concernant différents milieux naturels ont été rajoutés (Brookins, 1988) ; ils concernent (fig. 7) :

- a) les milieux oxydants avec par ordre les eaux acides de mines (1), l'eau de pluie (2), l'eau des rivières (3), l'eau de mer (4), les eaux salines aérées résiduelles (5). La limite supérieure du domaine a correspond à la valeur de  $f_{O_2} = 1 \text{ atm}$  ( $\log f_{O_2} = 0$  : limite supérieure du domaine de la stabilité de l'eau pour les conditions standards) ;
- b) les milieux transitionnels entre milieu oxydant et réducteur avec les eaux de tourbières (6) et les eaux de nappes profondes (7) ;
- c) les milieux réducteurs avec les eaux des sols saturés (8), les eaux marines des fonds euxiniques<sup>8</sup> (9), les eaux salines riches en matière organique (10). La limite inférieure du domaine c se ferme vers le bas par la valeur  $f_{H_2} = 1 \text{ atm}$  ( $\log f_{O_2} = -83.1$  : limite inférieure du domaine de la stabilité de l'eau pour les conditions standards).

A ces domaines, on a ajouté la limite d'oxydation du carbone organique qui est extrêmement importante géochimie de la matière organique, ou la graphite C(0) et/ou le méthane C(-IV)<sup>9</sup>, donne les espèces oxydées du carbone en C(IV).

Sur le diagramme ainsi tracé (fig. 7), les conditions pH et  $f_{O_2}$  mesurées pour les eaux du milieu naturel, couvrent à peu près toute la surface pour des pH variant entre 1 et 12.

Les repères reportés permettent, en fonction de la nature du milieu abordé, de se situer sur les diagrammes proposés.

---

<sup>8</sup> se dit d'un milieu marin dans lequel l'absence de circulation verticale interdit le renouvellement des eaux profondes, et donc leur oxygénation, ce qui leur confère un caractère réducteur propice à la conservation de la matière organique qui s'accumule sur le fond.

<sup>9</sup> (-IV) symbolise l'état d'oxydation du carbone, pour le méthane ce dernier est de -4.

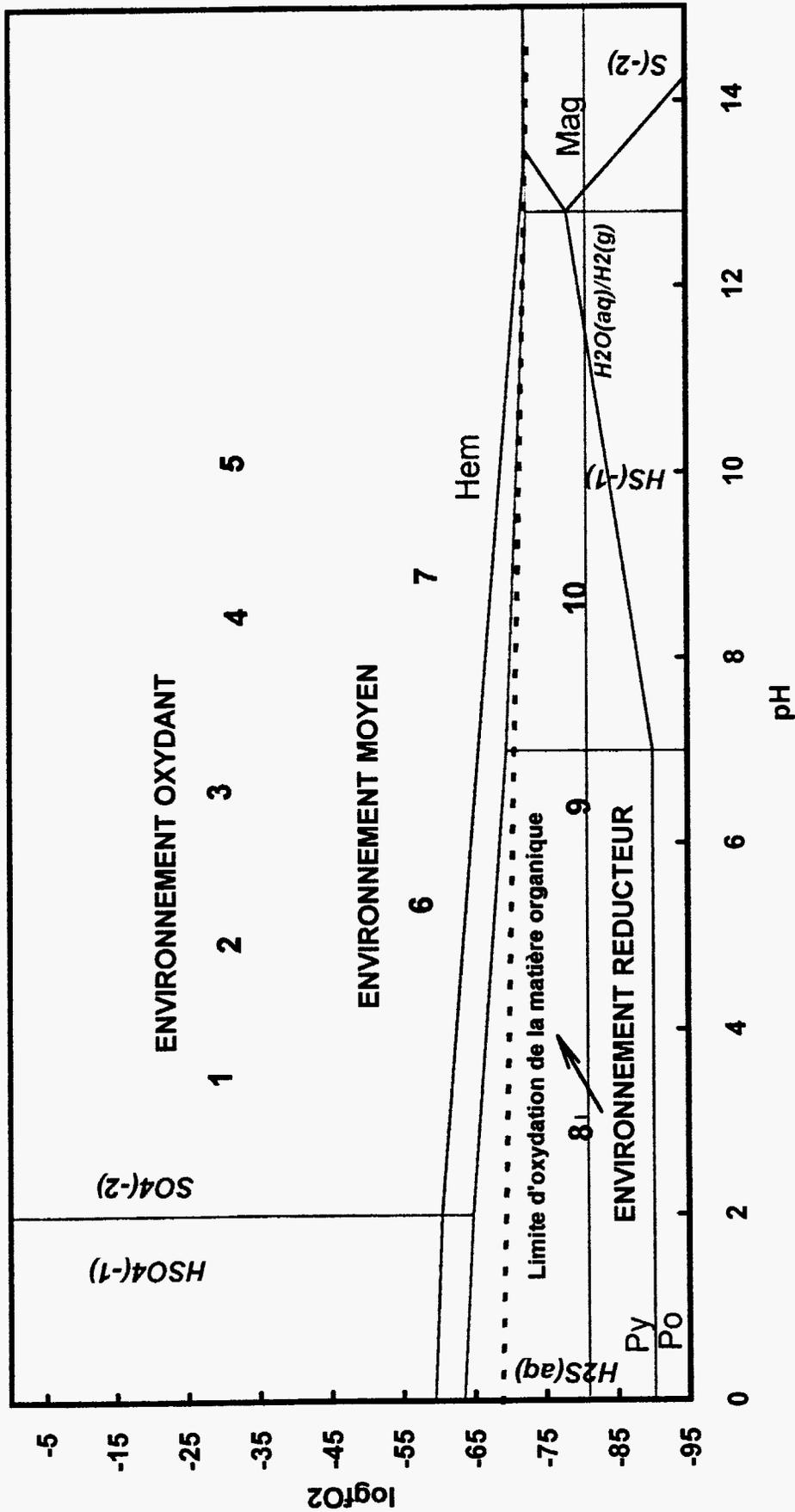


Fig. 7 - Diagramme  $\log f_{O_2}$ -pH localisant les grandes tendances des conditions du milieu naturel :

les milieux oxydants avec par ordre les eaux acides de mines (1), l'eau de pluie (2), l'eau des rivières (3), l'eau de mer (4), les eaux salines aérées résiduelles (5). La limite supérieure du domaine a correspond à la valeur de  $f_{O_2} = 0$  ( $\log f_{O_2} = 0$  : limite supérieure du domaine de la stabilité de l'eau pour les conditions standards) ; les milieux transitionnels entre milieu oxydant et réducteur avec les eaux de tourbières (6) et les eaux de nappes profondes (7) ; les milieux réducteurs avec les eaux des sols saturés (8), les eaux marines des fonds euxéniques (9), les eaux salines riches en matière organique. La limite supérieure correspond à la valeur de  $f_{O_2} = 1$  atm ( $\log f_{O_2} = 0$  : limite supérieure du domaine de la stabilité de l'eau pour les conditions standards). La limite inférieure correspond à la valeur  $f_{H_2} = 1$  atm ( $\log f_{O_2} = -83.1$  : limite inférieure du domaine de la stabilité de l'eau pour les conditions standards). A ces domaines il a été rajouté la limite d'oxydation du carbone organique où soit C(0) et/ou C(-IV) donne C(IV).

### 1.2.2. Le plomb (tabl. 6, fig. 8)

Dans le milieu naturel, la solubilité du plomb sera essentiellement contrôlée par trois minéraux : l'anglésite ( $\text{PbSO}_4(\text{s})^{10}$ ) pour les milieux sulfatés et des pH acides à neutres, la cérusite ( $\text{PbCO}_3(\text{s})$ ) pour des pH proches de la neutralité à basiques (selon les valeurs du  $\log f_{\text{O}_2}$ ) et le litharge ou le massicot ( $\text{PbO}(\text{s})$ ) pour des pH basiques, rarement atteints dans le milieu naturel. Pour les pH très acides le plomb sera soluble et mis en solution sous forme d'ion simple  $\text{Pb}^{(+2)}$ . En présence de phosphore et de chlorure dans le milieu, la pyromorphite ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}(\text{s})$ ) viendra se substituer partiellement à l'anglésite et à la cérusite. Dans les milieux très oxydants et pour des pH neutres à basiques, le Pb(II) peut s'oxyder en Pb(III) pour donner du minium ( $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$ ), minéral assez fréquent en encroûtement sur la galène ou en Pb(IV) pour donner la plattnerite ( $\text{PbO}_2(\text{s})$ ).

Concernant les milieux réduits au-dessous du tampon Hématite/Pyrrhothite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeS}$ ) le plomb est stable sous forme de galène. En revanche, le plomb métal ( $\text{Pb}(\text{s})$ ) est instable dans les milieux naturels.

Espèces	G°f (kJ/mol)	Equation de dissociation	log k	réf.
$\text{Pb}^{(+2)}$	-23.905	-	-	a*
$\text{PbOH}^{(+1)}$	-225.872	$\text{PbOH}^{(+1)} + \text{H}^{(+1)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Pb}^{(+2)}$	7.590	b
Pb(s) Plomb	0.000	$\text{Pb}(\text{s}) + 2 \text{H}^{(+1)} + 0.5\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Pb}^{(+2)}$	45.738	c
PbS(s) Galène	-96.776	$\text{PbS}(\text{s}) + \text{H}^{(+1)} \rightleftharpoons \text{HS}^{(-1)} + \text{Pb}^{(+2)}$	-14.854	a*
$\text{PbSO}_4(\text{s})$ Anglésite	-813.698	$\text{PbSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{(+2)} + \text{SO}_4^{(-2)}$	-7.853	a*
$\text{PbO}(\text{s})$ Litharge	-189.230	$\text{PbO}(\text{s}) + 2 \text{H}^{(+1)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Pb}^{(+2)}$	12.644	c
$\text{PbO}(\text{s})$ Massicot	-188.192	$\text{PbO}(\text{s}) + 2 \text{H}^{(+1)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Pb}^{(+2)}$	12.819	c
$\text{Pb}_3\text{O}(\text{s})$ Minium	-602.164	$\text{Pb}_3\text{O}(\text{s}) + 8 \text{H}^{(+1)} \rightleftharpoons \text{Pb}_4^{(+1)} + 2 \text{Pb}^{(+2)} + \text{H}_2\text{O}$	12.258	c
$\text{PbO}_2(\text{s})$ Plattnerite	-217.679	$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^{(+1)} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Pb}_4^{(+1)}$	-7.961	c
$\text{PbCO}_3(\text{s})$ Cérussite	-629.554	$\text{PbCO}_3(\text{s}) + \text{H}^{(+1)} \rightleftharpoons \text{Pb}^{(+2)} + \text{HCO}_3^{(-1)}$	-3.209	a*
$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}(\text{s})$ Pyromorphite	-3793.987	$\text{Pb}_5(\text{PbO}_4)_3\text{Cl}(\text{s}) + 3 \text{H}^{(+1)} \rightleftharpoons 5 \text{Pb}^{(+2)} + \text{Cl}^- + 3 \text{HPO}_4^{(-2)}$	-47.895	c

Tabl. 6 - Pb équations et constantes de dissociation utilisées.

(a) Johnson *et al.* (1992), (b) Shock *et al.* (1997), (c) Wolery (1997).

<sup>10</sup> (s) veut dire solide par apposition aux espèces solubles (aq).

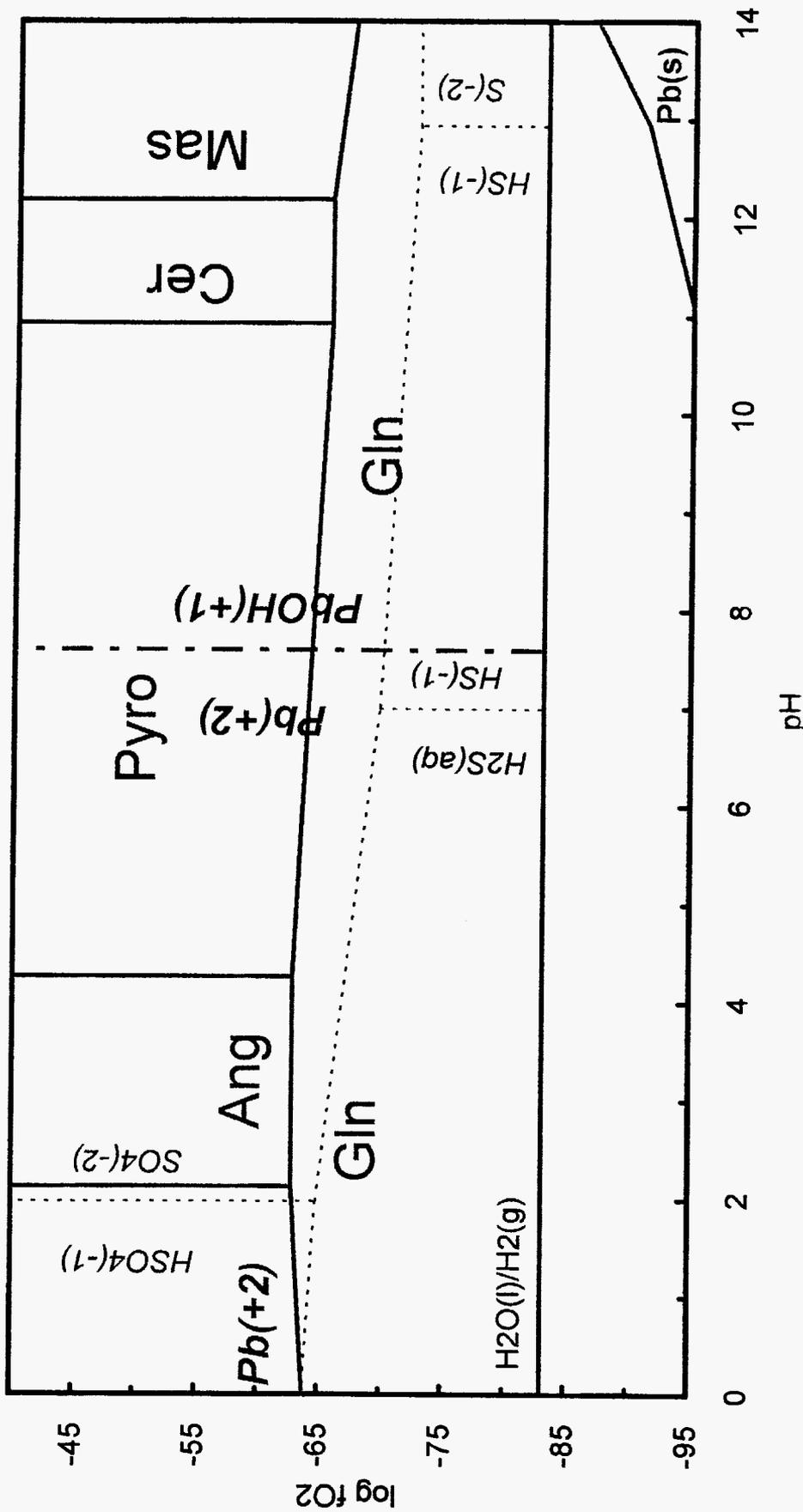


Fig. 8 - Diagramme  $\log f_{O_2}$ -pH pour le système S-H-O-Pb, C et Cl. Les calculs sont faits pour des activités égales à  $10^{-6}$  pour  $Pb_{\text{total}}$   $10^{-2}$  pour  $S_{\text{total}}$  Cl et Cl<sub>total</sub>. Clés : Gln, galène ; Ang, anglésite ; Cer, cérusite ; Mas, massicot ; Pyro, pyromorphite ; les espèces aqueuses sont en italiques.

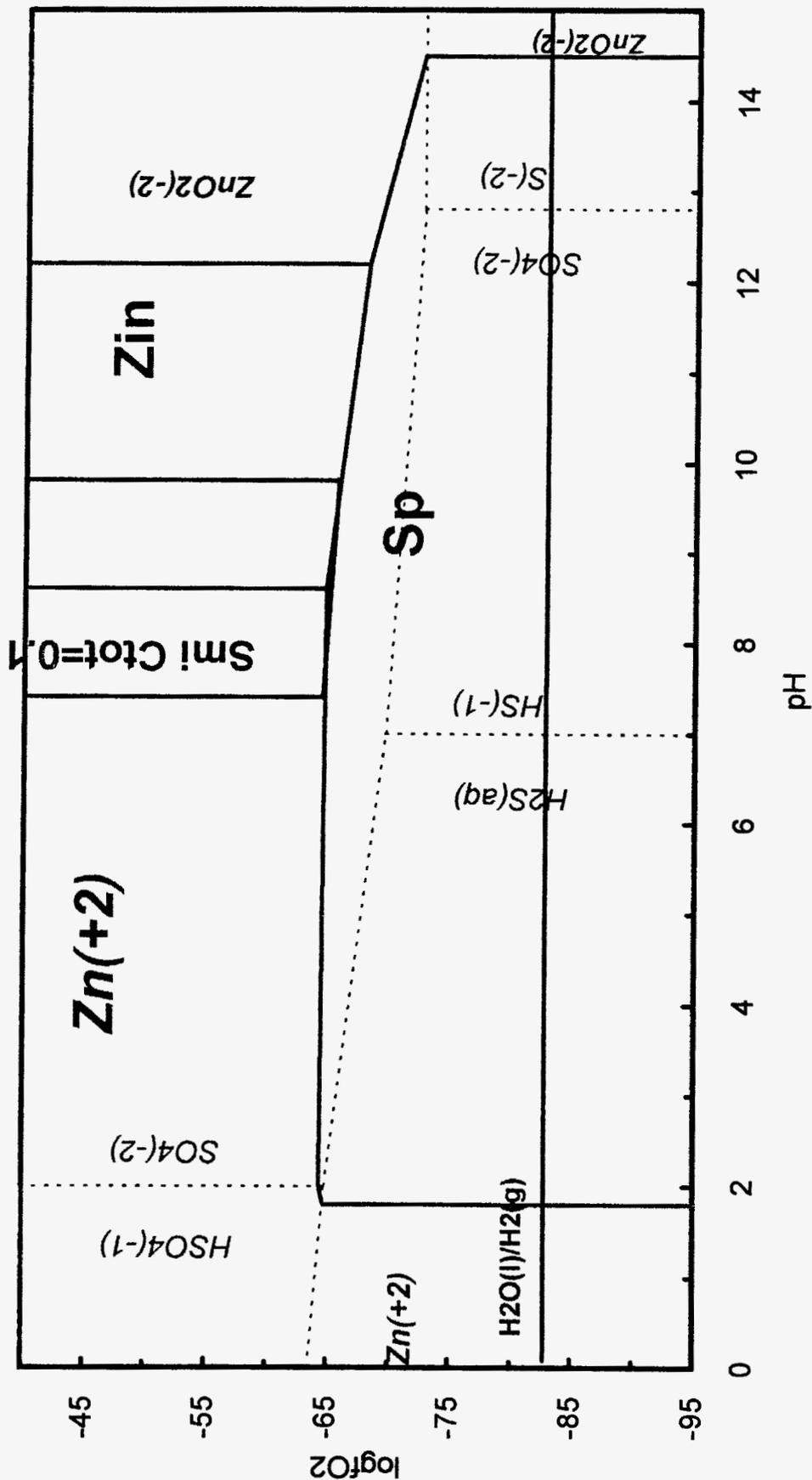


Fig. 9 - Diagramme logFO<sub>2</sub>-pH pour le système S-H-O-Zn et C. Les calculs sont faits pour des activités égales à 10<sup>-6</sup> pour Zn<sub>total</sub>, 10<sup>-1</sup> pour C<sub>total</sub> et 10<sup>-2</sup> pour S<sub>total</sub>. Clés : Sp, sphalérite ; Zn, zincite ; Smi, smithsonite ; les espèces aqueuses sont en italiques.

### 1.2.3. Le zinc (tabl. 7, fig. 9)

Le zinc a un comportement relativement simple. Mis à part la sphalérite (ZnS(s)), stable dans les milieux réducteurs (au-dessous du tampon Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeS<sub>2</sub>), la solubilité du zinc est contrôlée par la zincite (ZnO(s)) et la smithsonite (ZnCO<sub>3</sub>(s)). Pour des pH acides ≈ 2 et des teneurs en Zn compatibles avec le milieu naturel (10<sup>-6</sup> mol/l), la sphalérite est susceptible de se dissoudre. Par contre pour un milieu oxydant, la présence de solides contrôlant la mobilité du zinc sera très limitée par deux espèces aqueuses dominantes, Zn<sup>(+2)</sup> et Zn(OH)<sub>2</sub><sup>(-2)</sup> : entre pH de 8 à 12 pour la zincite et un pH de 7.5 à 8.5 par la smithsonite (ZnCO<sub>3</sub>(s)). Ceci pour un carbonate en solution atteignant une valeur de C<sub>total</sub><sup>11</sup> = 0.1 mol/l bien supérieure aux teneurs attendues d'un fluide à l'équilibre avec l'atmosphère qui sont de l'ordre de 10<sup>-3.5</sup> mol/l pour un pH voisin de 8.

Espèces	G <sup>of</sup> (kJ/mol)	Equation de dissociation	log k	réf.
Zn <sup>(+2)</sup>	-147.3371			a
ZnO <sub>2</sub> <sup>(-2)</sup>	-384.200	ZnO <sub>2</sub> <sup>(-2)</sup> + 4 H <sup>(+1)</sup> <==> 2 H <sub>2</sub> O + Z <sup>(+2)</sup>	-19.189	b
ZnS(s) Sphalérite, Blende	-200.739	ZnS (s) + H <sup>(+1)</sup> <==> Zn <sup>(+2)</sup> + HS <sup>(-1)</sup>	-11.440	b
ZnO (s) Zincite	-320.479	ZnO(s) + 2 H <sup>(+1)</sup> <==> H <sub>2</sub> O + Zn <sup>(+2)</sup>	11.209	c
ZnCO <sub>3</sub> (s) Smithsonite	-732.850	ZnCO <sub>3</sub> (s) + H <sup>(+1)</sup> <==> HCO <sub>3</sub> <sup>(-1)</sup> + Zn <sup>(+2)</sup>	0.463	d

Tabl. 7- Zn, équations et constantes de dissociation utilisées.

(a) Shock et Helgeson (1988), (b) Helgeson *et al.* (1978), (c) Cox *et al.* (1989), (d) Wagman *et al.* (1982).

### 1.2.4. Le cadmium (tabl. 8, fig. 10)

Les domaines de stabilité des espèces du cadmium sont très similaires à celles du zinc ce qui explique des comportements géochimiques assez voisins pour ces deux éléments dans le milieu naturel.

Le cadmium est un élément assez soluble dans le milieu naturel où sa mise en solution se fera sous forme cationique simple ou hydroxylée. Ce dernier peut être immobilisé par chromate de cadmium (CdCrO<sub>4</sub>(s)) qui n'est pas représenté dans les milieux naturels. Ainsi, dans le milieu naturel, pour des pH plus basiques, il sera immobilisé sous forme de carbonates, l'otavite (CdCO<sub>3</sub>(s)) et contrairement au zinc sous forme d'hydroxydes (Cd(OH)<sub>2</sub>(s)). Dans des milieux très basiques, il sera mis en solution sous forme d'ion Cd(OH)<sub>2</sub><sup>(-2)</sup> (Brookins, 1988).

<sup>11</sup>C<sub>total</sub> = CH<sub>4</sub>(aq) + CO<sub>2</sub>(aq) + HCO<sub>3</sub><sup>(-1)</sup> + CO<sub>3</sub><sup>(-2)</sup>

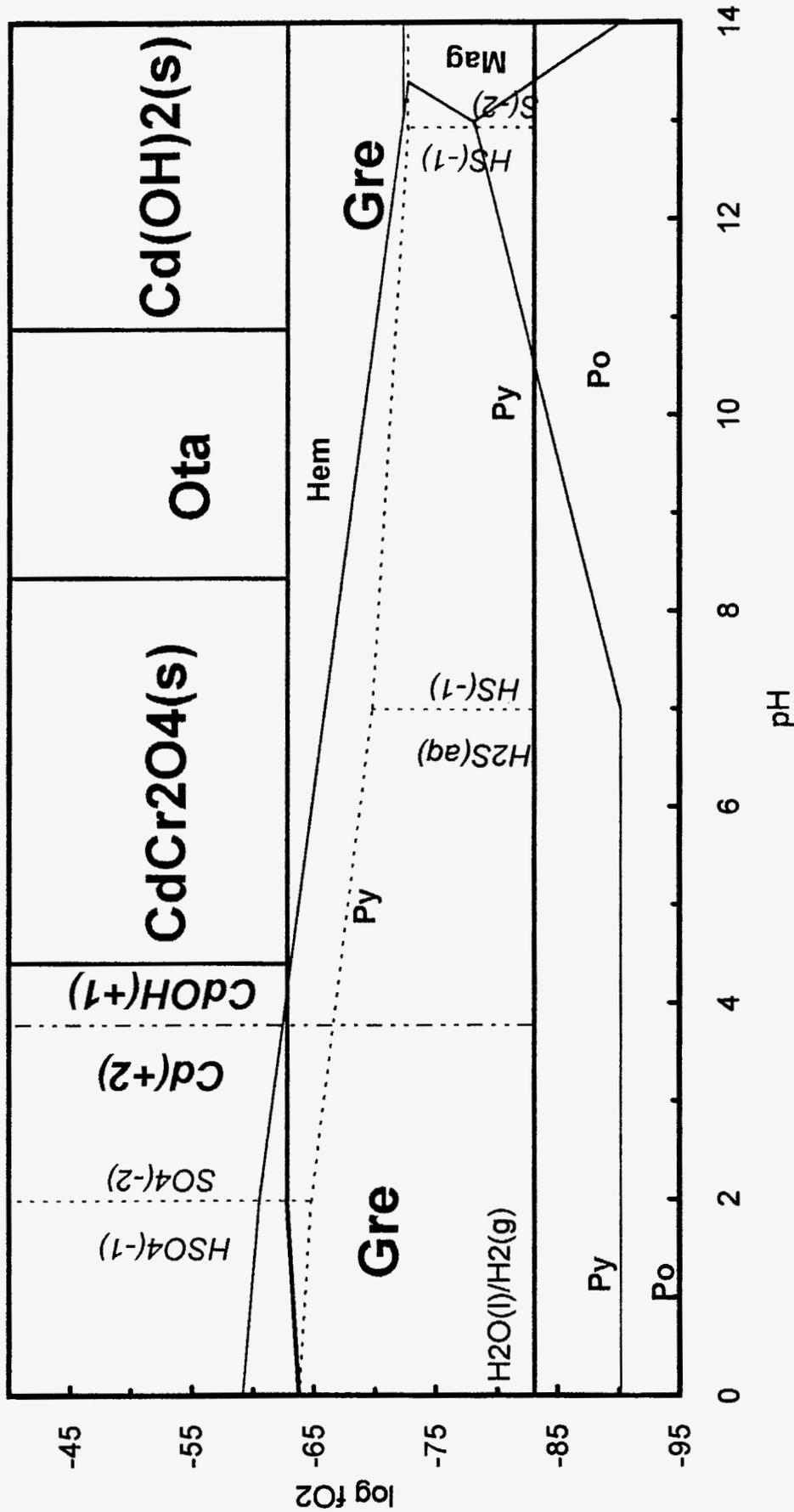


Fig. 10 - Cd, diagramme log fO<sub>2</sub>-pH pour le système Cd-S-H-O, Cr et C. Les calculs sont faits pour des activités égales à 10<sup>-6</sup> pour Cd<sub>total</sub> et Cr<sub>total</sub> 10<sup>-2</sup> pour C<sub>total</sub> et S<sub>total</sub>. Clés : Ota, otavite ; Gre, greenockite ; les espèces aqueuses sont en italiques.

