

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

FACULTE des SCIENCES

UMR 6532 CNRS, HydrASA

Année : 2005

Thèse N° 17-2005

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux – Minéraux

présentée et soutenue par

Katarzyna ZAINOUN

le 21 mai 2005

**Caractérisation pétrographique, chimique et
minéralogique de scories pyrométallurgiques (Haute
Silésie, Pologne) ; étude de la mobilisation du zinc et
du plomb lors de l'altération supergène**

Thèse dirigée par

Hubert BRIL, Jacek PUZIEWICZ et Jean-Claude BOLLINGER

JURY :

Me Béatrice Ledesert	Professeur à Université de Cergy-Pontoise	rapporteur
M. Alain Ploquin	Chargé de Recherches au CRPG, Nancy	rapporteur
M. François Martin	Professeur à Université de Limoges	examineur
Me Patricia Patrier	Maître de Conférence, Université de Poitiers	examineur
M. Jean-Claude Bollinger	Professeur à Université de Limoges	co-directeur de thèse
M. Hubert Bril	Professeur à Université de Limoges	co-directeur de thèse
M. Jacek Puziewicz	Professeur à Université de Wrocław	co-directeur de thèse

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

FACULTE des SCIENCES

UMR 6532 CNRS, HydrASA

Année : 2005

Thèse N° 17-2005

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux – Minéraux

présentée et soutenue par

Katarzyna ZAINOUN

le 21 mai 2005

**Caractérisation pétrographique, chimique et
minéralogique de scories pyrométallurgiques (Haute
Silésie, Pologne) ; étude de la mobilisation du zinc et
du plomb lors de l'altération supergène**

Thèse dirigée par

Hubert BRIL, Jacek PUZIEWICZ et Jean-Claude BOLLINGER

JURY :

Me Béatrice Ledesert	Professeur à Université de Cergy-Pontoise	rapporteur
M. Alain Ploquin	Chargé de Recherches au CRPG, Nancy	rapporteur
M. François Martin	Professeur à Université de Limoges	examineur
Me Patricia Patrier	Maître de Conférence, Université de Poitiers	examineur
M. Jean-Claude Bollinger	Professeur à Université de Limoges	co-directeur de thèse
M. Hubert Brill	Professeur à Université de Limoges	co-directeur de thèse
M. Jacek Puziewicz	Professeur à Université de Wrocław	co-directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes co-directeurs de thèse : **Hubert BRIL**, **Jacek PUZIEWICZ** et **Jean-Claude BOLLINGER** d'avoir bien voulu assurer la direction de cette thèse, de l'avoir encadrée et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens matériels nécessaires pour accomplir ce travail.

Je remercie le laboratoire de Géologie **HydrASA** de Limoges et **l'Institut des Sciences Géologiques** de l'Université de Wrocław (Pologne) de m'avoir accueillie pour réaliser cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à **KBN** (Komitet Badań Naukowych, Pologne) d'avoir apporté un financement (n° 8 T07G 00521), me permettant d'assurer les différents travaux sur le terrain et de réaliser une partie analytique de mes recherches.

Je suis sensible à l'honneur que me font **Béatrice LEDESERT** et **Alain PLOQUIN** d'être les rapporteurs de ce travail ; je les en remercie.

Mes remerciements s'adressent également à **Patricia PATRIER** et **François MARTIN** d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury.

J'associe à ces remerciements tous les membres du laboratoire **HydrASA** de Limoges : les enseignant-chercheurs, les techniciens, les doctorants ainsi que les différentes équipes des laboratoires français et polonais qui m'ont accueillie pendant toute la durée de cette thèse. Je tiens à remercier Danielle Santallier qui a trouvé le temps pour corriger cette thèse.

J'ai bien sûr une pensée toute particulière pour les personnes les plus chères à mon cœur ; mon mari **NAJIB** (*merci pour ta présence dans les moments difficiles, ton soutien moral, ton aide logistique et ta compréhension exemplaire au cours de ces années malgré notre séparation géographique si dure à supporter*), ainsi que mes enfants : **ALEXANDER** et ... **ANGELICA**

Ces remerciements seraient bien évidemment incomplets sans l'immense reconnaissance que j'ai pour **MES PARENTS** et **MA SOEUR** avec *son EPOUX* qui m'ont toujours soutenue et encouragée tendrement pendant toute la durée de mes études.

Enfin, je remercie chaleureusement **tous mes amis** dont l'affection et le soutien ont été déterminants pour la réussite de mon parcours universitaire.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE	7
1 Zinc	9
1.1 Historique du zinc	9
1.2 Propriétés du zinc	9
1.2.1 Propriétés physiques	9
1.2.2 Propriétés mécaniques	10
1.2.3 Propriétés chimiques	10
1.2.4 Géochimie de Zn	11
1.3 Minerais de zinc	12
1.4 Evolution de la technologie du traitement du zinc	13
1.4.1 Enrichissement des minerais	13
1.4.2 Transformation en oxydes	13
1.4.3 Extraction du zinc	14
2 Site de Świętochłowice	18
2.1 Histoire de la métallurgie du zinc en Haute Silésie	18
2.1.1 Etapes de développement de la métallurgie du zinc en Haute Silésie	18
2.1.2 Historique de l'usine métallurgique "Silesia" à Świętochłowice	21
2.1.3 Type de traitement des minerais de zinc dans l'usine Lipiny	22
2.2 Localisation et description des haldes étudiées	25
2.3 Travaux de terrain	26
3 Méthodes utilisés	28
3.1 Phases solides	28
3.1.1 Analyse chimique globale des scories	28
3.1.2 Diffraction des rayons X	29
3.1.3 Microscopie optique	30
3.1.4 Microscopie électronique à Balayage (MEB)	30
3.1.5 Microanalyse X	31
3.2 Solutions	32
3.2.1 AAS à flamme	32

3.2.2	Chromatographie ionique	33
DEUXIEME PARTIE		35
1	Caractérisation des scories	37
1.1	Pétrographie	38
1.2	Ordre de cristallisation et la proportion de phases primaires au sein des scories	49
1.3	Composition chimique globale des scories	51
1.3.1	Généralités	51
1.3.2	Composition chimique globale des scories du site de Świętochłowice	52
2	Discussion	56
2.1	Généralités	56
2.2	Structure des scories	56
2.3	Chimisme	59
2.4	Importance de l'étude pétrographique dans l'interprétation de la chimie globales des scories	59
TROISIEME PARTIE		61
1	Phases primaires	63
1.1	Généralités	63
1.2	Nesosilicates	64
1.2.1	Olivine (fayalite-forstérite)	67
1.2.2	Willémite primaire	68
1.2.3	Série kirschsteinite-monticellite	69
1.2.4	Remarques conclusives	70
1.3	Sorosilicates	74
1.3.1	Mélilites	75
1.3.2	Remarques conclusives	77
1.4	Inosilicates	79
1.4.1	Pyroxènes et wollastonite	82
1.4.2	Remarques conclusives	87
1.5	Tectosilicates	92
1.5.1	Plagioclase	93

1.5.2	Feldspath de baryum (hyalophane)	95
1.5.3	Feldspath de plomb	96
1.5.4	Leucite	97
1.5.5	Quartz	97
1.5.6	Remarques conclusives	98
1.6	Phyllosilicates	102
1.6.1	Anandite riche en Ti	103
1.6.2	Remarques conclusives	104
1.7	Silicates de Pb	106
1.7.1	Remarques conclusives	106
1.8	Oxydes	108
1.8.1	Oxydes de Zn (zincite primaire)	108
1.8.2	Oxyde de Mg (périclase)	109
1.8.3	Oxyde de Ti (ilménite)	110
1.8.4	Oxyde de Zr (baddeleyite)	111
1.8.5	Remarques conclusives	111
1.9	Spinelles	111
1.9.1	Spinelles	113
1.9.2	Remarques conclusives	117
1.10	Arséniates du groupe de l'apatite	117
1.10.1	Arséniates de Ca et Pb	118
1.11	Phosphates	119
1.11.1	Monazite	119
1.12	Sulfures et Sulfosels	119
1.12.1	Sulfures	120
1.12.2	Remarques conclusives	121
1.13	Alliages métalliques	121
2	Discussion	128
2.1	Composition chimiques des phases primaires	128
2.2	Concentration en métaux (Zn, Pb) dans les phases primaires	131
2.2	Conditions de cristallisation	133

2.3	Conclusion	134
QUATRIEME PARTIE		135
1	Phases secondaires et altération naturelle	137
1.1	Généralités	137
1.2	Assemblages secondaires.	140
1.3	Descriptions des phases secondaires	146
1.3.1	Sulfates	146
1.3.2	Arséniates	161
1.3.3	Carbonates	166
1.3.4	Oxydes et hydroxydes	170
1.3.5	Silicates	176
1.3.6	Phases mal définies	178
2	Synthèse et discussion	184
2.1	Généralités	184
2.2	Méthodes de détermination des phases secondaires et leurs limites	185
2.3	Microsystèmes	185
2.4	Etat d'altération des phases primaires	186
2.5	Ordre de précipitation des phases secondaires	170
2.6	Schémas possibles de mobilisation de Pb et Zn à partir des phases primaires, de piégeage par les phases secondaires et conditions géochimiques de mobilisation et de piégeage des métaux (Zn et Pb).	171
2.6	Distribution des métaux dans les phases secondaires.	196
CINQUIEME PARTIE		199
1	Etude de la lixiviation des scories en conditions statiques	201
1.1	Généralités	201
1.2	Classification des essais de lixiviation	202
1.3	Rôle des différents facteurs dans les tests de lixiviation	203
1.3.1	Cristallinité des matériaux	203
1.3.2	Nature de la solution extractante	204
1.3.3	Température	205

1.3.4	pH	205
1.3.5	Potentiel d'oxydo-réduction	205
1.3.6	Rapport liquide/solide	206
1.3.7	Durée d'exposition	206
1.3.8	Matière organique	206
1.4	Protocole expérimental – lixiviation des poudres « en batch »	207
1.4.1	Choix et préparation des échantillons	207
1.4.2	Description du dispositif expérimental	208
1.5	Description des résultats	209
1.5.1	Evolution du pH	209
1.5.2	Analyses des cations	212
1.5.3	Analyses des sulfates (SO_4^{2-})	217
1.5.4	Analyses des phases solides (poudres)	217
2	Synthèse et discussion	225
2.1	Conclusion	227
CONCLUSION GENERALE		229
BIBLIOGRAPHIE		235
ANNEXES		249

INTRODUCTION

Introduction

Ce travail a été réalisé au laboratoire HydrASA UMR CNRS 6532 à l'Université de Limoges et à l'Institut des Sciences Géologiques à l'Université de Wrocław (Pologne) sous la co-direction de MM H.Brill, J.Puziewicz et J.C. Bollinger.

Durant plusieurs siècles, la Haute Silésie (Pologne) a été le siège de nombreuses exploitations minières. Les produits extraits ont été traités sur place (fonderies) et les résidus miniers bruts ou fondus (scories) ont, dans de nombreux cas, été laissés à l'abandon. Actuellement ces sites ne sont toujours pas protégés ou réhabilités, ce qui pose des problèmes d'enrichissement des sols en métaux lourds et de contamination des eaux superficielles ou souterraines. Ces problèmes sont très importants parce qu'il s'agit souvent d'éléments qui peuvent devenir toxiques à des teneurs faibles (Zn Pb, Cu et As) et que dans certaines zones de la Haute Silésie, la densité de ces anciennes industries est forte (Hélios-Rybicka, 1996). La densité de population (dans certaines zones 400 habitants sur 1 km²) ainsi que l'extension et le développement des villes rend ce problème encore plus urgent à traiter. Depuis quelques années, les problèmes de la contamination de sol, de l'eau et de végétaux ont été mentionnés par différents auteurs (Dudka et al., 1995, Chlopecka et al., 1996, Ullrich et al., 1999). Les résultats sont alarmants ; le sol contient des teneurs en métaux beaucoup plus élevées que dans d'autres régions de la Pologne. L'entrée récente de la Pologne dans l'Union Européenne incite les autorités à imposer des normes environnementales plus strictes afin de mettre les sites en conformité avec les standards européens. C'est un problème très important pour tout l'est de l'Europe.

Le site de Świątchłowice que nous avons étudié se situe dans une région en pleine reconversion où les questions d'environnement se posent. Ainsi, il est nécessaire de mieux connaître le comportement des éléments polluants.

L'objectif de cette thèse est de caractériser les matériaux déposés sur les haldes et d'essayer de comprendre les mécanismes qui mobilisent des métaux (zinc, plomb), piégés dans les phases minérales primaires (silicates, oxydes et sulfures), lors de l'altération des scories provenant du traitement pyrométallurgique des minerais de zinc. Ces matériaux sont en effet abandonnés sur de vaste superficies (souvent plusieurs hectares pour chaque site) soumis à l'altération climatique.

Les approches choisies pour atteindre les objectifs sont les suivantes:

- étude des scories (études pétrographique, minéralogique et chimique des phases primaires) ;
- caractérisation chimique et minéralogique des phases secondaires à plusieurs échelles ;
- compréhension des mécanismes de mobilisation des éléments et proposition de schémas d'altération observés sur le site ;
- étude du comportement des matériaux de la halde dans les conditions artificielles.

Les questions suivantes se posent dans cette étude :

- quelle est la localisation cristallographique des métaux (Zn, Pb, As...) au sein des scories étudiées?
- quelles sont les phases secondaires qui apparaissent au cours de l'altération des scories ?
- comment ces scories se comportent-elles dans les conditions artificielles simulant l'altération supergène ?

Les résultats de ce travail sont présentés en cinq parties.

Partie I

Elle comprend trois chapitres distincts. Dans le premier, sont rappelés les principales données concernant le zinc, ses propriétés et les différents types de traitement métallurgiques. Dans le second, sont rassemblées les informations concernant la région de la Haute Silésie où le site Świątochłowice est situé. Egalement l'histoire de la métallurgie du zinc dans cette région, la description de site et de l'échantillonnage. Dans le dernier, sont présentées les méthodes utilisées dans notre recherche.

Partie II

La deuxième partie est consacrée à la caractérisation pétrographique et chimique des scories étudiées. Elle est composée de deux chapitres différents. Le premier est consacré à la description pétrographique des scories et à la détermination des paragenèses. Le second chapitre porte sur la composition chimique globale des scories.

Partie III

Dans le cadre de la troisième partie la description détaillée des phases primaires est présentée. On présente d'abord l'étude minéralogique qui a été menée dans le but de déterminer les phases primaires qui forment les scories. Ce travail a été focalisé sur la présence et la position des métaux (Zn, Pb, As, Ti, Ba) dans les structures des phases étudiées.

Partie IV

La quatrième partie est consacrée à la description des phases secondaires et à l'altération naturelle. Dans les chapitres de cette partie on présente les assemblages des phases secondaires observés in situ sur le site, les caractérisations détaillées de ces phases, ainsi que les descriptions des microsystemes dans lesquels elles se sont formées.

Partie V

Cette partie est consacrée à l'étude expérimentale. Dans le premier chapitre, on donne une brève description des principes et des méthodes utilisées pour l'étude du comportement des matériaux dans les conditions artificielles. Le deuxième chapitre présente le protocole expérimental choisi et les résultats des essais de lixiviation de poudres de deux échantillons.

PREMIERE PARTIE

Cette partie comprend trois chapitres distincts. Dans le premier, sont rappelés les principales données concernant le zinc, ses propriétés et les différents types de traitement métallurgiques. Dans le second, sont rassemblées les informations concernant la région où le site d'étude est situé, l'histoire de la métallurgie du zinc, la description des travaux entrepris sur le site. Dans le dernier, sont présentés les méthodes utilisés dans notre recherche.

1 Zinc

1.1 Historique du zinc

L'utilisation du zinc à l'état de métal pur est relativement récente. Dans l'Antiquité et même au Moyen Age, le zinc était connu et utilisé principalement en alliage dans le bronze ou le laiton, mais toujours non identifié. Les Anciens obtenaient les alliages directement par la réduction simultanée des calamines et des minerais de cuivre. L'Orient et l'Extrême Orient paraissent avoir été les précurseurs dans l'art de la production du zinc pur. Au XII^e siècle de notre ère, la Chine et l'Inde connaissaient ce métal et en exportaient vers l'Europe où il était connu sous le nom d'étain des Indes. Les premières mentions du zinc se retrouvent, seulement au XVI^e siècle, dans les ouvrages de l'alchimiste Paracelse et Basil Valentin (Duchussoy, 1965). En 1730, Izaak Lawson voyageant à travers la Chine a ramené en Angleterre le secret de la production du zinc. La première préparation de zinc par distillation se serait faite au XVII^e siècle. La première usine d'Europe aurait été construite en 1748 à Bristol. Ce n'est qu'au début du XIX^e siècle que les procédés industriels de production sont mis au point par des pionniers de la métallurgie comme Ruberg en 1792 en Haute Silésie (Holtman 1950, Wilczok 1986) et Dony en 1808 à Liège (Duchaussoy, 1965). Depuis ces dates, la Haute Silésie et la Belgique sont devenues les principaux centres européens de la métallurgie du zinc (Gille, 1966). Aux Etats-Unis, la première usine métallurgique de zinc a été construite à Newark en 1850 (Holtman, 1950).

1.2 Propriétés du zinc

1.2.1 Propriétés physiques

Le zinc est un métal d'un blanc bleuâtre, à texture hexagonale et à cassure cristalline lamellaire. Il est cassant à la température ordinaire. Ses principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau I.1. Le point d'ébullition à 907°C est la clef essentielle de l'obtention du zinc par distillation.

Tableau I.1. Propriétés physiques du zinc (d'après Duchaussoy, 1965)

masse atomique	65,38
numéro atomique	30
densité	7,14
point de fusion	419°C
point d'ébullition	907°C

1.2.2 Propriétés mécaniques

Le zinc est malléable et peut être laminé entre 100 et 200°C. Il devient cassant à une température supérieure. Cependant, vers 50°C, il est relativement souple et peut être embouti ou étiré en fils. La densité du zinc s'élève par martelage ou laminage jusqu'à 7,25. Sa résistance à la traction pour la qualité ordinaire 97,75% est de 16 à 20 kg/mm² avec un allongement de 25 à 40%. Plus le métal est pur, moindre est sa résistance à la traction et l'allongement est plus élevé. Ainsi, pour le zinc à 99%, la résistance descend à 12 kg et l'allongement s'accroît jusqu'à 50%.

1.2.3 Propriétés chimiques

Le zinc est un métal divalent de la série magnésienne. Dans l'air sec, il est inaltérable et ne s'oxyde pas. A l'air humide, il se recouvre d'une mince couche d'hydrocarbonate de zinc qui préserve le reste du métal de l'oxydation. Ce sel est insoluble et protège le zinc.

Les acides minéraux attaquent presque tout le zinc. La vitesse de la réaction dépend de son degré de pureté, de la nature des impuretés qu'il contient et de l'état de sa surface. Les objets en zinc pur, à surface polie, résistent plus longtemps que ceux en zinc ordinaire à la corrosion par les acides. L'action des acides organiques est beaucoup plus faible. Le zinc est dissous par les bases fortes pour donner des zincates tels que ZnONa₂O (Na₂ZnO₂). Les solutions de sels de métaux lourds (Pb, Cd, Cu) et précieux (Au, Ag) sont décomposées par le zinc. Cette action de précipitation le fait utiliser dans la métallurgie des métaux précieux. Il est employé également pour la désargentation du plomb.

Le zinc est insensible à la plupart des substances organiques, les hydrocarbures, les éthers, les cires, les goudrons, les huiles lourdes, les essences de térébenthine, le tétrachlorure de carbone, le trichloréthylène, l'alcool pur à condition que ces produits soient exempts d'acidité et d'humidité. Dans ses rapports avec les matériaux de construction le zinc se corrode lentement au contact du plâtre maintenu à l'état humide. La corrosion peut être rapide si la

pièce de zinc est reliée au plâtre par une pièce en fer ou en cuivre. Cette corrosion de nature électrochimique est due à un effet de pile.

1.2.4 Géochimie de Zn

Le zinc est un élément abondant dans la croûte terrestre avec des teneurs voisines de 50 à 80 ppm, respectivement dans la croûte continentale, et de 11 ppm dans les océans (le réservoir le plus important étant la croûte terrestre).

Le zinc ne possède qu'une seule valence dans les conditions naturelles : Zn (II), dépendant des conditions redox à cause de la stabilité de la sphalérite (ZnS). En conditions réductrices, et en dessous de la limite sulfure/sulfate, ZnS occupe la quasi totalité de la largeur du diagramme (Figure I.1).

Dans les conditions des activités des espèces dissoutes données, ZnS se dissout en Zn^{2+} pour un pH voisin de 2.1 ($a_{Zn} = 10^{-6}$). Au dessus de la limite sulfure/sulfate, le diagramme montre un large domaine pour Zn^{2+} , jusqu'à des pH de 7.5. Pour des pH de plus en plus basiques, on rencontre $ZnCO_3$ (smithsonite), ZnO (zincite) et ZnO_2^{2-} (Figure I.1).

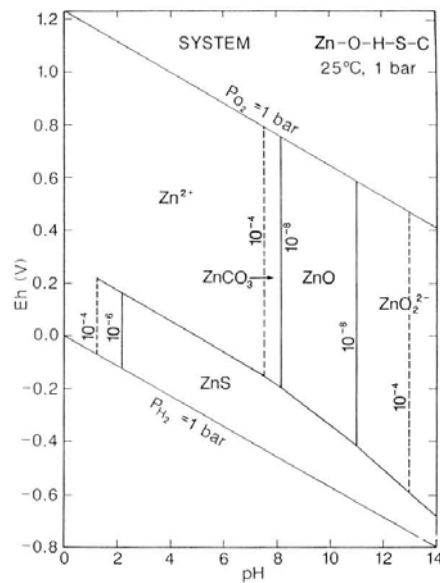


Figure I.1. Diagramme Eh-pH du système Zn-O-H-S-C ; les activités des espèces dissoutes : $Zn = 10^{-6}$, $S = 10^{-3}$, et $C = 10^{-3}$. (d'après Brookins, 1988).

1.3 Minerais de zinc

Le principal minéral porteur de zinc est la sphalérite (ZnS), connue également sur le nom de blende. Elle est rarement pure, et on y trouve du fer, du manganèse et des traces de cadmium. Sa couleur est variable, brune ou noir, verte, orange ou rouge. La teneur en zinc d'une sphalérite est de 50 à 65 %.

Le zinc existe également sous forme de carbonates (smithsonite- $ZnCO_3$), silicate (willémitte- $ZnSiO_4$) et oxydes (zincite - ZnO) (Chaussin & Hilly, 1968).

Dans l'industrie, le terme de calamine est utilisé et on distingue tous les minerais oxydés de zinc, dont les principaux sont des carbonates et des silicates, tels que la smithsonite, la calamine terreuse $2ZnO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, la willémitte ($ZnSiO_4$), l'hémimorphite ($Zn_4[OH]_2[Si_2O_7] \cdot H_2O$) et la zincite (ZnO) (Duchaussoy, 1965).

Les minerais de zinc ont le plus souvent une gangue carbonatée ou siliceuse. La sphalérite est associée à d'autres minéraux métalliques contenant du Pb (galène), Cu (chalcoppyrite), As, (arsénopyrite). En outre, sont associés les minéraux porteurs d'éléments rares tels Cd, As, Sb et Ge.

1.4 Evolution de la technologie du traitement du zinc

D'une manière générale, on peut dire que la métallurgie du zinc comporte trois phases :

- * l'enrichissement mécanique des minerais bruts (par exemple flottation) ;
- * la transformation en oxyde du métal contenu dans les concentrés (par exemple : grillage, calcination) ;
- * l'extraction du zinc à partir de cet oxyde par voie thermique ou par voie électrolytique.

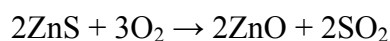
1.4.1 Enrichissement des minerais

Les opérations d'enrichissement consistent à séparer la gangue (calcaire, schiste ou quartz) de la sphalérite ou de la calamine pure. Cette séparation est d'autant plus difficile que la sphalérite se trouve plus disséminée à l'état de particules de plus faibles dimensions. On concasse d'abord le minerai, puis on l'introduit avec de l'eau dans un broyeur à boulets. On obtient une pulpe épaisse, envoyée au circuit de flottation, après dilution pour obtenir 40 à 50 % de solide. On combine ces opérations avec une élimination de la gangue, afin de réduire le volume de la pulpe. On utilise l'huile de pin et le xanthate ; le xanthate enrobe les particules de minerais et l'huile de pin constitue une mousse abondante qui entraîne à la surface les particules enrobées. Des agitateurs brassent la pulpe et l'aèrent énergiquement. On rend les grains de sulfures hydrophobes alors que la gangue reste hydrophile. Les grains de sulfures adhèrent aux bulles d'air et passe ainsi dans l'écume qui se rassemble au-dessus du niveau de la pulpe. Les grains de gangue sont entraînés par la circulation de la pulpe et migrent dans les cellules suivantes. A chaque cellule on récupère du minerai sans que l'épuisement soit total.

La flottation de la calamine obéit aux mêmes principes, mais on utilise comme réactifs certains corps gras tels que les amines à chaîne longue.

1.4.2 Transformation en oxydes

Quel que soit le procédé d'extraction, le zinc doit être amené à l'état d'oxyde (ZnO) par calcination des calamines ou par grillage des blendes. L'opération de grillage consiste à éliminer la plus grande partie possible du soufre contenu. Elle est basée sur la réaction suivante :



Les calamines sont calcinées dans un four à cuve pour le minerai en morceaux ou dans un four à réverbère pour le minerai fin. Ces carbonates se décomposent en oxyde et en gaz carbonique.

Dans le cas du silicate de zinc, le minerai est placé directement dans l'appareil de réduction.

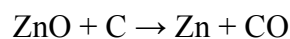
1.4.3 Extraction du zinc

1.4.3.1 Procédés thermiques

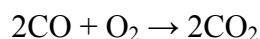
Pendant longtemps, la réduction par voie thermique des minerais de zinc a été le seul procédé industriel d'extraction de zinc. Le procédé des creusets horizontaux a été la méthode la plus ancienne de production du zinc inventée à la fin de XVIII siècle en Haute Silésie mais depuis plus d'un demi-siècle elle est abandonnée. Le procédé du creuset vertical et le procédé du haut fourneau sont toujours en utilisation.

1.4.3.1.1 Procédé des creusets horizontaux

Dans cet ancien procédé de réduction, l'unité de production était un combiné d'un creuset (moufle) de petite capacité, d'un condenseur et d'un ballon (Figure I.2a). Le creuset était disposé horizontalement dans un four. Le condenseur et le ballon se trouvaient à l'extérieur du four (Figure I.2b). Un four à zinc pouvait comporter de 300 à 400 creusets. Le creuset était chargé d'un mélange de minerai grillé, de charbon et souvent aussi des fragments d'anciens condenseurs cassés car ils étaient fortement imprégnés de zinc. Les moufles étaient chauffées jusqu'à 1200 – 1300°C. Sous l'effet de la chaleur, le carbone dégagé réduit l'oxyde de zinc du minerai :



Les vapeurs de zinc allaient se condenser dans un condenseur réfractaire, emboîté à l'extrémité du creuset. L'oxyde de carbone s'évacuait par le trou dans le ballon où il s'oxydait :



Il restait toujours une quantité de vapeur de zinc qui ne se condensait pas dans le condenseur. Cette vapeur se déposait à l'intérieur du ballon sous forme de poussière de Zn (Figure I.2c).

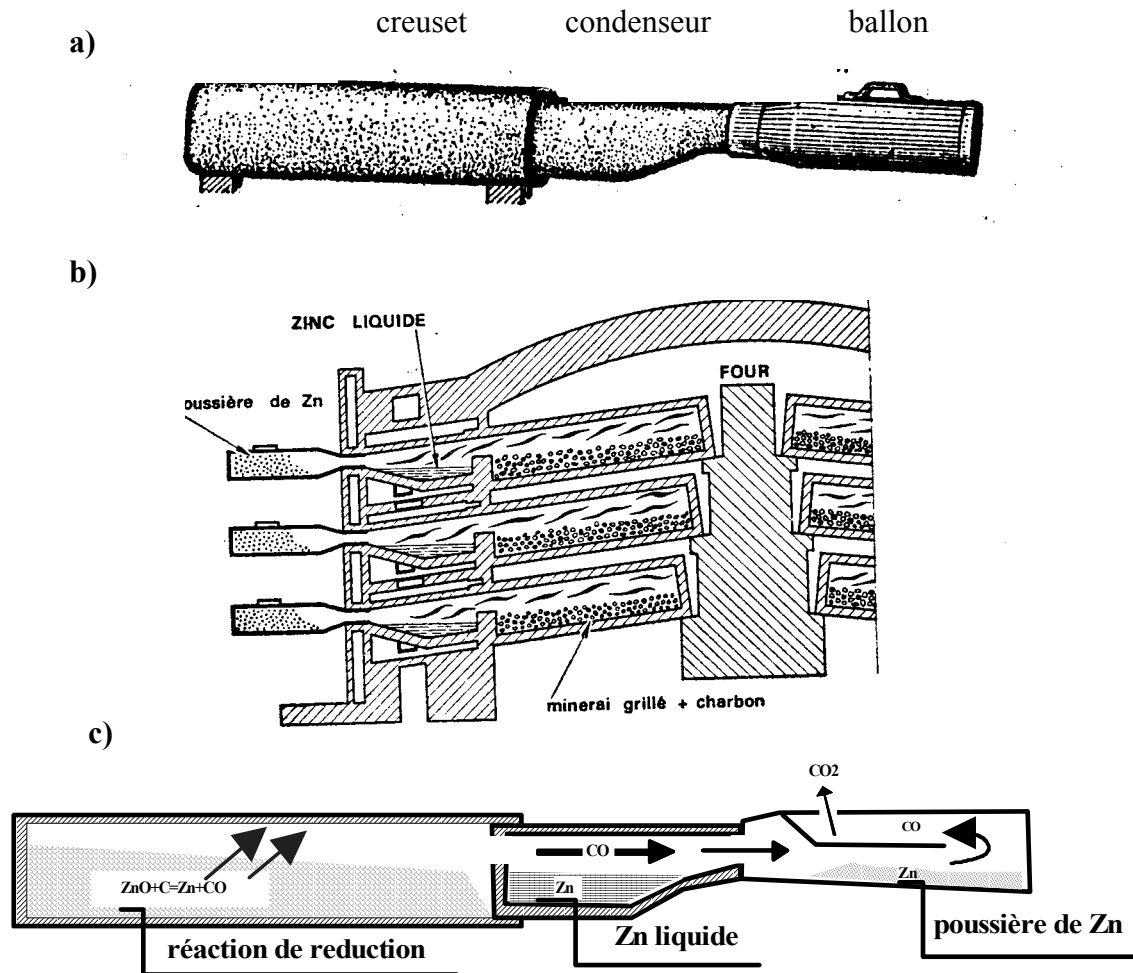


Figure I.2. Unité de production dans la procédé des creusets horizontaux (d'après Perlinski, 1956 et Mazanek, 1976): a) creusets + condenseur + ballon, b) le four avec les creusets, c) schéma des réactions qui se produisent pendant la distillation.

L'opération était discontinue : on soutirait périodiquement le zinc condensé et on rechargeait le creuset en mélange minéral - charbon toutes les 24 ou 48 h. La durée moyenne d'utilisation d'un creuset était d'un mois.

1.4.3.1.2 Procédé du creuset vertical (four New Jersey, 1930)

Le procédé New Jersey s'inspire du même principe que le procédé des creusets horizontaux mais il en diffère par les moyens : l'unité est un creuset vertical de grandes dimensions, l'opération est continue, les quantités traitées plus importantes et le condenseur est indépendant du creuset.

La réduction s'opère dans des creusets verticaux qui sont chauffés par du gaz pauvre. Le creuset est alimenté en agglomérés (minéral et charbon) préalablement cokéfiés. La condensation des vapeurs de zinc est favorisée par une pulvérisation continue de zinc liquide au moyen d'une turbine en graphite.

1.4.3.1.3 Procédé du haut fourneau (Imperial Smelting, 1951)

Le procédé Imperial Smelting convient particulièrement pour le traitement des minerais complexes de plomb et zinc, principalement dans les cas où la séparation de ces deux métaux se révèle difficile par flottation.

L'appareil est alimenté à sa partie supérieure en oxyde de zinc aggloméré, en coke (préchauffé à 800°C) et en fondant. L'air, chauffé à 700°C est injecté par des tuyères à la base de la cuve. Les gaz sont dirigés dans les condenseurs où le zinc est absorbé par une pluie de plomb à 440°C (pour recueillir 1 kg de zinc on fait circuler 420 kg de plomb). Ensuite, par décantation le liquide se sépare en deux couches : la plus dense, formée de plomb, l'autre fournit le zinc est de 98,5 % de zinc et 1,5 % de plomb.

1.4.3.2 Procédé électrolytique (1917)

L'extraction du zinc par voie électrolytique a été mise au point en 1917 pendant la première guerre mondiale. Le procédé électrolytique convertit le métal du minerai brut ou préalablement traité en lixiviats. Les métaux ou les différents composés sont ensuite séparés sous forme de phases insolubles par les procédés de précipitation électrolytique.

Selon C. Chaussin et al. (1968) ce type de métallurgie comporte les phases suivantes :

grillage de la blende – la blende est grillée au four sans combustible

mise en solution – le produit grillé est lessivé par une solution d'acide sulfurique, ensuite la solution de $ZnSO_4$ obtenue doit être purifiée ;

électrolyse – la solution purifiée est soumise à l'électrolyse sous 3,5 volts environ pendant laquelle le zinc se dépose sur les cathodes.

Malgré l'important quantité de courant électrique nécessaire et le coût, en général élevé, de cette forme d'énergie, l'électrolyse s'est développée et ce procédé assure actuellement une grande partie de la production mondiale de zinc.

2 Site de Świętochłowice

1.1 Histoire de la métallurgie du zinc en Haute Silésie

La Haute Silésie en Pologne est connue comme une région très industrielle (Figure I.3). Grâce à ses grands gisements de Zn-Pb, de charbon et de Fe depuis deux siècles toutes les activités industrielles s'y concentrent. Dans sa superficie environ 12 mille km² il y a 14 grandes villes où actuellement il existe encore plusieurs mines de charbon et de zinc et plomb, fonderies de métaux ferreux, fonderies non-ferreux et centrales qui produisent l'électricité à base de charbon. En plus, dans cette région il y a une grande concentration de tous les types d'industrie : mécanique, chimique, automobile etc.



Figure I.3. Position géographique de la Haute Silésie avec la localisation de la ville Świętochłowice où les haldes étudiées se situent

2.1.1 Etapes de développement de la métallurgie du zinc en Haute Silésie

En 1792 à Mysłowice-Wesoła (Haute Silésie) pour la première fois on a procédé à un essai de réduction de zinc; un simple creuset en céramique était rempli de charbon et de scories métallurgiques riches en zinc provenant de la production de fer. Le résultat de l'essai était très satisfaisant ; le zinc pur a été récupéré. Cette expérience a donné un nouveau procédé de distillation du zinc : le procédé des creusets horizontaux.

En Haute Silésie, riche en charbon et en gisements de Zn-Pb, la métallurgie du zinc est devenue la base du développement industriel pendant plus de deux siècles.

On distingue plusieurs étapes dans le développement de la métallurgie du zinc en Haute Silésie :

I^{ère} étape → 1800-1830 : c'est une époque où il y avait développement rapide et dynamique ; en 1825 il y avait déjà 26 fonderies et 18 mines de calamine et la production annuelle a atteint 12000 tonnes ;

II^{ème} étape → 1830-1860 : la production de zinc était toujours intensive et en 1860 elle a atteint plus que 40 mille tonnes de zinc pur, la première tôle a été construite à Lipiny ;

III^{ème} étape → 1861-1914 : à cause de l'épuisement des gisements de calamine beaucoup de fonderies ont été fermées. La découverte des gisements de sphalérite a sauvé la métallurgie du zinc dans cette région. En revanche, les types de minerai différent ont imposés la restructuration de la production (par ex. adopter l'étape du grillage de minerais)

IV^{ème} étape → 1918-1939 : la situation politique ne favorisait pas le développement de l'industrie, les fonderies polonaises étaient privées des gisements de zinc qui se trouvaient en dehors de la frontière dans les mains des allemands, en 1931 il restait seulement trois grandes sociétés, de plus la production n'était pas modernisée sauf une nouvelle usine métallurgique construite à Szopienice qui produisait le zinc par voie électrolytique ;

V^{ème} étape → 1945-1990 : après la II^{ème} guerre mondiale en Haute Silésie il restait seulement 5 usines métallurgiques de zinc: 4 d'entre elles utilisent toujours la méthode thermique et la méthode électrolytique. Toutes ces usines étaient nationalisées, le gouvernement a commencé à moderniser la métallurgie du zinc. On a construit des usines modernes qui utilisent le procédé du haut fourneau où on récupère Zn et Pb (1957, 1968 à Miasteczko Śląskie) et les anciennes fonderies ont été fermées (en 1974 la fonderie à Lipiny et en 1976 à Wełnowiec).

VI^{ème} étape → 1991-à nos jours : le changement de la situation politique et économique de la Pologne influence beaucoup la métallurgie de zinc. En 1991 il reste seulement 4 mines de zinc - plomb qui produisent (5,3 millions de tonnes de minerais). La crise de la métallurgie de zinc en Pologne dure et le secteur de la métallurgie se bat actuellement pour survivre.

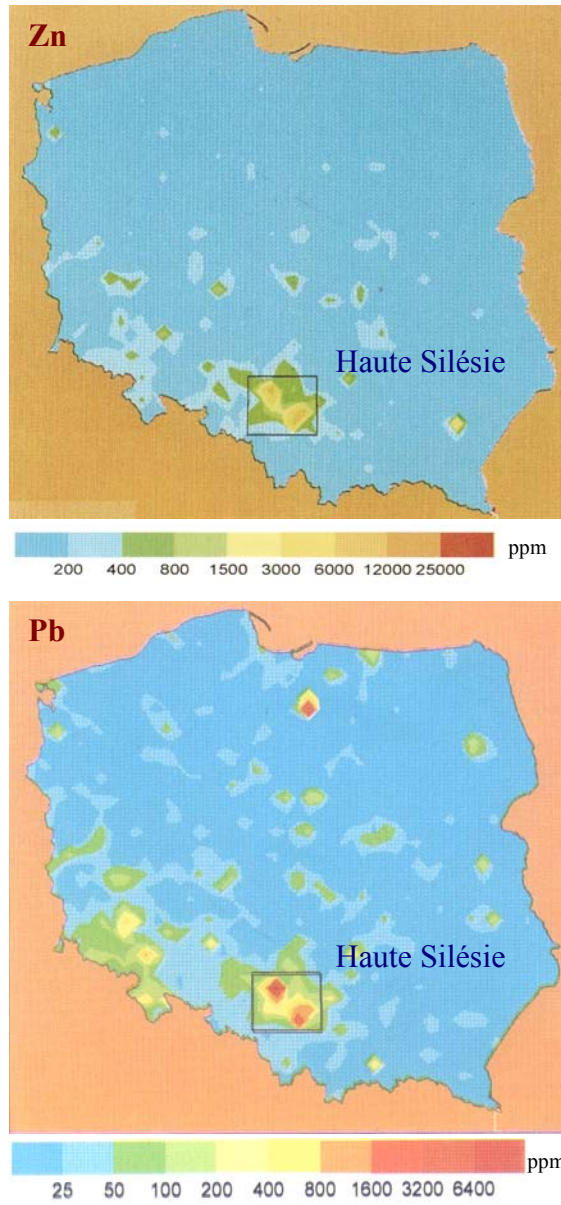


Figure I.4. La carte de la Pologne tirée de l'Atlas géochimique de Haute Silésie (Lis et Pasieczna, 1995) avec de concentration de zinc et de plomb dans le sol.

Toutes ces années d'exploitation intensive du minerais et de développement intensif de l'industrie ont influencé fortement la qualité du sol et des eaux. Les données récentes sur la pollution de sol dans la Haute Silésie sont alarmantes. D'après les résultats présentés dans l'Atlas Géochimique de Haute Silésie (Lis & Pasieczna, 1995), les sols contiennent les métaux en quantité beaucoup plus élevée que d'autres régions de Pologne (Figure I.4)

2.1.2 Historique de l'usine métallurgique "Silesia" à Świętochłowice

L'usine métallurgique « Silesia » à Lipiny se trouve dans la ville de Świętochłowice. Elle a fonctionné depuis 1858 comme fonderie et tôlerie de zinc (Szalinski, 1931). A cette époque c'est la plus moderne de Haute Silésie (Figure I.5). Elle a fait partie de la société Schlesische A.G. für Bergbau und Zinkhüttenbetrieb. Après la deuxième guerre mondiale, comme toute l'industrie polonaise, elle était nationalisée et reprise par l'Union Polonaise de l'Industrie de Zinc. Ensuite, elle a été une entreprise nationale indépendante jusqu'à l'unification avec les Usines Métallurgiques « Wełnowiec » à Katowice en 1961 (Jaros, 1986). En 1974 la fonderie est fermée définitivement.

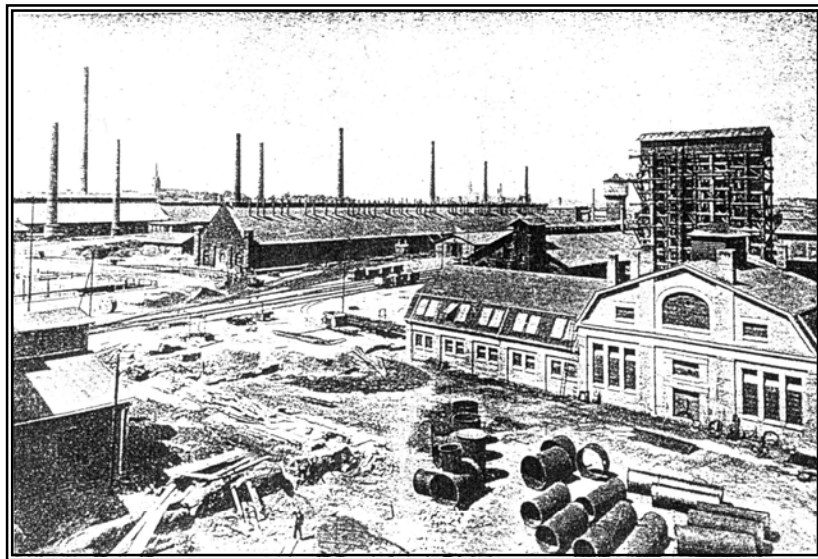


Figure I.5. En année trente l'usine métallurgique de Świętochłowice-Lipiny a été parmi les plus modernes en Haute Silésie (photo d'après Szalinski, 1931)

Actuellement l'usine métallurgique « Silesia » se bat pour survivre, il n'y a plus la fonderie, mais seulement la tôlerie qui produit encore différents assortiments en zinc comme des tôles. La plupart des bâtiments de l'ancienne fonderie sont en ruine et le manque de surveillance facilite le pillage (Figure I.6). Pendant tout ce temps, les haldes étudiées ont fait partie de cette usine mais depuis 2001 la ville de Świętochłowice devient propriétaire de l'usine.



Figure I.6. Etat actuel de bâtiments d'ancienne fonderie de zinc à Świętochłowice-Lipiny (photo prise en 2001).

2.1.3 Type de traitement des minerais de zinc dans l'usine Lipiny

Toutes les fonderies de la Haute Silésie ont utilisé comme méthode principale le procédé des creusets horizontaux. L'usine métallurgique « Silesia » à Lipiny a été l'une des quatre dans cette région qui a gardé ce type de production jusqu'à sa fermeture en 1974. Il faut ajouter que cette méthode de récupération du zinc n'était presque pas modernisée pendant tout le fonctionnement de l'usine c'est à dire plus d'un siècle et demi. D'après l'information bibliographique à la fin de XIX^{ème} siècle et au début du XX^{ème} siècle, la production du zinc s'est basée sur les minerais qui provenaient des mines du district du Monoclinal Silésie - Cracovie (Wilczok 1986, Perlinski 1956). Mais, après la IIème guerre mondiale l'importation des minerais d'autre pays étaient pratiquée (communication orale).

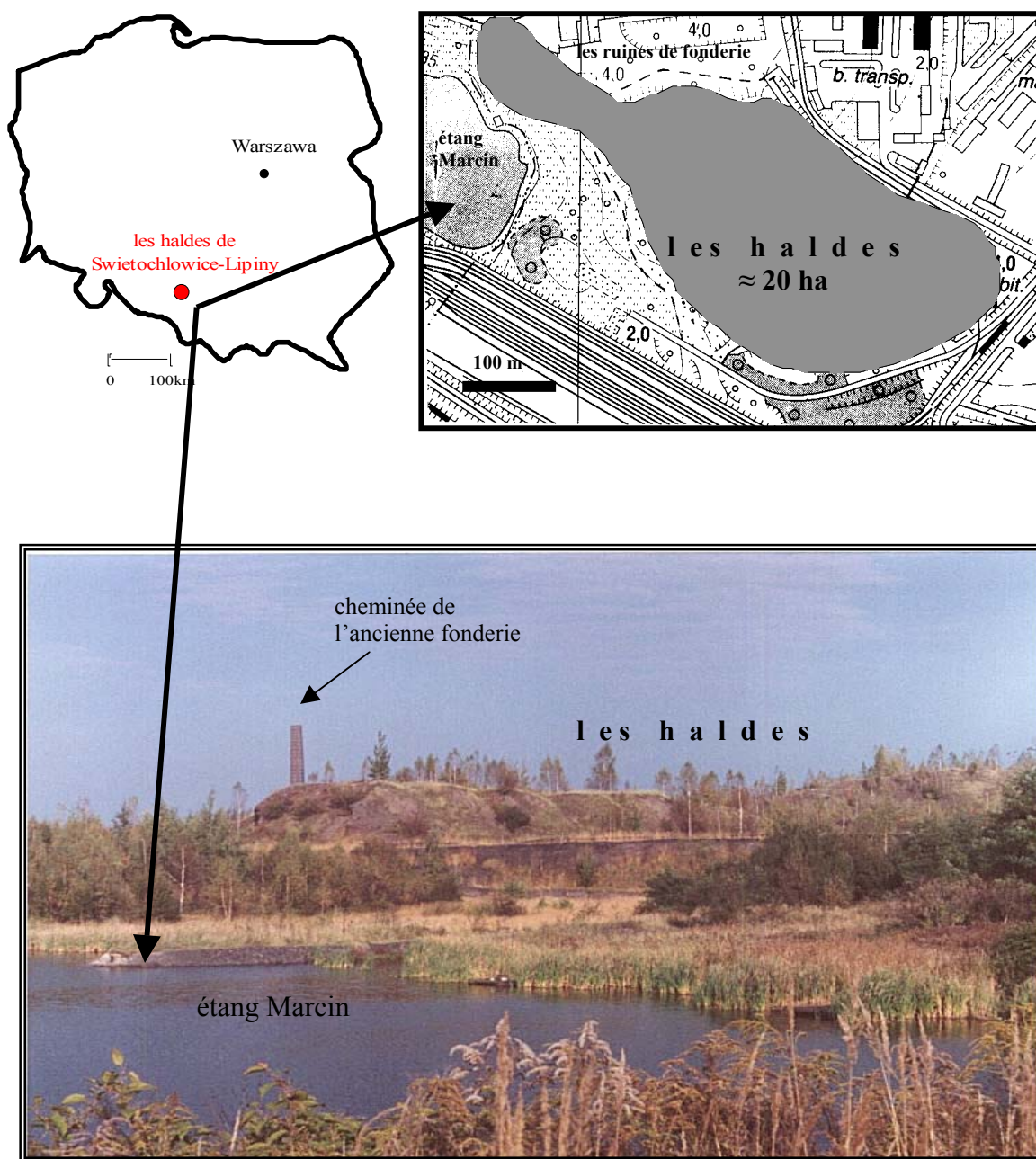


Figure I.7. Localisation géographique, carte topographique et photo de la vue générale sur les haldes de Świętochłowice-Lipiny.



Figure I.8. Les matériaux déposés sur le site sont très hétérogènes :

- a) vue générale sur une pente sud des haldes
- b) scories de type de type 3
- c) fragment de la zincite (ZnO) ; reste de la récupération de zinc
- d) agrégats des scories et des fragments des creusets sont fréquents sur les haldes
- e) fragments de creuset avec une zone jaune d'imprégnation en zinc

2.2 Localisation et description des haldes étudiées

Les haldes étudiées sont localisées dans la partie centrale de la Haute Silésie, à 20 km à l'est de Katowice. Elles se trouvent plus précisément à la limite ouest de la ville de Świętochłowice, dans un quartier populaire nommé Lipiny au sud de l'usine métallurgique de zinc « Silesia ».

Les haldes sont répandues sur une surface d'environ 20 ha (Figure I.7). A l'est, elles sont limitées par la route Lipiny- Ruda Śląska, au sud par l'étang Marcin et le terril de l'ancienne mine de charbon « Matylda » et à l'ouest par le terrain d'une entreprise. On y trouve deux haldes séparées. La plus petite est située dans la partie est du terrain (longueur de 100 m et largeur de 50 m) ; sa superficie ne dépasse pas 0,5 ha. La superficie de la deuxième halde qui se trouve dans la partie centrale est de 12,5 ha sur une longueur de 500 mètres, une largeur de 250 mètres et une épaisseur de 26 mètres. Nos calculs montrent que cette halde contient environ 3 millions de m³ de matériaux. Les deux haldes sont constituées de scories et de matériaux provenant du traitement des minerais de Zn-Pb de l'usine métallurgique « Silesia » à Lipiny et des stériles rejetés par la mine de charbon « Matylda ».

Les matériaux déposés dans les haldes de Świętochłowice sont très hétérogènes. Il s'agit de scories récupérées après la distillation de zinc dans les creusets horizontaux, de scories de la centrale thermique qui a chauffée le four et de débris des creusets. On retrouve également des morceaux de charbons, de stériles des mines de charbon et d'autres déchets industriels dont les sources sont difficiles à déterminer (Figure I.8). De plus, les haldes qui se trouvent dans un endroit isolé de la ville, sont devenues actuellement un site privilégié pour le stockage sauvage de toutes sortes de déchets ménagers.

2.3 Travaux de terrain

Les travaux de terrain ont commencé en octobre 2000. Le site de Świętochłowice-Lipiny a été choisi en raison de sa taille (25 ha), de la quantité de métaux présents (Zn, Pb, As, Cu, Cd...) et de sa situation au cœur de la région urbanisée de la Haute Silésie.

Echantillonnage des solides :

- octobre 2000 échantillonnage préliminaire du site de Świętochłowice-Lipiny (13 échantillons des scories : CH01 à CH13).
- janvier 2001 échantillonnage des scories et des phases secondaires des haldes de Świętochłowice (14 échantillons : CH14 à CH27)
- octobre 2001 échantillonnage des scories avec des phases secondaires des haldes de Świętochłowice-Lipiny (échantillon: CH28)
- décembre 2001 prélèvement d'un échantillon représentatif du site de Świętochłowice-Lipiny en quantité de plus ou moins 60 kg (échantillon 1LP)
- février 2002 prélèvement des échantillons (échantillon CH29).
- janvier 2004 prélèvement des échantillons des phases secondaires (CH31 à CH42)

Les échantillons ont été prélevés sur l'ensemble du site de façon non régulière. Le choix des points de prélèvement était souvent imposé par l'accès au site (Figure I.9).

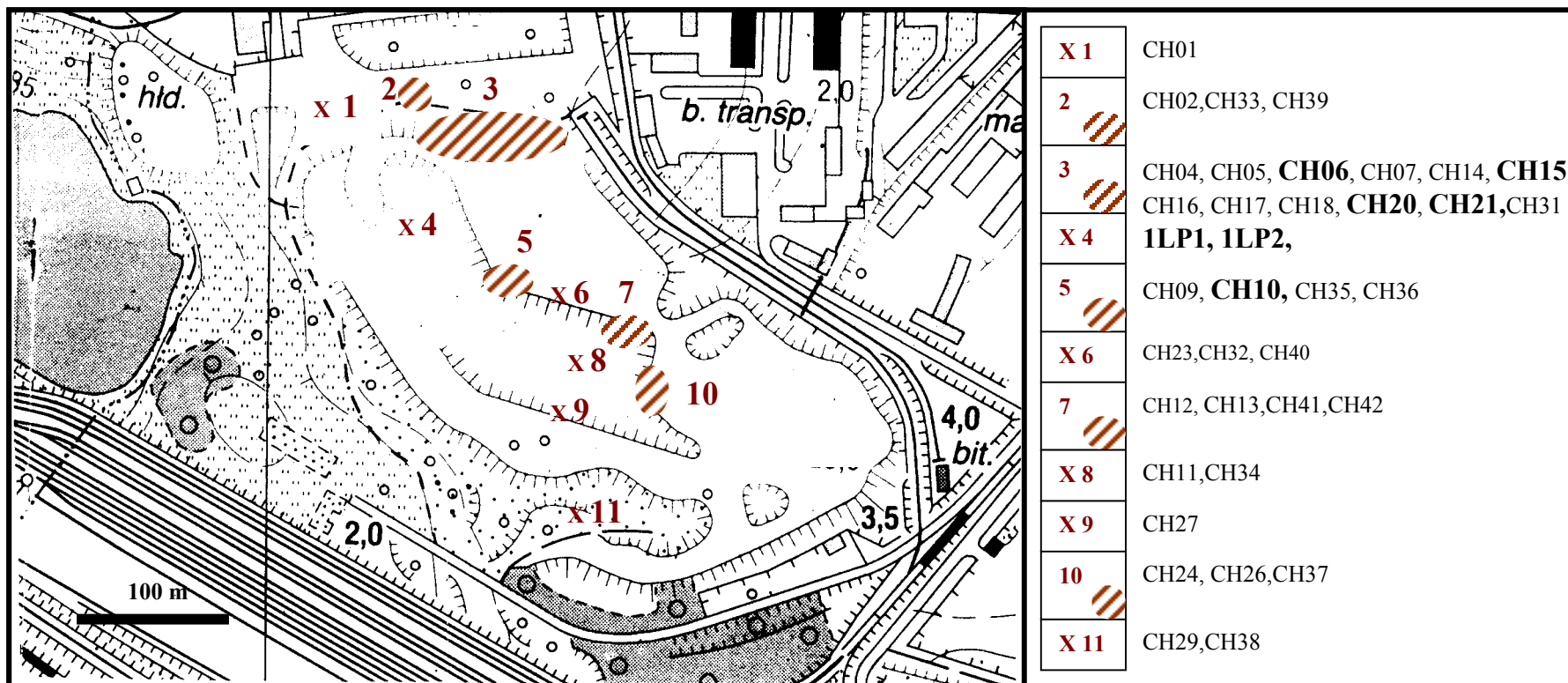


Figure I.9. Carte montrant la localisation des échantillons au sein des haldes de Świętochłowice-Lipiny

3 Méthodes utilisés

3.1 Phases solides

Les techniques utilisées pour les études des phases solides se répartissent en deux groupes : les techniques d'analyses globales et les techniques de microanalyses. Les premières permettent essentiellement d'identifier ou de quantifier les éléments présents dans l'échantillon pris dans sa globalité ou échantillon massique (analyse chimique total) et d'identifier les phases en présence (DRX). Les secondes donnent des informations locales sur la morphologie des fines particules observées (Microscope optique, MEB) sur la composition chimique du volume analysé (microanalyse X, MEB).

3.1.1 Analyse chimique globale des scories

Echantillons

Les échantillons ont été finement broyés avec un broyeur en agate pour obtenir les poudres.

Principes de l'ICP-MS et de l'ICP AES

Dans l'ICP-MS (spectrophotomètre de masse quadripolaire à source plasma), le plasma permet l'ionisation de l'échantillon. Les ions créés par le plasma sont aspirés par un vide primaire et accélérés. Après le passage d'un vide secondaire, le faisceau d'ions est dévié par un champ électrique E variable. La déviation est proportionnelle à la vitesse des ions et à leur masse. Pour des valeurs de E connues, un seul et unique élément vient frapper le collecteur et sera comptabilisé.

L'ICP-AES (Spectrométrie d'Emission Atomique - Source Plasma à Couplage Inductif) est une méthode spectrométrique d'émission atomique utilisant une source à plasma d'argon généré par couplage inductif. Elle permet le dosage d'une cinquantaine d'éléments sur toute solution susceptible d'être nébulisée. Le dosage des éléments majeurs et en traces, contenus

dans des échantillons solides (roches, sols, ciments laitiers, verres, céramiques, métaux ...) est possible après mise en solution.

Appareillages

Les éléments majeurs ont été dosés par ICP-AES et les éléments en traces ont été dosés par ICP-MS au Centre de Recherches pétrographiques et Géochimiques à Nancy (Spectrochimie-Service d'Analyse des Roches et des Minéraux).

3.1.2 Diffraction des rayons X

La DRX est une technique nécessaire à l'identification des phases cristallisées majoritaires.

Echantillons

Les échantillons sont examinés sous forme de poudre très fine.

Principes

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques situées entre les ultraviolets lointains et les rayons γ (longueur d'onde entre 100 à 1 Å). Ces rayons sont produits en bombardement sous vide et avec une haute tension accélératrice une cible métallique par des électrons. Il y a production d'un spectre continu sur lequel se détachent les raies caractéristiques de la cible.

La DRX constitue une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des minéraux. Tout corps cristallisé peut être analysé par diffraction de rayon X, ce faisceau est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Dans cette équation, λ est la longueur d'onde de la source, d est l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin, θ est l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plans et n est l'ordre de la diffraction.

En somme, pour une source émettrice de rayons X, le balayage selon un angle d'incidence θ d'une préparation représentative d'un échantillon (E), permet d'accéder à tous les espacements réticulaires (d) de l'échantillon.

Appareillages

Diffractomètre type Siemens (Université de Wrocław) avec le logiciel de support EVA.

Diffractomètre type Siemens (Université de Limoges) avec le logiciel de support EVA.

3.1.3 Microscopie optique

Echantillons

43 lames minces polies des échantillons ont été préparées.

Appareillages

Le microscope type Nikon, laboratoire d'HydrASA à Limoges

3.1.4 Microscopie électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet d'observer la morphologie des phases contenant des métaux, d'analyser leur composition élémentaire et d'étudier la répartition des éléments (cartographie X) donnant ainsi la composition chimique de ces particules et une idée des associations existant entre les éléments.

Echantillons

Les échantillons ont été étudiés bruts, en lame mince ou sous forme de poudres. Avant d'être étudié, ils ont été métallisés au carbone ou à l'or suivant le type d'études souhaité.

Principes

Le MEB est considéré comme un outil standard en sciences des matériaux. Différents types d'images peuvent être obtenus par le microscope à balayage comme les images en électrons secondaires, les images en électrons rétrodiffusés et image en rayons X. Le microscope peut également travailler en sonde fixe permettant une microanalyse semi-quantitative. A la sortie d'un canon à électrons, un électron acquiert une certaine énergie cinétique et au contact de l'échantillon, cet électron peut être réfléchi de manière élastique (électron rétrodiffusé). Le rendement de la rétrodiffusion est fonction de la densité de la matière et donc du numéro

atomique Z du matériau observé. Les images en électrons rétrodiffusés informent donc sur les numéros atomiques moyens des phases observées. L'électron peut aussi quitter temporairement son atome d'origine (électron secondaire). L'émission d'électrons secondaires permet d'obtenir une topographie de l'échantillon.

Appareillages

GEOL ISM-5600IV, UMR CNRS 6532 HydrASA à Poitiers

Philips XI-30 , Université de Limoges

3.1.5 Microanalyse X

Le but de la microsonde est d'obtenir la composition chimique ponctuelle du matériau. Dans notre cas cette technique de microanalyse X a été utilisée pour apporter des informations plus précises sur la spéciation des métaux (Zn, Pb, As) et/ou sur leurs phases porteuses.

Echantillons

Pour cette technique on utilise des lames minces de matériaux métallisés au carbone.

Principes

Cette technique est basée sur la spectrométrie des rayons X émis par un échantillon sous l'impact d'un faisceau incident d'électrons. Les électrons incidents vont ioniser les atomes du matériau analysé, le retour de l'atome à l'état initial s'accompagnant de l'émission d'un photon X d'énergie et de longueur d'onde caractéristique de l'atome émetteur.

Ensuite, pour pouvoir obtenir des résultats quantitatifs, on compare le matériau à analyser avec des témoins dont la composition a été déterminée par d'autres techniques analytiques.

Appareillages

Selon la disponibilité des appareils, les analyses ont été faites sur quatre microsondes différentes :

CAMECA SX100 (Université de Varsovie)

CAMECA SX100 (C.R.M.P. - Université Blaise Pascal à Clermont-Ferrand)

CAMECA SX100 (Université Paul Sabatier à Toulouse)

CAMECA SX50 (Université de Paris Jussieu)

3.2 Solutions

3.2.1 AAS à flamme

Cette méthode a été utilisée pour doser les concentrations de métaux dans les solutions provenant des tests de lixiviation.

Echantillons

Ces sont des solutions d'environ 50 ml. Après la filtration à 0,45 μm , elles ont été acidifiées à l'acide nitrique, puis stockées au frigidaire. Les éléments dosés sont Zn et Pb.

Principes

L'absorption atomique spectroscopique repose sur l'atomisation de l'élément à doser. Les atomes émettent des radiations lumineuses dont certaines ont des longueurs d'onde spécifiques. L'intensité des radiations caractéristiques d'un élément étant proportionnelle à la concentration de celui-ci, il suffit d'évaluer quantitativement l'intensité des raies caractéristiques à l'aide de cellules photoélectriques pour connaître la teneur de l'élément dosé. En spectroscopie de flamme l'élément à doser est dissous dans une solution adéquate, puis vaporisé dans une flamme.

Appareillages

Spectroscope AA-600 avec le logiciel pour spectrAA-600 version 2.06 dans au laboratoire de HydrASA de l'Université de Limoges.

3.2.2 Chromatographie ionique

Echantillon

Les solutions ont été filtrées sous vide à 0,45 µm puis analysées.

Principes

Cette méthode est utilisée pour analyser des solutions. Elle consiste à injecter dans le système de faibles quantités de substance (quelques millièmes de litre) par le biais d'une seringue. L'échantillon injecté est vaporisé dans la chambre d'injection, puis transféré dans la colonne de séparation par le gaz vecteur. Selon leur nature, les solutés sont plus ou moins fortement retenus dans la colonne, ce qui permet d'obtenir leur séparation. Lorsque les solutés arrivent dans le détecteur, ils émettent un signal qui est transmis à l'ordinateur pour traitement. La surface sous le pic est proportionnelle à la concentration d'élément analysé dans l'échantillon. En procédant à des étalonnages standard du système, il est possible de déterminer la concentration d'un ou plusieurs constituants en termes quantitatifs.

Appareillage

Dionex DX120 (Laboratoire des Sciences de l'Eau & de l'Environnement (Faculté des Sciences de Limoges)).

DEUXIEME PARTIE

Cette partie est composée de deux chapitres différents. Le premier est consacré à la description pétrographique des scories et à la détermination des paragenèses des phases. Le deuxième porte sur la composition chimique globale des scories.

1 Caractérisation des scories

Nous avons décidé de présenter la description pétrographique avant la description chimique de scories métallurgiques car la distinction a été faite d'après leur structure et leur composition minéralogique. La chimie a joué un rôle secondaire en complétant notre distinction.

Nos études sont focalisées sur les scories qui nous ont semblé être issues de la métallurgie du zinc. Les multiples prélèvements ont permis de sélectionner des scories pour leur composition chimique et/ou leur composition minérale intéressantes pour nos objectifs (par exemple la teneur en zinc).

Les échantillons prélevés sur le site sont très différents. Certains représentent plutôt les matériaux dans l'état où ils ont été entreposés sur le site et ne sont pas transformés par les eaux (CH04, CH07, CH10, CH15, CH17, CH24, CH28, CH29, 1LP3). Une autre partie des échantillons (CH01, CH06, CH18, CH20, CH21, CH27, 1LP1) correspond aux scories poreuses qui ont été partiellement transformés par l'action des eaux météoriques. Sur leur surface on observe une couche des phases secondaires. Le 3^{ème} groupe représente des échantillons de matériaux secondaires qui se sont formés (CH02, CH05, CH09, CH11 à CH14, CH16, CH19, CH22, CH23, CH26 et CH31 à CH42).

Quatre types de scories ont été retenues. Ces scories ne sont pas présentes en quantités identiques sur les haldes et elles ne sont pas réparties uniformément sur le site. Elles se distinguent entre elles par leur structure, leur pétrographie, leur chimie et leur composition minérale (Figure II.1).

La diffraction de rayons X, effectuée sur les échantillons sélectionnés, a permis d'avoir une approche préliminaire pour la description des paragenèses des phases. Cette méthode a mis en évidence la présence simultanée de phases primaires et de phases secondaires. Les diffractogrammes sont donnés dans les Figure II.2, Figure II.3 et Figure II.4.

1.1 Pétrographie

Les échantillons étudiés sont des fragments des blocs de scories qui forment des haldes. A l'échelle macroscopique, ils sont de couleur grise et de couleur grise rougeâtre. Certains échantillons se différencient des autres par leur très importante abondance de vacuoles, faisant de ces scories des matériaux très peu denses et très poreux.

L'étude pétrographique a permis de distinguer les phases primaires des phases secondaires. Dans notre étude, les phases primaires sont les phases qui n'ont pas entièrement fondu ou brûlé dans le creuset (par exemple le quartz dans la scorie de type 3 paragénèses 3-2) et qui ont cristallisé de la coulée et qui forment les scories. Les phases secondaires sont les phases qui cristallisent à la surface des scories (surface, fissures, vacuoles etc.) après leur dépôt sur les haldes.

Tous les scories étudiées sont composées de phases primaires bien cristallisées. On peut y distinguer six paragénèses primaires (1-1, 1-2, 2-1, 3-1, 3-2, 4-1) formant quatre différents types de scories. On a distingué 4 types de scories en prenant en compte les teneurs en zinc et en plomb, leur structure et leur composition minérale :

- type 1 – structure grenue, 2 à 47 % en poids de ZnO et jusqu'à 6,7 % en poids de PbO
- type 2 – structure intersertale , 0,8 – 3,3 % en poids de ZnO
- type 3 – structure grenue fine, moins que 0,8 % en poids de ZnO
- type 4 – structure grenue, présence des minéraux primaire d'arsenic.

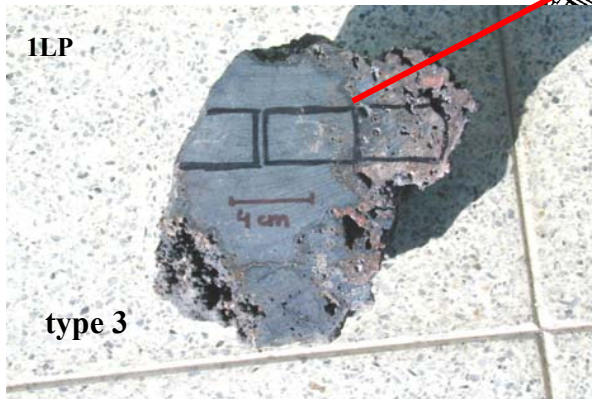
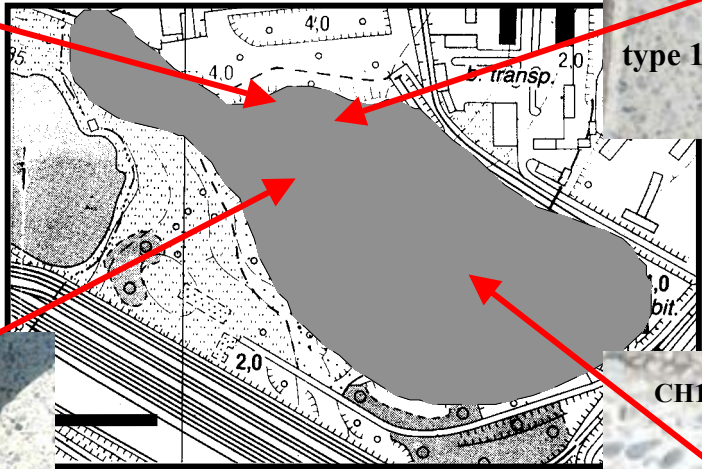
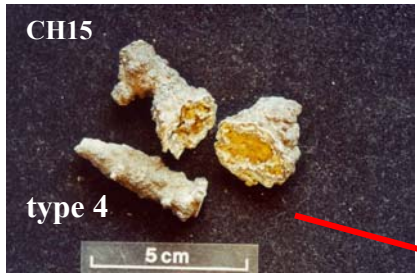
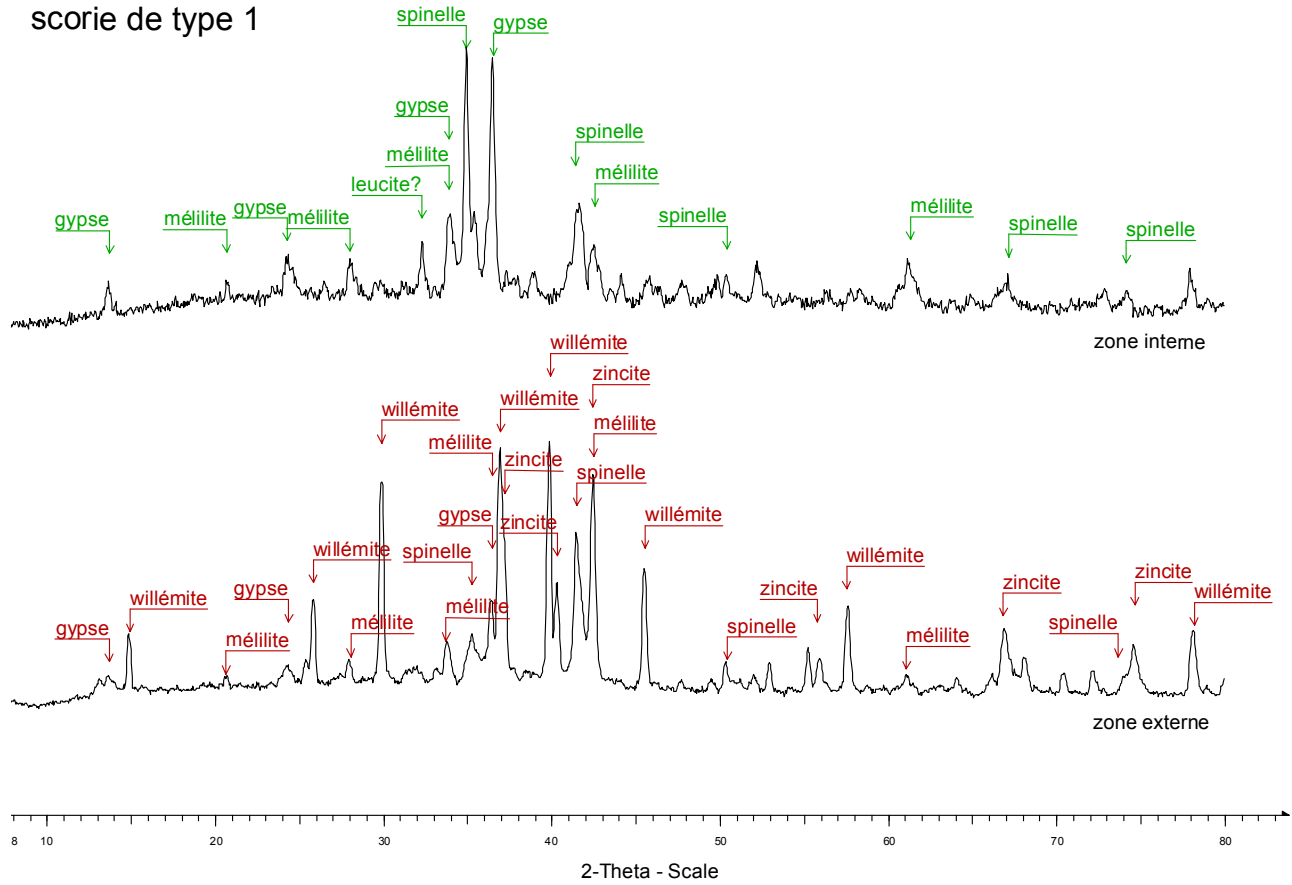


Figure II.1. 4 types de scories et les points d'échantillonnage.