Concernant les milieux réduits au dessous du tampon Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeS le cadmium est stable sous forme de greenockite (CdS(s)). Il est plus stable que la blende (ZnS(s)) ou la galène (PbS(s)), alors qu'il est localisé dans le réseau de ces dernières sous forme "d'impuretés", il apparaît au moment de la déstabilisation des sulfures et parfois même aux dépens de carbonates.

Espèces	G°f (kJ/mol)	Equation de dissociation	log k	réf.
Cd <sup>(+2)</sup>	-77.705	-	-	a
CdOH <sup>(+1)</sup>	-257.495	CdOH <sup>(+1)</sup> + H <sup>(+1)</sup> <=> H <sub>2</sub> O + Cd <sup>(+2)</sup>	10.075	b
Cd(s) Cadmium	0	Cd(s) + 2 H <sup>(+1)</sup> + 0.5 O <sub>2(g)</sub> <=> H <sub>2</sub> O + Cd <sup>(+2)</sup>	55.157	c
CdS(s) greenockite	-156.750	CdS(s) + H <sup>(+1)</sup> <=> HS <sup>(-1)</sup> + Cd <sup>(+2)</sup>	116.611	c
CdSO <sub>4</sub> (s)	-824.026	CdSO <sub>4</sub> (s) <=> Cd <sup>(+2)</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>(-2)</sup>	-0.106	c
CdO(s) Montepionite	-229.012	CdO(s) + 2 H <sup>(+1)</sup> <=> H <sub>2</sub> O + Cd <sup>(+2)</sup>	15.097	c
Cd(OH) <sub>2</sub> (s)	-474.357	Cd(OH) <sub>2</sub> (s) + 2 H <sup>(+1)</sup> <=> 2 H <sub>2</sub> O + Cd <sup>(+2)</sup>	13.758	c
CdCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (s)	-1331.789	CdCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (s) + 8 H <sup>(+1)</sup> <=> 4 H <sub>2</sub> O + Cd <sup>(+2)</sup> + 3 Cr <sup>(+3)</sup>	14.997	c
CdCO <sub>3</sub> (s) Otavite	-663.172	CdCO <sub>3</sub> (s) + H <sup>(+1)</sup> <=> Cd <sup>(+2)</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>(-1)</sup>	-1.771	b

**Tabl. 8 - Equations et constantes de dissociation utilisées.**

(a) Johnson *et al.* (1992), (b) Wolery (1997, a), (c) Wolery (1997, b).

### 1.2.5. le mercure (tabl. 9, fig. 11)

Les données rassemblées sur le mercure ne sont pas cohérentes. La base établie pour ce travail devra être reprise à l'aide d'autres données compilées puis mises en cohérence.

Ce diagramme "ajusté graphiquement" montre l'importance du domaine de stabilité du mercure métal bien au-delà du tampon Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeS<sub>2</sub>. Il démontre aussi le fait de la métastabilité du cinabre HgS qui, comparé aux autres sulfures, n'a aucune raison thermodynamique d'être plus stable que la pyrite ou la chalcopyrite.

Dans les milieux oxydants, une phase solide peut contrôler la stabilité du mercure, la montroydite (HgO(s)), mais cette dernière, bien que parfois signalée dans les zones d'oxydation des gisements semble être exceptionnelle.

La présence de chlorures dans les solutions peut, en milieu modérément oxydant, entraîner une solubilisation du mercure. Cette possibilité doit être impérativement prise en compte quand on considère des milieux potentiellement chlorurés comme les déchets (MIOM, REFIOM, boues d'hydroxydes,...).

Espèces	G°f (kJ/mol)	Equation de dissociation	log k	réf.
Hg <sup>(+2)</sup>	164.788			a
Hg <sub>2</sub> <sup>(+2)</sup>	153.694	Hg <sub>2</sub> <sup>(+2)</sup> +2H <sup>(+1)</sup> +O <sub>2</sub> <==>H <sub>2</sub> O+Hg <sup>(+2)</sup>	10.759	a
HHgO <sub>2</sub> <sup>(-1)</sup>	-190.411	HHgO <sub>2</sub> <sup>(-1)</sup> +3H <sup>(+1)</sup> <==>2H <sub>2</sub> O+Hg <sup>(+2)</sup>	8.156	d
HgCl <sub>4</sub> <sup>(+2)</sup>	-44.710	HgCl <sub>4</sub> <sup>(-2)</sup> <==>Hg <sup>(+2)</sup> +4Cl <sup>(-1)</sup>	-15.218	d
HgO(s) Montroydite	-58.523	HgO (s) + 2 H <sup>(+1)</sup> <==> H <sub>2</sub> O + Hg <sup>(+2)</sup>	2.449	b
Hg(s) Mercure	0	Hg(s) + 2 H <sup>(+1)</sup> + 0.5 O <sub>2</sub> (g) <==> H <sub>2</sub> O + Hg <sup>(+2)</sup>	12.701	c
HgS(s) Cinabre	-45.802	HgS(s) + H <sup>(+1)</sup> <==> HS <sup>(-1)</sup> + Hg <sup>(+2)</sup>	-38.966	c
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (s) Calomel	-210.725	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (s) + 2 H <sup>(+1)</sup> + 0.5 O <sub>2</sub> (g) <==> H <sub>2</sub> O + 2 Cl <sup>(-1)</sup> + 2 Hg <sup>(+2)</sup>	-7.065	b

**Tabl. 9 - Equations et constantes de dissociation utilisées.**

(a) Shock et Helgeson (1988), (b) Cox *et al.* (1989), (c) Helgeson *et al.* (1978), (d) Wagman *et al.* (1982).

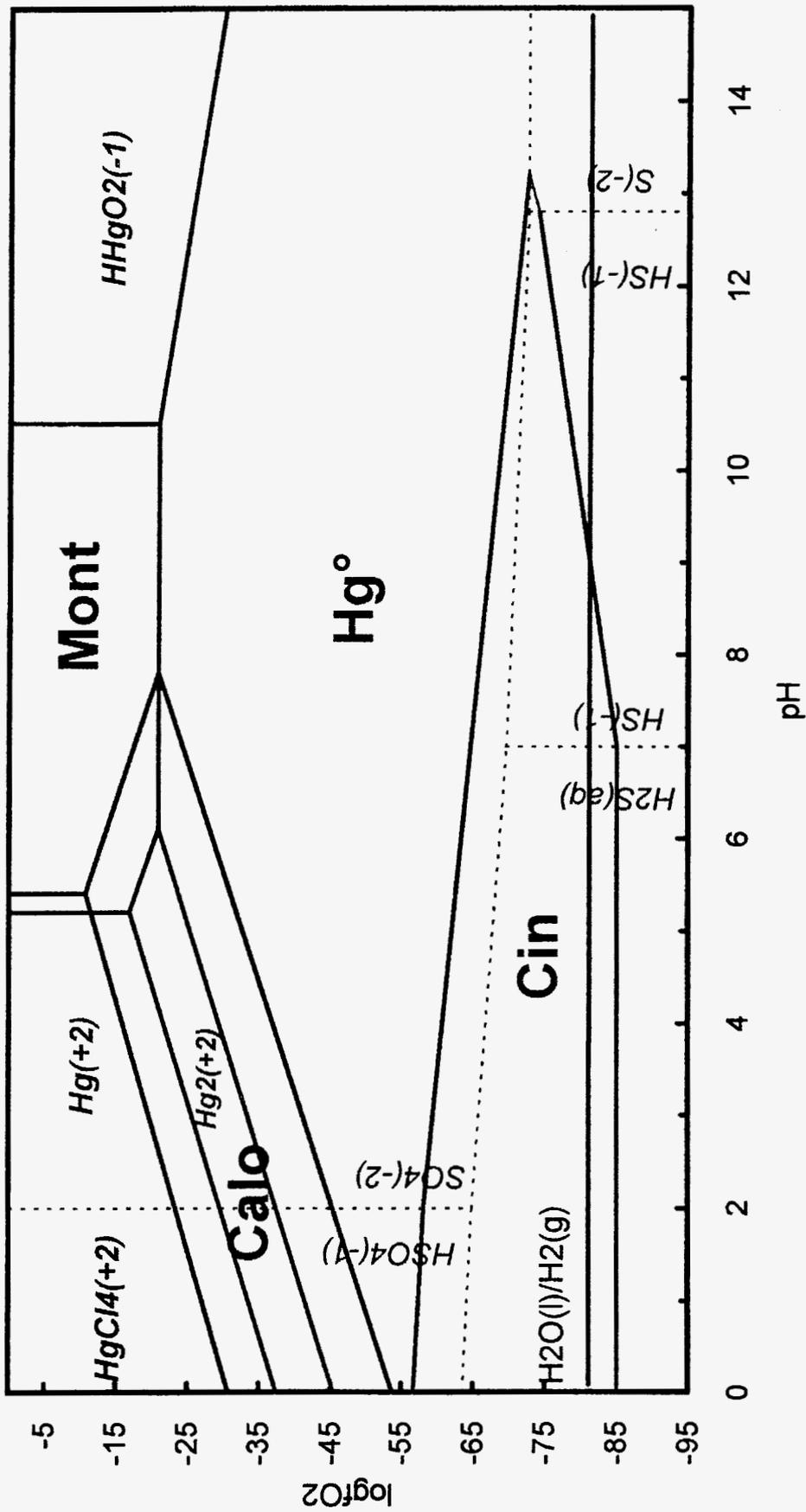


Fig. 11 - Diagramme logfO<sub>2</sub>-pH pour le système S-H-O-Hg et Cl. Les calculs sont faits pour des activités égales à 10<sup>-6</sup> pour Hg<sub>total</sub>. 10<sup>-3.5</sup> pour Cl<sub>total</sub> et 10<sup>-2</sup> pour S<sub>total</sub>. Clés : Mont, montroydite ; Cin, cinabre ; les espèces aqueuses sont en italiques ; Hg(s), mercure métal.

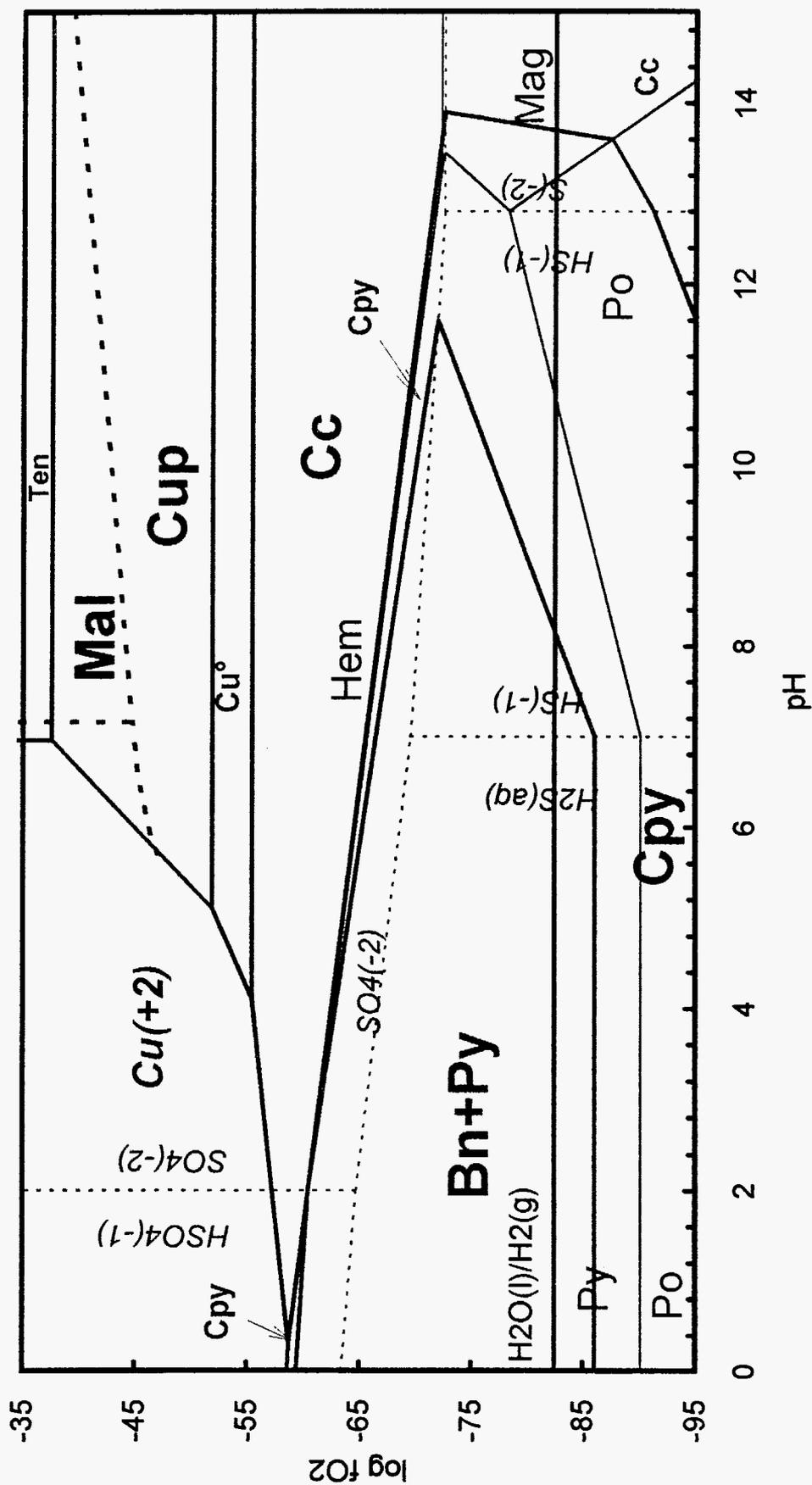


Fig. 12 - Diagramme  $\log f_{O_2}$ -pH pour le système S-H-O-Cu-Fe et C. Les calculs sont faits pour des activités égales à  $10^{-3}$  pour  $C_{total}$ .  $0.01$  pour  $S_{total}$  et  $10^{-3.5}$  pour  $C_{total}$ . Clés : Cpy, chalcocyprite ; Bn, bornite ; Cc, chalcocite ; Cup, cuprite ; Ten, tenorite ;  $Cu^\circ$  cuivre natif ; Mal, malachite ; Po, pyrrohoite ; Py, pyrite, Hem, hématite ; Mag, magnétite ; les espèces aqueuses sont en italiques.

### 1.2.6. Le cuivre (tabl. 10, fig. 12)

A l'exception de la malachite, toutes les données utilisées pour ce diagramme sont cohérentes entre elles.

Le diagramme présenté montre que dans les milieux oxydants et acides le cuivre est très soluble sous forme de  $\text{Cu}^{(+2)}$ . En revanche, dans le milieu naturel, en condition supergène, la solubilité du cuivre est essentiellement contrôlée par la succession de quatre phases solides. Ces phases sont, dans l'ordre de succession pour un état d'oxydation du milieu croissant : la chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}(\text{s})$ ), la covellite ( $\text{CuS}(\text{s})$ ) qui n'est pas représentée dans ce diagramme, le cuivre natif ( $\text{Cu}(\text{s})$ ), la cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ ), puis la ténorite ( $\text{CuO}(\text{s})$ ).

Dans le cas où l'activité de  $C_{\text{total}}$  augmente dans le milieu (ici choisie arbitrairement à  $10^{3.5}$  ce qui correspond à peu près à l'activité totale imposée par l'atmosphère pour un pH de 8), la malachite ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{s})$ ) occupe une partie du champ de la cuprite et la ténorite peut disparaître complètement. Pour des activités de  $C_{\text{total}}$  plus élevées, le champ de la cuprite est progressivement occulté par celui de la malachite.

D'autre part, les carbonates de cuivre, malachite et azurite, s'excluent réciproquement selon la réaction suivante :



Ainsi du fait d'une variation de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  ou de l'activité de l'eau, liées à des variations climatiques où à des effets de microsystèmes, ils pourront réciproquement se remplacer comme c'est le cas des peintures égyptiennes présentant des ciels verts sous nos climats.

Espèces	G°f (kJ/mol)	Equation de dissociation	log k	réf.
$\text{Cu}^{(+2)}$	65.626			a
$\text{Cu}^{(+1)}$	50.031	$\text{Cu}^{(+1)} + \text{H}^{(+1)} + 0.25 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 0.5 \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^{(+2)}$	18.0458	a
$\text{Cu}(\text{s})$	0	$\text{Cu}(\text{s}) + 2 \text{H}^{(+1)} + 0.5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{(+2)} + \text{H}_2\text{O}$	30.0626	b
$\text{Cu}_2\text{S}(\text{s})$ Chalcocite	-86.355	$\text{Cu}_2\text{S}(\text{s}) + \text{H}^{(+1)} \rightleftharpoons \text{HS}^{(-1)} + 2 \text{Cu}^{(+1)}$	-34.7342	b
$\text{CuS}(\text{s})$ Covellite	-52.803	$\text{CuS}(\text{s}) + \text{H}^{(+1)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{(+2)} + \text{HS}^{(-1)}$	-22.8310	b
$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ Cuprite	-148.142	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + 2 \text{H}^{(+1)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cu}^{(+1)}$	-1.9031	b
$\text{CuO}(\text{s})$ Ténorite	-127.979	$\text{CuO}(\text{s}) + 2 \text{H}^{(+1)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{(+2)} + \text{H}_2\text{O}$	7.6560	b
$\text{Cu}_5\text{FeS}_4(\text{s})$ Bornite	-363.004	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4(\text{s}) + 4 \text{H}^{(+1)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{(+2)} + \text{Fe}^{(+2)} + \text{Cu}^{(+1)} + 4 \text{HS}^{(-1)}$	-102.4369	b
$\text{CuFeS}_2(\text{s})$ Chalcopyrite	-187.983	$\text{CuFeS}_2(\text{s}) + 2 \text{H}^{(+1)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{(+2)} + \text{Fe}^{(+2)} + 2 \text{HS}^{(-1)}$	-32.5638	b
$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2(\text{s})$ Malachite	-896.807	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2(\text{s}) + 3 \text{H}^{(+1)} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^{(-1)} + 2 \text{Cu}^{(+2)} + \text{H}_2\text{O}$	5.9399	b
$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2(\text{s})$ Azurite	-1391.730	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 + 4 \text{H}^{(+1)} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{HCO}_3^{(-1)} + 3 \text{Cu}^{(+2)}$	9.1607	b

Tabl. 10 - Cu, équations et constantes de dissociation utilisées.

(a) Shock et Helgeson (1988), (b) Helgeson *et al.* (1978).

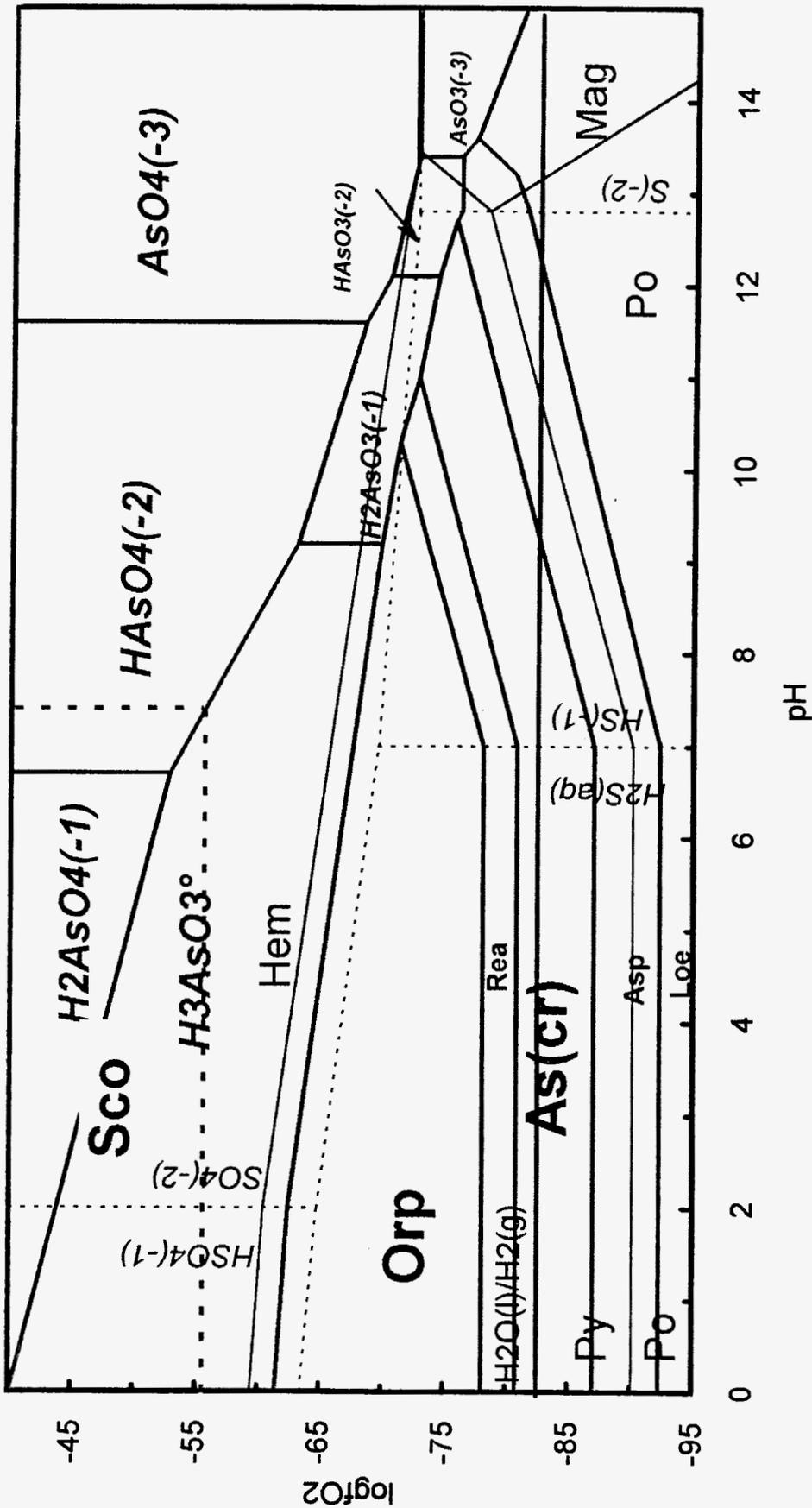
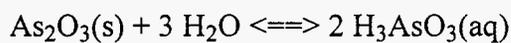


Fig. 13 - Diagramme logfO<sub>2</sub>-pH pour le système S-H-O-As-Fe. Les calculs sont faits pour des activités égales à 10<sup>-3</sup> pour Astotal, 10<sup>-1</sup> pour Cltotal et 10<sup>-2</sup> pour S<sub>total</sub>. Clés : Asp, arsénopyrite ; As(cr), arsenic natif ; Rea, réalgar ; Orp, orpiment ; Sco, scorodite ; Po, pyrrhoïte ; Py, pyrite, Hém, hématite ; Mag, magnétite ; les espèces aqueuses sont en italiques.

### 1.2.7. L'arsenic (tabl. 11, fig 13)

En raison de la difficulté de trouver des données cohérentes nous avons repris des données provenant de différentes sources. Le calcul a été fait en première approximation à partir des énergies libres apparentes ( $G = H - TS$ ). Les données obtenues s'avèrent cohérentes.

Le diagramme présenté donne une bonne image des équilibres des espèces de l'arsenic. La dissociation des solides sera surtout contrôlée par l'espèce aqueuse  $H_3AsO_3(aq)$  qui limite la stabilité des solides, jusque pour des pH de l'ordre de 8. La présence de claudétite/arsénolite n'est pas représentée sur ce diagramme car les activités en arsenic nécessaires à cet équilibre, en vertu de la réaction :



sont exagérées pour un milieu naturel :  $10^{-0.8}$ .

Espèces	G <sup>°f</sup> (kJ/mol)	H <sup>°f</sup> (kJ/mol)	S <sup>°</sup> (J/mol)	Equation de dissociation	log k	réf
As(s)		0	35.580	$As^{\circ} + 1.5 H_2O + 0.75 O_2(g) \rightleftharpoons H^{(+1)} + H_2AsO_3^{(-1)}$	40.560	a
FeAsO <sub>4</sub> Scorodite	-833.572			$FeAsO_4(s) + 2 H^{(+1)} \rightleftharpoons H_2AsO_4^{(-1)} + Fe^{(+3)}$	-10.996	b
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s) Arsenolite	-576.000	-657.312	107.40	$As_2O_3(s) + 3 H_2O \rightleftharpoons 2 H^{(+1)} + 2 H_2AsO_3^{(-1)}$	-19.813	c
AsS(s) Realgar		-34.559	61.963	$AsS + 2.5 H_2O + 0.25 O_2(g) \rightleftharpoons H_2AsO_3^{(-1)} + HS^{(-1)} + 2 H^{(+1)}$	-8.850	d
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (s) Orpiment		-91.659	163.70	$As_2S_3(s) + 6 H_2O \rightleftharpoons 2 H_2AsO_3^{(-1)} + 3 HS^{(-1)} + H^{(+1)}$	-65.725	d
FeAsS(s) Arsenopyrite		-105.200	108.43	$FeAsS(s) + H^{(+1)} + H_2O + O_2(g) \rightleftharpoons Fe^{(+3)} + H_2AsO_3^{(-1)} + HS^{(-1)}$	43.058	e,f
FeAs <sub>2</sub> (s) Loellingite		-43.542	127.27	$FeAs_2(s) + H^{(+1)} + 1.5 H_2O + 2.25 O_2 \rightleftharpoons 2 H_2AsO_3^{(-1)} + Fe^{(+3)}$	-137.340	g
H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> (aq)		-742.721	195.10	$H_3AsO_3(aq) \rightleftharpoons H_2AsO_3^{(-1)} + H^{(+1)}$	-9.200	g
H <sub>2</sub> AsO <sub>3</sub> <sup>(-1)</sup>		-715.840	110.53	$H_2AsO_3^{(-1)} + 0.5 O_2(g) \rightleftharpoons H_2AsO_4^{(-1)}$	29.000	g
HAsO <sub>3</sub> <sup>(-2)</sup>		-683.269	-14.24	$HAsO_3^{(-2)} + H^{(+1)} \rightleftharpoons H_2AsO_3^{(-1)}$	12.110	g
AsO <sub>3</sub> <sup>(-3)</sup>		657.7306	-185.89	$AsO_3^{(-3)} + 2 H^{(+1)} \rightleftharpoons H_2AsO_3^{(-1)}$	25.540	g
H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>		-903.072	184.22	$H_3AsO_4(aq) \rightleftharpoons H^{(+1)} + H_2AsO_4^{(-1)}$	-2.317	g
H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>(-1)</sup>		-910.147	117.23	$H_2AsO_4^{(-1)}(aq) + H^{(+1)} \rightleftharpoons H_3AsO_3(aq) + 0.5 O_2$	-19.800	g
HAsO <sub>4</sub> <sup>(-2)</sup>		-906.923	-1.675	$HAsO_4^{(-2)} + 2 H^{(+1)} \rightleftharpoons H_3AsO_3(aq) + 0.5 O_2$	-13.100	g
AsO <sub>4</sub> <sup>(-3)</sup>		-888.711	-162.86	$AsO_4^{(-3)} + 2 H^{(+1)} \rightleftharpoons H_2AsO_3^{(-1)} + 0.5 O_2(g)$	-22.4	g

Tabl. 11 - As, équations et constantes de dissociation utilisées.

(a) Turnbull (1981), (b) Vink (1995), (c) Robie *et al.* (1978), (d) Johnson *et al.* (1980), (e) Barton (1969), (f) Naumov *et al.* (1974), (g) Wagman *et al.* (1968).