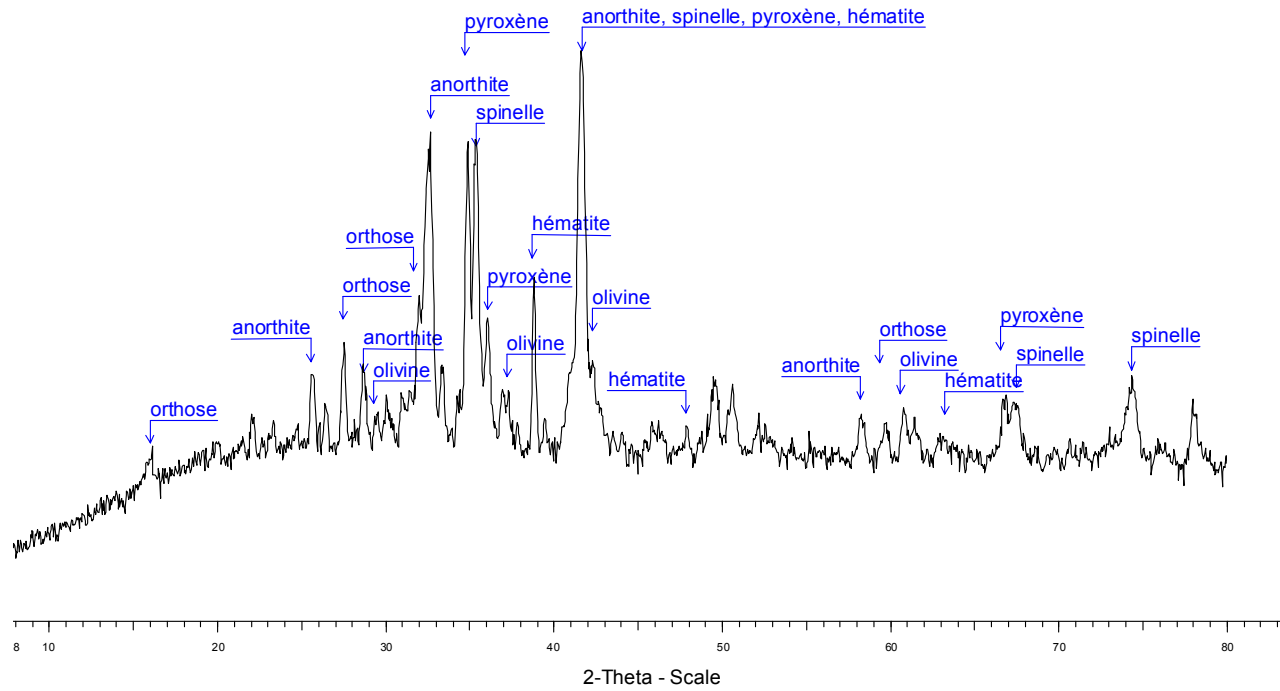
scorie de type 1



Conditions: Type: 2Th/Th locked - Start: 8.000 ° - End: 85.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room)

Figure II.2. Diagrammes de poudre de la scorie de type 1 : partie interne (CH20) et partie externe (CH06)

scorie de type 2



Conditions: Type: 2Th/Th locked - Start: 8.000 ° - End: 85.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room)

Figure II.3. Diagramme de poudre de la scorie de type 2

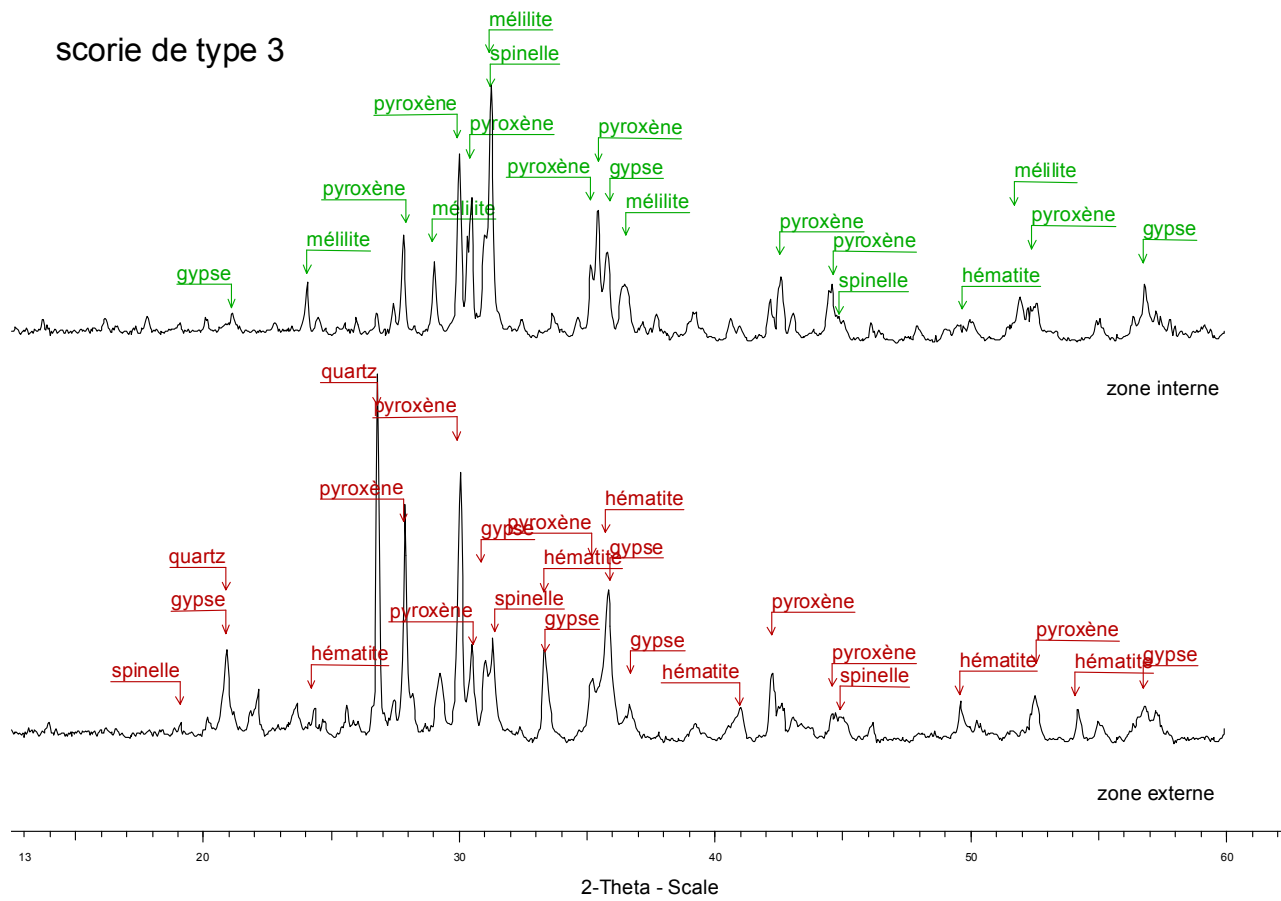


Figure II.4. Diagrammes de poudre de la scorie de type 3 : partie interne (1LP3) et partie externe (1LP1).

Les paragénèses 1-1 et 1-2 appartiennent à la scorie grenue de type 1, riche en zinc et en plomb. Ce type a été localisé seulement sur la pente nord de la halde. La paragénèse 2-1 appartient au deuxième type de scories avec la structure intersertale qui contient au maximum 3,3 % en poids de ZnO et il a été prélevé dans la partie centrale du site. Les paragénèses 3-1 et 3-2 forment le troisième type de scories holocristallines, grenues dans la partie interne. Ces scories sont partiellement aphanitiques et « pauvres » en zinc. Ce type de scories semble être le plus répandu sur l'ensemble du site. La paragénèse 4-1 forme la scorie holocristalline de type 4 qui a été distinguée par sa composition minéralogique unique (présence d'arséniates primaires). Elle a été prélevée sur la pente nord. La scorie de type 4 a été retrouvée sous forme d'une stalactite. En raison de la taille de l'échantillon prélevé, l'analyse chimique globale n'a pas été faite.

Les paragénèses 1-1 et 3-2 se trouvent dans la partie proche de la bordure de scories et les paragénèses 1-2 et la paragénèse 3-1 sont situées dans la partie interne.

Toutes les scories décrites dans ce travail ont des signes d'altération. La plupart sont sur la surface, dans les vacuoles et dans les fissures des phases secondaires plus ou moins développées. Ces phases sont mentionnées dans les parenthèses après chaque paragénèse primaire, mais elles seront décrites dans le chapitre suivant qui est consacré au phénomène d'altération et de formation des phases secondaires.

Les paragénèses primaires sont les suivantes (*les phases majeures sont classées par ordre décroissant d'abondance dans les scories, les phases accessoires sont en italique dans la parenthèse les phases secondaires majeurs caractéristiques sont ajoutées*) :

Scorie de type 1 riche en zinc et plomb (jusqu'à 47 % en poids de ZnO)

Paragénèse 1-1

mélilite + willémitte + zincite + spinelle rouge + *pyroxène*

(*gypse, bianchite, zincite secondaire*)

Cette paragénèse est caractéristique de la bordure de la scorie. Elle est constituée de mélilite, willémitte, zincite, spinelle rouge et pyroxène. Ces faciès présentent une structure grenue, très

poreuse. La taille, la forme et pourcentage des phases minérales peuvent varier de façon significative et cela au sein d'un même échantillon.

La scorie de type 1 se caractérisent par une structure grenue à grain fin : les cristaux ont des diamètres de 0,5 - 1 mm. On y observe des cristaux automorphes de spinelles et des goulettes de zincite de dimension variable entourées par des cristaux xénomorphes de willémite et de mélilite (Planche Photos II.1a). On observe fréquemment des agrégats formés essentiellement de spinelles rouges automorphes de dimensions variables. On observe aussi une zone à grain très fin composée surtout de petits cristaux de spinelles couleur miel (taille < 30 µm) englobés par une mélilite ou une willémite xénomorphes.

La zone située vers le cœur de la scorie est composée de goulettes de zincite et de cristaux xénomorphes de mélilite, willémite, pyroxènes. En revanche, la partie proche de la surface de la scorie est couverte par une bande riche en grands cristaux automorphes de zincite et en petits grains de willémite et de spinelles rouges (Planche Photos II.1b).

Paragénèse 1-2

kirschsteinite + spinelle vert + leucite + Ti-anandite + pyrrhotite + *pyroxène, olivine, mélilite, sulfures de (Zn,Fe,Cu) et Pb, wollastonite (gypse, arsénates de Pb et Ca, hématite)*

La kirschsteinite, le spinelle vert, la leucite, l'anandite riche en Ti et la pyrrhotite forment la paragénèse 1-2. Mais, la mélilite, le pyroxène et l'olivine peuvent être présents comme phases accessoires.

La scorie a une structure grenue à grands cristaux, formé essentiellement de cristaux xénomorphes de kirschsteinites (jusqu'à 0,5 mm). A côté de la kirschsteinite, des spinelles de couleur verte, des anandites et des leucites ont cristallisé. Dans certains faciès, quelques cristaux de pyroxènes, de mélilite et d'olivine peuvent apparaître (Planche Photos II.1c). Seuls quelques cristaux de sulfures sont présents (Planche Photos II.1d).

Scorie de type 2 zincifère (0,8 – 3,3 % en poids de ZnO)

Paragénèse 2-1

plagioclase + hyalophane + spinelle opaque et vert + olivine + *pyroxène, ilménite, sphalérite*
(*hématite, gypse*)

La paragénèse 2-1 contient plagioclase, hyalophane, spinelle opaque, olivine, pyroxène et une petite quantité d'ilménite et de sulfures de Zn. Elle a été observée dans les échantillons CH10 et CH24.

Les échantillons CH10 et CH24 ont une structure intersertale dominée par des lattes de plagioclases qui forment la charpente (Planche Photos II.2a). Ils sont disposés au hasard. La tailles des plagioclases varie significativement mais ne dépasse pas 1 mm. Les cristaux interstitiels de pyroxène, d'olivine, d'hyalophane et de minéraux opaques (spinelles, sulfures) sont plus petits que les plagioclases. Les olivines forment des cristaux arrondis, avec une taille uniforme autour de 0,05 mm. Les cristaux xénomorphes de pyroxènes et d'hyalophane remplissent les interstices. Les spinelles opaques de petite taille (0,01 mm), de forme automorphe ou arrondie sont situés parmi d'autres minéraux. De rares petits grains de sulfures (Zn,Fe,Cu) (0,02 mm) peuvent être observés.

Scorie de type 3 pauvre en zinc (< 0,89 % en poids de ZnO)

Paragénèse 3-1

pyroxène + mélilite + kirschsteinite + leucite + spinelle opaque + *hyalophane, plagioclase,*
pyrrhotite, sulfure de Zn, monazite
(*hématite, gypse*)

Cette paragénèse est formée de pyroxène, mélilite, kirschsteinite, leucite, hyalophane, spinelle opaque, plagioclase, pyrrhotite et agrégats de sulfures associés aux spinelles (Planche Photos II.2b).

La partie interne de l'échantillon 1LP (1LP3 et 1LP2 – la zone intermédiaire) se caractérise par une structure grenue. Les cristaux de pyroxènes sont les plus nombreux, ont une taille jusqu'à 1 mm et ils sont souvent allongés. La mélilite de couleur brune, forme aussi des cristaux jusqu'à 0,5 mm. En revanche, les kirschsteinites forment des cristaux xénomorphes, de taille comprise entre 0,1 et 0,5 mm. Entre ces cristaux, on rencontre de grands grains ovales ou allongés de leucite (taille autour de 0,5 mm) parcourus de nombreuses cassures. Des lattes isolées de plagioclase et de hyalophane sont présentes. Parmi tous ces minéraux, il existe de petits cristaux opaques automorphes de spinelles (taille vers 0,05 mm) et de petits agrégats irréguliers de grains de sulfures (taille d'un grain autour de 0,02 mm).

Paragénèse 3-2

pyroxène + mélilite + spinelle opaque + *plagioclase, périclase, quartz*
(*hématite, gypse*)

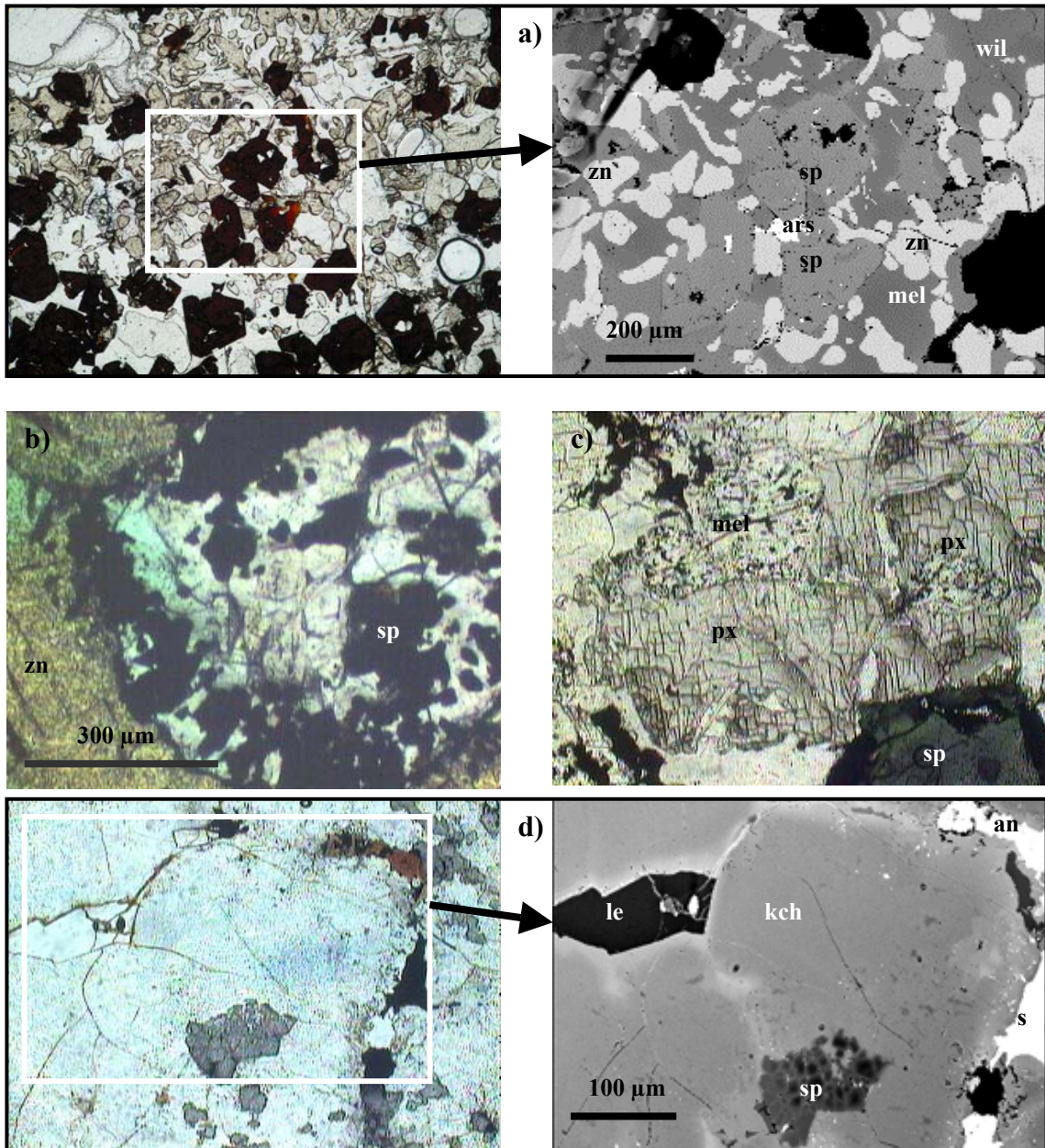
L'échantillon 1LP1, très poreux est constitué essentiellement de cristaux allongés de pyroxènes qui forment souvent de nombreux éventails entourés de pâte aphanitique brune foncée (Planche Photos II.2c) dans laquelle on observe des grains isolés de quartz. La mélilite est présente sous forme de grands cristaux isolés entre les pyroxènes. On observe aussi de petits cristaux de spinelles souvent rassemblés en agrégats. Dans ces agrégats, parmi les spinelles, des grains isolés de périclases sont présents. Enfin, de rares lattes de plagioclases peuvent apparaître.

Scorie de type 4 (présence des arséniates primaires)

Paragénèse 4-1

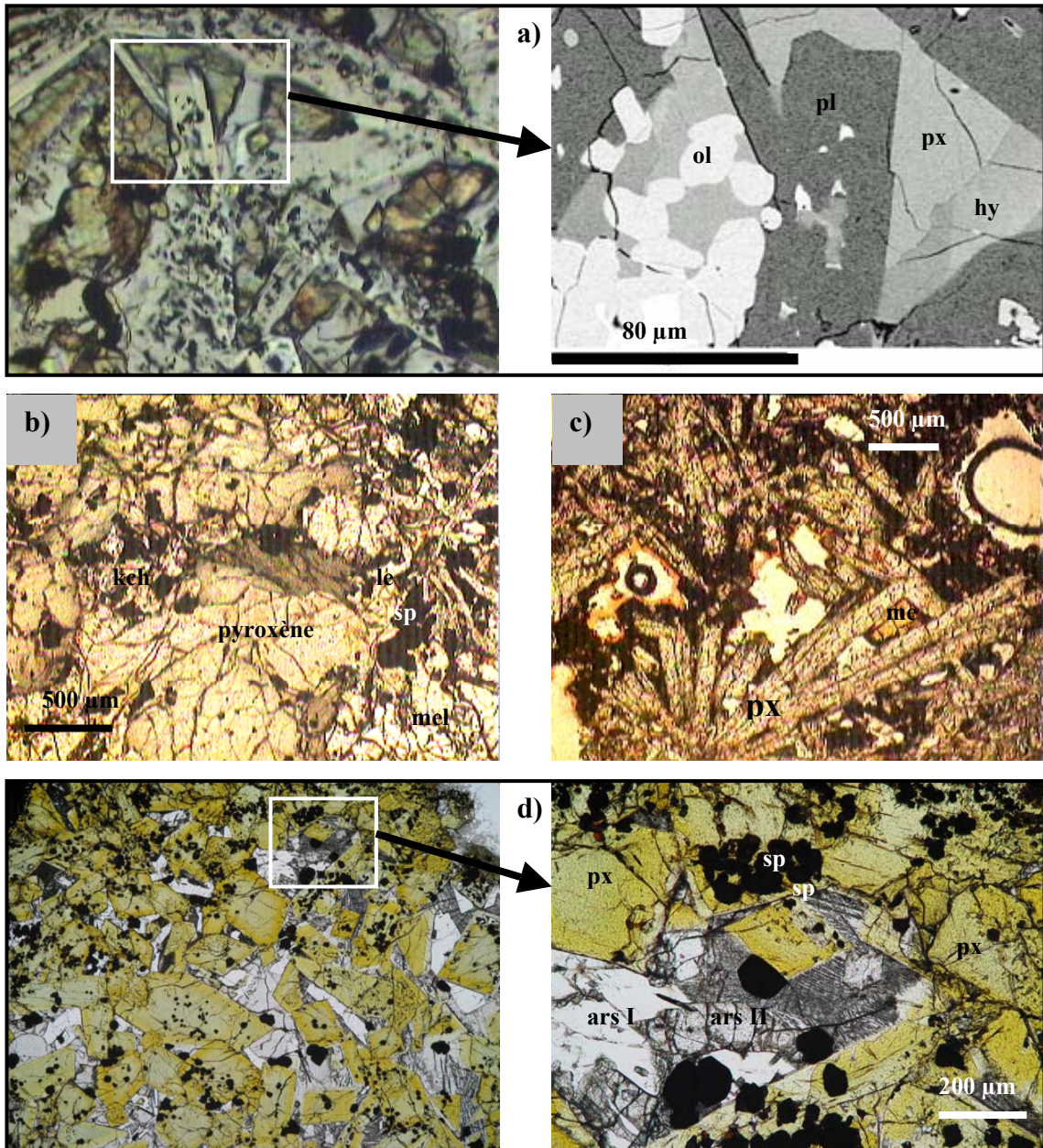
pyroxène + spinelle rouge + arséniates de Pb-Ca + *feldspath de Pb, silicates de Pb*
(*gypse, anglésite, arséniates de Pb et Ca*)

La composition minéralogique de la paragénèse 4-1 est exceptionnelle : elle est composée essentiellement de cristaux automorphes de pyroxènes parmi lesquels on constate la présence de spinelle rouge, d'arséniates de groupe de l'apatite, de feldspaths riches en plomb et de silicates de plomb pour lesquels nous n'avons pas trouvé d'analogues naturels (Planche Photos II.2d).



px – pyroxène, ol – olivine, sp – spinelle, me – ménilite, le – leucite, hy – hyalophane,
kch – kirschsteinite, s – sulfure, wil – willémite, an – anandite, ars – arséniate, zn - zincite

Planche photos II.1. Images de la scorie de type 1 : a) photo au microscope optique et image BSE de la structure et la composition minérale typique pour la paragenèse 1-1 montrant des cristaux automorphes de spinelles rouges entourés par les gouttes de zincite et des cristaux xénomorphes de willémite et de ménilite, b) photo au microscope optique et image BSE de la structure et la composition minérale typique de la paragenèse 1-2 montrant des cristaux isolés de leucite et d'anandites avec des agrégats de petits grains de spinelles verts entourés de grand cristaux xénomorphes de kirschsteinite, c) photo au microscope optique montrant zone près de la bordure de la scorie, on voit dans la partie centrale les ménilites, spinelles et willémites qui sont englobés par un bonde de la zincite automorphe, d) photo au microscope optique montrant la présence des pyroxènes, ménilites et des cristaux automorphes de spinelle vert.



px – pyroxène, ol – olivine, sp – spinelle, ars – arséniate, me – ménilite, le – leucite, hy – hyalophane, kch – kirschsteinite

Planche Photos II.2. Images des scories de type 2, de type 3 et de type 4 : a) photo au microscope optique et image BSE de la structure et la composition minérale typique de la paragenèse 2-1 (scorie de type 2), on voit les lattes de plagioclases, des grains d'olivines et des cristaux automorphes de hyalophanes et pyroxènes, b) image au microscope optique de la paragenèse 3-1 (scorie de type 3), c) image au microscope optique de la paragenèse 3-2 (scorie de type 3), d) images au microscope optiques de la paragenèse 4-1 (scorie de type 4).

1.2 Ordre de cristallisation et la proportion de phases primaires au sein de scories

L'ordre de cristallisation a été établi selon la règle suivante : le cristal précoce est antérieur à un cristal tardif lorsqu'il est inclus, partiellement ou totalement par le cristal tardif. Les ordres de cristallisation de phases majeures qui ont été observés dans les scories sont présentées dans le Tableau II.1. Nos observations microscopiques montrent que les spinelles sont les phases qui cristallisent en premier dans tous les types de scories sauf la paragenèse 1-1 où la zincite sous forme des gouttelettes est apparue avant les spinelles. Après, l'ordre de cristallisation se complique, mais en général il est suivi par la cristallisation de lattes de plagioclases, des cristaux d'olivines, et de pyroxènes et se termine par les cristaux xénomorphes de willémites, mélilites ou kirschsteinites. La leucite semble être parmi les derniers minéraux qui apparaissent. La zincite automorphe est apparue le dernier dans la scorie qui, pendant la cristallisation, a été sursaturé en zinc.

Les ordres de cristallisation observé par Ettler (2000) confirme l'apparition de spinelles comme les phases premières, qui sont suivi généralement par des olivines, des mélilite et des clinopyroxènes. Les verres apparaissent toujours à la fin de cristallisation. Contrairement à notre cas où les verres ne sont pas présents dans les scories.

Tableau II.1. Ordre de cristallisation dans les différentes paragenèses des scories de Świętochłowice

1-1	zincite I → spinelle → Pb-silicate → willémite → mélilite → zincite II
1-2	spinelle → anandite → pyrrhotite → kirschsteinite → leucite
2-1	spinelle → anorthite → olivine → pyroxène → hyalophane
3-1	spinelle → bytownite → pyroxène → hyalophane → mélilite → leucite
3-2	spinelle → pyroxène → mélilite
4-1	spinelle → pyroxène → arséniate I → Pb-feldspath → Pb-silicate → arséniate II

La proportion des différentes phases primaires aux sein de quatre types des scories varie significativement. L'estimation provisoire de cette proportion est présentée dans le Tableau II.2.

Tableau II.2. Estimation de l'abondance des phases primaires au sein de scories étudiées.

familles minérales	phases minérales	scorie de type 1		scorie de type 2	scorie de type 3		scorie de type 4
		1-1	1-2	2-1	3-1	3-2	4-1
nesosilicates	paragénèse →						
	willémitite	A					
	kirschsteinite		TA		F		
	olivine		PF	F			
sorosilicates	mélilite	A	PF		A	PF	
inosilicates	pyroxènes	R	PF	F	TA	TA	TA
	wollastonite		R				
phyllosilicates	Ti-anandite		F				
tectosilicates	plagioclase			TA	PF	PF	
	hyalophane			F	PF		
	feldspath de Pb						PF
	quartz					R	
	leucite		F		F		
autres silicates	silicates de Pb	R					PF
oxydes	zincite primaire	A					
	périclase					R	
	baddeleyite		R				
	ilménite		PF	R		PF	
spinelles	hercynite		A		R	PF	
	gahnite						
	franklinite	A			R		A
	magnétite			PF	PF	PF	
arséniates	arséniat I (joh)						F
	arséniat II (he)						F
phosphates	monazite				R		
sulfures	pyrrhotite		F		F		
	galène		R				
	sphalérite		R	PF	PF		

TA - très abondant, A - abondant, F - fréquent, PF – peu fréquent, R – rare.

1.3 Composition chimique globale des scories

1.3.1 Généralités

La composition chimique des scories est très variée. Dans le cas général, les majeurs sont : SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , CaO , MgO , Na_2O et K_2O . Mais, la teneur en éléments en traces peut être aussi assez élevée. La composition chimique globale reflète la composition des matières premières, celle des ajouts et l'efficacité du processus de décantation de la fraction métallique elle-même (Mahé-Le Carlier, 1997, Ettler, 2000, Deneele, 2002).

Dans son livre consacré aux scories industrielles, Bielankin (1957) affirme que les scories métallurgiques peuvent être comparées aux roches volcaniques car elles ont des teneurs en aluminium, en fer, en magnésium et en titane comparables. Il remarque également beaucoup de différences. Tout d'abord, les scories ne contiennent que 40 % en poids de SiO_2 au maximum, contrairement aux roches volcaniques basiques qui ont plus de 40 % en poids de SiO_2 . La concentration en calcium peut atteindre jusqu'à 60 % en poids de CaO dans certains types de scories. La troisième différence donnée par Bielankin (1957) est la teneur en Na_2O des scories qui est généralement inférieure à la teneur du même oxyde dans les roches volcaniques. Il est fréquent que les scories métallurgiques soient enrichies en potassium, surtout dans les mâchefers. Enfin, les scories sont également relativement plus riches en oxyde de manganèse.

Les travaux récents sur les scories métallurgiques discutent de la grande diversité des scories qui sont très hétérogènes et de compositions chimiques variées (Mahé-Le Carlier 1997, Ettler, 2000, Deneele 2002, Piatak, 2004). Ils confirment que la teneur en silicium est inférieure à 40% en poids de SiO_2 . En ce qui concerne d'autres éléments, leurs teneurs varient selon les scories étudiées. Dans certains types des scories, les éléments dits en trace sont présents en grande quantité : 280 000 ppm de Zn et 82 000 ppm de Pb, 13 000 ppm de Ba dans une scorie riche en willémitte de Penn Mine (Parsons et al., 2001), et 63 000 ppm de Pb, 19 000 ppm de Zn et 7550 ppm de Cu dans une scorie de la métallurgie de Pb-Ag de Clayton (Piatak, 2004).

1.3.2 Composition chimique globale des scories du site de Świętochłowice

Huit échantillons ont fait l'objet d'analyses chimiques (Tableau II.2). Ils présentent tous des signes d'altération à la suite de leur évolution sur les haldes, exprimés par une simple couche fine de minéraux secondaires et une désintégration partielle. Par manque de dispositif technique suffisant, il était impossible de prélever des échantillons « frais » de cœur des haldes.

Le nombre d'échantillons analysés ne permet pas d'établir les compositions précises, mais il nous permet de donner les caractéristiques chimiques générales pour chaque type de scories.

Dans les échantillons de la partie externe des scories de type 1 où la teneur en SiO_2 est assez faible (de 12 à 24 % en poids de SiO_2) les teneurs en calcium et fer total (sous forme Fe_2O_3) sont également plus faibles. Ils ne contiennent qu'autour de 6 % en poids de CaO et entre 10 et 14 % en poids de Fe_2O_3 . Dans ces scories pauvres en silicium, on note une concentration importante en métaux. La teneur en zinc est très élevée dans l'échantillon CH06 qui contient presque 48 % en poids de ZnO et échantillon CH21 qui a 28 % en poids de ZnO . Ces deux échantillons montrent également une concentration considérable en plomb : CH06 – 2 % en poids de PbO et CH21 – 6 % en poids de PbO . Les proportions en éléments majeurs et en trace changent dans la partie interne des scories de type 1 (CH18 et CH20). Les teneurs en silicium, calcium et fer sont plus élevées que dans la partie externe (27 - 33 % en poids de SiO_2 , 20 – 23 % en poids de CaO et 14 – 29 % en poids de Fe_2O_3). Mais, les échantillons de cette partie montrent une faible quantité de zinc et de plomb : ZnO ne dépasse pas 2 % en poids et PbO 2,3 % en poids. Les échantillons CH20 (partie interne) et CH21 (partie externe) montrent une concentration relativement élevée en arsenic (0,5 – 1 % en poids de As_2O_3) par rapport aux autres échantillons.

Tableau II.3. Composition chimique globale des scories du site étudié et les valeurs de l'indice de viscosité (IdV).

scorie	type 1				type 2		type 3	
	externe		interne				externe	interne
partie	CH06	CH21	CH18	CH20	CH10	CH24	1LP1	1LP3
SiO ₂	23,59	12,43	27,72	33,23	36,46	39,67	41,27	37,86
Al ₂ O ₃	3,38	14,40	6,62	4,19	15,70	20,69	10,27	10,85
Fe ₂ O ₃	9,86	14,83	29,68	14,45	21,54	18,17	12,88	15,36
MnO	0,35	0,34	1,21	0,66	0,36	0,34	0,38	0,49
MgO	3,60	7,74	8,39	10,68	6,19	5,03	8,05	9,99
CaO	5,89	4,97	20,52	23,27	11,56	9,22	17,49	23,53
Na ₂ O	0,06	<1.d.	<1.d.	0,05	0,15	0,27	0,17	0,14
K ₂ O	0,63	0,18	0,28	0,38	1,15	1,34	0,95	0,73
TiO ₂	0,13	0,24	0,27	0,20	0,50	0,89	0,40	0,41
P ₂ O ₅	0,24	0,21	0,21	0,15	0,22	0,35	0,11	0,09
perte au feu	6,58	16,34	2,10	7,89	0,37	1,64	7,90	0,89
total	54,31	71,68	97,00	95,15	94,20	97,61	100,45	100,34
S (%)	0,9	2,23	1,27	1,67	0,41	0,42	2,14	1,06
Zn (%)	37,96	22,46	1,69	1,57	2,71	0,26	0,62	0,46
ZnO (%)	47,26	27,96		1,96	3,38	0,32	0,77	0,57
Pb (%)	1,89	6,23	0,08	2,77	1,10	0,14	0	0
PbO (%)	2,04	6,71		2,29	1,19	0,15	0	0
As (ppm)	1071	6646	1607	10710	1008	1157	178	137
Ba (ppm)	691	522	1473	1318	2555	1907	2094	2247
Cd (ppm)	14,9	30,7	95	96,1	4,3	16,1	15,2	0,99
Ce (ppm)	21,2	65,7	38,7	47,4	24,7	114	47,3	46,1
IdV	2,56	2,30	1,74	1,42	0,84	0,56	0,77	1,02

Les scories de type 2 contiennent environ 37 % en poids de SiO₂ et jusqu'à 22 % en poids de Fe₂O₃. La teneur en aluminium est la plus élevée parmi tous les types des scories et il se place entre 15 à 21 % en poids de Al₂O₃. Mais, ce type de scories est appauvri en calcium (< 12 % en poids de CaO)

En ce qui concerne le troisième type de scories, il est le plus riches en SiO₂ (37 – 41 % en poids). La teneur en calcium varie entre 17 % et 24 % en poids de CaO et en fer de 12 jusqu'à 16 % en poids de Fe₂O₃.

La valeur de la perte au feu des échantillons analysés est variable. Dans les échantillons de la scorie de type 1 (paragénèse 1-1 : CH06, CH21) et de la scorie de type 3 (paragénèse 3-2, 1LP1) qui forme une partie externe, la perte au feu est relativement élevée et elle varie entre 8 et 16 % en poids. La teneur en soufre dans les échantillons varie de 0,4 % à 2,2 % en poids de soufre.

Les scories sont caractérisées par leur indice de viscosité défini par le rapport pondéral des oxydes « basiques » et « oxydes acides » ($\text{CaO} + \text{FeO} + \text{MgO} + \text{MnO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$)/($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) (Manasse et al., 2001, Manasse et al., 2002). Les métaux comme Cu, Pb, Zn ont une influence sur la viscosité, il doivent donc être ajoutés dans le calcul de l'indice. L'indice de viscosité est un paramètre très important qui influence sur la séparation aisée des métaux. Les valeurs d'indice élevés favorisent la séparation plus efficace. Les indices de viscosité des scories de Massa Marittima sont entre 0,9 et 3,7. Pour nos échantillons, les indices de viscosité ont été calculés (en ajoutant le plomb et zinc dans le calcul) entre 0,77 et 2,56 (Tableau II.3).

Les compositions chimiques ont été reportées dans deux diagrammes différents afin d'estimer la température du liquidus des scories. On a choisi le système ternaire $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{FeO}$ qui est utilisé souvent dans les études des scories (Mahé-Le Carlier, 1997, Ettler, 2000, Deneele, 2002, Piatak, 2004)) et le système ternaire qui prend en compte la présence de zinc dans les scories $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{ZnO}$ (Ettler, 2000). En raison des fortes teneurs en calcium, fer et zinc, ces deux diagrammes nous semblaient le plus adaptés à nos scories. Les résultats de ces diagrammes sont simplifiés car la composition chimiques des scories est plus complexe.

Le diagramme $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{FeO}$ lequel on a décidé appliqué provient du système quarantenaire $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{FeO}$ (Mahé-Le Carlier, 1997). Nos points d'analyses situés sur le diagrammes suggèrent une température du liquidus compris entre 1100 et 1600°C (Figure II.5).

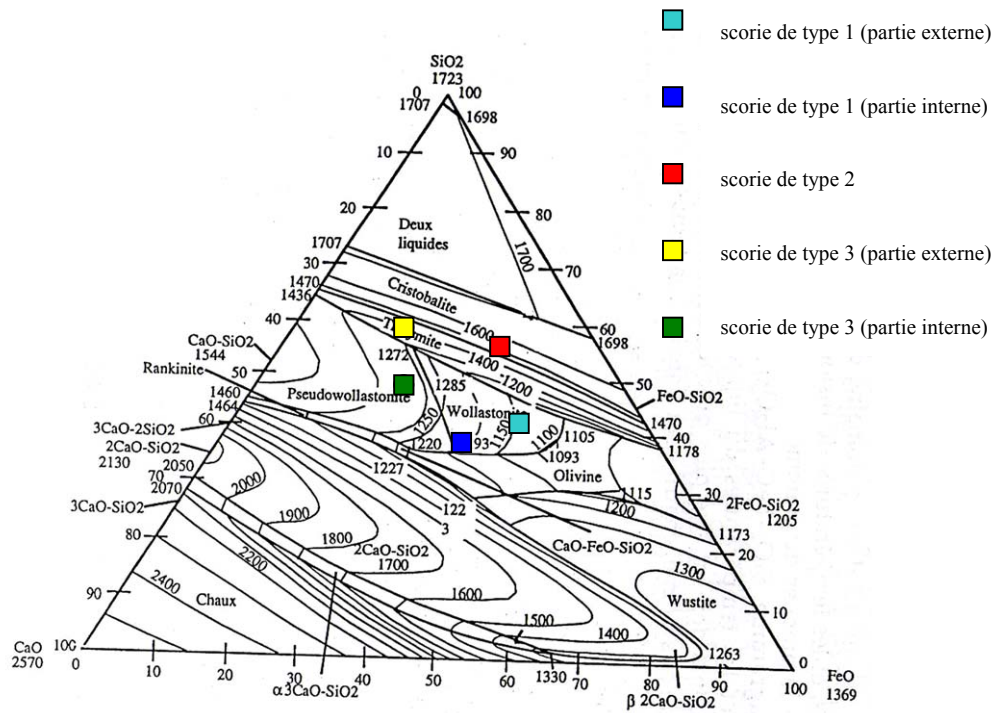


Figure II.45 Points représentatifs des analyses en roche globale des scories de Świętochłowice.

2 Discussion

Les haldes de Świętochłowice sont très variables suivant leur structure, leur composition chimique et minérale. L'étude systématique de la composition chimique et pétrographique a permis de relier la structure et la présence des phases primaires et secondaires à la composition chimique globale.

2.1 Généralités

Les compositions chimiques globales des scories de Świętochłowice ne correspondent pas aux compositions chimiques initiales des scories fraîches qui ont été déposées sur les haldes (sauf peut être l'échantillon 1LP3 qui a été prélevé à l'intérieur d'un bloc de scorie et semble être intact). En effet, les compositions chimiques obtenues comprennent également les phases secondaires qui se développent sur les scories pendant le temps de stockage à l'air libre. Nos résultats ne permettent pas d'estimer précisément l'ampleur réelle de ce changement. Pour nos échantillons on peut utiliser les adjectifs non altéré, peu altéré ou très altéré. La présentation des résultats des analyses de ces scories sur les diagrammes ternaires souvent proposés dans la littérature (Mahé-Le Calier, 1997, Ettler, 2000, Deneele, 2002, Piatak 2004) est délicate car les teneurs en éléments et leurs proportions ont changé au cours du temps et ne reflètent pas correctement les conditions de cristallisation des scories. Pour donner quand même une idée sur la cristallisation, nous avons décidé de présenter les résultats dans certains diagrammes.

2.2 Structure des scories

Les scories des haldes Świętochłowice - Lipiny contrairement aux études des scories métallurgiques présentées récemment par Mahé-Le Carlier (1997), Ettler (2001), Lottermoser (2002), Deneele (2002) et Piatak et al. (2004) sont bien cristallisées : des verres n'ont pas été observés à l'échelle microscopique. Cependant, il est probable que l'échantillonnage peut expliquer le manque de scories à structure holohyaline .

Tableau II.4. Composition chimique globale de l'obsidienne holohyaline (Karapetian et al., 2001)) et de la melanephelinite holocristalline (communication oral, prof. J. Puziewicz) et leurs indices de viscosité (IdV).

	obsidienne	melanephelinite
SiO ₂	73,69	40,33
Al ₂ O ₃	13,96	12,00
Fe ₂ O ₃	1,31	5,11
FeO	0,78	6,29
MnO	0,06	0,22
MgO	0,35	12,44
CaO	1,47	12,52
Na ₂ O	3,72	3,75
K ₂ O	4,01	0,76
TiO ₂	0,14	2,92
P ₂ O ₅	0,04	0,68
total	99,53	97,02
IdV	0,13	0,83

Plusieurs facteurs peuvent influencer la structure. Selon Ettlér (2000) la présence des phases cristallisées dans les scories dépend strictement de la vitesse de refroidissement. Deneele (2002) a mentionné que la formation des verres est favorisée par un refroidissement sous un violent courant d'eau.

Nous décrivons ici la viscosité qui est un autre paramètre qui peut jouer le rôle pendant la cristallisation. Nous avons trouvé très intéressant le fait que des scories provenant des creusets horizontaux avec un petit volume se caractérisent par une structure holocristalline. Nous suggérons que la présence des phases cristallisées dans la coulée qui se refroidit, dépend de sa viscosité. La présence des oxydes basiques (CaO, FeO, MnO, MgO) dans la silice fondue conduit à la rupture des chaînes de tétraèdres (SiO₄)⁴⁻ et diminue la viscosité de coulées (Gilchrist, 1989). Depuis longtemps il est prouvé que la baisse de la viscosité favorise une cristallisation plus rapide (Kirkpatrick, 1981).

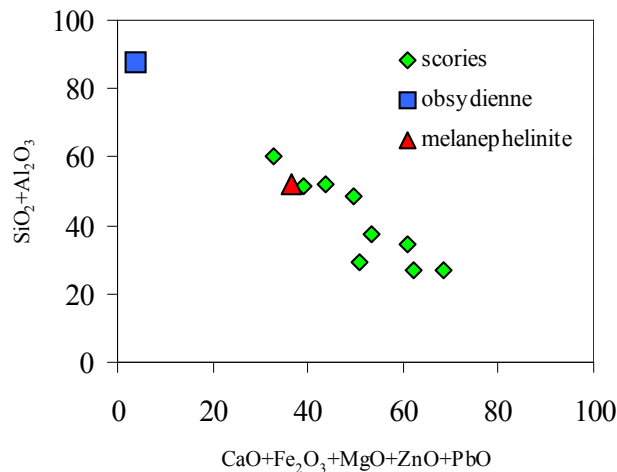


Figure II.6. Représentation dans le diagramme $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ (oxydes acides) en fonction de $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{ZnO}+\text{PbO}$ (oxydes basiques) des compositions chimiques globales de la melanephelinite holocristalline, de l'obsidienne holohyaline et des scories étudiées. La somme des oxydes basiques des scories est plus élevée que dans les roches naturelles, ce qui peut indiquer une viscosité plus faible.

Les teneurs en Ca, Fe, Mg, Zn et Pb de nos échantillons sont relativement élevées par rapport aux teneurs en Si et Al. On a donc décidé de comparer des indices de viscosité des scories étudiées avec les indices de viscosité recalculés pour les roches naturelles. Pour cela on choisi la melanephelinite qui se caractérise par la structure holocristalline comme exemple d'une roche à viscosité très faible et l'obsidienne comme l'exemple une roche à viscosité élevée qui a une structure holohyaline (Tableau II.4). Les indices de viscosité de nos échantillons (Tableau II.3, Figure II.6) sont supérieures ou égaux aux indices calculés pour la melanephelinite = 0,83. Cela montre que nos scories ont probablement une viscosité comparable ou encore plus faible à la viscosité de la melanephelinite qui a une structure holocristalline. Le rapport entre des oxydes basiques et des oxydes acides influence la viscosité, la vitesse de cristallisation et l'ordre d'apparition des phases cristallines. Dans le cas de nos échantillons, l'absence de verre peut s'expliquer par cette très faible viscosité de coulée qui a favorisé la cristallisation très rapide.

La structure holocristalline observée dans tous les échantillons peut indiquer la cristallisation équilibrée de la coulée. Mais la présence des zonations des cristaux de spinelles et de mélérites dans certaines zones des scories nous informe que localement cette cristallisation n'était pas équilibrée.

2.3 Chimisme

D'après Ettler (2000) les scories issues de la même technologie ne sont pas identiques et leur composition peut varier de façon sensible suite à la nature et à la composition chimique du minerai. La nature et la proportion d'ajouts utilisés pour constituer la charge, la température dans le fourneau et la vitesse de refroidissement de la coulée sont d'autres conditions. Ploquin et al. (1996) et Mahé-Le Carlier (1997) ont avancé l'idée qu'il faut dissocier le concept de procédés techniques associés aux types de four de celui de processus physico-chimiques qui concernent les réactions de fusion et de cristallisation se déroulant dans ces fours auxquelles sont liées l'apparition des phases minérales. Ces réactions dépendent de la température, de la pression, des pressions partielles en gaz (notamment l'oxygène, le monoxyde carbone ou l'acide carbonique), et de la composition chimique du bain fondu. Dans notre cas la diversité chimique des scories peut s'expliquer par la modification et l'amélioration des procédés métallurgiques au fil du temps (plus d'un siècle de fonctionnement du four aux creusets horizontaux), par l'utilisation de minerais venant de différents gisements et par ajouts dans les creusets de fondants et combustibles à composition chimique variée. Enfin, dans les creusets, les conditions physico-chimiques (par exemple : température, pression, pression partielles de gaz carbonique) pendant la distillation pouvaient ne pas être stables dans le temps et elles ont également influencé la composition chimique finale des scories.

2.4 Importance de l'étude pétrographique dans l'interprétation de la chimie globales des scories

Les analyses chimiques globales ont révélé des variations importantes des compositions chimiques. Mais, ces résultats comprennent les compositions chimiques globales des scories avec le dépôt de phases secondaires à leur surface. Les observations pétrographiques ont complété les données chimiques et ont permis une meilleure interprétation des résultats.

Tout d'abord, la présence et l'origine du soufre total dans les scories analysées est discutable. Le soufre peut provenir de sulfures qui sont piégés dans les scories ou les sulfates qui ont cristallisé à la surface des scories, ou le soufre peut être d'origine atmosphérique. Les observations microscopiques montrent que l'on est confronté à ces deux premiers cas. Les études générales ne permettent pas de préciser la quantité de soufre provenant des sulfures et des sulfates. Le soufre analysé dans la scorie de type 1 (0,9 – 2,23 % en poids de S) et de type

3 (1,1 –2,1 % en poids de S) provient de nombreux sulfates présents à la surface des parties externes et internes et de rares sulfures (pyrrhotite, galène, sphalérite) qui ont été seulement déterminés dans les parties. Les faibles teneurs en soufre dans la scorie de type 2 (environ 0,4 % en poids de S) s'expliquent par la présence de rares sulfures (pyrrhotite, sphalérite) et de rares sulfates à la surface. La scorie de type 4 ne contient pas de sulfure mais elle est couverte par une croûte impact de nombreux sulfates.

La valeur de la perte au feu relevée dans l'analyse de composition chimique peut être un indice de l'altération des scories. Dans les parties externes des scories de type 1 et 3 la perte au feu relativement élevée, varie entre 8 et 16 % en poids. Ces parties des scories sont poreuses et se caractérisent par un dépôt secondaire à leur surface. L'observation macroscopique, microscopique et les analyses à la microsonde confirment la présence des phases secondaires, surtout de sulfates de Ca, Mg, Fe, Zn et de Pb (gypse, hexahydrate, hématite, zincite secondaire, anglésite etc.).

Cela peut signifier également qu'une partie du calcium, magnésium, zinc et plomb analysées provient en même temps des phases secondaires. En ce qui concerne d'autres scories (type 2 et type 3 partie interne - 1LP3), elles ne présentent pas un dépôt considérable de phases secondaires et leur perte au feu est beaucoup plus faible.

Les échantillons de la scorie de type 1 (CH20 et CH21) montrent une concentration relativement élevée en arsenic (0,5 – 1 % en poids de As_2O_3) par rapport aux autres échantillons. Les observations microscopiques et les analyses à la microsonde confirment que cette teneur en arsenic provient exclusivement des arsénates secondaires car les phases primaires (comme par exemple : sulfure d'arsenic ou les arsénates de groupe de l'apatite) n'ont pas été trouvées dans ces échantillons.

TROISIEME PARTIE

Cette partie est consacrée entièrement à la détermination des phases primaires

1 Phases primaires

1.1 Généralités

D'après les études minéralogiques à l'échelle microscopique et les analyses chimiques à la microsonde électronique on constate que les échantillons sont composés de phases minérales bien cristallisées. Ces phases sont des analogues artificiels des minéraux naturels. On ne peut pas les appeler minéraux, car selon la définition IMA (International Mineralogical Association) un minéral se forme dans les conditions géologique (Nickel, 1995). Pour faciliter la description, on a décidé de garder les noms de minéraux pour les analogues retrouvés dans les scories.

On distingue les familles de phases primaires suivantes:

- Silicates :
 - néosilicates : willémitte, série kirschsteinite-monticellite, olivine (fayalite-forstérite) ;
 - sorosilicates : mélilites (âkermanite - hardystonite) ;
 - inosilicates : pyroxènes (diopside, hédénbergite) et pyroxénoïdes (wollastonite) ;
 - phyllosilicates : Ba-Ti micas ;
 - tectosilicates : feldspaths (plagioclase, feldspaths riches en Ba et feldspath riche en Pb), feldspathoïde (leucite) et quartz.
- Non silicates :
 - oxydes et spinelles : zincite, périclase, baddeleyite et famille des spinelles (hercynite – magnétite – gahnite – franklinite);
 - arséniate (famille de l'apatite) : johnbaumite – hedyphane ;
 - phosphates : monazite ;
 - sulfures : pyrrotite, galène, sphalérite et sulfures complexes de Zn, Cu, Pb

- alliages métalliques (Ag-Cu)

1.2 Nésosilicates

Les nésosilicates ont une formule générale $M_2M_1TO_4$. Ils possèdent trois sites cristallographiques distincts : un site tétraédrique T (Si), un site octaédrique M1 (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}) et un site octaédrique M2 (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}) qui peut être asymétrique (Ca^{2+}). Ces deux derniers sites sont légèrement déformés, et M2 est plus grand que M1. Les tailles de M1 et de M2 augmentent avec la température (Putnis, 1992).

Dans les scories de Świątchłowice, on retrouve les analogues synthétiques des nésosilicates suivants : olivines (fayalite et forstérite), willémitte et kirschsteinite.

nésosilicates naturels

Dans les conditions naturelles les olivines forment une solution solide entre un pôle ferrifère (fayalite – Fe_2SiO_4) et un pôle magnésien (forstérite – Mg_2SiO_4) (Figure III.1). D'après Chaudhuri & Newesely (1993) et Ettlér et al. (2001), le zinc (rayon ionique : 0,74 Å) peut entrer dans le site octaédrique M1 des olivines en remplaçant le fer (rayon ionique 0,78 Å). D'après Putnis (1992) la solution solide fayalite - forstérite peut contenir jusqu'à 5 % mol de larnite (Ca_2SiO_4) (Figure III.1).

La kirschsteinite ($CaFeSiO_4$) forme une solution solide avec la monticellite ($CaMgSiO_4$) due à la substitution Mg - Fe. Dans les conditions géologiques, la solution solide entre les olivines Mg-Fe (forstérite - fayalite) et les olivines riches en Ca (monticellite - kirschsteinite) n'existe pas, mais les études expérimentales montrent que la substitution $Ca = (Fe,Mg)$ dans la série monticellite - kirschsteinite change en fonction de la température de cristallisation ; à 1000°C la structure de la série monticellite - kirschsteinite peut contenir 5 % mol de $(Fe,Mg)SiO_4$ et à 1450°C elle peut augmenter jusqu'à environ 20 % mol de $(Fe,Mg)SiO_4$ (Putnis, 1992, Figure III.1).

Dans la willémitte (Zn_2SiO_4), le zinc entre dans les positions M1 et M2. Ericsson & Filippidis (1986) proposent que le zinc peut être remplacé par Mn, Mg et Fe et ils mentionnent la miscibilité entre la willémitte et la fayalite qui peut atteindre entre 52 et 83% mol de Fe_2SiO_4 à 1000°C.

analogues des nésosilicates

Dans les scories métallurgiques, la miscibilité dans le système larnite – forstérite – fayalite se présente différemment. Les résultats présentés par Ettler et al. (2001), Manasse et al. (2001) et Piatak et al. (2004) montrent que dans les scories métallurgiques il y a une grande variation des quantités de CaO dans les nésosilicates de ces systèmes. Ces nésosilicates peuvent contenir jusqu'à 46 mol % de Ca_2SiO_4 (Figure III.1).

La willémite a été mentionnée dans une scorie médiévale issue de la métallurgie du cuivre (Eggers & Ruppert 2000). Parsons et al. (2001) ont décrit la willémite comme une phase très fréquente dans les scories provenant de la métallurgie du Cu et du Zn. Les teneurs en zinc dans ces willémites sont d'environ 69 % en poids de ZnO et d'environ 2 % en poids de MnO.

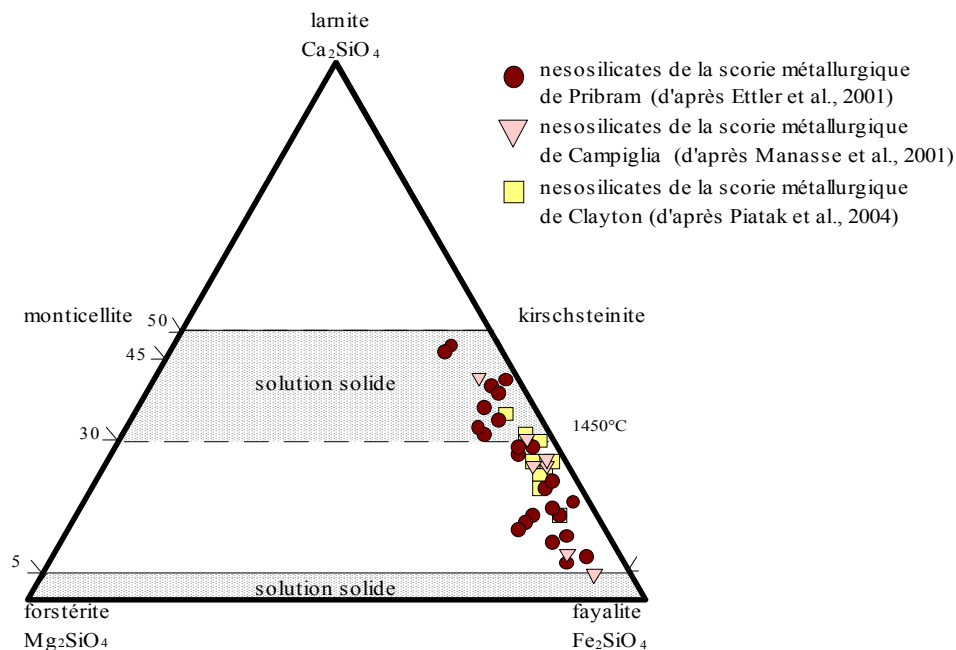


Figure III.1. Solution solide entre la série fayalite - forstérite et la série kirschsteinite - monticellite dans le diagramme ternaire larnite – fayalite - forstérite (Putnis, 1992). Les compositions chimiques des nésosilicates des scories métallurgiques trouvées dans la littérature ont été ajoutées (Ettler et al., 2001, Manasse et al., 2001, Piatak et al., 2004).

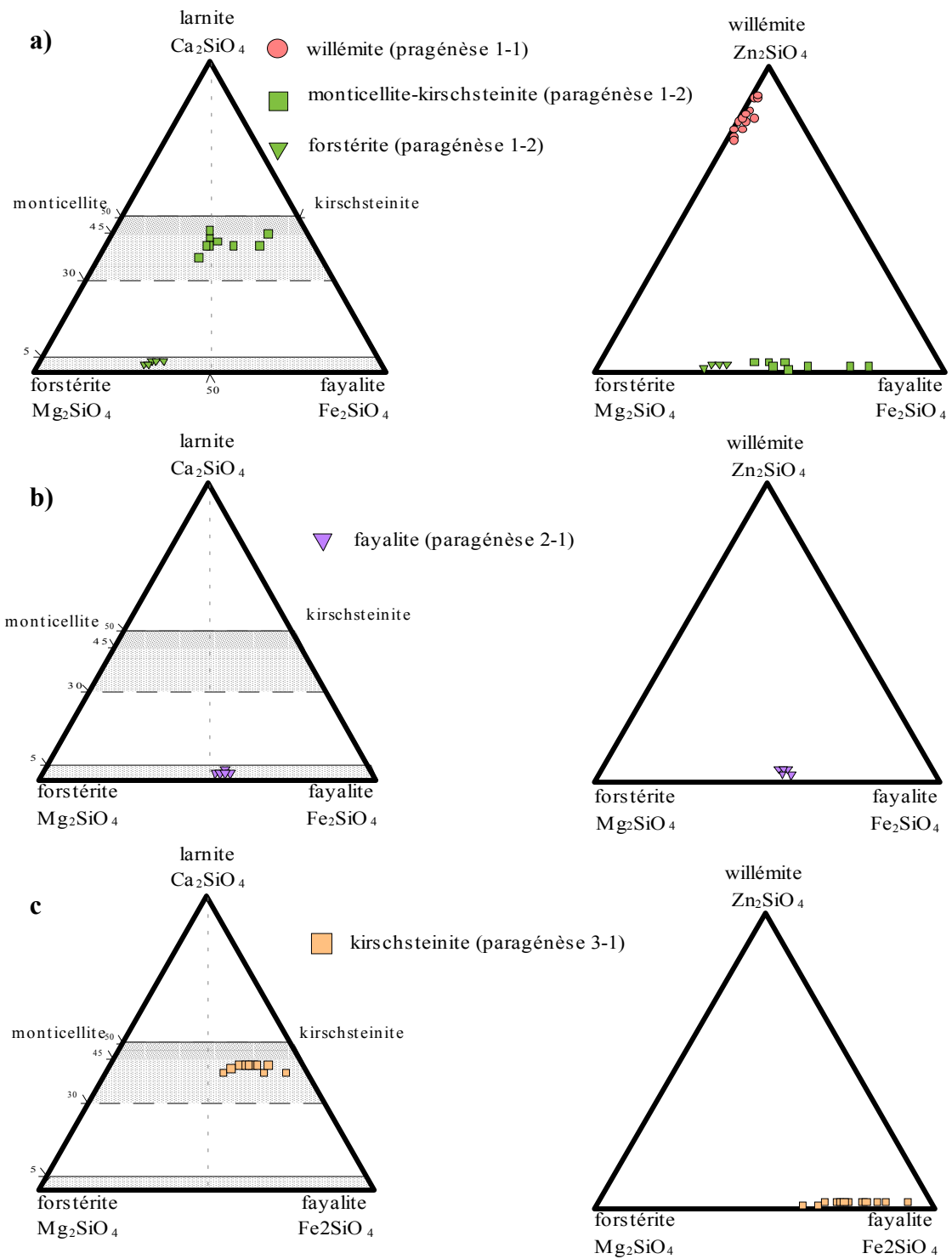


Figure III.2. Projection des analyses ponctuelles dans les diagrammes ternaires fayalite – forstérite - larnite et fayalite – forstérite - willémite des néosilicates des scories : a) de type 1, b) de type 2, et c) de type 3.

1.2.1 Olivine (fayalite - forstérite)

L'olivine typique des roches basiques et ultrabasiqes, est aussi fréquemment présente dans les scories métallurgiques. La phase plus répandue dans les scories métallurgiques est la fayalite (Sidenko et al. 2001, Eggers & Ruppert 2000, Parsons et al. 2001, Ettler 2001). Dans les fayalites une concentration plus élevée de zinc par rapport au minéral naturel a été constatée (ZnO % en poids) : Sidenko et al. (2001) 7,1 %, Parsons et al. (2001) 6,8 %, Ettler et al. (2001) 5 %.

Dans les échantillons étudiés on constate que la composition des olivines varie de Fo₄₂ à Fo₆₈. L'olivine à composition de fayalite se trouve dans la scorie de type 2 – paragénèse 2-1. Les analyses effectuées à la microsonde montrent qu'elle est enrichie en ZnO jusqu'à 3,7 % en poids (4 % en mol de Zn₂SiO₄) (Tableau III.1, Figure III.2b). La deuxième composition d'olivine correspond à la forstérite qui est présente dans la scorie de type 1 – paragénèse 1-2. Cette forstérite contient également du zinc mais la quantité de ZnO ne dépasse pas 1,9 % en poids (2 % en mol de Zn₂SiO₄, voir Tableau III.1, Figure III.2a). En revanche, elle est enrichie en CaO jusqu'à 3,3 % voire 5 % en mol de Ca₂SiO₄ (Tableau III.1, Figure III.2a).

La figure II.3 montre une corrélation négative entre FeO et ZnO dans la fayalite de la paragénèse 2-1 et confirme que le fer peut être remplacé par le zinc.

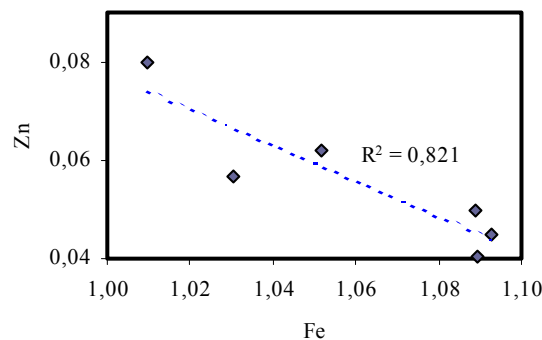


Figure III.3. Représentation dans le diagramme Zn en fonction de Fe des compositions chimiques des fayalites ; type de scorie 2 (paragénèse 2-1, échantillon CH10),

1.2.2 Willémite primaire

La willémite (Zn_2SiO_4) a été décrite à Franklin pour la première fois comme minéral de zinc. Le calcul des rapports moléculaires des analyses données par Francis (1985) et Dunn (1995) montre la quasi - absence de Fe^{2+} et Mg^{2+} dans les cristaux analysés et relève une teneur en Mn^{2+} jusqu'à 8 % en poids de MnO (Tableau III.2).

La willémite de Świętochłowice a été observée dans les échantillons de la paragenèse 1-1 (type de scorie 1) qui est située dans la partie externe de la scorie. Les analyses chimiques représentatives des willémites sont consignées dans le Tableau III.2. Elles montrent des compositions variées (% massique) : FeO (0-2,15), MnO (0-0,41), MgO (3,55-11,04), ZnO (57,90-70,17). Les résultats obtenus montrent que la willémite de Świętochłowice ne contient presque pas de Fe_2SiO_4 et qu'elle a jusqu'à 27 % en mol de Mg_2SiO_4 (Figure III.2a). On remarque également que la willémite des scories étudiées contient une quantité plus élevée de Mg que la willémite naturelle. En revanche, la teneur en Mn dans la willémite de notre scorie est négligeable.

Il existe une forte corrélation négative entre ZnO et MgO qui montre que MgO se situe en substitution de Zn (Figure III.4). Cela montre que le magnésium peut se substituer au zinc dans ces willémites.

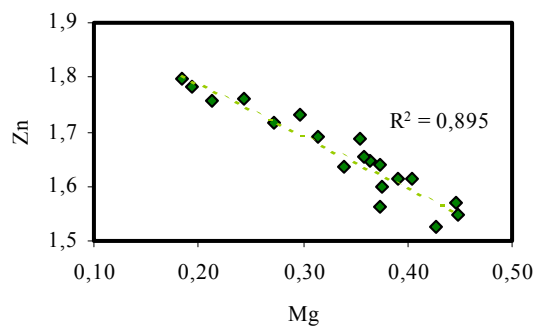


Figure III.4. Représentation dans le diagramme Zn en fonction de Mg des compositions chimiques des willémites ; type de scorie 1 (paragenèse 1-1, échantillon CH06).

1.2.3 Série kirschsteinite-monticellite

La kirschsteinite a été décrite pour la première fois dans une lave riche en mélilite et en néphéline, ensuite dans le skarn d'une intrusion alcaline et enfin dans certaines peridotites. On retrouve aussi cette phase dans les météorites (Folco & Mellini, 1997). D'après Wyderko & Mazanek (1968) la kirschsteinite est un analogue naturel d'une phase synthétique caractéristique des hautes températures et qui est répandue dans les scories de la métallurgie du fer. Elle a été aussi décrite dans les scories provenant de la métallurgie du Pb où la teneur en ZnO est d'environ 2 % en poids (Ettler et al., 2001).

Les cristaux de la série kirschsteinite-monticellite sont présents dans la partie interne de la scorie de type 1 (paragénèse 1-2) et les cristaux de kirschsteinite dans la partie interne de la scorie de type 3 (paragénèse 3-1). Ces phases se caractérisent par une teneur stable en SiO₂ (environ 33 % en poids), en CaO (environ 24 % en poids), en MnO (environ 1,5 % en poids). En revanche la teneur en autres composants varie selon les échantillons étudiés (% en poids) : FeO (23 à 40 %), MgO (2 à 16 %) et ZnO (0,5 à 1,2 %) (Tableau III.3).

Le système ternaire larnite – fayalite - forstérite montre que la kirschsteinite étudiée se place bien dans la zone de solution solide possible entre kirschsteinite - monticellite à température entre 1000 à 1450°C (Figure III.2c) et que sa composition est très variable ; Mg₂SiO₄ (de 4 à 35 % en mol), Fe₂SiO₄ (de 28 à 54 % en mol) et Ca₂SiO₄ (de 36 à 44 % en mol).

Dans la kirschsteinite de la scorie de type 3 une corrélation positive existe entre ZnO et FeO, ainsi qu'une corrélation négative entre ZnO et MgO. Cela montre que l'entrée du fer en site octaédrique est peut être accompagnée d'une entrée du zinc, mais en même temps il existe une substitution possible entre zinc et magnésium (Figure III.5a,b) qui suggère le remplacement le magnésium par le zinc dans la structure de ces kirschsteinites.

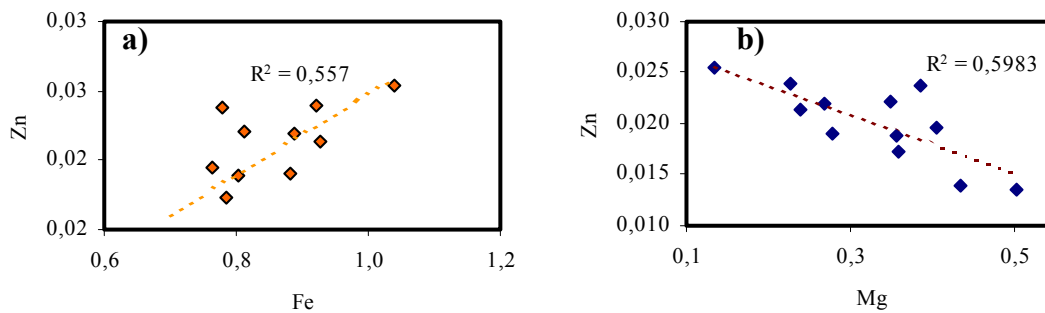


Figure III.5. Représentation dans les diagrammes Zn, a) en fonction de Fe des compositions chimiques des kirschsteinites (paragénèse 3-1, échantillon 1LP3), et b) en fonction de Mg des compositions chimiques des kirschsteinites (paragénèse 3-1, échantillon 1LP3).

1.2.4 Remarques conclusives

Les scories étudiées de Świętochłowice présentent trois familles de nésosilicates : série fayalite–forstérite, série monticellite–kirschsteinite et willémitte. La série kirschsteinite–monticellite est la plus présente dans les scories. Les olivines (fayalite–forstérite) et la willémitte sont beaucoup moins abondants. En règle général ces trois familles ne se côtoient pas dans les mêmes paragénèses, sauf exception de cristaux isolés de forstérites que l’on peut trouver dans la paragénèse 1-2 à côté des kirschsteinites. La willémitte est le porteur principal de zinc. Elle a cristallisé dans le système saturé en zinc (présence de la zincite à la fin de la cristallisation de liquide). La série kirschsteinite–monticellite ne contient pas de teneurs importantes en zinc, mais elles sont avec les mélilitites, des porteurs importants de calcium.

Tableau III.1. Analyses chimiques et formules structurales des analogues des olivines de la paragenèse 1-2 (scorie de type 1) et de la paragenèse 2-1 (scorie de type 2).

	paragenèse 2-1			paragenèse 1-2		
	fayalites			forstérites		
	#45	#28b	#49b	#50	#55	#56
SiO ₂	34,06	33,50	33,47	37,11	36,88	36,89
TiO ₂	0,04	0,08	0,08	0	0	0,02
FeO	41,19	42,31	43,71	25,80	28,70	27,48
MnO	1,00	1,02	1,10	2,67	1,80	1,46
MgO	19,76	19,02	18,33	31,20	28,25	29,19
CaO	0,36	0,33	0,26	2,15	3,27	3,26
CdO	0	0	0	0,06	0	0
PbO	0	0,02	0	0,03	0	0,07
ZnO	3,69	2,82	2,26	1,04	1,73	1,95
total	100,10	99,10	99,21	100,06	100,63	100,32
formule structurale calculée sur la base de 4 oxygènes						
Si ⁺⁴	1,00	1,00	1,00	1,00	1,01	1,01
Ti ⁺⁴	0	0	0	0	0	0
Fe ⁺²	1,01	1,05	1,09	0,58	0,66	0,63
Mn ⁺²	0,02	0,03	0,03	0,06	0,04	0,03
Mg ⁺²	0,86	0,84	0,81	1,26	1,15	1,19
Ca ⁺²	0,01	0,01	0,01	0,06	0,10	0,10
Cd ⁺²	0	0	0	0	0	0
Pb ⁺²	0	0	0	0	0	0
Zn ⁺²	0,08	0,06	0,05	0,02	0,03	0,04
Fo	44	43	42	68	62	64
fa	52	54	56	31	36	34
will	4	3	2	1	2	2
Fo	45	44	43	66	60	62
Fa	54	55	57	31	35	33
larnite	1	1	0	3	5	5

Tableau III.2. Analyses chimiques et formules structurales des willémities naturelles décrites dans la littérature et des analogues des willémities de la paragénèse 1-1.

	références bibliographiques				paragénèse 1-1							
	Francis (1985)		Dunn (1995)		CH06				CH21			
	(1)	(2)	(3)	(4)	#22	#24	#11b	#29b	#10	#11	#12b	#15b
SiO ₂	27,77	28,23	29,5	29,4	28,76	29,21	28,00	27,30	29,86	30,53	31,16	30,43
TiO ₂					0	0,02	0,02	0	0	0,03	0,13	0
Al ₂ O ₃					0,09	0,09	0,10	0,08	0,03	0,06	0	0,01
FeO	0,14	0,03	0,9	0	0,59	0,37	0,02	2,15	0,18	0,15	1,21	0,33
MnO	5,13	2,14	3,6	8,3	0,07	0,40	0,07	0,16	0,05	0	0,01	0,12
MgO	0,90	2,72	0	0,3	3,55	8,91	5,71	5,15	10,77	11,04	10,92	10,52
CaO					0,04	0,03	0,04	0,06	0	0	0	0,02
BaO					0,06	0	0	0	0,08	0,21	0	0
CdO					0,01	0,03	0	0	0	0	0,03	0
PbO					0	0	0	0,06	0,04	0,04	0	0
ZnO	66,99	67,43	67,9	63,5	70,17	62,01	67,13	65,56	58,32	59,27	57,90	58,26
total	100,93	100,55	101,9	101,5	103,34	101,1	101,1		99,3	101,3	101,4	99,7
formule structurale calculée sur la base de 4 oxygènes												
Si ⁺⁴	1,00	1,01	1,04	1,04	1,00	0,99	0,98	0,97	0,99	0,99	1,00	1,00
Ti ⁺⁴					0	0	0	0	0	0	0	0
Al ⁺³					0	0	0	0	0	0	0	0
Fe ⁺²	0	0	0,3	0	0,02	0,01	0	0,06	0	0	0,03	0,01
Mn ⁺²	0,16	0,06	0,11	0,25	0	0,01	0	0	0	0	0	0
Mg ⁺²	0,05	0,14	0	0,02	0,18	0,45	0,30	0,27	0,53	0,53	0,52	0,51
Ca ⁺²					0	0	0	0	0	0	0	0
Ba ⁺²					0	0	0	0	0	0	0	0
Cd ⁺²					0	0	0	0	0	0	0	0
Pb ⁺²					0	0	0	0	0	0	0	0
Zn ⁺²	1,79	1,78	1,78	1,66	1,80	1,55	1,53	1,72	1,42	1,42	1,37	1,41
fo	3	8	0	1	9	22	15	13	27	27	27	27
fa	0	0	1	0	1	1	0	3	0	0	2	0
will	97	92	99	99	90	77	85	84	73	73	71	73

Tableau III.3. Analyses chimiques et formules structurales des analogues des kirschsteinites des paragénèses 1-2 et 3-1

	paragénèse 3-1			paragénèse 1-2					
	1LP3			CH06			CH18		
	#7p	#1	#28	#31b	#34b	#33	#9	#19	#20
SiO ₂	33,38	33,02	31,82	32,46	33,23	34,74	34,81	34,29	34,91
TiO ₂	0,02	0	0	0	0,10	0,03	0	0	0,09
FeO	29,88	30,44	39,87	33,74	33,55	25,08	23,01	22,49	23,48
MnO	1,76	1,60	1,95	1,78	1,87	1,43	1,28	1,48	1,58
MgO	8,62	7,91	1,80	5,39	7,33	11,53	12,97	12,48	15,49
CaO	25,66	25,87	24,43	26,57	24,41	25,71	26,55	27,15	22,69
Na ₂ O	0,04	0,03	0	0,04	0	0,04	0,04	0,05	0
K ₂ O	0	0	0	0,04	0	0	0	0,03	0
CdO	0	0	0	0,07	0,05	0	0	0,04	0
PbO	0	0	0,07	0	0	0,37	0,28	0	0,09
ZnO	0,63	0,88	1,11	0,48	0,54	0,89	1,29	1,15	1,23
total	99,99	99,8	101,0	100,6	101,1	99,8	100,2	99,2	99,56
formule structurale calculée sur la base de 4 oxygènes									
Si ⁺⁴	1,00	0,99	0,99	0,99	0,99	1,01	1,00	1,00	1,00
Ti ⁺⁴	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe ⁺²	0,74	0,76	1,05	0,86	0,84	0,61	0,55	0,55	0,56
Mn ⁺²	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04	0,03	0,04	0,04
Mg ⁺²	0,38	0,35	0,08	0,24	0,33	0,50	0,56	0,54	0,66
Ca ⁺²	0,82	0,83	0,82	0,87	0,78	0,80	0,82	0,85	0,70
Na ⁺¹	0	0	0	0	0	0	0	0	0
K ⁺¹	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd ⁺²	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb ⁺²	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn ⁺²	0,01	0,02	0,03	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02	0,03
Fo	34	31	7	22	28	44	49	49	53
fa	65	67	91	77	71	54	49	49	45
will	1	2	2	1	1	2	2	2	2
Fo	20	18	4	12	17	26	29	28	34
Fa	38	39	54	44	43	32	29	28	30
larnite	42	43	42	44	40	42	42	44	36

1.3 Sorosilicates

Dans la structure des sorosilicates, les tétraèdres (SiO_4) constituent des groupements $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$. Contrairement aux nésosilicates où les cations étaient en général de taille moyenne, ceux-ci sont plus volumineux comme Ca^{2+} , Na^+ , Ba^{2+} ou Pb^{2+} ce qui n'exclut pas la présence de cations moyens comme Fe^{+2} , Mg^{+2} , Mn^{+2} etc. (Bariand, 1977).