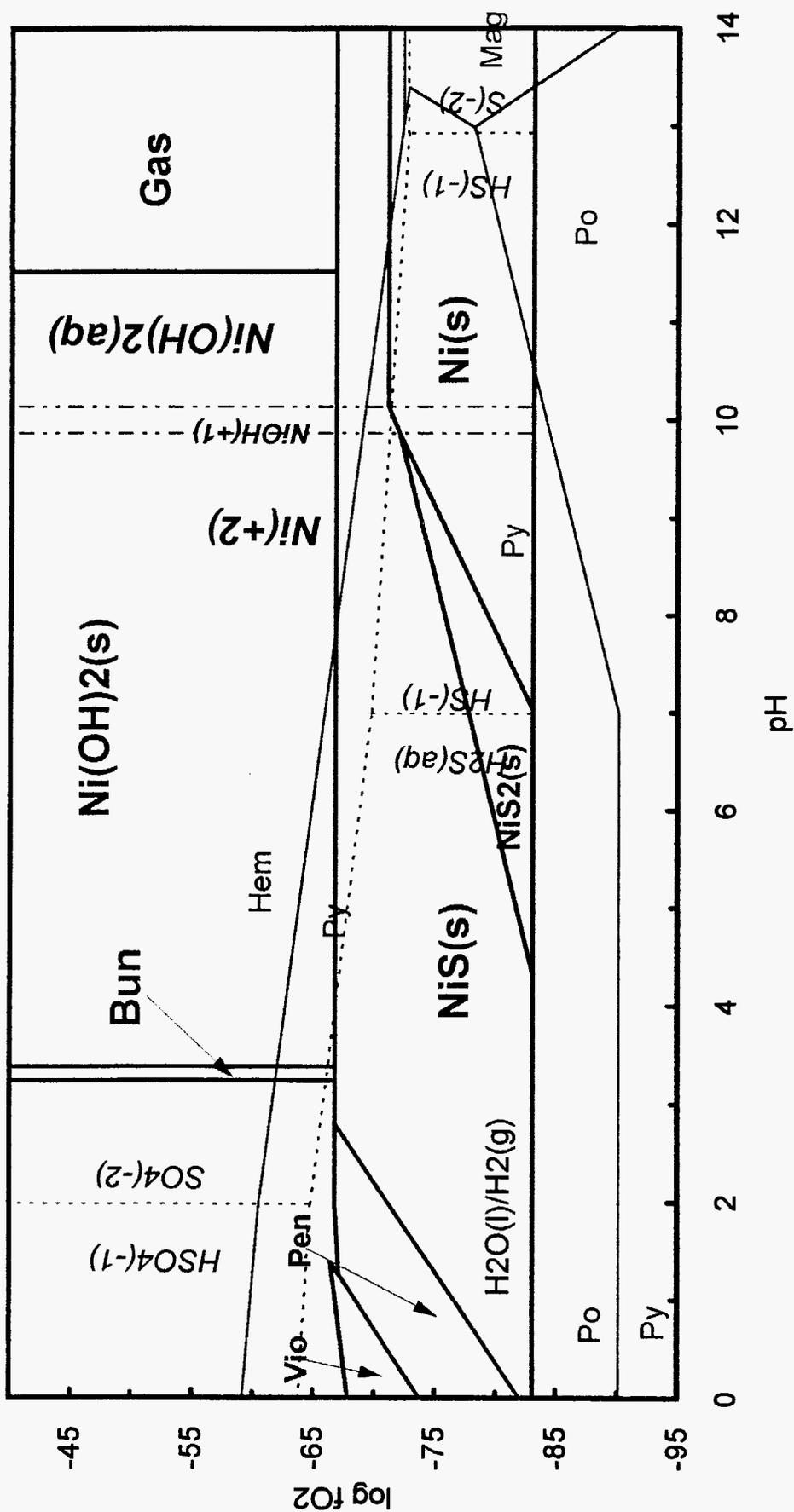


Fig. 14 - Diagramme  $\log fO_2$ -pH pour le système S-H-O-Ni-Fe et C. Les calculs sont fait pour des activités égales à  $10^{-2}$  pour  $S_{total}$ ,  $C_{total}$  et  $10^{-6}$  pour  $Ni_{total}$  et  $Fe_{total}$ . Clés : Vio, violarite ; Pen, pentlandite ; Bun, bunsenite ; Gas, gaspérite ; Ni, nickel ; Hem, hématite ; Py, pyrite ; Mag, magnétite ; Po, pyrrhotite.

Dans un milieu oxydant, la mobilité de l'arsenic doit être considérée comme très facile. Mais, comme le montre le diagramme de phase sur lequel nous avons projeté le système Fe-S, cette dernière sera limitée par les hydroxydes de fer qui piègeront l'arsenic dans les colloïdes précipités. Ces derniers seront susceptibles d'intégrer le métalloïde dans leur structure au moment de leur cristallisation.

Remarquons en outre, qu'un minéral stable, pour des pH acides à neutres et des milieux oxydants, peut aussi contrôler les concentrations en arsenic du milieu naturel la scorodite  $\text{FeAsO}_4(\text{s})$ .

D'autres minéraux sont susceptibles de piéger ce métalloïde, les minéraux du groupe de la crandallite  $\text{AB}_3(\text{XO}_4)_2(\text{OH},\text{F})$  avec  $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \dots$  ;  $\text{B} = \text{Al}, \text{Fe}^{(+3)}$  ;  $\text{X} = \text{As}, \text{P}, \text{Si}, \dots$ . Ce phénomène de rétention de l'arsenic par les minéraux du groupe de la crandallite est connu dans les latérites où il a été décrit. Malheureusement, des données thermodynamiques fiables concernant ce type de crandallite arsénée ne sont pas disponibles. Toutefois, l'existence de telles structures et la comparaison avec la stabilité de la crandallite *s.s.* ( $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})(\text{s})$ ) qui est relativement bien connue, laisse supposer une stabilité probable de ces minéraux pour des milieux oxydants et des pH pouvant atteindre des valeurs modérément acides : de l'ordre de 5 unités.

#### 1.2.8. Nickel (tabl. 12, fig. 14)

En milieu sulfuré et réducteur, au dessous du tampon  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeS}_2$ , la mobilité du nickel est très limitée par la millerite ( $\text{NiS}(\text{s})$ ) et la vaesite ( $\text{Ni}_2\text{S}(\text{s})$ ). Vers les milieux basiques, le nickel ( $\text{Ni}(\text{s})$ ) métal pourrait être stable, mais ce dernier n'a jamais été signalé dans la nature en tant que tel. Pour des pH acides, la millerite est remplacée par la pentlandite ( $\text{Fe}_{4.5}\text{Ni}_{4.5}\text{S}_8(\text{s})$ ) et la violarite ( $\text{FeNi}_2\text{S}_4(\text{s})$ ). En raison d'une métastabilité probable pour ces deux minéraux, il est possible qu'ils jouent un rôle dans les enrichissements en nickel notés pour les milieux supergènes (Warner *et al.*, 1996).

A noter pour ces deux minéraux un manque de cohérence de données qui n'ont pas été ajustées : normalement pour les trois espèces pentlandite, violarite et  $\text{Ni}^{(+3)}$  un point triple est attendu ; il n'existe pas.

Dans les milieux plus oxydants, la solubilité du nickel sera théoriquement contrôlée par des oxydes comme la bunsénite ( $\text{NiO}(\text{s})$ ) des hydroxydes ( $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ ) et pour les milieux très basiques par des carbonates ( $\text{NiCO}_3(\text{s})$ ). Les carbonates de nickel pur n'apparaissent pas comme des minéraux stables dans le milieu naturel ; on aura donc affaire, souvent à des solutions solides de type gaspésite ( $\text{Ni},\text{Mg},\text{Fe})\text{CO}_3(\text{s})$ .

Concernant les autres minéraux secondaires de nickel décrits dans le chapitre consacré aux espèces du milieu naturel, nous n'avons pu que constater une absence de données thermodynamiques (crédibles ou réelles).

Espèces	G°f (kJ/mol)	Equation de dissociation	log k	réf.
Ni <sup>(+2)</sup>	-45.635	-	-	a
NiOH <sup>(+1)</sup>	-221.267	NiOH <sup>(+1)</sup> + H <sup>(+1)</sup> <=> H <sub>2</sub> O + Ni <sup>(+2)</sup>	9.860	b
Ni(OH) <sub>2</sub> (aq)	-406.110	Ni(OH) <sub>2</sub> (aq) + 2H <sup>(+1)</sup> <=> 2 H <sub>2</sub> O + Ni <sup>(+2)</sup>	19.990	c
Ni(s) Nickel	0.000	Ni(s) + 2 H <sup>(+1)</sup> + 0.5 O <sub>2</sub> (g) <=> H <sub>2</sub> O + Ni <sup>(+2)</sup>	49.542	c
NiS(s) Millérite	-79.627	NiS (s) + H <sup>(+1)</sup> <=> HS <sup>(-1)</sup> + Ni <sup>(+2)</sup>	-8.035	c
NiS <sub>2</sub> (s) Vaesite	-126.438	NiS <sub>2</sub> (s) + H <sub>2</sub> O <=> Ni <sup>(+2)</sup> + 2 HS <sup>(-1)</sup> + 0.5 O <sub>2</sub> (g)	-59.892	c
FeNi <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (s) Violarite	-1448.598	FeNi <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (s) + 10 H <sup>(+1)</sup> + 1.5 O <sub>2</sub> (g) <=> Fe <sup>(+2)</sup> + 2Ni <sup>(+2)</sup> + 4 HS <sup>(-1)</sup> + 3 H <sub>2</sub> O	87.575	d
Fe <sub>4.5</sub> Ni <sub>4.5</sub> S <sub>8</sub> (s) Pentlandite	-3403.787	Fe <sub>4.5</sub> Ni <sub>4.5</sub> S <sub>8</sub> (s) + 10 H <sup>(+1)</sup> + O <sub>2</sub> (g) <=> 4.5 Fe <sup>(+2)</sup> + 4.5 Ni <sup>(+2)</sup> + 8 HS <sup>(-1)</sup> + H <sub>2</sub> O	-9.697	d
NiO(s) Bunsénite	-211.734	NiO(s) + 2 H <sup>(+1)</sup> <=> H <sub>2</sub> O + Ni <sup>(+2)</sup>	12.472	c
Ni(OH) <sub>2</sub> (s)	-1872.292	Ni(OH) <sub>2</sub> (s) + 2 H <sup>(+1)</sup> <=> 2 H <sub>2</sub> O + Ni <sup>(+2)</sup>	12.748	c
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (s) Trévorite	-4073.407	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (s) + 8 H <sup>(+1)</sup> <=> 2 Fe <sup>(+3)</sup> + 4 H <sub>2</sub> O + Ni <sup>(+2)</sup>	9.788	c
NiCO <sub>3</sub> (s) Gasparite	-2564.354	NiCO <sub>3</sub> (s) + H <sup>(+1)</sup> <=> Ni <sup>(+2)</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>(-1)</sup>	3.512	c

Tabl. 12 - Ni, équations et constantes de dissociation utilisées.

(a) Johnson *et al.* (1992), (b) Shock *et al.* (1997), (c) Wolery (1997), (d) Warner *et al.* (1996).

### 1.2.9. Chrome (tabl. 13, fig. 15)

Pour des milieux neutres à basiques, la solubilité du chrome (CrIII) est contrôlée par l'oxyde de chrome ou eskolaite (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)) qui est excessivement rare dans la nature. Mais, comme le montre le diagramme avec le report des phases artificielles à structure de spinelles (AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, A=Co, Cu, Fe<sup>(+2)</sup>, Ge, Mg, Mn<sup>(+2)</sup>, Ni, Ti, Zn ; B = Al, Cr<sup>(+3)</sup>, Fe<sup>(+2)</sup>, Fe<sup>(+3)</sup>, Mg, Mn<sup>(+3)</sup>, Ti, V<sup>(+3)</sup>) qui laisse supposer une bonne stabilité pour ces minéraux, le chrome sera plutôt incorporé dans ces espèces. Dans le milieu naturel, ce sera sous la forme de minéraux de la famille des spinelles avec la participation des pôles chromite (Fe<sup>+2</sup>MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(s)) ou magnésiochromite (MgCrO<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(s)) aux solutions solides. Une réserve doit quand même être émise pour les milieux très oxydants ou la structure spinelle sera plus instable du fait de l'existence de Cr(VI). D'ailleurs, lors des processus de latéritisation poussée en milieu très hydrolysant (oxydants et acide), les spinelles auront tendance à être déstabilisés.

Dans les milieux les plus acides, la stabilité des espèces solides sera limitée, selon les auteurs et les bases de données disponibles, par l'espèce CrOH<sup>(+2)</sup> (Brookins, 1988) ou l'espèce H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>(aq) (diagramme présenté fig. 15). Sous certaines conditions, des chromates métalliques peuvent se former comme la crocoïte mais l'absence de données thermodynamiques fiables concernant ces espèces n'a pas permis de faire une analyse a priori de leur domaine de stabilité.

Espèces	G°f (kJ/mol)	Equation de dissociation	log k	réf.
CrO <sub>4</sub> <sup>(-2)</sup>	-728.234	-	-	a
Cr <sup>(+2)</sup>	-146.534	Cr <sup>(+2)</sup> + 2 H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> (g) <=> CrO <sub>4</sub> <sup>(-2)</sup> + 4H <sup>(+1)</sup>	18.739	b
Cr <sup>(+3)</sup>	-195.200	Cr <sup>(+3)</sup> + 2.5 H <sub>2</sub> O + 0.75 O <sub>2</sub> (g) <=> CrO <sub>4</sub> <sup>(-2)</sup> + 5 H <sup>(+1)</sup>	-10.558	b
CrO <sub>4</sub> <sup>(-3)</sup>	-738.115	CrO <sub>4</sub> <sup>(-3)</sup> + 6 H <sup>(+1)</sup> <=> 0.5 O <sub>2</sub> (g) + 3 H <sub>2</sub> O + Cr <sup>(+3)</sup>	29.604	b
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>(-2)</sup>	-1302.064	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>(-2)</sup> + H <sub>2</sub> O <=> 2 H <sup>(+1)</sup> + 2 CrO <sub>4</sub> <sup>(-3)</sup>	-14.519	a
CrOH <sup>(+1)</sup>	-420.763	CrOH <sup>(+1)</sup> + H <sup>(+1)</sup> <=> H <sub>2</sub> O + Cr <sup>(+2)</sup>	4.000	c
H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (aq)	-757.793	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (aq) <=> 2 H <sup>(+1)</sup> + CrO <sub>4</sub> <sup>(-2)</sup>	-5.1750	a
HCrO <sub>4</sub> <sup>(-1)</sup>	-765.329	HCrO <sub>4</sub> <sup>(-1)</sup> <=> H <sup>(+1)</sup> + CrO <sub>4</sub> <sup>(+2)</sup>	-6.494	a
Cr(s) Chrome	0	Cr(s) + 3 H <sup>(+1)</sup> + 0.75 O <sub>2</sub> (g) <=> 1.5 H <sub>2</sub> O + Cr <sup>(+3)</sup>	96.505	b
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s) Eskolaite	-1059.796	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s) + 6 H <sup>(+1)</sup> <=> 3 H <sub>2</sub> O + 2 Cr <sup>(+3)</sup>	7.638	b
CdCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (s)	-1331.789	CdCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (s) + 8 H <sup>(+1)</sup> <=> 4 H <sub>2</sub> O + Cd <sup>(+2)</sup> + 2 Cr <sup>(+3)</sup>	14.997	b
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (s) Chromite	-1345.953	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (s) + 8 H <sup>(+1)</sup> <=> 4 H <sub>2</sub> O + Fe <sup>(+2)</sup> + 2 Cr <sup>(+3)</sup>	15.168	d
PbCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (s)	-824.780	PbCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (s) + 8 H <sup>(+1)</sup> <=> 4 H <sub>2</sub> O + Pb <sup>(+2)</sup> + 2 Cr <sup>(+3)</sup>	-2.159	b
CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (s)	-1181.487	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (s) + 8 H <sup>(+1)</sup> <=> 4 H <sub>2</sub> O + Cu <sup>(+2)</sup> + 2 Cr <sup>(+3)</sup>	16.217	b
ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (s)	-1441.899	ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (s) + 8 H <sup>(+1)</sup> <=> 4 H <sub>2</sub> O + Zn <sup>(+2)</sup> + 2 Cr <sup>(+3)</sup>	7.916	b

Tabl. 13 - Cr, équations et constantes de dissociation utilisées.

(a) Johnson *et al.* (1992), (b) Wolery (1992), (c) Shock *et al.* (1997), (d) Wolery (1997).

Dans les milieux oxydants, le Cr(III) s'oxyde pour donner Cr(VI) qui est connu comme élément carcinogène (cancérigène). En fonction du caractère acide ou basique, apparaissent les espèces aqueuses HCrO<sub>4</sub><sup>(-1)</sup> et Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>(-2)</sup> qui permettent la mise en solution et le transport du chrome sous sa forme toxique (Brookins, 1988)

### 1.2.10. Conclusions

Cette compilation de données montre un accord satisfaisant entre les données thermodynamiques et les observations faites sur le milieu naturel. Le mercure montre pour son sulfure (cinabre) une métastabilité que l'étude du milieu naturel n'aurait pas permis de mettre en évidence.

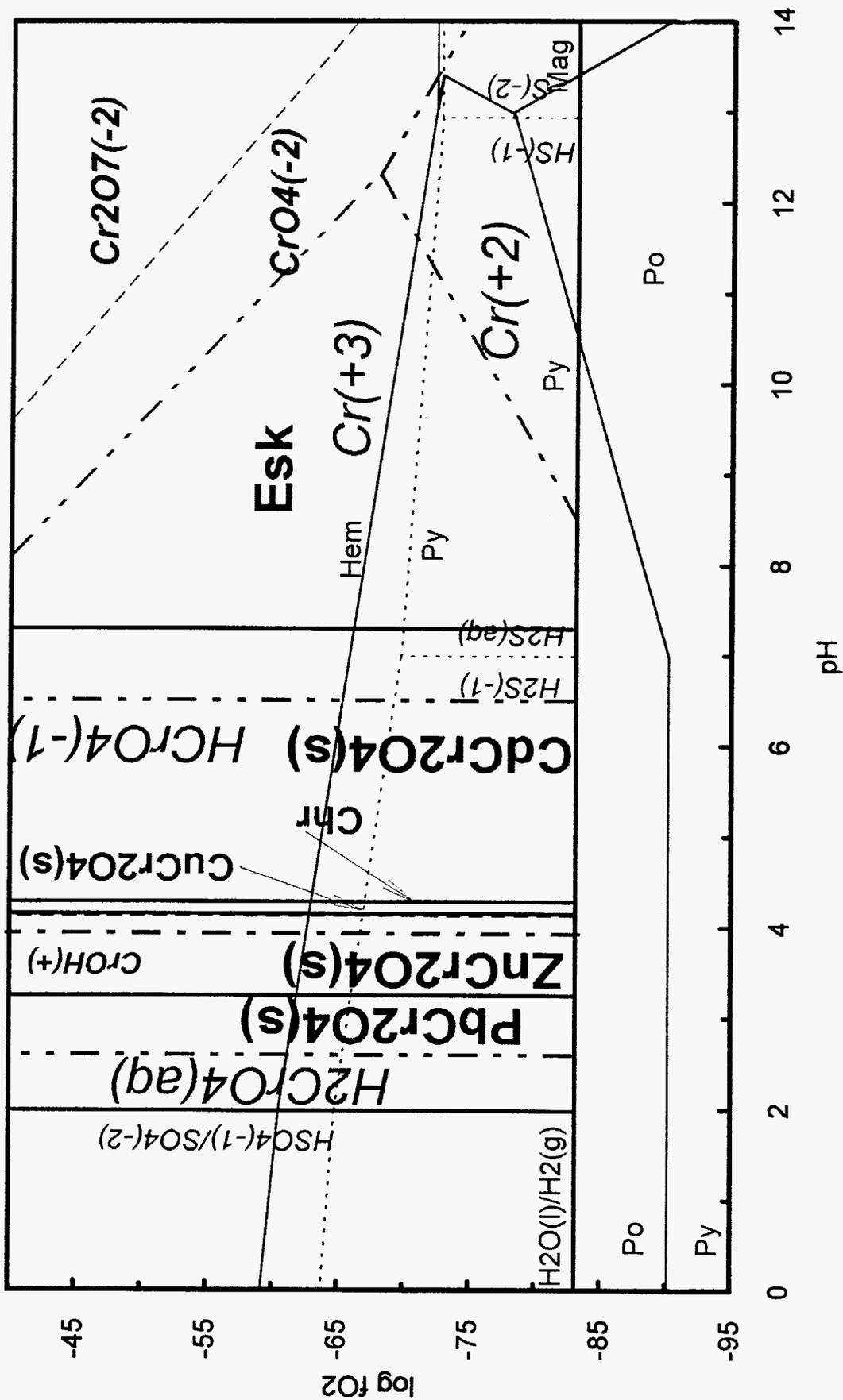


Fig. 15 - Diagramme logO<sub>2</sub>-pH pour le système S-H-O-Cr-Pb-Cu-Zn-Fe et C. Les calculs sont faits pour des activités égales à 10<sup>-2</sup> pour Stotab C<sub>total</sub> et 10<sup>-6</sup> pour Cr<sub>total</sub>, Pb<sub>total</sub>, Cu<sub>total</sub>, Zn<sub>total</sub> et Fe<sub>total</sub>. Clés : Chr, chromite ; Esc, eskolaite.

Elle met aussi en exergue le rôle que peuvent jouer les carbonates, les oxydes à structure de spinelle et certains phosphates, dans la stabilisation des métaux lourds pour des milieux naturels connaissant des conditions normales d'équilibre avec les constituants de la géosphère<sup>12</sup>. Pour les minéraux du groupe des spinelles, une réserve doit quand même être émise. Dans les milieux très oxydants, la structure sera plus instable du fait de l'existence de Cr(VI). D'ailleurs lors des processus de latéritisation poussée en milieu très hydrolysant (oxydant et acide), les spinelles auront tendance à être déstabilisés. Par contre, à l'exception du cinabre, elle montre aussi l'instabilité générale des sulfures vis-à-vis des conditions thermodynamiques de la zone saturée à insaturée qui constitue les milieux pédologiques et les milieux géologiques peu profonds.

En outre, l'analyse de ces systèmes a permis de trouver un bon nombre d'incohérences entre données thermodynamiques concernant les métaux. Ces incohérences se manifestent même pour le fer à 25°C (pyrite/pyrrhotite/magnétite) pour une base de données couramment utilisée, celle du code de calcul EQ3NR de Wolery (1992). Ainsi dans le cas où il sera nécessaire de faire des calculs sur un métal et les éléments chimiques qui entrent en compétition avec ce dernier, un stade de mise en cohérence des données comme cela a déjà été fait pour les systèmes de haute température (Bermann, 1988) est impératif. Pour le moment rien n'existe au niveau des milieux saturés à insaturés que constituent les systèmes thermodynamiques pris dans les cent premiers mètres de la surface du globe terrestre.

Cette mise en cohérence des données nécessite de faire une comparaison des données thermodynamiques entre elles, puis entre les données issues de l'observation des équilibres du milieu naturel.

Ce n'est qu'à ce prix que l'on sera capable d'assurer une fiabilité aux modèles numériques développés à ce jour.

### **1.3. CONSEQUENCES EN TERMES INDUSTRIELS**

A partir de l'observation du milieu naturel et en analogie avec des formes naturelles stables, plusieurs orientations sont possibles pour une éventuelle stabilisation dans les déchets industriels : le sulfure pour Hg, les oxydes et silicates pour Cr et Zn, les carbonates et/ou phosphates pour Pb, Zn, Cu, Cd, les arsénates de fer pour As, les silicates pour Ni et les oxydes de fer pour As.

Outre l'accord satisfaisant trouvé entre les données thermodynamiques et les observations faites sur le milieu naturel, la modélisation des équilibres montre :

- une instabilité générale des sulfures pour des conditions physico-chimiques normales de surface ;

---

<sup>12</sup> Absence de tout facteur susceptible de perturber les équilibres en jeu : pluies acides, drainages acides de mines, pollution organique...

- pour le mercure et son sulfure (cinabre), une métastabilité que l'étude du milieu naturel n'aurait pas permis de mettre en évidence.

Elle confirme le rôle que peuvent jouer les carbonates, les oxydes à structure de spinelle et certains phosphates, dans la stabilisation des métaux lourds pour des milieux naturels connaissant des conditions normales d'équilibre avec les constituants de la géosphère<sup>13</sup>.

Mais pour le chrome, elle apporte quelques précisions concernant la stabilité des spinelles. Dans les milieux très oxydants, la structure sera plus instable du fait de l'existence de Cr(VI). Il en est de même pour l'arsenic qui pour les milieux oxydant est potentiellement mobile.

Ainsi, des voies sont tracées pour stabiliser les métaux contenus dans certains produits ultimes, mais elles devront être explorées minutieusement avant d'être exploitées.

---

<sup>13</sup> Absence de tout facteur susceptible de perturber les équilibres en jeux: pluies acides, drainages acides de mines, pollution organique.....

## 2. Modélisation de la dégradation d'un vitrifiat de REFIOM (échantillon Record 8) et d'un MAVIDIS (échantillon Rhône-Poulenc)

J. Barbier, P. Piantone et Ph. Vieillard. avec la collaboration de O. Legendre

### 2.1. RAPPELS SUR LA MINERALOGIE ET LA COMPOSITION DES DECHETS CANDIDATS

#### 2.1.1. Le vitrifiat de REFIOM (échantillon RECORD 8)

Le "vitrifiat" étudié est produit par la vitrification de Résidus d'Épuration de Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères (REFIOM). Il résulte de la fusion d'un REFIOM dans un four à arc.

Les minéraux constituant l'échantillon "vitrifié"<sup>14</sup> sont représentés (Barbier *et al.*, 1996) par : une phase cardinale (dominante ≈ 85%) appartenant au groupe des mélilitites ; (b) des phases accessoires (mineurs de l'ordre de 12%). Ces dernières sont représentées par des minéraux du groupe des spinelles, des silicates calciques de titane et d'aluminium du groupe du sphène  $[\text{Ca}_{4.85}\text{Na}_{0.08}]_{4.93}(\text{Ti}_{2.78}\text{Al}_{1.50}\text{Fe}_{0.40}\text{Mg}_{0.23})_{4.91}(\text{Si}_{3.82}\text{Al}_{1.18})_5\text{O}_{20}(\text{OH})_2$ , des chlorapatites alumineuses  $[(\text{Ca}_{9.20}\text{Al}_{0.32}\text{Ti}_{0.12}\text{Na}_{0.09}\text{Mg}_{0.08}\text{Zn}_{0.05}\text{F}_{0.05}\text{K}_{0.03}\text{Sn}_{0.01})_{9.95}[(\text{SiO}_4)_{1.02}(\text{PO}_4)_{5.11}]]_{6.12}[(\text{OH})_{0.31}\text{Cl}_{1.69}]_2$ , des mattes sulfurées (sulfures sans stoechiométrie), en grains microniques et enfin une phase vitreuse de composition mélilitique de l'ordre de quelques pour cents distribuée dans les espaces intercrystallins et la périphérie du bloc vitrifié sous forme d'un cortex millimétrique. Illustrant ces propos, un tableau synthétique, donnant les caractéristiques majeures (sous forme de moyennes) de l'échantillon de "vitrifiat" ainsi qu'une répartition des phases, est présenté (tabl. 14).

Le calcul de la répartition des pôles constituant les solutions solides des phases de nature mélilitique montrent que ces dernières sont surtout constituées de géhlénite avec une participation plus marquée de l'akermanite pour les minéraux et de la Namélilitite pour les verres.

Le même calcul, fait pour les minéraux du groupe des spinelles, montre pour ces derniers, une participation importante du pôle zincifère, la gahnite (≈ 47% en moyenne) puis du pôle spinelle S.S. (≈ 37%) et enfin dans l'ordre, des pôles chromite et ulvospinelle (≈ 15%).

<sup>14</sup> Les apostrophes sont là pour mettre en garde le lecteur concernant le terme de vitrifiat utilisé pour le déchet 8 ; il est abusif et ne doit être considéré que comme un terme technique.

	Minéraux % Déchet	85.340 Gehlinite	1.500 Spinelles	8.170 Al-Sphène	0.050 Phosphate	0.070 Sulfures	3.000 Verre	98.130 Comp Calc	Erreur relative
SiO <sub>2</sub>	30.200	34.913	2.617	24.189	6.133	3.510	34.439	32.849	-8.771
TiO <sub>2</sub>	2.050	0.538	1.376	23.472	0.993		2.036	2.459	-19.965
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.900	17.437	48.119	14.420	1.610		17.411	17.304	3.331
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.077	0.015	10.140				0.023	0.166	-115.520
FeO	2.300	1.104	4.407	3.057	0.404	3.306	2.747	1.343	41.628
MnO	0.100	0.051	0.077		0.038	0.103	0.228	0.052	48.014
MgO	3.500	3.284	10.650	0.980	0.336		2.385	3.114	11.015
Na <sub>2</sub> O	2.400	2.093	0.420	0.248	0.272		3.626	1.922	19.922
K <sub>2</sub> O	0.420	0.072	0.010	0.168	0.159		1.724	0.127	69.796
CaO	32.100	35.598	0.655	28.653	51.770		25.672	33.526	-4.442
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.750	1.052	0.099		36.390		1.552	0.964	-28.487
Ni	0.013	0.034	0.160			0.194	0.008	0.032	-143.107
Pb	0.163	0.100	0.023			53.285	0.123	0.127	22.040
Zn	2.250	2.663	17.189	0.581	0.331	1.577	2.386	2.651	-17.811
Sn	0.201	0.000	0.117	0.997	0.153	13.139	0.963	0.121	39.658
Cu	0.030					4.059	0.009	0.003	89.652
Sb	0.095					1.184		0.001	99.129
S	0.040	0.000				14.441		0.010	74.729
PF	0.300	0.000		3.794	2.374			0.311	-3.719
Total	94.889	98.954	96.058	100.558	100.964	94.799	95.333	97.081	-2.310

Tabl. 14 - Virrifiat de REFLOM (RECORD 8), paramètres chimiques principaux (moyennes) et évaluation de la distribution des phases en poids pour cent : réconciliation entre la composition des phases minéralogiques constitutives et la composition globale de l'échantillon (calculs modaux).

Les mattes sulfurées contiennent essentiellement, par ordre d'importance, du plomb, de l'étain, du fer et de l'antimoine.

### 2.1.2. Le MAVIDIS (Rhône Poulenc)

L'échantillon de Mâchefer Vitriifié d'incinération de Déchets Industriels Spéciaux - MAVIDIS - (Rhône Poulenc) est majoritairement constitué (Lerouge et Jézéquel, 1996) de grains brun-noir vitreux contenant de nombreux petits cristaux de spinelle proche du pôle magnétite  $[\text{Fe}^{(+2)}\text{Fe}^{(+3)}_2\text{O}_4]$  et plus ponctuellement d'alliages métalliques comme le ferro-silicium  $[\text{FeSi}]$ .

Quatre types de verres ont été distingués dans les grains. Les verres de types A et B sont essentiellement constitués de silice et de fer. Plus accessoirement apparaissent l'aluminium, le calcium, le sodium, le titane et le magnésium. Leur composition chimique présente une hétérogénéité importante liée à des variations du rapport fer/silicium. Les verres de type C ont une composition chimique très différente des précédents puisqu'ils sont pauvres en fer et riches en sodium, calcium et potassium. Les teneurs très variables en calcium, sodium et potassium ainsi qu'en aluminium montrent aussi l'hétérogénéité de ce type de verres. Les verres de type D se distinguent par une plus forte proportion de métaux comme Zn, Ni, Cr et Mg.

Accessoirement des grains clairs vitreux contenant des phases minérales leucocrates<sup>15</sup> dont le quartz  $[\text{SiO}_2]$ , le feldspath potassique  $[(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  et le plagioclase  $[\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$  ont été individualisés, ainsi que ponctuellement des débris métalliques et des grains d'aspect poreux particulièrement riches en zinc et aluminium. Ponctuellement des grains à texture végétale (?) ont été observés.

Les métaux lourds en traces dans le déchet sont répartis, dans les phases vitreuses, les phases minérales, les débris métalliques résiduels et des alliages néoformés. Parmi les phases cristallisées identifiées dans l'échantillon de MAVIDIS, le spinelle est le principal minéral pouvant incorporer dans sa structure les métaux lourds tels que le nickel, le zinc et le chrome. Outre la magnétite  $[\text{Fe}^{(+2)}\text{Fe}^{(+3)}_2\text{O}_4]$ , ponctuellement des spinelles proches du pôle chromite  $[\text{FeCr}_2\text{O}_4]$  et du pôle gahnite  $[\text{ZnAl}_2\text{O}_4]$  ont été identifiés.

Illustrant ces propos, un tableau synthétique donnant les caractéristiques majeures de l'échantillon de MAVIDIS ainsi qu'une répartition des phases est présenté (tabl. 15).

<sup>15</sup> S'applique aux roches magmatiques riches en minéraux dits "blancs" c'est-à-dire en quartz et/ou feldspaths et/ou feldspathoïdes et par extension aux minéraux blancs.

	Minéraux % MAVIDIS	65.657 Verres A et B	3.030 Verres C	3.030 Verres D	9.091 Quartz	4.040 FK	8.081 PL	7.071 "Spinelle"	100.000 Comp Calc	Erreur relative
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.450	nd	nd	nd	0.000	nd	nd	nd		
K <sub>2</sub> O	2.200	2.306	5.675	1.413	0.000	14.389	0.300	0.000	2.334	-6.103
SiO <sub>2</sub>	52.300	48.772	67.846	56.811	100.000	65.396	62.980	2.303	52.785	-0.927
FeO	20.550	27.863	0.582	6.370	0.000	0.030	0.010	28.571	20.527	0.114
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.500	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	56.700	4.009	10.909
CaO	3.450	3.677	3.813	8.853	0.000	0.023	5.310	0.000	3.228	6.428
Na <sub>2</sub> O	2.900	2.533	6.238	4.090	0.000	1.787	8.507	0.000	2.736	5.665
TiO <sub>2</sub>	1.600	1.419	0.016	1.749	0.000	0.001	0.020	3.631	1.243	22.283
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.700	10.694	14.336	9.277	0.000	18.896	24.200	3.175	10.681	0.182
MnO	0.140	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.106	0.034	0.074	0.045	0.000	0.013	0.013	2.020	0.170	-61.408
MgO	1.400	0.423	0.008	3.307	0.000	0.000	0.000	0.164	0.390	72.173
PbO	0.009	0.128	0.027	0.198	0.000	0.021	0.000	0.000	0.091	-897.969
ZnO	0.190	0.191	0.051	2.180	0.000	0.011	0.030	2.142	0.348	-82.969
SnO <sub>2</sub>	0.037	0.063	0.003	0.076	0.000	0.000	0.010	0.000	0.044	-18.942
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	99.167
NiO	0.199	0.096	0.005	1.716	0.000	0.014	0.000	1.076	0.192	3.509
CuO	0.228	0.369	0.224	0.211	0.000	0.009	0.013	0.000	0.257	-12.590
BaO	0.201	0.220	0.257	0.971	0.000	0.546	0.033	0.000	0.206	-2.519
Total	100.724	98.787	99.156	97.267	100.000	101.139	101.427	97.893	99.241	1.472

Tabl. 15 - MAVIDIS (Rhône Poulenc), paramètres chimiques principaux (moyennes) et évaluation de la distribution des phases en poids pour cent : réconciliation entre la composition des phases minéralogiques constitutives et la composition globale de l'échantillon (calculs modaux).

## 2.2. ESTIMATION DES DONNEES THERMODYNAMIQUES NECESSAIRES A LA MODELISATION

En vue de la modélisation de l'altération des déchets pris en considération, une phase de compilation des données thermodynamiques est nécessaire. Plusieurs situations sont possibles ; les données existent ou peuvent être utilisées en l'état, les données sont absentes.

L'absence de données thermodynamiques exactement adaptées aux compositions minérales analysées sur les milieux naturels ou artificiels est fréquente. D'une part, dans le cas où les données concernant les pôles purs existent, les grandeurs nécessaires aux travaux devront être adaptées par le jeu de solutions solides. D'autre part, en l'absence de valeurs, ces grandeurs doivent être estimées.

### 2.2.1. Estimation des valeurs pour les phases cristallines

Concernant le cas de l'estimation des valeurs, de nombreux modèles sont disponibles. Ils sont basés, sur la connaissance des édifices cristallins (Tardy et Garrels, 1974, 1976, 1977 ; Tardy et Gartner, 1977 ; Tardy et Vieillard, 1977 ; Vieillard, 1978 ; Tardy, 1979), la reconstitution des réseaux à partir de polyèdres cristallins modèles (Chermak et Rimstidt, 1989) ou les différences d'électronégativité entre cations (Zuyev, 1987). Le plus récent modèle est proposé par Vieillard (1994). Ce dernier fait intervenir plusieurs paramètres permettant d'affiner la connaissance du réseau cristallin du composé pour lequel on veut évaluer la donnée : index de réfraction, volume moléculaire, moyenne des distances et plus courtes distances des liaisons cation-oxygène pour tous les sites du composé. Cette méthode lui a permis de calculer les valeurs de  $H^{\circ}_f$  pour 180 minéraux (du système  $Li_2O-Na_2O-K_2O-BeO-MgO-CaO-MnO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ ) avec une erreur résiduelle de 0.5%. Signalées pour mémoire, ces différentes méthodes ne seront pas détaillées. Seule la démarche utilisée pour estimer les valeurs nécessaires aux modélisations sera développée.

Conformément à leur structure, les mélilites du vitrifiat, RECORD 8, peuvent être considérées en première approximation comme une solution solide comprenant trois sites, un site octacoordonné pour les alcalins et les alcalino-terreux (M) et deux sites tétrahédriques ( $T_1$  et  $T_2$ ) avec  $MT_1T_2O_7$  :  $Ca_2(Mg,Zn,Fe)Si_2O_7$  akermanite *s.l.*,  $Ca_2(Al)(Al, Si)O_7$  géhlénite,  $(Ca,Na)AlSi_2O_7$  mélilite sodique.

Le premier stade d'estimation des données est fait pour  $Ca_2(Mg, Zn, Fe)Si_2O_7$  (akermanite *s.l.*) à partir des pôles :

$Ca_2MgSi_2O_7$  akermanite,  $Ca_2ZnSi_2O_7$  hardystonite et  $Ca_2FeSi_2O_7$  akermanite ferrifère pour laquelle aucune donnée n'est disponible.

La constante d'hydrolyse (K) concernant l'akermanite (cf. infra tabl. 18) est disponible (Colombel, 1995). Pour l'hadystonite, l'énergie libre ( $G^\circ_f$ ), nécessaire au calcul de sa constante dissociation est estimée à partir de la combinaison de son enthalpie de formation ( $H^\circ_f$ ) calculée à partir de sa structure et MINENT (Louisnathan, 1969 ; Vieillard, 1996) et l'estimation de son entropie ( $S^\circ$ ), selon la méthode proposée par Holland et Powell (1990). Enfin, munis de ces valeurs, la constante d'hydrolyse de l'akermanite ferrifère est estimée par interpolation à partir des constantes d'hydrolyses des deux pôles précédents et des valeurs  $\Delta_H O^2 \cdot M^{Z+}$  ( $\Delta_H O^2 \cdot Mg^{(+2)} = -175.8$ ,  $\Delta_H O^2 \cdot Zn^{(+2)} = -233.00$  kJ/mol,  $\Delta_H O^2 \cdot Fe^{(+2)} = -224,95$  kJ/mol), en raison des relations linéaires existant entre la fonction empirique  $\Delta_H O^2 \cdot M^{Z+} = \Delta H^\circ_f M_{2/z} O_{(c)} - 2/z \Delta H^\circ_f M^{Z+}_{(aq)}$  (idem pour  $\Delta_G O^2 \cdot M^{Z+}$ ) et les constantes thermodynamiques (Tardy, 1979). A la suite de ces différents stades d'estimation, il devient alors possible de calculer, à partir d'un modèle de solution solide idéal ( $G_{idéal} = \sum_i G^\circ_{fi} + \sum_i X_i \ln X_i$ ) ne tenant pas compte de l'excès d'énergie dû au mélange, la constante de dissociation du pôle akermanite *s.l.* Puis, en prenant en compte les données disponibles concernant la géhlénite et la mélilite sodique (cf. infra tabl. 18), on peut alors calculer la constante de dissociation de la géhlénite constituant le vitrifiat RECORD 8.

Dans le cas de la prise en compte d'un modèle de calcul plus sophistiqué par l'utilisation du code MINENT de Vieillard (1996), on obtient pour la mélilite du vitrifiat une valeur inférieure de 3.66% à la valeur obtenue précédemment, soit 46.19 au lieu de 47.95. Cette valeur légèrement inférieure est due à l'excès de mélange qui n'a pas été pris en compte lors du calcul précédent. En raison de la très faible dérive produite par l'hypothèse de calcul précédente et qui n'excède pas les erreurs sur les données disponibles, tous les calculs suivants seront faits selon l'hypothèse d'un modèle de solution solide idéal ne prenant pas en compte l'excès d'énergie dû au mélange.

Concernant les spinelles, toutes les données nécessaires aux calculs des constantes de dissociation à partir des modèles de solution solide ajustés sur les compositions trouvées, sont disponibles. Dans ces calculs, sept pôles sont utilisés tour à tour : la chromite [ $Fe^{(+2)}CrO_4$ ], la franklinite [ $ZnFe^{(+3)}O_4$ ], la gahnite [ $ZnAl_2O_4$ ], la magnétite [ $Fe^{(+2)}Fe^{(+3)}O_4$ ], le spinelle [ $MgAl_2O_4$ ], la trévorite [ $NiFe^{(+3)}O_4$ ] et l'ulvospinelle [ $Fe^{(+2)}TiO_4$ ]. Tous les calculs seront aussi faits dans l'hypothèse d'une solution solide idéale ne tenant pas compte de l'excès d'énergie dû au mélange.

Pour le sphène et la chlorapatite alumineuse, il n'a pas été possible de trouver un modèle d'estimation appliqué à ces minéraux. Les données utilisées correspondent à celle d'un sphène idéal stoechiométrique [ $CaTiO_5$ ] et d'une fluorapatite classique [ $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ].

Les constantes des mattes sulfurées ont été calculées sur le même principe que celles des mélilites ou celles des spinelles à partir des modèles de solution solide ajustés sur les compositions trouvées.

### 2.2.2. Structure cristalline et structure amorphe

Le passage de l'état cristallin à l'état amorphe, comme le démontre quelques comparaisons faites sur 19 composés pour lesquels nous avons  $H^\circ_f$  pour les phases cristallines et amorphes (Wagman *et al.*, 1982), s'accompagne d'une diminution de la valeur absolue (tabl. 16) de  $H^\circ_f$ . En raison d'une variation conjuguée des grandeurs  $H^\circ_f$  et  $G^\circ_f$  on peut estimer que l'amorphisation d'un milieu aura pour effet de diminuer la stabilité de la phase amorphe. L'observation des données montre qu'il n'existe pas de relation linéaire immédiate.

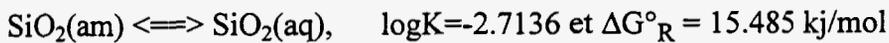
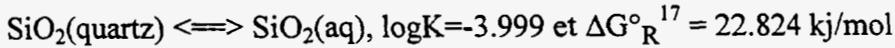
Une exception est à noter pour le composé  $P_4O_{10}$ , (erreur de mesure, erreur de transcription ?).

	$G^\circ_f(\text{cr})$	$H^\circ_f(\text{cr})$	$G^\circ_f(\text{ma})$ <sup>16</sup>	$H^\circ_f(\text{ma})$	$S^\circ(\text{cr})$	$S^\circ(\text{ma})$	$H^\circ_f(\text{cr})-H^\circ_f(\text{ma})$
	kg/mol	kg/mol	kg/mol	kg/mol	j/mol	j/mol	kg/mol
SiO <sub>2</sub>	-856.64	-910.94	-850.7	-903.49	41.24	46.9	-7.45
TiO <sub>2</sub>	-889.5	-944.7		-879	50.33		-65.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1582.3	-1675.7		-1632	50.92		-43.7
Mg(OH) <sub>2</sub>	-833.51	-924.54		-920.5	63.18		-4.04
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	-2697.7	-2984		-3042	228.86		58 (?)
MnO <sub>2</sub>	-465.14	-520.03		-502.5	53.05		-17.53
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	-173.6	-174.9		-147.3	182		-27.6
GeO <sub>2</sub>	-497	-551		-537	55.27		-14
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1193.65	-1272.77	-1182.3	-1254.53	53.97	77.8	-18.24
Zn(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		-2083.2		-2030.5			-52.7
NiSeO <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O		-1134.32		-1106.2			-28.12
FeSe		-75.3		-63.6			-11.7
MnS		-214.2		-213.8	78.2		-0.4
MgSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	-1428.7	-1602.1	-1404.9	-1574.9	126.4	138.1	-27.2
MgSeO <sub>3</sub>		-900.19		-892.66			-7.53
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	-3096	-3291.1	-3076.8	-3271.1	189.54	192.9	-20
Na <sub>2</sub> O.4B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-4603.2		-4569.8			-33.4
Na <sub>2</sub> O.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-5912		-5853			-59
NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	-3708.1	-3925.8	-3665.1	-3875.2	226.4	251.9	-50.6

Tabl. 16 - Comparaisons entre les constantes thermodynamiques de produits cristallins (cr) et amorphes (am).

<sup>16</sup> (am) phase amorphe

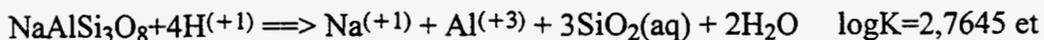
Ce fait est d'ailleurs confirmé par la comparaison entre les équations de dissolution du quartz et de la silice amorphe :



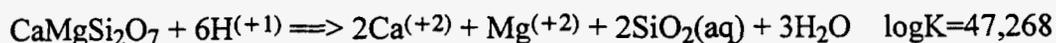
$\Delta G^\circ_R$  quartz étant plus fort que  $\Delta G^\circ_R$  silice amorphe, le quartz est plus stable.

Ces vingt dernières années, avec le choix du confinement des déchets nucléaires de haute activité par vitrification, des approches concernant l'appréciation de la durabilité des verres se sont développées (Paul, 1977 ; Newton et Paul, 1980 ; Plodinec et Wicks, 1992). Elles étaient essentiellement basées sur l'estimation des énergies d'hydratation à partir de la combinaison de composés simples ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ...) par un modèle de solution solide idéal ne tenant pas compte de l'excès d'énergie dû au mélange (Paul, 1977). Ces estimations étaient utilisées pour classer les verres en fonction d'une échelle de réactivité permettant de les comparer entre-eux. Puis avec les efforts de modélisation de la dégradation des verres le modèle proposé par Paul (1977), était utilisé pour estimer les grandeurs thermodynamiques des verres à partir des composés simples mais aussi à partir d'oxydes (Crovisier *et al.*, 1988).

La méthode utilisée par Crovisier *et al.* (1988) a été testée dans le cadre de ce travail. Si les résultats obtenus à partir d'un calcul prenant en compte les oxydes semblent cohérents pour l'albite :



il n'en est pas de même pour l'akermanite pour laquelle on trouve une valeur de la constante d'équilibre plus forte pour le minéral que pour sa forme "amorphe":



Comme il n'existe pas de modèle de calcul fiable permettant d'estimer les valeurs thermodynamiques d'une phase cristallisée "amorphisée", le calcul de l'effet de "l'amorphisation" sur  $\Delta G^\circ_R$  de réaction et donc de la constante de dissociation a été fait à partir d'une relation empirique. Cette dernière a été obtenue à partir des énergies libres de silicates pour lesquels les données étaient disponibles,  $\text{SiO}_2(\text{cr})$ ,  $\text{SiO}_2(\text{am})$ ,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8(\text{cr})$ ,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8(\text{am})$  (Wagman *et al.*, 1982) :

$$G^\circ_f(\text{cr}) - G^\circ_f(\text{am}) = 0.01669 G^\circ_f(\text{cr}) - 0.886.$$

Les résultats des calculs et les différentes constantes utilisées pour les calculs de modélisation sont présentés dans tableaux 17 et 18.

<sup>17</sup>Erreur! Source du renvoi introuvable.  $G^\circ_R$  est l'énergie libre de la réaction considérée.

	$\Delta G^{\circ}_R$ (cr) kJ/mol	$\Delta G^{\circ}_R$ (am) kJ/mol	logK(cr)	logK(am)
$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	-876.731	-865.594	47.268	55.435
$\text{Ca}_2\text{Fe}^{(+2)}\text{Si}_2\text{O}_7$	-884.133	-872.909	41.840	50.071
$\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$	-812.042	-801.661	40.950	48.563
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	-903.456	-892.006	56.099	64.496
$\text{NaCaAlSi}_2\text{O}_7$	-832.435	-821.815	34.659	42.447
$\text{TiO}_2$	-212.883	-209.508	-9.645	-7.170
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-378.167	-372.859	18.312	22.204
$\text{FeO}$	-60.097	-58.509	13.532	14.697
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	-178.155	-175.186	0.109	2.286
$\text{MgO}$	-136.086	-133.609	21.335	23.151
$\text{Na}_2\text{O}$	-89.883	-87.946	67.427	68.847
$\text{K}_2\text{O}$	-77.056	-75.269	84.041	85.351
$\text{CaO}$	-144.366	-141.792	32.576	34.463
$\text{P}_2\text{O}_5$	-1372.800	-1355.862	20.916	33.337
$\text{ZnO}$	-320.479	-315.846	11.209	14.607
$\text{PbO}$	-187.900	-184.817	12.819	15.080
$\text{CuO}$	-30.568	-29.325	7.656	8.568
$\text{BaO}$	-525.100	-518.074	47.804	52.956

Tabl. 17 - Données thermodynamiques utilisées pour calculer les constantes de dissolution des phases vitreuses, énergie libre de réaction ( $\Delta G^{\circ}_R$ ), K constante d'équilibre, (cr) cristallin, (am) amorphe, avec  $\text{Ca}^{(+2)}$ ,  $\text{Mg}^{(+2)}$ ,  $\text{Fe}^{(+2)}$ ,  $\text{Fe}^{(+3)}$ ,  $\text{Zn}^{(+2)}$ ,  $\text{Na}^{(+2)}$ ,  $\text{SiO}_2$  (aq),  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ,  $\text{Al}^{(+3)}$ ,  $\text{Pb}^{(+2)}$ ,  $\text{Cu}^{(+2)}$ ,  $\text{HPO}_4^{(-2)}$ ,  $\text{Cu}^{(+2)}$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ,  $\text{K}^{(+1)}$ .

Minéral	Equation de dissolution	log K	Ref
Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Akermanite	Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +6H <sup>(+1)</sup> <=>2Ca <sup>(+2)</sup> +Mg <sup>(+2)</sup> +2SiO <sub>2</sub> (aq)+3H <sub>2</sub> O	47.268	a
Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> Géhlénite	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> +10H <sup>(+1)</sup> <=>2Ca <sup>(+2)</sup> +2Al <sup>(+3)</sup> +SiO <sub>2</sub> (aq)+5H <sub>2</sub> O	56.299	b
NaCaAlSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Na-Méllilite	NaCaAlSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +6H <sup>(+1)</sup> <=>Ca <sup>(+2)</sup> +Na <sup>(+1)</sup> +Al <sup>(+3)</sup> +2SiO <sub>2</sub> (aq) +3H <sub>2</sub> O	34.659	a
Ca <sub>2</sub> Fe <sup>(+2)</sup> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Fe-Akermanite	Ca <sub>2</sub> Fe <sup>(+2)</sup> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +6H <sup>(+1)</sup> <=>2Ca <sup>(+2)</sup> +Fe <sup>(+2)</sup> +2SiO <sub>2</sub> (aq) +3H <sub>2</sub> O	41.840	d
Ca <sub>2</sub> Zn <sup>(+2)</sup> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Hardystonite	Ca <sub>2</sub> Zn <sup>(+2)</sup> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +6H <sup>(+1)</sup> <=>2Ca <sup>(+2)</sup> +Zn <sup>(+2)</sup> +2SiO <sub>2</sub> (aq) +3H <sub>2</sub> O	40.950	e, f, g
Ca <sub>2</sub> (Mg,Zn,Fe)Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Akermanite s.l.	NaCaAlSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +6H <sup>(+1)</sup> <=>Ca <sup>(+2)</sup> +Na <sup>(+1)</sup> +Al <sup>(+3)</sup> +2SiO <sub>2</sub> (aq) +3H <sub>2</sub> O	47.268	d
Fe <sub>2</sub> <sup>(+2)</sup> TiO <sub>4</sub> Ulvospinelle	FeTiO <sub>4</sub> +4H <sup>(+1)</sup> <=>Ti(OH) <sub>4</sub> (aq)+2Fe <sup>(+2)</sup>	13.154	h
Fe <sup>(+2)</sup> Fe <sup>(+3)</sup> 2O <sub>4</sub> Magnétite	Fe <sup>(+2)</sup> Fe <sup>(+3)</sup> 2O <sub>4</sub> +8H <sup>(+1)</sup> <=> 2Fe <sup>(+3)</sup> +Zn <sup>(+2)</sup> +4H <sub>2</sub> O	10.472	i
ZnFe <sup>(+3)</sup> 2O <sub>4</sub> Franklinite	Zn <sup>(+2)</sup> Fe <sup>(+3)</sup> 2O <sub>4</sub> +8H <sup>(+1)</sup> <=> 2Fe <sup>(+3)</sup> +Fe <sup>(+2)</sup> +4H <sub>2</sub> O	11.451	j
Fe <sup>(+2)</sup> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Chromite	Fe <sup>(+2)</sup> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +8H <sup>(+1)</sup> <=>2Cr <sup>(+3)</sup> +Fe <sup>(+2)</sup> +4H <sub>2</sub> O	15.168	k
NiFe <sup>(+3)</sup> 2O <sub>4</sub> Trévorite	NiFe <sup>(+3)</sup> 2O <sub>4</sub> +8H <sup>(+1)</sup> <=>2Fe <sup>(+3)</sup> +Ni <sup>(+2)</sup> +4H <sub>2</sub> O	10.61	l
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Spinelle	Mg <sup>(+2)</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +8H <sup>(+1)</sup> <=> 2Al <sup>(+3)</sup> +Mg <sup>(+2)</sup> +4H <sub>2</sub> O	37.629	i
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Gahnite	Zn <sup>(+2)</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +8H <sup>(+1)</sup> <=> 2Al <sup>(+3)</sup> +Zn <sup>(+2)</sup> +4H <sub>2</sub> O	21.99	m
SnS Herzenbergite	SnS+H <sup>(+1)</sup> <=>S <sup>(+2)</sup> +HS <sup>(-1)</sup>	-15.5786	n
PbS Galène	PbS+H <sup>(+1)</sup> <=>Pb <sup>(+2)</sup> +HS <sup>(-1)</sup>	-14.8544	n
ZnS Sphalérite	ZnS+H <sup>(+1)</sup> <=>Zn <sup>(+2)</sup> +HS <sup>(-1)</sup>	-11.440	n
Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> Bornite	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> +4H <sup>(+1)</sup> <=>Cu <sup>(+2)</sup> +4Cu <sup>(+1)</sup> +4HS <sup>(-1)</sup> +Fe <sup>(+2)</sup>	-102.436	n
FeS	FeS+H <sup>(+1)</sup> <=>Fe <sup>(+2)</sup> +HS <sup>(-1)</sup>	-3.7193	n

Tabl. 18 - Constantes de dissociation utilisées dans l'ajustement des solutions solides ; N.B. les valeurs sont données pour des conditions standards.