Les scories de Świątchłowice contiennent des analogues synthétiques des mélilites.

La mélilite a la formule structurale suivante : $\text{X}_2\text{YSi}_2\text{O}_7$. Shannon et al. (1992) mentionnent que Ca^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Na^+ et Ba^{2+} entrent dans la position X et Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Be^{2+} entrent dans la position Y. Les mélilites forment une solution solide des pôles extrêmes suivants : âkermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$), ferro-âkermanite ($\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_7$), géhlénite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), ferro-géhlénite ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2^{3+}\text{SiO}_7$), mélilite sodique ($\text{NaCaAlSi}_2\text{O}_7$).

mélilites naturelles

Dans le milieu naturel la mélilite peut être présente dans les roches volcaniques sous-saturées en silice et riches en calcium (Deer et al., 1962). Il existe une mélilite riche en zinc – la hardystonite ($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$) où le zinc prend la position de Mg (Deer et al., 1962). Les études les plus récentes (Bindi et al., 2001) ont mis en évidence la composition chimique de la hardystonite naturelle de Franklin (Tableau III.4) où la teneur en zinc peut atteindre de 22,09 jusqu'à 23,05 % en poids de ZnO.

Tableau III.4. Composition chimique de la hardystonite naturelle de Franklin d'après Bindi et al. (2001).

	% en poids (moyen)	valeurs extrêmes
SiO_2	38,93	38,77 – 39,27
Al_2O_3	1,14	0,97 – 1,22
Mn_2O_3	1,00	0,76 – 1,12
Fe_2O_3	0,43	0,18 – 0,52
MgO	0,36	0,18 – 0,43
ZnO	22,44	22,09 – 23,05
CaO	33,47	33,12 – 34,40
PbO	0,58	0,37 – 0,70
Na_2O	1,36	0,85 – 1,52
total	99,71	

D'après Bindi et al. (2001) la formule structurale, calculée sur la moyenne de neuf analyses est $(\text{Ca}_{1,85}, \text{Na}_{0,14}, \text{Pb}_{0,01})(\text{Zn}_{0,85}, \text{Al}_{0,07}, \text{Mg}_{0,03}, \text{Mn}_{0,04}, \text{Fe}_{0,02})\text{Si}_2\text{O}_7$.

analogues des mélilites

La mélilite est une phase répandue dans les scories métallurgiques (Wearing 1983, Ettler et al. 2000, Lottermoser 2002) et dans les résidus d'incinération des déchets (Traber et al., 1998). D'après Kucha et al. (1996) et Ettler et al. (2001) la mélilite est une importante phase porteuse de métaux lourds, très fréquente dans les scories métallurgiques. La mélilite se caractérise par une teneur élevée en Zn : jusqu'à 11 % en poids de ZnO (Ettler 2001). Elle peut contenir aussi Pb et Ba en quantité : jusqu'à 6,5 % en poids de PbO et vers 5,5 % en poids de BaO (Kucha et al. 1996).

1.3.1 Mélilites

Dans les scories de Świętochłowice la mélilite est abondante. Elle a cristallisé dans la scorie de type 1 (paragénèse 1-1 : échantillons CH06, CH21, paragénèse 1-2 : échantillon CH 20) et dans la scorie de type 3 (paragénèse 3-1 : échantillons 1LP2 et 1LP3, paragénèse 3-2 : échantillons 1LP1).

Les analyses chimiques de ces mélilites montrent que dans la scorie de type 1 les taux en certains composants varient selon la position dans la scorie. Les parties internes sont enrichies en SiO₂, FeO, MnO, MgO, CaO et Al₂O₃. En revanche, la teneur en ZnO et PbO augmente significativement vers les parties externes (Tableau III.5) ; la quantité de ZnO monte de 2,8 % à 23,0 % en poids et la quantité de PbO augmente de 0,3 % jusqu'à 52,2 % en poids. On observe une zonation chimique des cristaux xénomorphes des mélilites. Dans ce cas, la bordure du cristal est plus riche en plomb que le cœur du cristal (Planche Photos III.1a).

Les mélilites de la scorie de type 3 sont moins riches en ZnO et elles ne contiennent presque pas de PbO (Tableau III.6). L'analyse chimique des mélilites de la zone intermédiaire entre deux parties montre une teneur en ZnO de 3,4 à 9,07 % en poids. Le diagramme Ca en fonction de Pb confirme la substitution du calcium par le plomb en site X dans la structure de la mélilite suggéré par Ettler (2000) (Figure III.6) :

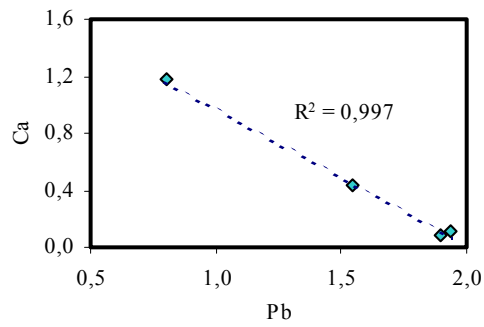


Figure III.6. Représentation des compositions chimiques des mélilites dans le diagrammes Ca en fonction de Pb.

Le diagramme ternaire âkermanite - ferro-âkermanite - hardystonite pour la scorie de type 1 montre que les mélilites de la paragenèse 1-1 (parties externe) contiennent entre 67 et 89 % en mol de $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$. En revanche, les mélilites de la paragenèse 1-2 (partie interne) ne contiennent que 20 % en mol de $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ (Figure III.7a).

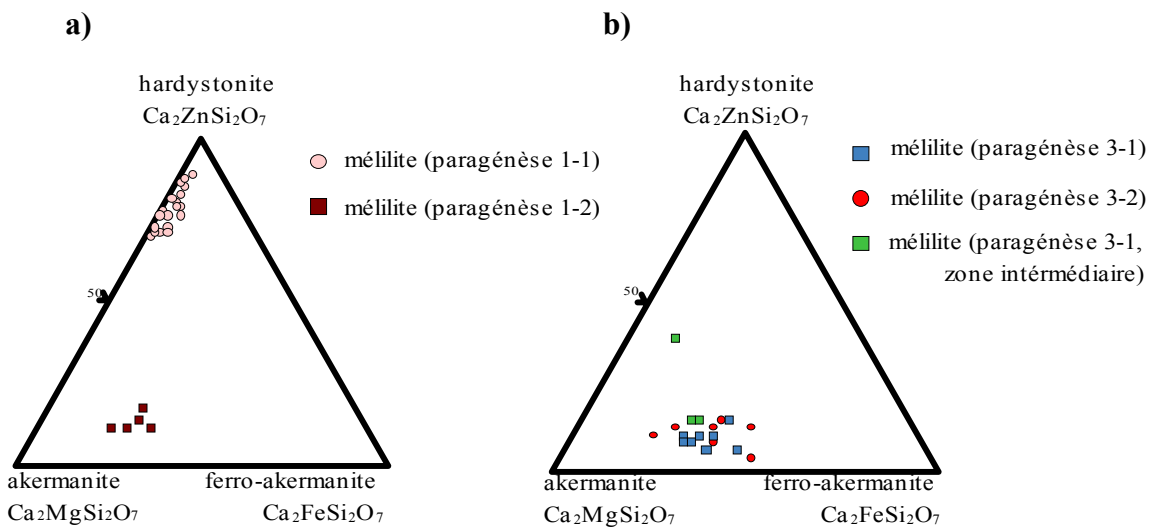


Figure III.7. Projection des analyses ponctuelles des mélilites sur les diagrammes ternaires âkermanite - ferro-âkermanite - hardystonite ; a) mélilites des scories de type 1 ; b) mélilite de scorie de type 3

Dans le cas de la scorie de type 3, le diagramme ternaire âkermanite – ferro-âkermanite - hardystonite montre que les mélilites ne contiennent généralement que 15 % mol de

$\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ (Figure III.7b). L'exception est un cristal situé dans la zone intermédiaire qui atteint une valeur de 39 % en mol de $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$.

1.3.2 Remarques conclusives

Les mélilites sont très courantes dans les scories (Wearing, 1983, Kucha et al., 1996, Ettler, 2000). Elles sont avec les kirschsteinites les phases porteuses de Ca les plus importantes dans le système étudié. Les mélilites déterminées dans les scories sont beaucoup plus riches en zinc et en plomb que les mélilites observées dans la nature et que les mélilites des scories métallurgiques décrites par Kucha et al (1996) et Ettler et al. (2001). On remarque également que la teneur en Pb augmente significativement vers la bordure des cristaux de mélilites (52 % en poids de PbO). D'après Ettler (2001) le plomb se comporte comme un élément incompatible et n'entre que dans la structure des silicates et surtout dans le verre, cela surtout à la fin de la cristallisation des scories. Dans les scories étudiées par Ettler (2000) la teneur en plomb ne dépasse pas 0,89 % en poids de PbO, mais les verres contiennent jusqu'à 20 % en poids de PbO. Dans notre cas, faute de verre dans les scories, le plomb entre dans la structure de mélilite à la place du calcium, surtout à la fin de la cristallisation.

Tableau III.5. Analyses chimiques et formules structurales des analogues des mélilites des paragenèse 1-1 (partie externe) et paragenèse 1-2 (partie interne)

	paragenèse 1-1						paragenèse 1-2	
	CH21			CH06			CH20	
	#6	#26	#8	#10	#23b	#13b	#64	#67
SiO ₂	37,21	35,63	23,22	37,27	38,39	38,50	40,80	41,15
TiO ₂	0	0	0,03	0,01	0,05	0,01	0,08	0
Al ₂ O ₃	0,31	0,41	0,24	0,44	0,05	1,55	2,12	2,10
FeO	0,15	0,96	1,21	0,39	0,19	0,6	4,68	5,34
MnO	0	0,03	0,01	0,02	0	0,11	0,50	0,20
MgO	3,26	3,13	1,17	1,20	1,63	2,24	8,90	7,16
CaO	33,30	29,53	8,95	33,90	35,80	36,03	36,84	37,64
Na ₂ O	0,56	0,60	0,17	0,40	0,38	0,31	0,76	0,49
K ₂ O	0,06	0,12	0,05	0,07	0,09	0,23	0,52	0,27
BaO	0,12	0	0	0,10	0	0,10	0	0,04
CdO	0,03	0,02	0,19	0	0,14	0	0	0,13
PbO	6,52	13,76	52,20	3,24	1,06	0,25	0,32	0,32
ZnO	18,97	17,57	13,67	22,62	23,01	20,31	2,80	4,56
total	100,5	101,7	101,1	99,73	100,8	100,5	98,32	99,40
formule structurale calculée sur la base de 7 oxygènes								
Si ⁺⁴	1,97	1,97	1,94	1,98	1,97	1,95	1,96	1,98
Ti ⁺⁴	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ⁺³	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,09	0,12	0,12
Fe ⁺²	0,01	0,04	0,08	0,02	0,01	0,03	0,19	0,21
Mn ⁺²	0	0	0	0	0	0	0,02	0,01
Mg ⁺²	0,26	0,26	0,15	0,09	0,12	0,17	0,64	0,51
Ca ⁺²	1,89	1,75	0,80	1,93	1,97	1,96	1,89	1,94
Na ⁺¹	0,06	0,06	0,03	0,04	0,04	0,03	0,07	0,05
K ⁺¹	0	0,01	0,01	0	0,01	0,02	0,03	0,02
Ba ⁺²	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd ⁺²	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb ⁺²	0,09	0,20	1,17	0,05	0,01	0	0	0
Zn ⁺²	0,74	0,72	0,84	0,89	0,87	0,76	0,10	0,16
Ak	25	25	14	9	12	18	69	58
Fe-ak	1	5	8	2	1	3	20	24
Ha	74	70	78	89	87	79	11	18

1.4 Inosilicates

Les inosilicates sont formés de chaînes simples ou doubles de tétraèdres SiO_4^{4-} . Les minéraux suivants appartiennent à ce groupe : pyroxènes, amphiboles et pyroxénoïdes.

Les scories métallurgiques de Świętochłowice contiennent des analogues des pyroxènes et de la wollastonite (pyroxénoïdes).

D'après Morimoto (1989) les pyroxènes forment une solution solide extensive avec des substitutions de différents cations. La formule générale peut être exprimée comme $\text{M}_2\text{M}_1\text{T}_2\text{O}_6$. Les cations entrent dans les sites octaédriques distordus M2 (Ca^{2+} , Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} et Mn^{2+}) et octaédriques réguliers M1 (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) qui se trouvent entre les chaînes de tétraèdres. Al^{3+} et Fe^{3+} peuvent remplacer Si^{4+} dans les tétraèdres T.

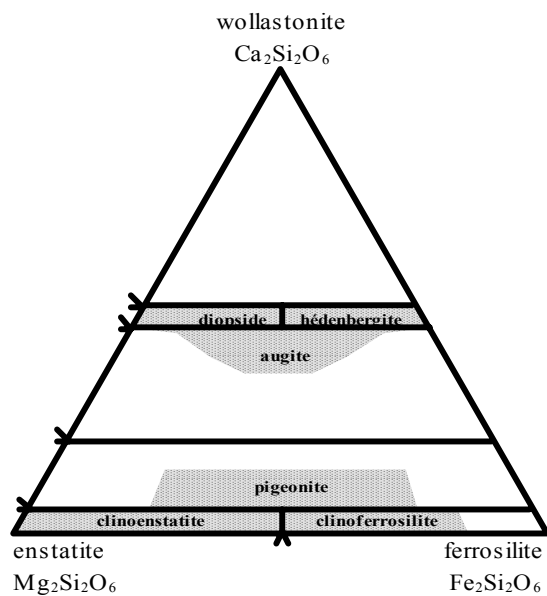


Figure III.8. Diagramme ternaire (Morimoto, 1989) avec les zones où la solution solide est possible entre les pyroxènes dans les conditions géologiques (Nesse, 2000).

Selon la composition chimique on divise les pyroxènes en quatre groupes : pyroxènes riches en Ca-Mg-Fe (Quad), pyroxènes riches en Na-Ca (Na-Ca), pyroxènes sodiques (Na) et autres pyroxènes (Others). Les pyroxènes Quad sont déterminés d'après leur structure et la teneur en $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (Wo - wollastonite), $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (En - enstatite) et $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (Fs – ferrosilite) (Morimoto 1989) (Figure III.8). On distingue deux structures de pyroxènes : clinopyroxènes (monocliniques) et orthopyroxènes (orthorombiques). Dans le milieu naturel, les orthopyroxènes qui forment une solution solide entre enstatite ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) et ferrosilite ($\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), peuvent contenir jusqu'à 5 % mol de $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$. Les clinopyroxènes se caractérisent par une teneur en Ca plus forte avec la même variation entre un pôle Fe et un pôle Mg. D'après Putnis (1992) la pigeonite n'a pas de solution solide avec l'augite dans les conditions naturelles, mais à " haute température " (en conditions artificielles) une solution solide entre ces deux clinopyroxènes est possible.

pyroxènes naturels zincifères

Dans le milieu naturel, des pyroxènes zincifères ont été décrits : jeffersonite $\text{Ca}(\text{Mn,Zn,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ (Fron del & Ito, 1966) et petedunnite $\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$ (Essene & Peacor, 1987). Pour une classification des clinopyroxènes riches en zinc, Essene & Peacor (1987) ont utilisé un diagramme ternaire avec les pôles suivants : diopside + hédénbergite, johannsenite ($\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$) et petedunnite (Figure III.9).

La présence d'aluminium dans les pyroxènes est liée à la substitution avec Si^{+4} et peut être variable selon les types de pyroxènes. Les études sur la substitution de $\text{Al}^{\text{VI}}\text{Al}^{\text{IV}} = (\text{Ca,Mg})\text{Si}$ montre que la composition de la série $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}(\text{Al,Si})\text{O}_6$ peut atteindre jusqu'à 45 % mol $\text{CaAl}(\text{Al,Si})\text{O}_6$ (Deer et al., 1997).

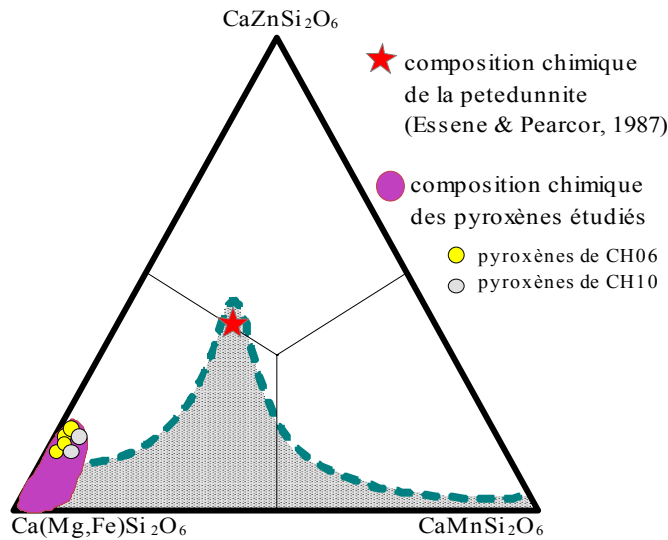


Figure III.9. Le système ternaire $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ - $\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$ proposé par Essene & Pearcor (1987) pour les pyroxènes riches en zinc dans les conditions géologiques avec la zone de la présence des pyroxènes de Świętochłowice. Les pyroxènes de deux échantillons ne se placent pas dans la zone des pyroxène zincifères naturels : CH06 (paragénèse 1-1) et CH10 (paragénèse 2-1).

analogues des pyroxènes

Les analogues des pyroxènes sont fréquents dans les scories métallurgiques (Wearing 1982, Kresten et al 2000). Ils apparaissent comme des clinopyroxènes : hédénbergite (Butler 1978, Wearing 1983, Lottermoser 2002, Ettlér et al. 2001), diopside (Butler 1977,) ou augite (Mahé-Le Carlier 1997) contenant de l'alumine et ils se forment dans les scories "longtemps refroidies" (Ettlér 2000, Butler 1978).

D'après Mahé-Le Carlier (1997) la présence d'aluminium en site T est liée à une vitesse de cristallisation plus rapide des pyroxènes qui provoque un déficit de charge suite à la substitution avec Si et ce déficit est comblé par l'entrée de Al en site M1. Cette entrée se fait au détriment de Mg. Mahé-Le Carlier (1997) observe également l'existence dans les scories étudiées d'une corrélation positive entre Fe et Al^{IV} et Al^{VI} , qui laisse supposer que les pyroxènes plus riches en Al seront plus riches en Fe. Lottermoser (2002) a observé également une substitution importante de Si par Al (jusqu'à 36 % en mol) dans les hédénbergites.

La concentration en zinc des pyroxènes provenant de scories métallurgiques peut être élevée ; d'après Lottermoser (2002) elle peut atteindre jusqu'à 7,54 % poids de ZnO. Dans les scories métallurgiques la wollastonite peut apparaître (Mahé-Le Carlier 1997, Lottermoser 2002).

1.4.1 Pyroxènes et wollastonite

Les pyroxènes sont une phase fréquente dans les scories de Świętochłowice. Ils sont présents dans les trois types de scories. Le type 3 est constitué presque essentiellement de cristaux de pyroxènes (paragénèse 3-1 et 3-2). Dans le type 1 et 2 (paragénèse 1-1, 1-2, 2-1) le pyroxène apparaît, mais de façon occasionnelle.

Tous les pyroxènes de Świętochłowice appartiennent aux pyroxènes Quad (Morimoto 1989). Les analyses chimiques montrent que des pyroxènes sont enrichis en Al (Tableau III.7, Tableau III.9) sauf les pyroxènes de la paragénèse 1-1 (Tableau III.7, échantillon CH06). Cette concentration relève la présence du pôle CaAlAlSiO_6 qui est lié avec la substitution de Tschermak $((\text{Fe},\text{Mg})^{\text{VI}}\text{Si}^{\text{IV}} = \text{Al}^{\text{VI}}\text{Al}^{\text{IV}})$. Les pyroxènes se caractérisent également par une concentration élevée en Zn.

Les analyses chimiques des pyroxènes de Świętochłowice ont été projetées sur le diagramme de classification Wo – En – Fs (Morimoto 1989) qui est calculé sur la base de $\text{Ca} + \text{Mg} + \Sigma\text{Fe}$ où $\Sigma\text{Fe} = \text{Fe}^{+2} + \text{Fe}^{+3} + \text{Mn}^{+2}$. Mais, cette normalisation a été recalculée en tenant compte de la teneur élevée en Al et Zn de ces pyroxènes ;

dans la somme ΣFe on a donc ajouté Zn^{+2} ;

pour Ca on a appliqué l'équation suivante :

$$\text{Ca} = \text{Ca}^{+2}_{\text{totale}} - \text{Al}^{\text{VI}} \quad \text{où} \quad \text{Al}^{\text{VI}} = 1 - (\text{Fe}^{+2} + \text{Mg}^{+2} + \text{Mn}^{+2})$$

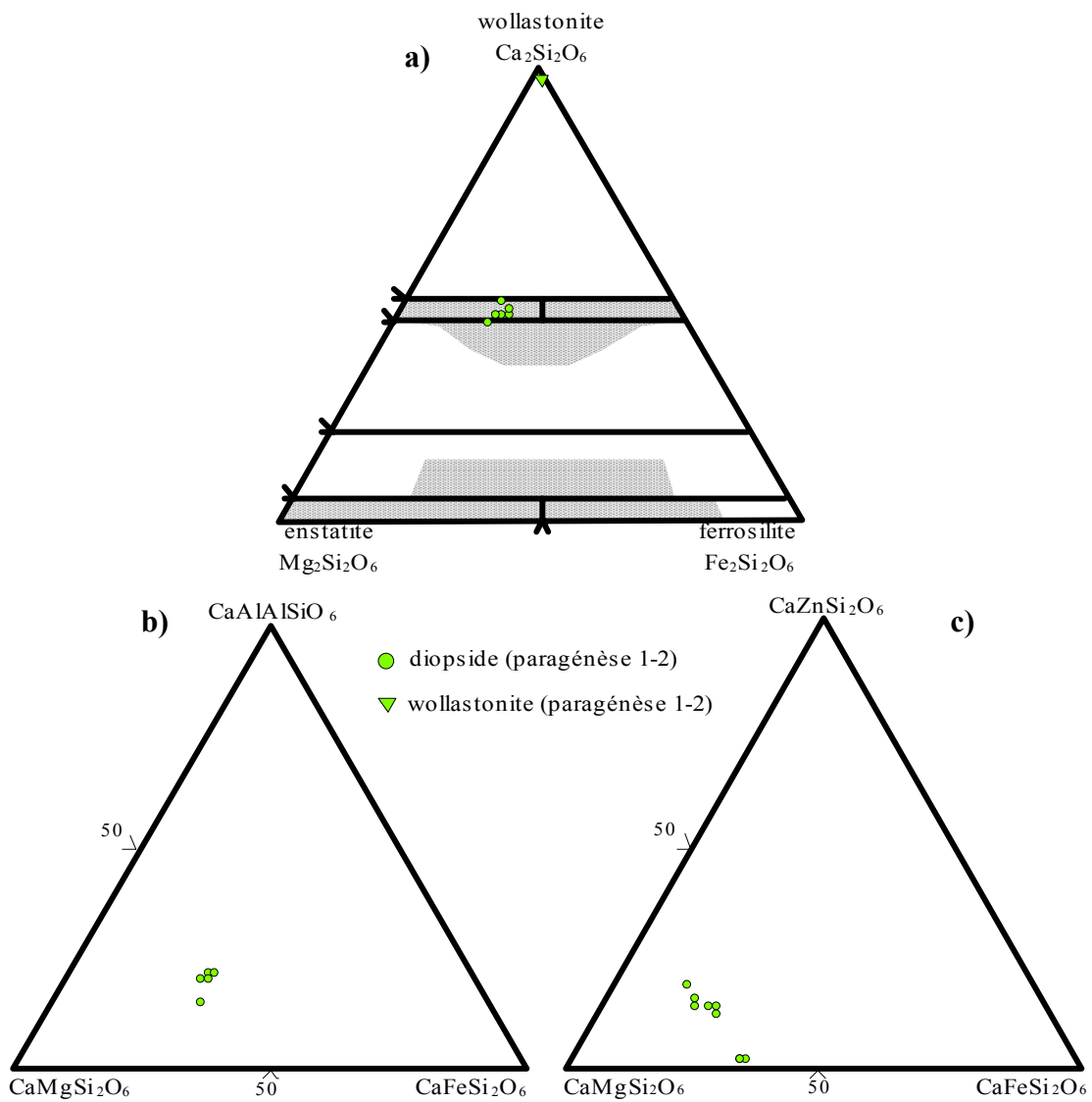


Figure III.10. Projection de la composition chimique des pyroxènes des scories de type 1 dans le diagramme : a) wollastonite – enstatite - ferrosilite (d'après Morimoto, 1989 et Nesse, 200), b) $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ - CaAlAlSiO_6 , c) $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$

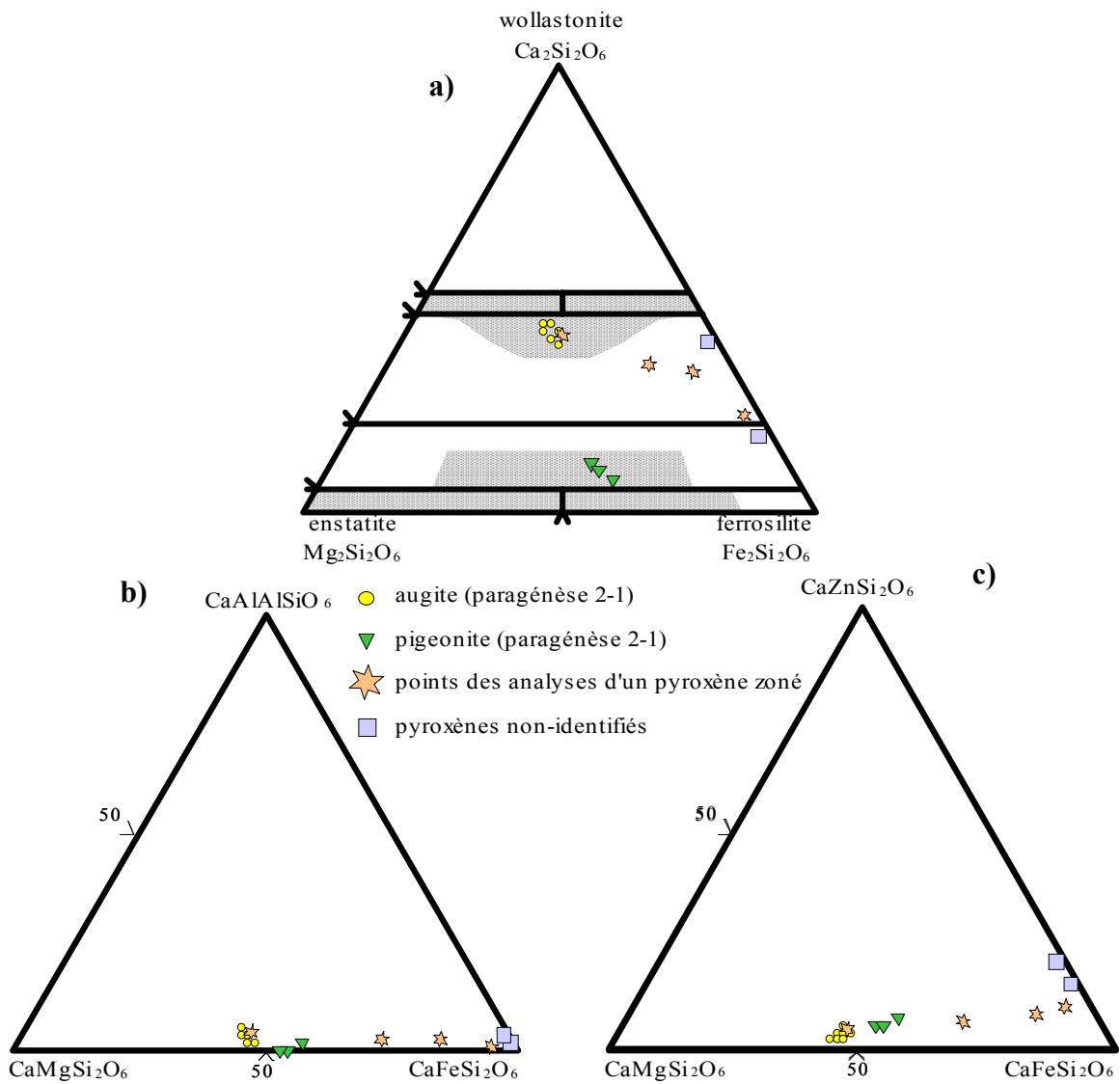


Figure III.11. Projection de la composition chimique des pyroxènes des scories de type 2 dans les diagrammes : a) wollastonite – enstatite - ferrosilite (d'après Morimoto, 1989 et Nesse, 2000), b) $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ - CaAlAlSiO_6 , c) $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$

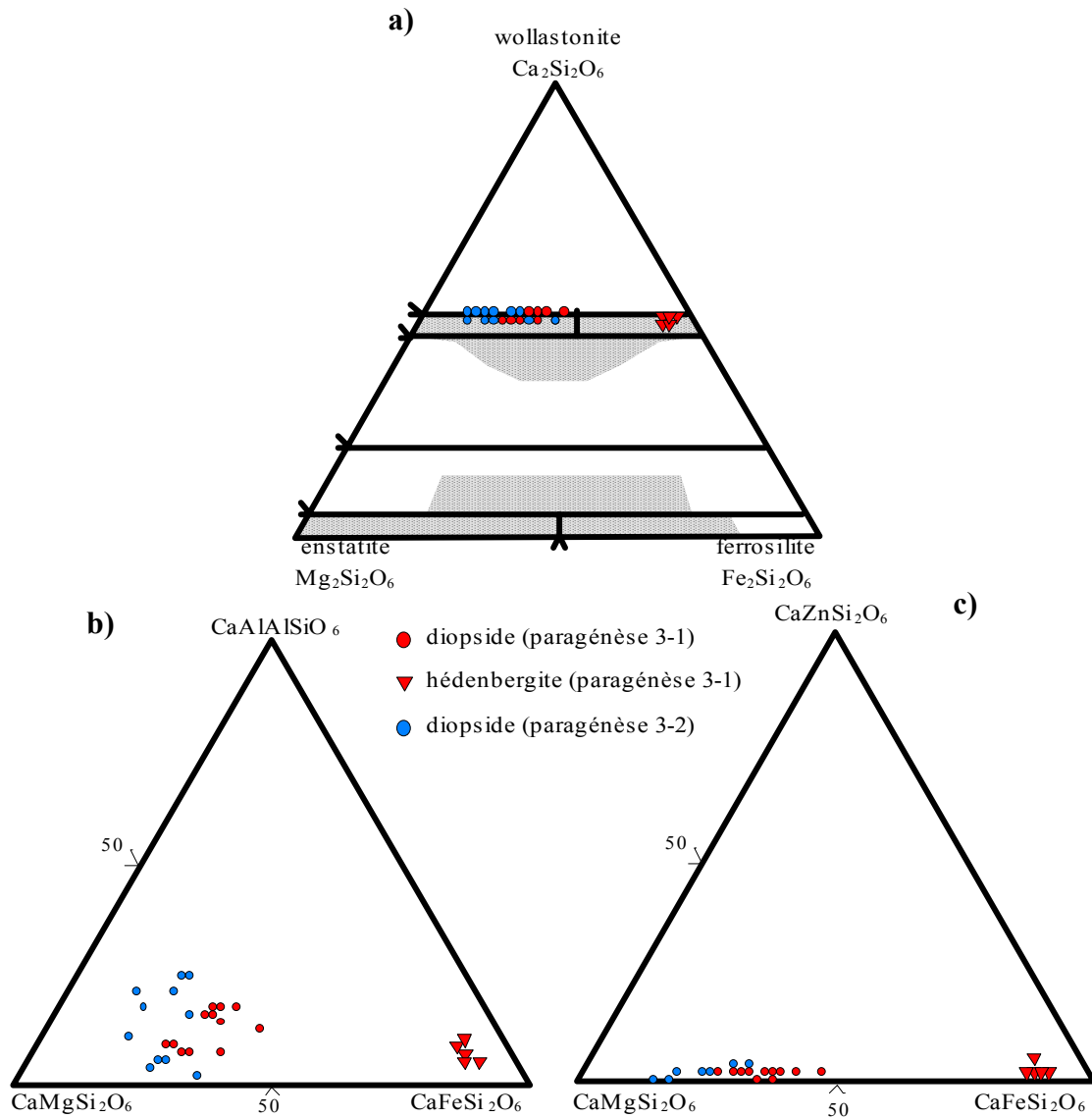


Figure III.12. Projection de la composition chimique des pyroxènes des scories de type 3 dans le diagramme : a) wollastonite – enstatite - ferrosilite (d'après Morimoto, 1989 et Nesse, 2000), b) $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ - CaAlAlSiO_6 , c) $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$

La projection sur le diagramme montre que les pyroxènes des paragénèses 1-2 et 3-1 appartiennent à la série diopside – hédénbergite ont une composition de diopside (Tableau III.8, Figure III.10a, Figure III.12a). Mais, dans la paragénèse 3-1, la zone intermédiaire contient également des hédénbergites (Tableau III.8, analyse représentative n° # 22, Figure III.12a). Les pyroxènes de la paragénèse 2-1 sont différents, leur composition chimique est importante mais variable en Ca. On a constaté la présence d'augites et de pigeonite, mais certaines analyses les placent dans la zone du diagramme où les pyroxènes naturels ne forment pas une solution solide (Tableau III.7 analyses n° #3 et les analyses d'un pyroxène zoné : #z2, #z3, #z4, Figure II.11a).

Pour présenter la variation de la concentration Al^{VI} dans les différents échantillons, le système ternaire $CaMgSi_2O_6 - CaFeSi_2O_6 - CaAlAlSiO_6$ a été construit (Figure III.10b, Figure III.11b, Figure III.12b). Il montre que les pyroxènes des scories de type 3 contiennent jusqu'à 25 % mol de $CaAlAlSiO_6$ (Figure III.10b).

Dans les pyroxènes des scories de types 1 et 2, la teneur en Zn est très variable et peut atteindre de 0,2 % à 7,7 % en poids de ZnO (Tableau III.7, Tableau III.8). Les pyroxènes des scories de type 3 ont une teneur en zinc faible qui ne dépasse pas 0,8 % en poids (Tableau III.8). Dans le diagramme pour les pyroxènes riches en zinc proposé par Essene & Peacor (1987), les pyroxènes des paragénèses 1-2, 2-1, 3-1 et 3-2 se situent dans la zone où les pyroxènes naturels peuvent exister. Les pyroxènes des scories de la paragénèse 1-1 se placent au dessus du domaine des pyroxènes naturels (Figure III.9). La variation de la concentration de zinc est mieux visible sur les diagrammes $CaMgSi_2O_6 - CaFeSi_2O_6 - CaZnSi_2O_6$ (Figure III.10c, Figure III.11c, Figure III.12c).

Les diagrammes Fe en fonction de Zn des pyroxènes des paragénèses 1-2, 2-1, 3-1 et 3-2 (Figure III.13a) montrent une corrélation positive entre le zinc et le fer. Le Zn en site octaédrique est accompagné d'une entrée de Fe. Pour la paragénèse 1-1 la situation s'inverse (Figure III.13b), une corrélation négative entre Fe et Zn montre que le zinc entre dans la structure au détriment de Fe.

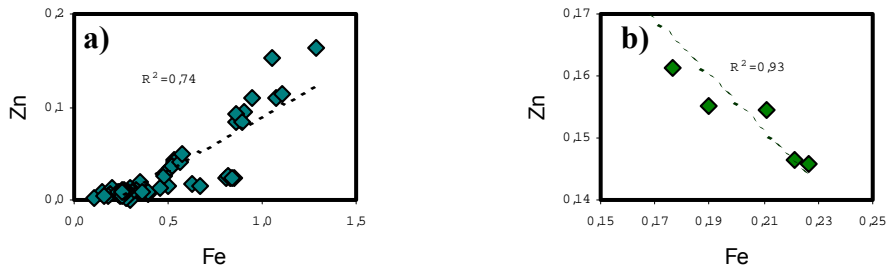


Figure III.13. Représentation dans les diagrammes Fe en fonction de Zn des compositions chimiques des pyroxènes : a) des paragénèses 1-2, 2-1, 3-1, 3-2 et b) des pyroxènes des paragénèses 1-1

Une zonation optique dans un cristal de pyroxène de l'échantillon CH10 a été observée et elle correspond à une zonation chimique (Tableau III.7, Figure III.8a, Planche Photos III.1b) : la bordure du cristal est enrichie en Fe et Zn, tandis que le cœur est enrichi en Mg et Ca.

Dans l'échantillon CH10 des cristaux séparés de wollastonite ont été analysés (Tableau III.8, analyse n° # 15*, Figure III.7a, Planche photos III.2a). La composition chimique des différents cristaux est similaire. Dans leurs structures ils peuvent jusqu'à 0,5 % en poids de ZnO.

1.4.2 Remarques conclusives

Toutes les scories étudiées contiennent des pyroxènes mais seules les paragénèses 3-1 et 4-1 sont essentiellement formées par cette phase. Dans d'autres paragénèses, ils existent comme une phase accessoire. Les études montrent que les pyroxènes s'y trouvent surtout sous forme de diopside et d'hédenbergite. Leur composition chimique est très variable et certaines analyses de compositions chimiques se placent hors de la zone de la solution solide possible dans les conditions naturelles.

Les pyroxènes contiennent du zinc à une teneur < 7,7 % en poids de ZnO, mais cela est déjà hors du pôle de la solution solide possible dans le diagramme proposé par Essene & Pearce (1987). Les pyroxènes ne contiennent pas ou très peu de PbO (<0,08 % en poids).

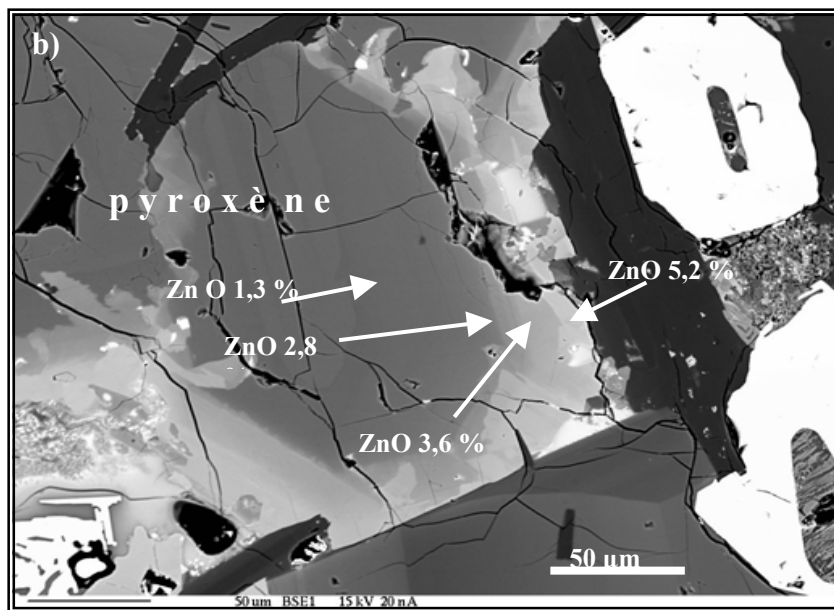
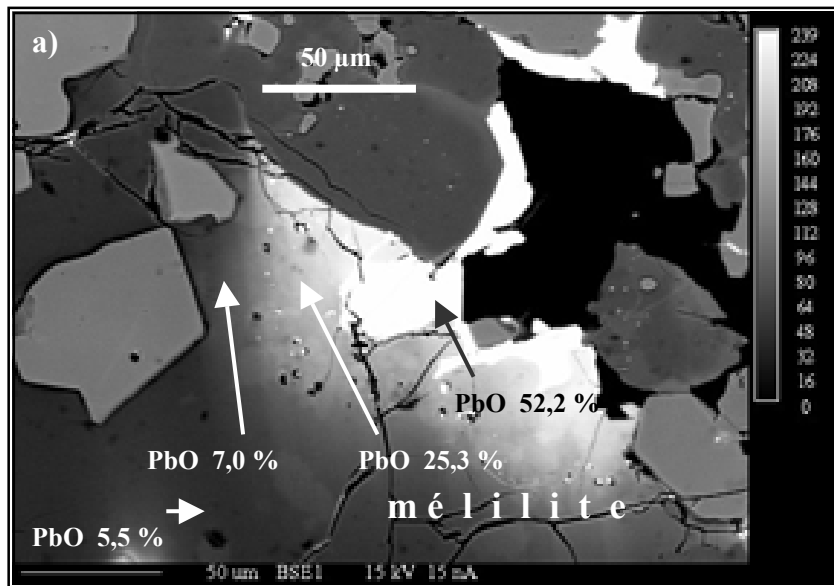


Planche Photos III.1. Images BSE de la zonation chimique des phases primaires : a) paragénèse 1-1 (CH21) ; cristal xénomorphe de mélilite, les teneur en PbO (% en poids) augmentent considérablement vers le bord de 5 à 52 % en poids de PbO, b) paragénèse 2-1 (CH10) ; cristal xénomorphe de pyroxène, les teneurs en ZnO (% en poids) augmentent de 1,3 à 5,2 % en poids de ZnO vers le bord (Tableau III.8 avec les analyses complètes)

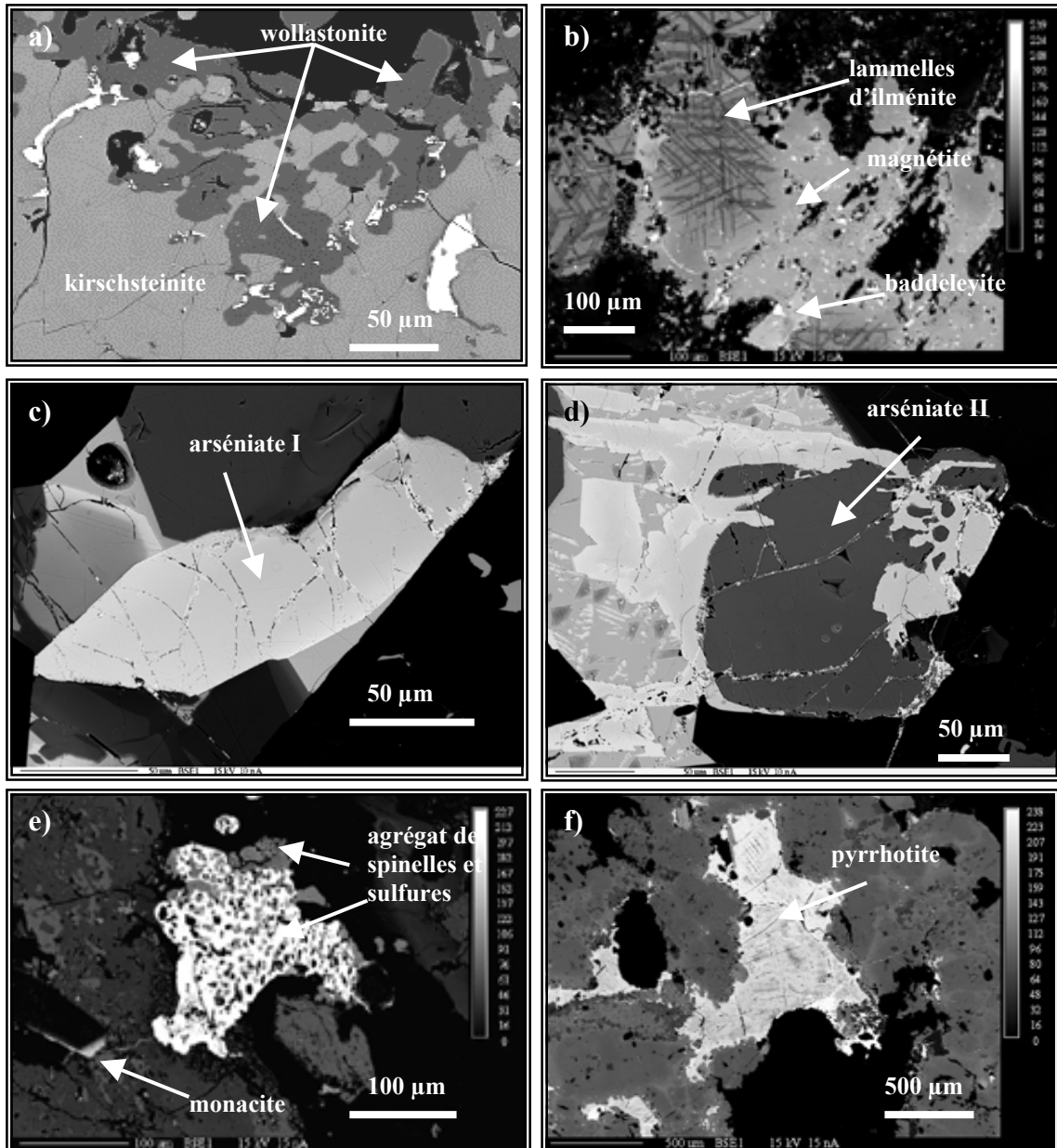


Planche photos III.2. Images BSE des phases primaires : a) les cristaux de wollastonite (scorie de type 1, paragenèse 1-2, CH06), b) lamelles d'exsolution d'ilménite dans la magnétite, on voit également un grain de baddeleyite au bord de cristal de magnétite (paragenèse 1-2, CH20), c) cristal automorphe d'arséniate I proche avec sa composition chimique de johnbaumite $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$, d) cristal xénomorphe d'arséniate II proche avec sa composition chimique de mimétite $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ (paragenèse 4-1, CH15), e) agrégat fréquent de spinelles et sulfures avec la monacite cristallisée sur une latte de bytownite (paragenèse 3-1, 1LP3), f) cristal de pyrrhotite (paragenèse 1-2, CH18).

Tableau III.7. Analyses chimiques et formules structurales des analogues de pyroxènes de la paragégnèse 2-1

paragégnèse 2-1										
CH10							CH10 (zonation chimique d'un cristal)			
	#37	#42b	#2c-f	#47b	#1	#3	#z1	#z2	#z3	#z4
SiO ₂	47,97	49,84	49,51	48,13	50,02	44,78	48,96	47,60	46,27	45,63
TiO ₂	0,95	0,26	0,26	0,34	0,28	0,38	0,36	0,26	0,20	0,18
Al ₂ O ₃	3,68	0,47	0,85	1,21	1,77	0,91	2,57	1,50	1,63	0,90
FeO	14,81	27,28	25,96	25,81	16,34	37,34	15,81	25,30	30,65	36,00
MnO	0,39	1,05	1,08	1,01	0,55	1,17	0,47	0,79	0,98	1,15
MgO	10,14	12,99	13,07	12,39	10,83	0,28	10,06	5,53	2,44	1,10
CaO	19,81	4,04	5,36	6,55	18,38	7,15	19,62	15,57	14,05	9,31
Na ₂ O	0,10	0,12	0,03	0,11	0,06	0,19	0,09	0,11	0,10	0,14
K ₂ O	0	0,01	0,03	0,01	0	0	0	0	0,01	0,01
CdO	0	0	0,08	0	-	-	-	0	0	0
PbO	0	0	0,08	0,02	-	-	-	0	0	0
ZnO	0,95	3,25	3,15	2,97	1,50	7,74	1,28	2,77	3,57	5,16
total	98,8	99,31	99,43	98,55	99,73	99,94	99,22	99,43	99,90	99,58
formule calculée sur la base de 6 oxygènes										
Si ⁺⁴	1,87	1,98	1,96	1,93	1,94	1,95	1,91	1,94	1,93	1,96
Ti ⁺⁴	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Al ^{IV}	0,10	0,01	0,03	0,06	0,05	0,04	0,08	0,05	0,07	0,04
Al ^{VI}	0,07	0,01	0,01	0	0,03	0,01	0,04	0,02	0,01	0,01
Fe ⁺²	0,48	0,91	0,86	0,87	0,53	1,36	0,52	0,86	1,07	1,29
Mn ⁺²	0,01	0,04	0,04	0,03	0,02	0,04	0,02	0,03	0,03	0,04
Mg ⁺²	0,59	0,77	0,77	0,74	0,63	0,02	0,59	0,34	0,15	0,07
Ca ⁺²	0,83	0,17	0,23	0,28	0,76	0,33	0,82	0,68	0,63	0,43
Na ⁺¹	0,01	0,01	0	0,01	0	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
K ⁺¹	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd ⁺²	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb ⁺²	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn ⁺²	0,03	0,10	0,09	0,09	0,04	0,25	0,04	0,08	0,11	0,16
wo	43	9	12	14	39	17	42	34	32	21
en	30	39	41	37	32	1	30	17	8	4
fs	27	52	47	49	30	82	29	49	61	75

Tableau III.8. Analyses chimiques et formules structurales des analogues des pyroxènes de la paragenèse 1-2, 3-1 et 3-2

	paragenèse 3-2		paragenèse 3-1				paragenèse 1-2			
	1LP1		1LP2		1LP3		CH06		CH20	
	#56	#81	#3	#22	#4p	#22	#14	#15*	#46	#52
SiO ₂	43,75	49,58	43,99	44,90	47,91	48,42	49,23	51,22	45,08	43,00
TiO ₂	0,94	0,32	0,74	0,08	0,40	0,32	0,01	0,19	1,57	1,76
Al ₂ O ₃	13,82	4,52	11,33	3,59	5,73	6,10	1,80	0,03	10,17	13,20
FeO	6,44	7,45	9,36	24,18	10,66	7,89	4,35	0,21	8,67	8,30
MnO	0,33	0,24	0,17	1,63	0,31	0,20	0,41	0,14	0,45	0,29
MgO	9,46	13,33	9,37	1,65	10,13	11,98	12,43	0,01	9,47	8,80
CaO	25,09	23,93	24,06	21,47	23,99	24,32	24,29	48,35	24,15	23,76
Na ₂ O	0	0	0,02	0,12	0,04	0,01	0,14	0,02	0,03	0,04
K ₂ O	0	0	0	0	0,01	0	0	0	0	0
CdO	0	0	0	0	0	0	0	0,05	0,04	0,16
PbO	0	0,05	0	0	0,05	0,03	0,03	0,01	0	0
ZnO	0,43	0,30	0,35	0,76	0,28	0,19	6,53	0,48	0,28	0,39
total	100,3	99,72	99,39	98,38	99,51	99,46	99,22	100,7	99,91	99,70
formule structurale calculée sur la base de 6 oxygènes										
Si ⁺⁴	1,64	1,86	1,68	1,87	1,83	1,83	1,90	1,98	1,70	1,63
Ti ⁺⁴	0,03	0,01	0,02	0	0,01	0,01	0	0,01	0,04	0,05
Al ^{IV}	0,33	0,13	0,30	0,13	0,16	0,16	0,08	0	0,26	0,32
Al ^{VI}	0,28	0,07	0,21	0,05	0,10	0,11	-	-	0,19	0,27
Fe ⁺²	0,20	0,23	0,30	0,84	0,34	0,25	0,14	0,01	0,27	0,26
Mn ⁺²	0,01	0,01	0,01	0,06	0,01	0,01	0,01	0	0,01	0,01
Mg ⁺²	0,53	0,75	0	0,10	0,58	0,67	0,72	0	0,53	0,50
Ca ⁺²	1,01	0,96	0,68	0,96	0,98	0,98	1	2,00	0,98	0,97
Na ⁺¹	0	0	0,04	0,01	0	0	0,01	0	0	0
K ⁺¹	0	0	0,02	0	0	0	0	0	0	0
Cd ⁺²	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb ⁺²	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn ⁺²	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,19	0,01	0,01	0,01
wo	50	49	49	49	49	49	49	99	49	48
en	35	38	32	5	31	36	35	0	33	33
fs	15	13	18	46	19	14	16	1	18	19

1.5 Tectosilicates

Les tectosilicates comprennent le quartz, les groupes des feldspaths et des feldspatoïdes. Les tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ sont tous liés par leurs sommets pour former un réseau tridimensionnel répondant à la formule structurale SiO_2 . Les minéraux de ce groupe sont des aluminosilicates sauf le quartz. Les valences sont équilibrées par incorporation de cations tels que Na^+ , K^+ ou Ca^{+2} .

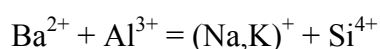
La formule générale des feldspaths est AT_4O_8 où le site T peut être occupé par Al, Si et le site A par les cations divalents comme Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} ou les cations monovalents : Na^+ , K^+ , Rb^+ , NH_4^+ (Ribbe 1983).

Les scories de Świętochłowice contiennent des feldspaths : plagioclases, feldspaths de baryum, feldspaths de plomb, des feldspatoïdes (leucite) et du quartz.

Feldspaths et feldspatoïdes naturels

Les feldspaths sont constitués par trois pôles extrêmes : feldspath potassique (orthose) KAlSi_3O_8 , albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ et anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Figure III.14a).

Le baryum qui est présent en petite quantité dans une majorité de feldspaths naturels, peut former deux feldspaths de Ba : le celsian qui contient au moins 90 % mol de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ et le hyalophane généralement riche en KAlSi_3O_8 où $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ est entre 5% mol et 30 % mol. Les feldspaths dans lesquels $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 > 50$ % en mol sont très rares (Deer et al., 1963). Il est possible qu'il existe deux séries de feldspaths riches en Ba : feldspath alcalin – hyalophane - celsian et plagioclase – calciocelsiane – celsian (Cn), mais il n'y a pas assez de données pour confirmer la continuité de ces séries surtout au-dessus de Cn_{50} (Deer et al., 1963). Fortey & Beddoe-Stephens (1982) ont observé le celsian et le hyalophane dans les roches métamorphiques riches en quartz. Les résultats présentés par ces auteurs mettent en évidence une corrélation positive entre Al et Ba (Fortey & Beddoe-Stephens, 1982) :



Les feldspatoïdes sont constitués d'anneaux de six tétraèdres reliés entre eux par des anneaux de quatre tétraèdres. Par leur structure et leurs propriétés physiques, ils ressemblent aux

feldspaths, mais sont plus pauvres en silice. La leucite KAlSi_2O_6 et la néphéline $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ appartiennent à ce groupe. La leucite naturelle est une phase généralement pure, mais une substitution limitée de K par Na et Al par Fe^{+3} est possible (Nesse, 2000). Dans la structure des analogues synthétiques de la leucite les cations suivants peuvent apparaître : Rb, Cs à la place de K et Be, Ni, Li, Fe à la place de Si (Henderson, 1983).

analogues des feldspaths et feldspathoïdes

Les feldspaths et les feldspathoïdes ont été observés dans certaines scories métallurgiques. Bielankin et al. (1957) mentionnent la présence fréquente des plagioclases dans les mâchefers et les scories de haut fourneau. Les plagioclases forment une phase fréquente dans les résidus d'incinération des déchets (Traber et al., 1998). La présence exceptionnelle d'un plagioclase zoné de $\text{An}_{89}\text{Ab}_{11}$ au $\text{An}_{83}\text{Ab}_{17}$ a été observée dans les scories de la métallurgie de l'étain (Wearing, 1983).

Le hyalophane a été décrit par Parsons et al. (2001) dans les scories provenant de la métallurgie de Cu, Zn, Pb, Ag et Au. Les analyses chimiques présentées par ces auteurs montrent que le hyalophane contient en moyenne 13 % en poids de BaO et jusqu'à 5,2 % poids de PbO.

Eggers & al. (2000), Kersten & al. (2000) et Kronz (2000) mentionnent la présence de la leucite dans des scories médiévales.

1.5.1 Plagioclase

Les plagioclases en forme de lattes constituent la phase la plus fréquente des scories de type 2 (paragénèse 2-1). Leur composition chimique correspond à une anorthite (Tableau III.9, Figure III.14b). Ils contiennent du fer (jusqu'à 1,5 % en poids de FeO). Les plagioclases des agrégats grossiers sont enrichis en silice (Tableau III.9, échantillon CH10 analyse n° # 3).

Dans la scorie de type 3, les plagioclases sont très rares. La paragénèse 3-2 (partie externe de la scorie) contient des feldspaths avec une composition d'anorthite et la paragénèse 3-1 (cœur de la scorie) des feldspaths avec la composition de bytownite (Tableau III.9, Figure III.14b). Ces phases sont enrichies en baryum (0,44 – 1,10 % en poids de BaO) et en fer (jusqu'à 0,9 % en poids de FeO).

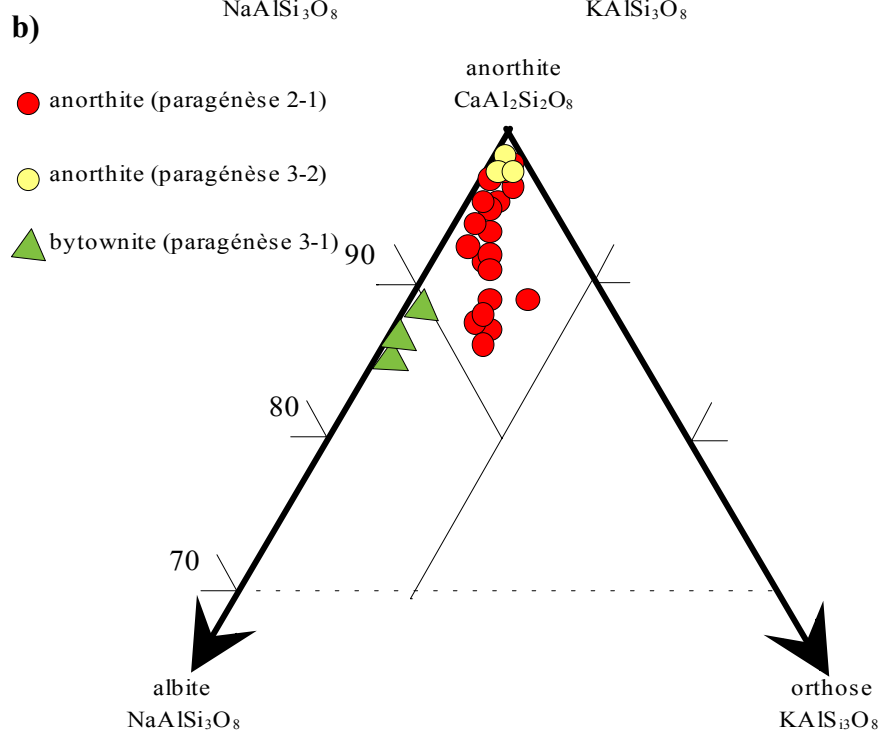
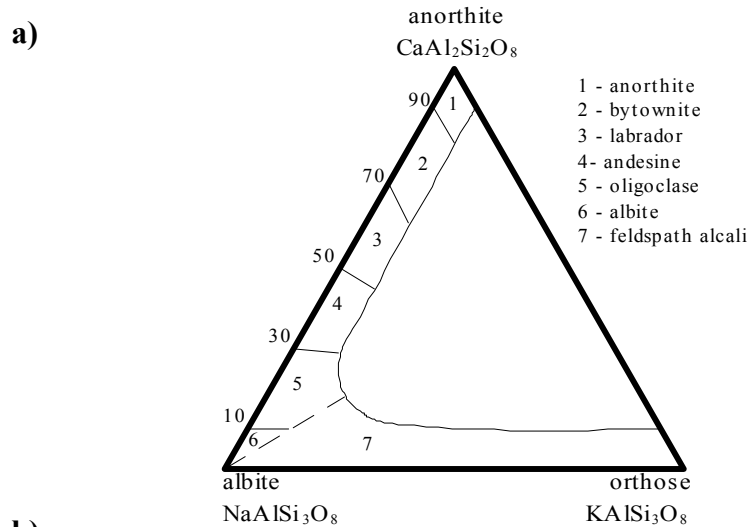


Figure III.14. Diagramme ternaire $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8 montrant : a) domaines de composition des feldspaths (d'après Nesse, 2000), b) projection des analyses des feldspaths déterminés dans les scories étudiées.

1.5.2 Feldspath de baryum (hyalophane)

Les feldspaths riches en baryum sont présents dans la scorie de type 2 (paragénèse 2-1) sous forme de lattes et dans la scorie de type 3 (paragénèse 3-1) sous forme de cristaux xénomorphes. Les analyses chimiques montrent que les concentrations en certains éléments peuvent varier de manière significative selon l'échantillon (Tableau III.10) ; les feldspaths de

Ba des scories de type 2 sont enrichis en silice, potassium et plomb (dans certains cristaux le plomb dépasse 3 % en poids de PbO). En revanche, les feldspaths des scories de type 3 ont plus d'aluminium et de baryum et peuvent contenir jusqu'à 54 % en mol de $BaAl_2Si_2O_8$. En étudiant les résultats des analyses chimiques, on observe une discontinuité : certains feldspaths ont 3 à 15 % en mol de $BaAl_2Si_2O_8$ et les autres 36 à 54 % en mol de $BaAl_2Si_2O_8$ (Figure III.15). De ce fait, les hyalophanes présentent deux compositions chimiques distinctes : hyalophane I (2 à 8 % en poids de BaO) et le hyalophane II (19 à 25 % en poids de BaO).

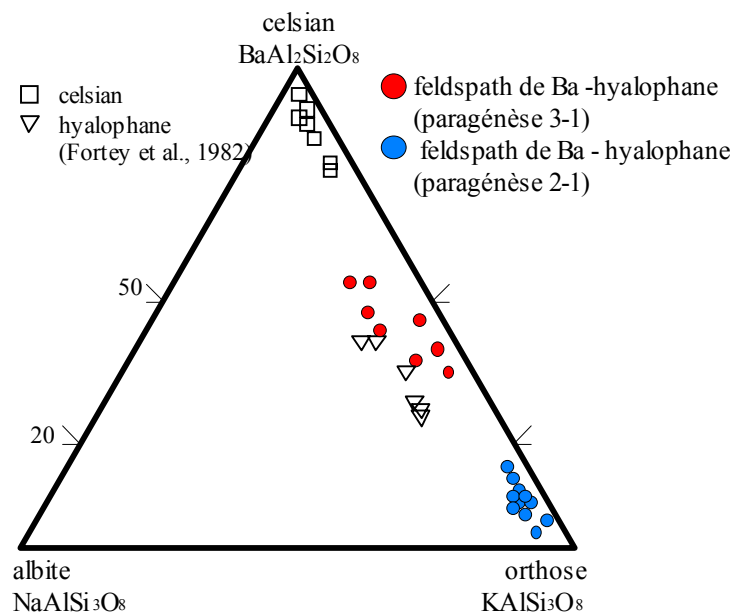


Figure III.15. Projection de la composition chimique des feldspaths riches en Ba dans le diagramme celsian – albite – orthose, pour comparaison des analyses des hyalophanes et des celsians naturelles (Fortey et al., 1982) ont été ajoutés dans le diagramme.

Dans le diagramme Ba en fonction de K une corrélation négative existe ; Ba se situe donc en substitution avec K. D'autre part, le diagramme Ba en fonction de Al montre une corrélation positive entre ces éléments, ce qui veut dire que l'entrée d'aluminium en site T est accompagnée d'une entrée de Ba en site A (Figure III.16).

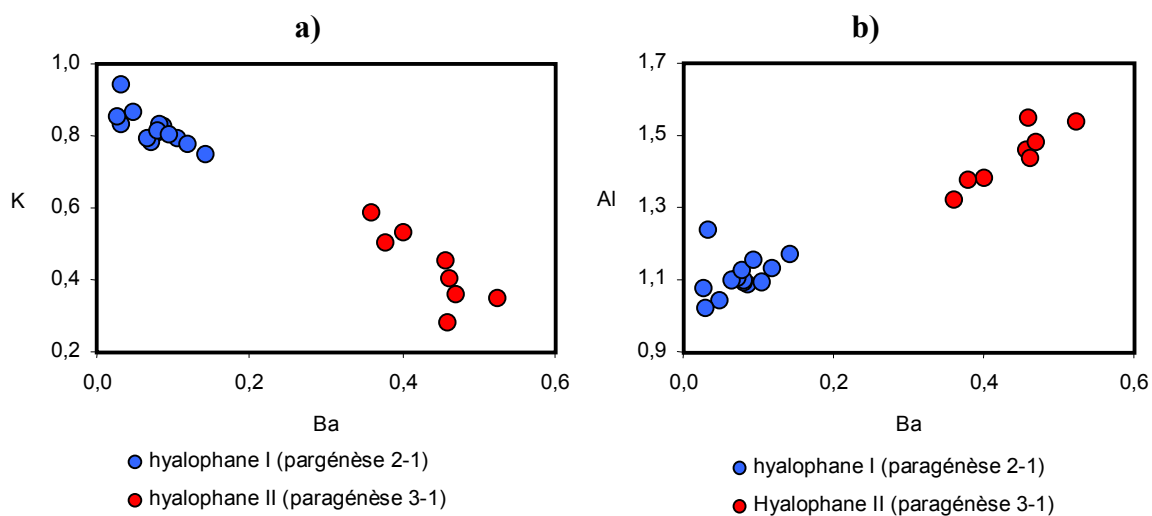


Figure III.16. Représentation dans le diagramme Ba en fonction de K et Al des compositions chimiques des feldspaths de Ba : a) corrélation négative entre Ba et K, b) corrélation positive entre Ba et Al.

1.5.3 Feldspath de plomb

Dans la paragénèse 4-1 (scorie de type 4) des feldspaths avec une composition chimique fortement enrichie en plomb cristallisent en forme de lattes (jusqu'à 1 mm). La teneur en Pb atteint 13,5 % en poids de PbO (Tableau III.11). (Figure III.17).

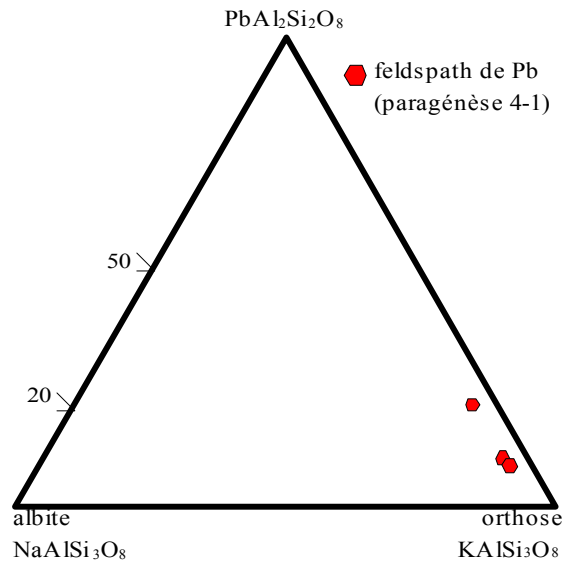


Figure III.17. Projection de la composition chimique des feldspaths riches en Pb de la paragénèse 4-1 dans le diagramme ternaire albite – orthose - $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

1.5.4 Leucite

La leucite apparaît dans les scories de type 1 (paragénèse 1-2) et de type 3 (paragénèse 3-1). Les plus souvent elle cristallise au bord des vacuoles. Les analyses chimiques sont présentées dans le Tableau III.12. La teneur en baryum est assez variable ; de 0,04 à 5,51 % en poids de BaO. La concentration en plomb peut atteindre 1,59 % en poids de PbO.

1.5.5 Quartz

La présence de quartz a été détectée par l'analyse aux rayons X et confirmée par l'observation microscopique (microscope optique et MEB) dans la partie externe de la scorie de type 3 (paragénèse 3-2).

Le quartz se présente sous forme de grands cristaux xénomorphes parmi la pâte aphanitique. Ce sont de rares grains isolés qui semblent être le reste d'ajouts qui n'ont pas été fondus durant le processus métallurgique. Ils sont très souvent fracturés.

1.5.6 Remarques conclusives

Les tectosilicates présents dans les scories examinées sont des plagioclases (anorthite et bytownite) et des feldspaths de Ba dans les scories de type 2 et 3, les feldspaths de Pb dans la scorie 4 et la leucite dans les scories 1 et 3. Ces phases sont des porteuses de plomb et de baryum.