(a) Colombel (1995), (b) Helgeson *et al.* (1978), (d) cette étude, (e) Louisnathan (1969), (f) Holland et Powell (1990), (g) Vieillard (1996), (h) Barin *et al.* (1985), (i) Helgeson *et al.* (1978), (k) Wagman *et al.* (1982), (m) Jacob (1976), (n) Jackson et Helgeson, H.C. (1985).

## 2.3. MODELISATION DE LA DEGRADATION DES DECHETS SELECTIONNES

### 2.3.1. Les paramètres d'entrée du calcul

Ils concernent la composition de l'eau intervenant dans l'interaction avec les corps étudiés, ainsi que le choix le plus réaliste pour ces derniers pour approcher les phénomènes qu'on veut décrire.

#### a) L'eau

On a choisi une eau modérément chargée en ions, à 10 mg/l de chlorure de sodium, semblable à celle que l'on peut rencontrer dans le Centre de la France. Les pressions partielles en oxygène et gaz carbonique ont été choisies égales à celles de l'atmosphère, ce qui induit un pH de 5,50 (avant toute interaction avec un solide). Par ailleurs des micro-traces (de l'ordre de  $10^{-3}$  µg/l) de Cr, Pb, etc. ont été introduites, car elles sont nécessaires à l'initialisation des calculs.

#### b) Les solides

Nous avons à étudier d'une part un vitrifiat de REFIOM (RECORD 8), d'autre part le MAVIDIS de Rhône-Poulenc. Les données nécessaires aux calculs ont été toutes calculées à partir des données estimées et disponibles dans la littérature. Elles sont ajustées sur les compositions trouvées dans les échantillons analysés à partir d'un modèle de solution solide idéal ne prenant pas en compte l'excès d'énergie dû au mélange (tabl. 19 et 20).

Les autres données nécessaires au calcul (espèces et complexes aqueux) proviennent de la base de données d'EQ3/6 ou ont été adaptées au milieu abordé.

Pour le vitrifiat de REFIOM (RECORD 8), on a retenu pour la modélisation, une composition proche de celle donnée tableau 14. De manière à simplifier les calculs, et éviter les calculs numériques toujours susceptibles d'introduire une erreur, on n'a pas raisonné en masse (gramme ou kilogrammes) mais en formules chimiques unitaires (ou moles). Ainsi on a retenu la composition suivante :

- géhlénite	1 mole, soit	284,3 g
- spinelle	$4 \cdot 10^{-2}$ mole, soit	7,3 g
- phosphate (fluorapatite)	$3 \cdot 10^{-4}$ mole, soit	0,2 g
- titanite (sphène)	$4 \cdot 10^{-2}$ mole, soit	39,2 g
- sulfures	$1 \cdot 10^{-3}$ mole, soit	0,2 g
- As		0,01 g

Minéral	Equation de dissolution	log K	Réf
Géhlénite sol. sol Gehl 0.401 Aker 0.238 IrAk 0.045 NaMe 0.197 Hard 0.119	$\text{Ca}_{1.803}\text{Na}_{0.190}\text{Mg}_{0.238}\text{Fe}_{0.045}\text{Zn}_{0.119}\text{Al}_{1.000}\text{Si}_{1.599}\text{O}_7 + 7.606\text{H}^{(+1)} \rightleftharpoons 1.599 \text{SiO}_{2(\text{aq})} + \text{Al}^{(+3)} + 1.803 \text{Ca}^{(+2)} + 0.197 \text{Na}^{(+1)} + 0.238 \text{Mg}^{(+2)} + 0.045 \text{Fe}^{(+2)} + 0.119\text{Zn}^{(+2)} + 3.8028\text{H}_2\text{O}$	47.950	a
Spinelle sol. sol. Spin 0.378 Gahn 0.473 Ulvo 0.031 Chro 0.122	$\text{Mg}_{0.375}\text{Zn}_{0.473}\text{Fe}_{0.185}\text{Ti}_{0.030}\text{Cr}_{0.245}\text{Al}_{1.693}\text{O}_4 + 7.88 \text{H}^{(+1)} \rightleftharpoons 0.375\text{Mg}^{(+2)} + 0.473\text{Zn}^{(+2)} + 0.185\text{Fe}^{(+2)} + 0.031\text{Ti}(\text{OH})_4 + 0.245\text{Cr}^{(+3)} + 1.693\text{Al}^{(+3)} + 3.88\text{H}_2\text{O}$	27.198	a
Géhlénite <sub>(am)</sub> sol.sol. Gehl 0.401 Aker 0.238 IrAk 0.045 NaMe 0.197 Hard 0.119	$\text{Ca}_{1.803}\text{Na}_{0.190}\text{Mg}_{0.238}\text{Fe}_{0.045}\text{Zn}_{0.119}\text{Al}_{1.000}\text{Si}_{1.599}\text{O}_7 + 7.606\text{H}^{(+1)} \rightleftharpoons 1.599 \text{SiO}_{2(\text{aq})} + \text{Al}^{(+3)} + 1.803 \text{Ca}^{(+2)} + 0.197 \text{Na}^{(+1)} + 0.238 \text{Mg}^{(+2)} + 0.045 \text{Fe}^{(+2)} + 0.119\text{Zn}^{(+2)} + 3.8028\text{H}_2\text{O}$	56.071	a
Apatite Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + 3\text{H}^{(+1)} \rightleftharpoons \text{F}^{(-1)} + 3\text{HPO}_4^{(-2)} + 5\text{Ca}^{(+2)}$	- 24.994 0	b
Sphène CaTiSiO <sub>5</sub>	$\text{CaTiSiO}_5 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SiO}_{2(\text{aq})} + \text{Ti}(\text{OH})_{4(\text{aq})} + \text{CaO}$	0.140	c
Matte sulf. sol. sol. Herz 0.254 Gale 0.607 Spha 0.043 Born 0.024 Pyrr 0.072	$\text{Sn}_{0.254}\text{Pb}_{0.607}\text{Zn}_{0.043}\text{Cu}_{0.121}\text{Fe}_{0.96}\text{S}_{1.072} + 1.072\text{H}^{(+1)} \rightleftharpoons 0.254 \text{Sn}^{(+2)} + 0.607 \text{Pb}^{(+2)} + 0.043 \text{Zn}^{(+2)} + 0.121\text{Cu}^{(+2)} + 0.96 \text{Fe}^{(+2)} + 1.072 \text{HS}^{(-1)}$	- 15.744	a

Tabl. 19 - Constantes de dissociation utilisées pour les calculs de dégradation du vitrifiat de REFIOM (RECORD 8) : (a) cette étude ; (b) Robie et al. (1978) ; (c) Berman (1988) (Herzenbergite = SnS) ; N.B. les valeurs sont données pour des conditions standards.

Minéral	Equation de dissolution	log K	Réf
Spinelle sol. sol.			a
Magn 0.735 Fran 0.030 Ulvo 0.090 Chro 0.026 Trev 0.058 Spin 0.061	$\text{Al}_{0.118}\text{Fe}^{(+2)}_{0.940}\text{Fe}^{(+3)}_{1.690}\text{Zn}_{0.030}\text{Ti}_{0.090}$ $\text{Cr}_{0.052}\text{Mg}_{0.060}\text{O}_4 + 7.64 \text{H}^{(+1)} \rightleftharpoons$ $0.118\text{Al} + 0.940\text{Fe}^{(+2)} + 1.690\text{Fe}^{(+3)} + 0.030\text{Zn}$ $+ 0.090\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{aq}) + 0.052\text{Cr} + 0.060\text{Mg} + 3.64\text{H}_2\text{O}$	12.966	
Verre A+B	$0.551\text{SiO}_2 + 0.012\text{TiO}_2 + 0.071\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.263\text{FeO} + 0.007$ $\text{MgO} + 0.028\text{Na}_2\text{O} + 0.017\text{K}_2\text{O} + 0.045\text{CaO} + 0.002\text{ZnO} + 0.003\text{CuO} +$ $1.156\text{H}^{(+1)} \rightleftharpoons$ $0.551\text{SiO}_2(\text{aq}) + 0.012\text{Ti}(\text{OH})_4 + 0.142\text{Al}^{(3+)} + 0.263\text{Fe}^{(+2)} + 0.0$ $07\text{Mg}^{(2+)} + 0.056\text{Na}^{(+1)} + 0.034\text{K}^{(+1)} +$ $0.045\text{Ca}^{(+2)} + 0.002\text{Zn}^{(+2)} + 0.003\text{Cu}^{(+2)} + 0.554 \text{H}_2\text{O}$	9.571	a
Verre C	$0.747\text{SiO}_2 + 0.093\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.005\text{FeO} + 0.067\text{Na}_2\text{O} + 0.040\text{K}_2\text{O}$ $+ 0.045\text{CaO} + 0.002\text{CuO} + 0.876\text{H}^{(+1)} \rightleftharpoons 0.747\text{SiO}_2(\text{aq}) +$ $0.186\text{Al}^{(3+)} + 0.005\text{Fe}^{(+2)}$ $+ 0.133\text{Na}^{(+1)} + 0.080\text{K}^{(+1)} + 0.045\text{Ca}^{(+2)} +$ $0.002\text{Cu}^{(+2)} + 0.438 \text{H}_2\text{O}$	10.140	a
Verre D	$0.628\text{SiO}_2 + 0.015\text{TiO}_2 + 0.060\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.059\text{FeO} + 0.055\text{MgO}$ $+ 0.044\text{Na}_2\text{O} + 0.010\text{K}_2\text{O} + 0.105\text{CaO}$ $+ 0.018\text{ZnO} + 0.001\text{PbO} + 0.002\text{CuO} + 0.948\text{H}^{(+1)} \rightleftharpoons$ $0.628\text{SiO}_2(\text{aq}) + 0.015\text{Ti}(\text{OH})_4 + 0.121\text{Al}^{(3+)}$ $+ 0.059\text{Fe}^{(+2)} + 0.055\text{Mg}^{(2+)} + 0.088\text{Na}^{(+1)} + 0.020\text{K}^{(+1)} + 0.105$ $\text{Ca}^{(+2)} + 0.018\text{Zn}^{(+2)} + 0.001\text{Pb}^{(+2)} +$ $0.001\text{Cu}^{(+2)} + 0.444 \text{H}_2\text{O}$	10.252	a

Tabl. 20 - Constantes de dissociation utilisées pour les calculs de dégradation du MAVIDIS (Rhône Poulenc) : (a) cette étude ; N.B. les valeurs sont données pour des conditions standards.

De manière à suivre le comportement de l'arsenic, élément qui n'a pas pu être dosé, on a supposé que les sulfures en contiennent, avec une proportion arsenic/soufre (As/S) de 1/1 000, ce qui correspond assez bien à ce que l'on observe dans la nature. Pour des

produits industriels, la proportion est certes susceptible d'être différente, aussi celle qui est retenue ici ne constitue qu'une hypothèse de calcul.

La composition du MAVIDIS a été représentée de la façon suivante :

- Verres A et B	0,65 $10^{-1}$ mole soit	44,1 g
- Verre C	3 $10^{-2}$ mole soit	1,9 g
- Verre D	3 $10^{-2}$ mole soit	1,9 g
- Feldspath potassique	8 $10^{-3}$ mole soit	2,2 g
- Albite (plagioclase sodique)	2 $10^{-2}$ mole soit	5,2 g
- Anorthite (plagioclase calcique)	5 $10^{-3}$ mole soit	1,4 g
- Spinelle (cf. tabl. 20)	2 $10^{-2}$ mole soit	4,6 g

Le quartz n'a pas été pris en compte pour la raison suivante. Nous verrons que les formes de la silice susceptibles de précipiter ne sont probablement pas le quartz ni d'autres formes relativement peu solubles (tridymite, cristobalite), mais la *calcédoine*. Dans ces conditions, le quartz apparaît comme inerte : il ne peut être dissous puisqu'on postule une sursaturation, ni précipité. On a simplement vérifié que dans les calculs, l'eau reste toujours sursaturée par rapport au quartz.

### ***c) Les conditions imposées au calcul***

Il est important de les préciser, car elles influent sur les concentrations calculées pour les différents métaux en solution. Par ailleurs, le calcul pour être crédible, doit simuler d'aussi près que possible des *conditions réellement observées*.

#### **Les conditions générales**

Les matériaux étudiés sont censés se trouver dans les conditions d'un stockage de surface.

La température moyenne sous nos climats (en plaine) est voisine de 11°C ; c'est la valeur qui a été choisie. Cependant, quelques constantes d'équilibre ne sont connues qu'à 25°C : dans ce cas, ce sont évidemment les valeurs correspondantes qui ont été utilisées dans le calcul.

Les pressions partielles en oxygène et gaz carbonique sont des paramètres importants, car ils conditionnent le Eh (oxygène) et le pH (CO<sub>2</sub>) de l'eau, du moins au départ. A titre d'hypothèse, on a supposé que le milieu d'altération de matériaux était ouvert sur l'extérieur, ce qui signifie que les pressions partielles pO<sub>2</sub> et pCO<sub>2</sub> sont gardées constantes lors des calculs, et égales à ce qu'elles sont dans l'atmosphère (en particulier, pO<sub>2</sub> = 0,2 bar).

### Les espèces minérales écartées du calcul

On a écarté du calcul un certain nombre d'espèces minérales, dont la formation est peu plausible dans le contexte considéré. En réalité les index de saturation correspondants sont bien calculés à chaque pas de la simulation, mais on ne fait pas apparaître leur "précipitation" et leur existence n'est pas prise en compte dans les bilans de masse.

Ce sont essentiellement des minéraux ferrifères, et/ou siliceux :

- les ferrites, minéraux *anhydres* censés se trouver dans des matériaux de type ciment (*ferrites* à cuivre, fer, calcium, etc.) ;
- les argiles ferrifères du type *nontronite*, silicates ferrifères hydratés considérés comme trop complexes pour se former directement à partir de solutions ; bien plus probablement, ces minéraux dérivent de la maturation (déshydratation) de gels silico-ferriques ;
- les minéraux ferrifères anhydres comme *goethite* FeOOH et *hématite* Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, au nom de la même remarque que ci-dessus ;
- les variétés cristallines de la silice, *quartz*, *tridymite* et *crystalbite* ;
- des minéraux qui se forment à haute température comme les *grenats ferrifères* (andradite), les *épidotes*, ou d'autres dont la possibilité de formation à basse température est plus incertaine comme les *zéolites* ;
- la *calcite*, au profit de carbonates de calcium du type aragonite, davantage susceptibles de renfermer des métaux comme Pb ou Zn.

### Les espèces dont la constante de solubilité a été modifiée

On a dû envisager, pour plusieurs motifs, une modification des constantes de solubilité figurant dans la base de données utilisée. Ces modifications portent sur les métaux lourds ou sur les éléments majeurs des roches (silicates surtout).

Pour les espèces de métaux lourds, il s'agit tout d'abord de l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> ou cassitérite. Ce minéral n'est pas susceptible de se former dans des conditions atmosphériques, mais on connaît un composé similaire dans les mines qui est appelé "étain de bois". On a supposé qu'il pourrait se former par altération et oxydation des microglobules sulfurés du vitrifiat de REFIOM, mais que sa solubilité serait de trois ordres de grandeur plus grande que celle de la cassitérite.

Pour les éléments majeurs on touche là à la question des précurseurs. En effet, un point fondamental est que "...la précipitation d'une phase soluble et peu stable puis son remplacement par des phases de plus en plus stables, est connue comme la loi

d'Ostwald" (Steeffel et Van Cappelen, 1990). De telles phases peu stables, remplacées plus ou moins rapidement par d'autres espèces solides, sont appelées "précurseurs". On les connaît par exemple dans des produits comme les Mâchefers d'Incineration d'Ordures Ménagères (MIOM) après 18 mois de maturation (Freysinet *et al.*, 1997).

Steeffel et Van Cappelen (*op. cit.*) ont donné un exemple concret du phénomène à propos des silicates d'alumine, avec la succession allophanes - halloysite - kaolinite (nous rappellerons que l'halloysite est une sorte de kaolinite hydratée, et les allophanes des corps mal cristallisés ayant la composition d'argiles). De nombreux exemples montrent qu'effectivement *ce n'est pas toujours la forme minéralogique la moins soluble qui contrôle la solubilité d'un élément*, surtout dans les premiers stades de dégradation des matériaux. Ce point a été discuté de façon théorique par de nombreux auteurs, dont on trouvera précisément la liste dans la synthèse récente de Steeffel et Van Cappelen.

Mais ces deux auteurs n'ont pas donné d'autres exemples concrets, leur exposé étant avant tout théorique. Nous n'avons pas trouvé de généralisation sur cette question des précurseurs, avec application à des cas concrets, mais on peut tirer de la littérature quelques exemples allant dans le même sens. D'ailleurs le cas des espèces amorphes a été déjà discuté dans la présente étude au cours de l'estimation des valeurs pour les verres.

Le cas le plus classique est celui des *formes de la silice*. Beaucoup d'eaux de surface ou de profondeur ont une concentration en  $\text{SiO}_2$  dissoute, supérieure à ce qu'elle serait en cas d'équilibre avec le *quartz*. Cette concentration correspond à peu près à l'équilibre avec la *calcédoine*, qui est minéralogiquement un assemblage de quartz microcristallin et hydraté moins soluble que la silice amorphe, mais plus que le quartz.

De la même manière, certaines eaux précipitent du carbonate de calcium non pas sous forme de *calcite*, mais sous une forme minéralogique différente, l'*aragonite*, qui est également plus soluble que la calcite. La coquille des mollusques est ainsi formée partiellement d'aragonite. Dans les MIOM on a observé une forme de carbonate de calcium, la *vatérite*, plus soluble que la calcite.

La scorodite ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a pu être présentée comme provenant, non pas d'une nucléation et d'une croissance de cristaux, mais de la maturation de gels d'hydroxydes ferriques ayant fixé As par coprécipitation (Boyle, 1965). A propos des hydroxydes de fer, les eaux sortant de marécages déposent, non directement de l'hématite ou de la goéthite, mais des *hydroxydes amorphes de fer* que l'on peut symboliser par la formule  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Dans la pratique, il n'a pas été possible de trouver ou de reconstituer les constantes de solubilité pour les argiles. Celles-ci sont en effet trop nombreuses (kaolinite, saponites, montmorillonites) et présentent souvent plusieurs pôles. On s'est donc limité aux espèces de la silice, en éliminant du calcul les formes les moins solubles, quartz, tridymite et cristobalite.

### Les espèces créées pour le calcul

Dans la nature les composés sont rarement des corps purs, aussi a-t-on bâti des modèles de minéraux mixtes ("solutions solides"). Ici deux d'entre elles jouent un rôle important pour la solubilité du zinc, et à moindre titre du chrome :

- l'hydroxyde  $(Fe, Cr, Zn)(OH)_x$ , qui représente l'effet de coprécipitation de Cr et Zn avec les hydroxydes ferriques ;
- le carbonate  $(Ca, Mg, Zn)CO_3$ , construit sur la formule de l'aragonite.

De même les argiles sont représentées par des solutions solides de Ca, Mg, K et Na. Mais la question des précurseurs a été difficile à résoudre, car il aurait fallu modifier trop de paramètres (et de façon arbitraire). Aussi cette question a été laissée de côté, on se bornera à dire que dans de nombreux cas on montre une tendance à la formation d'argiles.

### Les matériaux retenus pour le calcul

On a dit plus haut qu'il s'agissait d'un vitrifiat de REFION et d'un MAVIDIS. De manière à évaluer la stabilité de ce dernier, on a considéré trois types de milieux :

- un vitrifiat de REFION dont la composition minéralogique est celle définie plus haut ;
- le même mais avec un état vitreux (amorphe) pour la géhlénite ;
- un micro-milieu constitué à 50 % de sulfures et à 50 % de géhlénite.

#### 2.3.2. Les modalités du calcul

On a utilisé le code de calcul EQ3/6, qui est un des "standards" pour ce genre d'étude.

Nous rappellerons que tous ces codes fonctionnent sur le même principe, qui est celui d'une *titration* : à un système de départ, en l'occurrence ici une solution (eau de composition fixée), on ajoute des quantités croissantes de solides (ici les vitrifiats), et on calcule l'équilibre thermodynamique correspondant. Les résultats sont souvent donnés sous forme de graphiques (fig. 16, fig. 17, fig. 18), avec en abscisse les rapports croissants solide/liquide, et en ordonnée les variables dont l'on souhaite suivre les variations.

### 2.3.3. Les résultats

#### a) Vitrifiat de REFION (RECORD 8) à géhlénite cristallisée

On a illustré figure 16 les variations de concentration des "métaux" lourds toxiques (plomb, étain, zinc, cuivre, chrome, arsenic) dans la solution de départ, en fonction d'une dissolution croissante du vitrifiat de REFION. L'échelle des concentrations est donnée en  $\mu\text{g/l}$ , de manière à pouvoir faire une comparaison rapide avec les normes en vigueur, par exemple celles de potabilité des eaux naturelles, qui sont précisément exprimées en  $\mu\text{g/l}$ . Les valeurs résultant de la modélisation sont données tableau 21.

#### Description

Le comportement de ces éléments peut se ventiler en trois catégories :

- ceux dont la concentration est toujours croissante, chrome et arsenic ;
- ceux qui atteignent un palier, étain, cuivre et zinc ;
- ceux qui passent par un maximum et dont la concentration diminue ensuite, le plomb.

#### Interprétation

Ce comportement s'interprète aisément en fonction de l'existence ou non de *phases minérales*, dont l'existence limite la solubilité des différents éléments.

- Le chrome et l'arsenic, dont les concentrations sont toujours croissantes, sont les éléments dont aucune phase minérale ne limite la solubilité : ce sont des éléments très solubles (du moins, dans les conditions adoptées ici pour le calcul). L'absence de contrôle de As par l'arséniate de fer (scorodite), est discuté plus loin.
- L'étain, le cuivre et le zinc ont leur solubilité limitée, au-delà d'une certaine concentration en solution, par des solides bien définis :
  - . oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  pour Sn,
  - . oxyde de cuivre (ou tenorite  $\text{CuO}$ ) pour Cu,
  - . oxyde de plomb (plattnerite  $\text{PbO}_2$ ) pour Pb,
  - . hydroxydes de zinc complexes associées aux hydroxydes ferriques, soit  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  avec  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , pour Zn.

Masse de vitrifiat de REFION dissoute pour un litre de solution (grammes)								
	7.2 10 <sup>-6</sup>	2 10 <sup>-4</sup>	0,003	0,03	0,3	3,3	33	330
Cr	0,006	0,51	5,1	51	510	5.100	51.000	450.000
Cu	0,006	0,01	0,01	0,77	7,7	12	23	27
As	0,007	0,007	0,008	0,015	0,082	0,76	7,4	77
Pb	0,021	0,15	1,3	4,9	1,9	1,2	0,47	0,33
Sn	0,012	0,045	0,31	3,0	30,0	300	1.100	1.100
Zn	0,091	9,0	90,0	82,0	130	66	38	38
pH	5,50	6,05	7,16	8,16	8,54	8,74	9,32	9,32
Eh (V)	0,91	0,88	0,82	0,76	0,74	0,73	0,70	0,70

CuO	-9,44	-7,60	-4,02	-1,65	-0,25			
FeAsO <sub>4</sub>	-3,44	-1,16	-1,34	-2,69	-2,65	-1,92	-2,25	-1,12
PbO <sub>2</sub>	-9,15	-6,66	-2,69					
PbCO <sub>3</sub>	-9,33	-6,85	-2,87	-0,18	-0,18	-0,18	-0,18	-0,18
SnO <sub>2</sub>	-6,43	-5,73	-4,60	-3,32	-2,02	-0,72		
Zn(OH) <sub>2</sub> / Fe(OH) <sub>3</sub>	-5,83	-2,77	-0,94					

Kaolin.	-2,62	-1,07						
Nontron.								
Mésolite	< -10	-8,31	-3,63					
Stilbite	< -10	< -10	-4,56					

Tabl. 21 - Modélisation de la dissolution d'un vitrifiat de REFION.

En haut, concentrations calculées (en µg/l) des métaux ou éléments toxiques, lors de la dissolution d'une proportion croissante de solides, dans un vitrifiat de REFION à géhlénite cristallisée.

En bas du tableau figurent les *index de saturation* des principaux minéraux, susceptibles d'intervenir dans le contrôle des concentrations en solution des métaux :

- les cases en grisé représentent les index nuls (donc un état de saturation) ;
- en grisé foncé, espèces sursaturées (nontronites et zéolites) non prises en compte dans le calcul.

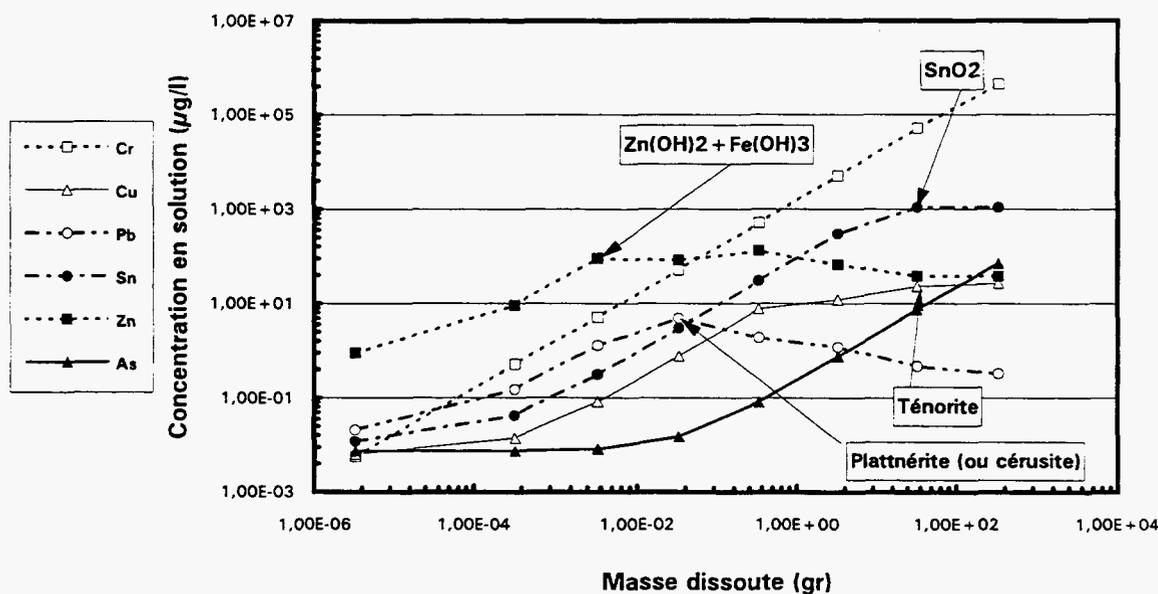


Fig. 16 - Concentrations calculées, en fonction d'une masse dissoute croissante, des divers éléments toxiques (As, Cu, Zn, Sn, Pb, Cr) stabilisés dans le vitrifiat de REFIOM.

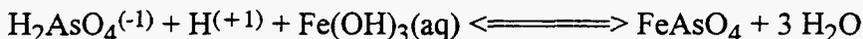
N.B. : les échelles sont en logarithmiques décimales, l'apparition des phases minérales est marquée par les encarts accompagnés d'une flèche.

## Discussion

Pour évaluer l'impact sur le milieu naturel, les concentrations de métaux mis en solution sont calculées en  $\mu\text{g/l}$  et comparées avec les valeurs limites au-delà desquelles les eaux sont impropres pour la consommation, à savoir :  $50 \mu\text{g/l}$  pour As,  $50 \mu\text{g/l}$  pour Cr,  $2000 \mu\text{g/l}$  pour Cu et  $50 \mu\text{g/l}$  pour Pb.

On se souviendra qu'aucune norme n'est fixée pour les eaux de boissons, en ce qui concerne l'étain et le zinc. Les concentrations données ici ne contreviennent donc pas à une réglementation existante ; les valeurs calculées pour le zinc restent en particulier inférieures à  $5 \text{ mg/l}$  ( $5000 \mu\text{g/l}$ ), seuil au-delà duquel il y a une saveur astringente désagréable pour le consommateur.

En ce qui concerne l'absence de contrôle des concentrations en As par la scorodite  $\text{FeAsO}_4$ , malgré leur augmentation au fur et à mesure de la dissolution du vitrifiat de REFIOM, il s'agit d'une *question de pH*. En effet, celui-ci augmente avec la masse dissoute (tabl. 21) ; or l'équilibre de la scorodite peut s'écrire ainsi :



Une augmentation de pH (diminution de la concentration en  $\text{H}^{(+1)}$ ) amène un déplacement de l'équilibre vers la gauche, et donc une solubilisation de l'arsenic. En outre, As existe en solution sous plusieurs formes d'oxyanions ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^{(-1)}$ ,  $\text{HAsO}_4^{(-2)}$ ) dont la forme dominante est fonction du pH. Par suite, le produit de solubilité de la scorodite dépend elle-même de ce même pH.

Par ailleurs sur le dessin de la figure 16, on devrait s'attendre à voir un palier de concentration lorsque la saturation est atteinte vis-à-vis d'une phase minérale donnée. Ceci serait vrai à conditions fixées de Eh et pH : or, le tableau 21 montre bien l'évolution de ces deux paramètres. Il s'en suit que par exemple, si la concentration en solution de  $\text{Pb}(\text{OH})_2^\circ$  est stable à saturation avec la plattnerite  $\text{PbO}_2$ , les concentrations des autres espèces (par exemple  $\text{Pb}^{(+2)}$ ) varient, et par suite la concentration totale du plomb.

Concernant la pyromorphite qui est stable pour ces conditions, comme cela a été discuté dans le chapitre précédent, cette dernière verra sa stabilité limitée par l'apatite qui est stable pour les conditions choisies.

Enfin, il est bon de noter que les argiles (smectites ferriques ou nontronites  $-\text{[(Ca,Mg)}_{0,165}, (\text{H,K,Na})_{0,33}] \text{Fe}_2\text{Al}_{0,33}\text{Si}_{3,67}\text{H}_2\text{O}_{12}$ -, puis kaolinite -  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ -) et les zéolites (mésolite  $-\text{Na}_{0,676}\text{Ca}_{0,657}\text{Al}_{1,99}\text{Si}_{3,01}\text{O}_{10} \cdot 2,647\text{H}_2\text{O}$ - stilbite  $-\text{Ca}_{1,019}\text{Na}_{0,136}\text{K}_{0,006}\text{Al}_{2,18}\text{Si}_{6,82}\text{O}_{18} \cdot 7,33\text{H}_2\text{O}$ -) sont sursaturées, dès les premiers pas des calculs. La précipitation de gels silico-alumineux ou -ferriques, contribuerait à piéger une partie des éléments en traces en solution, métaux lourds en particulier.

#### **b) Vitriat de REFIOM (RECORD 8) avec géhlénite vitreuse (amorphe)**

Ce cas a été considéré pour voir les différences éventuelles avec celui d'une géhlénite cristallisée.

Les calculs montrent qu'il n'y a *aucune différence*, les minéraux formés comme les concentrations en métaux dans la solution étant les mêmes que pour une géhlénite cristallisée. En particulier, on n'observe pas de passage de géhlénite amorphe à géhlénite cristallisée, celle-ci étant instable vis-à-vis de la solution d'altération.

**c) Micro-milieu de vitrifiat de REFIOM à sulfures**

On s'attache maintenant à ce qui se passe, non pas à l'échelle globale du REFIOM, mais à celle d'un micro-milieu, au voisinage d'une inclusion de sulfures. Le calcul a été fait dans l'hypothèse d'une inclusion, dans une géhlénite, de sulfures à 0,1 % d'arsenic (soit respectivement 49,95 % de géhlénite, 49,95 de sulfures métalliques, et 0,1 % de sulfure d'arsenic et de fer). L'évolution des concentrations en métaux dans la solution, en fonction du ratio sulfures dissous/eau, est donnée tableau 22 et figure 17.

Lorsque les quantités de sulfures dissous augmentent, les concentrations en éléments atteignent vite un palier. C'est dû à la saturation progressive de la solution par rapport à un certain nombre d'espèces solides :

- oxyde d'étain ;
- pour Zn, mélange d'hydroxyde ferrique et d'hydroxyde de zinc, ainsi que carbonates de calcium (aragonites) riches en zinc ;
- oxyde de cuivre (ténorite CuO) ;
- oxyde de plomb (plattnerite) ;
- arséniate de fer ou scorodite, pour l'arsenic.

Une fois la saturation atteinte, une dissolution supplémentaire de sulfures amène une formation accrue d'oxydes et d'hydroxydes de métaux lourds, mais pas une augmentation de leur concentration en solution. Les derniers pas de calcul font apparaître une saturation par rapport au gypse, ce qui est normal en cas d'oxydation poussée de sulfures. En revanche les jarosites sont très sous-saturées : le champ de stabilité de ces minéraux se situe vers un pH nettement plus acides que la gamme de 7 à 8 couverte ici.

Comme dans le cas du vitrifiat de REFIOM global, les argiles (nontronites puis kaolinite) sont sursaturées dès les premiers pas du calcul. Il en est de même pour les zéolites.

	Masse de solide, géhlénite + sulfures, dissoute pour un litre de solution (grammes)							
	7.2 10 <sup>-6</sup>	2 10 <sup>-4</sup>	0.002	0.02	0.2	2.0	20	200
<b>Cu</b>	0.28	7.7	77	20	13	18	20	18
<b>As</b>	0.01	0.03	0.02	0.33	4.8	1.5	1.6	5.1
<b>Pb</b>	4.5	120	400	13	3.2	9.1	11	7.9
<b>Sn</b>	1.1	30	300	1100	1100	1100	1100	1100
<b>Zn</b>	0.24	8.1	81	770	480	1700	2400	1600
<b>pH</b>	5.52	5.94	6.92	7.85	8.35	8.04	8.01	8.19
<b>Eh (V)</b>	0.91	0.89	0.83	0.78	0.75	0.77	0.77	0.76

<b>CuO</b>	-7.27	-4.32	-0,65					
<b>FeAsO<sub>4</sub></b>	-2,32							
<b>PbO<sub>2</sub></b>	-6,11	-3,14						
<b>PbCO<sub>3</sub></b>	-6,29	-3,33	-0,18	-0,18	-0,18	-0,18	-0,18	-0,18
<b>SnO<sub>2</sub></b>	-3,90	-2,02	-0,72					
<b>Zn(OH)<sub>2</sub>/ Fe(OH)<sub>3</sub></b>	-4,85	-2,55	-0,67					

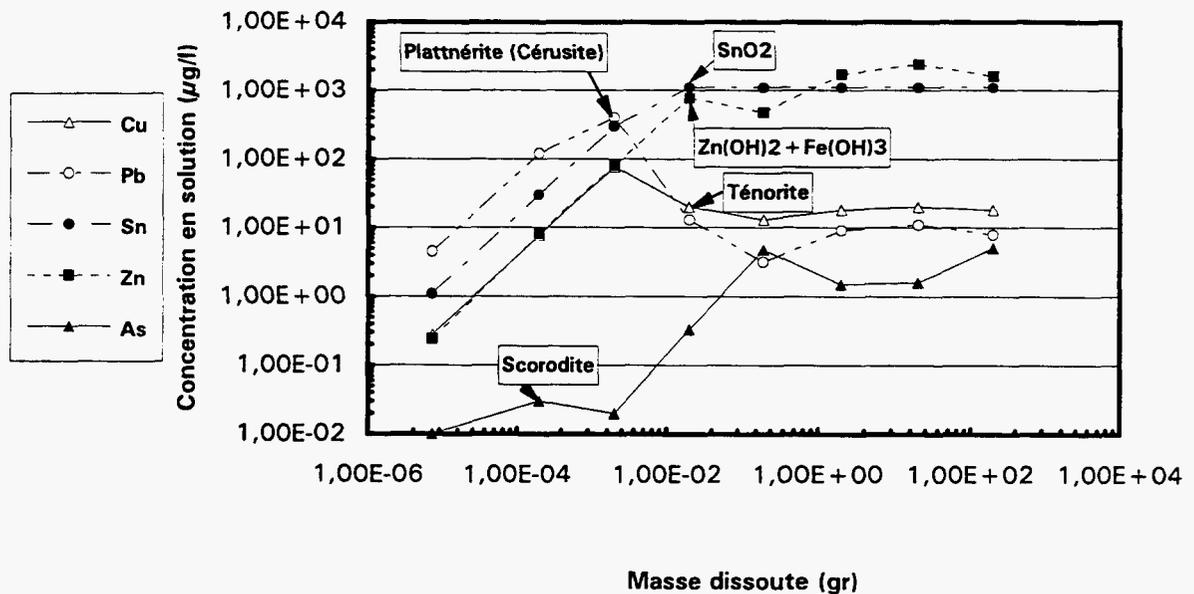
<b>Kaolin.</b>	-1,25	-1,09	-0,18					
<b>Nontron.</b>								
<b>Mésolite</b>	-9,30	-8,64	-4,40	-0,57				
<b>Stilbite</b>	< -10	< -10	-5,56					

Tabl. 22 - Modélisation de la dissolution d'un vitrifiat de REFIOM où les sulfures représentent 50% déchet.

En haut, concentrations calculées (en µg/l) des métaux ou éléments toxiques, lors de la dissolution d'une proportion croissante de solides, dans un milieu à sulfures et géhlénite.

Les *index de saturation* des principaux minéraux concernés sont donnés en bas du tableau :

- en grisé, les index nuls qui correspondent à une saturation. Les fluctuations de concentration observées à saturation, par exemple pour As, sont liées aux fluctuations du pH ;
- en grisé foncé, sont les espèces sursaturées, nontronites et zéolites, non prises en compte dans le calcul.



**Fig. 17 - Evolution des concentrations en métaux lourds, lors de la dissolution croissante de sulfures, pour un micro-milieu à géhlénite plus sulfures. N.B. : les échelles sont en logarithmiques décimales, l'apparition des phases minérales est marquée par les encarts accompagnés d'une flèche.**

#### **d) Le MAVIDIS (Rhône Poulenc)**

Le tableau 23 donne les principaux résultats obtenus et les variations des concentrations en "métaux" lourds toxiques sont illustrés figure 18. La stabilisation des concentrations lors d'une dissolution croissante de solide, est due aux espèces solides suivantes :

- hydroxydes complexes de fer et de zinc pour Zn ;
- oxyde CuO pour le cuivre ;
- oxyde PbO<sub>2</sub> pour le plomb.

En revanche, aucune espèce minérale n'est à saturation pour le chrome, sauf le chromate de plomb (crocoïte), pour une dissolution de 93 g de vitrifiat.

Les argiles et les zéolites ont le même comportement que pour le vitrifiat de REFION, c'est-à-dire qu'elles apparaissent très vite sursaturées.

	Masse de vitrifiat dissoute pour un litre de solution (grammes)							
	1,9 10 <sup>-6</sup>	9,3 10 <sup>-5</sup>	9,3 10 <sup>-4</sup>	9,3 10 <sup>-3</sup>	9,3 10 <sup>-2</sup>	9,3 10 <sup>-1</sup>	9,3	93
<b>Cr</b>	0,004	0,05	0,5	5,4	54	541	5.410	54.100
<b>Cu</b>	0,009	0,13	1,3	13	23	12	13	14
<b>Pb</b>	0,02	0,02	0,08	0,6	6,2	1,8	0,81	0,71
<b>Zn</b>	0,005	0,16	1,6	16	87	8,4	3,8	3,6
<b>pH</b>	5,50	5,55	5,91	6,74	7,75	8,55	8,96	9,04
<b>Eh (V)</b>	0,91	0,91	0,89	0,84	0,78	0,74	0,72	0,71
<b>CuO</b>	-9,22	-7,60	-5,39	-2,03				
<b>PbO<sub>2</sub></b>	-9,19	-8,93	-7,32	-4,25	-0,57			
<b>PbCO<sub>3</sub></b>	-9,37	-9,11	-7,54	-4,43	-0,75	-0,18	-0,18	-0,18
<b>Zn(OH)<sub>2</sub>/ Fe(OH)<sub>3</sub></b>	-4,57	-2,46	-0,78					
<b>Kaolin.</b>	-3,85	-1,20	-0,80					
<b>Nontron</b>								
<b>Mésolite</b>	< -10	-9,89	-8,33	-4,62	-1,11			
<b>Stilbite</b>	< -10	< -10	< -10	-4,82				

**Tabl. 23 - Modélisation de la dissolution d'un MAVIDIS.**

En haut, concentrations calculées (en µg/l) des métaux ou éléments toxiques, lors de la dissolution d'une proportion croissante du vitrifiat MAVIDIS.

Les *index de saturation* des principaux minéraux concernés sont donnés en bas du tableau :

- en grisé, les index nuls qui correspondent à une saturation. Les fluctuations de concentration observées à saturation, par exemple pour As, sont liées aux fluctuations du pH ;
- en grisé foncé, les espèces sursaturées non prises en compte dans le calcul.

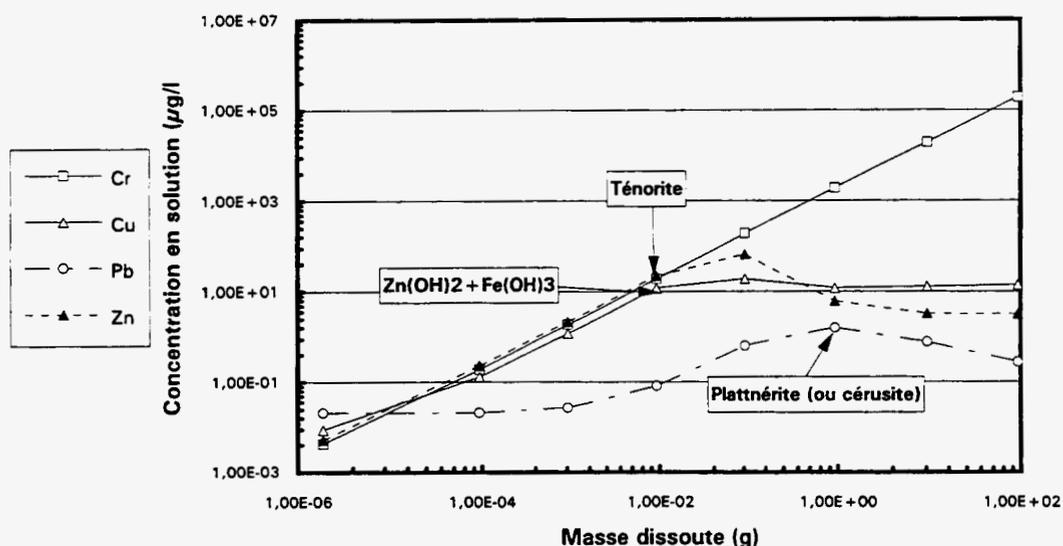


Fig. 18 - Evolution des concentrations en métaux lourds, lors de la dissolution croissante du MAVIDIS. N.B. : les échelles sont en logarithmiques décimaux, l'apparition des phases minérales est marquée par les encarts accompagnés d'une flèche.

#### 2.3.4. Discussion

Les espèces minérales, qui apparaissent limiter les concentrations calculées en solution, sont les mêmes dans les divers cas considérés. Compte tenu d'une certaine similitude dans les compositions chimiques, vitrifiat de REFIOU et MAVIDIS, ceci n'est pas étonnant. Cela va aussi dans le sens d'une *influence majeure des conditions de pressions partielles*  $f_{O_2}$  et  $f_{CO_2}$ , puisqu'ici elles ont été gardées identiques dans tous les calculs effectués.

#### Contrôle possible des concentrations en solution, par plusieurs phases minérales

Il apparaît que plusieurs phases minérales sont susceptibles de limiter les concentrations des métaux en solution, lors de l'altération des vitrifiats, en particulier pour ce qui est des métaux lourds et toxiques. Et de fait, la nature exacte de ces phases dépend des hypothèses de calcul adoptées :

- ainsi la plattnerite  $PbO_2$  limite dans les calculs la solubilité du plomb, mais une autre phase est alors à peine sous-saturée : la cérusite  $PbCO_3$ . Il est clair qu'avec des hypothèses très légèrement différentes pour les pressions partielles  $f_{O_2}$  et  $P_{CO_2}$ , si la première était à peine abaissée par rapport à la seconde, c'est la cérusite qui apparaîtrait contrôler la solubilité du plomb ;

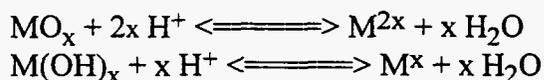
- de même si la pression partielle  $p_{O_2}$  adoptée était plus basse, le cuivre serait surtout sous forme de  $Cu^+$ , et non  $Cu^{2+}$  comme dans la ténorite. Ce serait alors sans doute la cuprite  $Cu_2O$  qui contrôlerait les concentrations en cuivre, etc. ;
- toujours avec une  $p_{O_2}$  légèrement plus basse, le chrome serait essentiellement sous forme trivalente et non plus à l'état de chromates, et sa solubilité serait limitée par les copécipités  $(Fe,Cr)(OH)_3$ .

En ce qui concerne l'étain, les choses sont un peu différentes, l'oxyde  $SnO_2$  est la seule espèce qui (selon les données dont nous disposons) serait à même de limiter la concentration en ions  $Sn(OH)_4^0$ , bien entendu dans des conditions oxydantes. Nous avons dit plus haut que la constante d'équilibre, et donc par conséquent la solubilité de l'étain, avait été fixée de manière arbitraire. Il s'ensuit que les concentrations en solutions calculées ne doivent pas être prises à la lettre. Elles n'ont d'autre signification que de chiffrer un équilibre avec un oxyde d'étain, dont la solubilité est mal estimée.

*Remarque* : On pourrait penser à rechercher des données dans la littérature, compte tenu de l'étamage (film d'étain-métal) utilisé en hygiène culinaire. Mais il n'est pas sûr, bien au contraire, que le potentiel rédox des aliments soit celui considéré ici. Bien des denrées sont enrichies d'antioxydants....

### Le rôle de la chimie des vitrifiats

Le caractère général des équilibres invoqués, est le rôle des oxydes (ou hydroxydes, pour Zn et Cr) métalliques. Or, ces équilibres peuvent se représenter schématiquement ainsi, M étant un métal de nombre d'oxydation (valence)  $2x$  :



Toute diminution de la concentration en ions  $H^+$  (montée du pH) tend à décaler l'équilibre vers la gauche, donc favorise la formation d'oxydes ou d'hydroxydes, et la diminution de la concentration des ions M. C'est bien ce qui se passe dans les calculs, qui indiquent un pH augmentant lors de l'interaction entre l'eau et le vitrifiat de REFOM ou le MAVIDIS. On en conclut légitimement que **le faible relargage des métaux est dû** (au moins partiellement) **à la chimie des produits solides considérés** : leur hydrolyse conduit à des pH neutres ou légèrement basiques, favorisant le piégeage de ces métaux sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes.

### L'influence des conditions rédox du milieu

Ce qui a été dit sur le rôle des oxydes plattnerite  $PbO_2$  et ténorite  $CuO$ , ainsi que des conditions de Eh, peut être généralisé. Un essai de calcul rapide dans des conditions où  $f_{O_2}$  et  $f_{CO_2}$  ne sont pas maintenues (cas d'une eau d'origine atmosphérique altérant un solide, en milieu clos sans contact avec l'atmosphère), a montré que les concentrations

en métaux sont encore plus faibles. En particulier, le vitrifiat de REFIO M est alors altéré sans qu'il y ait libération de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  en quantité importante : ce métal reste sous forme de  $\text{Cr}^{\text{III}}$ . Les autres éléments lourds subsistent également, mais restent sous forme de sulfures (étain notamment).

Il est donc clair que les possibilités de relargage de métaux dépendent essentiellement de certains paramètres comme pressions partielles en gaz, milieu clos ou non, etc., et donc des conditions dans lesquelles se fera l'interaction avec des eaux météoriques ou phréatiques.

### **2.3.5. Conclusion**

Des résultats qui viennent d'être décrits, il ressort les faits suivants :

- les phases constituant le REFIO M ou le vitrifiat sont métastables dans les conditions météoriques, à savoir des pressions partielles  $f_{\text{O}_2}$  et  $f_{\text{CO}_2}$  égales à celles de l'atmosphère ;
- néanmoins les métaux lourds (Pb, Zn, Cu, As) apparaissent selon les calculs, **relargués à des concentrations relativement faibles**, souvent inférieures à celles admises par exemple pour la qualité des eaux de boisson. Les deux métaux dont les concentrations calculées sont fortes, sont le chrome et l'étain. Encore ces concentrations dépendent-elles d'hypothèses sur le Eh, sur la cinétique d'oxydation du chrome, et sur la solubilité de l'oxyde d'étain ;
- c'est la chimie elle-même des REFIO M et des vitrifiats, qui en induisant par hydrolyse un milieu neutre ou légèrement basique, favorise la fixation des métaux toxiques sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes, et donc leur " inertage " ;
- le potentiel de relargage dépend, entre autres par le biais des pressions partielles en oxygène et gaz carbonique, des conditions de stockage de ces matériaux ;
- argiles et zéolites auront toujours tendance à « précipiter » dès les premiers pas de dégradation (sursaturation théorique importante vis à vis de la solution). A cause de la nucléation de minéraux précurseurs amorphes et moins stables, ce n'est pas ces phases qui contrôleront les concentrations dans les solutions. Mais ceci implique pour le long terme la cristallisation de ces minéraux qui offriront de nouveaux sites pour la fixation des métaux susceptibles d'être libérés par l'altération.

### **2.3.6 Conséquences en termes industriels**

Si l'on se réfère aux résultats obtenus par la phase C et en particulier la lixiviation du vitrifiat de REFIOM, il existe une bonne convergence entre les résultats obtenus :

- les pH mesurés en fin de percolation sont très proches de ceux obtenus en fin de modélisation ;
- les minéraux cardinaux susceptibles de précipiter en fin de percolation sont tout à fait semblables à ceux qui apparaissent en sursaturation au cours de la modélisation, kaolinite, argiles, carbonates complexes de métaux et oxydes ;
- ainsi il apparaît qu'un bon nombre de néoformations minérales assureront des mécanismes régulateurs limitant la libération des métaux par piégeage des métaux lors de la précipitation de phases minérales favorables, et par échanges cationiques ou adsorption des métaux dans les minéraux argileux.

Au contraire cette modélisation a mis en évidence qu'il existe des métaux, en l'occurrence Cr et As, qui nécessiteraient des études plus approfondies pour appréhender avec certitude leur comportement en milieu oxydant.

En outre, la modélisation en permettant de pousser la dégradation des échantillons au-delà de ce que l'aurait autorisé la lixiviation, apporte une image de ce que pourrait être l'état "ultime" du déchet après un temps "infini" d'exposition aux intempéries.

Son utilisation pour étayer les observations et les mesures que l'on peut faire autour des équilibres fluides solides est indispensable.

### **3. Les ciments comme milieu de confinement, la question de leur durabilité**

J. Barbier

#### **3.1. INTRODUCTION**

Le contexte réglementaire français a évolué vers l'obligation de stabiliser les déchets dangereux avant leur stockage : les procédés de stabilisation/solidification à base de liants hydrauliques permettent d'atteindre cet objectif (Bouchelagem *et al.*, 1995). Outre une action de confinement due aux propriétés d'enrobage (ou encapsulage), ces liants constituent en effet un milieu alcalin. Or, plusieurs métaux toxiques ou indésirables sont peu solubles dans une gamme de pH de 12 à 13 : pour un métal M à l'état d'oxydation n, et lorsqu'il n'y a pas formation de complexes hydroxylés, la formation d'hydroxydes insolubles de formule générale  $M^n(OH)_n$  limite considérablement le passage en solution. C'est le cas par exemple du nickel ou du cadmium, ainsi que d'éléments radiogéniques comme le plutonium ou l'américium. On pourrait certes passer en revue la spéciation des métaux ou éléments lourds, amphotères ou non, et déterminer de façon plus précise dans quelle mesure un pH basique a une action limitante sur leur solubilité. Il s'agirait là d'un exercice de chimie théorique, qui n'est pas l'objet de la présente étude : nous nous limiterons à la question de la durabilité des bétons, et de leur faculté à maintenir longtemps un pH au-dessus de 12.

Ce type d'inertage intéresse donc les stockages, que ce soit ou non pour des substances radioactives. Les liants préconisés sont des ciments, c'est-à-dire l'une des catégories de liants hydrauliques. Nous allons faire quelques brefs rappels sur ces matériaux, avant de passer en revue les descriptions de l'état de ciments anciens, puis les rares analogues géologiques connus.

#### **3.2. BREFS RAPPELS SUR LES LIANTS HYDRAULIQUES**

Ces rappels concernent la nature des liants, ainsi que le pH des eaux interstitielles.

##### **3.2.1. Les différents types de liants**

On distingue en effet trois grands types de liants, les chaux, les plâtres et les ciments, tous deux fabriqués à partir de roches calcaires. Le type de prise est différent pour les chaux d'une part, les ciments de l'autre :

- La *chaux* est constituée d'oxyde de calcium (chaux vive  $\text{CaO}$ , qui par combinaison à l'eau donne la chaux éteinte  $\text{Ca(OH)}_2$ ). Au contact du gaz carbonique de l'air, il y a formation de calcite  $\text{CaCO}_3$ . La quantité de  $\text{CO}_2$  dans l'air étant faible, la réaction n'est pas rapide et le durcissement se fait lentement. En fait la prise représente pour ainsi dire d'un retour à l'état initial, puisque la chaux elle-même provient de la calcination du calcaire, avec départ de  $\text{CO}_2$  et formation de la chaux vive  $\text{CaO}$  ;
- Les *ciments* sont constitués de silicates et d'aluminates calciques. En présence d'eau, il y a une formation de silicates de chaux hydratés (en abrégé, CSH), de Portlandite  $\text{Ca(OH)}_2$  et de sulfo-aluminates de calcium hydratés. Ces hydrates "ont des propriétés liantes très importantes et confèrent rapidement à la matrice des caractéristiques mécaniques élevées" (Bouchelagem *et al.*, 1995).

Il existe des catégories mixtes appelés "liants à maçonner", chaux hydrauliques, etc., destinés à combiner les avantages des deux sortes de liants (cf. Deloye, 1996).

Des compositions citées, il est clair que la chaux est obtenue à partir de carbonate de calcium pur, et le ciment est issu de la calcination d'un mélange de carbonates de calcium ainsi que de silico-aluminates. Ce mélange peut être naturel (marnes), ou artificiel, Ciment Portland Artificiel ou CPA<sup>1</sup>.

Historiquement, la calcination à haute température de calcaires impurs (ce qui est le cas le plus fréquent) conduisait à la formation de nodules de silicates ou d'aluminates calciques, formant le "grappier". Celui-ci "étant très dur et ne présentant à priori aucun intérêt, était séparé par tamisage et mis au rebut. La chaux ainsi obtenue était plus blanche et plus pure". Ce n'est qu'ultérieurement "que l'on eut l'heureuse idée de broyer le grappier pour le réincorporer au mortier plutôt que le jeter, signant ainsi l'acte de naissance de deux produits plus performants que la chaux pour l'époque, puisqu'ils étaient capables de durcir sous l'eau : il s'agit du ciment de grappier et de la chaux hydraulique" (Deloye, 1996).

En résumé, la calcination des roches calcareuses fournissait autrefois (avant le XVIII<sup>e</sup> siècle) simultanément les deux types de liants, mais par méconnaissance seul l'un d'eux (la chaux) était valorisé. L'emploi de calcaires impurs fournissant des silicates de calcium, puis des gels CSH par hydratation, a été fortuit.