Tableau III.9. Analyses chimiques et formules structurales des analogues des plagioclases de la paragenèse 2-1, 3-1 et 3-2

	paragenèse 3-2		paragenèse 3-1		paragenèse 2-1				
	1LP1		1LP3		CH10			CH24	
	#50	#58	#23	#32	#39b	#16'	#3	#49'	#51'
SiO ₂	43,43	43,11	45,81	46,60	44,57	43,38	46,95	44,96	44,59
TiO ₂	0	0	0	0	0,06	0,02	-	0,07	0,06
Al ₂ O ₃	34,06	34,11	32,49	32,15	34,64	35,46	31,43	34,85	35,29
FeO	0,75	0,46	0,90	0,53	0,40	0,61	1,55	0,58	0,24
CaO	19,20	19,95	17,07	16,86	18,49	19,24	17,51	18,58	18,13
Na ₂ O	0,19	0,13	1,17	1,60	0,56	0,16	0,83	0,72	0,34
K ₂ O	0,19	0,15	0,09	0,17	0,58	0,13	0,71	0,24	0,41
BaO	1,08	0,44	1,10	0,83	0,19	-	0,09	-	-
CdO	-	-	-	-	0	0,05	0	0	0,06
PbO	0,05	0	0,01	0,01	0,09	0,16	0,16	0,03	0,10
ZnO	0,05	0,11	0,30	0	0,17	0,04	-	0,17	0
total	99,00	98,46	98,94	98,75	99,75	99,25	99,23	100,2	99,22
formule calculée sur la base de 8 oxygènes									
Si ⁺⁴	2,06	2,04	2,16	2,19	2,07	2,03	2,20	2,08	2,07
Ti ⁺⁴	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ⁺³	1,90	1,91	1,80	1,78	1,90	1,95	1,73	1,90	1,93
Fe ⁺²	0,03	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02	0,06	0,02	0,01
Ca ⁺²	0,97	1,01	0,86	0,85	0,92	0,96	0,88	0,92	0,90
Na ⁺¹	0,02	0,01	0,11	0,15	0,05	0,01	0,08	0,06	0,03
K ⁺¹	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,04	0,01	0,02
Ba ⁺²	0,02	0,01	0,02	0,02	0	-	0	-	-
Cd ⁺²	-	-	-	-	0	0	0	0	0
Pb ⁺²	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn ⁺²	0	0	0,01	0	0,01	0	0	0,01	0
or	1	1	1	1	3	1	4	2	3
ab	2	1	11	14	5	1	8	6	3
an	97	98	88	85	92	98	88	92	94

Tableau III.10. Analyses chimiques et formules structurales des analogues de feldspaths de baryum dans les paragénèses 2-1 et 3-1, et de feldspaths de plomb de la paragénèse 4-1.

	hyalophane II				hyalophane I			feldspaths de Pb	
	paragénèse 3-1				paragénèse 2-1			paragénèse 4-1	
	1LP3		1LP2		CH10			CH15	
	#11	#20	#28	#29	#39	#7	#6	#4	#5
SiO ₂	43,97	49,04	48,50	46,18	57,24	61,76	58,65	57,81	52,13
TiO ₂	0,13	0	0	0	0,10	0	0	0	0,07
Al ₂ O ₃	23,63	21,99	22,00	22,82	20,35	18,10	19,02	18,37	18,65
FeO	0,52	0,38	0,84	0,76	0,60	0,45	0,57	0,59	0,92
CaO	0,67	0,50	0,33	0,68	1,23	0,25	0,57	0,11	0,60
Na ₂ O	0,88	0,96	0,42	0,40	0,41	0,46	0,49	0,63	0,55
K ₂ O	4,98	7,48	7,82	6,59	12,03	13,56	12,63	12,75	9,87
BaO	24,19	18,14	19,16	21,40	7,43	1,60	3,37	1,21	0,66
CdO	0	-	0	0	0	0	0	0	0
PbO	0	0	0	0	0,18	2,45	3,05	6,85	13,70
ZnO	0,09	0	0,01	0,11	0,04	-	-	0,15	0,46
total	99,06	98,49	99,08	98,94	99,61	98,63	98,35	98,32	97,61
formule calculée sur la base de 8 oxygènes									
Si ⁺⁴	2,43	2,60	2,59	2,51	2,80	2,97	2,88	2,89	2,78
Ti ⁺⁴	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ⁺³	1,54	1,38	1,38	1,46	1,17	1,02	1,10	1,08	1,17
Fe ⁺²	0,02	0,02	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04
Ca ⁺²	0,04	0,03	0,02	0,04	0,06	0,01	0,03	0,01	0,03
Na ⁺¹	0,09	0,10	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,06	0,06
K ⁺¹	0,35	0,51	0,53	0,46	0,75	0,83	0,79	0,81	0,67
Ba ⁺²	0,52	0,38	0,40	0,46	0,14	0,03	0,06	0,02	0,01
Cd ⁺²	0	-	0	0	0	0	0	0	0
Pb ⁺²	0	0	0	0	0	0,03	0,04	0,20	0,10
Zn ⁺²	0	0	0	0	0	-	-	0,01	0,02
cn	54	38	41	48	15	3	7	x	x
ab	10	10	4	4	4	5	5	x	x
or	36	52	55	48	81	92	88	x	x

Tableau III.11. Analyses chimiques et formules structurales des analogues de leucites de la paragenèse 1-2 et de la paragenèse 3-1

	paragenèse 3-1		paragenèse 1-2				
	1LP3		CH18		CH06		CH20
	#2	#12	#11	#12	#35	#36	#65
SiO ₂	54,16	55,63	53,84	52,82	54,77	56,85	53,90
TiO ₂	0,05	0,1	0,03	0,08	0,03	0,02	0
Al ₂ O ₃	23,35	23,99	23,80	24,06	24,82	24,81	24,66
FeO	0,37	0,40	0,15	0,20	0,62	0,36	0,40
CaO	0	0	0	0,05	0,37	0,04	0
Na ₂ O	0,26	0,24	0,01	0	0	0	0,14
K ₂ O	20,52	19,36	20,67	19,67	16,47	20,64	19,19
BaO	0,97	1,44	1,79	2,57	5,51	0,04	3,82
CdO	0	0	0	0	0	0	0
PbO	0,07	0,16	0,42	0,10	1,59	0,62	0,75
ZnO	0,01	0,05	0	0,07	0	0	0
total	99,76	101,37	100,71	99,72	104,18	103,38	102,86
formule calculée sur la base de 6 oxygènes							
Si ⁺⁴	1,98	1,99	1,97	1,95	1,96	1,99	1,95
Ti ⁺⁴	0	0	0	0	0	0	0
Al ⁺³	1,01	1,01	1,03	1,05	1,05	1,02	1,05
Fe ⁺²	0,01	0,01	0	0,01	0,02	0,01	0,01
Ca ⁺²	0	0	0	0	0	0	0
Na ⁺¹	0,02	0,02	0	0	0	0	0,01
K ⁺¹	0,96	0,88	0,96	0,93	0,75	0,92	0,88
Ba ⁺²	0,01	0,02	0,03	0,04	0,08	0	0,05
Cd ⁺²	0	0	0	0	0	0	0
Pb ⁺²	0	0	0	0	0,02	0,01	0,01
Zn ⁺²	0	0	0	0	0	0	0

1.6 Phyllosilicates

Les phyllosilicates comprennent le groupe des micas et des argiles. La structure de base se compose de tétraèdres $(\text{SiO}_4)^{2-}$ étendus de manière illimitée dans les deux directions de l'espace.

Les micas sont constitués par des empilements de feuillets formés par deux couches tétraédriques qui enserrant une couche octaédrique. La formule générale des micas peut être exprimée comme $\text{X}_2\text{Y}_{4-6}\text{Z}_8\text{O}_{20}(\text{OH},\text{F})_4$ (Deer et al., 1962). Les micas trioctaédriques ont la formule structurale $\text{X}_2\text{Y}_6^{+2}\text{Z}_8\text{O}_{20}(\text{OH},\text{F})_4$ et tous les octaèdres sont occupés. En revanche, dans des micas dioctaédriques avec la formule structurale $\text{X}_2\text{Y}_4^{3+}\text{Z}_8\text{O}_{20}(\text{OH},\text{F})_4$ seulement deux octaèdres sur trois sont occupés par les cations. Dans la position X peuvent entrer les cations : K, Na, Ba, Rb, Cs, Ca et la position Y peut être occupée par: Al, Mg, Fe, Mn, Cr, Ti, Li, Zn, Co, Ni. Le site Z est surtout occupé par Si, Al, mais il est possible que Fe^{3+} et Be^{2+} (rarement) entrent dans ce site (Deer et al., 1962, Bailey, 1984).

Selon la classification proposée par Bailey (1984) on divise les micas en deux groupes : “ true mica ” et “ brittle mica ”. Dans le cas de “ true mica ” la position X est occupée par les cations monovalents comme par exemple K ou Na , et dans le celui de “ brittle mica ” c’est les cations divalents (Ca, Ba) qui entrent dans la position X.

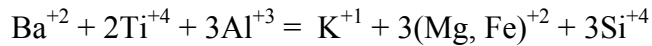
Les scories de Świętochłowice contiennent un analogue synthétique d’un phyllosilicate riche en Ba et Ti.

micas naturels

Les micas sont chimiquement complexes et peuvent être considérés comme des solutions solides entre plusieurs espèces (Baronnet, 1988).

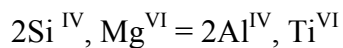
Des micas riches en baryum ont été décrits dans les roches (marbre, skarn) par Tracy (1991). Les résultats montrent que les minéraux étudiés contiennent un taux élevé de Ba : phlogopite $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ environ 3 % en poids de BaO, muscovite $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ entre 4 et 11 % en poids de BaO, biotite $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ de 6 à 18 % en poids de BaO et anandite jusqu’à 23 % en poids de BaO.

La biotite riche en Ba et Ti a été observée et déterminée dans la néphéline (Mansker et al., 1979). Elle est appauvrie en silice (entre 21 et 28 % poids de SiO₂) par rapport aux biotites des roches magmatiques et métamorphiques (33 – 38 % poids de SiO₂ d’après Deer et al., 1962). La concentration de baryum peut atteindre 20 % poids et la teneur en titane atteint 14 % poids de TiO₂. Cette concentration élevée de Ti et Ba est liée à la substitution suivante :



analogues synthétiques des micas

Les études expérimentales menées par Robert (1976) sur la solubilité du titane dans la phlogopite synthétique montrent que la fixation de Ti dans la structure de la phlogopite correspond à ce modèle de substitution :



Robert (1976) constate que la solubilité de Ti dans la phlogopite est minimal (0,07 d’atome par unité de formule) à 600°C et 1 kbar et elle augmente jusqu’à 0,7 Ti atome par unité de formule à 1000°C et 1 kbar. Mais, l’augmentation de la pression diminue la solubilité (0,2 Ti atome par unité de formule à 1000°C et 7 kbar).

Dans la littérature on ne trouve pas d’informations sur la présence des phyllosilicates (micas riches en Ti-Ba) dans les scories métallurgiques.

1.6.1 Anandite riche en Ti

D’après la classification proposée par Bailey (1984) les phyllosilicates des scories étudiées appartiennent au cas de “ brittle mica ” et correspondent à la formule structurale des anandites (Ba,K)(Fe,Mg)₃(Si,Al,Fe)₄O₁₀(OH,S)₂ où le magnésium est remplacé par Ti (Figure III.18a) et l’entrée de Ti est accompagné par l’entrée de Ba (Figure III.18b). Ces anandites ont été observées seulement dans la paragenèse 1-2 de la scorie de type 1 (Tableau III.12). Elles se caractérisent par une teneur élevée en Ba (11,5 à 19 en % poids de BaO) et en Ti (5,0 à 9,5 % en poids de TiO₂). La concentration en silicium est variable (25,7 à 30,10 % en poids de SiO₂). Le modèle de substitution proposé par Robert (1976) pour la phlogopite trouve sa confirmation dans les anandites étudiées (Figure III.18c). Une corrélation négative entre

[Ba+Ti+Al] et [K+(Mg,Fe)+Si] confirment le schéma de substitution proposé par Mansker et al. (1979) (Figure III.18d).

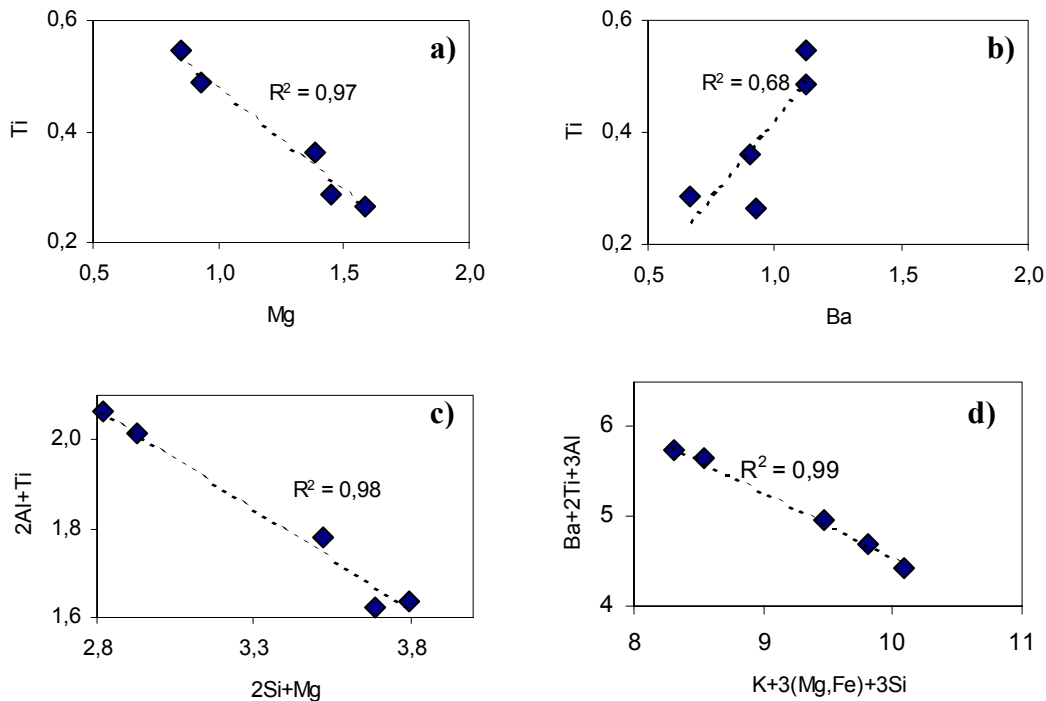


Figure III.18. Représentation des compositions chimiques des anandites riches en Ti (paragénèse 1-2) dans le diagramme: a) Ti en fonction de Mg; b) Ti en fonction de Ba, c) [2Al+Ti] en fonction de [2Si+3Mg] correspondant au modèle de substitution proposé par Robert (1976), d) [Ba+2Ti+3Al] en fonction de [K+3(Mg, Fe)+3Si] selon le modèle de substitution proposé par Mansker et al. (1979).

1.6.2 Remarques conclusives

Actuellement, les phyllosilicates n'ont été décrits dans aucune scorie métallurgique.

L'anandite a été déterminée dans la scorie de type 1 dans la partie interne. Il forme de rares tablettes brunes qui ressemblent fortement aux biotites sous microscope optique. C'est une phase porteuse non négligeable de Ti et Ba dans le système étudié.

Tableau II.12. Analyses chimiques des analogues des anandites riches en Ti et leur formule structurale, les deux premières analyses correspondent aux données bibliographiques: ¹⁾ (1) - Thomson (1977), ²⁾ (2) - Mansker et al (1979)

	références bibliographiques		paragénèse 1-2					
	(1) ¹⁾	(2) ²⁾	CH06			CH18		
			#30*	#35*	#34	#6	#14	#22
SiO ₂	33,6	22,4	26,01	26,69	30,10	29,16	25,70	30,10
TiO ₂	2,45	13,5	7,87	4,99	5,15	6,57	9,49	4,79
Al ₂ O ₃	14,1	16,4	17,19	16,80	15,29	16,47	16,80	15,85
FeO	16,1	16,2	15,44	14,63	13,88	12,71	16,39	10,76
MnO	0,37	-	0,24	0,25	0,26	0,15	0,19	0,20
MgO	14,4	6,0	9,36	11,70	13,12	12,74	7,49	14,52
CaO	0,07	0,07	0,13	0,13	0,07	0,03	0,20	0,09
Na ₂ O	0,36	0,30	0,15	0,15	0,20	0,20	0,21	0,20
K ₂ O	6,48	2,32	3,63	3,63	5,24	4,70	2,93	4,78
BaO	7,32	18,5	17,07	17,25	11,45	15,72	18,78	16,16
CdO	-	-	0	0	0	0,10	0,06	0,04
PbO	-	-	0	0,09	0	0	0,03	0
ZnO	-	-	0,23	0,27	0,26	0,17	0,60	0,36
total	95,25	95,7	97,32	96,58	95,02	98,72	98,87	97,85
formule calculée sur la base de 22 oxygènes								
Si ⁺⁴	5,34	3,92	4,37	4,51	4,91	4,69	4,33	4,86
Ti ⁺⁴	0,29	1,73	1,00	0,64	0,63	0,80	1,20	0,58
Al ⁺³	2,63	3,38	3,41	3,35	2,94	3,12	3,34	3,02
Fe ⁺²	2,13	2,38	2,17	2,07	1,90	1,71	2,31	1,45
Mn ⁺²	0,05	-	0,03	0,04	0,04	0,02	0,03	0,03
Mg ⁺²	3,42	1,56	2,35	2,95	3,19	3,06	1,88	3,49
Ca ⁺²	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,04	0,02
Na ⁺¹	0,11	0,10	0,05	0,05	0,06	0,06	0,07	0,06
K ⁺¹	1,32	0,55	0,78	0,78	1,09	0,97	0,63	0,98
Ba ⁺²	0,46	1,27	1,13	1,14	0,73	0,99	1,24	1,02
Cd ⁺²	-	-	0	0	0	0,01	0	0
Pb ⁺²	-	-	0	0	0	0	0	0
Zn ⁺²	-	-	0,03	0,03	0,03	0,02	0,07	0,04
total	15,76	14,94	15,34	15,58	15,54	15,46	15,15	15,57

1.7 Silicates de Pb

Les silicates de plomb ont été observés et analysés dans la paragenèse 1-1 (CH21) et dans la paragenèse 4-1 (CH15) (Tableau III.13). Ces deux paragenèses sont caractéristiques des scories avec des teneurs fortes en plomb. Dans la paragenèse 1-1, les silicates de Pb se placent entre les cristaux de spinelles zincifères et ils sont généralement associés aux arsénates de plomb. Dans la paragenèse 4-1, les silicates de plomb se trouvent parmi des pyroxènes et des spinelles. La composition chimique de ce silicate se rapproche de la plumalsite $Pb_4Al_2(SiO_3)_7$ qui appartient à la famille des inosilicates. Mais, contrairement à la composition chimique de notre phase, la plumalsite contient moins de silice, plus d'aluminium et de plomb.

1.7.1 Remarques conclusives

Les silicates de Pb sont caractéristiques de la partie des scories qui a une forte concentration en plomb. Dans cette partie, d'autres silicates comme les feldspaths ou les mélilites contiennent également une teneur élevée en cet élément.

D'après les données bibliographiques, il existe un silicate de plomb – la plumalsite. Après avoir examiné des résultats de la microsonde on constate que les analyses chimiques peuvent correspondre à la composition chimique de cette phase. Mais aussi, les analyses chimiques de notre silicate de plomb se recalculent bien sur la base de 8 oxygènes ce qui peut orienter notre investigation vers les tectosilicates.

Tableau III.13. Analyses chimiques et formules structurales des silicates de plomb des paragénèses 1-1 4-1.

	plumalsite	paragénèse 1-1			paragénèse 4-1	
	<i>(formule théorique)</i>	CH21			CH15	
		#15	#24	#34	#7	#12
SiO ₂	29,72	28,10	25,24	27,73	31,31	32,36
TiO ₂	-	0,14	0,22	0,26	0,55	0,54
Al ₂ O ₃	7,20	4,44	4,38	4,32	3,98	4,75
FeO	-	0,85	1,08	2,11	1,07	0,96
MnO	-	0,02	0,00	0,06	0,16	0,05
MgO	-	0,24	0,13	0,43	0,05	0,04
CaO	-	0,21	0,38	0,29	2,06	1,24
Na ₂ O	-	0,04	0,02	0,00	0,41	0,32
K ₂ O	-	0,45	0,53	0,25	0,28	0,31
P ₂ O ₅	-	0,09	0,04	0,00	-	-
As ₂ O ₅	-	0,44	0,68	0,34	-	-
CdO	-	0,07	0,07	0,00	-	-
CuO	-	0,20	0,00	0,01	-	-
PbO	63,03	58,83	61,02	59,57	56,82	57,48
ZnO	-	2,51	3,19	6,43	2,33	2,78
total	100,00	96,62	96,97	101,78	99,03	100,82

1.8 Oxydes

Dans le site de Świętochłowice on désigne sous le terme d'oxydes les analogues de la zincite, du périclase et de la famille des spinelles.

1.8.1 Oxydes de Zn (zincite primaire)

La structure de la zincite se compose de tétraèdres de ZnO_4 , orientés dans une même direction et possédant une symétrie hexagonale. La formule chimique est $(Zn,Mn)O$ mais la présence de Fe est également possible. La zincite est magnétique ou paramagnétique. Dans certain cas elle est fluorescente comme par exemple la zincite de New Jersey (Dunn, 1995). Elle s'altère souvent en hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ (Kucha et al., 1996).

zincite naturelle

Ce minéral est rare en dehors de la localité de Franklin à New Jersey où elle a constitué un riche minerai de zinc. Elle se présente généralement en plages xénomorphes de couleur jaune orange à rouge foncé ou à brun orangé, elle existe très rarement en cristaux distincts. La zincite est associée principalement à la franklinite ($ZnFe_2O_4$), la willémitte (Zn_2SiO_4) et la calcite. Elle peut être primaire ou secondaire.

La zincite a été décrite récemment sur les scories de la fonderie de zinc à Belovo en Russie par Sidenko et al. (2001). Elle se présente comme une croûte secondaire associée avec la willémitte sur les agrégats de magnétites et d'hématites. Cette croûte s'est formée par les processus naturels qui se produisent en superficie de halde (Sidenko et al., 2001).

analogue de la zincite

La zincite est présente dans les scories de la métallurgie du plomb et du zinc à Plombières en Belgique où elle est une phase importante de certaines scories (Kucha et al., 1996). La possibilité de la présence de zincite dans les scories métallurgiques a été également mentionnée par Bielankin et al. (1957).

1.8.1.1 Zincite

La zincite est une phase primaire majeure dans la partie externe des scories de type 1 (paragénèse 1-1). Elle forme des gouttelettes ou des cristaux automorphes sur la surface des scories. Sous la lumière UV les cristaux à la surface des scories présentent une fluorescence jaune. Les analyses chimiques des cristaux de zincite montrent qu'elle contient jusqu'à 2 % en poids de MgO (Tableau II.14). Le fer et le manganèse ne dépassent pas au total 0,5 % en poids (0,18 % en poids de FeO et 0,37 % en poids de MnO).

Tableau III.14. Analyses chimiques des analogues des zincites de la paragénèse 1-1, des ilménites de la paragénèse 1-2, 2-1 et des périclases de la paragénèse 3-2.

	zincite						ilménite		périclase	
	paragénèse 1-1						par. 1-2	par. 2-1	paragénèse 3-2	
	CH06			CH21			CH18	CH10	1LP1	
	#16	#4	#5	#7	#8	#20b	#55	#20	#86	#88
TiO ₂	0,01	0,03	0,02	0	0	0	47,19	50,48	0	0
Al ₂ O ₃	0,02	0	0,01	0	0	0	1,82	0,20	0	0
FeO	0	0	0	0,06	0,17	0,18	43,96	43,15	12,41	14,65
MnO	0,03	0,37	0,10	0	0	0,06	2,87	0,71	0,29	0,46
MgO	0,92	0,86	0,86	2,03	1,91	1,29	1,52	4,14	87,09	84,00
CaO	-	-	-	-	-	-	0,05	0,17	0,01	0,02
BaO	0	0	0	0,08	0,10	0,13	0,40	-	0,01	0
CuO	0,09	0	0	0	0,09	0	0	0	0	0
CdO	0	0	0,06	0	0	0	-	0,15	-	-
PbO	0,18	0,02	0	0,17	0	0,08	0,03	0	0	0
ZnO	99,54	100,24	100,11	97,69	97,89	98,42	0,65	0,28	0,8	1,56
total	100,79	101,52	101,16	100,03	100,16	100,16	98,49	99,28	100,61	100,67

1.8.2 Oxyde de Mg (périclase)

La formule chimique du périclase est MgO où Fe, Mn et Zn peuvent se substituer à Mg. Le magnésium peut être remplacé par le fer jusqu'à 8 % en poids de FeO (Bariand et al., 1978).

périclase naturel

Le périclase est un minéral rare, formé surtout par thermométamorphisme des calcaires et des dolomites. Il se présente généralement en petits grains plus ou moins arrondis incolore à blanc gris. Son éclat est vitreux. Le périclase possède un clivage parfait. Il s'altère en brucite $Mg(OH)_2$ et hydromagnésite $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ (Deer et al., 1967).

analogues du périclase

Le périclase a été décrit dans les scories d'une centrale thermique en Russie (Vassiliev & Vassilieva, 1996) et dans les clinkers de Portland (Andrade et al., 2003). Le périclase du clinker est enrichi en Zn (Andrade et al., 2003).

1.8.2.1 Périclase

Les périclases ont été trouvés dans la scorie de type 3 (paragénèse 3-2). Ces sont des grains arrondis qui se trouvent dans les agrégats de spinelles opaques. Ces périclases se caractérisent par une teneur élevée en fer (14,5 % en poids de FeO) par rapport aux périclases naturels. La concentration en zinc est de 0,8 à 1,6 % en poids de ZnO. La présence du manganèse ne dépasse pas 0,5 % en poids de MnO (Tableau III.14).

1.8.3 Oxyde de Ti (ilménite)

L'ilménite $FeTiO_3$ est un minéral accessoire commun dans les roches magmatiques basiques, dans les gneiss et les granulites, ainsi que dans les gisements de fer - titane d'origine magmatique, dans les filons métallifères, les pegmatites et les gisements alluvionnaires. Il cristallise sous forme de tablettes, en inclusions informes, rarement en masses compactes granulaires et en agrégats.

1.8.3.1 Ilménite

L'ilménite est présente dans les paragénèses 1-2 et 2-1 (Tableau III.14). Dans la paragénèse 1-2, elle est associée aux cristaux xénomorphes de magnétite et forme des lamelles

d'exsolution (Planche Photos III.2b). Dans la paragenèse 2-1, elle forme des petits grains isolés parmi d'autres phases primaires.

1.8.4 Oxyde de Zr (baddeleyite)

La baddeleyite ZrO_2 cristallise dans le système monoclinique et est liée aux roches ayant un déficit de silice. Le zirconium peut être partiellement substitué par le hafnium (jusqu'à 3 % en poids de HfO_2) ou le fer (1 % en poids de Fe_2O_3) (Bariand et al., 1978).

1.8.4.1 Baddeleyite

La baddeleyite a été observée et analysée dans la paragenèse 1-2 de l'échantillon CH18. Elle forme un grain isolé dans la magnétite (Planche photos III.2b). La composition chimique de ce grain est la suivante (% en poids) : ZrO_2 (96,41%), HfO_2 (2,05%), FeO (1,01%), TiO_2 (0,23%), Nd_2O_3 (0,21%) La_2O_3 (0,05%), F (0,05%).

1.8.5 Remarques conclusives

La zincite, la périclase, l'ilménite, la baddeleyite ont été identifiés dans les scories examinées, mais seule la zincite est une phase fréquente et se présente en quantité importante dans les scories de type 1. Selon Chaudhuri & Newesely (1993) pendant la fusion réductrice du procédé métallurgique le zinc vaporisé peut se condenser sous forme d'oxydes et/ou être piégé dans les scories. Dans notre cas cela peut expliquer la présence de la zincite sous forme de petites gouttelettes piégées dans la partie externe de la scorie ou sous forme d'une croûte à la surface des scories.

D'autres oxydes sont présents en faible quantité dans les scories. Les périclases isolés se trouvent dans la scorie de type 3. Un seul grain de baddeleyite a été déterminé dans la scorie de type 1 (partie interne).

1.9 Spinelles

Dans les spinelles une maille élémentaire est composée de 32 oxygènes et de 24 cations. Parmi les cations, 8 sont en coordination tétraédrique (position A) et 16 en position octaédrique (position B). La formule chimique générale des spinelles peut être écrite comme $R^{2+}_8R^{3+}_{16}O_{32}$

(Deer et al., 1962). En général, dans la position A se placent : Zn^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} et dans la position B : Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} et Si^{4+} .

Deux types de structure des spinelles peuvent être considérés selon la distribution des cations entre les positions structurales A et B : une structure normale avec $8R^{2+}$ en position A et $16R^{3+}$ en position B (comme par exemple gahnite ou hercynite) et une structure inverse où $8R^{3+}$ entre dans la position A et $8R^{3+} + 8R^{2+}$ entre dans la position B (comme par exemple magnétite). Mais, il existe aussi des spinelles avec une structure "mixte" qui peuvent avoir une partie de la structure inverse. Cette modification de la structure varie avec la température de cristallisation (Putnis, 1992).

Les analogues des spinelles ont été observés dans tous les types scories étudiés de Świętochłowice.

spinelles naturelles

Dans le milieu naturel les spinelles sont des minéraux qui existent en proportion mineure dans les roches. Les spinelles naturels sont généralement divisés en trois séries :

- série du spinelle (spinelles au sens strict $MgAl_2O_4$, hercynite $Fe^{2+}Al_2O_4$, gahnite $ZnAl_2O_4$, galaxite $(Mg,Mn)(Al, Fe^{3+})_2O_4$)
- série de la magnétite (magnétite $Fe^{2+}Fe^{+3}_2O_4$, magnésioferrite $MgFe^{+3}_2O_4$, franklinite $ZnFe^{+3}_2O_4$, jacobsite $MnFe^{+3}_2O_4$, trevorite $NiFe^{+3}_2O_4$)

Dans cette série on peut ajouter aussi l'ulvöspinelles ($Fe^{2+}_2TiO_4$) ou l'on observe la substitution $2Fe^{3+} = Fe^{2+} + Ti^{4+}$ (Deer et al, 1962). L'ulvöspinelles et la magnétite forment une solution solide fréquente, connue sur le nom titanomagnétite $Ti_xFe_{3-x}O_4$ (Waychunas, 1991).

- série de la chromite (chromite $Fe^{2+}Cr_2O_4$, magnésiochromite $MgCr_2O_4$)

analogues des spinelles

Les spinelles sont des phases fréquentes dans les scories métallurgiques (Wearing, 1983, Kucha et al., 1996, Ettler et al., 2001, Parsons et al., 2001, Piatak et al, 2004) ou dans les mâchefers (Eusden et al., 1999). Ils sont porteurs de quantités importantes de zinc (jusqu'à 32 % en poids de ZnO, Parsons et al., 2001) et concentrent une partie importante de Fe^{+3} dans le système malgré les conditions réductrices du fourneau (Ettler, 2000). Les spinelles peuvent

contenir un peu de SiO₂ ; la présence de SiO₂ jusqu'à 5,5 % en poids a été constatée dans ces phases par Ettler (2000).

1.9.1 Spinelles

A partir des analyses chimiques réalisées à la microsonde électronique, le calcul des teneurs en Fe²⁺ et Fe³⁺ a été fait selon la méthode de la balance des charges décrite notamment par Ettler (2000). Dans les scories étudiées, les spinelles sont les porteurs importants du zinc avec la zincite, du fer, de l'aluminium, mais également du magnésium et du titane. La série de la chromite n'a pas été rencontrée.

Selon Waychunas (1991) les oxydes sont souvent non stœchiométriques. Cette non-stœchiométrie peut provenir de défauts de structure, de la transition plurivalente (par exemple. transition Fe⁺² à Fe⁺³), ou de défaut dans les solutions solides. Dans les spinelles non-stœchiométriques, il peut être difficile de calculer la formule structurale.

Les spinelles de la paragenèse I sont non- stœchiométriques; après calcul de la balance des charges, la teneur en fer est insuffisante pour remplir toutes les positions de la structure, même si on remplace tout le Fe²⁺ par le Fe³⁺. Pour être sûr du calcul, le Fe²⁺ et le Fe³⁺ ont été recalculés en assumant la balance des charges proposée par Stromer (1983), Droop (1987) et Ettler (2000).

Les spinelles de la paragenèse 1-1 se présentent sous forme de cristaux automorphes de différentes tailles. Ils se caractérisent par leur couleur rouge foncée. Au sein d'une même série les teneurs en éléments varient de façon significative (Tableau III.15). Ils contiennent de 40 à 61 % en poids de Fe₂O₃. Les teneurs en Zn et Al sont également élevées avec des teneurs en ZnO de 31,3 à 36,3 % en poids et Al₂O₃ de 3,4 à 21,1 % en poids. Dans certains cristaux la concentration de Mn peut atteindre 7,4 % en poids. Ces spinelles riches en zinc et en fer sont chimiquement proches de la composition de franklinite (Figure III.19).

Les spinelles de la paragenèse 1-2 ont cristallisé sous forme de petits agrégats de grains verts. Par rapport aux spinelles de la paragenèse 1-1, ils sont plus riches en Al_2O_3 (59,2 - 63,1 % en poids) et MgO (9,2 - 14,2 % en poids), mais plus pauvres en ZnO (6,3 - 11,2 % en poids). Ils contiennent Fe^{+2} (14- 18 % en poids de FeO). Leur composition chimique correspond aux spinelles alumineux série hercynite – gahnite (Figure III.19). La paragenèse 1-2 contient aussi des spinelles qui s'approchent chimiquement de la magnétite. Ils forment des cristaux xénomorphes associés à l'ilménite (Figure III.19, Planche Photos III.2b).

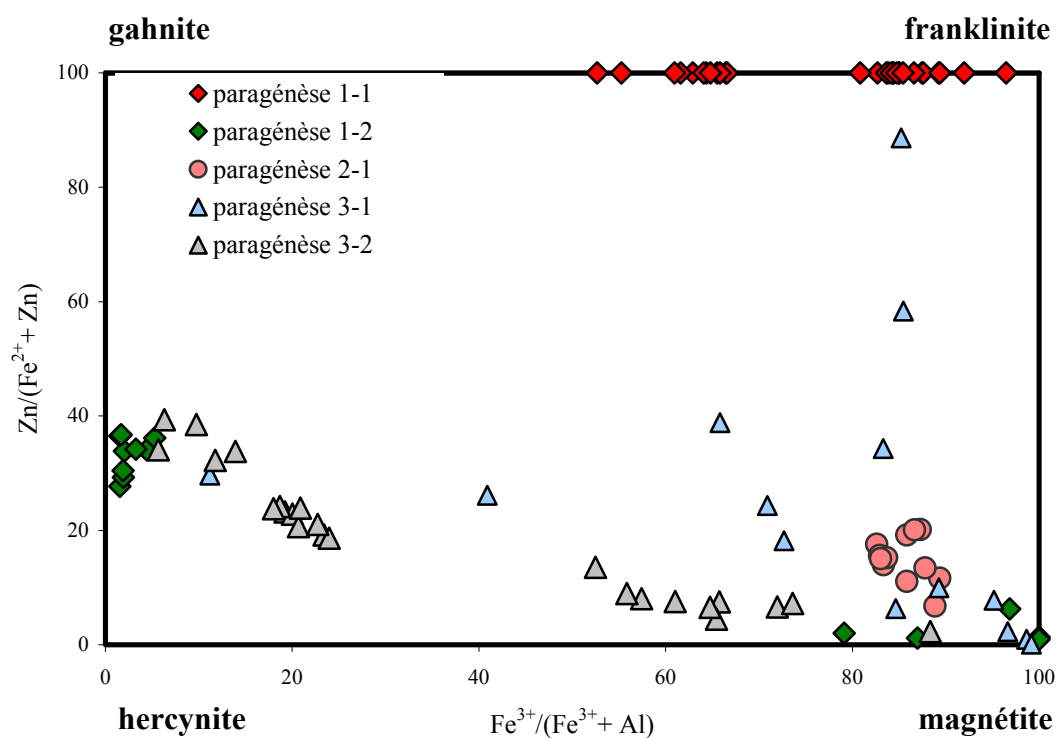


Figure III.19. Projection de la composition chimique des spinelles dans le diagramme hercynite (FeAl_2O_4) – magnétite (FeFe_2O_4) – gahnite (ZnAl_2O_4) – franklinite (ZnFe_2O_4) proposé par Piatak et al. (2004)

Dans la scorie de type 2 (paragénèse 2-1) on observe des spinelles opaques sous forme de cristaux automorphes (taille < 30 μm). Ces phases concentrent une part importante de métaux et notamment de fer et de titane dont la teneur peut atteindre 21,3 % en poids de TiO_2 (Tableau III.15). Ils appartiennent aux titanomagnétites où le fer a été partiellement remplacé par le titane. La corrélation négative entre Ti^{4+} et Fe^{3+} peut confirmer la substitution $2\text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ caractéristique de la titanomagnétite (Deer et al., 1962) (Figure III.20). Les teneurs en zinc sont de 3,5 à 9,1 % en poids de ZnO . Dans cette scorie, on observe les spinelles dans les parties les plus grossières qui avec leur composition minérale, appartiennent à la paragénèse 3-1. Les analyses de ces spinelles ont donc été présentées et décrites avec les spinelles de la scorie de type 3.

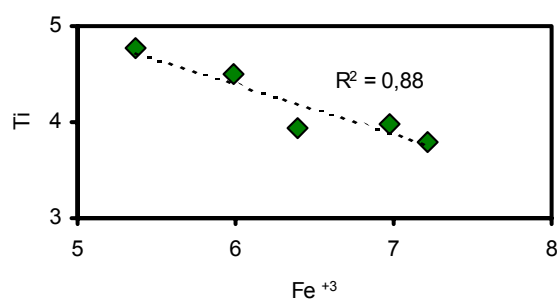


Figure III.20. Représentation des compositions chimiques des titanomagnétites dans le diagramme Ti en fonction de Fe^{3+}

Les spinelles de la scorie de type 3 ont une composition chimique très variable (Tableau III.16, Tableau III.17). Les observations des spinelles de la paragénèse 3-1, ainsi que les analyses chimiques montrent que les cristaux les plus développés présentent une zonation chimique régulière (Tableau III.16, analyses # 1, # 2 et # 7, # 8, Planche Photos III.3). Dans ce cas, le cœur du cristal est riche en aluminium et en zinc, alors que la bordure est riche en fer et en titane. La composition chimique des spinelles des agrégats de la scorie de type 2 est proche de la composition chimique de la bordure de cristaux zonés.

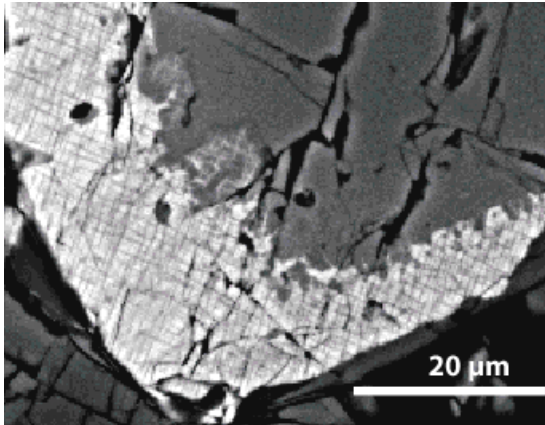
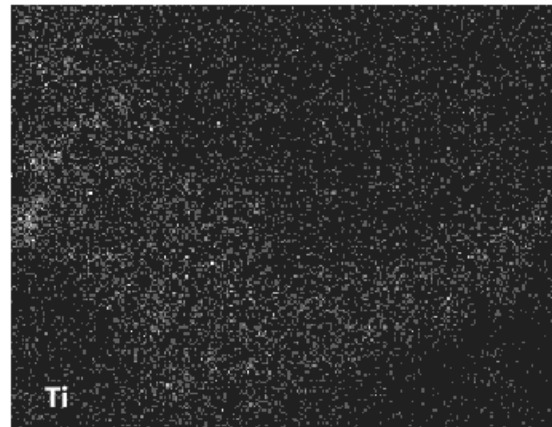
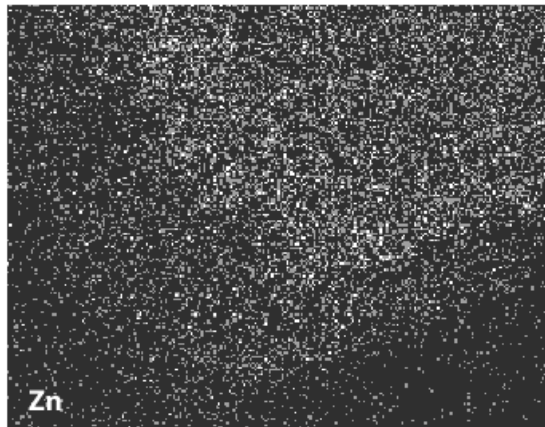
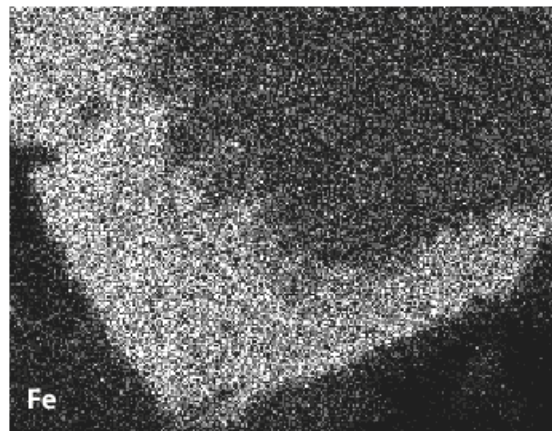
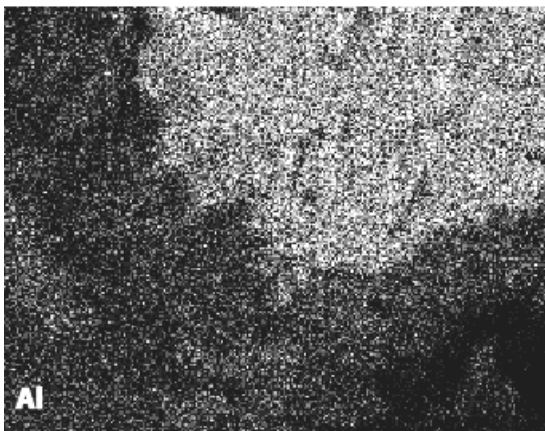


Planche Photos III.3. Image BSE de la zonation dans le spinelle de la paragenèse 3-1 et cartographie des rayons X montrant la distribution de Al, Fe, Zn et Ti dans ce cristal.



Dans les spinelles de la paragenèse 3-2 les teneurs en éléments varient d'une façon très significative (en % poids): SiO₂ (0 à 2,2), Al₂O₃ (2,4 à 52,7), Fe₂O₃ (10,4 à 73,8), FeO (1,7 à 17,9), MnO (0,5 à 11,8), MgO (1,8 à 17,9), ZnO (0,8 à 15,1). Les analyses faites à la microsonde sont listées dans le Tableau III.17. La projection sur le diagramme hercynite – magnétite – gahnite – franklinite montre une grande variation de leurs compositions chimiques (Figure III.19).

1.9.2 Remarques conclusives

Les spinelles sont très courantes dans les scories métallurgiques et porteurs de quantités importantes de zinc (Parsons et al., 2001, Ettler et al., 2001). Nos résultats montrent que les spinelles des scories étudiées présentent une grande variété chimique et minéralogique. Elles peuvent contenir dans leur structure Zn, Fe²⁺, Fe³⁺, Mg, Ti, Al. La présence et la proportion de ces éléments peut varier significativement selon les types de scories, la position au sein des scories et même selon différents cristaux. A cause des variations des solutions solides existantes il est difficile de classer et nommer ces spinelles. Le diagramme proposé par Piatak et al. (2004) nous semble le plus adapté.

La scorie de type 1 est la plus riche en spinelles zincifères et on a identifié deux types de spinelles de la série hercynite - gahnite : les spinelles rouges cristallisés dans la partie externe (paragenèse 1-1) et les spinelles verts qui se sont formés dans la partie interne (paragenèse 1-2). Ces deux spinelles ont des teneurs en zinc différentes ; les spinelles rouges contiennent plus de zinc que les spinelles verts et s'approchent du pôle de la gahnite. Cette différence de concentration en zinc est liée à un appauvrissement général la partie interne en cet élément.

Les scories de type 2 contiennent surtout les spinelles opaques de la série de la magnétite et de la titanomagnétite. La plus grande variation de composition chimique des spinelles a été observée dans la scories de type 3.

1.10 Arséniates du groupe de l'apatite

La formule générale des minéraux du groupe de l'apatite est A₄B₆(XO₄)₆Z₂ (Rouse et al., 1984). Mimétite Pb₅(AsO₄)₃Cl et johnbaumite Ca₅(AsO₄)₃(OH) sont des minéraux qui appartiennent à ce groupe. D'après des études expérimentales, la hedyphane Ca_xPb_{5-x}.

$x(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ est une solution solide intermédiaire entre ces deux pôles. La solution solide a été observée expérimentalement entre $\text{Ca}_{4,8}\text{Pb}_{0,2}(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ et $\text{Ca}_{2,3}\text{Pb}_{2,7}(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ (Rouse et al., 1984).

arséniates du groupe de l'apatite

Dans le gisement de Franklin à New Jersey la hedyphane, la mimétite, la johnbaumite et d'autres arséniates du groupe de l'apatite ont été retrouvées et décrites comme des minéraux secondaires (Foshag & Gage, 1925, Dunn et al., 1980, Rouse et al., 1984). La hedyphane a été également observée à Langban en Suède (Rouse et al., 1984).

1.10.1 Arséniates de Ca et Pb

Des phases dont la composition chimique correspondant approximativement à la solution solide entre la mimétite et johnbaumite ont été observées dans la paragenèse 4-1 (scorie de type 4, échantillon CH15). La forme et la position de ces phases au sein de l'échantillon étudié nous ont permis de les considérer comme des phases primaires (Planche Photos III.2c,d).

Les observations ont mis en évidence deux phases structurellement et chimiquement différentes (Tableau III.18). Les cristaux automorphes du premier type d'arséniate (arséniate I) contiennent Ca (35 % en poids de CaO), Pb (11 % en poids de PbO) et P (5 % en poids de P_2O_5). Ils sont enrichis en soufre (jusqu'à 5 % en poids de SO_2). Le deuxième arséniate (arséniate II) se présente sous forme de cristaux xénomorphes et sa composition chimique peut correspondre à celle de la hedyphane $\text{Ca}_x\text{Pb}_{5-x}(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$. Elle contient plus de Pb (48 – 52 % en poids de PbO) mais moins de Ca (15 – 17 % en poids de CaO) et P (> % en poids de P_2O_5) que le premier arséniate. L'arséniate II est enrichi en SiO_2 (jusqu'à 3,5 % en poids). La présence de phosphore, soufre et de silice dans les phases décrites peut être due à la substitution possible avec l'arsenic. Dans ces deux arséniates la présence de F et de Cl n'ont pas été détectés (spectres EDS).

1.11 Phosphates

La monazite $(\text{Ce,La,Th})\text{PO}_4$ est un minéral qui appartient au groupe des phosphates. Elle est présente comme un minéral accessoire dans les roches magmatiques (granites et surtout dans les pegmatites granitiques) et métamorphiques (gneiss).

1.11.1 Monazite

Les phosphates sont très rares dans les échantillons étudiés. On a déterminé la présence de grains isolés de monazite dans la paragenèse 3-1 (Planche Photos III.2e). Les analyses chimiques sont présentées dans le Tableau III.19.

1.12 Sulfures et Sulfosels

Les sulfures et sulfosels comprennent plus de cinq cents espèces minérales et variétés. La formule générale est du type X_aY_b , où X désignant les éléments métalliques et Y les anions. Ils sont généralement divisés en : sulfures et sulfosels, les premiers étant à nouveau subdivisés en antimoniures, sélénures, qui ont une formule générale du même type que les sulfures. Les sulfures sont importants d'un point de vue minier car ils renferment les constituants essentiels des minerais de très nombreux.

sulfures naturels

Dans le milieu naturel les sulfures et sulfosels constituent surtout les gîtes métallifères, mais ils peuvent également être présents en faible quantité dans les plupart des roches.

sulfures des scories métallurgiques

De nombreuses scories métallurgiques contiennent une grande variété de phases métalliques qui sont les principaux porteurs des métaux (Kucha et al., 1996, Ettler, 2000). Dans la scorie issue de la métallurgie de différents métaux (Cu, Pb, Zn) on retrouve des métaux natifs (Pb, Sb, Cu), et les phases métalliques suivantes : pyrrhotite, cubanite, galène, bornite, sphalérite (Ettler, 2000, Parsons et al., 2001, Lottermoser, 2002). Les mattes : particules complexes formant des gouttelettes de tailles nanométriques (Deneele, 2002) de la métallurgie de Pb

peuvent contenir métaux natifs, sulfures, arséniures, et d'autres composés intermétalliques complexes (Ettler & Johan, 2003).

1.12.1 Sulfures

Les phases métalliques complètent les paragenèses des scories. En général, elles sont très rares ou absentes dans les scories étudiées. Ils ont surtout été observées dans les parties internes de la scorie de type 3 (paragenèse 3-1) et de la scorie de type 1 (paragenèse 1-2). Les sulfures ont été observés au microscope optique et au microscope électronique à balayage. Ensuite, elles ont été analysés à la microsonde électronique. Nos observations au MEB mettent en évidence quelques sulfures.

La pyrrhotite FeS, la wurtzite ZnS, la galène PbS et la sphalérite ferrifère (Tableau III.20) (Planche Photos III.2e).

La pyrrhotite de la scorie de type 1 forme des cristaux de différentes tailles (jusqu'à 1mm) isolés, entouré par les kirschsteinites (Planche Photos III.2f).

La scorie de type 3 est la plus riche en sulfures qui forment de petits agrégats (< 0,2 mm) associés à des spinelles alumineux. Ce type d'agrégats est probablement lié au grillage du minerai (Deneele, 2002). Les analyses montrent que ce sont des sphalérites ferrifères où la concentration de Zn (34 à 51 % en poids), Fe (14 à 25 % en poids) et Cu (0,5 à 5 % en poids) est très variable. La présence de Cu peut s'expliquer par la présence l'exsolution de la chalcopyrite dans la sphalérite.

Quelques cristaux isolés de sulfures ont été également repérés dans la scorie de type 2, mais l'analyse chimique détaillée de ces sulfures s'est révélée délicate, car leur taille était proche de la taille du faisceau électronique de la microsonde. L'analyse #47 montre la présence de la phase ZnS qui contient 8 % en poids de Cu (Tableau III.20). Les spectres EDS faits sur ces échantillons montrent la présence de PbS et ZnS.

1.12.2 Remarques conclusives

Les sulfures ne sont pas très répandus dans les scories étudiées. Dans les scories de type 1 et 2 ils se présentent en petite quantité ou ils sont absents. La scorie de type 3 contient les sulfures dans sa partie interne sous forme d'agrégats associés aux spinelles. Cela montre que cette scorie peut être la source potentiel de soufre. Nos observations confirment les observations de Parsons et al (2001) qui n'a pas trouvé de sulfures dans les scories riches en willémitte.

1.13 Alliages métalliques

L'échantillon CH37, qui avec sa composition minéralogique correspond à la scorie de type 2, contient de petits grains d'alliages métalliques composés essentiellement d'argent. Les analyses chimiques indiquent surtout la présence élevée de Ag, Zn et Cu (Tableau III.21).

Tableau III.15. Analyses chimiques et formules structurales des analogues des spinelles des paragéneses 1-1, 1-2 et 2-1.

	paragénesse 1-1				paragénesse 1-2			paragénesse 2-1		
	#9	#11	#2	#23	#10	#28	#58	#34b	#38b	#46
SiO ₂	-	-	0,08	0,10	0,07	0,03	0,11	0,08	0,08	0,06
TiO ₂	0,23	0,11	1,02	0,83	0,19	0,27	0,25	17,70	21,31	17,74
Al ₂ O ₃	3,40	5,18	17,77	21,08	63,05	60,26	59,22	2,48	2,52	3,86
Fe ₂ O ₃	61,06	47,46	44,59	40,72	1,55	1,6	3,13	30,91	23,91	28,69
FeO	0	0	0	0	14,44	17,08	17,24	42,07	42,51	37,61
MnO	0,93	7,40	1,17	1,17	0,56	0,39	0,52	0,54	0,68	0,44
MgO	1,95	2,10	3,80	3,49	14,15	9,20	9,64	1,20	1,53	1,21
CaO	0	0	0,03	0,10	0,05	0,08	0,02	0,13	0,10	0,02
Cr ₂ O ₃	0,05	0,03	0	0	0,28	0,07	0,07	0,24	0,32	1,15
PbO	0	0	0,04	0,01	0,03	0	0,13	0	0	0
ZnO	31,80	36,32	31,30	32,32	6,27	11,2	10,14	3,46	5,99	9,09
total	99,42	98,60	99,80	99,82	100,64	100,18	100,47	98,81	98,95	99,87
formule structurale calculée sur la base de 32 oxygènes										
Si ⁺⁴	-	-	0,02	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
Ti ⁺⁴	0,05	0,02	0,21	0,17	0,03	0,05	0,04	3,98	4,77	3,94
Al ⁺³	1,24	1,87	5,83	6,83	15,57	15,57	15,28	0,87	0,88	1,34
Fe ⁺³	14,26	10,97	9,36	8,43	0,24	0,27	0,52	6,98	5,59	6,39
Fe ⁺²	0	0	0	0	2,53	3,13	3,16	10,53	10,59	9,30
Mn ⁺²	0,24	1,92	0,28	0,27	0,10	0,07	0,10	0,14	0,17	0,11
Mg ⁺²	0,90	0,96	1,58	1,43	4,42	3,01	3,15	0,54	0,68	0,53
Ca ⁺²	0	0	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,04	0,03	0,01
Cr ⁺³	0,01	0,01	0	0	0,05	0,01	0,01	0,06	0,07	0,27
Pb ⁺²	0	0	0	0	0	0	0,01	0	0	0
Zn ⁺²	7,27	8,23	6,43	6,56	0,97	1,82	1,64	0,76	1,32	1,98

Tableau III.16. Analyses chimiques et formules structurales des analogues des spinelles de la paragenèse 3-1.

	scorie de type 2		scorie de type 3						
	paragenèse 3-1		paragenèse 3-1						
	#2	#4	#1	#2	#7	#8	#18	#12	#32b
SiO ₂	0,19	0,20	0,10	0,08	0,24	0,06	0,03	0,18	0,16
TiO ₂	9,69	9,08	2,45	0,05	3,02	0,17	0,71	7,94	0,53
Al ₂ O ₃	5,62	4,20	22,65	53,10	11,88	57,16	12,17	12,96	5,31
Fe ₂ O ₃	42,68	44,99	39,10	8,95	47,68	5,35	53,01	38,38	62,86
FeO	33,28	31,60	28,97	18,41	29,44	17,76	27,51	37,65	28,38
MnO	0,38	0,35	1,10	1,68	0,62	0,88	2,38	0,70	0,33
MgO	0,72	0,07	2,02	5,67	2,10	8,60	1,00	0,60	2,28
CaO	0,03	0	0	0	0,33	0	0,01	0,05	0,11
Cr ₂ O ₃	0,04	0,03	0	0,03	0,03	0	0,02	0,07	0,02
PbO	0,12	0	0	0	0	0	0	0	0,07
ZnO	6,97	9,03	5,14	13,06	2,35	10,40	2,42	2,00	0,75
total	99,72	99,55	101,53	101,03	97,69	100,38	99,26	100,53	100,80
formule structurale calculée sur la base de 32 oxygènes									
Si ⁺⁴	0,06	0,06	0,03	0,02	0,07	0,01	0,01	0,05	0,05
Ti ⁺⁴	2,17	2,06	0,49	0,01	0,66	0,03	0,15	1,68	0,12
Al ⁺³	1,97	1,50	7,09	14,32	4,05	14,96	4,13	4,31	1,82
Fe ⁺³	9,57	10,25	7,82	1,54	10,39	0,90	11,52	8,16	6,91
Fe ⁺²	8,28	7,99	6,43	3,52	7,12	3,30	6,63	8,88	6,91
Mn ⁺²	0,10	0,09	0,25	0,33	0,15	0,17	0,58	0,17	0,08
Mg ⁺²	0,32	0,03	0,80	1,94	0,91	2,85	0,43	0,5	0,99
Ca ⁺²	0,01	0	0	0	0,10	0	0	0,01	0,03
Cr ⁺³	0,01	0,01	0	0	0,01	0	0,01	0,01	0
Pb ⁺²	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn ⁺²	1,53	2,02	1,01	2,21	0,50	1,71	0,52	0,42	0,16

Tableau III.17. Analyses chimiques et formules structurales des analogues des spinelles de la paragénèse 3-2 et proportions de spinelles de différentes familles en %: spinelle inverse (magnétite, ulvöspinelle, franklinite, jacobsite, magnésioferrite, spinelle de Si Fe_2SiO_4), spinelle de Al (gahnite, hercynite, spinelle), spinelle de Cr (chromite)

	paragénèse 3-2						
	#62	#68	#77	#78	#80	#85	#87
SiO_2	0,01	0,13	0,09	2,15	0,07	0,52	0,06
TiO_2	0,13	0	0,20	0,44	1,00	0,79	0,08
Al_2O_3	6,49	6,61	52,70	27,23	7,05	14,25	2,39
Fe_2O_3	59,65	59,56	10,35	29,45	60,74	59,25	73,75
FeO	8,60	1,71	16,30	24,32	24,98	5,48	8,08
MnO	7,81	11,78	0,47	1,11	0,48	0,75	0,82
MgO	1,77	2,69	10,51	2,43	4,04	17,93	14,37
CaO	0,06	0,05	0,02	0,63	0,13	0,06	0,02
Cr_2O_3	0	0	0,02	0	0	0,01	0,03
PbO	0	0,21	0	0,12	0	0,03	0,04
ZnO	13,66	15,13	7,79	9,74	1,90	1,38	0,77
total	98,18	97,87	98,45	97,62	100,39	100,45	100,41
formule structurale calculée sur la base de 32 oxygènes							
Si^{+4}	0	0,04	0,02	0,57	0,02	0,13	0,02
Ti^{+4}	0,03	0	0,03	0,09	0,22	0,15	0,02
Al^{+3}	2,30	2,34	14,08	8,55	2,38	4,21	0,77
Fe^{+3}	13,54	13,49	1,77	5,91	13,11	11,20	15,16
Fe^{+2}	2,17	0,43	3,09	5,42	5,98	1,15	1,84
Mn^{+2}	1,99	3,00	0,09	0,25	0,12	0,16	0,19
Mg^{+2}	0,79	1,21	3,55	0,97	1,72	6,70	5,84
Ca^{+2}	0,02	0,02	0	0,18	0,04	0,02	0
Cr^{+3}	0	0	0	0	0,01	0	0,01
Pb^{+2}	0	0,02	0	0,01	0	0	0
Zn^{+2}	3,04	3,36	1,30	1,91	0,40	0,26	0,16

Tableau III.18. Analyses des analogues des arséniate du groupe de l'apatite dans le paragenèse 4-1.

	composition chimique théorique		paragenèse 4-1			
			arséniate I		arséniate II	
	mimétite	johnbaumite	#1	#3	#4	#6
SiO ₂	0	0	0,58	0,55	3,69	3,15
CaO	0	44,21	35,14	35,11	15,40	17,06
P ₂ O ₅	0	0	5,51	5,42	1,87	1,32
SO ₃	0	0	5,72	5,49	1,67	1,99
As ₂ O ₅	23,17	54,37	38,96	39,23	23,89	26,21
PbO	74,99	0	10,52	11,06	52,59	48,53
ZnO	0	0	0,99	1,05	0,49	0,36
Cl	2,38	0	0	0	0	0
O=Cl,F	0,54	-	-	-	-	-
H ₂ O	-	1,42	-	-	-	-
total	100	100	97,42	97,91	99,60	98,62

Tableau III.19. Analyses chimiques des analogues des monazites de la paragenèse 3-2.

	1LP1			
	#4	#6	#19	#23
SiO ₂	0,17	11,82	1,69	0,48
TiO ₂	0,00	0,03	0,08	0,05
FeO	2,67	0,71	3,28	3,15
CaO	0,17	29,65	1,29	0,50
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00
SrO	0,10	3,40	0,36	0,56
ZrO ₂	0,00	0,15	0,00	0,00
Ce ₂ O ₃	33,69	12,54	37,09	34,21
La ₂ O ₃	20,01	7,14	20,41	20,17
Nd ₂ O ₃	6,82	3,65	4,98	5,37
HfO ₂	0,16	0,00	0,12	0,06
P ₂ O ₅	28,84	18,32	22,76	20,56
F	0,71	4,04	2,80	1,61
total	93,33	91,44	94,85	86,70

Tableau III.20. Analyses chimiques des sulfures des scories métallurgiques de Świętochłowice de la paragenèses 3-1 (ILP3), paragenèse 1-2 (CH18) et paragenèse 2-1 (CH10); S – sphalérite ferrifère, P – pyrrhotite, G – galène.

	paragenèse 3-1				paragenèse 1-2				p. 2-1
	ILP3				CH18				CH10
	S	S	P	S	P	G	P	G	S
	#1	#3	#4	#10	##16	#18	#21	#25	#47
Fe	24,78	22,69	59,29	13,68	65,18	3,66	62,31	1,32	6,84
S	33,60	34,19	40,15	33,71	36,42	13,66	36,44	12,75	25,81
Ag	0,73	0,59	0	0,09	-	0,94	0	0	-
As	0,05	0,06	0,09	0,05	-	0,48	0,09	0,06	-
Cu	4,81	1,66	0,03	0,65	0,01	0,19	0,02	0,01	8,01
Pb	0	0	0	0	0,24	77,92	0	87,15	0
Zn	33,96	39,85	1,48	50,89	-	0	0,04	0,06	52,86
total	97,93	99,04	101,04	99,07	101,85	96,83	98,90	101,35	93,5
% atomique									
Fe	21,26	19,28	45,40	11,74	50,61	7,47	49,49	2,82	6,45
S	50,20	50,52	53,55	50,41	49,26	48,59	50,42	47,1	42,40
Ag	0	0	0	0	0	0	0	0	0
As	0,03	0,04	0,05	0,03	0	0,72	0,05	0,10	0
Cu	3,62	1,24	0,02	0,49	0	0,35	0,01	0,02	6,64
Pb	0	0	0	0	0,05	42,87	0	49,83	0
Zn	24,89	28,93	0,97	37,3	0	0	0,03	0,11	42,58
formule chimique (proportion atomique)									
Fe	0,43	0,39	0,91	0,23	1,01	0,15	0,99	0,06	0,13
S	1,00	1,01	1,07	1,01	0,99	0,97	1,01	0,94	0,85
Ag	0	0	0	0	0	0	0	0	0
As	0	0	0	0	0	0,01	0	0	0
Cu	0,07	0,02	0	0,01	0	0,01	0	0	0,13
Pb	0	0	0	0	0	0,86	0	1,00	0
Zn	0,50	0,58	0,02	0,75	0	0	0	0	0,85

Tableau III.21. Analyses chimiques montrant la concentration en S, Ag, Pb, Fe, Zn, Cu et As de petits grains des alliages métalliques argentés retrouvés dans l'échantillon CH37.

	paragénèse 3-1		
	CH37		
	#1	#3	#4
S	0,08	0,93	0,14
Ag	74,37	38,24	38,80
Pb	0,05	0,04	0,00
Fe	2,78	0,05	0,11
Zn	0,43	3,45	1,63
Cu	0,56	5,88	3,59
As	0,12	0,05	0,00

2 . Discussion

Les scories étudiées sont formées surtout d'oxydes, de spinelles et de silicates repartis en proportions différentes dans les scories. Les phases peu abondantes ou rares comme des sulfures, des arsénates et des phosphates ne sont pas observées dans tous les échantillons et ne se présentent qu'en quantité très limitée.

2.1 Composition chimiques des phases primaires

Pour chaque groupe de phases minérales une brève description est faite systématiquement au début de chaque chapitre. Elle comprend la comparaison entre les minéraux qui cristallisent dans les conditions géologiques et leurs analogues présents dans les scories métallurgiques.

2.1.1 Nésosilicates

Les scories étudiées de Świętochłowice présentent trois familles de nésosilicates : la série fayalite – forstérite, la série monticellite – kirschsteinite et la willémitte. En règle général ces trois familles ne se côtoient pas dans les mêmes paragenèses, sauf exception de cristaux isolés des forstérites que l'on peut trouver dans la paragenèse 1-2 à coté des kirschsteinites. La willémitte est le porteur principal de zinc. Elle a cristallisé dans un système saturé en zinc. Les kirschsteinites sont présentes dans les scories qui ne contiennent pas une teneur importante de zinc (scorie de type 3 n'a que 0,46 % en poids de Zn) et qui ont une teneur importante en Ca (≈ 20 % en poids de CaO). Elles sont avec les mélilites les porteurs importants de calcium dans le système.

2.1.2 Sorosilicates

Les mélilites sont très courantes dans les scories (Wearing, 1983, Kucha et al., 1996, Ettler, 2000). Elles sont avec les kirschsteinites les phases porteuses de Ca les plus importantes dans le système étudié. Les mélilites déterminées dans les scories sont beaucoup plus riches en zinc et en plomb que les mélilites observées dans la nature et dans des mélilites des scories métallurgiques décrites par Kucha et al (1996) et Ettler et al. (2001). On remarque également

que le teneur en Pb augmente significativement vers la bordure des cristaux de. Selon nous, faute de verre dans les scories, le plomb s'intègre dans la structure de mélilite, surtout à la fin de la cristallisation à la place du calcium.

2.1.3 Inosilicates

Toutes les scories étudiées contiennent les pyroxènes mais seules les paragénèses 3-1 et 4-1 sont essentiellement formées par cette phase. Dans les autres paragénèses, elle existe comme une phase accessoire. Les études montrent que les pyroxènes s'y trouvent surtout sous forme de diopside et d'hédenbergite. Leur composition chimique est très variable certaines analyses se placent hors de la zone de la solution solide possible en conditions naturelles.

Les pyroxènes contiennent du zinc et leur teneur ne dépasse pas 7,7 % en poids de ZnO, mais cela est déjà hors du pôle de la solution solide possible dans le diagramme proposé par Essene & Pearcor (1987) pour les pyroxènes naturelles. Les pyroxènes ne contiennent que très peu de PbO (<0,08 % en poids).

2.1.4 Tectosilicates

Les tectosilicates présents dans les scories examinées sont des plagioclases (anorthite et bytownite), des hyalophanes dans les scories de type 2 et 3, des feldspaths riches en Pb dans la scorie 4 et de la leucite dans les scories 1 et 3. Ces phases sont aussi porteuses de plomb et de baryum.

2.1.5 Phyllosilicates

Les phyllosilicates n'ont été décrits jusqu'à maintenant dans aucune scorie métallurgique. L'anandite a été déterminée dans la partie interne de la scorie de type 1. Il forme de rares tablettes brunes qui ressemblent fortement aux biotites en microscopie optique. C'est une phase porteuse de Ti (4 à 10 % en poids de TiO₂) et Ba (11 à 19 % en poids de BaO) dans le système étudié.

2.1.6 Oxydes et spinelles

Les spinelles sont courants dans les scories métallurgiques et ils sont des porteurs importants de zinc (Parsons et al., 2001, Ettler et al., 2001). Nos résultats montrent que les spinelles des scories étudiées présentent une grande variété chimique et minéralogique. Ils contiennent dans

sa structure Zn, Fe²⁺, Fe³⁺, Mg, Ti et Al. La présence et la proportion de ces composants peut varier significativement selon les types de scories, selon la position au sein des scories et même selon différents cristaux. A cause de ces variations des solutions solides existantes il est difficile de classer et nommer ces spinelles.

La scorie de type 1 est la plus riche en spinelles zincifères et on a identifié deux types de spinelles de la série hercynite – gahnite – franklinite : les spinelles rouges cristallisés dans la partie externe (paragénèse 1-1) et les spinelles verts qui se sont formés dans la partie interne (paragénèse 1-2). Ces deux spinelles ont des teneurs en zinc différentes ; les spinelles rouges contiennent plus de zinc que les spinelles verts et s'approchent du pôle franklinite. Les spinelles verts appartiennent à la série hercynite – gahnite. Cette différence de concentration en zinc est liée à un appauvrissement général de la partie interne en zinc.

Les scories de type 2 contiennent surtout les spinelles opaques de la série de la magnétite et de la titanomagnétite. Une grande variation des compositions chimiques des spinelles a été observée dans les scories de type 3.

2.1.7 Sulfures

Les sulfures ne sont pas très répandus. La sphalérite ferrifère, la galène et la pyrrhotite ont été identifiées. Dans les scories de type 1 les sulfures se présentent seulement en petite quantité dans la partie externe. La scorie de type 2 contient de rares grains isolés de sulfures. La scorie de type 3 contient les sulfures dans sa partie interne sous forme d'agrégats de sulfures associés aux spinelles. Ces sulfures sont probablement des restes de minerais qui n'ont pas été complètement transformés pendant le grillage. La scorie de type 3 peut être une potentielle source de soufre. Nos observations confirment aussi les observations de Parsons et al (2001) qui n'a pas trouvé de sulfures dans les scories riches en willémitte.

2.2 Concentration en métaux (Zn, Pb) dans les phases primaires

Les compositions chimiques des phases primaires sont liées aux compositions chimiques globales des scories. Contrairement aux phases cristallisées dans les conditions naturelles, les phases cristallisées dans les scories sont riches en métaux. Tous les travaux récents sur les scories métallurgiques mettent l'accent sur les teneurs élevées en métaux dans les analogues de minéraux (Kucha et al., 1996, Ettler et al., 2001, Parsons et al., 2001, Lottermoser, 2002, Manasse et al., 2002, Piatak et al., 2003).

Suite à une forte concentration en Zn et en Pb, les scories de type 1 sont formées par des analogues de minéraux propres aux métaux (zincite, willémite, silicates de Pb) et des analogues de minéraux significativement enrichis en zinc et/ou en plomb. Dans les scories de type 2 et de type 3 pauvres en zinc et en plomb, les phases primaires contiennent relativement moins de métaux dans leur structure. L'absence de composition chimique globale des scories de type 4 ne permet pas de comparer les teneurs en métaux dans la scorie et dans les minéraux qui la constituent. On observe un taux très élevé en Pb et As dans les phases analysées de cette scorie.

En résumé, la majorité des phases primaires composant les scories étudiées contiennent du zinc et/ou du plomb. Les teneurs de ces métaux varient significativement selon les phases et leur position au sein de la scorie. On a constaté que les phases primaires sont :

- la zincite, la willémite, les spinelles hercynite – gahnite - franklinite et la mélilite comme principales phases porteuses de zinc.
- la mélilite, les silicates de Pb, le feldspath de Pb comme principales phases porteuses de plomb.
- les arséniates du groupe de l'apatite comme principaux porteurs de l'arsenic.
- l'ilménite et l'anandite comme porteurs du titane.

D'autres phases comme les olivines, la kirschsteinite, les pyroxènes contiennent du zinc mais en quantités beaucoup moins importantes que les phases déjà listées. Les feldspaths et les feldspathoïdes (les plagioclases, les feldspath de plomb, les feldspaths de baryum et la leucite) sont porteurs du plomb.

Tableau III.22. Concentration en zinc dans les phases primaires de quatre types de scories de Świętochłowice.

	teneur total en Zn (% en poids)	paragénèse	phases porteuses de zinc	présence	max. teneur en Zn (% en poids)	% de Zn de la phase par rapport au Zn total (estimation)
scorie de type 1	37,96	1-1	zincite	A	80,34	38,0
			willémité	A	56,40	33,3
			gahnite-franklinite	A	29,08	17,2
			mélilite	A	18,48	10,9
			silicate de Pb	R	5,14	0,6
		1-2	gahnite-hercynite	A	9,00	24,9
			pyroxène	PF	5,22	14,5
			mélilite	PF	3,70	10,2
			olivine	PF	1,53	4,3
			kirschsteinite	TA	1,04	46,1
scorie de type 2	2,7	2-1	sphalérite	R	42,6	25,8
			spinelle (magnétite)	PF	7,31	22,2
			pyroxène	F	6,19	37,6
			olivine	F	2,97	14,4
scorie de type 3	0,46	3-1	sphalérite	R	28,9	47,4
			spinelle	PF	10,93	35,9
			mélilite	F	2,89	9,5
			kirschsteinite	F	0,88	7,2
	0,62	3-2	spinelles	PF	12,13	29,3
			mélilite	PF	7,31	70,7

TA - très abondant, A - abondant, F - fréquent, PF – peu fréquent, R – rare

Tableau III.23. Ordre de cristallisation et concentration en plomb dans les phases primaires de quatre types de scories de Świętochłowice.

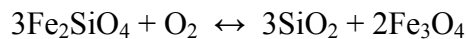
	teneur total en Pb (% en poids)	paragénèse	phases porteuses de plomb	présence	max. teneur en Pb (% en poids)	% de Zn de la phase par rapport au Zn total (estimation)
scorie de type 1	6,2	1-1	silicate de Pb	R	56,63	22,6
			mélilite	A	48,46	77,4
		1-2	galène	R	49,80	77,2
			leucite mélilite	F PF	1,49 0,28	3,5 19,4
scorie de type 2	1,1	2-1	hyalophane pyroxène	F F	2,88 0,08	97,3 2,7
scorie de type 3	0	3-1	leucite mélilite	F A	0,15 0,07	34,1 65,1
	0	3-2	mélilite	PF	0,06	≈ 100
	scorie de type 4	-	4-1	silicate de Pb	PF	53,38
arséniat II				F	48,83	35,4
feldspath de Pb				PF	12,72	18,4
arséniat I				F	10,30	7,5

TA - très abondant, A - abondant, F - fréquent, PF – peu fréquent, R – rare

2.3 Conditions de cristallisation

Les conditions de cristallisations sont liées aux processus métallurgiques utilisés pendant la distillation du zinc. Les conditions initiales dans le creuset ont été oxydantes puis réductrices. Le passage des phases de type spinelles aux phases silicatées marque un changement des

conditions oxydantes vers des conditions réductrices. La présence des oxydes et des spinelles dans les scories au début de la cristallisation nous indique des conditions oxydantes dans le système où la cristallisation se produisait. La preuve de ces conditions est la présence du fer en valence trois (Fe^{3+}), car dans des conditions réductrices, un silicate de fer serait apparu selon la réaction chimique suivante :



Pendant le processus de distillation dans les creusets horizontaux le zinc est présent sous forme de vapeur de Zn et ensuite il se condense dans un condenseur. Pendant la durée de la distillation, l'activité du zinc sous forme de gaz est donc maximale dans le système jusqu'à l'évacuation complète de vapeur de zinc vers le condenseur. Les teneurs en zinc dans les phases sont définies par l'équilibre chimique qui détermine les teneurs de ces éléments dans chaque phase cristallisée. La présence de la zincite et de la willémitte dans la paragenèse 1-1 montre que la cristallisation s'est produite dans des conditions de sursaturation du liquide en zinc. Les phases cristallisées dans ce liquide contiennent donc probablement les teneurs maximales en zinc dans leur structure.

La présence de zincite, de willémitte et d'autres silicates qui sont significativement enrichis en zinc dans les scories de type 1 (paragenèse 1-1) peut suggérer que ces scories proviennent de distillation qui n'a pas été menée jusqu'à terme et qui a été arrêtée avant l'évacuation complète du zinc. Cela peut s'expliquer par un défaut occasionnel dans le creuset (la durée de vie d'un creuset était d'environ 1 mois) qui a provoqué l'arrêt précoce de distillation. Mais, une mauvaise estimation humaine du temps nécessaire à la distillation complète de zinc pourrait aussi être à l'origine de cette distillation incomplète.

Le procédé thermique des creusets horizontaux a été adopté pour la distillation de zinc, la température dans le four était entre 1100 et 1200°C ce qui suffisait à volatiliser le zinc, mais pas le plomb qui restait dans le creuset. Les teneurs en plomb mesurées dans les scories semblent être liées directement à la teneur en plomb des minerais initiaux.

La présence de silicates de plomb dans la paragenèse 1-1 et la paragenèse 4-1 montre que le liquide a probablement été saturé en plomb. Les phases ont cristallisé en équilibre chimique avec un silicate de Pb comme la mélilite. Les feldspaths et les spinelles contiennent la quantité maximale de plomb possible dans leur structure.

2.4 Conclusion

Les scories examinées sur les haldes de Świętochłowice sont réparties sur une surface de 25 ha. Elles sont holocristallines et se caractérisent par une composition minéralogique très hétérogène. Le zinc et plomb sont repartis dans la structure de plusieurs phases cristallines, et ces deux éléments ont deux comportements différents pendant la cristallisation. Le zinc est présent dans des oxydes, silicates ou dans les sulfures en quantité non négligeable. Le plomb est présent surtout dans des silicates : silicates de Pb, mélilites, feldspaths et sulfure (galène). Les bordures de ces phases sont particulièrement enrichies en plomb. Nos études montrent que le zinc entre dans la structure de presque tous les silicates dès le début de cristallisation. En revanche la présence de plomb dans les silicates est imitée.

La cristallinité de scories influence fortement l'exposition à l'altération naturelle (Eusden et al., 1999, Ettlér et al., 2001). Les scories cristallines sont stables et plus résistantes à l'altération que les scories avec la structure hyalines. Dans les chapitres suivants, nous discuterons de l'altération naturelle et du problème de relargage potentiel du zinc et du plomb des scories étudiées. Nos observations mettent en évidence la présence de nombreuses phases secondaires dans le site.

QUATRIEME PARTIE

La quatrième partie comprend la description des phases secondaires.

1 Phases secondaires et altération naturelle

1.1 Généralités

Les matériaux stockés sur les haldes de Świętochłowice sont soumis à l'altération météorique. Des phases secondaires apparaissent sous différentes formes : efflorescences, croûtes, précipitation sur les matériaux où dans les vacuoles des scories, remplissages de fissures, cristallisation des monocristaux à la surface. Des nombreuses phases secondaires ont présentes sur le site, mais deux types sont remarquables : les efflorescences blanches de sulfates et les cristallisations rougeâtres d'oxydes ferriques (Figure IV.1). Cependant, les observations macroscopiques, puis microscopiques (binoculaire, microscope optique, MEB, microsonde) des surfaces des scories mettent en évidence la complexité des matériaux secondaires (formes et variétés des phases présentes). Les produits secondaires sont souvent des phases très hétérogènes, mal cristallisées avec des compositions chimiques et des degrés d'hydratation variés.

La précision de la détermination des phases étudiées dépendait du prélèvement (prélèvement mono- ou polyminéraux), de l'abondance et de la taille des phases prélevées sur l'ensemble du site, ce qui influence les résultats et la détermination des phases néoformées.

Sur le site de Świętochłowice les groupes de minéraux secondaires suivants ont été déterminés :

- sulfates
- arséniates
- carbonates
- oxydes et hydroxydes
- silicates

Les phases secondaires que l'on a pu déterminer grâce aux DRX et/ou à la microsonde, et/ou au MEB, ainsi que l'estimation provisoire de leur abondance et la localisation sur le site sont présentées dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1. Phases minérales déterminées avec une estimation de leur abondance (A) et leur localisation (L).

groupes minérales	phase minérale	formule structurale théorique	méthodes de détermination	L	A
sulfates	gypse	CaSO ₄ , 2H ₂ O	DRX+ ME+MEB	E	TA
	hexahydrate	MgSO ₄ , 6H ₂ O	DRX+MEB	E	A
	bianchite	ZnSO ₄ , 7H ₂ O	DRX+MEB	C	F
	barytine	BaSO ₄	DRX+ ME+MEB	C	F
	epsomite	MgSO ₄ , 7H ₂ O	DRX+MEB	E	F
	jarosite	KFe ₃ (SO ₄) ₂ , (OH) ₆	DRX+ ME	C	F
	anhydrite	CaSO ₄	ME	E	R
	anglésite	PbSO ₄	DRX+ ME+MEB	C	PF
	bassanite	2CaSO ₄ , H ₂ O	ME	E	R
	sulfates de Cu-Zn	(Cu,Zn) _x SO ₄ , (OH) _x ?	ME	U	R
	sulfate de Pb-Fe	(Pb,Fe) _x SO ₄ (OH) _x ?	ME	U	R
arséniates	miméteite	Pb ₅ (AsO ₄) ₃ Cl	ME+MEB	U	PF
	arséniate de Fe-Zn	(Zn,Fe) _x (AsO ₄) ₃ (OH) _x	ME	U	R
	legrandite	Zn ₂ (AsO ₄)(OH)(H ₂ O)	ME	U	R
	hedyphane	Pb ₃ Ca ₂ (AsO ₄) ₃ Cl	ME+MEB	U	R
carbonates	brianyoungite	Zn ₁₂ (OH) ₁₆ (SO ₄)(CO ₃) ₃	DRX	C	F
	cérosite	PbCO ₃	DRX+ME	C	PF
oxydes et hydroxydes	hématite	Fe ₂ O ₃	DRX+ ME+MEB	E	TA
	goethite	FeO(OH)	DRX+ ME	C	F
	zincite	ZnO	DRX+ ME+MEB	C	F
	brucite	Mg(OH) ₂	ME	C	R
	cuprite	Cu ₂ O	DRX	U	R
	oxyde de Ce ?	Ce ₂ O ₃ ?	ME	U	R
silicates	willémitte	ZnSiO ₄	DRX+ ME+MEB	C	F
	quartz	SiO ₂	DRX+ ME+MEB	E	PF

Localisation : E – ensemble du site, C – certain endroits précis, U – unique endroit sur le site
Abondance : TA – très abondant, A – abondant, F – fréquent, PF – peu fréquent, R – rare
Méthodes : DRX, diffractogramme, ME, microsonde électronique, MEB (image SE, BSE et spectres EDS)

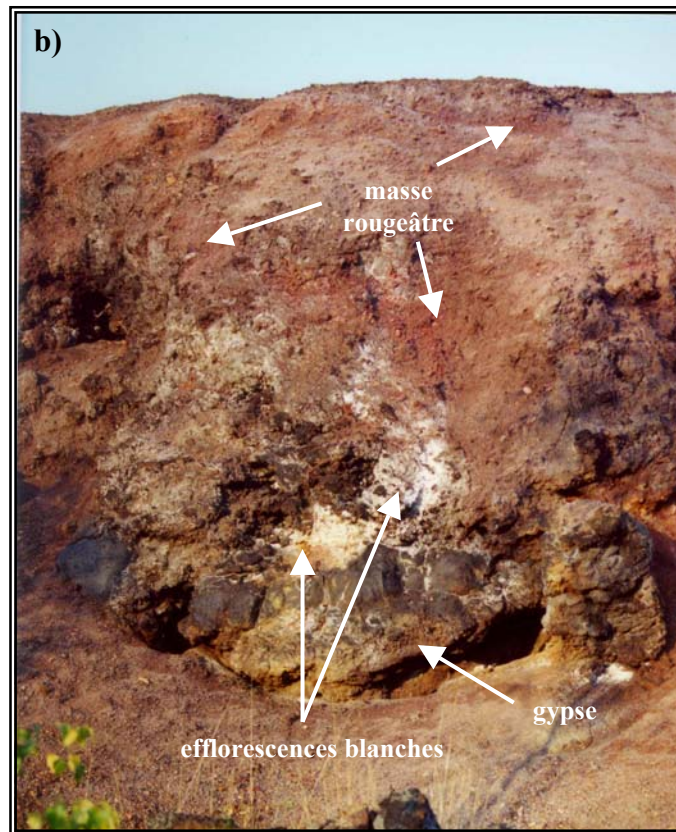
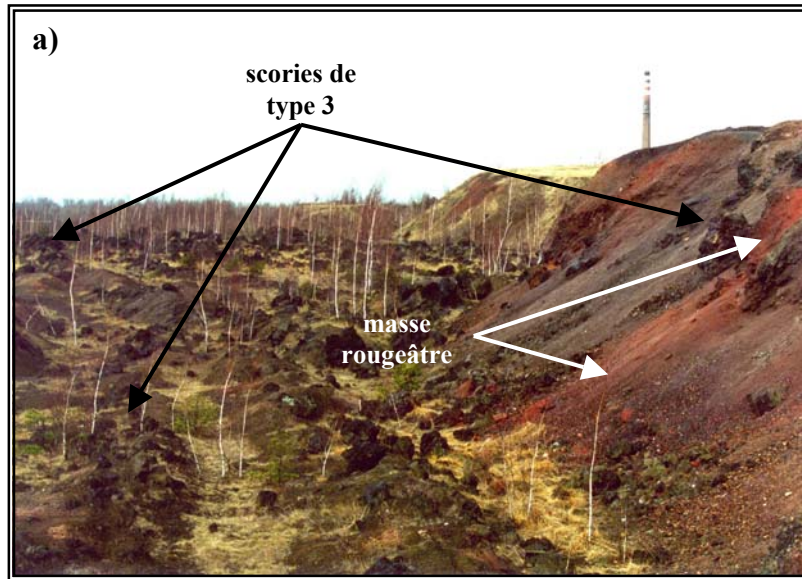


Figure IV.1. Vue de la pente sud des haldes étudiées :

- a) vue générale
- b) vue de la cristallisation des efflorescences blanches de sulfates, des efflorescences rougeâtres et des agrégats de gypse.

1.2 Assemblages secondaires

Tout d'abord, les analyses en DRX nous ont permis d'identifier sur échantillons totaux des phases secondaires qui forment quelques assemblages typiques. Selon la forme, la couleur et la composition minérale à échelle macroscopique on a pu distinguer les assemblages suivants :

- efflorescences blanches
 - gypse + hexahydrate + epsomite (Figure IV.2a)
 - gypse + hexahydrate + bianchite (Figure IV.2b)

Ces efflorescences blanches sont fréquentes. Elles cristallisent plus particulièrement sur la pente de sud et sud-ouest des haldes, dans les endroits à abri de la pluie (Figure IV.1). Les efflorescences avec la bianchite sont caractéristiques de surface des scories riches en Zn.

- masses rougeâtres
 - hématite + gypse + quartz (Figure IV.3a)

Sur l'ensemble de la halde, des cristallisations d'oxydes de fer, caractérisées par leur couleur rouge sont observées surtout au printemps, juste après la fonte de la neige (Figure IV.1).

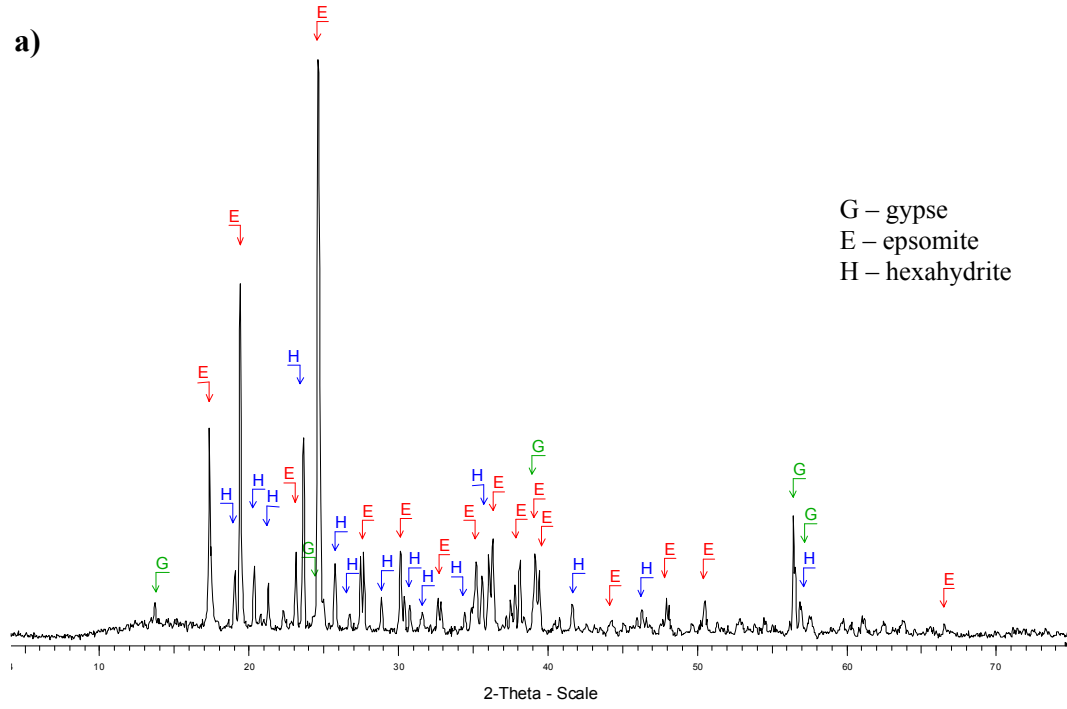
- masses terreuses jaunâtres
 - jarosite + goethite + hématite (Figure IV.3b).

La masse jaunâtre a été prélevée sur une cavité au pied de la pente sud de la halde (échantillon CH25). Les analyses à la microsonde électronique ont mis en évidence la présence de grains de quartz et de bassanite dans cet assemblage.

- encroûtement blanc compact
 - gypse + anglésite + cérusite + quartz (Figure IV.4a).

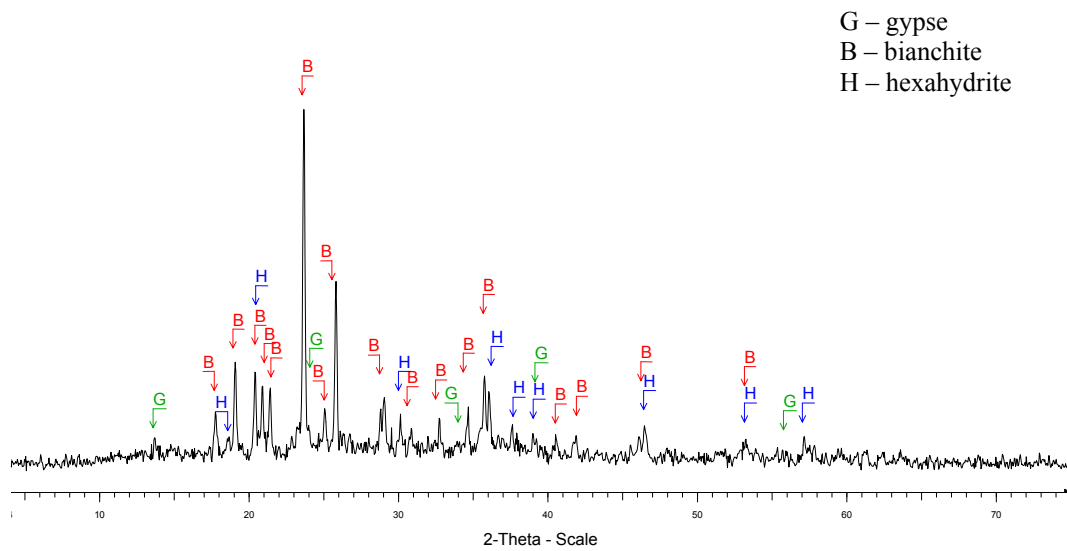
Cet encroûtement blanc a été observé à la surface de la scorie de type 1 (échantillon CH21) et de la scorie de type 4 (échantillon CH15). Les observations et les analyses à la microsonde électronique ont mis en évidence la présence de rares petits cristaux d'arséniates.

a)



Conditions: Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 75.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room)

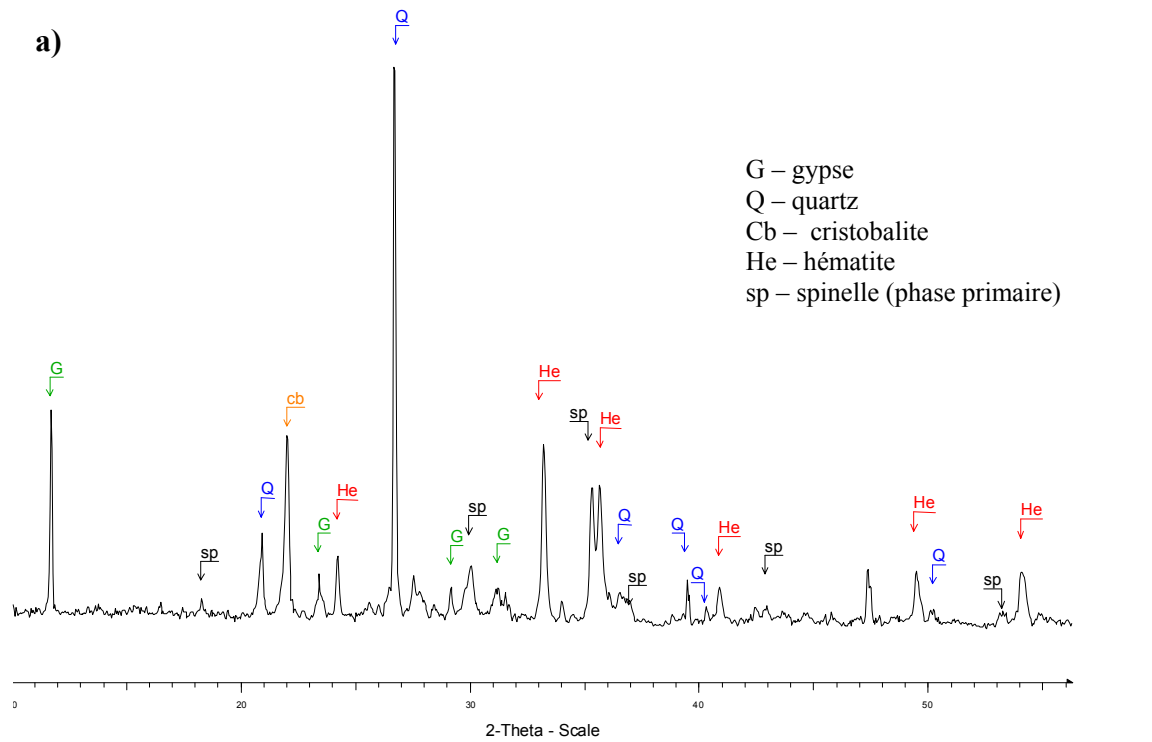
b)



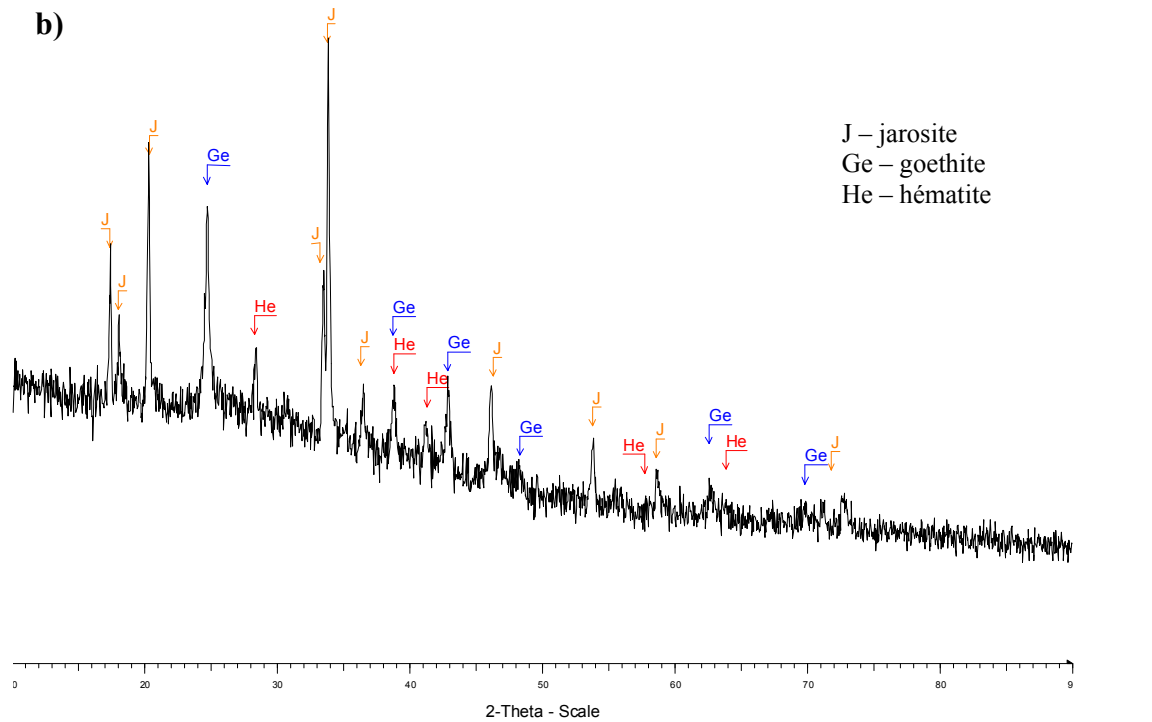
Conditions: Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 75.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room)

Figure IV.2. Diffractogrammes des efflorescences blanches des sulfates développées à la surface des scories des haldes de Świętochłowice :

- a) assemblage gypse – epsomite – hexahydrate
- b) assemblage gypse- bianchite - hexahydrate



Conditions: Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 56.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room)



Conditions: Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 90.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room)

Figure IV.3. Diffractogrammes des efflorescences des phases secondaires développées à la surface des scories des haldes de Świętochłowice :

- a) assemblage gypse – SiO₂ – hématite (efflorescence rougeâtre)
- b) assemblage jarosite – goethite – hématite (masse jaunâtre)

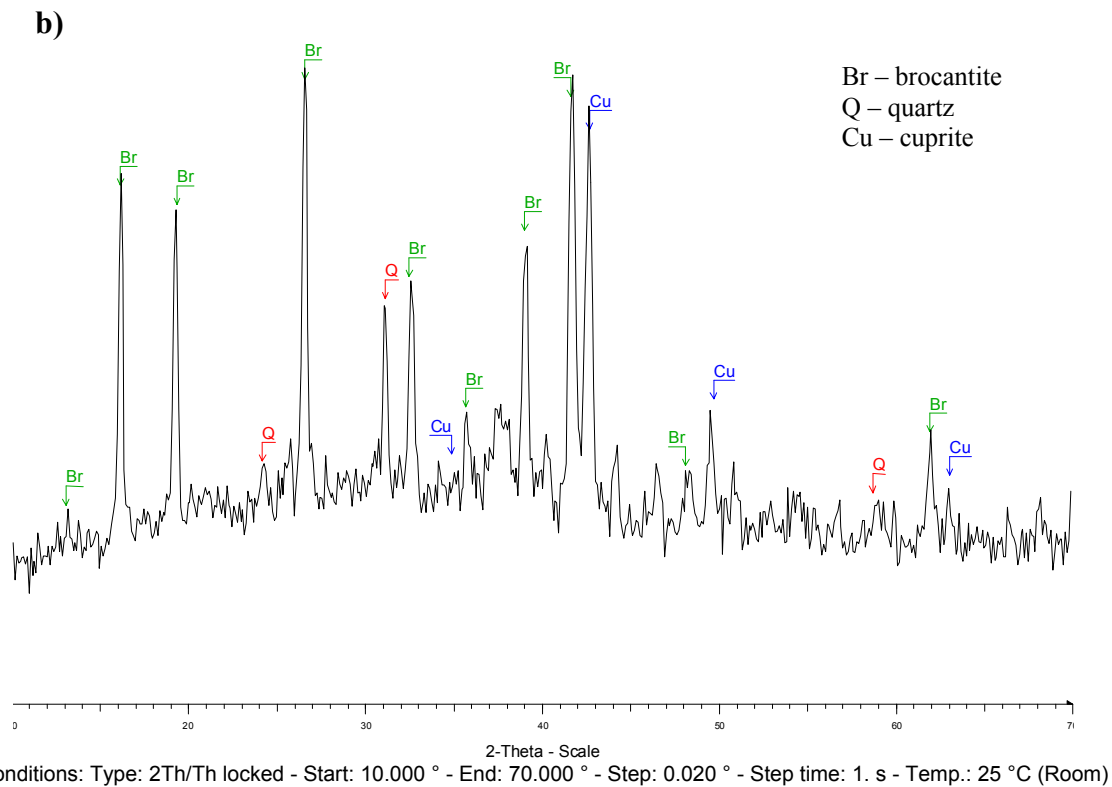
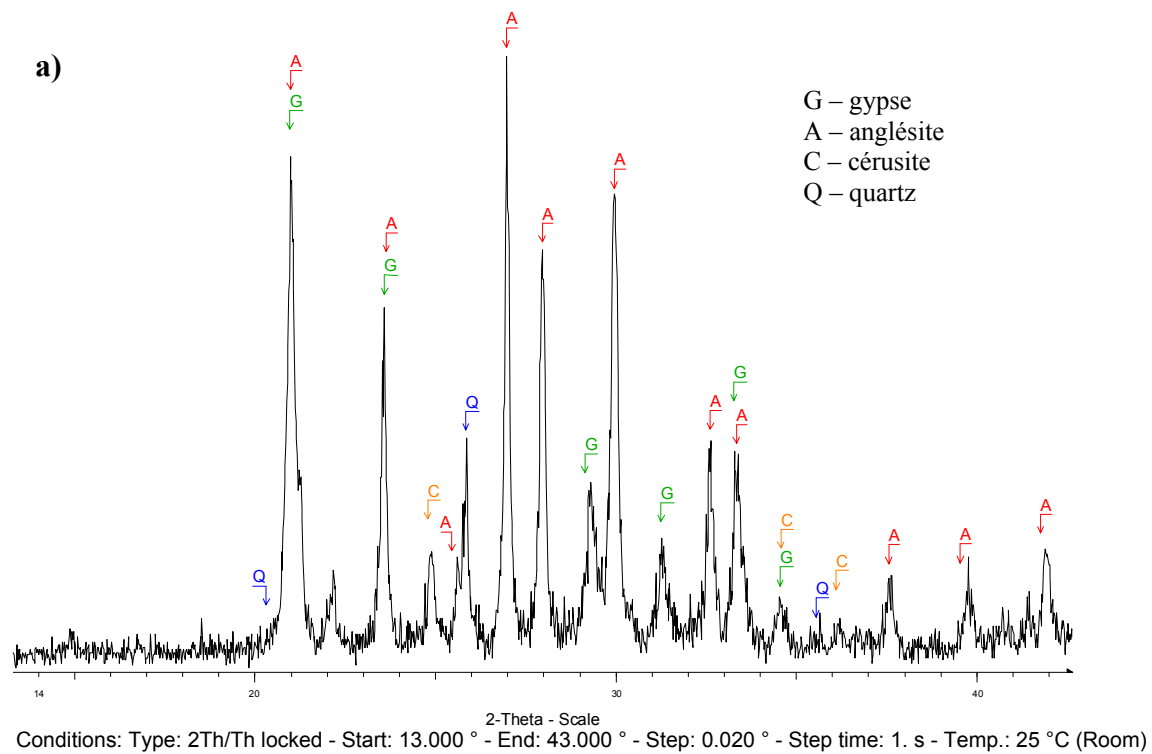


Figure IV.4. Diffractogrammes des assemblages de phases secondaires développées à la surface des scories des haldes de Świętochłowice :

- a) assemblage gypse – anglésite – cérusite – quartz
- b) assemblage brochantite – quartz – cuprite

- efflorescences verdâtres
 - brocantite + cuprite + quartz (Figure IV.4b).

Les efflorescences verdâtres ont surtout été observées sur les blocs séparés de scories dans la partie sud de la halde. Elles cristallisent sur/ dans les pores des scories sous forme de petits cristaux millimétriques (échantillon CH28). Les analyses à la microsonde ont indiqué des sulfates comprenant cuivre et zinc qui n'ont pas pu être déterminés.

Ensuite, à partir d'observations des échantillons des scories au microscope optique et au MEB, d'autres micro-assemblages ont pu être décrits :

- cérusite + anglésite + sulfates de Zn (Figure IV.5a)
- barytine + mimétite (Figure IV.5b)

1.3 Descriptions des phases secondaires

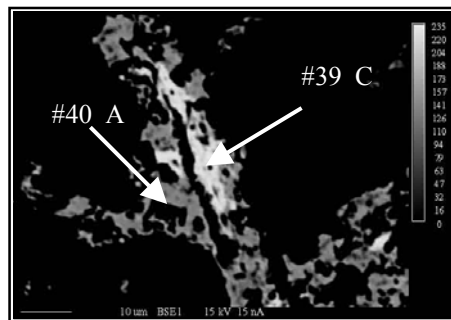
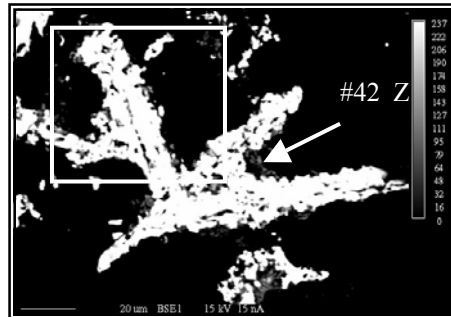
1.3.1 Sulfates

Les sulfates sont des composés formés avec des radicaux $(\text{SO}_4)^{2-}$. Il en existe environ 370 espèces variétés, hydratées ou anhydres (Baronnet 1988, Hawthorne et al., 2000). Dans la structure des sulfates, le soufre peut être substitué par des cations de valence six : Cr^{6+} et Se^{6+} ou cinq : P^{5+} et As^{5+} . Pour le phosphore le schéma de balance de charge est $[\text{SO}_4]^{2-} \leftrightarrow [(\text{P}^{5+}, \text{As}^{5+})\text{O}_3(\text{OH})]^{2-}$ (Hawthorne et al., 2000).

Prenant en compte la valence des métaux qui contiennent les sulfates, il y a trois types de sulfates hydratés à composition simple (Jambor et al. 2000). Le premier type a une formule générale $\text{M}^{2+}\text{SO}_4, n\text{H}_2\text{O}$ où la position octaédrique M peut être occupée par Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , et Ni^{2+} . Pour le deuxième groupe, la formule chimique s'écrit $\text{A}_2(\text{SO}_4)_3, n\text{H}_2\text{O}$ et c'est Al^{3+} et Fe^{3+} qui sont en position A. Dans ces sulfates « n » (H_2O) est compris entre 6 et 17. Le troisième type comprend des sulfates avec des cations tri- et divalents. Leur formule structurale est $\text{AR}_2(\text{SO}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$ où A correspond à Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} et R à Al^{3+} , Fe^{3+} et Cr^{3+} .

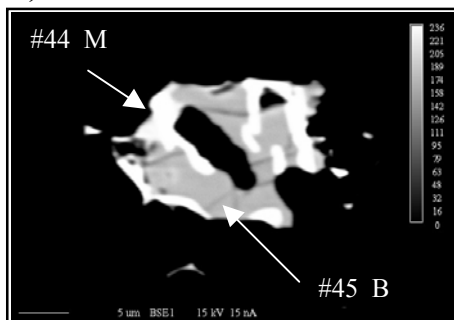
a)

	C	A	Z
	#39	#40	#42
SiO ₂	0,02	0,04	0,22
Al ₂ O ₃	0,01	0,06	0,07
FeO	0,47	0,39	0,65
MnO	0,03	0,06	0,17
MgO	0,00	0,00	0,17
CaO	0,05	0,09	0,02
Na ₂ O	0,03	0,03	0,00
K ₂ O	0,00	0,26	0,65
P ₂ O ₅	0,05	0,02	0,07
SO ₃	0,00	22,61	12,27
As ₂ O ₅	0,03	0,06	0,00
BaO	0,00	0,48	0,11
CdO	0,00	0,06	0,11
PbO	87,51	72,02	10,34
ZnO	1,76	1,45	70,52
Cl	1,20	0,00	3,75
total	91,15	97,62	99,13



C – césurite, A – anglésite,
Z – sulfate de Zn

b)



	M	B
	#44	#45
SiO ₂	5,64	0,14
Al ₂ O ₃	0,12	0,45
FeO	0,48	0,27
MnO	0,06	0,00
MgO	0,00	0,00
CaO	8,65	1,17
P ₂ O ₅	1,88	0,03
SO ₃	2,89	33,83
As ₂ O ₅	15,37	0,05
BaO	6,62	60,18
PbO	56,81	4,27
ZnO	0,22	0,10
total	98,75	100,5

M – mimétite
B – barytine

Figure IV.5. Micro-assemblages secondaires sélectionnés, images BSE (points d'analyses précisées) et analyses à la microsonde électronique:

- a) Césurite (#39), anglésite (#40) et sulfate de Zn (#42) dans une vacuole de l'échantillon CH21,
b) Barytine (#45) associée à la mimétite (#44) de l'échantillon CH20,

Le « n » augmente avec l'humidité et/ou l'activité de l'eau ; l'augmentation de la température et de l'acidité font diminuer « n » (Jambor et al., 2000).

Dans les échantillons prélevés à Świętochłowice, des sulfates suivants ont été observés : sulfates de Ca (gypse, bassanite, anhydrite), de Mg (epsomite, hexahydrite), de Zn (bianchite), de Zn et Cu, de Ba (barytine), de Pb (anglésite), de Pb-Fe et jarosite.

1.3.1.1 Description bibliographique des sulfates présents sur le site

gypse et d'autre sulfates de calcium

Le gypse se transforme en anhydride CaSO_4 en passant par la bassanite $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Cette transformation du sulfate de calcium produit une augmentation de volume (Azam, 2003). La déshydratation de gypse commence à 40°C et passe par forme semi-hydratée à $70\text{-}90^\circ\text{C}$ (bassanite) pour devenir quasi anhydre à 100°C .

Le gypse se forme par la cristallisation d'une solution ou par hydratation d'anhydrite. C'est un minéral très fréquent et typique de l'oxydation dans les gisements métallifères. Il cristallise en gros cristaux aplatis, prismatiques et allongés, parfois aciculaires aux faces arrondies. En masse, il peut être folié, fibreux, compact. Il existe également en agrégats, en rosettes.

epsomite et hexahydrite

L'epsomite orthorhombique ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), est un minéral secondaire provenant d'altération des sulfures. L'epsomite peut constituer une solution solide complète avec la goslarite ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Jambor et al., 2000). Schuiling (1992) souligne que les spectres DRX de l'epsomite est quasi identique à celui de la goslarite. Les raies spécifiques qui permettraient de reconnaître la goslarite n'apparaissent pas, ce qui n'exclut pas que le zinc puisse être présent en faible quantité dans le réseau sulfaté. L'epsomite est très sensible aux conditions atmosphériques qui changent le niveau d'hydratation. En atmosphère sèche, elle se transforme en hexahydrite monoclinique ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) par perte d'une molécule d'eau (Bariand et al., 1977) (Figure IV.6).

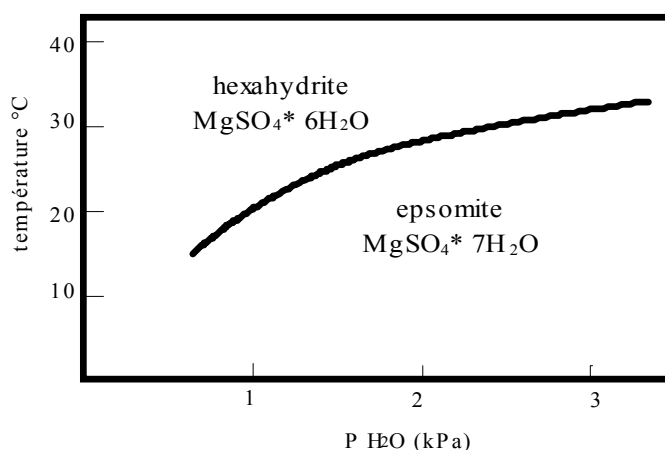


Figure IV.6. Stabilité des sulfates de magnésium en fonction de la température et de l'eau (d'après Jambor et al., 2000)

bianchite

Comme l'epsomite, la goslarite ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) est très sensible aux conditions atmosphériques et se transforme en bianchite ($ZnSO_4 \cdot 6H_2O$). La bianchite appartient au groupe de l'hexahydrate ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$). Les limites des solutions solides entre des pôles différents de ce groupe ne sont pas très connues, mais Jambor et al. (2000) suggèrent les limites des solutions solides comparables avec le groupe de l'epsomite.

Dans les conditions naturelles, la bianchite est un produit réactionnel formé par l'action de solutions dues à l'oxydation des sulfures de Zn, mais elle a été aussi identifiée comme minéral secondaire dans le gisement non sulfuré de Franklin (Dunn, 1995).

série barytine – anglésite- célestite

En théorie la série isostructurale barytine ($BaSO_4$)– anglésite ($PbSO_4$) – célestite ($SrSO_4$) a une solution solide complète. D'après Hanor (2000) existe une solution solide complète entre la barytine, l'anglésite et la célestite à 375°C, mais dans le milieu naturel seule série anglésite – célestite existe (Dove et al., 1995). Le baryum peut être remplacée par le plomb, mais selon Takano et al. (1970) dans la série $BaSO_4 - PbSO_4$ il y a une discontinuité. Momoshima (1997) rapporte un exemple de précipitation de barytine plombifère – la hokutolite au droit d'une source hydrothermale et que le rapport Ba/Pb du minéral précipité décroissait avec la distance à l'évent (et donc avec la température).

La barytine BaSO_4 est un minéral incolore ou blanc en cristaux généralement tabulaires, aplatis. Elle peut être légèrement teintée de jaune, marron, vert, rouge, brun ou gris. La barytine se caractérise par une densité élevée de 4,3 à 4,6 g/m^3 . Dans la littérature la hokutolite $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{SO}_4$ est mentionnée comme la variété de la barytine riche en plomb (Momoshima et al., 1997).

L'anglésite PbSO_4 est un minéral secondaire qui se forme dans la zone d'oxydation des gisements de plomb. Elle forme des cristaux de faciès très variés, parfois prismatiques, tabulaires et aplatis selon le clivage. L'anglésite est incolore, parfois teintée de jaune, de vert, de bleu.

groupe de l'alunite

Les groupe de l'alunite comprend d'environ 40 minéraux pour lesquels la formule chimique générale peut être exprimer comme $\text{DG}_3(\text{TO}_4)(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$ (Stoffregen et al., 2000). D correspond à des cations monovalents (K, Na, Ag...), divalents (Ca, Sr, Ba, Fe, Pb...), trivalents (Bi...) et même un cation quadrivalent (Th). Dans G peut entrer Al ou Fe^{3+} . Enfin les cations S^{6+} , As^{5+} et P^{5+} peuvent prendre la position T. Deux solutions solides de ce groupe sont fréquentes dans la nature: alunite $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ – natroalunite $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ et jarosite $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ – natrojarosite $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (Stoffregen et al., 2000).

La jarosite $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ est un minéral secondaire répandu dans la zone d'oxydation des gîtes de sulfures, surtout dans les régions arides. Elle cristallise souvent en croûtes, en masses compactes granulaires, concrétionnées ou terreuses, rare en cristaux rhomboédriques aplatis et très petits. Elle se caractérise par une couleur ocre-jaune à brun foncé.

1.3.1.2 Sulfates de Ca (gypse - bassanite – anhydrite)

1.3.1.2.1 Gypse

A Świątchłowice le gypse est un minéral très abondant. Il a été déterminé en DRX dans plusieurs échantillons. A l'échelle macroscopique on peut observer les cristallisations sur le sol sous forme d' «éventail » sont constituées presque essentiellement de gypse (Figure IV.7a) et les agrégats sous forme de «choux-fleurs » qui encroûtent les pentes des haldes et des blocs séparés de scories (Figure IV.7b). Enfin, un encroûtement compact sous forme de tablettes de gypse couvre également les surfaces de certaines scories (Figure IV.7c),

A l'échelle microscopique le gypse est fréquemment observé sous forme de cristaux individuels de différentes tailles, de tablettes ou de plumes (Figure IV.8a).Le gypse accompagne toujours l'epsomite, l'hexahydrate et la bianchite dans les efflorescences blanches des sulfates (Figure IV. 2a,b).

1.3.1.2.2 Autres sulfates de Ca

Plus rarement, les phases correspondant à la bassanite ou à l'anhydrite ont été identifiées (Figure IV.8b). Les cristaux subautomorphes avec une composition chimique qui est proche de la composition chimique de bassanite $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ont été observés dans une jaune masse terreuse (échantillon CH25). Des cristaux xénomorphes d'une phase avec une composition chimique proche de l'anhydrite CaSO_4 ont été observés dans l'échantillon prélevé à la surface de la scorie partiellement désintégrée (échantillon CH35).

1.3.1.3 Sulfates de Mg (epsomite – hexahydrate)

Des sulfates de magnésium ont été observés régulièrement sur la surface des scories et dans les efflorescences blanches (Figure IV.9). La présence d'epsomite et d'hexahydrate a été constatée par DRX (Figure IV.2).

L'epsomite est accompagnée de gypse et d'hexahydrate (Figure IV.2a). Une analyse chimique sélective sur l'échantillon CH05 (Zn, Mg, Pb et Ni son analysée) a montré l'absence de zinc (0,04 % poids de Zn) (Tableau IV.2).

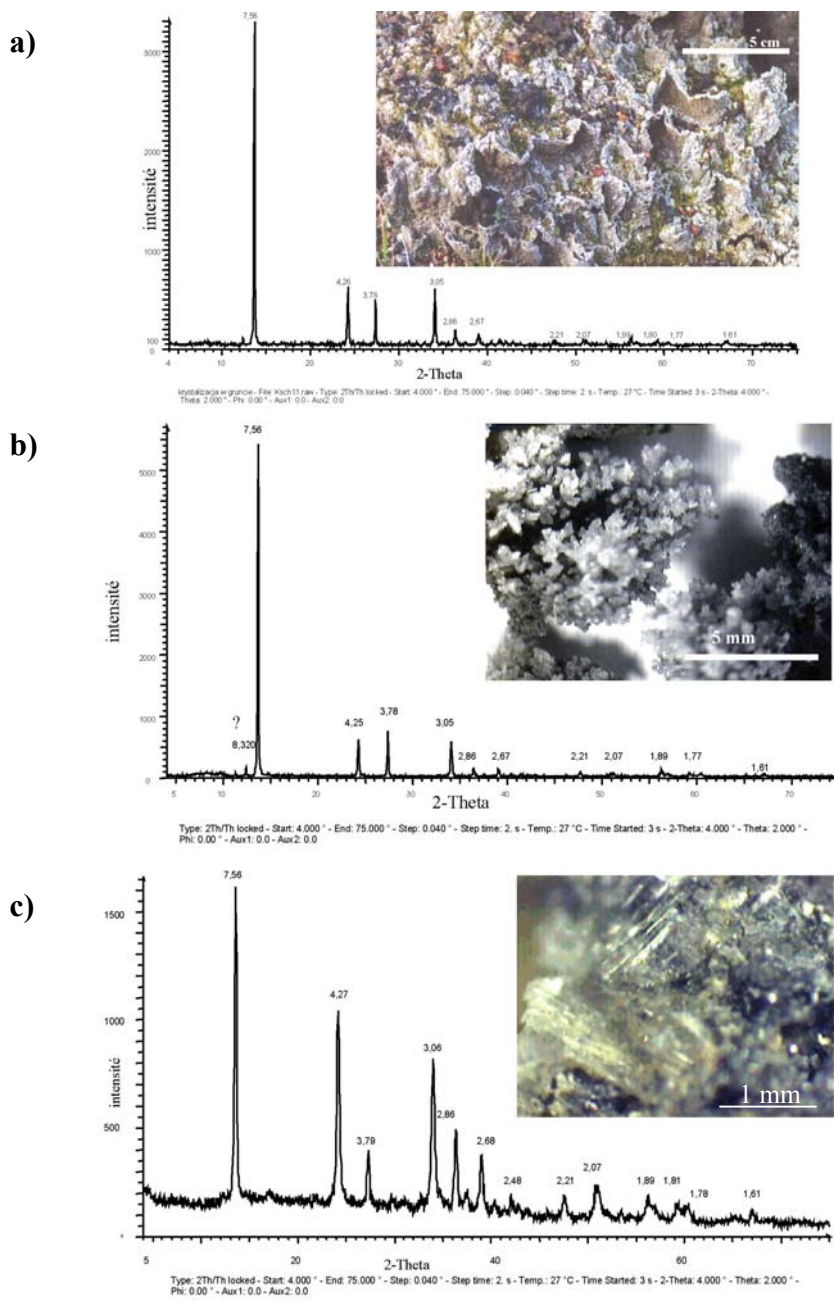
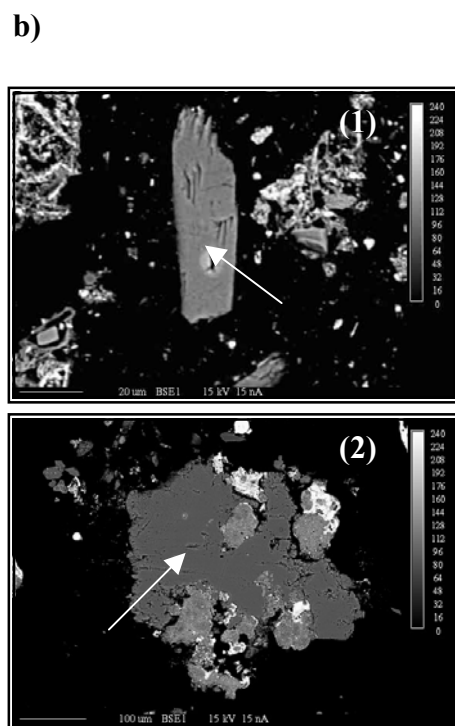
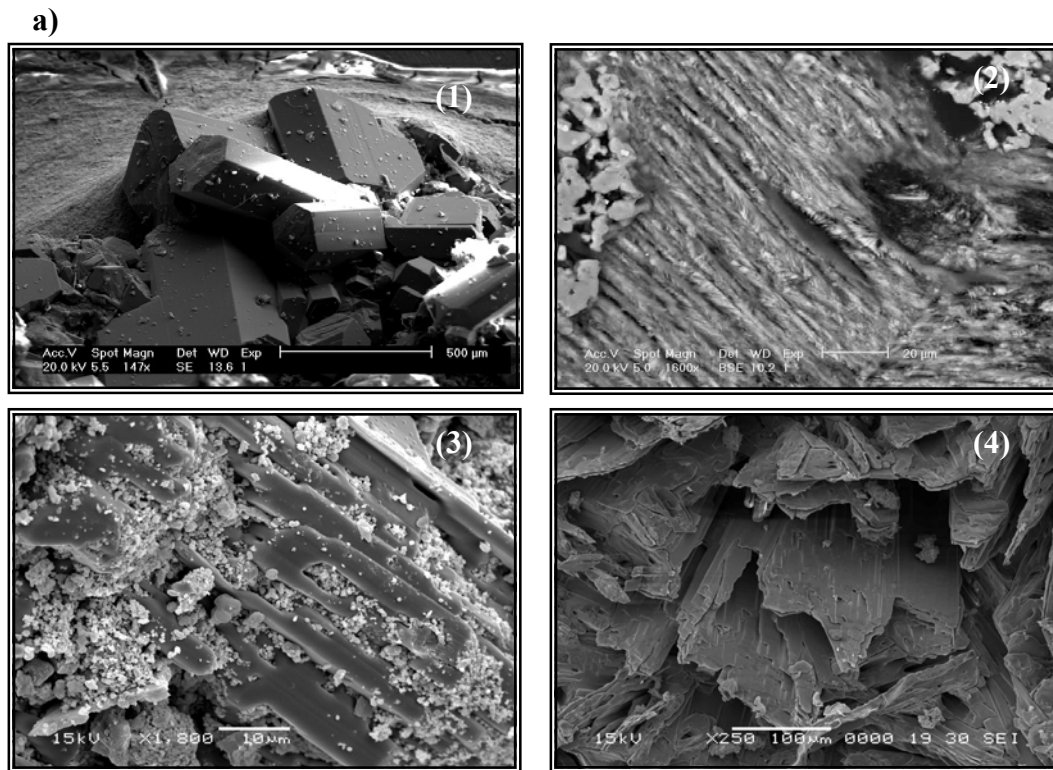


Figure IV.7. Photos de différentes formes de gypse existantes sur le site d'étude et leurs analyse des DRX :

- a) sous forme de « choux fleurs » (échantillon CH09) ;
- b) sous forme de tablettes (échantillon CH19) ;
- c) sous forme de l'éventail (échantillon CH11).

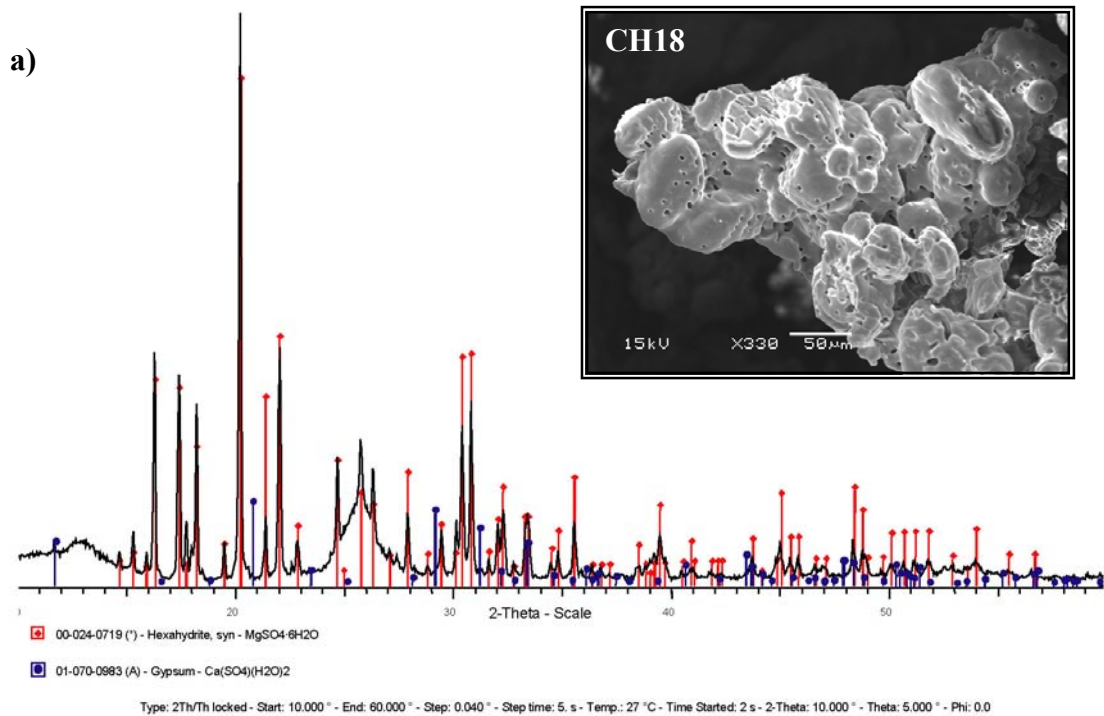


(3)	CH21		CH35		CH25	
	A	B	B	A	B	B
	#76	#94	#54	#56	#21	#22
SiO ₂	0,00	0,22	0,00	0,01	0,04	0,01
TiO ₂	0,02	0,06	0,00	0,01	0,00	0,02
Al ₂ O ₃	0,00	0,10	0,00	0,01	0,02	0,00
FeO	0,01	0,04	0,02	0,05	0,47	0,38
MnO	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01	0,03
CaO	41,24	38,80	38,86	39,95	40,24	40,68
Na ₂ O	0,00	0,01	0,02	0,05	0,01	0,01
K ₂ O	0,04	0,00	0,03	0,01	0,06	0,00
P ₂ O ₅	0,01	0,06	0,00	0,00	0,01	0,01
SO ₃	59,20	57,89	57,95	59,74	56,55	54,65
As ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BaO	0,00	0,02	0,06	0,00	0,01	0,00
CdO	0,00	0,00	0,07	0,10	0,10	0,07
CuO	0,00	0,00	0,02	0,04	0,03	0,00
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZnO	0,04	0,06	0,00	0,02	0,02	0,00
Cl	0,00	0,06	0,03	0,01	0,04	0,04
total	100,6	97,31	97,06	100,0	97,60	95,89

Figure IV.8. Gypse et autres sulfates de calcium :

a) images SE de différents formes de gypse: (1) cristaux automorphes, (2) sous forme de plumes, (3) sous forme de croûte à la surface des scories, (4) sous forme de tablettes.

b) images BSE et analyses chimiques de bassanite (#22) et anhydrite (#56) : (1) image d'un cristal de bassanite, (2) image de cristal xénomorphe d'anhydrite, (3) tableau des analyses sélectionnées des bassanites (B) et anhydrites (A) dans les échantillons CH21, CH25 et CH35



b)

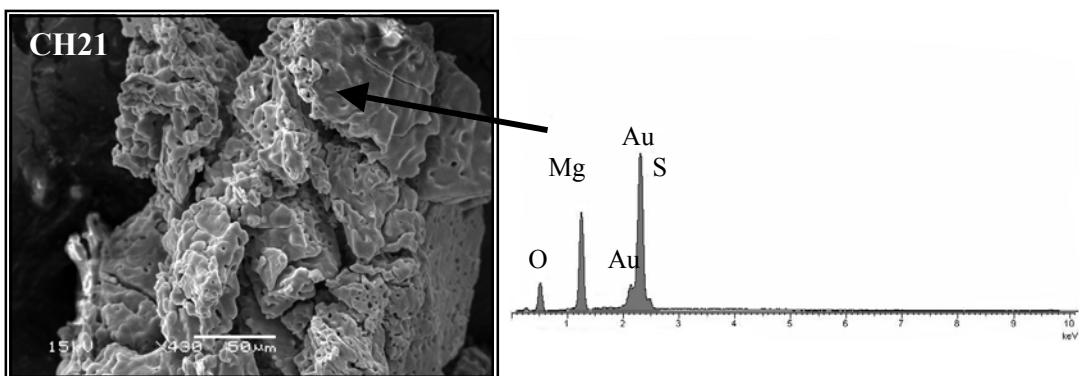


Figure IV.9. Sulfates de magnésium :

a) photo SE et analyse des RX de l'hexahydrate prélevée à la surface de l'échantillon CH18

b) photo SE et spectre EDS d'hexahydrate prélevée de l'échantillon CH21

Tableau IV.2. Teneurs en magnésium, zinc, plomb et nickel (% en poids) dans l'échantillon CH05 (méthode AAS).

Mg	Zn	Pb	Ni
11,5	0,04	0,07	0,01

L'hexahydrate qui se présente à la surface de la scorie de type 1 (échantillons CH18 et CH21) a été identifiée pratiquement dans tous les échantillons des efflorescences blanches de sulfates (CH05, CH12, CH13). Elle a été prélevée et déterminée au MEB et aux DRX (Figure IV. 9). La présence d'hexahydrate peut être due à la perte d'une molécule d'eau par l'epsomite encore sur le site causé par le changement d'humidité et de température ou après le prélèvement, du fait des conditions d'entreposage et de conservation des échantillons (Keller et al, 1986a, Jambor et al., 2000.). L'échantillon CH05 contenant l'epsomite a été analysé dans les jours qui suivaient le prélèvement ce qui peut expliquer la présence de cette phase.

1.3.1.4 Sulfates de Zn

1.3.1.4.1 Bianchite

Les analyses de DRX ont permis de constater la présence de bianchite associée au gypse et à l'hexahydrate (Figure IV.2b) dans plusieurs efflorescences blanches prélevées sur les pentes sud des haldes (CH12, CH13). Une analyse chimique sélective de l'échantillon a été faite pour confirmer la présence du zinc dans les échantillons CH12 et CH13 (Tableau IV.3).

Tableau IV.3. Teneurs en magnésium, zinc, plomb et nickel (% en poids) dans les échantillons CH12 et CH13 (méthode AAS).

	Mg	Zn	Pb	Ni
CH12	4,3	12,9	0,04	0,2
CH13	3,2	14,2	0,3	0,02

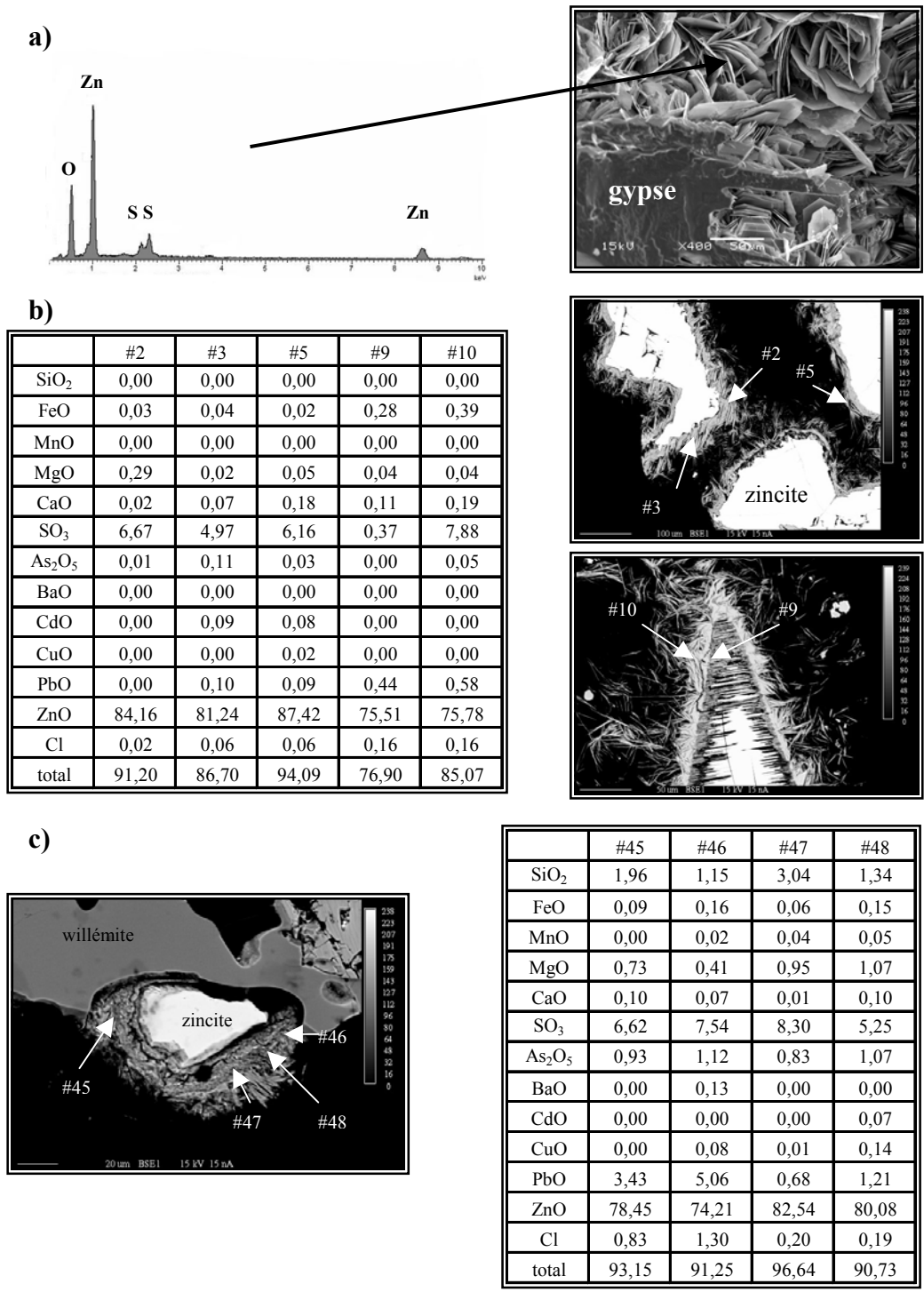


Figure IV.10. Phases sulfatées de zinc des échantillons CH06 et CH21 :

- a) image SE et spectre EDS des feuilles de sulfates de zinc sur la surface de l'échantillon CH06
- b) images BSE et tableau des analyses de phases sulfatées sur la surface des aiguilles de zincite secondaire (CH06)
- c) images BSE et tableau des analyses de phases sulfatées sur la surface de zincite primaire (CH21)

1.3.1.4.2 Autres phases sulfatées contenant du zinc

Les phases sulfatées sont présentes à la surface des scories de type 1. Leurs analyses à la microsonde électronique indiquent des pourcentages totaux de détermination inférieurs à 100 % (en % poids) ce qui est caractéristique des phases hydratées. En même temps on observe systématiquement des phénomènes de cratérisation au sein des phases analysées ce qui peut correspondre à la vaporisation de l'humidité contenue. De plus, il est possible que ces phases contiennent du carbone qui peut se substituer au soufre et qui n'est pas analysé à la microsonde (Figure IV.10, tableaux).

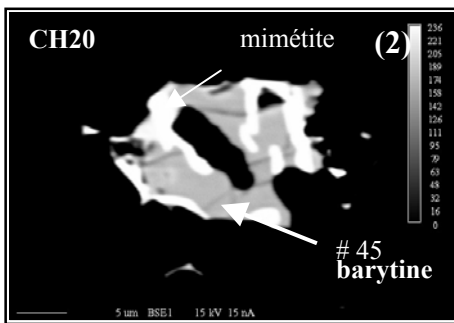
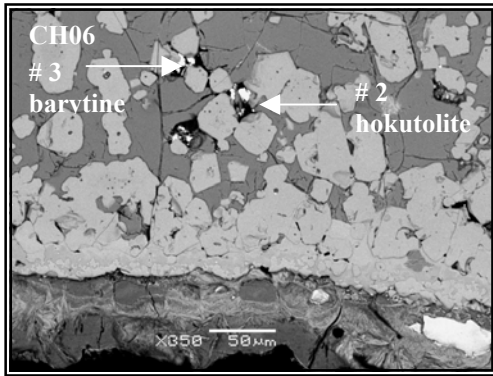
Les observations au MEB et les analyses à la microsonde électronique sur les phases secondaires de l'échantillon CH06 et CH21, ont montré la présence des phases sulfatées développées dans des zones riches en zincite (Figure IV.10). Ces phases sulfatées sont principalement composées de zinc et de soufre. Les teneurs en ces éléments sont variables : les concentrations en zinc varient de 74 à 88 % en poids de ZnO et les concentrations en soufre sont toujours inférieures à 9 % en poids de SO₃ (Figure IV.10, voir les tableaux joints).

1.3.1.5 Sulfates de Ba (barytine)

La barytine est présente dans les scories étudiées. Dans l'échantillon CH20, elle cristallise avec des arsénates de Pb. La barytine de l'échantillon CH06 a été trouvée parmi des phases primaires dans de petites vacuoles (Figure IV.11a) et parmi des phases sulfatées de zinc (Figure IV.11b).

Les cristaux de barytine des échantillons CH06 et CH20 ont été analysés à la microsonde électronique. Les résultats montrent que la barytine contient un peu de plomb, de calcium et de zinc en quantité très variable selon le cristal examiné. Le cristal de barytine de l'échantillon CH20, associé aux arsénates, contient 4,3 % en poids de PbO et 1,2 % en poids de CaO. En revanche, deux cristaux de l'échantillon CH06 qui ont cristallisé, présentent la composition chimique suivante ; le premier cristal (analyse #2) contient jusqu'à 25,2 % en poids de PbO (hokutolite - barytine plombifère). Le deuxième cristal (analyse #3) contient 4,6 % en poids de ZnO et 2 % en poids de CaO (Figure IV.11a, voir le tableau).

a)



	CH06		CH20
	#2	#3	#45
SiO ₂	-	-	0,14
TiO ₂	-	-	0,29
Al ₂ O ₃	-	-	0,45
FeO	-	-	0,27
MnO	-	-	0,00
MgO	-	-	0,00
CaO	0,48	1,98	1,17
Na ₂ O	-	-	0,13
P ₂ O ₅	-	-	0,03
SO ₃	30,71	34,34	33,83
As ₂ O ₅	0,22	0,03	0,05
BaO	39,60	61,59	60,18
CdO	0,05	0,06	0,03
CuO	0,03	0,00	0,02
PbO	25,15	0,00	4,27
ZnO	4,64	2,34	0,10
total	100,89	100,34	100,94

b)

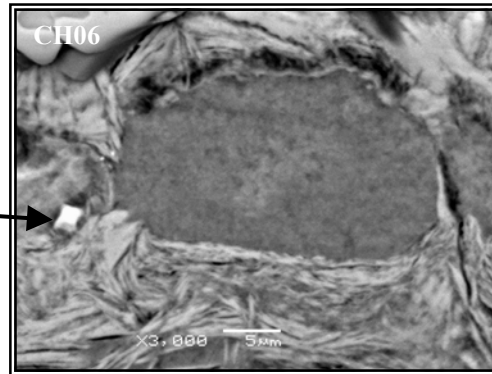
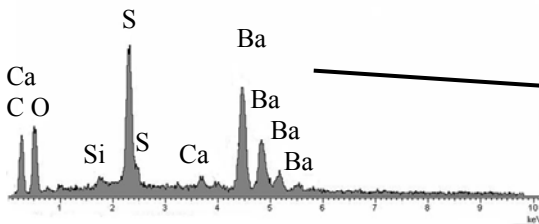


Figure IV.11. Sulfate de Ba – barytine :

- a) images BSE et résultats des analyses à la microsonde des sulfates de Ba (CH06 et CH20), analyse #2 correspond à la composition chimique de la hokutolite (Ba,Pb)SO₄.
- b) image BSE et spectre EDS d'un grain de barytine parmi les sulfates de Zn (CH06)

1.3.1.6 Sulfates de Pb (anglésite)

L'anglésite a été déterminée en DRX dans les échantillons CH15 et CH21. Dans CH15, les cristaux de sulfates de Pb forment un encroûtement blanc à la surface de la scorie avec le gypse. Dans l'échantillon CH21 et CH15 les anglésites existent sous forme de cristaux automorphes (Figure IV.12b) ou ils forment une couche irrégulière sur la cérusite (Figure IV.12b).

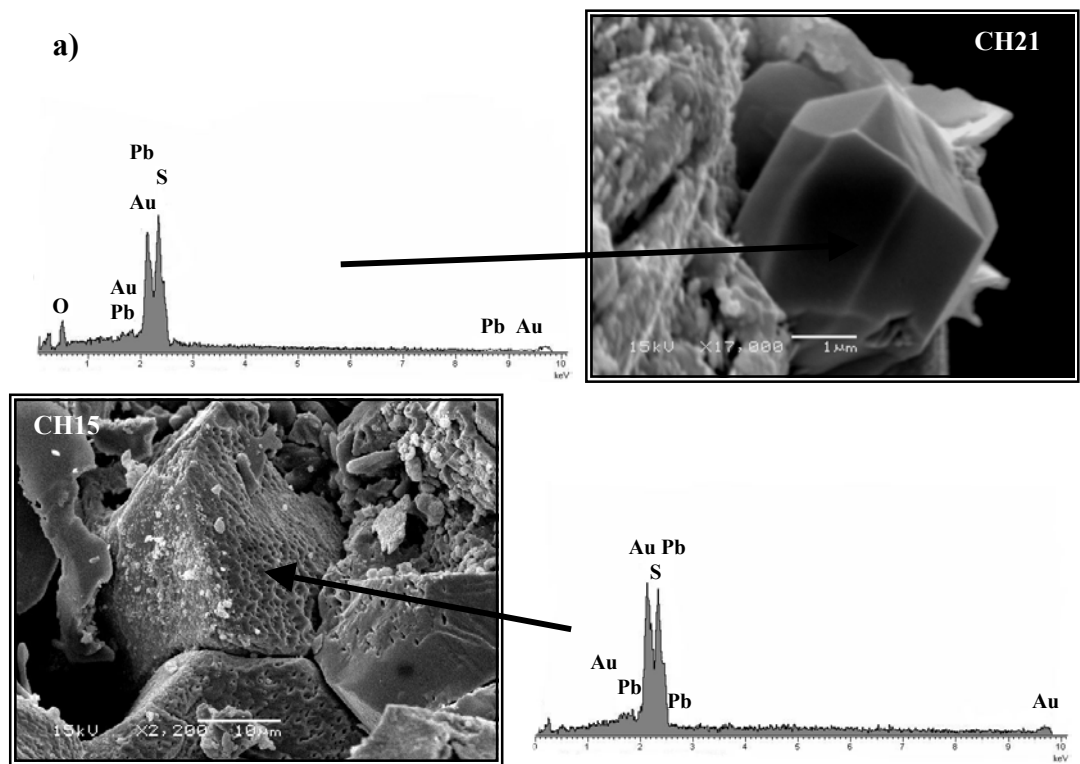
Les analyses chimiques qui ont été faites sur les anglésites de l'échantillon CH21 suggèrent que dans certains cristaux analysés le soufre peut être remplacé par l'arsenic jusqu'à 8,7 % en poids de As_2O_3 , et que anglésite peut contenir du zinc entre 0,2 et 4,6 % en poids de ZnO (Figure IV.12b, voir le tableau).

1.3.1.7 Jarosite

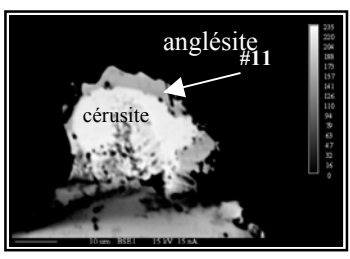
La jarosite a été détectée en DRX dans une masse terreuse jaunâtre (échantillon CH25) retrouvée dans une cavité sur la pente de la halde (Figure IV.3b). La jarosite y existe sous forme de cristaux xénomorphes attachés aux grains de silice. Elle forme également des agrégats avec des hématites (Figure IV.13a). Les analyses chimiques montrent que certains grains de jarosite sont enrichis en Al (jusqu'à 6,5 % en poids de Al_2O_3) et mettent en évidence également que les jarosites peuvent contenir jusqu'à 3,8 % en poids de PbO et jusqu'à 1,9 % en poids de ZnO (Figure IV.13b).