### 3.2.2. Le pH des eaux interstitielles des liants

Chaux et ciments se distinguent par leur plus ou moins grande facilité de mise en oeuvre, par leur cohésion mécanique, mais aussi par le pH du milieu auquel ils conduisent. C'est un point important en ce qui nous concerne, puisque c'est précisément ce pH qui commande la plus ou moins grande mobilité chimique des métaux ou substances indésirables contenus dans les déchets :

<sup>1</sup> La dénomination réglementaires CPA peut également s'appliquer à un ciment de marnes.

- la chaux conduit à la formation de calcite, et les eaux interstitielles ont donc un pH qui correspond au début de la dissolution de la calcite, soit 8,5 ;
- l'hydratation des silicates calciques des ciments conduit à la formation de silicates calciques hydratés accompagnés de portlandite; l'équilibre avec la portlandite conduit à un pH de 12,5 ; les réactions avec les alcalins Na et K amènent l'existence de pH encore plus élevé, dépassant 13.

### **3.3. L'EVOLUTION A LONG TERME DES CIMENTS**

Elle a été étudiée de plusieurs points de vue :

- la tenue mécanique (solidité des monuments et constructions) ;
- l'intégrité du milieu chimique particulier que constituent les ciments, en vue du stockage ou du confinements de déchets.

Seul ce dernier point nous intéresse : il ne sera donc pas question des variations de la résistance à la compression, ou des fissurations dues à certaines réactions. Au reste, cette intégrité du milieu chimique préoccupe aussi les personnes en charge de la pérennité d'ouvrages en béton armé. C'est en effet un milieu basique qui empêche la corrosion du ferrailage, laquelle se développe si le pH diminue.

La pérennité à long terme du milieu basique des ciments a fait, elle aussi, l'objet de plusieurs approches. Deux méritent particulièrement d'être prises en considération, l'examen des ciments trouvés dans des monuments archéologiques ou dans des ouvrages anciens, et les calculs de simulation fondés sur les équilibres chimiques et sur la mécanique des fluides.

#### **3.3.1. Un examen factuel des constructions anciennes**

L'évolution future de nos ciments dans le temps est difficile à évaluer par comparaison avec ceux des ouvrages anciens, pour plusieurs raisons :

- la composition des ciments anciens diffère assez sensiblement de celle des ciments actuels, leurs évolutions ne seront donc pas forcément comparables ;
- les ciments modernes sont d'invention relativement récente, les ciments Portland *artificiels* (CPA) ne datent que du XIX<sup>e</sup> siècle. Les ciments *naturels*, tirés de certaines marnes, sont un peu plus vieux, puisque le brevet de Smeaton en Angleterre date de 1756 (Deloye, 1996). L'examen de ciments "historiques" ne nous renseigne donc que sur une durée de 100 ou 200 ans, au plus ;

- si l'on souhaite remonter à une durée d'un ou deux millénaires, il faut considérer les constituants des ciments formés de façon fortuite dans les mortiers de chaux, c'est-à-dire les gels CSH.

#### ***a) Les mortiers de chaux archéologiques, leur état actuel, les silicates calciques résiduels***

Des mortiers de chaux datant de l'époque romaine ont été étudiés, en provenance du Mur d'Hadrien en Ecosse, de l'amphithéâtre de Carnuntum (Autriche), et du bourg de Vicus Augustanus (nord de Rome). L'objet a porté sur la porosité, la tenue mécanique, l'évolution du pH, la minéralogie (Jull et Lees, 1990). Seuls ces deux derniers paramètres seront évoqués ici.

#### **Minéralogie**

Dans les échantillons, il ne reste aucune trace de portlandite. Par contre, il subsiste des traces plus ou moins nettes de gels CSH. On sait que le rapport calcium/silice (en abrégé, C/S) dans ces gels est sensible à l'altération ; celle-ci se manifeste par un départ sélectif de calcium, ce qui entraîne une baisse du rapport C/S, qui passe de 1,7 à 0,85 environ (Atkinson, 1985). On sait que cette dissolution incongruante avec départ sélectif des alcalino-terreux, est classique dans des matériaux non cristallisés comme les verrès. Selon les quelques analyses ponctuelles qui ont pu être faites dans les mortiers d'époque romaine, le rapport C/S serait actuellement inférieur ou égal à 1 (Scrivener, 1990). Toutefois Rayment et Pettifer (1987) ont mesuré des valeurs de 0,85 à 1,4 dans les CSH du mur d'Hadrien, cette dernière valeur étant la plus fréquente. Par comparaison, le CSH d'un ciment du siècle dernier (Thomas More Street) a montré un rapport de 1,2 à 1,5.

#### **pH**

Les quelques mesures de pH faites sur une suspension de mortier broyé, montrent un pH situé autour de 9. Ces valeurs confirment l'absence de portlandite.

Elles sont quelque peu en désaccord avec le modèle d'Atkinson, qui attribue au ciment un pH supérieur à 10,5 lorsque le ratio C/S dépasse 0,85 (phase incongruante de lessivage sélectif du calcium). Ce n'est qu'un point de détail, l'exemple du ciment ancien de Thomas More Street suggère que cette valeur de 10,5 constitue bien un palier. Nous pouvons simplement conclure que la présence de CSH avec des rapports C/S de l'ordre de 1 à 1,4, peut correspondre à des pH de 9 environ.

Lieu	Date	N° éch.	pH	C/S
Mur d'Hadrien-Surface	# 125	6789	8,9	1 ?
Amphithéâtre de Carnuntum	# 200	7042	8,6	
Mur d'Hadrien-Centre	# 125	6790	9,2	1 ?
Vicus III	# 200	7009	9,2	< 1
Thomas More Street	1872	6129	10,4	1,2 à 1,5

Tabl. 24 - Valeurs de pH et du ratio C/S sur quelques mortiers archéologiques, selon Jull et Lees (1990).

### b) Les ciments anciens

A la différence des mortiers archéologiques étudiés, certains des ciments anciens comportent encore des quantités plus ou moins importantes de portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Nous n'avons pas pu trouver de mesure de pH, permettant de savoir si le pH y est encore de 12,5 (tabl. 24).

Un point intéressant est que les ciments protégés de la pluie semblent les plus exposés à la carbonatation (tabl. 25). Les échantillons où la carbonatation a le moins progressé, sont situés en milieux **relativement humides ou confinés** ; c'est le cas du réservoir d'eau de 1906, et du quai de Woolston. La raison tient probablement au fait que l'apport de  $\text{CO}_2$  se ferait plus facilement par l'air, que par l'eau : le béton est poreux mais sa perméabilité à l'eau est faible. En effet, Tuutti (1982) a donné une illustration de la profondeur de carbonatation en fonction du temps et du rapport eau/ciment, selon que le ciment est protégé ou non de l'eau (pluies). On voit (fig. 19) que plus le rapport eau/ciment est élevé, plus la profondeur de pénétration est grande : il y a davantage de pores capillaires dans le cas d'un ratio eau/ciment élevé (Lagerblad et Trägårdh, 1994).

### Remarque

Les descriptions données par Mallinson et Davies (1987) sont un peu contradictoires. Ainsi il est dit que le quai de Woolston était en excellent état depuis 1899, mais par ailleurs que la partie la plus superficielle montrait des traces d'arrachement avec le ferrailage à nu. Le fait que les piles soumises à l'action de l'eau de mer et au battement des marées, paraissent être restées en meilleur état que le ciment du quai lui-même, suggérerait une meilleure tenue du ciment s'il est protégé du  $\text{CO}_2$  atmosphérique par une humidité permanente.

Dans le même ordre d'idée, le Ralli Building est décrit comme ayant un ciment entièrement carbonaté, mais que la corrosion des armatures y est très limitée. Il est possible qu'il s'agisse d'une question d'échantillonnage, les prélèvements étudiés ayant pu être pris en surface dans la zone de carbonatation, non représentative de l'ensemble du bâtiment.

		Minéraux	
Lieu	Date	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
Ciment de J. Aspdin	1844	néant	Entièrement carbonaté
Tonneau de ciment de W. Aspdin	1848	Portlandite disséminée	
Concrete House	1865	néant	Entièrement carbonaté
Weavers Mill	1897-1898	Ca(OH) <sub>2</sub> vue en thermogramme.	
Concrete Fort	1899	un peu de Ca(OH) <sub>2</sub>	Presque entièrement carbonaté
Woolston Quay	(1899)	Ca(OH) <sub>2</sub> vue et en thermogramme.	Carbonatation faible sur 10 mm.
Réservoir d'eau	1906	Ca(OH) <sub>2</sub> dans les vides	Carbonatation sur 5 mm seulement
Ralli Building	1914	néant	Entièrement carbonaté

**Tabl. 25 - Occurrences de portlandite et de carbonatation dans quelques ciments anciens (Mallinson et Davies, 1987 ; cas du réservoir d'après Lagerblad et Trägårdh, 1994).**

### ***c) Les ciments récents***

Un article, paru il y a peu de temps dans une revue de vulgarisation (Dubrana, 1994), a décrit les dommages subits par des ouvrages récents tels que ponts ou barrages. Ces dommages sont induits par deux phénomènes, l'attaque du ferrailage par la rouille, et les phénomènes d'alcali-réaction.

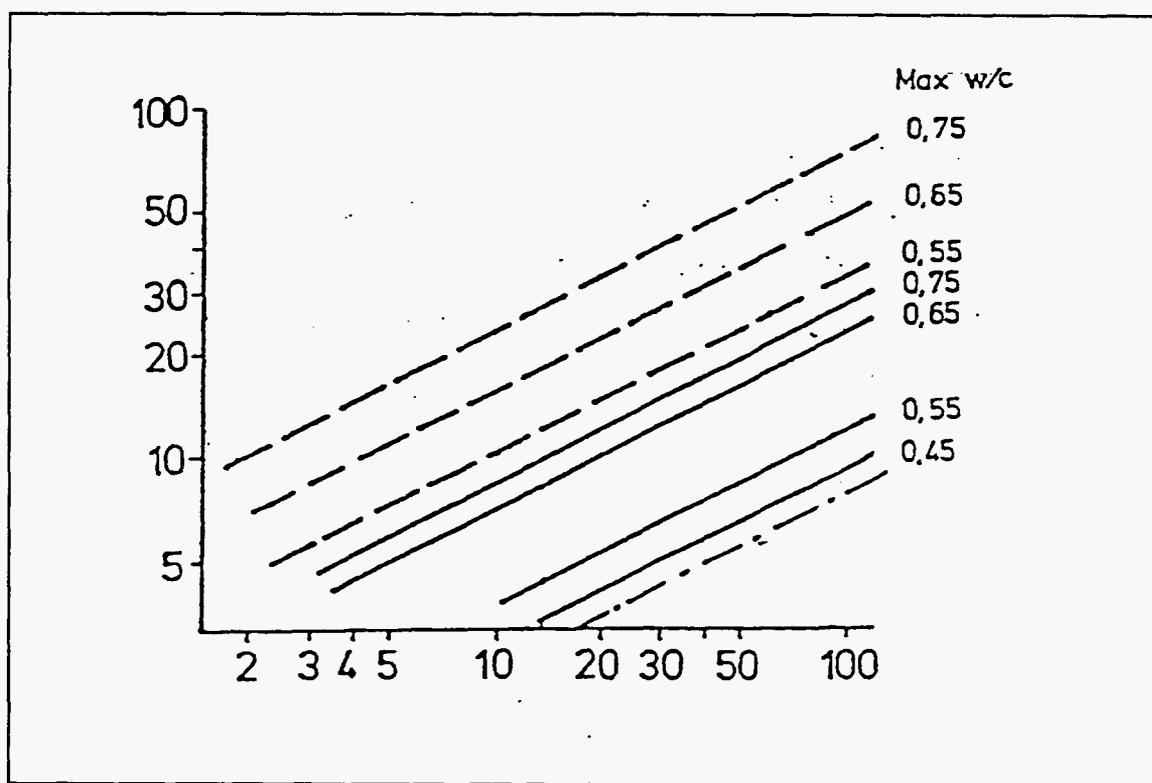


Fig. 19 - Relations entre temps (abscisses, en années), ratio eau/ciment, profondeur de carbonatation dans le ciment (ordonnées, en mm), en fonction de situation abritée de la pluie (tiretés) ou non (trait pleins), d'après Tuutti (1982).

L'attaque par la *rouille* affecte la sécurité des ouvrages, puisque la destruction des armatures métalliques diminue la résistance à la traction des bétons. Elle se traduit par un gonflement qui fait éclater le ciment, ce qui permet à la réaction de se propager de proche en proche. Le développement de rouille indique que le pH ne s'est pas maintenu à 12,5 : en effet pour cette valeur, l'oxydation du fer ne conduit pas à divers hydroxydes ferriques plus ou moins foisonnants, mais à de la magnétite  $Fe_3O_4$  qui forme un film insoluble et protecteur. La raison de la baisse du pH est la disparition de la portlandite : le développement de rouille se fait donc probablement dans les zones *carbonatées*. Il ne faut pas oublier un deuxième facteur capable de contrôler la corrosion des fers, la pénétration des ions  $Cl^{(-1)}$ .

Dans les phénomènes d'*alcali-réaction*, on peut distinguer trois phases (Lagerblad et Trägårdh, 1994). Il y a tout d'abord une migration d'ions alcalins (Na, K) par diffusion, ainsi que des ions  $OH^{(-1)}$ . Ensuite se forme un gel silicaté par réaction avec la silice (qui peut provenir du quartz par exemple), lequel gonfle par absorption d'eau. Les ions  $Ca^{(+2)}$  présents en solution tendent à remplacer les ions  $Na^{(+1)}$  et  $K^{(+1)}$  dans les gels, car l'énergie de liaison avec les chaînes silicatées, est plus forte dans le cas du calcium que

dans celui des alcalins. Ceux-ci repassent en solution, participent à la formation de nouveaux gels et la réaction se propage. A cause des fortes concentrations en  $\text{Na}^{(+1)}$  et  $\text{K}^{(+1)}$  (jusqu'à 1 g/l de potassium), le pH du fluide interstitiel est nettement plus élevé que dans le cas d'un contrôle par la portlandite, et peut atteindre des valeurs situées entre 13 et 14. Si le pH dépasse 13,5, le gonflement dû aux gels hydratés amène une expansion avec formation de fissures, s'il reste inférieur à 13,5 il y a simplement tendance au colmatage des vides et augmentation de la compacité du ciment (Struble, 1987).

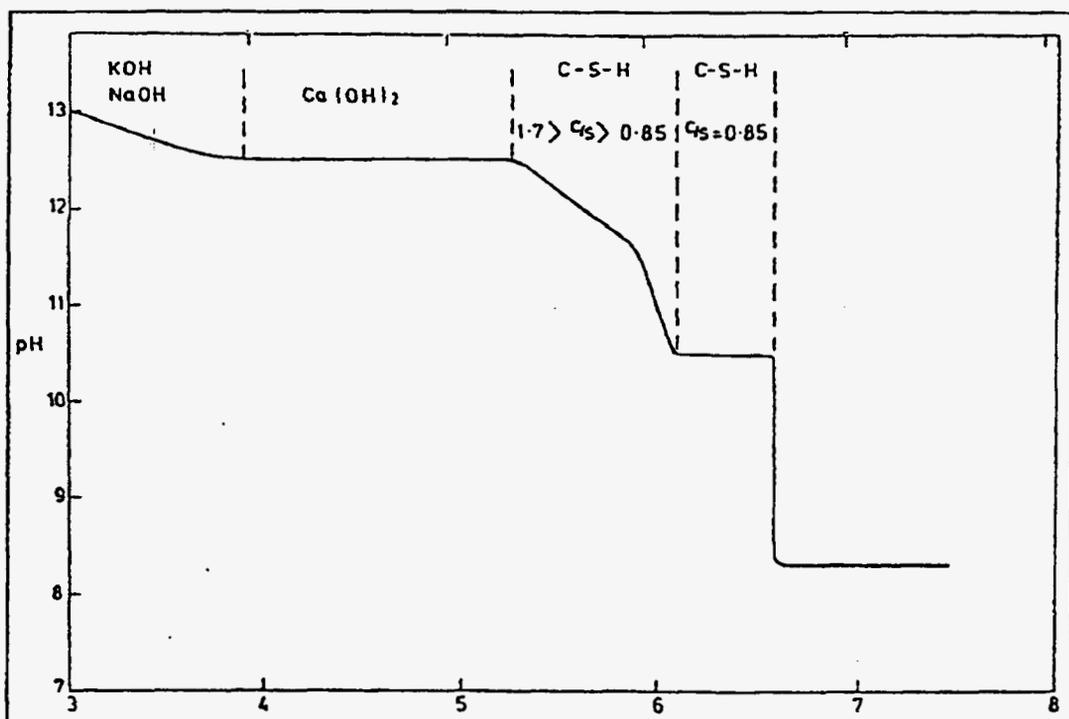
Il semble qu'en France l'essentiel des dégâts induits par l'alcali-réaction, porte sur des ouvrages postérieurs à 1970. Il s'agit essentiellement d'une évolution dans le choix des agrégats. Ces phénomènes sont maîtrisés depuis le début des années 90..

Quant à la rouille, il est probable qu'elle se développe surtout dans les parties carbonatées les plus superficielles. On a vu lors du paragraphe précédent, que la profondeur de carbonatation atteignait 1 cm, même sur des ouvrages protégés, alors qu'elle est totale sur des bâtiments. On notera que le caractère un peu alarmiste de l'article de Dubrana, est diamétralement opposé aux diagnostics plutôt optimistes sur les ouvrages anciens (Mallinson et Davies, 1987 ; Jull et Lees, 1990). Mais les motivations des articles en question, étaient-elles les mêmes ?

### **3.3.2. Synthèse**

Il est intéressant de comparer ces résultats avec le modèle théorique d'Atkinson (1985). Cet auteur a proposé un schéma d'évolution du pH dans le ciment d'un stockage (fig. 20), schéma qui tient compte de paramètres comme diamètre de l'ouvrage, proportion de ciment, vitesse du flux de fluide, etc. Il distingue notamment cinq phases :

- pH de 12,5 - 13, en liaison avec la présence de NaOH et KOH en solution. Il s'agit d'une sorte d'échange d'ions entre la solution et les gels silicatés, le calcium initialement présent en solution remplaçant Na et K dans les silicates ;
- pH de 12,5, après lessivage des alcalins, et contrôle par la solubilité de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ;
- baisse de 12,5 à 10,5, après disparition de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , par dissolution incongruante du gel CSH ;
- pH de 10,5 lors de la dissolution congruente du gel CSH ;
- l'étape finale serait un pH de 8,5, correspondant à l'équilibre avec la calcite résiduelle.



**Fig. 20 - Schéma pour l'évolution dans le temps du pH dans le milieu "ciment" d'un stockage profond. D'après Atkinson, 1985, in Steadman 1986 (Côme et Chapman éds.).**

*En abscisse, le temps (en logarithmes décimaux), en ordonnées le pH.*

Sur un schéma semblable à celui de la figure 20, nous avons reporté l'âge et le pH correspondant aux échantillons étudiés, mais en décalant l'échelle des temps de manière à ce que les points se placent le plus près possible de la courbe temps-pH (fig. 21). La correspondance est assez bonne, et en conséquence le modèle d'Atkinson paraît qualitativement pertinent. Le décalage de l'échelle des temps signifie probablement que le schéma de stockage a été établi avec des caractéristiques de géométrie et de qualité pour le béton (perméabilité) sans doute très différentes de celles des ouvrages anciens.

### 3.3.3. L'évaluation des vitesses d'altération

En particulier, il est certain que la percolation de l'eau (ou de la diffusion) peut varier de plusieurs ordres de grandeur, selon le matériau considéré, et le temps écoulé. Lagerblad et Trägårdh (1994), en appliquant au milieu poreux qu'est le ciment la loi de Darse, proposent la relation :

$$d = (2Kht)^{1/2}$$

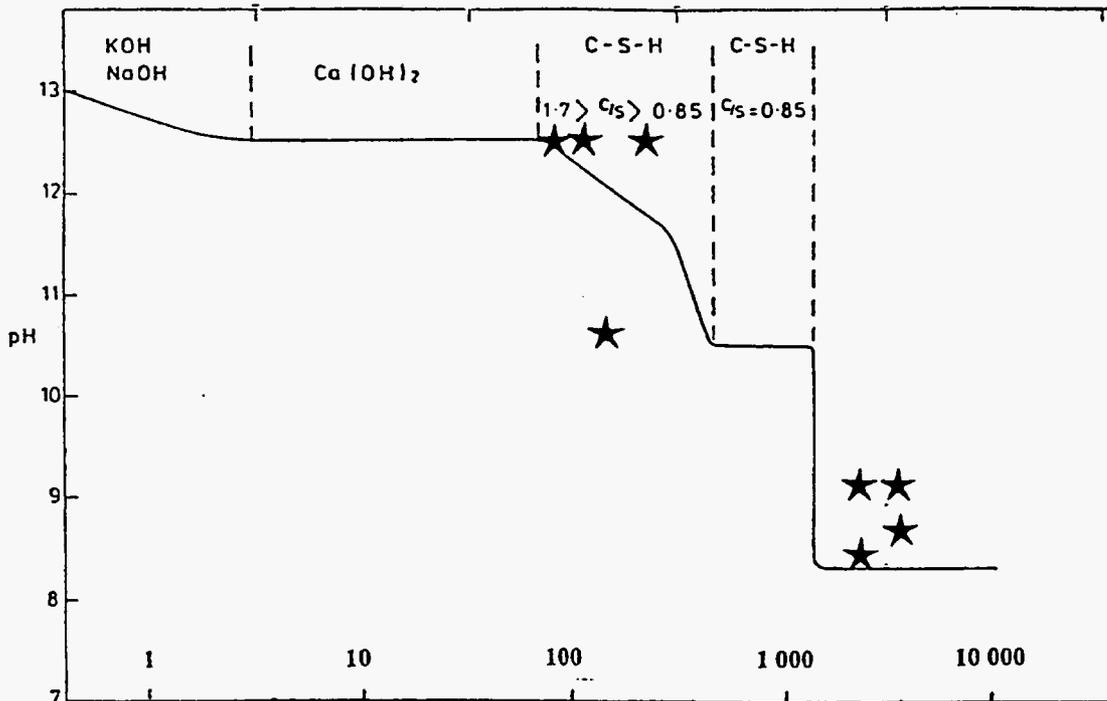


Fig. 21 - Caractéristiques d'âge et de pH sur les échantillons de liants étudiés (mortiers archéologiques ou ciments anciens).

On a supposé que les échantillons à portlandite ont un pH de 12,5. D'après Atkinson (1985), échelle des temps modifiée.

où  $d$  est la profondeur de pénétration,  $K$  est la perméabilité,  $h$  la charge hydraulique, et  $t$  le temps écoulé. Le fait que la profondeur de pénétration soit proportionnelle à la racine carrée du temps écoulé, indique que le processus est de type diffusionnel. Les calculs indiquent des profondeurs de pénétration élevées, par exemple 60 mm au bout de 30 ans sous une charge d'eau de 2 m.

Toutefois, il faut distinguer profondeur de pénétration de l'eau et profondeur de carbonatation. En effet, la quantité d'ions bicarbonates dans les eaux est faible en comparaison de la quantité de  $\text{Ca(OH)}_2$  dans le ciment, si bien que la profondeur de carbonatation est souvent très faible elle aussi : par exemple, 5 mm dans un réservoir d'eau en ciment datant de 1906. Cet ordre de grandeur est confirmé par l'épaisseur de la couche carbonatée du quai de Woolston, à Southampton, bâti en 1899 : elle ne dépasse pas 10 mm (Mallinson et Davies, 1987).

Si l'on extrapole ces valeurs en fonction de la racine carrée du temps, on arrive à la conclusion qu'il faudrait 10 000 ans ( $100^2$  ans) pour que la profondeur de carbonatation double. Cela revient à dire que les zones du ciment, dans lesquelles le pH baisse, se développent de plus en plus lentement au cours du temps. En conséquence, *le relargage éventuel des métaux liés à cette baisse du pH, devrait diminuer considérablement au cours du temps.*

### 3.4. LES ANALOGUES NATURELS

Des analogues naturels des ciments sont connus en quelques endroits du monde : il s'agit du chauffage à haute température de séries carbonatées. Les phénomènes intervenant peuvent être magmatiques (intrusions basaltiques) ou supergènes (combustion de charbons ou d'hydrocarbures). Le caractère fortement endothermique de la décarbonatation empêcherait la fusion, et conduirait à un assemblage minéralogique comportant les silico-aluminates calciques des ciments, ainsi que leurs produits ultérieurs d'hydratation (ettringite, portlandite, etc. ; Kolodny, 1979). Une revue des occurrences et de leur minéralogie est donnée dans Midolowski *et al.* (1989). Leur âge peut être très ancien, 14 Ma pour le Hatrurim Basin en Israël (Kolodny, 1979), 58 Ma pour les intrusions doléritiques du Nord des îles Britanniques (Sabine *et al.*, 1982). Peut-on en tirer argument pour une grande longévité des ciments ?

#### 3.4.1. L'existence de minéraux des bétons résiduels

On a observé des silicates calciques hydratés, voisins des CSH (hillebrandite, tobermorite, foshagite), de l'ettringite, de la portlandite (Kolodny, 1979) ; en climats non arides, celle-ci paraît résiduelle. Dans le cas du Nord des îles Britanniques, l'étude de Midolowski *et al.* conclut que les nodules à silicates calciques (larnite), analogues aux CSH, ont été remplacés par de la calcite là où les eaux météoriques ont pu les atteindre. Leur conservation accidentelle est donc due à une sorte de fossilisation par une couverture imperméable, et non à une résistance quelconque à l'action des eaux météoriques (dans le même ordre d'idée, on trouve de la halite dans les séries géologiques, ce qui n'est pas un argument pour une stabilité dans n'importe quel contexte potentiel de stockage...).

Là où ces minéraux ont été conservés, il s'agit donc d'une protection particulière empêchant la circulation des eaux météoriques (îles Britanniques), ou d'un climat particulièrement aride (Moyen-Orient). Ce dernier cas a été abondamment décrit avec l'exemple du secteur de Maqarin, en Jordanie, par Alexander et ses collaborateurs (par exemple, Alexander *et al.*, 1995, 1996, etc.), et celui du bassin de Hatrurim en Israël (Kolodny, 1979). Cette région constitue un exemple rare sinon unique de percolation d'eaux hypercalcaïnes (pH 12 - 12,9) formées par le lessivage de ciments naturels ; ces derniers seraient issus de calcaires décarbonatés par la combustion de schistes bitumineux.

### 3.4.2. L'importance de la masse présente

L'aridité du climat n'est sans doute pas la seule cause de la conservation de minéraux instables comme la portlandite. En effet, les masses impliquées sont considérables, Kolodny (1979) parle d'une zone d'extension de 50 km<sup>2</sup> pour l'une des occurrences seulement. Il est donc clair que les tonnages en jeu se chiffrent en milliards de tonnes. C'est probablement ce fait, joint à une très faible pluviométrie, qui explique la persistance des minéraux instables pendant une très longue durée (plusieurs millions d'années) : les eaux de ruissellement sont vite tamponnées par la portlandite, et perdent alors leur caractère agressif.

Ces derniers exemples ne sont donc pas tout à fait comparables avec le cas de stockages en climat tempéré, lesquels comporteront des quantités de ciment nettement plus faibles. On peut les évaluer à quelques centaines de milliers de tonnes, voire un million de tonnes. De plus, ces stockages seront soumis en permanence à l'action des eaux météoriques, et le rapport pluviométrie/ciment y sera infiniment plus fort que dans le cas des analogues naturels qui bordent la vallée du Jourdain. On ne peut donc se prévaloir de ce dernier exemple pour prévoir, de façon semi-quantitative, la durabilité de l'inertage sous ciment. En revanche, le cortège minéralogique observé à Maqarin constitue un très bon exemple d'interaction entre des eaux de percolation sur ciment et le milieu géologique environnant, qui permet de prévoir l'influence du stockage sur les roches hôtes. Cette influence est elle-même intéressante à connaître, pour évaluer des questions comme l'étanchéité de l'environnement géologique, ou le comportement des éléments éventuellement déstockés.