1.3.1.8 Sulfates de Cu-Zn

Dans l'efflorescence verdâtre prélevée (CH28, CH37) à la surface d'un bloc de scorie, des sulfates de Cu-Zn ont été trouvés. L'analyse aux rayons X (Figure IV.4b) a montré la présence d'une phase à structure de brocantite $Cu_4SO_4(OH)_6$. Mais, d'après les observations au MEB et à la microsonde, deux sulfates contenant le cuivre et le zinc à deux compositions chimiques différentes ont été déterminés (Figure IV.14a tableau, b et c images).



b)

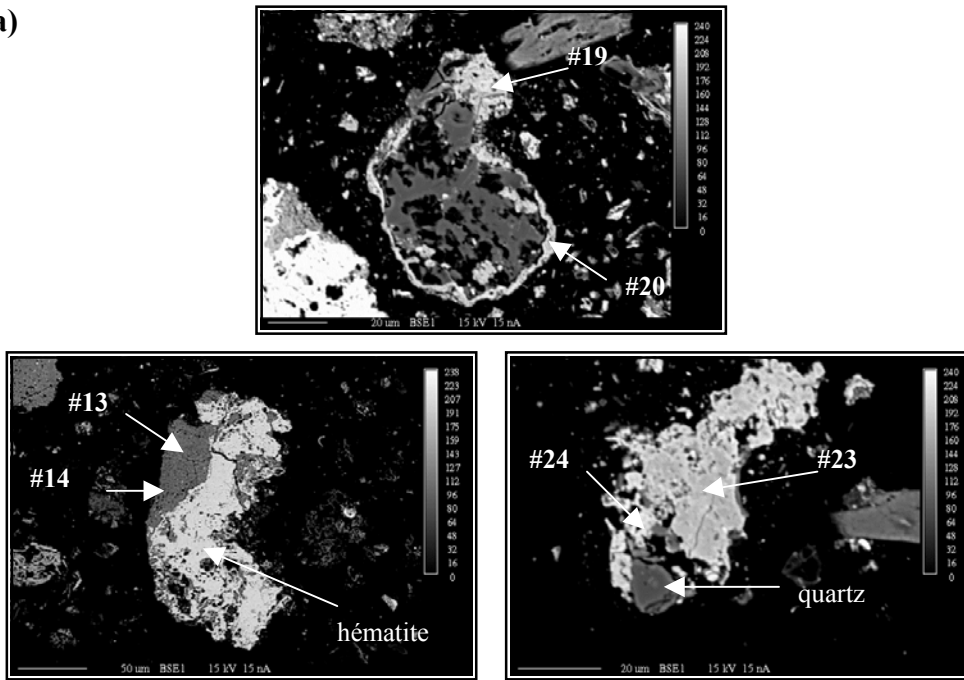


CH21

anglésite						
	#11	#14	#19	#21	#23	#40
SiO ₂	0,00	0,05	0,06	0,28	0,55	0,04
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,06
Al ₂ O ₃	0,00	0,04	0,04	0,01	0,03	0,06
FeO	0,12	0,50	1,52	0,36	0,80	0,39
MnO	0,00	0,05	0,05	0,00	0,00	0,06
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	0,14	0,08	0,00	0,17	0,32	0,09
Na ₂ O	0,00	0,04	0,00	0,02	0,18	0,03
K ₂ O	0,46	0,30	0,24	0,29	0,83	0,26
P ₂ O ₅	0,00	0,01	0,00	0,53	1,30	0,02
SO ₃	24,74	23,22	21,84	17,26	10,45	22,61
As ₂ O ₅	0,10	0,00	0,00	3,28	8,74	0,06
BaO	0,00	0,13	0,00	0,04	0,00	0,48
CdO	0,00	0,00	0,12	0,02	0,03	0,06
CuO	0,01	0,00	0,00	0,03	0,00	0,12
PbO	71,63	71,07	71,70	74,09	71,81	72,02
ZnO	0,28	1,09	1,80	1,98	4,56	1,45
Cl	0,00	0,03	0,00	0,45	1,62	0,00
total	97,47	96,62	97,37	98,79	101,23	97,80

Figure IV.12. Sulfate de Pb – anglésite :
 a) images SE et spectres EDS des cristaux automorphes d'anglésites dans l'échantillon CH15 et CH21
 b) image BSE et tableau des analyses des sulfates de Pb dans l'échantillon CH21

a)



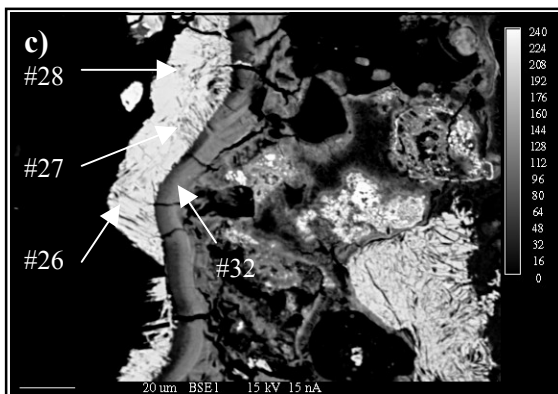
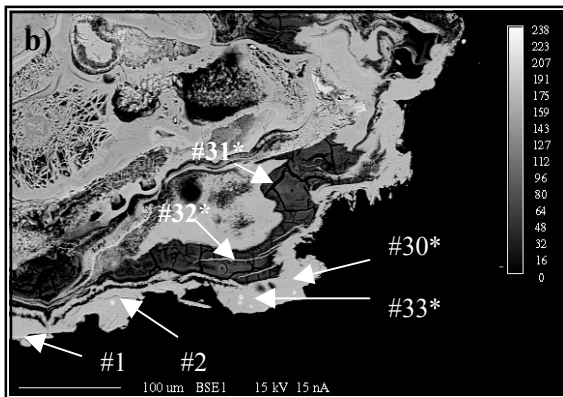
b)

jarosite							
	#13	#14	#17	#19	#20	#23	#24
SiO ₂	0,21	0,56	0,06	0,14	0,16	2,29	2,70
TiO ₂	0,14	0,16	0,09	0,16	0,26	0,02	0,00
Al ₂ O ₃	0,70	0,74	0,91	2,80	0,96	5,86	6,48
Fe ₂ O ₃	40,75	41,93	40,71	37,95	40,30	35,81	33,38
MnO	0,02	0,00	0,04	0,00	0,04	0,00	0,03
MgO	0,06	0,06	0,06	0,00	0,01	0,03	0,00
CaO	0,07	0,07	0,04	0,11	0,10	0,12	0,10
NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O	0,58	0,55	1,44	0,12	0,21	0,26	0,39
K ₂ O	6,59	6,43	5,60	6,01	6,31	6,37	5,93
P ₂ O ₅	0,14	0,15	0,01	0,45	0,59	0,01	0,06
SO ₃	31,50	31,73	30,87	31,02	31,15	32,75	30,65
As ₂ O ₅	0,60	0,81	0,64	0,18	0,02	0,33	0,15
BaO	0,24	0,25	0,21	0,26	0,39	0,17	0,25
CdO	0,03	0,02	0,00	0,00	0,07	0,00	0,02
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CuO	0,02	0,08	0,09	0,00	0,11	0,03	0,07
PbO	0,88	1,46	0,00	2,24	0,14	1,07	3,84
ZnO	0,50	0,44	0,34	1,62	0,73	1,04	1,89
Cl	0,07	0,00	0,12	0,01	0,14	0,01	0,01
total	83,09	85,46	81,21	83,06	81,68	86,18	85,93

Figure IV.13. Jarosite (CH25) :

- a) images BSE des jarosite analysées
- b) analyses chimiques des jarosites

a)	sulfates de Cu-Zn I				sulfates de Zn-Cu II		
	#30*	#33*	#1	#2	#26	#27	#28
SiO ₂	0,28	0,32	0,32	0,57	2,62	2,05	2,27
TiO ₂	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
Al ₂ O ₃	0,20	0,22	0,13	0,00	0,06	0,02	0,07
FeO	0,21	0,14	0,12	0,13	0,02	0,05	0,04
MnO	0,08	0,06	0,04	0,10	0,11	0,16	0,19
MgO	0,06	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,06
CaO	0,02	0,02	0,05	0,03	0,06	0,00	0,04
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
P ₂ O ₅	0,00	0,10	0,10	0,06	0,01	0,03	0,01
SO ₃	20,36	20,82	20,82	19,93	12,81	14,54	12,79
As ₂ O ₃	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,04	0,24
BaO	0,15	0,14	0,11	0,11	0,11	0,04	0,00
CdO	0,00	0,00	0,07	0,10	0,01	0,12	0,00
CuO	84,22	83,24	86,54	84,15	29,12	31,60	36,65
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZnO	5,28	5,99	7,34	10,65	54,68	53,24	44,43
Cl	0,00	0,01	0,00	0,02	0,02	0,00	0,01
total	110,9	111,1	115,7	115,9	99,6	101,9	96,8



d)	silicates de Zn-Cu		
	#31*	#32*	#32
SiO ₂	35,98	34,61	26,17
TiO ₂	0,00	0,03	0,01
Al ₂ O ₃	3,82	3,67	2,02
FeO	0,24	0,11	0,02
MnO	0,28	0,17	0,34
MgO	0,05	0,06	0,05
CaO	0,20	0,29	0,35
Na ₂ O	0,09	0,05	0,18
K ₂ O	0,04	0,01	0,07
P ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00
SO ₃	0,08	0,31	0,16
As ₂ O ₃	0,13	0,00	0,01
BaO	0,08	0,08	0,10
CdO	0,00	0,09	0,08
CuO	32,74	32,09	18,92
PbO	0,27	0,08	0,00
ZnO	8,94	14,35	26,38
Cl	0,36	0,26	0,13
total	83,29	86,26	74,97

Figure IV.14. Phases sulfatées et silicatées présentes dans l'échantillon CH37

- a) tableau des analyses de deux phases sulfatées
- b) ,c) images BSE avec les points des analyses chimiques sélectionnées de sulfates de Zn-Cu
- d) tableau des analyses des phases du type d'aluminosilicates

1.3.1.9 Sulfates de Pb-Fe

De rares et petits cristaux de sulfates de Pb-Fe ont été observés dans les vacuoles de l'échantillon CH37 (Figure IV.15). Ils existent en petits grains de différentes tailles qui sont généralement inférieurs à 50 µm. Les analyses à la microsonde électronique montre que cette phases a une composition chimique assez régulière, elle contient environ (en % pondéral) 32 % de PbO, 31 % de FeO, 20 % de SO₃ et 2 % de P₂O₅.

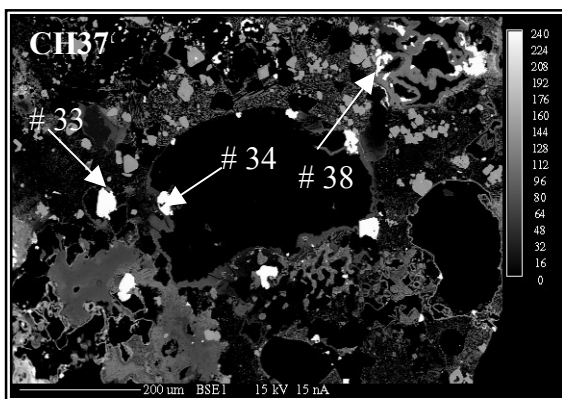


Figure IV.15. Sulfates de Pb-Fe , image BSE de petits grains des sulfates Pb-Fe cristallisés dans les vacuoles de scories CH37 et les analyses faites à la microsonde électronique.

	#33	#34	#38
SiO ₂	0,21	0,26	0,36
TiO ₂	0,00	0,03	0,02
Al ₂ O ₃	0,05	0,16	0,12
Fe ₂ O ₃	31,06	30,06	31,57
MnO	0,00	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00	0,00
CaO	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,01	0,02	0,01
P ₂ O ₅	1,82	1,18	1,68
SO ₃	19,59	20,24	19,41
As ₂ O ₅	0,82	0,14	0,94
BaO	0,00	0,01	0,14
CdO	0,25	0,12	0,00
CuO	0,01	0,71	0,41
PbO	32,32	32,34	32,15
ZnO	1,67	2,90	1,95
Cl	0,00	0,00	0,00
total	87,82	88,16	88,75

1.3.2 Arséniates

L'arsenic entre dans la structure des phases sous forme de cations As³⁺ et As⁵⁺ en formant les arsénites [(AsO₃)³⁻] et les arséniates [(AsO₄)³⁻]. Dans la nature on trouve rarement les minéraux qui contiennent As³⁺. En revanche, les minéraux formés de radicaux [(AsO₄)³⁻] et complétés par d'autres anions comme par exemple (OH)⁻, Cl⁻ ou F⁻ sont nombreux dans la nature mais leur présence est limitée et locale (Bolewski & Manecki, 1993).

Les arséniates du site de Świętochłowice sont difficiles à identifier. Ils ont été trouvés seulement dans les scories placées sur la pente nord des haldes. L'absence de diffractogramme montrant la présence des ces arséniates s'explique par la rareté de ces derniers qui ne sont pas présents en quantité suffisante pour être identifiés par cette méthode.

L'identification est faite seulement d'après le MEB (image et EDS) et/ou la microsonde électronique.

Les arséniate suivants ont pu être identifiés : mimétite (arséniate de Pb), hedyphane (arséniate de Ca-Pb), legrandite (arséniate de Zn) et arséniate de Fe-Zn.

1.3.2.1 Description bibliographique des arséniate présents sur le site

mimétite

La mimétite appartient au groupe de l'apatite. Elle cristallise dans la zone d'oxydation des gîtes plombifères contenant de l'arsenic. De couleur jaune, jaune orangé à orange rouge, elle se présente en cristaux prismatiques, en barillets hexagonaux aux arêtes ou encore en masses réniformes à globulaires.

hedyphane

Le hedyphane appartient au groupe de l'apatite et comme la mimétite il se forme dans la zone d'oxydation des gîtes métallifères contenant de l'arsenic et du plomb.

legrandite

Minéral d'origine secondaire formé dans la zone d'oxydation des gisements de zinc. Généralement en agrégats divergents, radiés de cristaux prismatiques lamellaires allongés. Couleur incolore à blanc légèrement verdâtre, jaune canari à jaune cire.

1.3.2.2 Arséniate de Pb (mimétite)

Les arséniate de Pb sont présents dans les scories de type 1 (CH20 et CH21). Dans l'échantillon CH20 ils sont souvent associés aux sulfates de baryum (Figure IV.11a, Figure IV.16c). A cause de leur petite taille, il était difficile d'analyser ces arséniate à la microsonde, on dispose seulement d'une seule analyse dans l'échantillon CH20 (Figure IV.16b, analyse #52). Dans l'échantillon CH21 les arséniate de plomb sont plus fréquents et plus faciles à analyser. Ils se placent entre les spinelles, les mélilites et willémites. Ils cristallisent aussi à l'intérieur des vacuoles. On a pu analyser plusieurs cristaux (Figure IV.16b). Les analyses chimiques montrent une teneur en plomb de 73 à 77 % (en poids de PbO) et une teneur en arsenic ne dépassant pas 20 % en poids de As₂O₃, révèlent aussi la présence de potassium (jusqu'à 1,7 % en poids de K₂O), de phosphore (< 2,2 % en poids de P₂O₅) et de chlore (<3 % en poids de Cl). Les analyses chimiques sont donc proches des compositions chimiques de la mimétite Pb₅(AsO₄)₃Cl. Les arséniate de Pb qui sont associés

aux arsénates de Zn sont enrichis en Si, S et Zn (Figure IV.16e). Dans la mimétite analysée dans l'échantillon CH20 la présence de cadmium a été détectée (1,23 % en poids de CdO) (Figure IV.16b,c, analyse #52).

1.3.2.3 Arsénates de Fe³⁺ - Zn (ojuelaite ?)

Les arsénates de Fe³⁺ et de Zn ont été observés et analysés dans l'échantillon CH20. Il s'agit d'une couche de taille micrométrique (< 10µm) précipitée à la surface d'une scorie de type 1. Deux analyses à la microsonde de cette phase difficilement analysable du fait de sa petite taille, ont permis de donner une composition chimique approximative. Elle est proche de l'ojuelaite $ZnFe^{3+}_2(AsO_4)_2(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$: 14,51 % ZnO, 28,47 % Fe₂O₃, 40,97 % As₂O₅, 16,06 % H₂O (% en poids). Vu la taille et la rareté, la confirmation par DRX de la nature cristallographique de ce phase était impossible (Figure IV.16c : analyses #50 et #51 et Figure IV.16e).

1.3.2.4 Arsénates de Ca-Pb (hedyphane)

Des phases composées d'arsenic, plomb et calcium ont été retrouvées dans les échantillons CH20 et CH21 (Figure IV.17a image, b tableau, e tableau). Elles sont présentes sous forme de cristaux xénomorphes ou d'efflorescences parmi les phases primaires (Figure IV.17a). Les analyses chimiques montrent que les concentrations en As, Pb et Ca varient selon l'échantillon et le cristal examiné : As (de 15 à 25 % en poids de As₂O₅), Pb (de 49 à 63 % en poids de PbO) et Ca (de 8 à 17 % en poids de CaO). Les analyses chimiques obtenues nous permettent de penser que ce sont des arsénates très proches des compositions chimiques des hedyphanes $Pb_3Ca_2(AsO_4)_3Cl$.

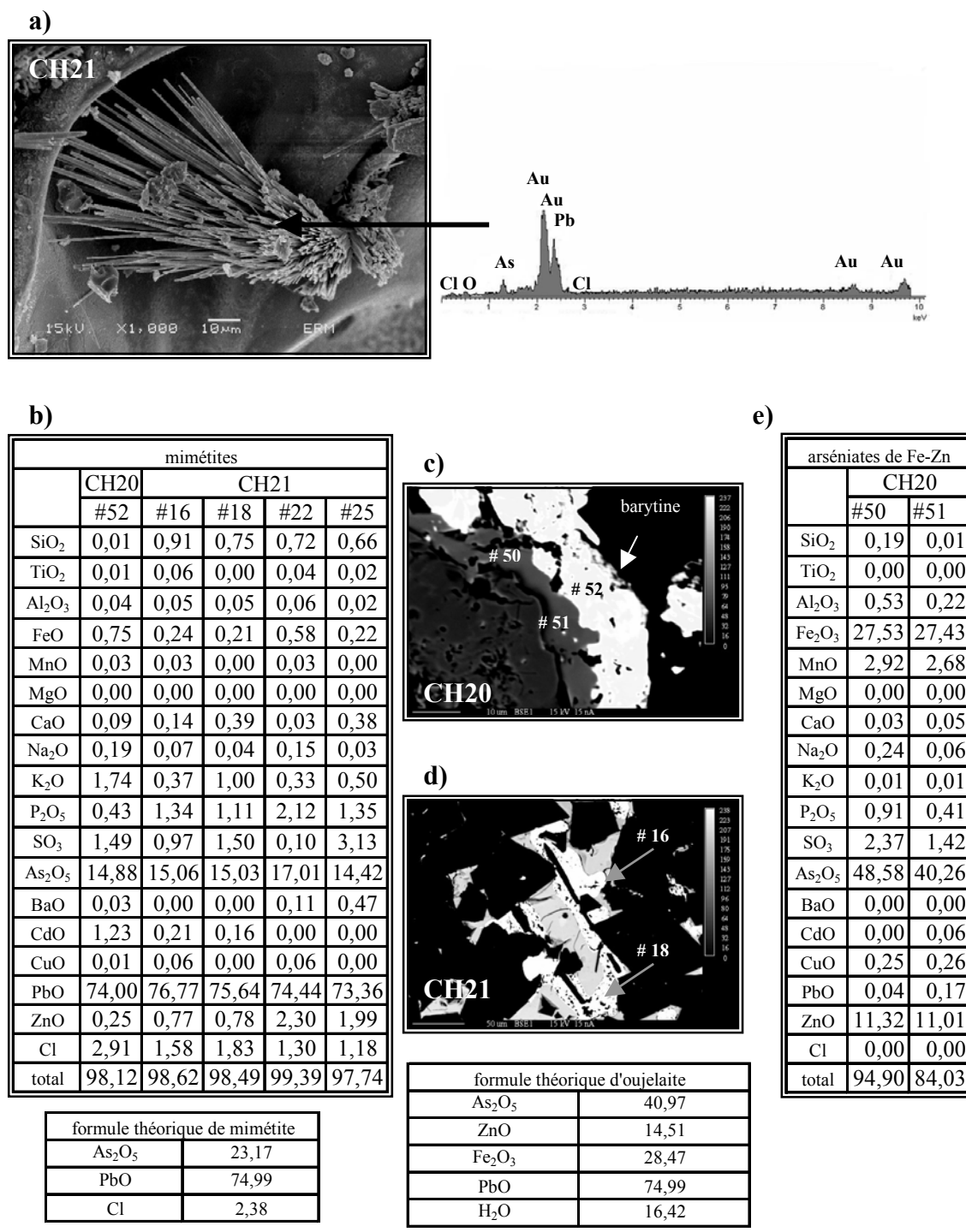


Figure IV.16. Mimétite et arséniates de Fe⁺³- Zn:
a) image SE et spectre EDS des aiguilles de la mimétite dans l'échantillon CH21
b) tableau des analyses chimiques faites sur les mimétites
c) images BSE des arséniates de Pb et des arséniates de Fe⁺³-Zn dans l'échantillon CH20
d) images BSE des mimétites dans l'échantillon CH21
e) tableau des analyses chimiques faites sur les arséniates de Fe⁺³-Zn (oujelaite)

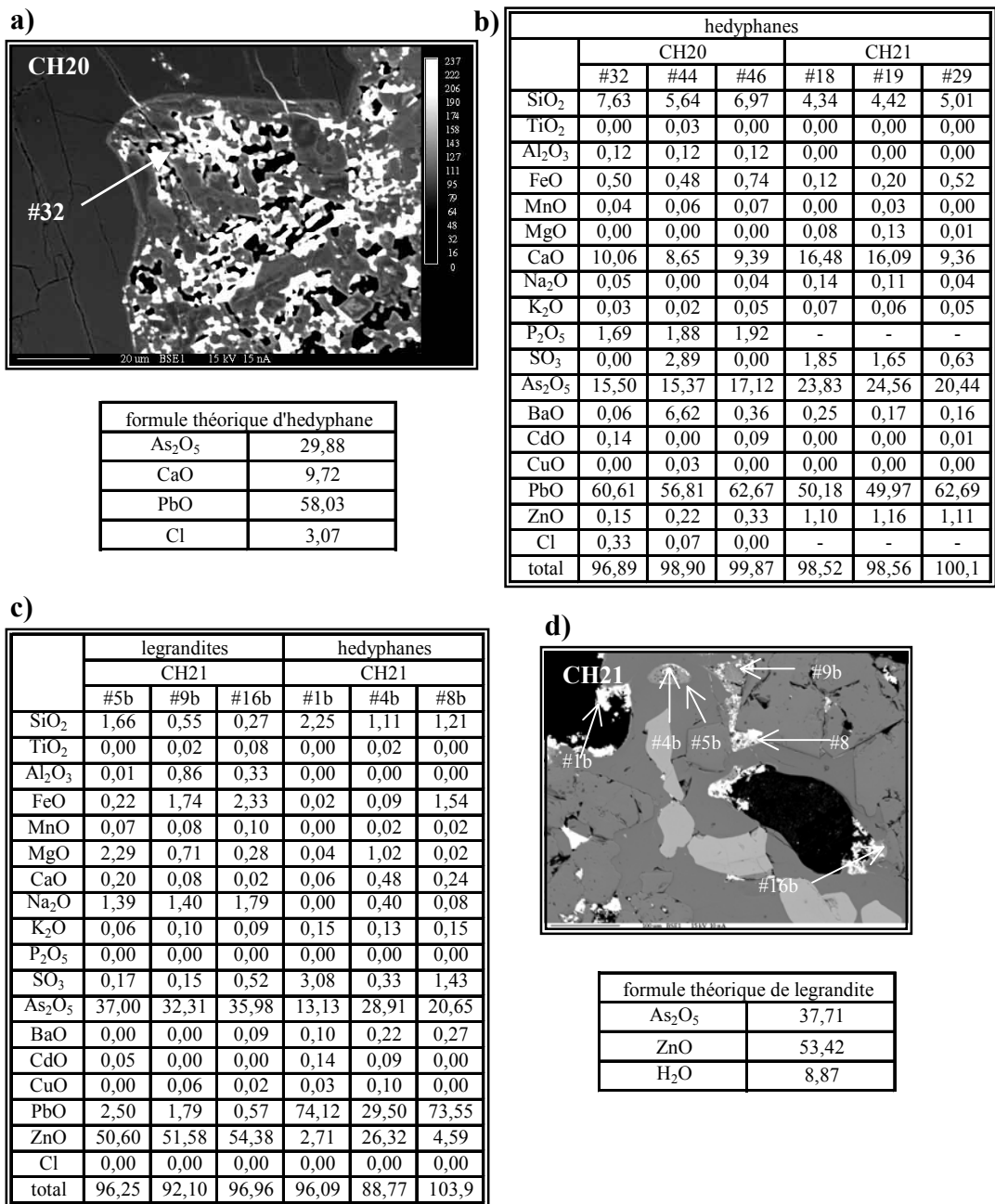


Figure IV.17. Arséniate de Pb-Ca (hedyphane) et arséniate de Zn (legrandite) :

- a) image BSE des hedyphane dans CH20 avec le point de l'analyse #32 ;
- b) tableau des analyses des hedyphanes dans CH20 et CH21 ;
- c) tableau des analyses des legrandites et de la hedyphane dans CH21 ;
- d) image BSE de la legrandite associée à la hedyphane dans CH21 ;

1.3.2.5 Arséniates de Zn (legrandite)

Des phases avec une composition chimique similaire à la legrandite $Zn_2(AsO_4)(OH)(H_2O)$ ont été observées et analysées dans l'échantillon CH21. Elles sont associées aux arséniates de plomb et ont cristallisé dans les vacuoles entre des spinelles et des silicates de la paragenèse 1-1. Ces phases contiennent une teneur en arsenic (35 à 37 % en poids de As_2O_5) proche de la composition chimique théorique de la legrandite (% en poids): 53,42 % ZnO, 37,71 % As_2O_5 et 8,87 % H_2O . Elles contiennent également du plomb (de 0,6 à 2,5 % en poids de PbO), un peu de magnésium (0,3 à 2,3 % en poids de MgO) et du silicium jusqu'à 1,7 % en poids de SiO_2 (Figure IV.17c, d).

1.3.3 Carbonates

Les carbonates comprennent environ 200 espèces minérales dont la calcite et la dolomite.

A la surface des scories de Świętochłowice des phases carbonatées ont été observées : brianyoungite $Zn_{12}((OH)_{16}SO_4(CO_3)_3)$, la cérusite et des phases carbonatées non-identifiées de zinc. La brianyoungite et la cérusite ont été identifiées aux DRX. De plus, les carbonates ont été observés au microscope seulement sur les échantillons des scories de type 1 de type 4 prélevés sur la pente nord des haldes.

1.3.3.1 Carbonates de Zn

Lors de l'altération des sulfures ou d'autres phases zincifères, le zinc peut passer en solution et ensuite précipiter dans la zone d'oxydation sous forme de carbonates. Il peut précipiter sous forme de carbonates anhydres (smithsonite $ZnCO_3$) ou hydratés (par exemple l'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ ou sous forme de sulfocarbonates comme la brianyoungite $Zn_{12}((OH)_{16}SO_4(CO_3)_3)$.

La présence des carbonates a été mentionnée par plusieurs auteurs : la calcite et la sidérite sur la mâchefers (Piantone et al., 2004), l'hydrozincite sur la surface des scories métallurgiques (Kucha et al., 1996, Parsons et al. 2001).

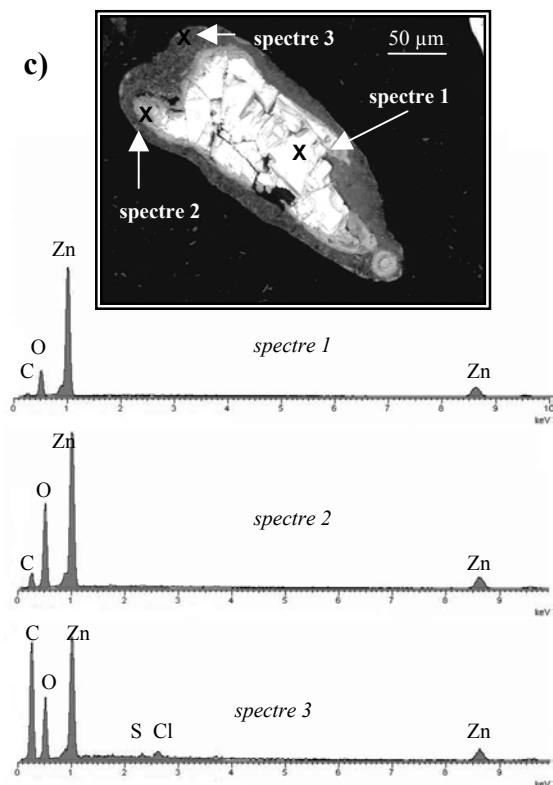
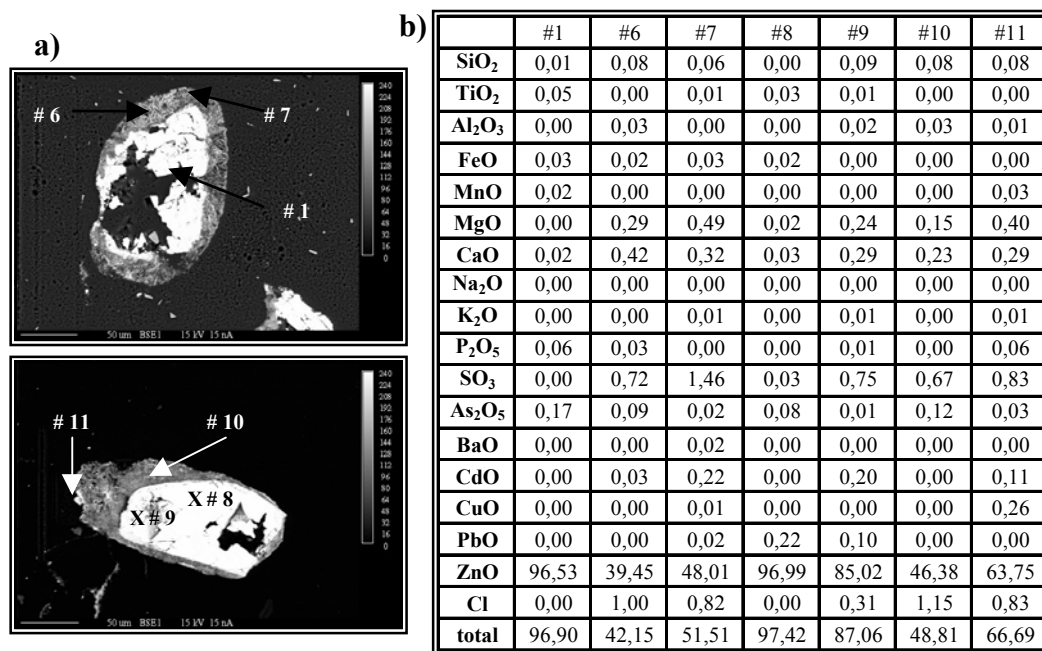


Figure IV.18. Phases carbonatées de Zn à la surface des aiguilles de zincite (CH31) :

- images BSE des phases cristallisées sur les aiguilles de zincites secondaires (analyses #1 et #8 sont des zincites)
- tableau des analyses chimiques des zincites et des phases les englobant
- image BSE et spectres EDS montrant la présence élevée de carbone dans la couche englobant des aiguilles de zincites (métallisation à l'or).

1.3.3.1.1 Brianyoungite

La brianyoungite était identifiée aux RX dans l'échantillon CH06 sur la surface des aiguilles des zincites qui ont cristallisés sur l'échantillon CH06 (scorie de type 1) (Figure IV. 22b). Le test positif à l'acide chlorhydrique effectué sur ces aiguilles de l'échantillon CH06 confirme la présence des phases carbonatées à sa surface.

1.3.3.1.2 Autres carbonates de zinc

D'autres phases carbonatées ont été également mises en évidence à la surface des aiguilles de zincite (échantillon CH31) qui ont été prélevées entre les blocs des scories de type 1. Le diffractogramme montre des pics différents de la brianyoungite, mais les pics n'ont pas été définis (Figure IV.22b). Le test à l'acide chlorhydrique confirme la présence de CO_3^{2-} . Il pourrait peut être s'agir d'une phase carbonatée et très hydratée, mais le manque de confirmation par DRX ne nous permet pas une analyse plus approfondie.

Les analyses chimiques à la microsonde qui ont été effectuées sur ces phases carbonatées indiquent des pourcentages totaux de détermination toujours inférieurs à 100% en poids (Figure II.3.18b). Ces pourcentages bas sont liés à la présence des radicaux CO_3^{2-} mais ils peuvent également caractériser un matériel hydraté et poreux. Ces phases contiennent essentiellement du zinc. La teneur en zinc varie de 39,45 à 85,02 % en poids ZnO selon l'endroit qui était analysé (Figure IV.18a, b). Les spectres EDS qui ont été faits sur les couches qui entourent les aiguilles de l'échantillon CH31 montrent la présence important de carbone qui est un signe de présence de carbonates (Figure IV.18c).

1.3.3.2 Carbonates de Pb

1.3.3.2.1 Cérusite

Les cristaux des phases contenant du plomb dans l'échantillon CH21 ont été tout d'abord observés au MEB. Les spectres EDS ont montré la présence de plomb et d'oxygène. Ensuite, les observations microscopiques des lames minces et les analyses à la microsonde ont révélé la présence systématique de ces phases à la surface de l'échantillon CH21 (Figure II.3.24b). La présence de cérusite a été confirmée par l'analyse aux rayons RX pour une couche

secondaire développée sur la scorie de type IV (Figure IV.4a). La cérusite forme une croûte à la surface de la scorie avec l'anglésite, le gypse et le quartz.

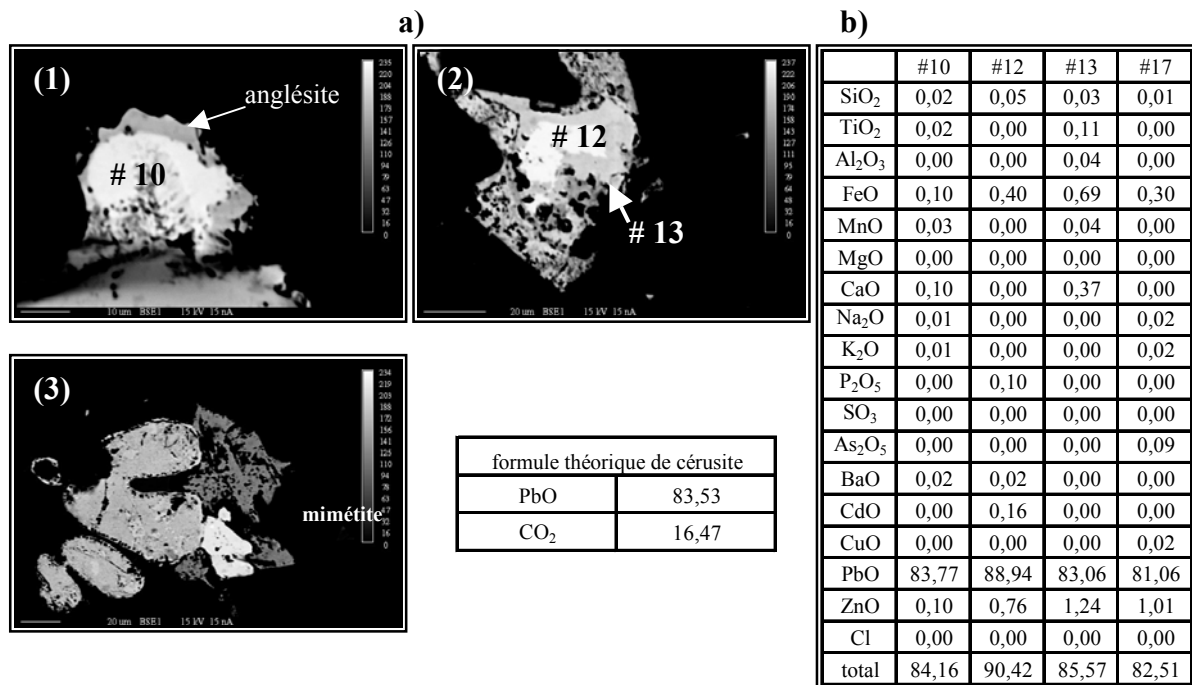


Figure IV.19 Carbonate de Pb (cérusite) :

- a) images BSE des cérusites associées aux différentes phases : (1) et (2) aux sulfates de Pb, (3) aux arséniates et sulfates de Pb
- b) tableau des analyses chimiques des cérusites

Les observations et analyses au MEB (images SE, EDS) de la surface des scories de type 1, ainsi que les analyses à la microsonde ont permis de confirmer la présence de la cérusite de façon semi qualitative parce que pour les méthodes utilisées (ME et MEB) la lame d'échantillon a été métallisée au carbone (Figure IV.19). La teneur en plomb pour certaines analyses est proche de la teneur théorique calculée de la formule chimique idéale de la cérusite (83 % en poids de PbO), mais pour d'autres analyses elle est trop élevée (environ 90 % en poids de PbO).

1.3.4 Oxydes et hydroxydes

Les oxydes et hydroxydes comportent un grand nombre de phases. Ils regroupent les composés de métaux et de métalloïdes avec l'oxygène, des groupes hydroxyles (OH)⁻ ou des molécules d'eau.

Les oxydes et hydroxydes suivants ont été déterminés dans les échantillons étudiés : hématite, zincite secondaire ZnO, cuprite Cu₂O et goethite.

1.3.4.1 Description bibliographique de quelques oxydes et hydroxydes

hématite

L'hématite Fe₂O₃ est un minéral très fréquent, surtout abondant dans les roches sédimentaires. Elle peut cristalliser en masses compactes ou granulaires, fibreuses ou radiées ou en agrégats écailleux, lamellaires ou encore en rhomboèdres de couleur gris-noir, rouge, rouge brunâtre à noir. Les cristaux cristallisent sous forme de tablettes hexagonales parfois groupées en rosettes.

goethite

La goethite FeO(OH) se forme en conditions oxydantes, et elle est caractéristique des zones d'altération des gisements de fer. Les cristaux prismatiques sont rares. Elle cristallise plus souvent sous forme de masses et d'agrégats fibreux, nodulaires, concrétionnés ou parfois terreux. La goethite est opaque de couleur noire, brun-noir, brun à jaune pour la poussière.

cuprite

La cuprite Cu₂O est un minéral commun de la zone d'oxydation des gisements de cuivre. Les cristaux présentent la forme d'octaèdres, moins souvent de dodécaèdres ou de cubes. Elle peut être de couleur rouge carmin plus ou moins foncé, parfois presque noire.

zincite secondaire

Dans les sites naturels la zincite ZnO secondaire a été décrite dans le Franklin à New Jersey (Dunn, 1995). Elle a été également mentionnée comme une croûte secondaire sur des haldes

de scories métallurgiques à Belovo en Russie. Cette croûte se formait par les processus naturels qui se produisent sur les haldes (Sidenko et al., 2001).

brucite $Mg(OH)_2$

La brucite cristallise généralement en masses feuilletées ou fibreuses (fibres séparables et élastiques), rarement granulaire. Elle connue comme produit d'altération du périclase dans les roches métamorphiques de contact.

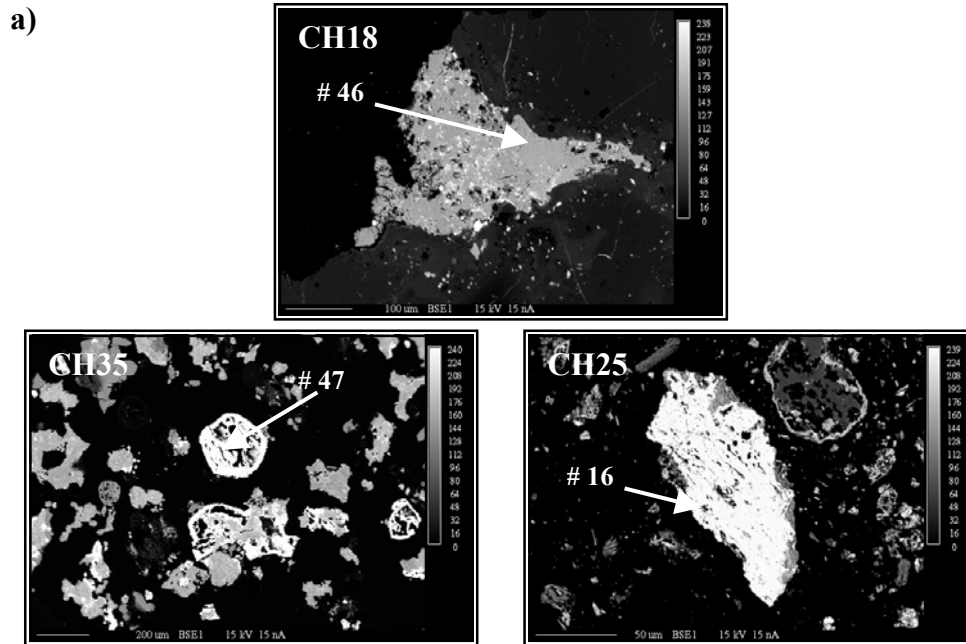
1.3.4.2 Hématite

L'hématite a été déterminée dans les échantillons des scories de type 2 et de type 3 par diffraction aux rayons X (Figure IV.3a, b).

Les observations microscopiques (microscope optique et MEB) des lames minces des scories (échantillons CH10, CH18, CH24 et 11P1) montrent que l'hématite remplit les vacuoles ou cristallise à la surface des échantillons sous forme d'une couche fine. L'hématite qui est observée dans les échantillons meubles non consolidés, prend souvent la forme de cristaux squelettiques (CH35) ou de petits grains irréguliers (échantillon CH25) (Figure IV.20a). Les analyses chimiques sélectionnées des hématites sont présentées dans la Figure IV.20b.

1.3.4.3 Goethite

L'analyse en DRX a révélé la présence de la goethite dans une masse terreuse jaunâtre (échantillon CH25) qui a été observée dans certaines niches dans la pente sud ouest des haldes (Figure IV.3b). Les deux analyses faites à la microsonde électronique de la goethite de l'échantillon CH25 montrent que la goethite est essentiellement constituée de Fe_2O_3 et ne contient que peu d'impureté de soufre (environ 1 % en SO_3) et de zinc (> 0,70 % en ZnO) (Figure IV.21a,b).

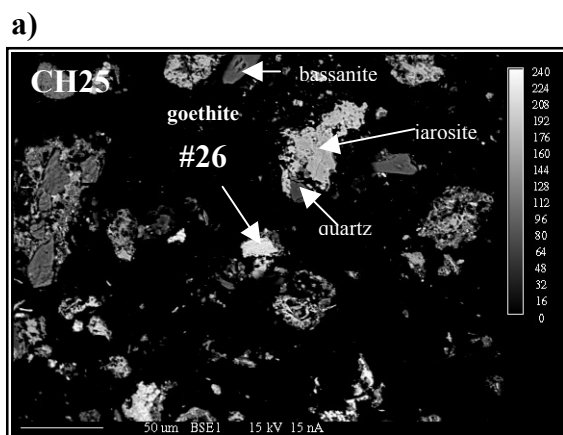


b)

	hématites							
	1LP1		CH18		CH35		CH25	
	#69	#91	#4	#46	#47	#55	#12	#16
SiO ₂	1,68	0,01	1,50	0,04	0,00	0,06	0,12	0,06
TiO ₂	0,09	0,41	0,05	0,14	0,00	0,05	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	0,53	0,35	0,00	0,50	0,02	0,01	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃	96,39	97,90	97,69	98,77	97,77	97,97	97,33	97,27
MnO	0,40	0,50	0,10	0,32	0,03	0,21	0,05	0,09
MgO	0,00	0,21	0,02	0,56	0,02	0,05	0,02	0,00
CaO	0,08	0,05	0,01	0,01	0,04	0,00	0,06	0,02
Na ₂ O	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
K ₂ O	0,04	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01
BaO	0,00	0,07	0,00	0,05	0,11	0,00	0,03	0,00
CdO	0,00	0,00	0,05	0,00	0,14	0,12	0,04	0,05
CuO	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,15	0,09
PbO	0,13	0,08	0,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZnO	0,35	0,03	0,48	0,26	0,00	0,03	0,20	0,00
total	99,69	99,62	100,25	100,68	98,15	98,48	98,00	97,59

Figure IV.20. Hématite :

- a) images BSE dans trois différents échantillons montrant les différentes formes de cristaux d'hématite : (1) hématite xénomorphes à la surface de l'échantillon CH18, (2) cristaux automorphes squelettiques (CH35), (3) agrégats d'hématite (clairs) associés aux jarosites (phase au bord plus foncée)
- b) tableau des analyses chimiques sélectionnées d'hématite



b)

	#26	#27
SiO ₂	0,50	0,66
TiO ₂	0,09	0,06
Al ₂ O ₃	0,04	0,06
Fe ₂ O ₃	84,90	83,75
MnO	0,02	0,00
MgO	0,13	0,09
CaO	0,15	0,14
Na ₂ O	0,03	0,00
K ₂ O	0,04	0,02
P ₂ O ₅	0,13	0,01
SO ₃	0,93	1,09
As ₂ O ₅	0,41	0,47
BaO	0,00	0,04
CdO	0,00	0,00
CuO	0,04	0,06
PbO	0,00	0,00
ZnO	0,70	0,62
Cl	0,10	0,16
total	88,19	87,22

Figure IV.21. Goethite :

- a) image BSE de l'échantillon CH25 montrant le grain de goethite qui a été analysé à la microsonde (analyse #26)
 b) tableau de deux analyses de goethite de l'échantillon CH25 (en % pondéral)

1.3.4.4 Zincite secondaire

La zincite a été identifiée en DRX (Figure IV.22b). La zincite secondaire a été observée sur les scories de type 1. Contrairement à la zincite primaire qui forme des gouttelettes xénomorphes plongées dans les mélilites et les willémites, la zincite secondaire existe sous forme d'aiguilles de quelques millimètres (échantillon CH31) cristallisées directement à la surface de la scorie (échantillon CH06) (Figure IV.22a) et dans les sols à proximité des scories riches en zinc (Figure IV.22c). Une analyse à la microsonde montre que la zincite secondaire est composée seulement de zinc (Figure IV.22a).

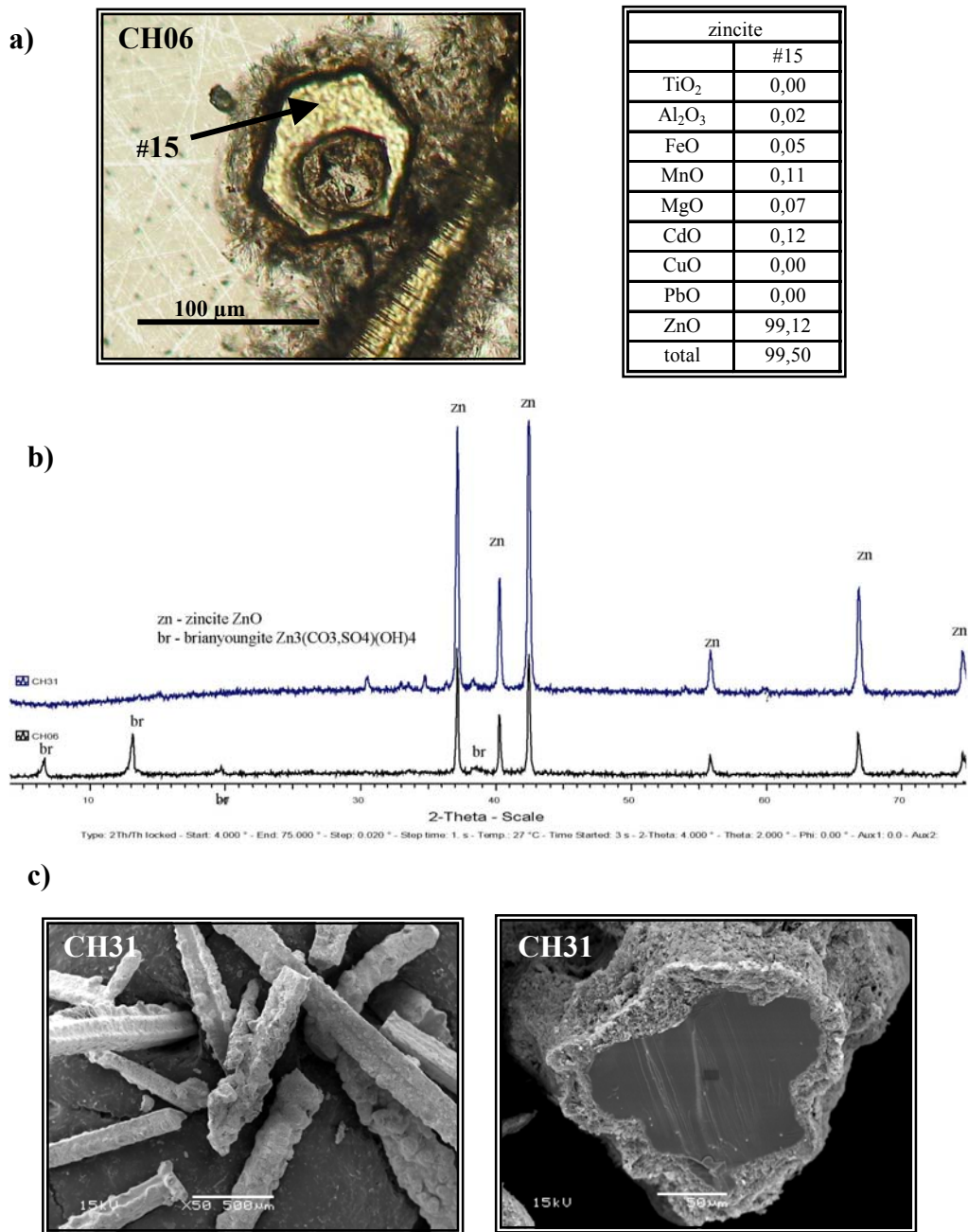


Figure IV.22. Aiguilles de zincites secondaires :

- a) photo microscopique avec le point d'une analyse chimique (échantillon CH06)
- b) deux diffractogrammes des aiguilles de zincites secondaires (CH06 et CH31), les pics montrent aussi la présence de la brianyoungite sur les aiguilles de l'échantillon CH06
- c) images BSE des aiguilles de zincites de l'échantillon CH31

1.3.4.5 Cuprite

L'analyse en DRX a révélé la présence de la cuprite Cu_2O dans une croûte verdâtre cristallisée sur les scories de type 3 (échantillon CH28) (Figure IV.4b). Les observations au MEB (image BSE et spectre EDS) de la cuprite ont mis en évidence que cette phase forme des cristaux automorphes cubiques de taille jusqu'à $100\mu\text{m}$ (Figure IV.23).

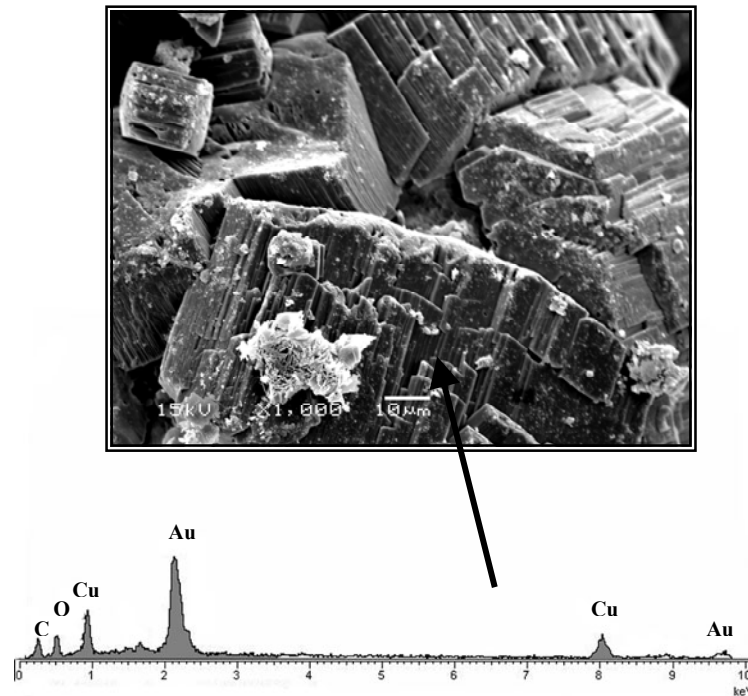


Figure IV.23. Cuprite Cu_2O : image SE et spectre EDS des cristaux de cuprite sur la surface de l'échantillon CH28

1.3.4.6 Brucite

Quelques grains de brucite ont été observé et analysés à la microsonde électronique. Ils sont présents dans la partie externe de la scorie de type 3 et sont associés à des grains de périclases (Tableau IV.4).

Tableau IV. 4. Analyses à la microsonde de deux grains de brucite (wt%).

	#53	#67
SiO ₂	0,22	0,03
Al ₂ O ₃	0,04	0,01
MnO	0,17	0,05
FeO	1,89	0,82
MgO	0,16	0,12
CaO	59,72	63,68
ZnO	0,12	0,17
PbO	0	0
total	62,32	64,88

1.3.5 Silicates

Dans les échantillons étudiés les silicates secondaires sont le polymorphes de la silice : le quartz, et la willémitte Zn₂SiO₄.

1.3.5.1 Polymorphe de la silice

La présence de quartz a été confirmée par les analyses aux DRX (Figure IV.3a, Figure IV.4a,b) et par les observations microscopiques (Figure IV.13a,. Figure IV.21a). D'autres polymorphes de la silice sont présents sur le site mais ils sont mal cristallisés et cela pose le problème de leur identification aux DRX. Un polymorphe de la silice associé à la willémitte secondaire a été observé et analyser à la microsonde, mais n'a pu être identifié aux DRX (Figure IV.24b).

1.3.5.2 Willémitte secondaire

On peut trouver les willémites secondaires sous forme de croûte développée sur les scories (Figure IV.24). Cette croûte se caractérise par une couleur jaunâtre, un peu brunâtre (Figure IV.24b). A sa surface on observe des baguettes hexagonales cristallisées sous forme de nombreuses petites branches (Figure IV.24c).

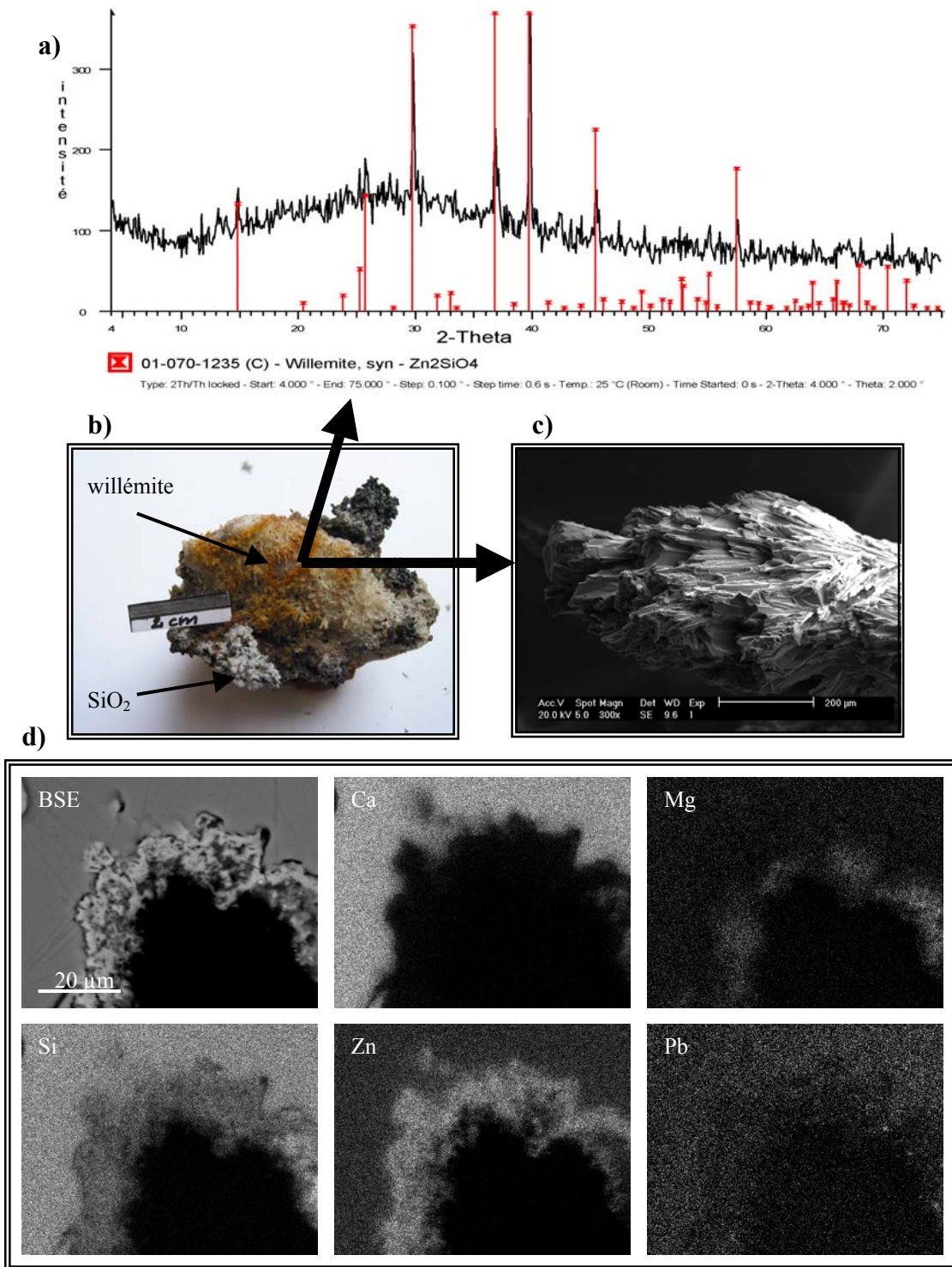


Figure IV.24. Willémite secondaire :

- DRX de l'échantillon CH42
- image macroscopique de l'échantillon CH42
- image BSE d'un fragment de l'échantillon CH42
- image de MEB de la zone d'altération de la méllite (CH06) et la cartographie des rayons X montrant la distribution des Ca, Zn, Si, Mg et Pb. La fluorescence observé de la zone enrichie en zinc peut suggérer la formation de la willémite secondaire

La formation de cette couche très fine, bien caractérisée par sa fluorescence, a été observée au microscope sur les bords des mélilites altérées. On dispose d'images BSE et des cartes de répartition élémentaires MEB pour Ca, Mg, Si, Zn et Pb (Figure IV.24d).

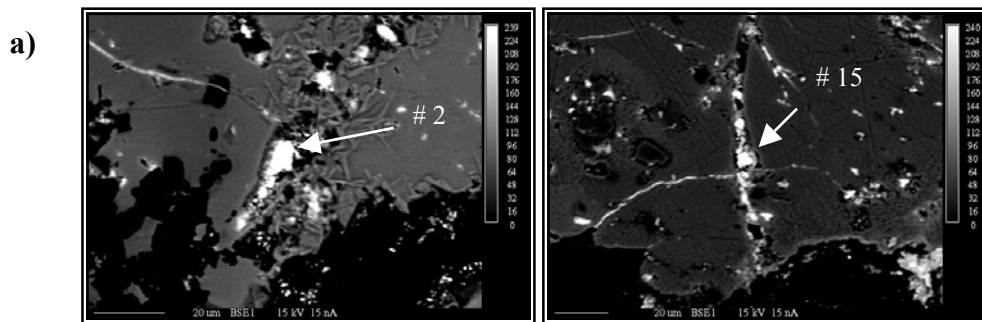
1.3.6 Phases mal définies

L'identification des phases secondaires dépend de la taille et de l'abondance des phases observées, mais aussi des méthodes employées et de leurs limites.

Les phases qui n'ont pas été déterminées ont été observées surtout au MEB avec de forts grossissements (au moins X 5000). Les observations ont été menées sur des échantillons bruts métallisés à l'or. Les données obtenues par ces méthodes permettent seulement de connaître la morphologie de ces phases et leur composition chimique approximative (spectres EDS) sans connaître de la structure. Les analyses à la microsonde sont donc rares et/ou difficiles à interpréter.

1.3.6.1 Phases de Ce

Des phases contenant du cérium ont été observées dans l'échantillon CH18 de la scorie de type 1 (Figure IV.25a). Elles sont sous forme de petits grains ovales souvent allongés (<20 μ m) où elles remplissent les fissures des phases primaires. Le remplissage des fissures par ces phases est un phénomène couramment observé au sein de l'échantillon CH18. La cartographie élémentaire EDS effectuée sur une plage contenant des fissures dans la kirschsteinite montre que le remplissage s'effectue par la précipitation de Ce₂O₃ (Figure IV.25c). Les analyses à la microsonde montrent que ces phases sont composées essentiellement de cérium (Ce₂O₃), associé à un peu de fluor (< 14 % en poids de F), de fer (<6,4 % en poids de Fe₂O₃) et de lanthane (< 6,2 % en poids de La₂O₃) (Figure II.3.25b). Pour certain grain, les spectres EDS ont mis en évidence la présence de faible quantité de carbone, pouvant provenir de phases de carbonates de cérium.



b)

	#2	#5	#9	#10	#13	#14	#15	#16	#20	#22
SiO ₂	2,10	0,19	1,65	4,37	0,46	0,39	0,97	1,77	0,10	2,20
TiO ₂	0,04	0,00	0,07	0,02	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃	4,19	3,70	1,37	1,89	1,52	1,28	1,14	6,41	4,95	1,85
CaO	0,74	2,39	1,31	0,87	3,42	7,05	4,19	3,52	10,83	2,25
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SrO	0,43	1,01	0,27	0,09	1,14	1,32	1,10	0,90	2,17	1,04
ZrO ₂	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00
Ce ₂ O ₃	76,76	78,48	81,28	82,43	62,21	66,30	66,05	65,55	56,75	74,34
La ₂ O ₃	2,30	2,00	2,17	0,27	13,50	6,91	6,22	2,17	5,30	3,07
Nd ₂ O ₃	0,26	0,13	0,36	0,00	2,38	1,83	0,97	0,09	1,42	0,32
HfO ₂	0,09	0,03	0,09	0,09	0,23	0,12	0,06	0,04	0,11	0,20
P ₂ O ₅	0,45	0,20	0,31	0,21	0,41	0,58	0,52	0,31	0,07	0,12
F	2,67	4,58	6,81	2,54	21,24	19,42	13,93	9,10	15,44	5,32
total	90,02	92,71	95,68	92,80	106,5	105,2	95,26	89,85	97,14	90,70

c)

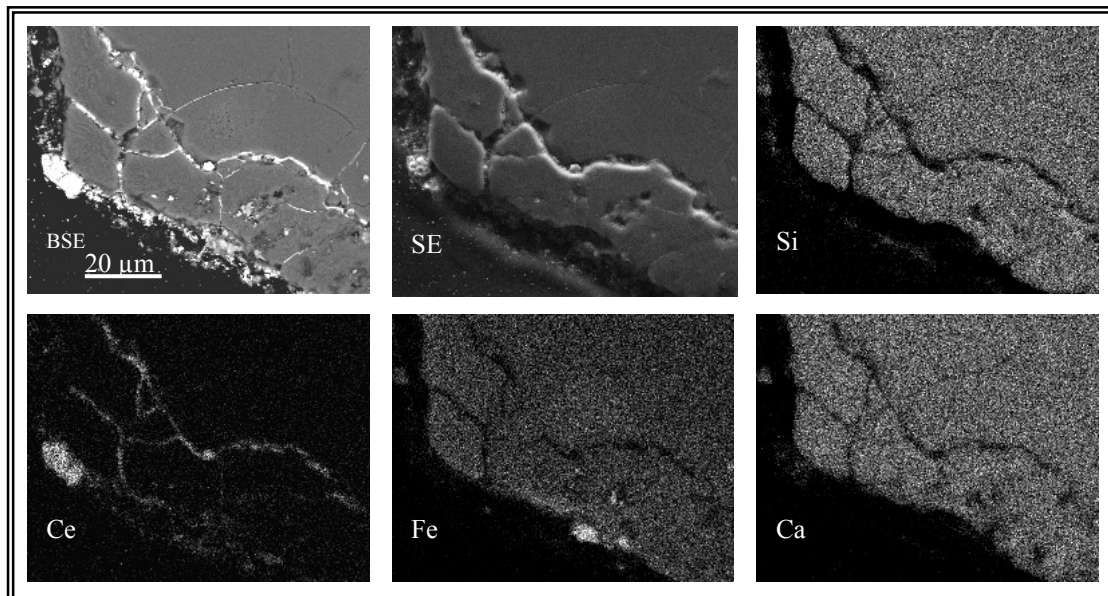


Figure IV.25. Phase riche en Ce dans l'échantillon CH18 :

- a) images BSE de cristaux analysés (analyses #2 et #15)
- b) tableau des analyses effectuées sur les phases riches en Ce
- c) cartographie des rayons X montrant la présence de Ce dans le fissure de la kirschsteinite

1.3.6.2 Phases silicatées

Grâce aux images MEB associées avec les spectres EDS et à quelques analyses à la microsonde électronique on a pu observer la présence de nombreuses phases silicatées, mais en raison de leur taille et leur abondance, elles ne sont pas identifiables.

Sur les différentes surfaces d'échantillons des phases contenant de la silice et de l'aluminium qui peuvent appartenir aux aluminosilicates ont été observées et analysées (MEB et/ou ME). Dans l'échantillon CH37 - efflorescence verdâtre (Figure IV.14b,c,d) une de ces phases a été analysée à la microsonde. Les résultats montrent qu'elle contient (% en poids) : 26 - 35 % de SiO_2 , environ 3 % de Al_2O_3 , 19 - 33 % CuO et jusqu'à 26 % de ZnO . Faute de données structurales (DRX) il est impossible de déterminer cette phase.

Dans le même échantillon une autre phase a été observée, mais on dispose seulement des images BSE et les spectre EDS (Figure IV.26a). Elle a cristallisé sous forme concentrique de nombreuses pétales très fines (max. 5 μm diamètres).

Dans l'échantillon CH21, une phase cristallisée sous forme de feuille à la surface d'autres phases a été observée au MEB. Les spectres EDS montrent la présence de Zn, Pb Si, Al et O (Figure IV.26b,c).

A la surface de la willémite primaire et à la surface du spinelle zincifère une couche très fine des phases secondaires se développe. Les spectres ont mis en évidence la présence de Si, Al, Zn, Fe et Mg dans cette couche (Figure IV.27).

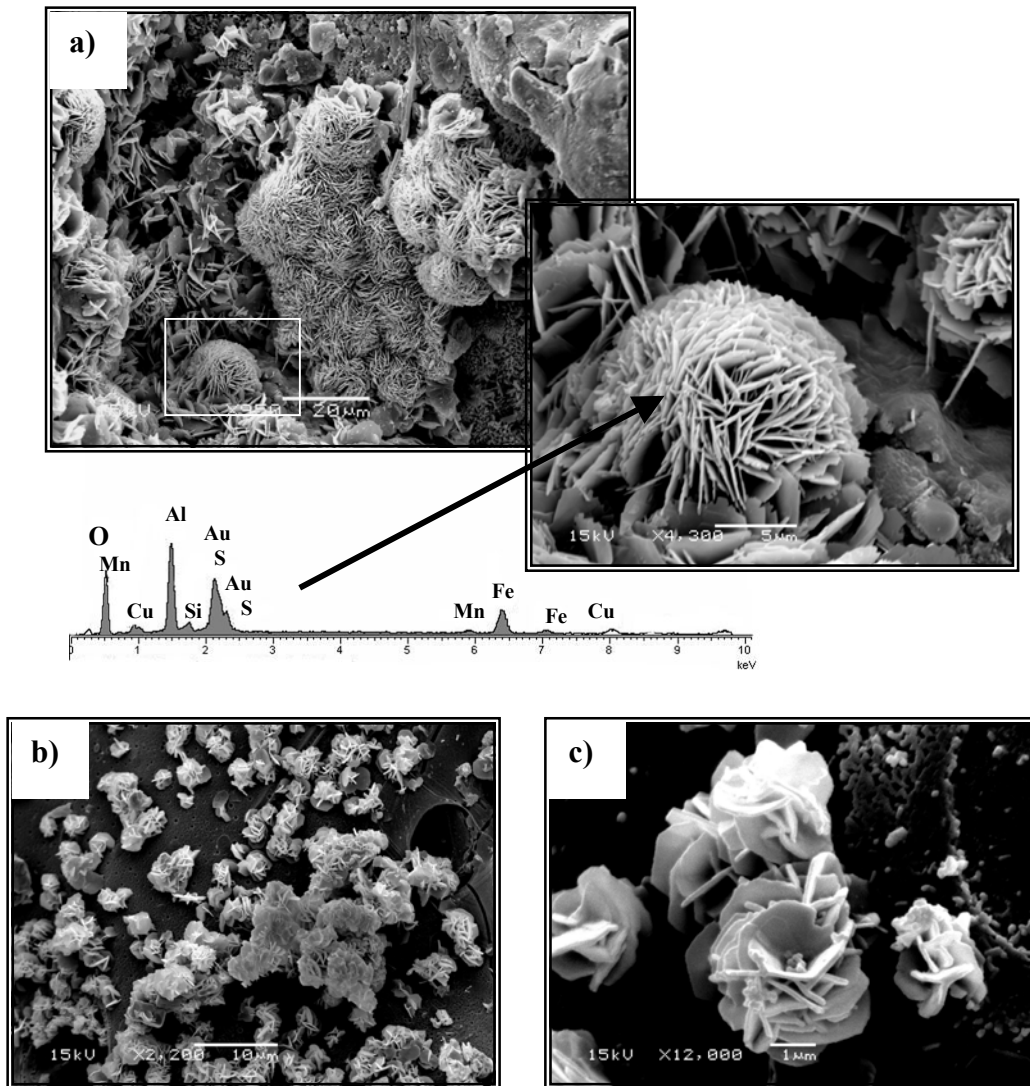


Figure IV.26. Silicates : images SE des phases non – identifiées:
a) phases riches en Al, Fe et Cu dans l'échantillon CH37 : images BSE et spectre EDS des phases sous forme des pétales contenant Fe, Mn, Cu, Al, Si, S et O,
b) vue générale sur les petits cristaux feuilletés de phases sous forme de fleurs
c) approche d'une « une fleur » de phase riche en Zn, Pb, Al, Si et O.

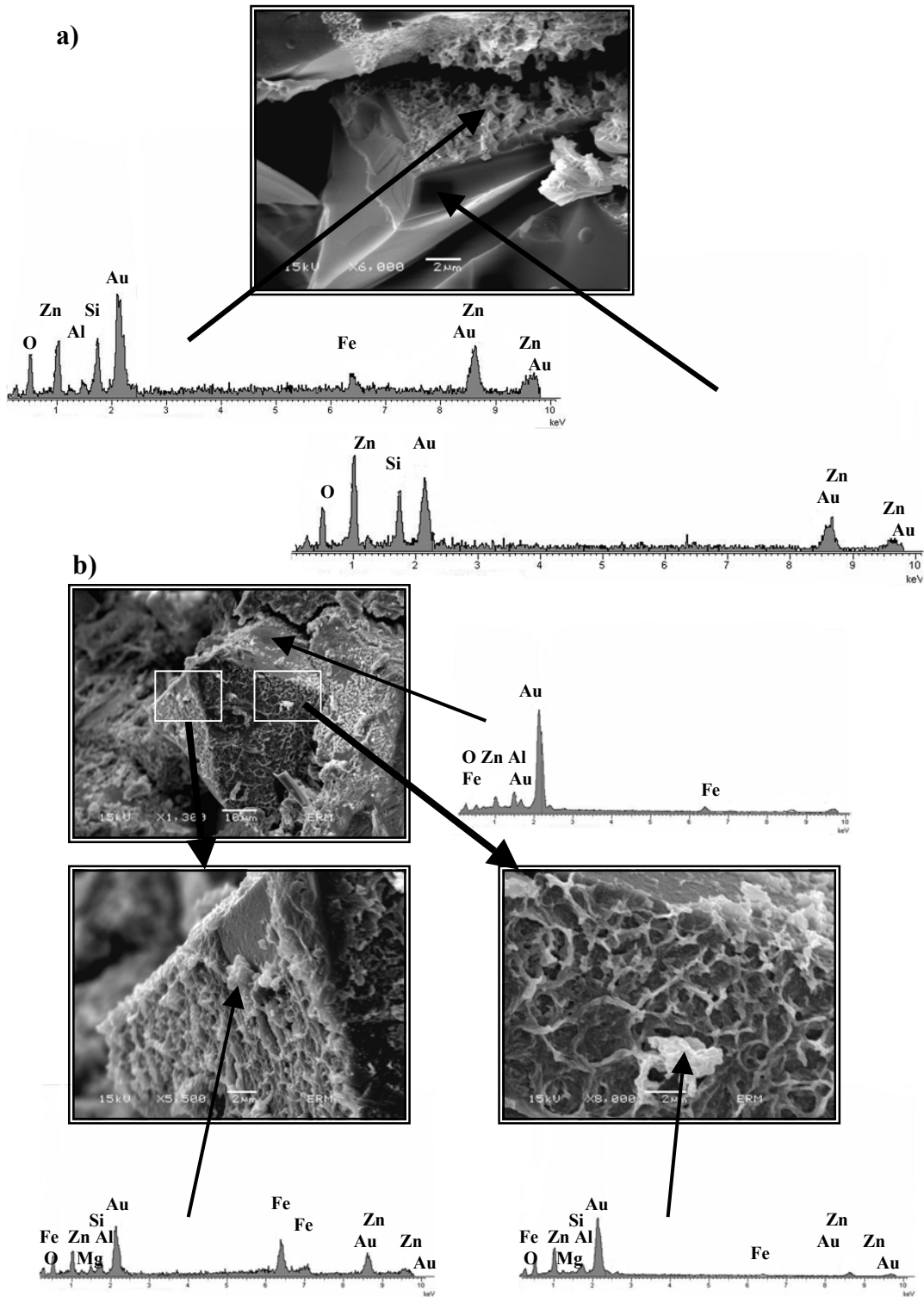


Figure IV.27. Phases secondaires développées sur
 a) la willémite primaire (CH21) ; image BSE et spectres EDS des phases néoformées
 b) la spinelle zincifère (CH21) , image BSE et spectres EDS des phases néoformées.

1.3.6.3 Phase cadmifère

Une phase contenant du cadmium et du soufre a été observée dans l'échantillon CH20 (Figure IV.27). Elle est présente dans une géode d'environ 2 cm de diamètre à l'intérieur d'un morceau scorie de type 1. La phase se caractérise par une couleur jaune vif jusqu'à orange. Les observations au MEB montrent qu'elle existe sous forme d'éventail de 10 µm. Le spectre EDS a montré la présence de Cd, Zn, Mg, Al, S, Si et Cl (Figure IV.28).

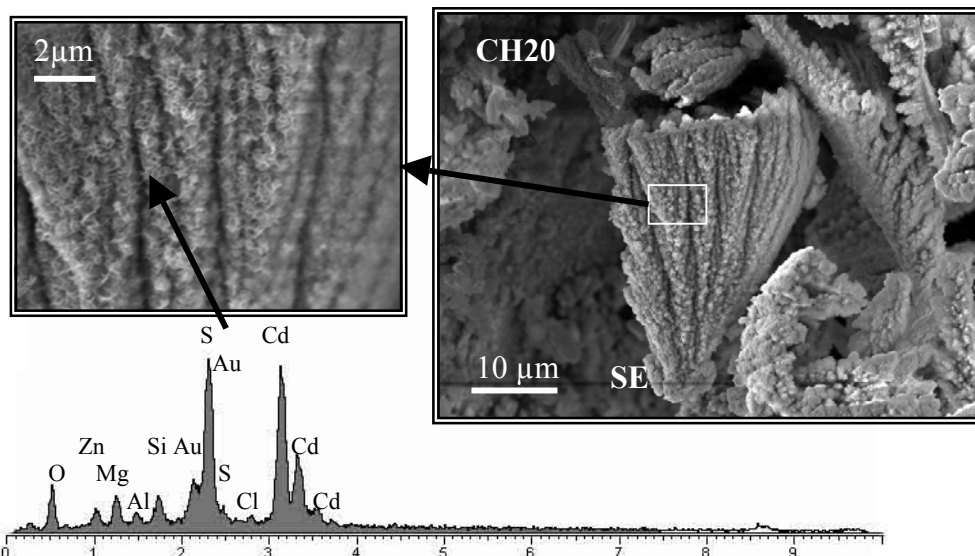


Figure IV.28. Image SE et spectre EDS de la phase sous forme d'éventail contenant Cd, Zn, Mg, Al, S, Si et Cl.

2 Synthèse et discussion

Ces dernières années plusieurs travaux ont été menés sur les scories industrielles (Kucha et al., 1996, Ettlér et al., 2001, Sidenko et al., 2001, Lottermoser, 2002, Piatak et al., 2004), mais ils ne décrivent pas toujours les phases secondaires de manière détaillée et ne se focalisent pas sur les conditions de la formation de ces phases. Rares sont encore les travaux consacrés aux problèmes de la formation des phases secondaires, bien que la décomposition des déchets industriels soit le résultat des interactions complexes entre les phases primaires présentes, les substances organiques, les caractéristiques géochimiques de l'eau, le rapport « roche/eau » et les bactéries qui colonisent progressivement des haldes (Piantone et al., 2004). Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés aux conditions géochimiques du site et à l'action des eaux météoriques sur les phases primaires, en prenant en compte leur composition leur minéralogie et leur structure. Ce sont en effet des paramètres déterminant dans le contrôle de la formation des produits d'altération.

2.1 Généralités

Comme on l'a vu au chapitre précédent les scories sont hétérogènes. Elles présentent localement des signes d'altération. Les phases secondaires ne sont pas réparties uniformément dans l'ensemble du site. Nos observations macroscopiques et microscopiques mettent en évidence une susceptibilité à l'altération plus grande des scories poreuses ou fracturées (fracture de structure) et des scories riches en zinc et en plomb (scories de type 1) que les scories relativement pauvres en ces métaux. Ces scories riches en métaux développent une couche de phases secondaires considérable en quantité.

A l'échelle macroscopique, les phases secondaires se présentent surtout sous forme de cristaux isolés, d'efflorescences, de croûtes ou d'agrégats à la surface des matériaux déposés sur les pentes de haldes. A l'échelle microscopique les phases secondaires sont observées sous forme de cristaux isolés, d'efflorescences, de précipitations rubanées à la surface, dans les vacuoles et dans les fissures des scories. Leur minéralogie est extrêmement variée. Plus de 20 phases secondaires ont été observées et identifiées, et plusieurs autres sont possibles.

2.2 Méthodes de détermination des phases secondaires et leur limites

Les méthodes utilisées ont été limitées aux DRX (sur échantillon total), au MEB et à la microsonde électronique. Ces trois méthodes n'ont pas toujours pu être utilisées ensemble du fait de la rareté de certaines phases et de leur petite taille. Pour les phases qui ont été prélevées en quantité suffisante, l'utilisation des trois méthodes a été possible. Dans ce cas, on a des informations plus complètes et des identifications plus précises.

2.3 Microsystèmes

La dissolution des phases dépend des conditions d'altération (matériaux, pH, température, temps etc.). Les différents milieux (pH acide, neutre ou basique) jouent un rôle important dans les mécanismes de dissolution. En prenant l'exemple des verres on observe qu'en milieu acide, une lixiviation des éléments formateurs de réseau vitreux se produit, en revanche dans le milieu neutre ou basique, l'hydrolyse de la silice conduit à la destruction totale du réseau vitreux (Mahé-Le Calier, 1997).

Sur l'ensemble des haldes les conditions d'altération ne sont pas les mêmes. Dans des pores, des fissures ou des endroits isolés, les microsystèmes avec leurs conditions spécifiques d'altération, se forment en favorisant une dissolution/cristallisation caractéristiques de ces endroits.

Les observations microscopiques ont mis en évidence de types de « microsystèmes » :

- microsystèmes actifs
- microsystèmes neutres

Pour nous, les microsystèmes actifs se caractérisent par le lien direct entre une phase primaire altérée et des phases secondaires se nourrissant des éléments présents dans les phases primaires en cours d'altération. En revanche, dans les microsystèmes neutres les phases primaires se comportent comme des supports inertes pour les phases secondaires.

2.4 Etat d'altération des phases primaires

Pour certains assemblages les observations des échantillons au MEB ont permis d'évaluer l'état d'altération de certaines phases primaires.

La zincite primaire semble être la phase la plus touchée par l'altération. Dans les échantillons qui contiennent la zincite on observe systématiquement les grains de cette phase partiellement ou complètement transformés en pâtes sulfatées (Figure IV.29) A coté de la zincite, la willémite semble guère touchée par l'altération.

La mélilite est la deuxième phase pour laquelle on remarque les effets de l'altération. Au microscope optique on observe une surface qui n'est pas nette. Les images BSE et les analyses à la microsonde montrent son altération (Figure IV.30). La bordure de la mélilite enrichie en Pb est fortement détériorée et les nouvelles phases sont en train de se former. La cartographie X de la bordure d'une mélilite altérée montre la formation de willémite secondaire (Figure IV.25d)

D'après les observations au microscope optique, les autres phases primaires semblent peu touchées par l'altération. Mais, les observations au MEB des spinelles et des willémites montrent qu'une fine couche fibreuse des phases néoformées se développe à la surface des cristaux exposés à l'air libre (Figure IV.27).

Dans les scories de type 3 on observe régulièrement les zones d'altération de contact entre les sulfures et les silicates (Figure IV.31). En fait, l'acide sulfurique formé par l'altération des sulfures altère les phases primaires qui se trouvent à proximité. Il se forme une zone d'altération de quelques μm entre les sulfures et les silicates.

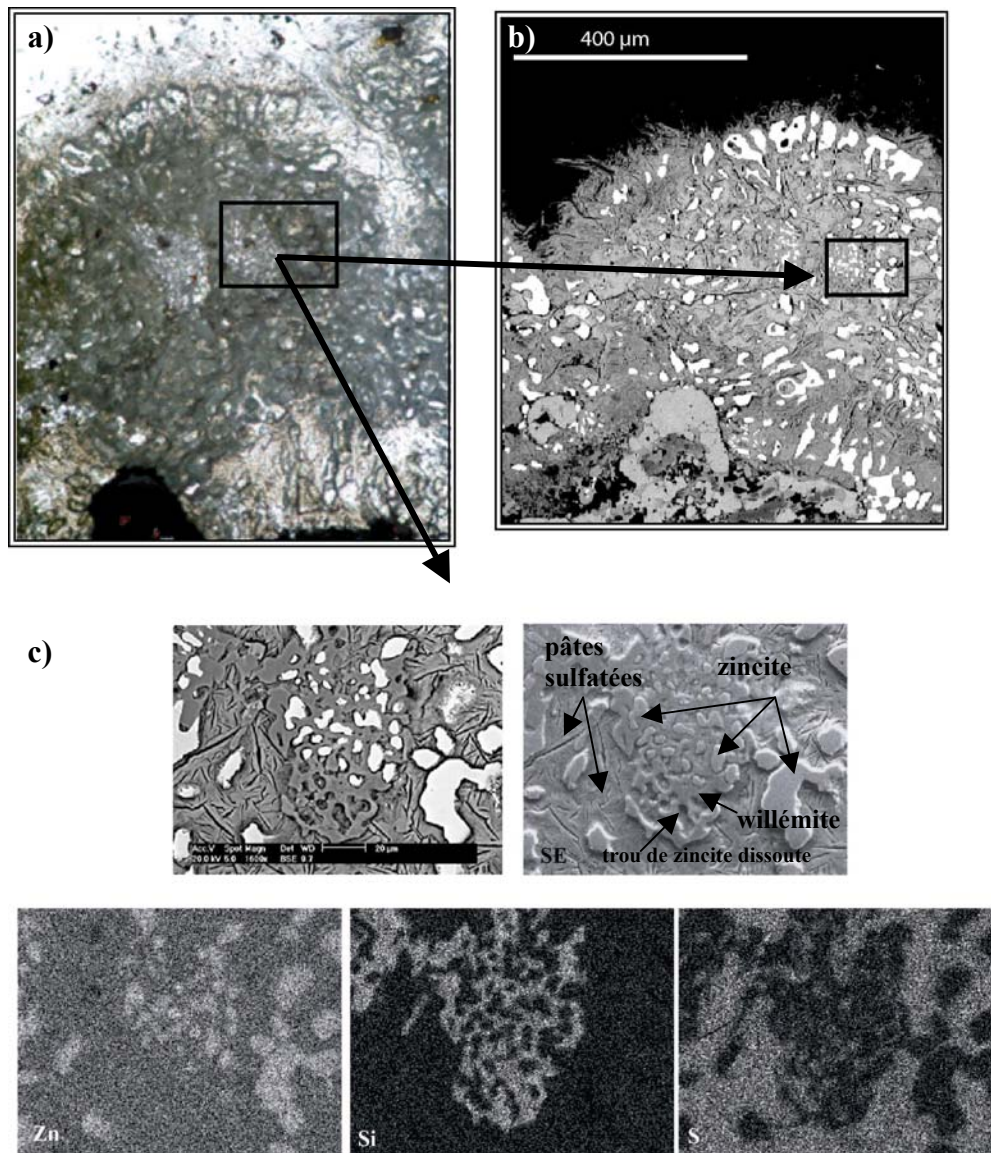
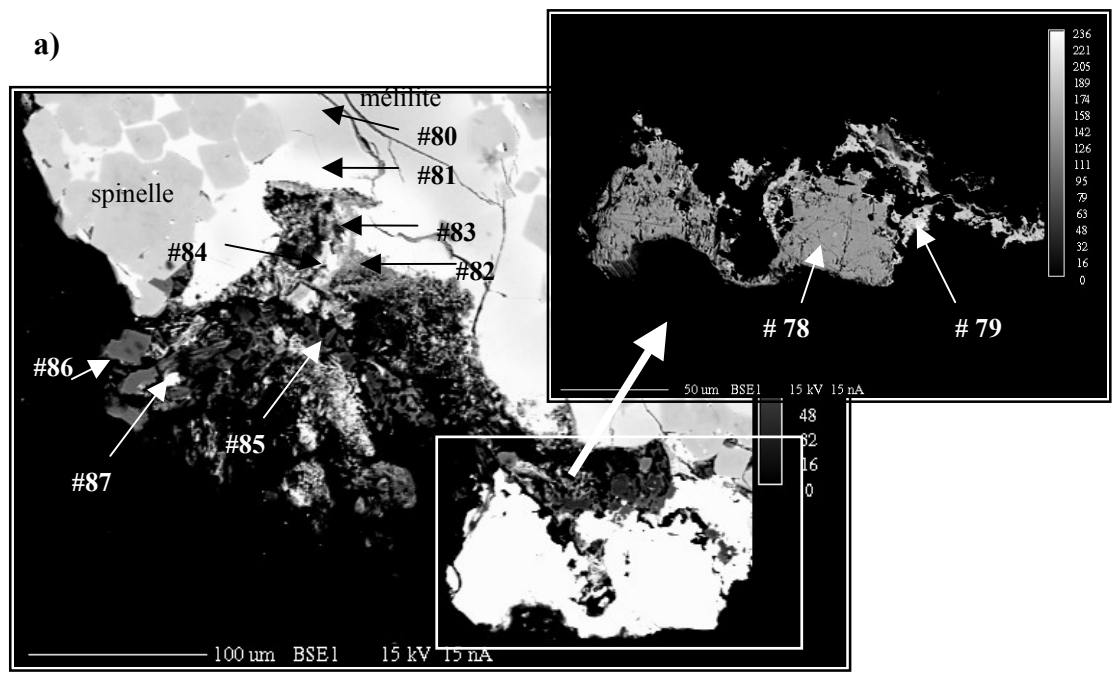


Figure IV.29. Microsystème actif : phases sulfatées développées sur des grains de zincites et des cristaux xénomorphes de willémite (CH06):

- a) photo au microscope optique d'une zone altérée
- b) image MEB de la même zone
- c) image MEB, SE et carte de répartition élémentaire MEB pour Zn, Si et S



b)

	SPb	CIPb	M	M	W	W	W	Q	RM	CIPb
	#78	#79	#80	#81	#82	#83	#84	#85	#86	#87
SiO ₂	0,00	0,25	37,42	30,56	53,47	45,16	34,55	99,13	45,06	1,19
TiO ₂	0,00	0,00	0,05	0,06	0,00	0,03	0,00	0,07	0,15	0,04
Al ₂ O ₃	0,00	0,06	0,64	0,53	0,45	0,94	1,87	1,24	1,16	0,08
FeO	0,00	0,06	0,29	0,15	0,24	0,35	0,18	0,15	2,29	0,63
MnO	0,07	0,09	0,00	0,01	0,07	0,28	0,69	0,01	0,08	0,05
MgO	0,00	0,00	4,81	3,45	2,13	2,54	1,85	0,02	8,22	0,00
CaO	0,01	0,00	31,99	20,09	0,98	1,80	0,10	0,01	18,63	0,26
Na ₂ O	0,04	0,00	0,26	0,17	0,00	0,00	0,00	0,15	0,26	0,06
K ₂ O	0,00	0,01	0,11	0,09	0,07	0,08	0,03	0,33	0,13	0,05
P ₂ O ₅	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,02
SO ₃	6,32	0,00	0,00	0,00	1,02	0,93	1,16	0,08	0,78	0,00
As ₂ O ₅	0,00	0,17	0,00	0,00	0,41	1,09	0,47	0,14	0,00	0,02
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
CdO	0,02	0,15	0,00	0,07	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,09
CuO	0,03	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
PbO	81,69	91,50	8,52	30,82	1,07	3,99	0,99	0,19	1,05	80,80
ZnO	0,18	0,78	14,86	12,82	37,42	41,32	52,92	1,06	6,01	3,59
Cl	0,00	8,79	0,00	0,00	0,17	0,21	0,38	0,00	0,02	16,33
total	88,36	101,89	98,97	98,82	97,56	98,71	95,22	102,58	83,87	103,21

SPb – sulfates de plomb, CIPb – chlorures de Pb, M – mélilite, W – willémitte, Q – quartz, Rm – reste de mélilite,

Figure IV.30. Microsystème actif : altération de la mélilite dans l'échantillon CH21 :
 a) images BSE de la zone d'altération de la mélilite (vue générale et une approche de la phase riche en plomb), la bordure est fortement désintégrée
 b) analyses à la microsonde de la zone d'altération de la mélilite

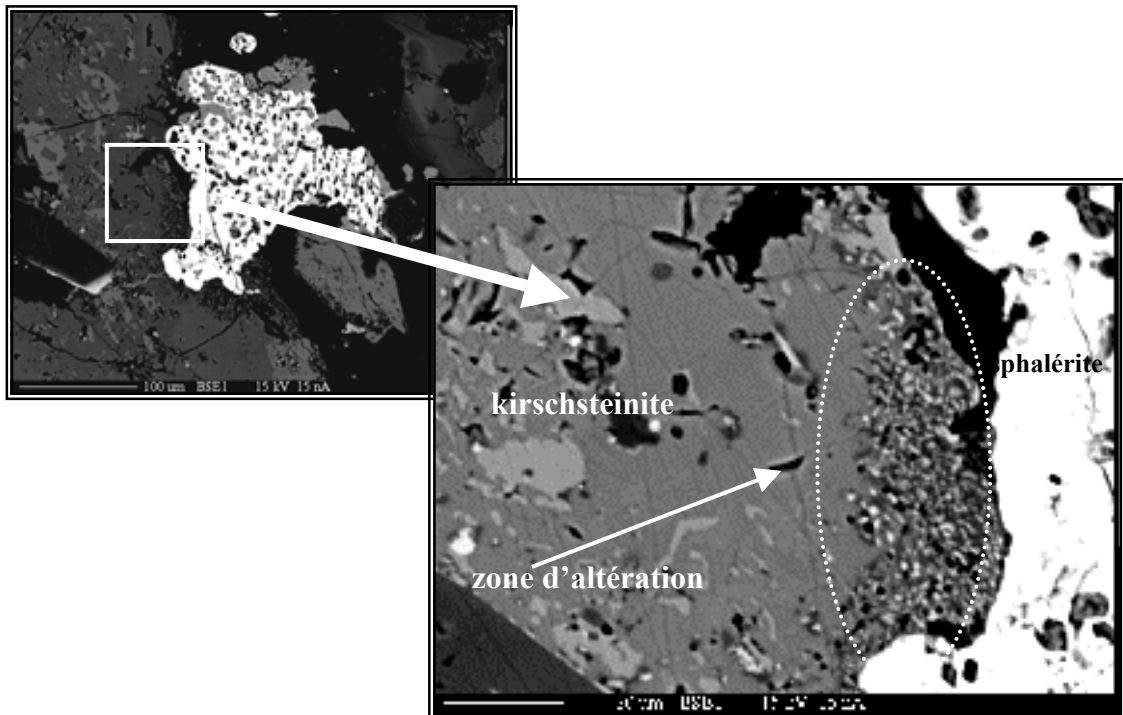
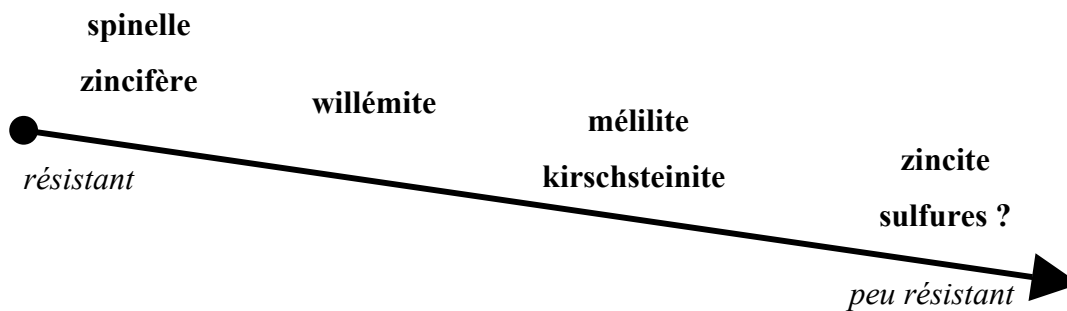


Figure IV.31. Microsystème actif entre le sulfure et la kirschsteinite. Les sulfures produisent de l'acide sulfurique générant l'altération de contact de la kirschsteinite. Ce type d'altération est très courant dans le type de scorie 3 qui contient des agrégats de sulfures.

D'après les observations microscopiques au MEB l'ordre d'altération des certaines phases primaires porteuses de zinc a pu être défini :



2.5 Ordre de précipitation des phases secondaires

L'ordre de cristallisation des phases secondaires que nous proposons est construit d'après la chronologie de la cristallisation observée sur des échantillons bruts et les lames minces.

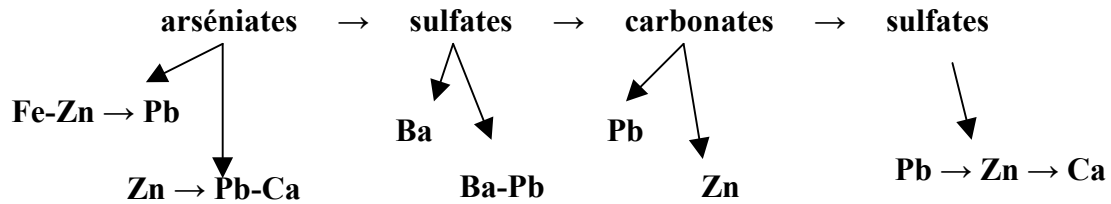
Chaque ordre de cristallisation des phases secondaires est lié aux conditions géochimiques spécifiques pour le microsysteme.

Pour certains assemblages de phases secondaires, les observations au MEB ont permis de déterminer l'ordre de précipitation suivant :

- cérusite → anglésite → sulfates de Zn (Figure IV.5a)
- sulfates de Zn → gypse (Figure IV.10a)
- barytine → sulfates de Zn (Figure IV.11b)
- mimétite → cérusite → anglésite (Figure IV.19a3)
- arséniates Zn-Fe → mimétite → barytine (Figure IV.16c)
- legrandite → hedyphanes (Figure IV.17d)
- hématite → jarosite (Figure IV.13a)
- hématite → silicates de Zn-Cu → sulfates de Cu-Zn

On peut donc constater que les arséniates cristallisent généralement d'abord, ils sont suivis par la cristallisation des carbonates et sulfates. Parmi les arséniates on observe que les arséniates de Fe- Zn précipitent avant la mimétite et que la legrandite précède la hedyphane. La barytine et la hokutolite sont probablement les premiers sulfates à cristalliser après les arséniates. La précipitation de cérusite avant l'anglésite suggère un $\text{pH} > 7$ car l'anglésite n'est stable que pour un pH inférieur à 7. Ensuite, l'anglésite précède la précipitation des sulfates de Zn. Le gypse semble apparaître à la fin.

Sur le site d'étude, le schéma de précipitation des certaines phases secondaires est le suivant :



D'autres assemblages montrent que l'hématite précède la cristallisation d'autres phases comme les sulfates (jarosite, sulfates de Cu-Zn) et les silicates (Zn-Cu) :



2.5.1 Schémas possibles de mobilisation de Pb et Zn à partir des phases primaires, de piégeage par les phases secondaires et conditions géochimiques de mobilisation et de piégeage des métaux (Zn et Pb).

La présence de phases néoformées reflète les conditions thermodynamiques de leur formation. Nous proposons quelques schémas simplifiés de l'altération des minéraux primaires et de la formation des phases secondaires. Ces schémas sont aussi fidèles que possible aux observations microscopiques.

Schéma d'altération de la zincite

Les observations microscopiques montrent que la zincite primaire est l'une des phases primaires qui présente les signes d'altération les plus importants. Des gouttelettes primaires et des grands cristaux automorphes, situés à la surface des blocs de scories, présentent des signes d'altération. Les bords des cristaux ne sont pas nets. Le zinc a été lessivé et presque simultanément il a été re-piégré sous forme de sulfates ou de sulfocarbonates à la surface de cristaux de zincite (Figure IV.32). L'absence de sulfures dans les scories qui contiennent du zinc suggère un apport extérieur de soufre par exemple depuis des scories de type 3 qui contiennent des sulfures.

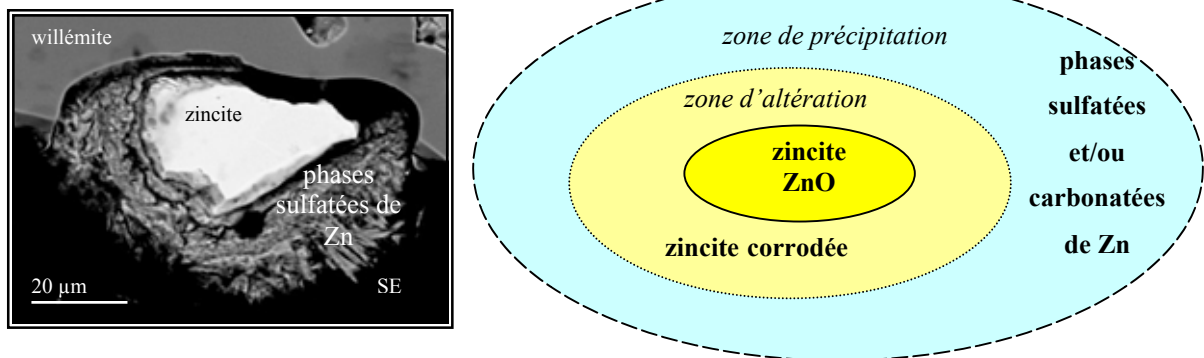


Figure IV.32. Photo MEB et schéma d'altération de la zincite ; dans le cristal de zincite on observe le noyau sain, la zone d'altération (relargage) et la zone de précipitation des sulfates et/ou carbonates de zinc

D'après la littérature, plusieurs phases peuvent contrôler le zinc : zincite, willémite, hydrozincite et hémimorphite (Eary, 1999, Parsons et al., 2001). La zincite (ZnO) semble représenter un contrôle principal à $\text{pH} > 7,5$. Sur le site, au début de l'altération, la corrosion de la zincite suggère un milieu acide qui mobilise le zinc. En Haute Silésie, le pH acide est fourni par les eaux de pluie ≈ 4 (Hawliczka et al., 2002). Une forte concentration de la solution en SO_4^{2-} génère la précipitation quasi simultanée des sulfates de zinc. La cristallisation de zincite secondaire suppose une augmentation de la basicité au cours de la période pendant laquelle la zincite est stable. Les alternances dissolutions précipitations correspondent à des fluctuations de pH ; lorsque le milieu est acide le zinc est mobilisé, lorsque le milieu devient basique la zincite précipite (Figure V.13). Cet alternance est liée probablement à la nature basique des scories qui agissent comme un milieu tampon après les précipitations de pluie acide sur le site.

Schéma d'altération de la mélilite

Les bords des mélilites qui se trouvent à la surface des scories qui sont à l'air libre montrent de forts signes d'altération. Plusieurs observations de ces zones ont permis de généraliser le chemin de l'altération des mélilites et la formation des phases néoformées (Figure IV.33). Notre étude a mis en évidence le lessivage sélectif et la migration des éléments de la mélilite. On observe que la zone externe de la mélilite, altérée est enrichie relativement en Zn et appauvrie en Si, Ca, Mg, Pb et Fe. Cette zone se transforme en phase dont la composition chimique (Figure IV.30 analyses #82, #83, #84) et les propriétés physiques (fluorescence) peuvent correspondre à la formation de willémite secondaire (Figure IV.24d). Les éléments

qui ont été lessivés dans la mélilite semblent être piégés dans des phases secondaires qui se sont formées à proximité de la phase mère. La silice reprécipite sous forme de SiO_2 , le calcium et le magnésium, forment les sulfates. Le plomb est piégé dans les sulfates, arséniates, chlorures et carbonates.

Dans la littérature récente on ne trouve pas l'explication de la formation de willémitte secondaire. Elle a été mentionnée par Sidenko et al. (2001) qui décrivent une croûte secondaire constituée de willémitte et de zincite à la surface des scories, sans donner d'explications sur sa formation. La willémitte contrôlerait le zinc dans les eaux naturelles à pH 7-8 avec des teneurs en $\text{SiO}_2 < 5 \text{ mg/l}$ (Hem et Lind, 1983), mais en raison de barrière cinétique elle ne précipite pas (Parsons et al., 2001, Deneele, 2002). La willémitte est supposée précipiter au contact de roches silicatées, mais elle est trop soluble pour être présente à pH acide (Ettler, 2000). Il est possible que la saturation en silice ou la proximité de phases silicatées (Eary, 1999) privilège la formation de willémitte par rapport à la zincite.

Selon Eary (1999), la présence de plomb dans les solutions est contrôlée par deux processus : la précipitation et l'adsorption. Dans les milieux acides riches en sulfates, le plomb est contrôlé par la précipitation de l'anglésite. Dans les conditions alcalines et en présence de carbonates, c'est la cérusite qui précipite. La précipitation des sulfates dans la majorité des systèmes aqueux dépend principalement de la concentration en SO_4^{2-} (Eary, 1999). Les chlorures sont des anions mobiles qui permettent un transfert en solution rapide et indépendant du pH initial. Freyssinet et al. (1998) ont montré que les chlorures peuvent former des complexes chlorurés avec des métaux comme le cuivre ou le manganèse, dans des conditions légèrement basiques. Le chlorure de plomb peut précipiter si les concentrations en plomb dans la solution sont fortes ($0,01\text{-}0,02 \text{ mol/dm}^3$). La forte concentration en Cl^- et SO_4^{2-} dans la solution et la présence de Pb issu du relargage des cristaux de mélilite peut expliquer la formation de sulfates et/ou de chlorures de plomb. Ainsi, les sulfates précipitent en milieu acide et les changements de condition de pH (milieu basique) tendent à précipiter les chlorures.

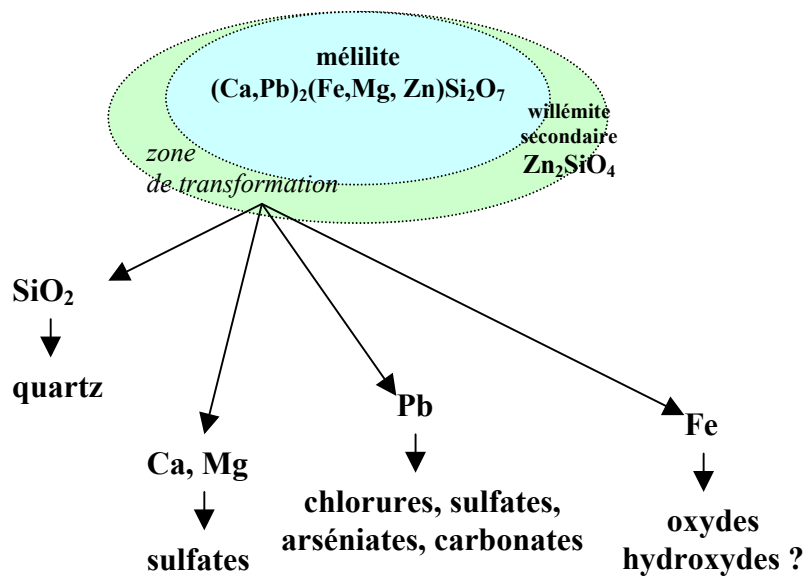
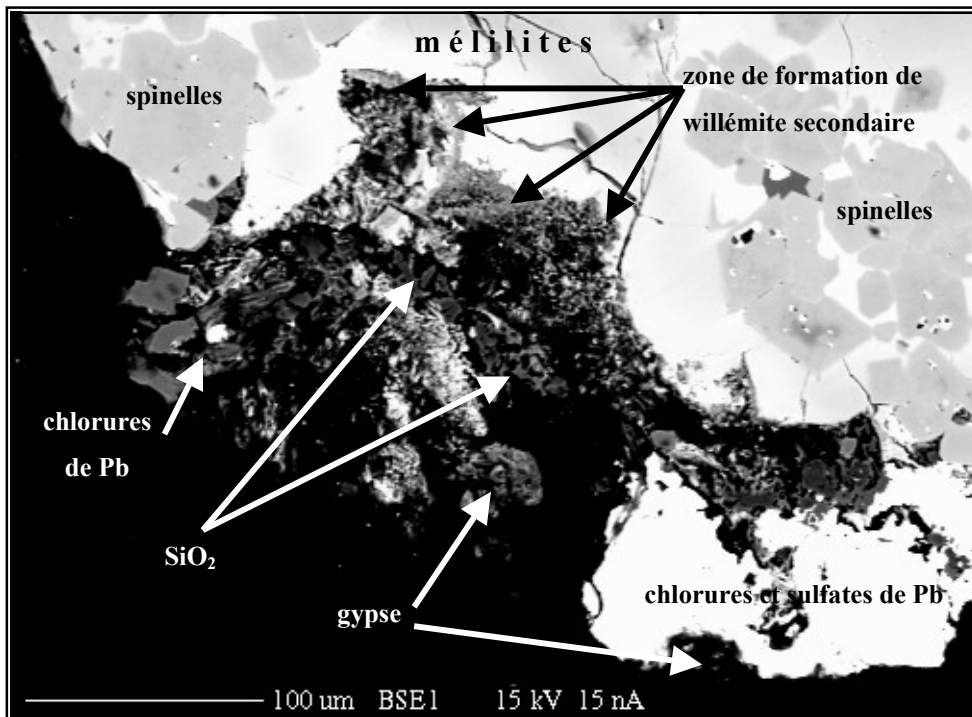


Figure IV.33. Photo MEB et schéma d'altération de mélilite ; an bordure du cristal xénomorphe de mélilite on observe une zone de quelques μm où on trouve la willémite secondaire, la zone de précipitation de quartz, de phases de Pb et de gypses.

La présence de gypse est liée à deux facteurs : le lessivage du calcium des mélilites et la présence de SO_4^{2-} dans la solution. La formation de gypse à la surface des sulfates de plomb montre que la cristallisation de sulfates de Pb a précédé celle du gypse.

L'absence de phases ferrifère à la proximité de la mélilite s'explique par faible teneur en fer dans la mélilite elle même (0,15 à 0,29 % en poids de FeO).

Altération de la willémitte primaire

Les images MEB nous ont permis d'observer des transformations à la surface de la willémitte et l'apparition une fine couche de phases néoformées (Figure IV.34). La composition chimique de ces phases est complexe et suggère un mélange des phases néoformées qui ont piégées dans leur structure du zinc provenant de la willémitte.

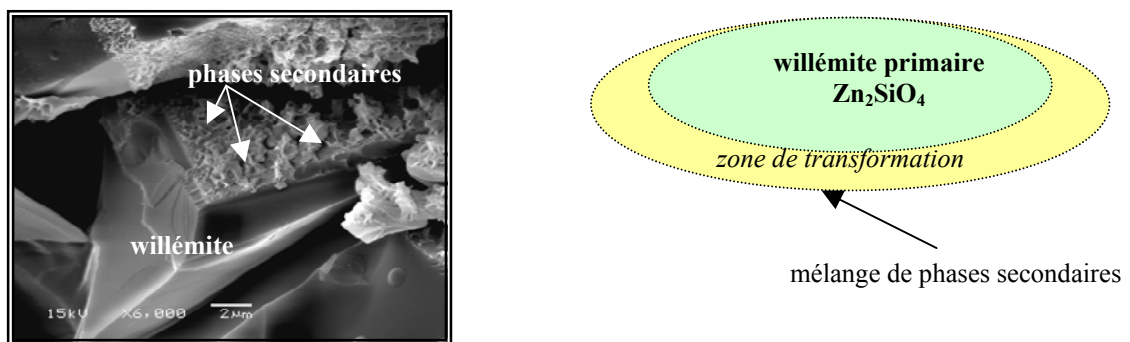


Figure IV.34. Photo MEB et schéma d'altération de willémitte primaire ; à la surface du cristal de willémitte on observe une zone de formation de phases néoformées Si, Al, Fe et Zn.

Selon le schéma proposé, la mobilisation de zinc de la willémitte, ainsi que la cristallisation des phases néoformées à sa surface suppose un pH inférieur à 7 (Hem et Lind, 1983).

Altération du spinelle zincifère

Généralement, les spinelles sont des phases résistantes à l'altération. Les images BSE des spinelles série gahnite – franklinite ont permis d'observer des changements à la surface des spinelles zincifères et la précipitation de phases secondaires (Figure IV.35). Le spectre EDS réalisé sur cette phase montre la présence de Zn, Fe, Mg, Al et Si ce qui peut suggérer la formation d'un mélange des phases silicatées. Les spectres EDS montrent que les métaux sont lessivés et ensuite piégés par les phases qui se forment directement sur les spinelles (Figure IV.27b).

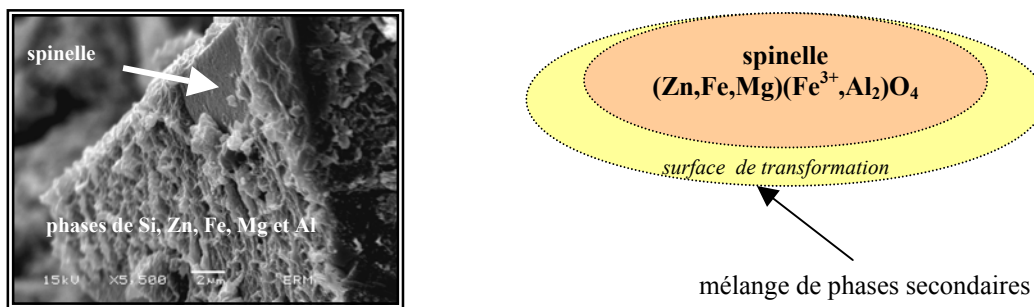


Figure IV.35. Photo MEB et schéma d'altération de spinelle ; à la surface de cristal de spinelle on observe une zone de formation de phases néoformées de Si, Al, Fe, Mg et Zn.

2.6 Distribution des métaux dans les phases secondaires.

On observe deux types de phases secondaires qui contiennent les métaux : les phases dans lesquelles les métaux ont une place essentielle dans leur formule structurale : la zincite secondaire ZnO, la willémite secondaire Zn_2SiO_4 , la bianchite $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, la legrandite $Zn_2(AsO_4)(OH)(H_2O)$, la cuprite Cu_2O , l'anglésite $PbSO_4$, la cérusite $PbCO_3$, la mimétite $Pb_5(AsO_4)_3Cl$, ou des phases dans lesquelles les métaux ne sont pas pris en compte dans leur formule structurale théorique : barytine, goéthite ou hématite. Dans certaines conditions géochimiques ces phases peuvent piéger en quantités ces métaux (Tableau IV.5).

Tableau IV. 5. Exemples des teneurs maximales en zinc et plomb dans les phases secondaires sélectionnées.

minéraux	formule structurales	teneur max. en zinc (% en poids de ZnO)	teneur max. en plomb (% en poids de Pb)O
Barytine (hokutolite ?)	BaSO ₄	4,64	25,15
goethite	FeO(OH)	0,70	0
jarosite	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	1,89	3,84
hématite	Fe ₂ O ₃	0,48	0,32

Pour les hydroxydes de fer, la coprécipitation de zinc est possible. L'adsorption de Zn²⁺ à la surface par exemple de la ferrhydrite représente un contrôle potentiel du zinc dans les solutions (Ettler, 2000). La barytine et l'anglésite ont tendance à précipiter dans les solutions acides et neutres. La présence de la barytine avec une forte substitution par le plomb peut suggérer la saturation de solution en Pb et en Ba et la cristallisation d'une solution solide entre BaSO₄ à PbSO₄ - la hokutolite. Momoshima (1997) rapporte un exemple de précipitation de barytine plombifère au droit d'une source hydrothermale et que le rapport Ba/Pb du minéral précipité décroissait avec la distance à l'évent (et donc avec la température).

CINQUIEME PARTIE

Cette partie est consacrée à l'étude expérimentale. Elle présente le protocole expérimental choisi, et les résultats des essais de lixiviation des poudres sur deux échantillons.

1 Etude de la lixiviation des scories en conditions statiques

1.1 Généralités

La caractérisation des déchets constitue un élément indispensable de l'appréciation de leur mise en décharge et des risques potentiels qu'ils peuvent comporter. L'étude du comportement à la lixiviation des déchets représente une évaluation de leur impact polluant au cours de l'interaction avec de l'eau. En général, dans chaque pays les normes de lixiviation sont définies par les associations de normalisation, ministères de l'environnement ou d'autres organismes. Leur objectif est d'estimer le risque de pollution de l'environnement et de spécifier la toxicité éventuelle des déchets (van der Sloot et al., 1996).

Les activités du Comité européen sur l'harmonisation des tests de lessivage/extraction (European Network for Harmonisation of Leaching/Extraction) ont été multipliées afin d'établir des essais de lixiviation communs pour tous les pays de l'Union Européenne (van der Sloot et al., 1999).

En Pologne il y a une norme spécifique pour mesurer la toxicité des déchets, référence PZ-Z-15009 du 1 mai 1997 (Holtzer, 2001). La toxicité des déchets est évaluée après une simple extraction à l'eau déminéralisée, en utilisant un rapport liquide/solide de 10, l'expérience est menée durant 24 heures, avec un pH non ajusté. Mais, il n'y a pas de critères spécifiques qui permettent évaluer et classer le risque potentiel selon les teneurs en éléments dans les lixiviats obtenus. Pour essayer de classer quand même, on utilise la classification destinée aux eaux continentales. Cette classification, faite en forme de tableau comporte des valeurs acceptables de certains cations et anions. Selon les teneurs spécifiques pour chaque anion ou cation les eaux sont groupées en différentes catégories.

1.2 Classification des essais de lixiviation

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

On distingue : les tests statiques d'extraction (« en batch ») et les tests dynamiques (« en colonnes »).

Les tests d'extraction statique sont la mise en contact, sous agitation, d'un matériau avec une quantité prédéfinie de solution. Ils permettent classiquement d'obtenir une quantité maximale lixiviable dans des conditions arbitraires, ou d'estimer la solubilité des polluants contenus dans une matrice en fonction du contexte physico-chimique (van der Sloot et al., 1996). En général, ces essais sont réalisés sur des matériaux broyés pour augmenter la surface d'échange. Ce sont des essais relativement simples qui peuvent être réalisés sur un temps limité (de quelques heures à quelques jours) et qui présentent une bonne reproductibilité. Les extractions « en batch » ont été utilisées par plusieurs auteurs (Bennett et al., 1988, Ettler et al., 2004) pour déterminer des cinétiques de dissolution des minéraux.

Les tests dynamiques caractérisent le relargage des éléments lors des renouvellements successifs de la solution. Ils sont réalisés sur des matériaux massifs ou granulaires, avec des durées variables (de plusieurs jours à quelques semaines ou mois). Ils simulent la circulation d'une solution au travers un site de stockage. Ils posent des problèmes de reproductibilité des résultats et impliquent une mise en œuvre assez lourde. Les remplissages des colonnes, les effets de colmatage, le rôle des gaz, l'activité biologique sont autant de problèmes qui peuvent entraîner leur mauvaise reproductibilité (van der Sloot et al., 1996). Malgré ces inconvénients, dans certains cas d'études géochimiques, des tests en colonnes non normalisés ont été appliqués pour différents types de déchets (Doyle et al., 1994, Strömberg et Banwart, 1999b).

On peut également réaliser des expériences d'altération qui simulent des conditions naturelles d'exposition à la pluie, en alternant des périodes humides (voire inondées) et sèches. Dans un tel dispositif (Humez et al., 1997, Humez et Prost, 1999), qui se rapproche d'une extraction dans un appareil de type Soxhlet, de l'eau est évaporée, puis condensée et tombe dans un récipient contenant le solide étudié; il y a alors dissolution partielle, progressive pendant que le récipient se remplit. Cette eau est périodiquement éliminée par un siphon, pour retomber

dans le réservoir d'où elle est vaporisée à nouveau. Ainsi, la succession de ces cycles (au cours desquels on contrôle habituellement le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, la température, les concentrations en éléments) permet d'étudier et de caractériser le comportement à long terme (quelques dizaines à quelques centaines d'années, selon le débit et la pluviométrie sur le site d'étude) de scories ou de déchets, stabilisés ou non (Humez et al., 1997, Humez et Prost, 1999, Davranche et al., 2003).

De plus, selon les objectifs des tests de lixiviation, une autre classification est proposée par le Centre Européen de Normalisation (van der Sloot et al., 1996) : les tests de conformité (d'acceptation) qui vérifient la qualité de produits solidifiés vis à vis de la réglementation, et les tests de caractérisation qui proposent par une approche couplée de la dynamique de relargage, de la disponibilité des polluants et la modélisation, une prévision du comportement à long terme de produits solidifiés.

1.3 Rôle des différents facteurs dans les tests de lixiviation

D'après différents auteurs (Velbel, 1990, van der Sloot, 1996, Bae et al., 1997, Ettler, 2000), les facteurs influençant le comportement des matériaux à la lixiviation sont suivants :

- composition chimique de matériaux (éléments majeurs)
- cristallinité de matériaux
- nature de la solution d'extraction
- température
- pH
- Eh (potentiel d'oxydo-réduction)
- rapport liquide/solide (L/S)
- durée d'exposition
- matière organique

1.3.1 Cristallinité des matériaux

Les résultats expérimentaux mettent en évidence l'importance de la localisation des éléments mineurs dans des phases cristallisées ou vitreuses sur le comportement à l'altération (Mahé-Le Calier, 1997). Les observations menées par Ettler (2000) montrent la dissolution préférentielle des verres et des phases cristallisées dans les différentes conditions (surtout pH). Dans un milieu acide, les phases métalliques semblent être totalement dissoutes (Ettler, 2000, Deneele, 2002), alors que les silicates (olivine, kirschsteinite, mélilite) sont généralement préférentiellement dissous (Ettler, 2000) et que les spinelles sont intacts (Ettler, 2000, Deneele, 2002). En revanche, le milieu neutre légèrement basique favorise la dissolution du verre et dans des conditions extrêmement basiques le verre et les autres silicates peuvent être dissous (Ettler, 2000).

1.3.2 Nature de la solution extractante

La composition chimique de la solution extractante est un paramètre très important. Le plus souvent on utilise de l'eau déminéralisée dans ces essais de lixiviation. La présence en solution de composés inorganiques ou organiques peut favoriser la formation de complexes métalliques. La présence de certains ions peut diminuer les cinétiques d'altération du matériau (Gin et al., 2000): les carbonates, sulfates, nitrates et phosphates peuvent inhiber partiellement ou totalement l'altération en fonction du pH.

Propriétés des solutions extractantes, et ce qu'elles essayent d'imiter :

- l'eau pure, qui solubilise peu les phases solides, donnera un pH et des concentrations en éléments qui ne sont déterminées que par la composition et les propriétés du solide étudié. Toutefois, elle imite le mieux les conditions naturelles classiques (effet des pluies, eau interstitielle d'un sol plus ou moins humide ou inondé, ...) mais l'absence de renouvellement (dans le cas du batch) représente une différence importante du milieu naturel.

- l'acide acétique 0,11 M permet d'avoir un milieu extractant acide, de pH sensiblement constant ($\text{pH} \approx 3$) sauf en présence de carbonates ou d'autres espèces basiques. Il s'agit du premier extractant de la plupart des schémas d'extractions séquentielles; par ailleurs, on peut admettre qu'il imitera l'effet des acides faibles produits par des bactéries en conditions anoxiques.
- l'EDTA 0,05 M est un agent complexant des cations métalliques, utilisé à pH fixe ($\text{pH} \approx 7$); il pourra donc solubiliser certains solides, et notamment les métaux présents dans des phases superficielles ou peu stables. D'autre part, il peut servir de modèle pour les ligands organiques, même si sa structure est très différente de celle de la matière organique naturelle.

1.3.3 Température

L'influence de la température dans l'altération des matériaux solides a été étudiée par plusieurs auteurs (Velbel 1990, Knauss & Wolery, 1986). En général, plus la température est forte, plus la cinétique des réactions est élevée (Colombel, 1996).

1.3.4 pH

Les nombreux travaux concernant la cinétique de dissolution des minéraux silicatés montrent que la vitesse d'altération augmente sensiblement dans des conditions extrêmement acides ($\text{pH} < 4$) et parfois dans des conditions basiques ($\text{pH} > 9$) (Lasaga, 1984, Brady & Walther, 1989, Yan J. et al., 2000).

1.3.5 Potentiel d'oxydo-réduction

Le potentiel d'oxydoréduction intervient dans le partage entre solution et produits secondaires des éléments qui présentent plusieurs états d'oxydation (Fällman, 1997). Il pourra varier également en fonction de la taille du réservoir gazeux (air, habituellement) dans le réacteur (système ouvert ou fermé) (Deneele, 2002).

1.3.6 Rapport liquide/solide

Le rapport entre volume de liquide et masse de solide est sans doute le facteur le plus important ; il doit éviter à la fois une saturation trop rapide de la solution et une trop grande dilution qui empêcherait l'analyse des solutions (van der Sloot et al., 1996, Fällmann, 1997). La plupart des tests de lixiviation sont basés sur un rapport liquide/solide = 10 (volume/masse) (AFNOR, Chemical sensitivity test).

1.3.7 Durée d'exposition

La durée d'un essai peut varier de quelques heures (par exemple AFNOR X 31-210 dure 4 heures) à quelques jours (Chemical sensitivity test, van der Sloot et al., 1996), voire à quelques semaines ou mois (Ettler, 2000). Cette durée d'essai est difficile à estimer et dépendra bien sûr de l'ensemble des paramètres susceptibles d'intervenir dans le processus d'altération simulé. Selon van der Sloot et al. (1996) la libération des composés toxiques à partir d'un déchet est un processus trop complexe pour être évalué par un test de lixiviation simple. D'ailleurs, le comportement des déchets à long terme ne peut pas être prévu à partir d'un tel test (Albino et al., 1996); la méthode d'extraction en continu, développée par Humez et Prost, permet par contre de simuler le comportement du solide durant plusieurs dizaines ou centaines d'années, selon le débit utilisé et la pluviométrie locale (Humez et al., 1997; Humez et Prost, 1999; Davranche et al., 2003).

1.3.8 Matière organique

La matière organique présente dans les formations naturelles est généralement constituée de macromolécules complexes (acides humiques, acides fulviques) qui sont les produits de la biodégradation de la matière vivante. Les études expérimentales montrent que les acides organiques dissous dans l'eau accélèrent l'altération des silicates et qu'ils ont une forte affinité pour les ions métalliques (Bennett et al., 1988, Gin, 1994).

1.4 Protocole expérimental – lixiviation des poudres « en batch »

Les mécanismes d'altération des scories en milieu aqueux sont encore mal connus, en dépit de nombreuses expériences. A l'opposé de ce qui se passe dans le milieu naturel, un grand nombre de paramètres sont accessibles lors d'expérience en laboratoire, notamment l'état initial du matériau et des conditions d'altération. Il est également plus facile de suivre l'évolution de la solution altérante en fonction du temps.

Pour la simplicité du dispositif expérimental les essais de type « batch » ont été choisis. Deux séries d'expériences ont été réalisées. La première vise à étudier le comportement du matériau (scorie) dans le milieu neutre (l'eau MilliQ) avec un pH initial égal à 5,6. La seconde étudie le comportement des scories dans un milieu acide avec un pH d'environ 4, ce qui a pour but d'imiter l'acidité des eaux de pluies dans la région d'étude (Hlawiczka et al., 2003).

Le but de ces expériences est principalement d'avoir un ensemble de premiers résultats permettant de déterminer les cinétiques de relargage de différents métaux (Zn, Pb) en fonction du temps et du changement de pH (ajusté ou non pendant toute l'expérience). Dans notre expérience, on propose les études similaires sur des solutions et sur des solides. Cela nous permettra de comparer le comportement des différentes phases primaires dans deux conditions différentes et la mise en solution de métaux. Il s'agit principalement d'un travail prospectif qui pourra par la suite donner lieu à des approfondissements.

1.4.1 Choix et préparation des échantillons

En tenant compte des différences dans la composition chimique et minéralogique, les matériaux de la paragenèse 1-1 et de la paragenèse 1-2 de la scorie de type 1 ont été choisis. Cette scorie se caractérise par des teneurs élevées en Zn et Pb, mais ces deux paragenèses se différencient par leurs teneurs en Zn et Pb (Tableau V.1) et leurs compositions minéralogiques (CH21 : zincite, willémitte, spinelle zincifère, CH18 : monticellite, spinelle zincifère, mélilite, leucite).

Tableau V.1. Compositions chimiques globales des scories CH18 et CH21 utilisées pour les essais de lixiviation (limites de détermination et incertitudes sont présentées dans l'Annexe V.1).

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂		ZnO	PbO
CH18	27,72	6,62	29,68	1,21	8,39	20,52	<l.d.	0,28	0,27		2,1	0,09
CH21	11,35	14,49	16,73	0,49	5,59	6,02	<l.d.	0,12	0,39		29,65	6,87

Avant les expériences sur les deux échantillons la chimie globale et la diffraction aux rayons X ont été effectuées pour connaître leurs compositions chimiques et minéralogiques.

1.4.2 Description du dispositif expérimental

1.4.2.1 Essais avec l'eau MilliQ à pH initial $\approx 5,6$

5 g du matériau ont été introduits dans les flacons en polyéthylène. Ensuite, 50 mL d'eau MilliQ, au pH initial d'environ 5,6, ont été ajoutés dans les flacons. Tous les flacons ont été hermétiquement fermés, puis posés dans l'agitateur à température ambiante ($\approx 22^\circ\text{C}$) et agités avec 30 tours par minute pendant toute la durée de l'expérience.

Afin d'éviter le renouvellement de la solution on a utilisé un flacon pour chaque durée. Ainsi, deux séries de 13 flacons pour chaque échantillon ont été mises en œuvre pour effectuer notre essai de lixiviation.

Les solutions ont été dosées à 0, 3, 6, 12, 24, 48 heures et 4, 8, 16, 32, 64, 128 et 160 jours. Pendant toute l'expérience le pH des échantillons a été régulièrement mesuré.

1.4.2.2 Essais avec l'eau MilliQ acidifiée à pH fixe ≈ 4

5 g du matériau ont été introduits dans des flacons en polyéthylène. Ensuite, 50 mL d'eau acidifiée (HNO₃) à pH 4 ont été ajoutés dans les flacons. Tous les flacons ont été hermétiquement fermés. Les flacons ont été posés dans l'agitateur à température ambiante ($\approx 22^\circ\text{C}$) et agités avec 30 tours par minute pendant toute la durée de l'expérience.

Afin d'éviter le renouvellement de la solution on a utilisé un flacon pour chaque durée. Ainsi, deux séries de 12 flacons pour chaque échantillon ont été mises en œuvre pour effectuer notre essai de lixiviation.

Les solutions ont été dosées à 0, 1, 3, 6, 12, 24, 48 heures et 4, 8, 16, 32 et 64 jours. Pendant toute l'expérience, le pH des échantillons a été régulièrement mesuré et ajusté à 4 en ajoutant de l'acide nitrique concentré.

1.4.2.3 Analyses des solutions

Après le temps de lixiviation prévu, à chaque échéance, le pH a été mesuré avec un pHmètre (Titralab TIM 865) avec une précision sur le pH de +/- 0,05, étalonné avant chaque série de mesures par des solutions tampons à pH 4 et 7. Les solutions ont été ensuite filtrées sous vide à 0,45 μm puis immédiatement acidifiées à l'acide nitrique pour conservation. Les solutions ont été gardées au frais jusqu'au jour de leurs analyses. Les analyses du plomb et du zinc ont été faites par AAS (flamme) au Laboratoire de Géologie. Le calcium, le magnésium, le sodium et le potassium, ainsi que le SO_4^{2-} ont été analysés par chromatographie ionique (Dionex DX120) au Laboratoire des Sciences de l'Eau & de l'Environnement (Faculté des Sciences de Limoges).

1.4.2.4 Analyse des échantillons solides

Après filtration, les échantillons récupérés (poudre) correspondant aux durées de lixiviation de 32 et 64 jours pour l'essai avec l'eau acidifiée, et de 64 et 128 jours pour l'essai avec l'eau MilliQ, ont été rincés plusieurs fois dans l'eau déminéralisée, puis séchés et stockés dans les flacons fermés. Ensuite, les poudres récupérées ont été analysées aux DRX et au MEB-EDS.

1.5 Description des résultats

1.5.1 Evolution du pH

Dans l'essai à pH fixe ≈ 4 , le pH a été régulièrement contrôlé et stabilisé à 4 en ajoutant quelques gouttes d'acide nitrique concentré, et ceci quel que soit le type d'échantillon (CH18 et CH21). Pendant toute la durée de l'essai le pH a augmenté régulièrement. Au début d'expérience le pH a remonté jusqu'à 8,3 pour CH18 et 7,5 pour CH21. Ensuite, après chaque

ajustement du pH à 4, au bout de quelques heures le pH de nouveau remontait et se stabilisait autour de 6 pour les deux échantillons. Ceci indique donc une consommation régulière de protons en solution. A la fin de l'essai, l'augmentation du pH a été plus faible que au début de l'essai (Figure V.1).

Dans l'essai à pH initial 5,6, pour les deux types d'échantillons, le pH a augmenté rapidement (quelques minutes) autour de 7,9 pour CH18W et 6,9 pour CH21W. Ensuite, jusqu'au 32ème jour d'expérience, le pH dans les deux échantillons est monté progressivement jusqu'à 8,5 pour CH18W et 8,2 pour CH21W. Jusqu'au 128ème jour on a toujours observé une augmentation légère de pH pour l'échantillon CH21W (8,3 au 64ème jour et 8,7 au 128ème jour). C'est n'est pas le cas pour l'échantillon CH18W, pour lequel le pH a commencé diminuer et se stabiliser autour de pH 7,7 et 7,9 entre les 64ème et 128ème jours d'expérience. Après le 128ème jour, et jusqu'à la fin de notre expérience, le pH dans les deux échantillons a diminué légèrement : 7,5 pour CH18W et 8,5 pour CH21W (Figure V.2).

L'évolution du pH est un phénomène typique dans les interactions entre un solide et une solution non tamponnée (Ettler, 2000). L'augmentation du pH est un fait courant, car le proton (H^+) est consommé dans des réactions d'hydrolyse (Strömberg et Banwart, 1999a). Une chute du pH peut s'expliquer par la formation des phases secondaires qui produisent de l'acidité (Strömberg et Banwart, 1994).

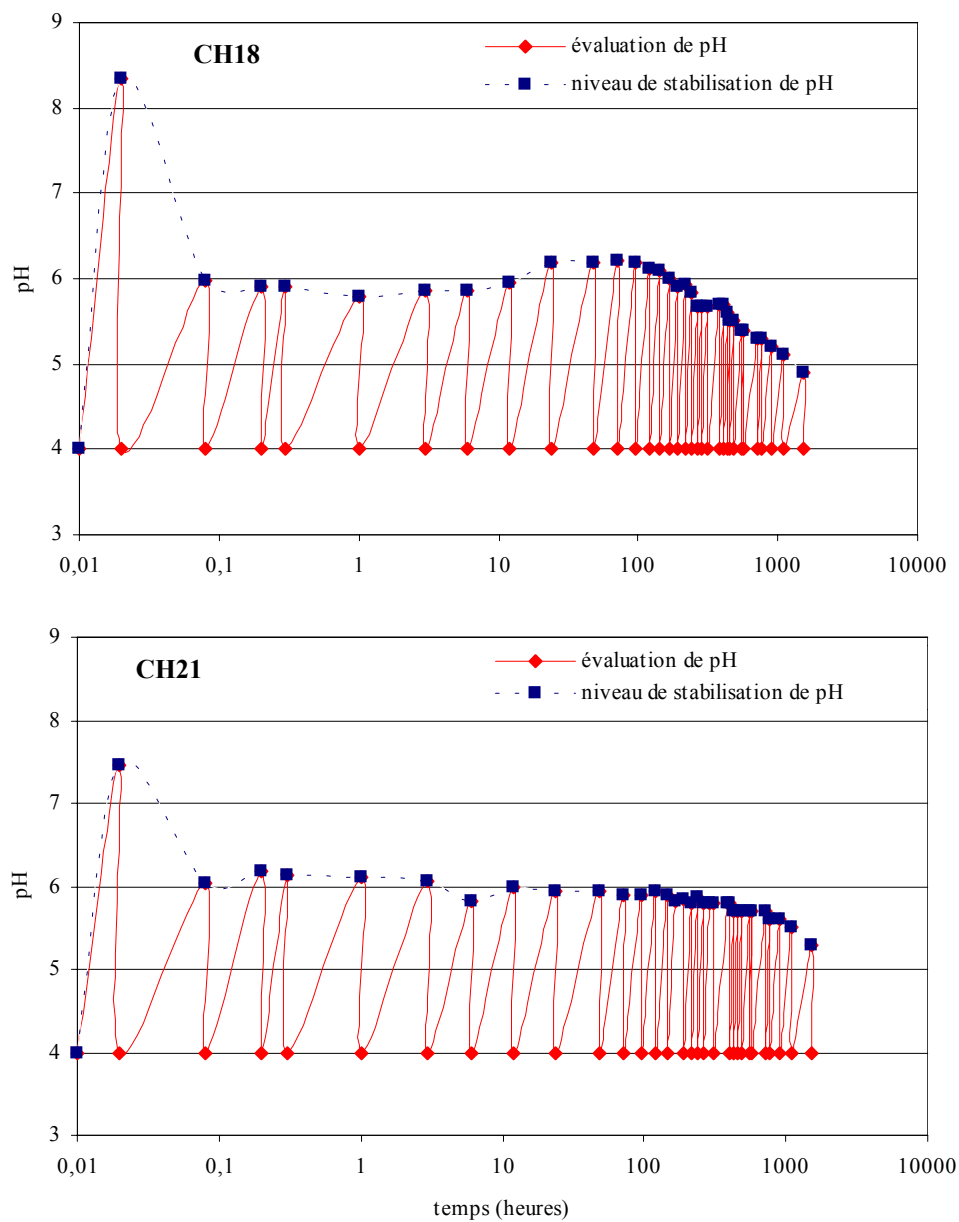


Figure V.1. Evolution du pH dans les lixiviats (CH18 et CH21) au cours du temps pour l'essai à pH fixe ≈ 4 . Les points en bleu correspondent au pH après équilibre et réaction, avant de le ramener à 4 (en rouge).

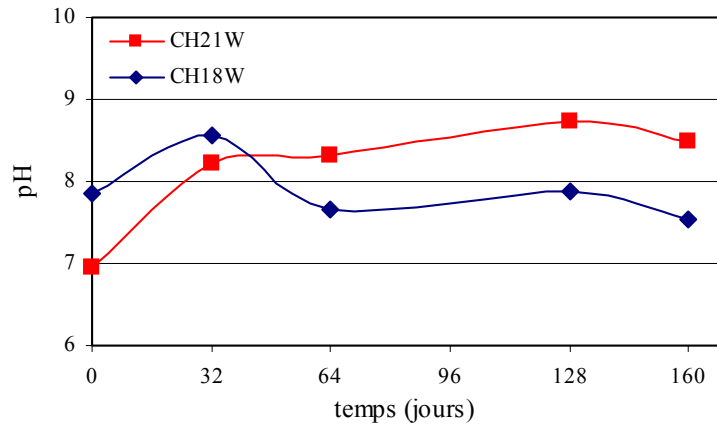


Figure V.2. Evolution du pH dans les lixiviats (CH18W et CH21W) au cours du temps pour l'essai à pH initial 5,6

1.5.2 Analyses des cations

1.5.2.1 Calcium (Ca)

Les teneurs en Ca dans les matériaux solides initiaux sont les suivantes (% en poids de CaO) : 20,52 (CH18) et 6,02 (CH21). Les sources principales de Ca dans les scories sont la ménilite, la monticellite et le gypse. Le comportement du calcium pendant les essais dépend de l'évolution de pH (Figure V.3).

Le comportement du calcium dans l'essai à pH fixe égal à 4 dans les deux échantillons est différent. Dans l'échantillon CH18 la concentration augmente progressivement pendant toute l'expérience. En revanche, dans l'échantillon CH21, le calcium est mis en solution rapidement dans les premiers jours, pour ensuite diminuer progressivement jusqu'à la fin de l'essai.

Pour l'essai à pH initial 5,6 le calcium dans les deux échantillons (CH18 et CH21) se comporte de la même façon. Dans un premier temps une quantité importante est libérée, ensuite on note la stabilisation des taux de lessivage jusqu'à environ le 60ème jour d'expérience. Après les concentrations de calcium diminuent jusqu'au 128ème jour pour remonter assez rapidement jusqu'à la fin de l'essai.

1.5.2.2 Magnésium (Mg)

Les teneurs en Mg dans les scories sont les suivantes (% en poids de MgO) : 8,59 (CH18) et 5,59 (CH21). Le magnésium provient surtout de nésosilicates, des spinelles et de sulfates de magnésium (epsomite et hexahydrate).

Dans le milieu acide (pH fixe à 4), le comportement de Mg est différent pour chaque échantillon (Figure V.3). Pour l'échantillon CH18 la mise en solution est importante en début d'essai, puis diminue ensuite progressivement pour devenir faible en fin d'essai. La lixiviation de Mg dans l'échantillon CH21 ne donne lieu qu'à une faible mise en solution, qui n'augmente que lentement jusqu'à la fin de l'essai.

Dans l'essai à pH initial 5,6 la lixiviation de Mg dans les deux échantillons paraît similaire. Il semble y avoir une variation périodique, qui pourrait être liée aux variations de pH.

1.5.2.3. Potassium (K)

Les teneurs en potassium dans les deux échantillons initiaux sont les suivantes (% en poids de K₂O) : 0,28 (CH18) et 0,12 (CH21). Le potassium provient des rares feldspathoïdes présents (leucite).

Dans le milieu acide (pH fixé à 4) le potassium de l'échantillon CH21 est mis en solution progressivement au cours de tout l'essai (Figure V.3). Le potassium de l'échantillon CH18 se libère en début de l'essai, ensuite après 20 jours il y a une diminution de taux de K, puis une augmentation régulière jusqu'à la fin de l'expérience.

Le comportement du potassium dans l'essai à pH initial 5,6 est peu différent pour les deux échantillons. Pour l'échantillon CH18 on observe une variation périodique semblant liée aux variations du pH (cf. Figure V.2). Pour l'échantillon CH21, il n'y a que peu de variations, sauf en fin d'expérience.

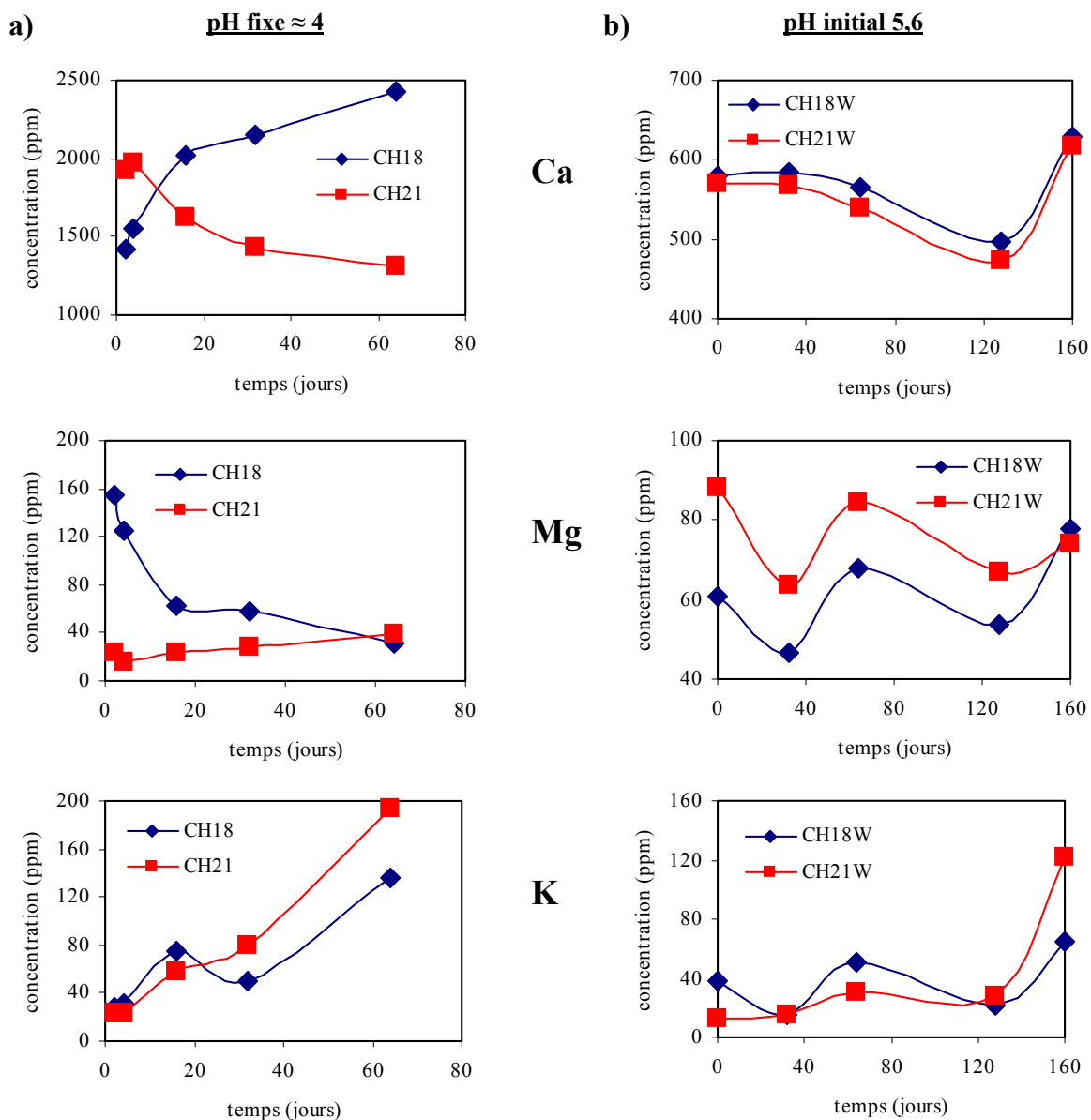


Figure V.3. Représentation de l'évolution de la concentration de Ca, Mg, et K pour les essais : a) à pH fixe 4 et b) à pH initial 5,6. Tous les valeurs mesurées de concentration de cations sont présentées dans l'annexe V.2 et annexe V.3)

1.5.2.4. Zinc (Zn)

Les teneurs initiales en zinc dans les poudres initiales sont les suivantes (% en poids de ZnO) : 2,1 (CH18) et 29,65 (CH21). Le zinc provient surtout de zincite, de willémite, de spinelle et de méililite. Dans les deux types d'essai on observe des évolutions de la concentration du zinc très différentes. Les courbes de lixiviation montrent une nette différence entre la libération de Zn en condition acide à pH fixe ≈ 4 et à pH initial 5,6 (Figure V.4).

Dans le milieu acide (pH fixé à 4) la lixiviation du zinc est très importante, surtout pour l'échantillon CH21 et la mise en solution de ce métal est progressive au cours de temps. Après 64 jours de l'expérience notre calcul montre que pour l'échantillon CH21 2,6 % en poids de zinc total a été mis en solution et pour l'échantillon CH18 1,3 % en poids de zinc total.

En revanche, dans l'essai à pH initial 5,6 les concentrations de zinc sont beaucoup plus faibles (voire inférieures à la limite de détection pour CH18) que dans l'essai dans le milieu acide à pH fixe. Les courbes de lixiviation se présentent de façon différente pour les deux échantillons. Dans l'échantillon CH21, en début d'essai la libération du zinc est importante et ensuite la mise en solution diminue assez rapidement pour devenir très faible en fin d'essai. Dans l'échantillon CH18 les concentrations de zinc restent en dessous de la limite de détection de l'AAS-flamme, même si le relargage semble augmenter ponctuellement vers la fin. Le dosage de Zn pour cet échantillon par AAS-four pourrait donner les résultats plus précis.

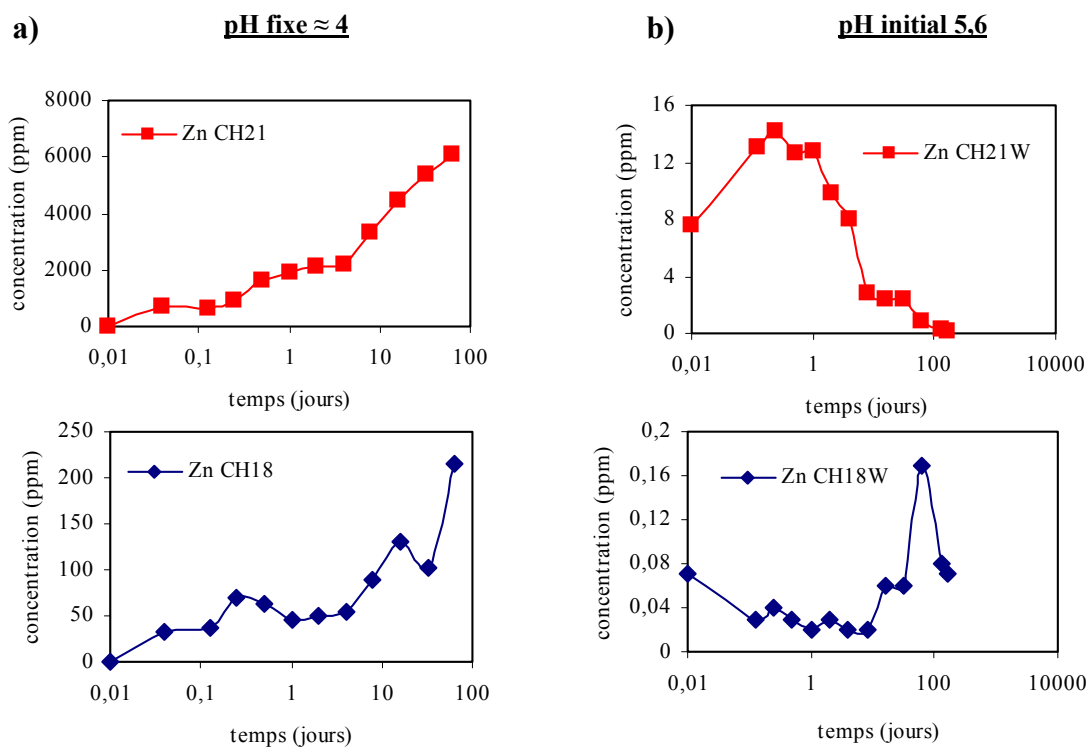


Figure V.4. Représentation (en utilisant une échelle logarithmique pour le temps) de l'évolution de la concentration de Zn dans les solutions pour les essais : a) essai à pH fixe 4 et b) essai à pH initial 5,6. Toutes les valeurs de concentration de zinc sont présentées dans l'annexe V.2 et annexe V.3.

1.2.3.5. Plomb (Pb)

Les teneurs en plomb dans les échantillons initiaux sont les suivantes (% en poids de PbO) : 0,09 (CH18) et 6,87 (CH21). Le plomb est présent principalement dans les ménilites, les feldspaths et les feldspatoïdes.

Dans le milieu acide la libération de plomb est plus importante dans l'échantillon CH21. Mais, les tendances des courbes de lixiviation paraissent similaires pour les deux échantillons (Figure V.5a). A la fin de l'essai dans la solution on retrouve les concentrations maximales en plomb (poids en plomb total) : 0,04 % pour CH21 et 0,06 % CH18.

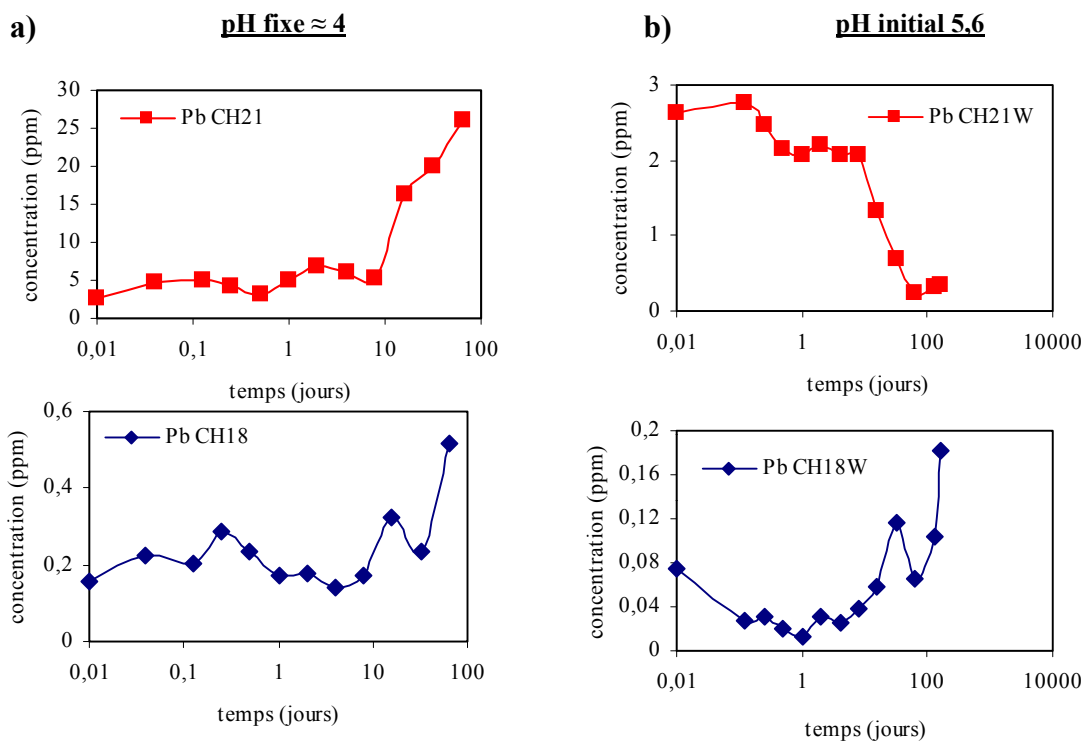


Figure V.5. Représentation (en utilisant une échelle logarithmique pour le temps) de l'évolution de la concentration de Pb dans les solutions pour les essais : a) essai à pH fixe 4 et b) essai à pH initial 5,6. Toutes les valeurs de concentration de cations sont présentées dans l'annexe V.2 et annexe V.3.