### 3.5. UN APERCU SUR LES SOLUBILITES D'ELEMENTS OU DE METAUX LOURDS EN MILIEU HYPERALCALIN

Eléments	Conc. mg/l	Contrôle
Li	1,2	---
Na	2650	---
K	5113	---
Ca	696	Portlandite
Mg	**	Ferrite-Mg
SiO <sub>2</sub>	7,8	CSH
SO <sub>4</sub>	7400	Gypse
F	1,5	---
Cl	2348	---
HCO <sub>3</sub>	**	Carbonates
Mn	**	Pyrolusite
Fe	166	Fe(OH) <sub>3</sub>
Al	0,003	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>
pH	12,88	
Eh	+ 0,400 V	Magnétite ?

\*\* en mg/l : Mg = 0,5 10<sup>-10</sup>, CO<sub>3</sub>--= 0,06, Mn = 0.910<sup>-8</sup>,

Il est possible de calculer sommairement quelles pourraient être les concentrations maximales en métaux dans des fluides issus de bétons. Pour ce faire nous avons employé le code de calcul EQ3 de Wolery dans sa version la plus récente (1992). La composition du fluide interstitiel, retenue pour les calculs, est donnée ci-dessus ; ce fluide est en équilibre avec la portlandite, le gypse, des minéraux de type CSH (hillebrandite), l'aluminat hydraté tricalcique, l'hydroxyde ferrique  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et la magnétite.

Les solubilités calculées sont données dans le tableau suivant :

Eléments	Concentration (mg/l)	Phases limitantes
Ni	0,15	NiO Ni(OH) <sub>2</sub>
Pb	15	PbO
Cu	1	CuO
Zn	33	ZnO Zn(OH) <sub>2</sub>

Pour Ni et Cu, la solubilité des oxydes et des hydroxydes est à peu près la même ; ce seront donc sans doute des questions de cinétique qui limiteront la solubilité de ces métaux, plus que les questions de solubilité. On voit qu'un pH élevé (12,9) est efficace pour empêcher la dissémination du cuivre et du nickel, mais qu'il n'en est pas de même pour le plomb et le zinc. En fait la solubilité de ces deux métaux est considérablement diminuée en présence d'ions carbonates, donc vers des pH de 8-10.

### 3.6. CONCLUSION

Les ciments constituent un milieu poreux à faible perméabilité, caractérisés par un pH initialement alcalin. L'observation comme le calcul montrent que ce matériau est destiné à évoluer dans le temps.

Du point de vue de la chimie du milieu, le fait principal est une carbonatation plus ou moins rapide, qui transforme la portlandite en calcite. Parallèlement, les gels hydratés silico-calciques (CSH) s'altèrent par départ du calcium, puis se dissolvent de façon congruente. Le résultat d'ensemble est une évolution du pH de 12-13 jusqu'à 8,5. La concentration en ions  $\text{OH}^{(-)}$  diminuant, les hydroxydes métalliques de formule générale  $\text{M}^n(\text{OH})_n$  deviennent moins stables, ce qui tend à libérer les métaux auparavant immobilisés.

Toutefois cette évolution est très lente, et elle varie en fonction de nombreux facteurs. L'examen des ciments anciens montre que sur plusieurs siècles, on peut raisonnablement s'attendre à une modification des propriétés initiales, n'intéressant que des épaisseurs très faibles (moins de 1 cm). De plus, la vitesse de pénétration du front d'altération diminue au cours du temps. Par suite, il est tout à fait envisageable de concevoir un type de confinement tel que le relargage des métaux inertés ne commence à se faire qu'à très long terme d'une part, et sur un rythme très lent à très faibles concentrations d'autre part.

## 4. Conclusions générales

P. Piantone, B. Côme

Les travaux réalisés dans le cadre de cette phase "B" du contrat l'ont été en fonction des enseignements tirés de la phase "C". On rappelle qu'une des conclusions de la phase "C" a été la nécessité d'étendre la notion d'analogue naturel de déchet. Ainsi, sachant qu'il demeurera toujours très difficile de trouver dans le milieu naturel l'exacte réplique d'un produit né de l'activité humaine tel un déchet inerté, une démarche analogique "étendue" était définie (Barbier *et al.*, 1996 ; Piantone et Côme, 1996) : "L'avenir de la démarche analogique devrait moins reposer sur le seul comportement d'un matériau analogue d'un déchet inerté, que sur le comportement dans le milieu naturel (géosphère et hydrosphère) des éléments qui le constituent, pris par groupe ou individuellement, formant ou non des entités minérales". C'est ainsi que le concept de la phase "B" (3<sup>me</sup> et dernière année du programme) a sensiblement évolué par rapport à la version initialement évoquée en 1993 au début du programme. L'intérêt était plus porté aux métaux et à leurs combinaisons qu'à la démarche analogique stricte.

- A l'issue de la phase "C" du programme, il avait été décidé de faire un examen de gisements naturels de métaux lourds (Pb, Zn, Cd, Hg, Cu, As, Ni, Cr) représentant la fraction polluante des déchets industriels candidats, étudier leur comportement lors de la dégradation des minéraux originels les constituant et rechercher les formes stables de ces métaux (ces occurrences naturelles, ayant survécu très longtemps depuis leur formation, pouvant être qualifiées de stables ou, au moins, très peu évolutives). Il avait été aussi décidé de faire une première analyse critique des observations issues du milieu naturel à travers l'analyse thermodynamique des équilibres préalablement répertoriés. Et ce n'est qu'après ces démarches, que les combinaisons ainsi identifiées, pourraient être recherchées ou favorisées lors de la "production" des déchets industriels en question.

La démarche initiée sur le vitrifiat de REFION (RECORD 8) devait, par la modélisation de sa dégradation, être menée à son terme. A la demande d'un des tuteurs de l'étude, une approche similaire devait être tentée sur un MAVIDIS. Ainsi, à travers la modélisation thermodynamique de la dégradation de deux vitrifiats, l'évaluation de la pertinence de cette méthode et son apport dans l'analyse du comportement des métaux lourds lors des processus physico-chimiques mis en jeu, devenait possible. Remarquons qu'une telle démarche est rarement menée faute de données thermodynamiques disponibles.

Enfin, pour compléter les sujets abordés par l'étude, un examen bibliographique sommaire des potentialités de l'approche analogique à des déchets stabilisés par liants hydrauliques a été réalisé.

- Concernant les métaux, l'étude du milieu naturel apporte un grand nombre d'informations concernant leur stabilité. Elle a permis de mettre en évidence les formes minéralogiques stables et réfléchir sur des séquences possibles d'évolution en fonction de paramètres primordiaux : le pH et la  $f_{O_2}$ . La comparaison entre les observations

faites sur le milieu naturel et les données sur les équilibres thermodynamiques a permis de confirmer les résultats et apporter des précisions importantes sur la stabilité de certaines espèces. Ainsi, ont été mis en exergue la métastabilité du cinabre, la mobilité de l'arsenic pour les milieux oxydants exempts de fer, la probable instabilité des structures spinelles pour les milieux très oxydants du fait de l'existence du Cr(VI).

Au sujet de l'inertage des métaux lourds plusieurs voies de recherche peuvent être proposées pour une éventuelle stabilisation des 8 métaux candidats. Il s'agit des sulfures pour Hg, des oxydes et silicates pour Cr et Zn, des carbonates et/ou des phosphates pour Pb, Zn, Cu et Cd, des arsénates de fer et des oxydes de fer pour As et des silicates pour Ni.

L'analyse des données thermodynamiques lors de la construction des diagrammes de phases a, en outre, permis de faire un premier état des lieux sur la cohérence interne des données déjà rassemblées. Elle a fait apparaître un certain nombre d'incohérences. Ainsi, dans le cas où il sera nécessaire de faire des calculs sur un métal et les éléments chimiques qui entrent en compétition avec ce dernier, un stade de mise en cohérence des données est impératif. Cette réconciliation des données nécessite de faire une comparaison entre les valeurs thermodynamiques entre elle puis, avec les données issues de l'observation des équilibres du milieu naturel. Et ce n'est qu'à ce prix, que l'on sera capable d'assurer la fiabilité des modèles numériques développés à ce jour.

- La modélisation thermodynamique à l'équilibre de la dégradation des déchets stabilisés ou non, est pertinente. Elle ne doit pas être utilisée comme une représentation fidèle de la réalité, surtout pour les premiers stades de l'altération. Par contre, elle va donner des tendances, des concentrations qui seront probablement maximisées par rapport au relargage réel. Elle pourra, être aussi utilisée à priori, pour tester la sensibilité d'un système à la variation de paramètres. A travers le modèle de sensibilité, elle aura pour rôle d'orienter les recherches. Les données issues des calculs pourront aussi être utilisées pour un modèle de sûreté plus global fait autour des déchets (stockages, utilisation comme matériaux, ...). Mais les résultats obtenus par l'utilisation des codes de calculs devront impérativement être validés par la connaissance du milieu naturel et la mesure expérimentale.

Des modélisations, il ressort les faits suivants :

- les phases constituant le vitrifiat de REFIOM ou le MAVIDIS sont métastables dans les conditions météoriques, à savoir des pressions partielles  $f_{O_2}$  et  $f_{CO_2}$  égales à celles de l'atmosphère ; mais la majorité métaux lourds (Pb, Zn, Cu, As) apparaissent, selon les calculs, relargués à des concentrations relativement faibles (contrôlées par des oxydes ou des carbonates et des hydroxydes), souvent inférieures à celles admises par exemple pour la qualité des eaux de boisson ;

- par le biais de leur chimie, vitrifiats de REFIOM et MAVIDIS induisent par hydrolyse un milieu neutre ou légèrement basique qui favorise la fixation des métaux toxiques sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes, et donc leur stabilisation. En outre, par le jeu des pressions partielles en oxygène et gaz carbonique qui jouent un rôle primordial dans les équilibres, le potentiel de relargage dépend des conditions de stockage de ces matériaux ;
  - pour le moyen et le long terme, il est intéressant de constater que les argiles et les zéolites ont toujours tendance à être très rapidement sursaturées et cela dès les premiers pas de la dégradation. Ceci implique pour le long terme la cristallisation de ces minéraux qui offriront de nouveaux sites pour la fixation des métaux susceptibles d'être libérés par l'altération ;
  - les deux métaux, dont les concentrations calculées sont fortes, sont le chrome et l'étain. Encore ces concentrations dépendent-elles d'hypothèses sur le Eh, sur la cinétique d'oxydation du chrome, et sur la solubilité de l'oxyde d'étain. Ici la mise en oeuvre d'une étude de sensibilité apparaît nécessaire ainsi que l'amélioration de nos connaissances sur le comportement physico-chimique de ces deux métaux par une démarche expérimentale.
- Concernant les ciments, les possibilités d'analogies semblent très limitées. Seule l'application du modèle théorique d'évolution d'Atkinson est pertinente. L'examen des ciments anciens montre que sur plusieurs siècles, on peut raisonnablement s'attendre à une modification des propriétés initiales, n'intéressant que des épaisseurs très faibles des massifs de "ciments" (moins de 1 cm). De plus, la vitesse de pénétration du front d'altération diminue au cours du temps. Par suite, il est tout à fait envisageable de concevoir un type de confinement tel que le relargage des métaux inertés ne commence à se faire qu'à très long terme d'une part, et sur un rythme très lent à très faibles concentrations d'autre part. Une modélisation a priori montre qu'un pH élevé (12,9) est efficace pour empêcher la dissémination du cuivre et du nickel, mais qu'il n'en est pas de même pour le plomb et le zinc. En fait, la solubilité de ces deux métaux est considérablement diminuée en présence d'ions carbonates, donc vers des pH de 8-10.

## Références bibliographiques

Alexander W. R. (1995) - Natural cements : How can they help us safely dispose of radioactive waste? *Radwaste Magazine*. Special series on natural analogs, september 1995, pp. 62-69.

Alexander W. R., Smellie J. A. T., Crossland I. (1996) - Potential effects of hyperalkaline leachates on cementitious repository host rocks : an example from Maqarin, Northern Jordan. *Chemical Containment of wastes in the geosphere*, 3/4 Sept. 1996, BGS, Ntts, UK.

Andrew R.L. (1980) - Supergene alteration and gossan textures of base metal ores in Southern Africa. *Miner. Sci. Eng.*, 12, pp. 193-215.

Atkinson A. (1985) - The time-dependence of pH within a repository for radioactive waste disposal. UKAEA report, AERE-R 11777.

Barbier J., Clozel B., Lerouge C. (1996) - Analogues naturels de déchets industriels. Phase C (1994-1995) : Evaluation de la stabilité à long terme de déchets existants : Rap. BRGM R 38773, 116 p.

Bariand P., Cesbron F., J. Geffroy (1978) - Les minéraux, leurs gisements, leurs associations. Ed. BRGM, 489 p.

Barin I., Sauert F., Schultze-Rhonof E., Shu Sheng W. (1985) - Thermochemical data of Pure Substances, part I. Verlagsgesellschaft m b H, VCH 1600 p.

Barton P.B. Jr (1969) - Thermochemical study of the system Fe-As-S. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 33, p. 841-857.

Bermann R.G. (1988) - Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ : *Jour. of Petrology*, 29, pp. 445-552.

Besset F. (1976) - Localisations et répartitions successives du nickel au cours de l'altération latéritique des péridotites de Nouvelle-Calédonie. Thèse doct. spéc., Univ. Montpellier II.

Blain C.F., Andrew R.L. (1977) - Sulphide weathering and the evaluation of gossans in mineral exploration. *Miner. Sci. Eng.*, 9, pp. 119-150.

Bouchelagem A., Magnie M.-C., Billard (1995) - Traitement par stabilisation/solidification de résidus dangereux. TSM, n° 5, mai 1995, pp. 407-412.

Boyle D.R. (1995) - Geochemistry and genesis of the Murray Brook precious metal gossan deposit, Bathurst mining camp, New Brunswick. *Explor. Mining Geol.*, vol. 4, No. 4, pp. 341-363.

Boyle R. W. (1965) - The geochemistry of arsenic, Keno Hill - Galena Hill area, Yukon, Canada. *Calcutta, Mining Geol. and Metall. Inst.*, 757-770.

Boyle R.W, Jonasson I.R. (1973) - The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *J. Geochem. Expl.*, 2, pp. 251-296.

Brook D.G. (1988) - Eh-pH diagrams for geochemistry: Springer-Verlag, 176 p.

Cantinolle *et al.*, (1986) - Devenir à long terme des stockages de déchets radioactifs en formation géologique : analogie avec l'altération des gisements minéraux - EUR 10839, CEC, Luxembourg.

Chermak J.A., Rimstidt J. D. (1989) - Estimating of the thermodynamic properties ( $DG^\circ_f$  and  $DH^\circ_f$ ) of silicate mineral at 298K from the aim of polyhedral contributions. *Am. Miner.*, 47, pp 1023-1031.

Colombel P. (1995) - Etude du comportement à long terme de vitrifiats de REFIOM (Résidus d'Épuration des Fumées d'incinération d'Ordures ménagères). Thèse Université de Poitiers, 309 p.

Colin F. (1985) - Etude pétrologique des altérations de pyroxénite du gisement de Niquelandia (Brésil). Thèse, Univ. Paris VII.

Côme B., Chapman N. A. (1986) - CEC Natural Analogue Working Group; Second Meeting, Interlaken (CH), June 17-19. Commission of the European Communities, EUR 10671 EN.

Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. (1989) - *Codata key values for thermodynamics*: Hemisphere Pub., New York, 271p.

Crovisier J., Advocat T., Petit J.C., Fritz B. (1988) - Alteration of basaltic glass in Iceland as a natural analogue for nuclear waste glasses: geochemical modelling with dissol. *Mar. Res. Sump., Proc. Vol.*, 127, pp. 57-64.

Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (1992) - *An introduction to the rock-forming minerals*. 2nd. ed. Longman Scientific and Technical.

Deloye F.-X. (1996) - La chaux à travers les âges. *Bull. Lab. Ponts et Chaussées*, n° 201, pp. 94-98.

Dubrana D. (1994) - Panorama du béton français contaminé. *Science et Vie*, n° 919, pp. 100-105.

Friedrich G., Marker A., Kanig M., Germann A. (1987) - Mineral prospecting and geological mapping in laterite covered areas of Brazil. BMFT RG 8301 5 - Final report.  
Goldschmidt V.M. (1958) - *Geochemistry*. A. Muir Ed., Clarendon Press, Oxford, 730 p.

Hague J.M., Baum J.L., Herrmann L.A., Pickering R.J. (1956) - Geology and structure of the Franklin-Sterling area, New Jersey. *Bull. geol. Soc. Amer.*, 67, pp. 435-474.

Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K. (1978) - Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals: *Amer. J. Sci.*, 278a, 229 p.

Holland T., Powell R. (1990) - An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations : the system  $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-MnO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2-C-H_2-O_2$ . *J. Metamorph. Geol.*, 8, pp. 89-124.

Jacob A (1976) - Gibbs free energy of formation of zinc aluminate,  $ZnAl_2O_4$  and Zinc chromite. *Thermo Chimica Acta*, 15, pp. 79-87.

Jackson K.J., Helgeson H.C. (1985) - Chemical and thermodynamic constraints on the hydrothermal transport and deposition of tin: II. Interpretation of phase relations in the southeast asian tin belt: *Econ. Geol.*, 80, 1365-1378.

Johnson G.K., Papatheodorou G.N., Johnson C.E. (1980) - The enthalpies of formation and high-temperature thermodynamic functions of  $As_4S_4$  and  $As_2S_3$ . *Jour. Chem. Thermodynamics*, v.12, p. 545-557.

Johnson J.W, Oelker E.H., Helgeson H.C. (1992) - SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 100°C. *Comp. Geosci.*, 18, pp 899-947.

Jonasson I.R, Boyle R.W. (1972) - Geochemistry of mercury and origins of natural contamination of the environment. *C.I.M Trans.*, vol. 35, pp. 8-15.

Jull S. P., Lees T. P. (1990) - Studies of Historic Concretes, Commission of the European Communities, Luxembourg, EUR 12972 EN, 163 p.

Kolodny J. (1979) - Natural cement factory. A geological story. *In Cement Production and Use*, Jan Skalny Ed., Franklin Pierce College, Rindge, New Hampshire.

- Lagerblad B., Trägårdh J. (1994) - Conceptual model for concrete long time degradation in a deep nuclear waste repository. SKB Technical report 95-21, 104 p.
- Lerouge C., Jezequel P. (1997) - Caractérisation minéralogique et chimique du mâchefer vitrifié d'incinération de D.I.S., Mavidis B1 (Rhône Poulenc Crit 69153 Décines Charpieu). Note technique DR/MGG/NT 039/96.
- Louisnathan A. (1969) - Refinement of Crystal Structure of Hardystonite. *Z. Kristallo.*, 130, pp 427-437.
- Mallinson L. G., Davies I. L. (1987) - A Historical Examination of Concrete, Commission of the European Communities, Luxembourg, EUR 10937, 309 p.
- Midolowski A. E, Nancarrow P. H. A., Spiro B. (1989) - A mineralogical and stable isotope study of natural analogues of Ordinary Portland cement (OPC) and CaO-Si<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (CSH) compound. Nirex Safety Studies Research Report NSS/R240, 75 p.
- Naumov G.B., Ryzhenko B.N., Khodakovskiy I.L. (1974) - Handbook of Thermodynamic Data: U.S.G.S. WRD-74-001, 328p.
- Newton R.G., Paul A. (1980) - A new approach to predicting the durability of glasses from their chemical compositions. *Glass Technology*, 21, pp 307-309.
- Nickel E.H. (1984) - The mineralogy and geochemistry of the weathering profile of the Teutonic Bore Cu-Pb-Zn-Ag sulphide deposit. *J. Geochem. Explor.*, 22, pp. 239-264.
- Nickel E.H., Daniels (1985) - Gossans. In K.H. Wolf, Ed., Regional studies and specific deposits, Handbook of stratabound and stratiform ore deposits, 13. Elsevier, Amsterdam, pp. 261-390.
- Paul A. (1977) - Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach. *J. Materials Scie.*, 12, pp 2246-2268.
- Petit J.C. (1990) - Design and performance assesement of radioactive waste forms : can we learn from Natural analogues?
- Plodinec M.J., Wicks G.G. (1992) - Applications of hydratation thermodynamics to in-situ tests results: in In situ testing of radioactive waste forms and Engineered barrier, Proceedings of a workshop jointly organized by CEC, SCK/CEN and USDOE at Corsendork (Belgium), Programme on radioactive waste management, Commission of the European Communities (Préprint).
- Rayment D. L., Pettifer K. (1987) - Examination of durable mortar from Hadrian's wall. *Mater. Sci. Tech.* vol. 3, pp. 997-1007.

Robie R.A., Hemingway B.S., Fischer J.R. (1978) - Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 Pascals) pressure and higher temperatures, U. S. *Geol. Survey Bull.*, 1452, 456 pp.

Rose A.W., Hawks H.E., Webb J.S. (1979) - Geochemistry in mineral exploration. Academic Press, London, 657 p.

Sabine P. A., Beckinsale R. D., Evans J. D., Walsh J. N. (1982) - Geochemical and strontium-isotope studies of reactions between basic magma, chalk, and flint, and the role of groundwater, in the Carneal Plug, Co Antrim, Northern Ireland. *J. Petrol.*, n° 23, pp. 427-446.

Scrivener K. L. (1990) - An examination of some historic concretes by backscattered electron imaging in the SEM. *In Studies of Historic Concretes*, Jull & Lees Eds., Commission of the European Communities, EUR 12972 EN, 163 p.

Shock E.L., Helgeson H.C. (1988) - Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5kb and 1000degC: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2009-2036.

Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., Sverjensky D.A. (1997) - Inorganic species in geologic fluids: Correlation among standard molal thermodynamic properties of aqueous cations, oxyanions, acid oxyanions, oxyacids and hydroxides complexes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, pp 907-950.

Smith L.A., Means J.L., Chen A., Alleman B., Chapman C.C., Tixier J.S. Jr., Brauning S.E., Gavaskar A.R., Royer M.D. (1995) - Remedial options for metals-contaminated sites, Lewis Publishers, New-York.

Steadman J. A. (1986) - Archaeological concretes as analogues. *In* Côme B., Chapman N. A. (Eds) - CEC Natural Analogue Working Group; Second Meeting, Interlaken (CH), June 17-19. Commission of the European Communities, EUR 10671 EN.

Steeffel C. I., Van Capellen P. (1990) - A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: the role of nucleation, precursors, and Ostwald ripening. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 265-2677.

Struble L. J. (1987) - The influence of cement pore solution on alkali-silica reaction. Ph D thesis, Purdue University, 281 p.

Tardy Y. (1979) - Relationships among Gibbs Energies of formation of compounds. *Am. Jour. Sci.*, 279, pp 1101-1116.

- Tardy Y., Garrels R.M. (1974) - A method of estimating the Gibbs energies of formation of layers silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, pp 1101-1116.
- Tardy Y., Garrels R.M. (1976) - Prediction of Gibbs energies of formation from the elements I. Relationships among Gibbs energies of formation of hydroxides, oxides and aqueous ions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, pp 1051-1056.
- Tardy Y., Garrels R.M. (1977) - Prediction of Gibbs energies of formation from the elements II. Monovalent and divalent metal silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, pp. 89-102.
- Tardy Y., Gartner L. (1977) - Relationships among Gibbs energies of formation of sulfates, nitrates, carbonates, oxides and aqueous ions. *Contrib. Miner. Petrol.*, 63, pp. 89-102.
- Tardy Y., Vieillard Ph. (1977) - Relation among Gibbs free energies and enthalpies of formation of phosphates, oxides and aqueous ions. *Contrib. Miner. Petrol.*, 63, pp. 75-88
- Taylor G.F., Thornber M.R. (1992) - Gossan formation and ironstone surveys. In C.R.M. Butt and H. Zeegers Eds., *Regolith exploration geochemistry in tropical and subtropical terrains, Handbook of exploration geochemistry*, 4, Elsevier, Amsterdam, pp. 139-202.
- Thornber M.R. (1983) - Chemical processes of gossan assessment. In R.E. Smith Ed., *Geochemical exploration in deep weathered terrain*. CSIRO Institute of Energy and Earth Resources, 266 p.
- Thornber M.R. (1992) - The chemical mobility and the transport of elements in the weathering environment. In C.R.M. Butt and H. Zeegers Eds., *Regolith exploration geochemistry in tropical and subtropical terrains, Handbook of exploration geochemistry*, 4, Elsevier, Amsterdam, pp. 79-96.
- Thornber M.R., Taylor G.F. (1992) - The mechanisms of sulphide oxidation and gossan formation. In C.R.M. Butt and H. Zeegers Eds., *Regolith exploration geochemistry in tropical and subtropical terrains, Handbook of exploration geochemistry*, 4, Elsevier, Amsterdam, pp. 119-138.
- Totok D., Friedrich G. (1988) - Chromite potential of the nickel laterite deposit of Gebe/Mollucas (Indonesia). *Erzmetall*, 41, 11, pp. 564-569.
- Turnbull, A.G. (1981) - The CSIRO-NPL THERMODATA system, version III: CSIRO Div., Mineral Chemistry Commun. 230, v. 2, Users guide, 102 p., v.2, Program exemples, 90 p., v. 3, Databank index, 126 p.
- Tuutti K. (1982) - Corrosion of steel concrete. CBI Research 4-82, 469 p.

Vink B.W. (1995) - Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. *Chem. Geol.*, v. 130, pp 21-30.

Vieillard Ph. (1978) - Géochimie des phosphates. Etude thermodynamique, application à la genèse et à l'altération des apatites. *Sci. Géol. Mém.*, 51, 181 p.

Vieillard Ph. (1994) - Prediction of enthalpy of formation based on refined crystal structures of multisites compounds. Part I. Theories and examples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, pp. 4049-4063.

Vieillard Ph (1996) - Minent : A fortran program for prediction of enthalpy of formation from elements of minerals with known crystal refinements. *Comp. Geosci.*, 22, pp. 165-179.

Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Halow I., Bailey S.M., Schumm R.H. (1968) - Selected values of chemical thermodynamic properties. Washington, Natl. Bus. Standards Tech. Note 270-3, 264 p.

Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., Nuttal R.L. (1982) - The NBS tables of chemical and thermodynamic properties : selected values for inorganic and C1 and C2 organics substances in SI units. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v 11, Supplement n°2, 392 p.

Warner T.E., Rice N.M., Taylor N. (1996) - Thermodynamic stability of pentlandite and violarite and new Eh-pH diagrams for the iron-nickel sulfur aqueous system. *Hydrometallurgy*, 41, pp 107-118.

Wedepohl K.H. (1969-1979) - Handbook of geochemistry, vol. I à V, Springer Verlag, Berlin.

Williams P.A. (1990) - Oxide zone geochemistry. Ellis Horwood, London, 286 p.

Wolery T. J. (1992) - EQ3NR, A Computer Program for Geochemical Aqueous Speciation - Solubility Calculations: Theoretical Manual, User's Guide and related Documentation (Version 7.0). UCRL-MA-1106662 PT III, LLNL, 246 p.

Wolery T.J. (1997) - Unpublished database : data0.com V8-R6 (base accompagnant la version 8.0 du logiciel EQ3/6).

Zuyev V.V. (1987) - Effects of cation electronegativity differences in the enthalpies of formation of compound crystals from oxydes. *Geoch. Intern.*, 24, pp 91-100.