Dans l'essai à pH initial 5,6 le comportement du plomb est très différent pour chaque échantillon (Figure V.5b). Dans l'échantillon CH21 il y a une mise en solution en début d'essai (max. 0,004% en poids de plomb total) qui diminue ensuite progressivement pour devenir très faible (<0,001 % en poids de plomb total) en fin d'essai. La mise en solution du plomb en CH21 à au début de l'essai est maximale, mais la fin de l'essai est pratiquement négligeable. Dans l'échantillon CH18, en début d'essai, le lessivage de plomb semble diminuer

progressivement pour se stabiliser et augmenter ensuite à la fin de l'essai; mais on se trouve ici en limite de détection (le dosage par AAS-four devrait être envisagé pour cet échantillon). A la fin d'expérience, la mis en solution de plomb est 0,02 % en poids de plomb total pour CH18.

1.5.3 Analyses des sulfates (SO_4^{2-})

Les sulfates ont été mesurés seulement pour l'essai à pH initial 5,6; en effet, l'acidification à pH 4 par HNO_3 perturberait l'analyse des sulfates par chromatographie ionique. Les courbes d'évolution des taux de lessivage des sulfates révèlent leur libération progressive dans le temps (Figure V.6). Ce résultat nous indique une dissolution progressive des phases solides sulfatées présentes dans les deux échantillons initiaux de scories.

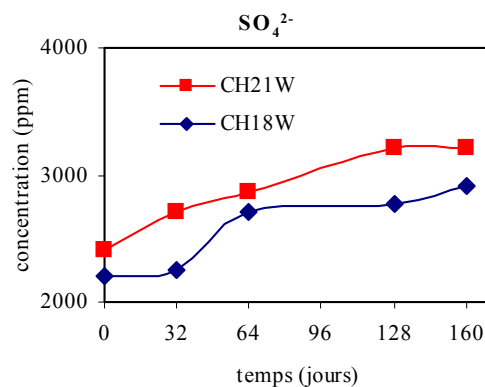


Figure V.6. Représentation de l'évolution de la concentration de SO_4^{2-} pour l'essai à pH initial 5,6

1.5.4 Analyses des phases solides (poudres)

L'étude microscopique (MEB) des solides (les poudres) sont très intéressantes et importantes pour compléter les données obtenues sur la mise en solution de différents éléments dans notre échantillon. Les observations de phases primaires avant et après des essais de lixiviation permettront d'estimer leur résistance à l'altération artificielle. L'état de surface nous dira dans quel point la phase aurait été déstabilisée dans les conditions données. Ensuite, en comparaison avec les analyses de solutions on aura les données plus complexes sur le relargage sélectif des éléments issus de phases primaires.

1.5.4.1 Echantillon CH21

Avant essai

L'analyse par DRX de l'échantillon CH21 avant les essais montre la présence de la willémité, de la zincite, de la mélilite, du spinelle et du gypse (Figure.V.7).

Sur les images du MEB (SE), on observe des phases avec la surface lisse et non transformée. Des cristaux automorphes de spinelles et des cristaux xénomorphes de willémité, de zincite et de mélilite forment essentiellement les poudres (Figure.V.7).

Après 64 jours à pH fixe ≈ 4

L'analyse par DRX de la poudre récupérée après 64 jours dans la solution à pH fixe ≈ 4 montre un changement considérable dans sa composition minéralogique. Tout d'abord, on ne retrouve plus de gypse, de mélilite et de zincite. En revanche, de l'anglésite apparaît comme phase néoformée. La willémité et les spinelles sont toujours présentes dans les poudres (Figure.V.8).

La surface des phases solides est transformée. Les spinelles ont la surface corrodée. En plus, à la surface des spinelles on observe des efflorescences d'anglésite et une phase mal formée composée : Pb, Zn, As, Ca, Si et O (Figure.V.8).

Après 160 jours à pH initial 5,6

Les poudres qui sont restées 160 jours dans la solution à pH initial 5,6 semblent être peu transformées. Sur le diffractogramme on retrouve les mêmes phases que dans les poudres avant l'essai de lixiviation. L'altération semble donc très limitée (Figure V.9).

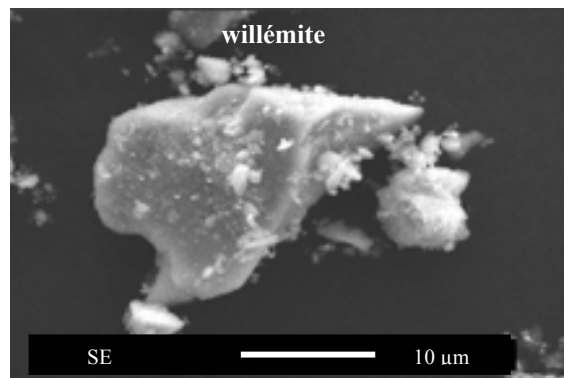
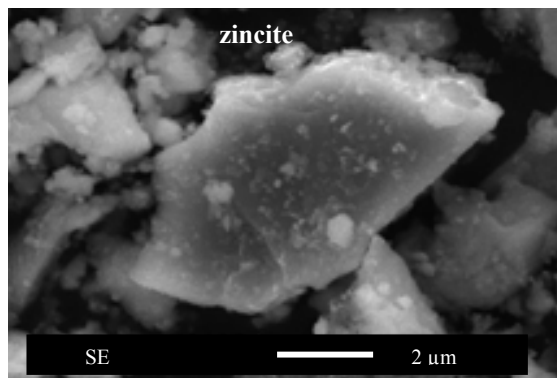
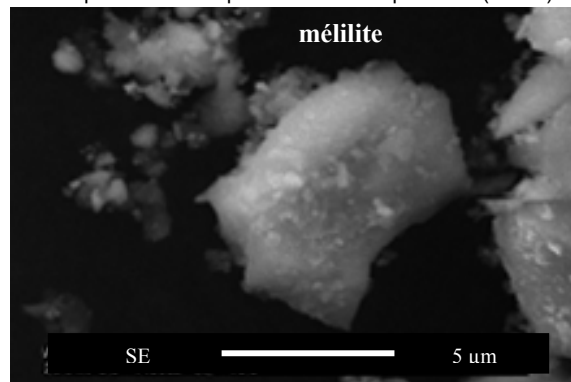
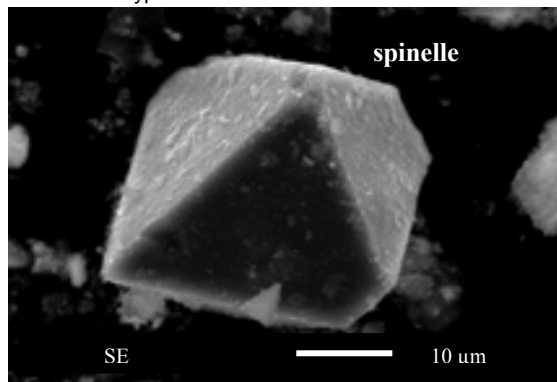
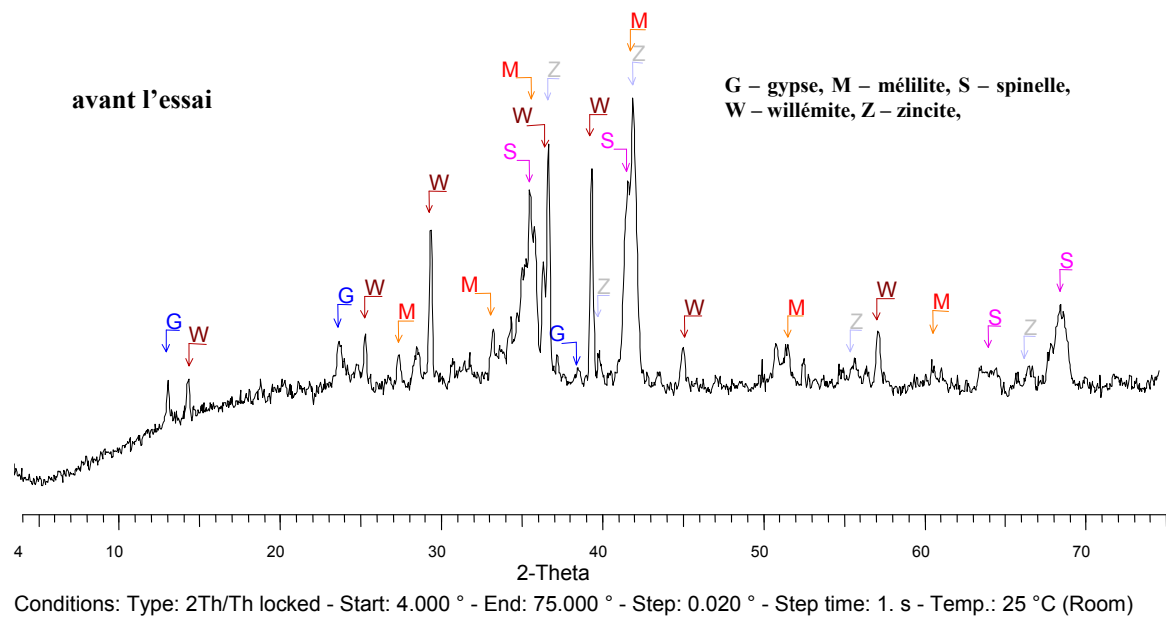


Figure V.7. Echantillon CH21 ;diffractogramme et images SE des phases primaires avant les essais de lixiviation.

64 jours à pH ≈ 4

A - anglésite, S - spinelle,
W - willémite

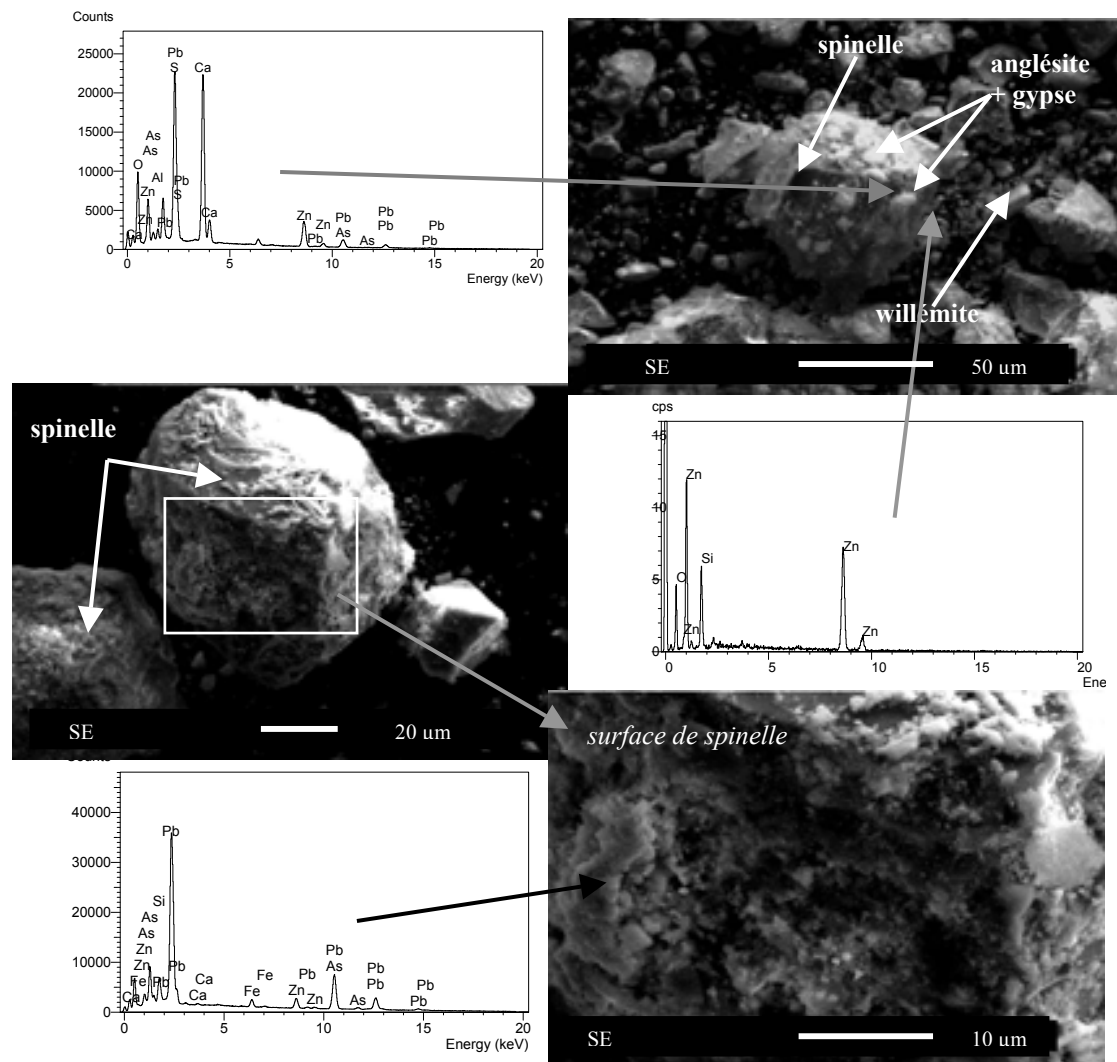
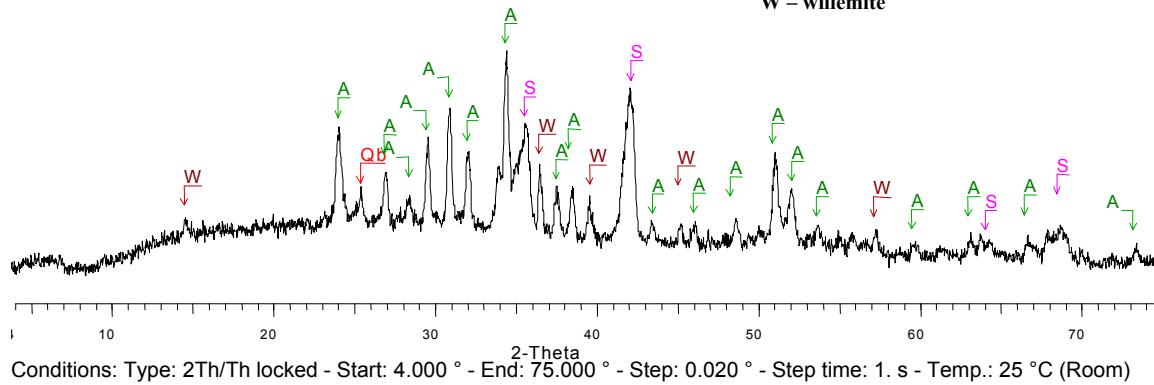
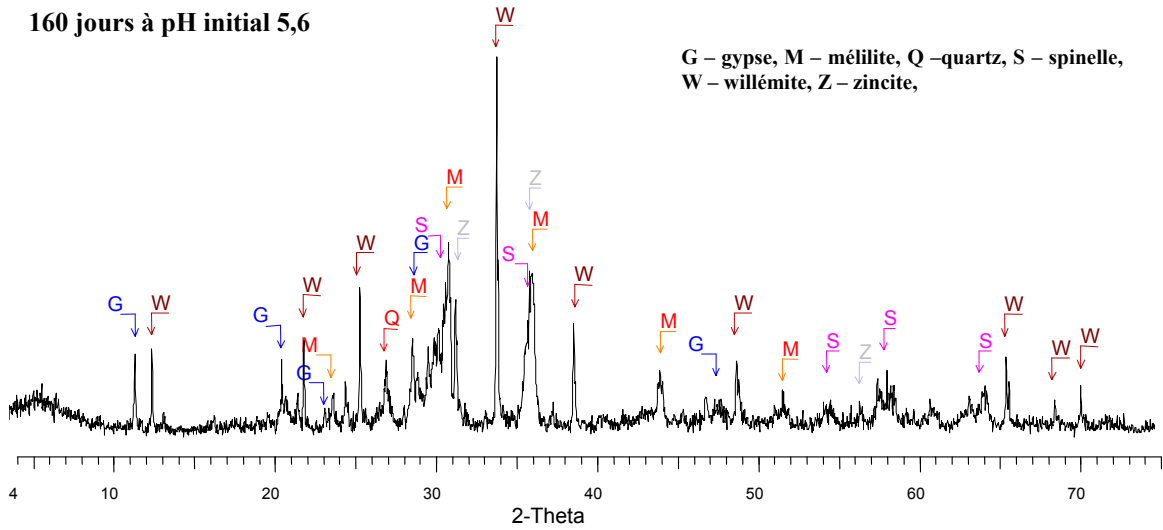


Figure V.8. Echantillon CH21 ; diffractogramme et images SE et spectres EDS des phases altérées 64 jours dans l'eau acidifiée avec le pH contrôlé et fixé à 4

160 jours à pH initial 5,6



G – gypse, M – mélilite, Q –quartz, S – spinelle,
W – willémite, Z – zincite,

Conditions: Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 75.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room)

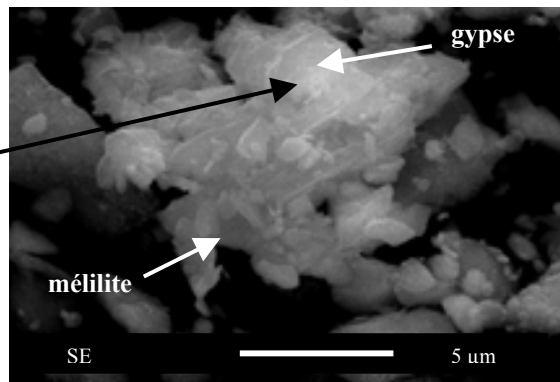
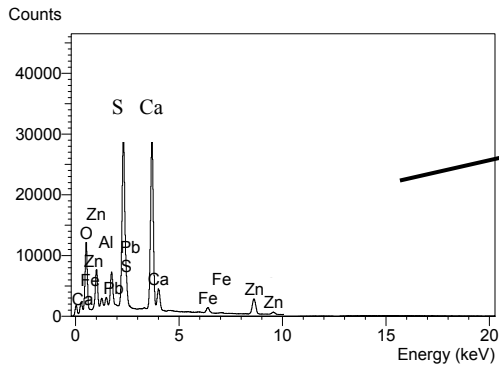
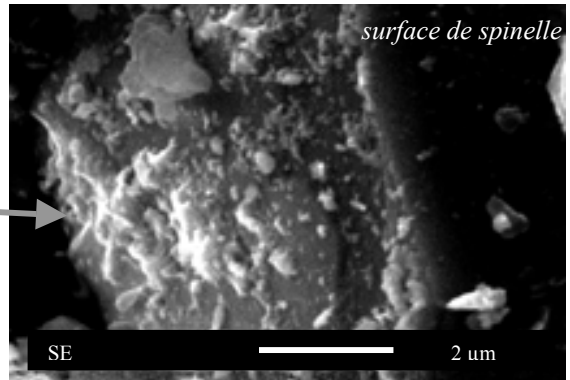
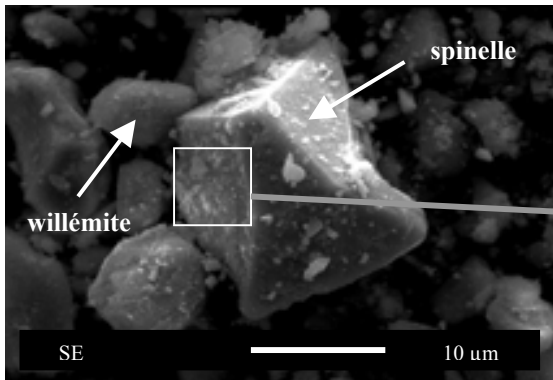


Figure V.9. Echantillon CH21 : diffractogrammes et images SE et spectre EDS des phases altérées 160 jours dans l'eau MilliQ avec le pH initial 5,6.

1.5.4.2 Echantillon CH18

Avant essai

L'analyse par DRX de l'échantillon CH18 avant les essais montre la présence de la monticellite, du spinelle, de l'hématite et du gypse (Figure.V.10).

Sur les images du MEB (SE), on observe des phases avec la surface lisse et non transformée. De grands grains de monticellite (jusqu'à 20 µm) dominent. Les rares sont des grains de spinelles, de l'hématite et du gypse (Figure.V.10).

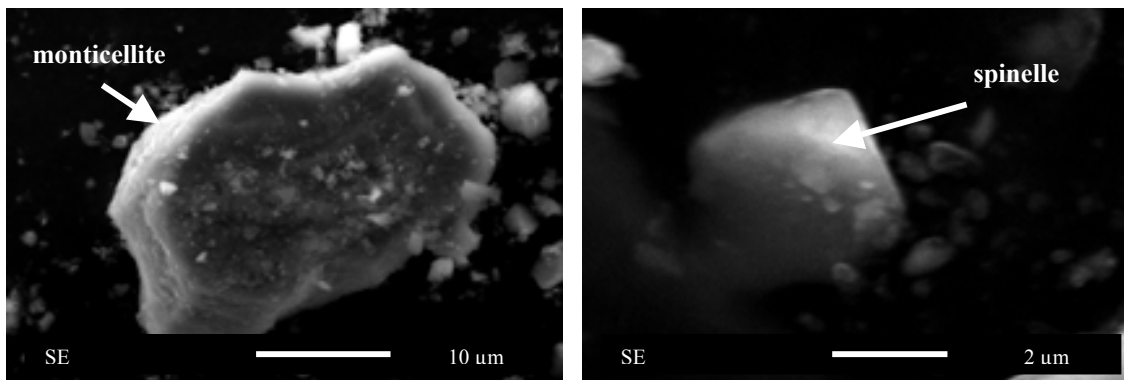
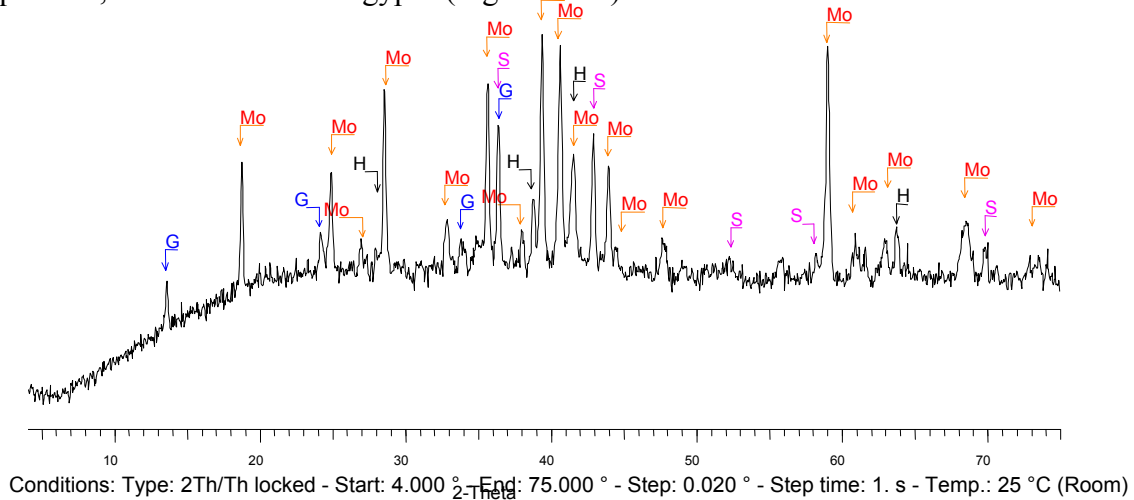


Figure V.10. Echantillon CH18 : diffractogramme et images SE des phases avant essais de lixiviation.

Après 64 jours à pH fixe 4

L'analyse par DRX après 64 jours d'essai à pH fixe ≈ 4 montre un changement considérable dans la composition minéralogique des poudres. On ne retrouve plus de gypse. D'autres phases comme de la monticellite, du spinelle et de l'hématite sont déterminées aux DRX et observées au MEB. La monticellite montre de forts signes de lessivage, sa surface est corrodée (Figure V.11).

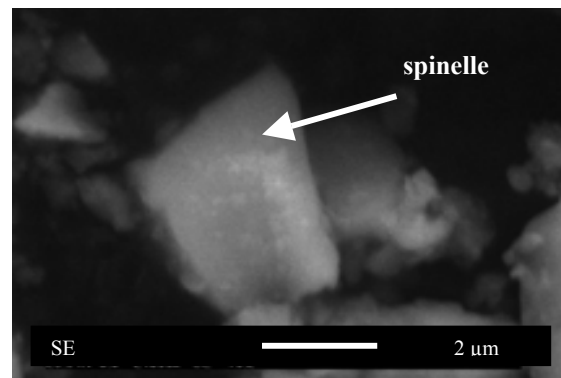
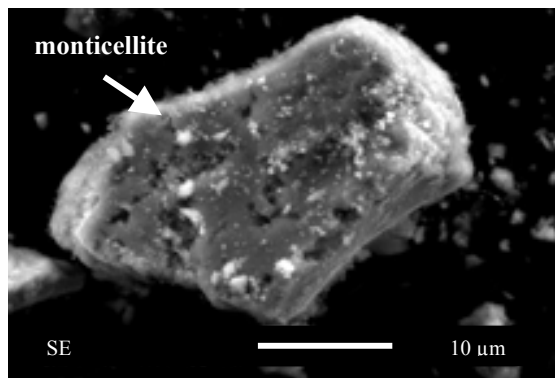
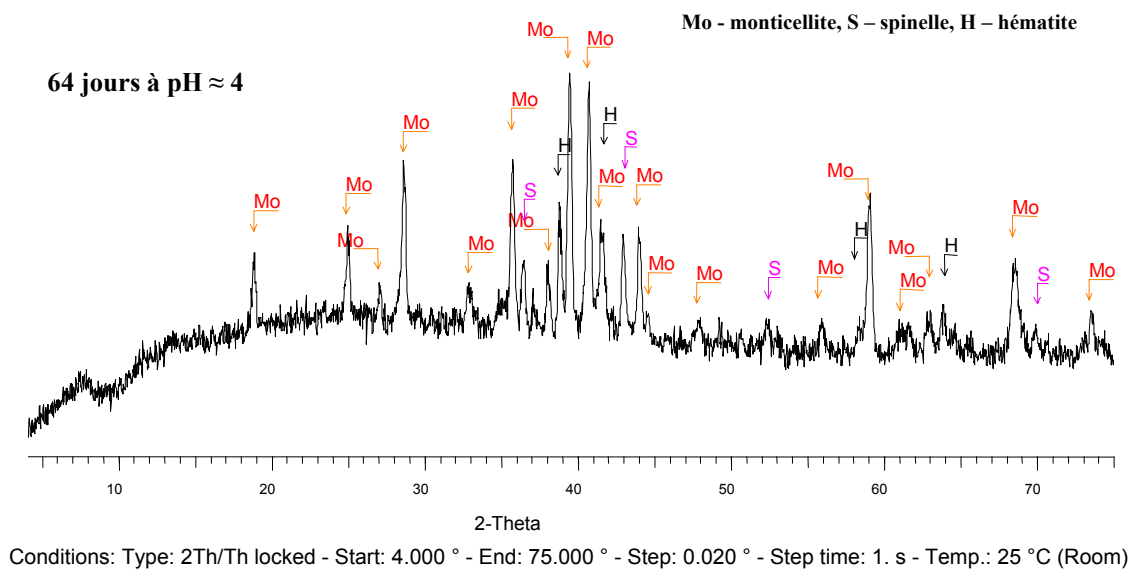


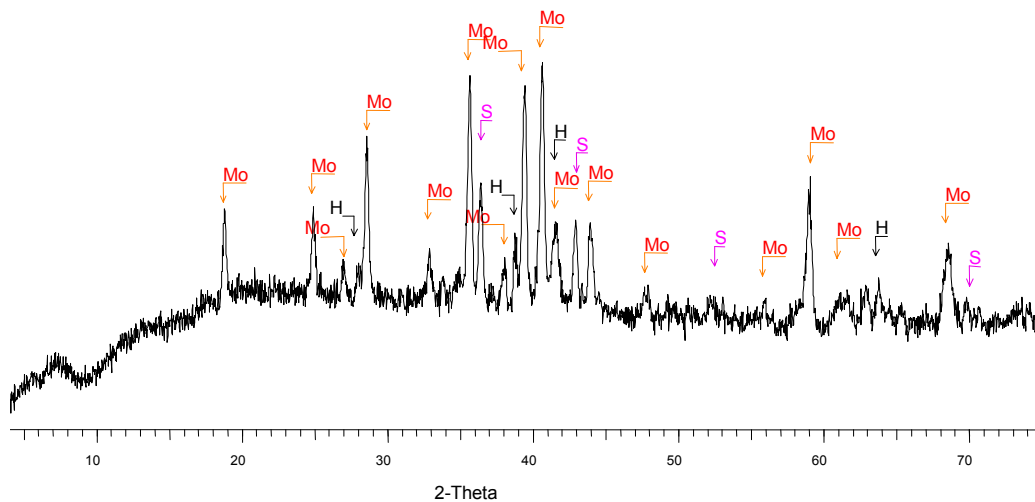
Figure V.11. Echantillon CH18 ; diffractogramme et images SE des phases altérées 64 jours dans l'eau acidifiée avec le pH contrôlé et fixé à 4

Après 160 jours à pH initial 5,6

Les poudres qui sont restées 160 jours dans l'eau à pH initial 5,6 sont peu transformées. Sur le diffractogramme on retrouve les mêmes phases que dans les poudres avant l'essai, sauf le gypse qui n'est plus présent. Sur la surface des grains de monticellite on observe des arrêtes légèrement émoussées (Figure V.12).

160 jours à pH initial 5,6

G – gypse, Mo - monticellite, S – spinelle,
H – hématite



Conditions: Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 75.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room)

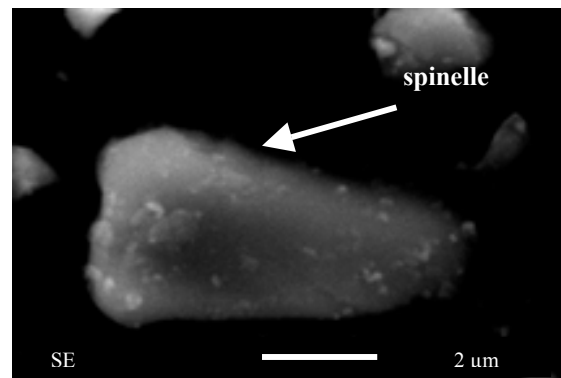
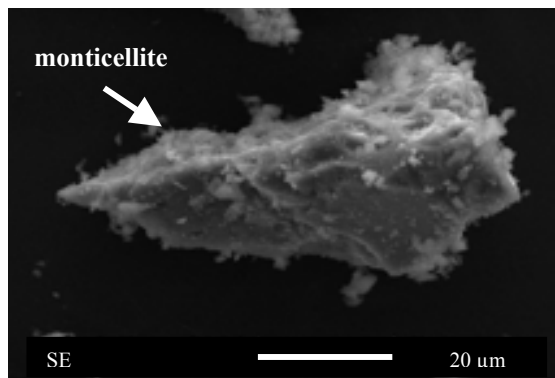


Figure V.12. Echantillon CH18 : diffractogramme et images SE des phases altérées 160 jours dans l'eau MilliQ avec le pH initial 5,6.

2 Synthèse et discussion

Les tests au laboratoire ne reflètent pas les conditions exactes qui règnent sur le site d'études mais ils permettent d'imposer et de contrôler certaines conditions choisies (ici : pH, température, temps).

Dans le milieu acide ($\text{pH} \approx 4$) l'échantillon riche en Zn et Pb (CH21) montre des signes de forte mobilisation de ces métaux. Le gypse est dissous complètement, le zinc et le plomb sont mobilisés. La quasi disparition de zincite et de mélilite (absence de pics de ces phases sur le diffractogramme DRX) est la source probable du zinc et du plomb dans les lixiviats. A $\text{pH} \approx 4$ le zinc reste en solution (Figure V.13a). La mise en solution du zinc à pH 4 est plus importante pour l'échantillon CH21 que pour CH18 (respectivement 2,6 et 1,3 % en poids par rapport au zinc total présent dans les poudres). En revanche, dans l'échantillon CH21 le plomb est immobilisé par la précipitation de l'anglésite (l'image MEB et la DRX confirment la présence d'anglésite) (Figure V.13b) et la mise en solution du Pb pour cet échantillon est plus faible à la fin de l'essai que pour CH18. L'échantillon pauvre en métaux (CH18) semble être moins touché dans le milieu acide. On observe une dissolution de gypse et des forts signes de lessivage à la surface de la monticellite.

Dans le milieu à pH initial 5,6 non ajusté, les résultats sont différents. Dans nos deux échantillons le pH évolue vers un milieu basique. Les phases semblent être moins touchées par le lessivage. Sur les diffractogrammes DRX on observe toutes les phases au début et à la fin de l'essai, sauf le gypse qui est absent à la fin de l'essai dans l'échantillon CH18. Les surfaces des phases solides sont faiblement transformées et lessivées. Le lessivage des métaux n'est pas aussi important que dans l'essai à pH 4 fixé.

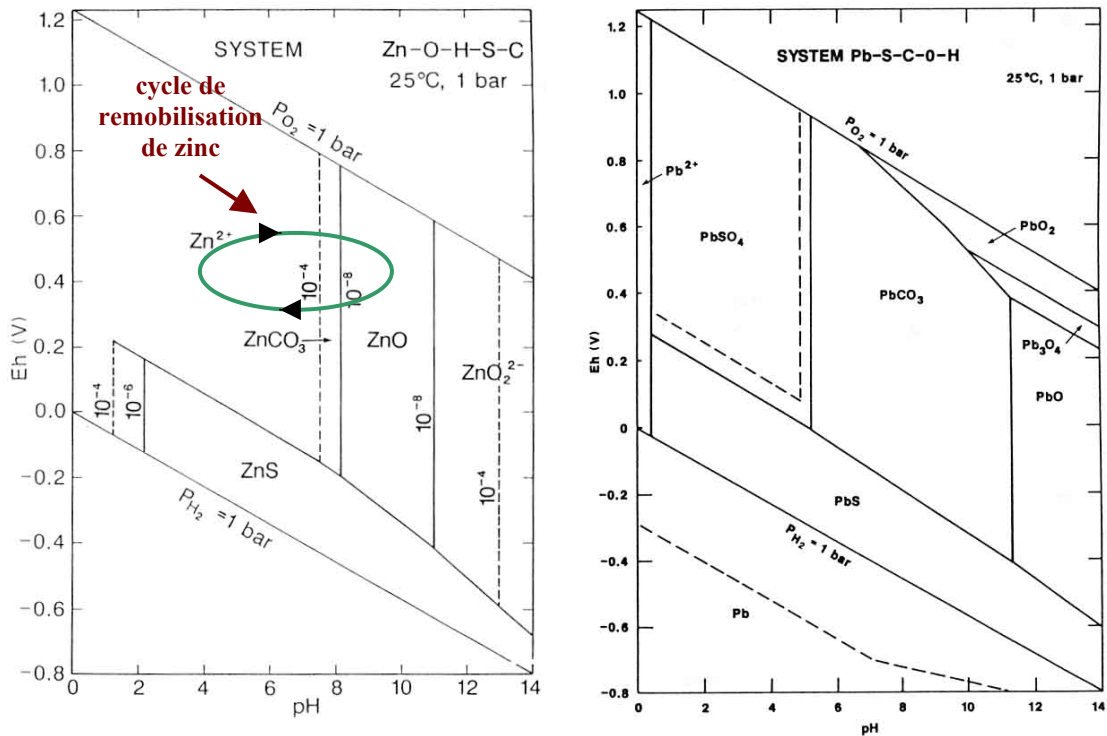
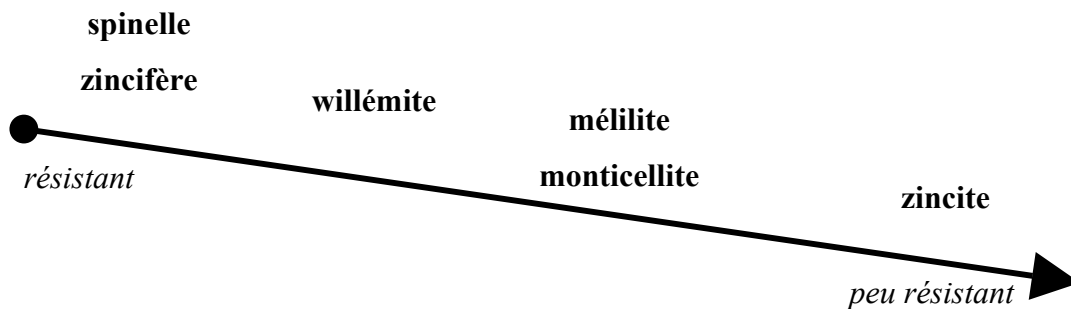


Figure V. 13. Diagramme Eh-pH d'après Brookins, 1988) :

- du système Zn-O-H-S-C ; les activités des espèces dissoutes : $Zn=10^{-6}$; $S=10^{-3}$ et $C=10^{-3}$. Dans les conditions des activités des espèces dissoutes données, ZnS se dissout en Zn^{2+} pour un pH voisin de 2,1, au dessus de la limite sulfure/sulfate ; le diagramme montre un large domaine pour Zn^{2+} , jusqu'à des pH de 7,5; pour des pH de plus en plus basiques, on rencontre $ZnCO_3$ (smithsonite), ZnO (zincite) et ZnO_2^{2-} (mais dans des conditions non naturelles).
- du système Pb-S-C-O-H : dans des conditions réductrices, la galène est l'espèce minérale stable; en absence de sulfures, ou pour des activités fortement réductrices des sulfures, le plomb natif peut être stable ; pour des conditions très oxydantes, avec un pH proche de la neutralité à basique, Pb(II) s'oxyde en Pb(III) (Pb_3O_4 : minium) puis en Pb(IV) (PbO_2 : plattnerite). Pour des conditions où C et S sont faiblement concentrés en milieu aqueux, le domaine de stabilité de Pb^{2+} est plus large.

Après les observations microscopiques au MEB le schéma d'ordre d'altération artificielle des phases primaires à pH environ 4 a pu être défini :

La transposition des résultats de essais de lixiviation mené dans le laboratoire au site étudié



est discutable. Les conditions statiques de l'essai type « batch » ne reflètent pas les conditions cinétiques sur le terrain car l'absence de renouvellement de solution extractante peut influencer des résultats d'essai. De même, l'utilisation de l'acide nitrique dans l'essai de lixiviation ne correspondent pas à la composition chimique de l'eau de pluie.

2.1 Conclusion

Les tests de lixiviation ont permis d'étudier les mécanismes d'altération et les comportements de deux échantillons de compositions minéralogiques différentes, dans deux types de conditions bien déterminées et contrôlées : dans un milieu acide à pH contrôlé et ajusté régulièrement, et dans de l'eau à pH non contrôlé.

L'étude sur le comportement des scories contenant les métaux dans les différentes conditions de pH a mis en évidence le fait que le changement cyclique de pH (acide-basique) doit être considéré comme un facteur important dans la mobilisation de zinc et de plomb.

En essayant de comparer les résultats d'expérience avec les observations sur le site (voir IV Partie) on constate que dans le deux cas le rôle du pH dans la mobilisation de métaux est très important. L'essai à pH contrôlé (pH fixé à 4) semble être le plus proche des conditions qui règnent sur les haldes où les eaux de pluie acide, de façon cyclique, influencent l'état des solides et baisse régulièrement le pH, favorisant la réaction de dissolution des phases riches en métaux (zincite, mélilite, willémite). La solution à pH 4 qui a simulé les eaux de pluies acides

tombant sur le site semble favoriser la déstabilisation des phases et le lessivage important de zinc, ainsi que le lessivage et piégeage quasi simultané de Pb sous forme de sulfates. L'augmentation périodique du pH contrôle la précipitation des phases zincifère qui sont stables en milieu plutôt basique comme par exemple la zincite.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Ce travail avait pour but la caractérisation pétrographique, chimique et minéralogique des scories provenant du traitement pyrométallurgique des minerais de zinc et la caractérisation des mécanismes qui mobilisent des métaux (zinc, plomb), piégés dans les phases minérales primaires (silicates oxydes et sulfures), lors de l'altération supergène.

Les observations macroscopiques et microscopiques ont montré que les matériaux stockés sur les haldes de Świątchłowice sont très hétérogènes et leurs origines sont variées (scories issues de la métallurgie du zinc, stériles des mines de charbon, déchets ménagers et d'autres matériaux d'origine inconnue). De même, les scories déterminées provenant de la métallurgie du zinc montrent une grande variation pétrographique, chimique et minérale qui sont liées avec les types de minerais, d'apports etc.

Tous les scories étudiées sont holocristallines. La caractérisation pétrographique et chimique a mis en évidence quatre types de scories qui se distinguent par leur chimie (teneurs en métaux), leur structure et leur composition minéralogique. Les scories de type 2 et type 3 sont les plus répandues sur le site mais elles ne contiennent qu'une petite quantité de Zn (max. 3,3 % en poids de ZnO). Les scories de types 1 se caractérisent par leur forte concentration en Zn et Pb (jusqu'à 47 % en poids de ZnO et 6,7 % en poids de PbO) mais elles ont été observées seulement dans un endroit très limité sur la pente nord des haldes. La scorie de type 4 est une scorie qui a été prélevé en petite quantité (un fragment du diamètre de quelques centimètre sous forme d'une stalactite) et pour laquelle l'analyse n'a pas été faite, mais l'étude minéralogique a mis en évidence la présence des phases primaires très riches en plomb, en zinc et en arsenic.

L'étude minéralogique des phases primaires a permis caractériser ces phases et aussi de localiser les métaux au sein de ces phases. L'étude a aussi montré que les scories contiennent un peu ou pas du tout des sulfures qui pourraient être une source potentielle de métaux et de soufre. Les silicates et des oxydes sont donc les sources des métaux. La présence de plusieurs phases riches en zinc et en plomb a être confirmée. Les phases les plus riches en zinc sont la zincite, la willémite et les spinelles zincifères. Mais ces phases, sauf les spinelles, sont peu

répandues sur site et ne jouent pas un rôle important dans la mobilisation de métaux sur l'ensemble de site. En revanche, les phases comme les mélilites, les pyroxènes et les olivines contiennent beaucoup moins de zinc ou du plomb mais elles forment l'essentiel des scories de types 2 et 3 qui sont les plus répandues sur le site et qui constituent une source potentielle importante de métaux à l'échelle du site.

Sur les scories étudiées les signes de l'altération sont observés régulièrement. La profondeur de l'altération dépend de la structure des matériaux. En général, les scories poreuses sont plus altérées que les scories massives. L'étude de l'altération a mis en évidence quatre modèles d'altérations des phases primaires (zincite, mélilite, willémite et spinelle zincifère) qui expliquent de façon simplifiée les chemins possibles de déstabilisation de phases et de mobilisation possible de métaux.

La caractérisation minéralogique des phases secondaires a mis en évidence de nombreuses phases néoformées, mais pas forcément importante en volume. En utilisant les méthodes classiques comme le MEB, les DRX et la MSE au moins vingtaine de phases ont pu être identifiées. Les sulfates (gypse, l'hexahydrate) et les oxydes de fer dominant sur le site. D'autres phases secondaires ont été observées seulement dans des endroits limités et en petite quantité. Elles sont surtout observées sur la pente nord du site où se trouvent les scories riches en zinc, en plomb et en arsenic (types 1 et 4). Les observations microscopiques ont permis aussi mettre en évidence l'ordre de précipitation de certains assemblages et de deux types de microsystemes : actif et neutre qui présentent les relations de phases secondaires avec les phases primaires.

Les tests de laboratoire ont reproduit certains des phénomènes observés dans la nature, notamment le passage d'un milieu acide à un milieu basique, les réactions de relargage et la précipitation qui accompagnent le changement de condition de pH. Les observations ont montré que deux échantillons de caractéristiques chimiques, minéralogiques et pétrographiques différentes (CH21 : zincite, willémite, spinelle zincifère, CH18 : monticellite, spinelle zincifère, mélilite, leucite) se comportent de façon différente face aux deux tests proposés (pH initial 5,6 et pH fixe 4). En général, le type de test avec un pH initial 5,6 s'est montré moins agressif que le test à pH fixe 4. Dans la durée du test à pH 5,6 on observe un relargage de métaux beaucoup moins important que dans le test à pH 4 fixe.

Les observations de l'altération naturelle et les résultats du test de lixiviation mené dans le laboratoire montrent un grand rôle du pH dans la mobilisation et précipitation de phases secondaires sur le site. Ils soulignent aussi le rôle tampon joué par les matériaux constitutifs des haldes.

Mais, même si le pH est un facteur important dans la déstabilisation des phases primaires qui forment des scories et l'accélération de largage de métaux, les conditions qui règnent sur les haldes sont plus compliquées et il existe plusieurs paramètres qui permet intervenir au cours de l'altération.

Perspectives

Les résultats présentés dans ce travail donnent des informations sur la situation qui règne sur le site : la pétrographie, la minéralogie des phases primaires et des phases secondaires, les schémas d'altération de phases secondaires.

Les méthodes utilisés dans ce travail sont les méthodes classiques utilisées en pétrographie et en minéralogie traditionnelles. Plusieurs études peuvent être envisagées afin de compléter ce travail. Tout d'abord, prenant en compte les petites tailles de plusieurs phases primaires et secondaires, il sera intéressant de faire une caractérisation supplémentaire en utilisant des méthodes non employées au cours de cette thèse qui permettent descendre au dessous de l'échelle μm (microscopie électronique à transmission MET, spectroscopie RAMAN, spectroscopie infrarouge).

La limite de ce travail est qu'on ne connaît pas le comportement des différentes phases vis à vis des conditions d'altération climatique qui règnent sur le site, il est difficile de généraliser les mécanismes d'altération. L'étude plus approfondie sur le comportement *in situ* des différentes phases (primaires et secondaires) permettra de mieux connaître les mécanismes qui contrôlent la mobilisation et le piégeage les métaux dans les phases néoformées.

Les tests statiques de lixiviation proposés, donnent un spectre large de premiers résultats qui pourront donner lieu à des approfondissements. Pour s'approcher au mieux des conditions naturelles, des essais de lixiviation simulant le système dynamique (par exemple en colonnes) pourrait être menés. Pour simuler la précipitation naturelle, la préparation artificielle de solutions identiques à l'eau de pluie devrait être également envisagé. Enfin, les tests de lixiviation peuvent être complétés par une simulation thermodynamique.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

AFNOR (1994) : Essai de lessivage d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification (norme X 31-11), 13 p.

Aagaard P., Helgeson H.C. (1982) : Thermodynamic and kinetic constraints on reaction among mineral and aqueous solutions.I. Theoretical considerations. *Am. J. Sci.* 282, 237-285

Albino V., Cioffi R., de Vito B., Santoro L. (1996) : Evaluation of solide waste stabilisation processes by means of leaching tests. *Environ. Technol.*, 17, 309-315.

Andrade F.R.D., Maringolo V., Kihara Y. (2003): Incorporation of V, Zn and Pb into the crystalline phases of Portland clinker. *Cement and Concrete Research*, 33, 63-71.

Azam S. (2003) : Influence of mineralogy on swelling and consolidation of soils in eastern Saudi Arabia. *Can. J. Geotech./Rev. Can. Geotech.* 40(5): 964-975.

Bailey S.W. (1984) : Micas. Classification and Structures of the Micas. *Reviews in Mineralogy*, vol. 13, 1-12.

Baronnet A. (1988) : *Minéralogie*.Dunod. Collection « Géoscience ». 184 p.

Bariand P., Cesbron F., Geffroy J. (1977) : *Les minéraux. Leurs gisements, leurs associations*. Edition du BRGM : Minéraux et Fossiles, 489 p.

Bea H.R., Barna R., Méhu J., van der Sloot H., Moszkowicz P., Desnoyers C. (1997) : Assessment of chemical sensivity of Waelz slags. In *Wascon'97 – Waste Materials in Construction. Putting the Theory into Practice* (J.J.J.M. Goumans, G.J. Senden, H.A. van der Sloot, eds) *Proceedings*, Houthem St. Gerlach Netherlands, 647-660.

Bennett P.C., Melcer M.E., Siegel D.I., Hassett J.P (1988): The dissolution of quartz in dilute aqueous solutions of organic acids at 25°C. *Geochim. Cosmochim.Acta*, 52, 1521-1530.

Bielankin D.S., Iwanow B.W., Lapin W.W. (1957) : *Petrografia kamieni sztucznych (Pétrographie des pierres synthétiques)*. Wydawnictwo Geologiczne , 740 p.

Bindi L., Czank M., Röthlisberger F., Bonazzi P. (2001) : Hardystonite from Franklin Furnace : A natural modulated melilite. *American Mineralogist*, 86, 747-751.

Bol L.C.G.M., Bos A., Sauter P.C.C., Jansen J.B.H. (1989): Barium-titanium-rich phlogopites in marbles from Rogaland, southwest Norway, *American Mineralogist*, 74, 439-447.

Bolewski A., Manecki A. (1993): *Mineralogia szczegółowa*. Wydawnictwo PAE, Warszawa, 663 p.

Brady P.V., Walther J.V. (1989): Controls on silicates dissolution rates in neutral and Basic pH solutions at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 2823-2830.

Brookins D.G. (1988): *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*, Springer, Berlin.

Brzowski E. (1997): *Migawki z przeszłości Świętochłowic*. BT MS, Świętochłowice.

Butler B.C.M. (1977): Al-rich pyroxene and melilite in a blast-furnace slag and a comparison the Allende meteorite. *Mineralogical Magazine*, 41, 493-499.

Butler B.C.M. (1978): Tin-rich garnet, pyroxène, and spinel from a slag. *Mineralogical Magazine*, 42,487-492.

Colombel P. (1996): *Etude de comportement à long terme de vitrifiats de REFIOM*. Thèse Université de Poitiers, 310 p.

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

Chaussin C., Hilly G. (1968): *Métallurgie. Tome II : élaboration des métaux*. Dunod, Paris, 246 p.

Chlopecka A., Bacon J.R., Wilson M.J., Kay J. (1996): Forms of Cadmium, Lead, and Zinc in contaminated Soils from Southwest Poland. *J. Environ. Qual.*, 5, 69-79.

Davranche M., Bollinger J.C., Bril H (2003): Effect of Reductive Conditions on Metal Mobility from Wasteland Solids: an Example from the Mortagne-du-Nord Site"; *Appl. Geochem.* 18, 383-394.

Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (1962) Rock forming minerals. Sheet Silicates, vol. 3, 270 p.

Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (1962) : Rock-forming minerals. Non-silicates, vol 5. Longmans, 371 p.

Deer W. A., Howie R.A., Zussman J. (1962) : Rock-Forming Minerals. Ortho- and Ring Silicates. Longmans. Vol. 1, 334 p.

Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (1963) : Rock-forming minerals. Framework silicates. Longmans.

Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (1967) : Rock forming minerals. Vol.1 Ortho- and Ring Silicates. Longmans, 333 p.

Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (1997) : Rock-forming minerals. Single-chain silicates. Second edition.

Deneele D. (2002): Caractérisation, Simulations expérimentales et thermodynamiques de l'altération de déchets vitreux. Thèse Université de Lille I, 168 p.

Dove P.M., Czank C.A. (1995) : Crystal chemical control on the dissolution kinetics of the isostructural sulfates : celestite, anglesite, and barite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, n° 10, 1907-1915.

Doyle T.A., Davis A., Runnells D.D. (1994) : Predicting the environmental stability of treated copper smelter flue dust. *Appl. Geochem.*, 9, 337-350.

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

Duchaussoy J. (1965) : Le zinc. Presse Universitaire de France. Que sais je, 126 p.

Dudka S, Piotrowska M., Chlopecka A., Witek T. (1995) : trace metal contamination of soils and crop plants the mining and smelting industry in Upper Silesia, South Poland. *Journal of Geochemical Exploration*, 52, 237-250.

Dunn P.J., Pearcor D.R., Newberry N. (1980) : Johnbaumite, a new member of the apatite group from Franklin, New Jersey. *American Mineralogist*, 65, 1143-1145.

Dunn P.J. (1995) : Franklin and Sterling Hill, New Jersey : the world's most magnificent mineral deposits.

Dunn P. (1995) <http://simplethinking.com/dunn/ch15/willémite.stm>

Eary E. (1999) : Geochemical et equilibrium trends in mine pit lakes. *Applied Geochemistry*, 14, 963-987

Eggers T., Ruppert H., Kronz A. (2000) : Change of copper smelting techniques during medieval times in the Harz Mountains, Germany. *Applied Mineralogy*, Rammlmair et al. (eds) ©, Balkema, Rotterdam , 971-974.

Ericsson T., Filippidis A. (1986) : Cation ordering in the limited solid $\text{Fe}_2\text{SiO}_4\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$. *American Mineralogist*, 71,1502-1509.

Essene E.J., Peacor D.R. (1987) : Petedunnite ($\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$), a new zinc clinoproxene from Franklin, New Jersey, and phase equilibria for zincian pyroxenes. *American Mineralogist*, 72, 157-166.

Ettler V. (2000) : Etude du potentiel polluant de rejets anciens et actuels de la métallurgie du plomb dans le district de Příbram (République tchèque). Thèse Université d'Orléan, 300p.

Ettler V., Zdenek J., Touray J-C.,Jelinek E. (2000) : Zinc partitioning between glass and silicate phases in historical and modern lead-zinc metallurgical slags from the Příbram district, Czech Republic. *Geomaterials / Géomatériaux*, 245-250.

Ettler V., Legrand O., Bodenan F., Tournay J-C. (2001) : Primary phases and natural weathering of old lead-zinc pyrometallurgical slag from Příbram, Czech Republic. *The Canadian Mineralogist*, 39, 873-888.

Ettler V., Zdenek J. (2003) : Mineralogy of metallic phases in sulphide mattes from primary lead smelting. *Geosciences Geomaterials (Mineralogy)*, 335,1005-1012.

- Ettler V., Komarkova M., Jehlicka J., Coufal P., Hradil D., Machovic V., Delorme F. (2004) : Leaching of metallurgical slag in citric solutions – implications for disposal and weathering in soil environments. *Chemosphere*, 57, 567-577.
- Eusden J.D., Eighmy T.T., Hockert K., Holland E., Marsella K. (1999) : Petrogenesis of municipal solid waste combustion bottom ash. *Applied Geochemistry*, 14, 1073-1091.
- Fällman A.M. (1997): Performance and design of the availability test for measurement of potentially leachable amounts from waste materials. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 735-744.
- Folco L., Mellini M. (1997) : Crystal chemistry of meteoritic kirschsteinite. *Eur. J. Mineral.*, 9, 969-973.
- Fortey N.J., Beddoe-Stephens B. (1982) : Barium silicates in stratabound Ba-Zn mineralization in the Scottish Dalradian. *Mineralogical Magazine*, 46, 63-72.
- Foshag W.F., Gage R.B. (1925) : Hedyphane from Franklin Furnace, New Jersey. *American Mineralogist*, 10, 351-353.
- Francis C.A. (1985b) : New data on the forsterite-tephroite series. *American Mineralogist* 70, 568-575.
- Freyssinet P., Piatone P., Azaroual M., Itard Y., Clozel B., Baubron J.C., Hau J.M., Gyuonnet D., Guilloi-Frottier L., Pillard F., Jezquel P. (1998) : Evolution chimique et minéralogique des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères au cours de la maturation. Document BRGM N°280, 146p.
- FrondeL C., Ito J. (1966) : Zincian aegirine-augite and jeffersonite from Franklin, New Jersey. *The American Mineralogist*, 51, 1406-14-13.
- Gilchrist J.D. (1989) : Extraction metallurgy 3rd Edition, Pergamon Press, Oxford , 431 p.
- Gille B. (1966) : Histoire de la métallurgie. Presse Universitaire de France. Que sais je, 128 p.
- Gin S. (1994): Etude expérimentale de l'influence d'espèces aqueuses sur la cinétique de dissolution du verre nucléaire R7T7. Thèse Université de Poitiers, 215 p.

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

Guy C. (1989): Mécanismes de dissolution des solides dans les solutions hydrothermales déduites du comportement de verres basaltiques et de calcites déformées. Thèse Toulouse, 188p.

Hanor J.S. (2000) : Barite-Celestine Geochemistry and Environments of Formation. Sulfate Minerals. Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 40, 193-275.

Hawthorne F.C., Krivovichev V., Burns P.C. (2000) : The crystal Chemistry of Sulfate Minerals. Sulfate Minerals. Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 40, 1-112.

Helios Rybicka E. (1996) : Impact of mining and metallurgical industries on the environment in Poland. *Appl. Geoch.*, 11, 3-9.

Hem J.D., Lind C.J. (1983) : Non-equilibrium models for predicting forms of precipitated manganese oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 2037-2046

Henderson C.M.B. (1983) : Feldspatoïd stabilites and phase intersions – a reiew. Feldspars and Feldspatoids, structures, Properties and Occurrences. NATO ASI Series, 137, 471-499.

Hlawiczka S., Dyduch B., Fudala J. (2003): Long-term changes of particulate emission in the industrial region of Upper Silesia (Poland) and their effect on the acidity of rainwater. *Water, Air, and Soil Pollution*, 142, 151-163.

Holtman W (1950) : Otrzymywanie cynku metoda destylacji. PWT, Katowice, 123 p.

Holtzer M. (2001): Gospodarka odpadami i produktami ubocznymi w odlewniach. AGH-Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne, Krakow, 121 p.

Humez N., Humez A.L., Juste C, Prost R. (1997):, A new assessment of mobility of elements in sediments and waste. *Chem. Spec. Bioavailab.* 9, 57–65.

- Humez N. and Prost R., (1999):** A new experimental approach to study the long-term behaviour of solidified/stabilized wastes. *Chem. Spec. Bioavailab.* 11, 1–24.
- Jambor J.L., Nordstrom D.K., Alpers C.N. (2000) :** Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. *Sulfate Minerals. Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance. Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 40, 303-350.
- Karapetian S.G, Jrbashian R.T., Mnatsakanian A.Kh. (2001) :** Late collision rhyolitic volcanism in the north-eastern part of the Armenian Highland. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 112, 189-220.
- Keller L.P., McCarthy G.J., Richardson J.L. (1986a) :** Mineralogy and stability of soil evaporites in North Dakota, *Soil Science Soc Am J*, 50, 1363-1367.
- Kirkpatrick R.J. (1981) :** Kinetics of cristallization of igneous rocks. *Kinetics of geochemical processes, Reviews in Mineralogy*, 8, 321-395
- Knauss K.G., Wolery T.J. (1986):** Dependence of albite dissolution kinetics on pH and time at 25°C and 70°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 2481-2497.
- Kronz A. (2000) :** Self-mixing melt compositions in fayalitic slags – A key in understanding early metal production ?. *Applied Mineralogy*, Rammlmair et al. (eds) ©, Balkema, Rotterdam , 1005-1008.
- Kresten P., Gradin L., Hjarthner-Holdar E. (2000) :** Mineralogy of archaeometallurgic slags. *Applied Mineralogy*, Rammimair et al. (eds) © 2000 Balkema, 1001-1004.
- Kucha H., Martens A., Ottenburgs R., De Vos W. (1996) :** Primary minerals of Zn-Pb mining and matalurgical dumps and their environmental behavior at Plombières, Belgium. *Environmental Geology*, 27, 1-15.
- Lasaga A.C. (1984):** Chemical kinetics of water-rock interactions. *J. Geophys.Res.*, 89, B6, 4009-405.
- Lis J., Pasieczna A.(1995) :** Atlas Geochemiczny Górnego Śląska.

Lottermoser (2002) : Mobilisation of heavy metals from historical smelting slag dumps, north Queensland, Australia. *Mineralogical Magazine*, 66 (4), 475-490.

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

Manasse A., Mellini M., Viti C. (2001) : The copper slags of the Capattoli Valley, Campiglia Marttima, Italy. *Eur. Journal of Mineralogy*, 13, 949-960.

Manasse A., Mellini M. (2002) : Chemical and textural characterisation of medieval slags from the Massa Marttima smelting sites (Tuscany, Italy). *Journal of Cultural Heritage*, 3, 187-198.

Mansker W.L., Ewing R.C., Keil K. (1979) : Barian-titanian biotites in nephelinites from Oahu, Hawaii. *American Mineralogist*, 64, 156-159.

Mazanek Cz. (1976) : Hutnictwo ogniowe metali nieżelaznych. Wydawnictwo Szkolne, Wrocław, 220 p.

Momoshima N., Nita J., Maeda Y., Sugihara S., Shinno I., Matsuoka N., Huang C. (1997) : Chemical composition and radioactivity in Hokutolite (Plumbian Barite) collected at Peito Hot Spring, Taiwan. *J. Environ. Radioactivity*, 37 n° 1, 85-99.

Morimoto N. (1989) : Nomenclature of Pyroxenes. *Canadian Mineralogist*, 27, 143-156.

Nesse W. (2000) : Introduction to mineralogy. Oxford University Press, 442 p.

Nickel E.H. (1995) : The definition of a mineral. *The Canadian Mineralogist*, 33, 689-690.

Parsons M.B., Brid D.K., Einaudi M.T., Alpers C.N. (2001) : Geochemical and mineralogical controls on trace element release from the Penn Mine base-metal slag dump, California. *Applied Geochemistry* 16, 1567-1593.

Perlinski J. (1956) : Praca w hutach cynku. Biblioteczka Hutnika, Wydawnictwo Górniczo-hutnicze, Stalinograd, 56 p.

Piantone P., Bodénan F., Chatelet-Snidaro L. (2004) : Mineralogical study of secondary mineral phases from weathering MSWI bottom ash : implications for the modelling and trapping of heavy metals. *Applied Geochemistry*, 19, 1891-1904

Putnis A. (1992) : Introduction to Mineral Sciences. Cambridge University Press. 1^e edition. 457 p.

Ribbe P.H. (1983) : Feldspar mineralogy : Chemistry, structure and nomenclature of feldspars. *Reviews in Mineralogy*, vol. 2, second edition.

Robert J.-L. (1976) : Titanium solubility in synthetic phlogopites solid solutions. *Chemical Geology*, 17, 213-227.

Rouse R.C., Dunn P.J., Peacor D.R. (1984) : Hedyphane from Franklin, New Jersey and Langban, Sweden : cation ordering in an arsenate apatite. *American Mineralogist*, 69, 920-927.

Rybicka Helios E. (1996) : Impact of mining and metallurgical industries on the environment in Poland. *Applied Geochemistry*, vol. 11, 3-9.

Schuling R.D. (1992) Goslarite : Threat or promise for the environment of the Geul Valley ?. *Journal of Geochemical Exploration*, 42, 383-386.

Shannon R., Iishi K., Allik T., Rossman G.R., Liebertz J. (1992) : Dielectric constants of BaO and ménilites and oxide additivity rule. *Eur. J. Mineral.*, 4, 1241-1249.

Sidenko N.V., Gieré R., Bortnikova S.B., Cottard F., Pal'chik N.A. (2001) : Mobility of heavy metals in self-burning waste heaps of the zinc smelting plant in Belovo (Kemerovo Region, Russia). *Journal of Geochemical Exploration*, 74, 109-125.

Speer J.A. (1987) : Micas. Micas in Igneous Rocks. *Reviews in Mineralogy*, vol. 13, 299-357

Stoffregen R.E, Alpers C.N., Jambor J.L (2000) : Alunite-Jarosite Crystallography, Thermodynamics, and Geochronology. Sulfate Minerals. Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 40, 454-480.

Strömberg B., Banwart S. (1994): Kinetic modelling of geochemical processes at the Aitik mining waste rock site in northern Sweden. *Applied Geochemistry*, 9, 583-595

Strömberg B., Banwart S. (1999a): Experimental study of acidity consuming processes in mining waste rock: some influences of mineralogy and particle size. *Applied Geochemistry*, 14, 1-16

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

Stromer J.C. Jr. (1983) : The effects of recalculation on estimates of temperature and oxygen fugacity from analyses of multicomponent iron-titanium oxides. *American Mineralogist*, 68, 586-594.

Szalinski T. (1931) : Powiat Świętochłowicki, monografia. Monografia Towarzystwa Przyjaciół Nauk na Śląsku.

Takano B., Yanagisawa M., Watanuki K. (1970) : Structure gap in BaSO₄-PbSO₄ solid solution series. *Mineral J (Japan)*, 6, 159-171.

Traber D., Mäder U., Eggenberger U. (1998) : Petrology, Geochemistry and Leaching Behaviour of a High Temperature Municipal Solid Waste Incinerator Residue. *Mineralogical Magazine*, 62A, 1533-1534 .

Tracy R.J. (1991) : Ba-rich micas from the Franklin Marble, Lime Crest and Sterling Hill, New Jersey. *American Mineralogist*, 76, 1683-1693.

Ullrich S.M., Ramsey M.H., Helios Rybicka E. (1999) : Total and exchangeable concentrations of heavy metals in soils near Bytom, an area of Pb/Zn mining and smelting in Upper Silesia, Poland. *Applied Geochemistry*, 14, 187-196.

Van der Sloot H.A., Rauret G., Hohlberg I., Schiessl P., Hjelm O., Méhu J., Heasman L., van den Berg M.J. (1999): Network on harmonization of leaching/ extraction tests. In *Waste Stabilization and Environment* (J. Méhu, L. Grenier-Voltaire, T. Burleigh, eds), Proceedings Lyon, France, 255-263.

- Van der Sloot H.A. (1996): developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert waste using laboratory leaching tests and field verification. *Waste Management*, 16(1-3), 65-81.
- Van der Sloot H.A., Comans R.N.J., Hjelmar O. (1996): Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils. *Sci. Total. Environ.*, 178, 111-126.
- Vassiliev S.V., Vassilieva C.G. (1996): Mineralogy of combustion waste from coal-fired power stations. *Fuel Processing Technology*, 47, 261-280.
- Velbel M.A. (1990) : Influence of temperature and mineral surface characteristics on feldspar weathering rates in natural and artificial systems: a first approximation. *Water Resour.Res.*, 6, 12, 1049-1053.
- Waychunas G.A. (1991) : Crystal Chemistry of Oxides and Oxyhydroxides. *Reviews in Mineralogy. Oxide minerals : petrologic and magnetic significance. Vol. 25*, 11-68.
- Wearing E. (1982) : Microscopic rods in metallurgical slags. *Mineralogical Magazine*, 46, 441-444.
- Wearing E. (1983) : Crystal – liquid partition coefficients for pyroxene, spinel, and méllilite, in slags. *Mineralogical Magazine*, 47, 335-345.
- Wilczok E. (1986) : Hutnictwo cynku na ziemiach polskich. *Wszechnica Muzeum Śląskiego*, 16 p.
- Wyderko M., Mazanek E. (1968) : The mineralogical characteristics of calcium-iron olivines. *Mineralogical Magazine*, 36, 955-961.
- Yan J., Moreno L., Neretnieks I. (2000): The long-term acid neutralizing capacity of steel slag. *Waste Management*, 20, 217-223.
- Zevenbergen C., Van Reeuwijk L.P., Bradley J.P, Bloemen P., Comans R.N.J. (1996) : Mechanism and conditions of clay formation during natural weathering of MSWI bottom ash. *Clays Clay Miner.*, 44 (4), 546-552.

ANNEXES

Annexe II.1. Concentration en éléments traces dans les échantillons étudiés

	CH06	CH10	CH18	CH20	CH21	CH24	1LP1	1LP3
As	1071	1008	1607	10710	6646	1157	178	137
Ba	691	2555	1473	1318	522	1907	2094	2247
Be	2,21	6,33	3,25	5,78	1,42	14	7,15	7,14
Bi	0,18	0,21	<ld	0,33	2,19	0,48	0,14	0,34
Cd	14,9	30,7	95	96,1	42,3	16,1	15,2	0,99
Ce	21,2	65,7	38,7	47,4	24,7	114	47,3	46,1
Co	11,3	67	83,7	16,4	33,2	78	16,8	34,1
Cr	28,4	111	45,5	16,9	140	136	50	58,7
Cs	8,37	9,72	2,48	2,72	0,76	11	7,7	5,4
Cu	47,3	548	20,3	27,9	44,8	210	37,1	40,8
Dy	2,16	6,16	4,16	4,31	2,01	10,7	4,56	4,6
Er	0,925	2,95	2,6	2,42	1,27	5,61	2,5	2,24
Eu	0,399	1,48	0,873	1,13	0,405	2,7	1,31	1,22
Ga	8,43	11,9	7,41	4,48	7,77	6,22	6,38	9,05
Gd	1,7	6,06	4,1	5,1	2,12	11,3	4,92	4,56
Ge	6,32	12,2	8,08	15,6	13,9	2,5	0,99	1,65
Hf	1,59	2,8	1,79	2,88	1,32	3,84	3,54	3,55
Ho	0,396	1,23	0,876	0,864	0,359	2	0,85	0,893
In	<l.d.	<l.d.	<ld	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
La	10,7	32,7	19,7	23,2	11,9	56,8	23,9	23
Lu	0,132	0,473	0,406	0,366	0,173	0,709	0,386	0,35
Mo	6,06	12,9	36,5	11	17,3	7,05	3,1	4,53
Nb	3,7	9,54	6,65	5,73	3,9	15,6	6,96	7,07
Nd	9,39	28,4	18,1	23	10,1	54,1	21,1	21,6
Ni	41,4	172	218	32,8	131	215	63,1	44,6
Pb	18894	11046	814	27713	62319	1367	46,8	20,8
Pr	2,53	7,6	4,59	5,9	2,78	13,6	5,63	5,7
Rb	55,5	70,3	19,3	19,9	6,77	89,6	53,5	36,7
Sb	3,11	34,6	2,4	13,4	13,3	25,3	0,51	0,69
Sm	2,18	6,44	4	4,9	2,3	12,4	4,53	4,71
Sn	1,27	20,4	<ld	3,11	6,73	3,52	0,82	<l.d.
Sr	100	709	179	420	114	958	363	427
Ta	0,3	0,79	0,54	0,53	0,34	1,34	0,76	0,68
Tb	0,27	0,928	0,673	0,744	0,297	1,8	0,739	0,681
Th	3,34	10,2	7,26	6,68	4,6	20,4	9,16	8,68
Tm	0,154	0,471	0,384	0,409	0,14	0,935	0,394	0,381
U	2,04	5,41	5,57	4,17	3,02	10,9	4,77	4,73
V	31,4	137	145	64,4	58,4	215	68,7	82,8
W	1,03	3,01	1,45	2,04	2,34	4,88	1,89	120
Y	11,6	37	28,1	31,2	12,5	68,9	28,5	29
Yb	1,01	3,33	2,68	2,57	1,12	5,75	2,29	2,16
Zn	379639	27119	16890	15729	224641	2583	6198	4613
Zr	70,8	120	71,3	119	55,3	166	147	134

Annexe II.2. Limites de détermination et incertitudes des dosages des éléments traces (ICP-MS)

	>50 ppm	>10 ppm	>1 ppm	>0,1 ppm	>0,01 ppm	*limites déterm.%
As	<5%	<10%	<15%	**		1,00
Ba	<8%	<15%	**			3,50
Be	<5%	<10%	<15%	**		0,50
Bi			<5%	<15%	**	0,20
Cd		<5%	<15%	**		0,40
Ce		<5%	<10%	**		0,09
Co	<5%	<10%	<15%	**		0,20
Cr	<5%	<15%	**			4,00
Cs	<5%		<10%	**		0,20
Cu	<10%	<15%	**			5,00
Dy			<5%	<10%	<15%	0,02
Er			<10%	<15%	**	0,01
Eu				<5%	<10%	0,01
Ga		<5%	<8%	**		0,20
Gd				<5%	<10%	0,01
Ge		<5%	<10%	<15%	**	0,06
Hf		<5%	<10%	<15%	**	0,04
Ho		<5%	<10%	<15%	**	0,01
In			<5%	<20%	**	0,09
La				<8%	<15%	0,05
Lu				<5%	<10%	0,005
Mo		<5%	<10%	**		0,50
Nb			<5%	<15%	**	0,07
Nd			<5%	<10%	<20%	0,03
Ni	<10%	**				5,00
Pb		<5%	<15%	**		1,20
Pr		<5%	<10%	<15%	**	0,01
Rb	<5%	<10%	<15%	**		0,60
Sb		<5%	<10%	**		0,20
Sm			<5%	<10%	**	0,01
Sn		<5%	<10%	**		0,40
Sr	<6%	<15%	**			1,50
Ta			<6%	<10%	**	0,01
Tb				<5%	10%	0,01
Th		<5%	<10%	<15%	**	0,02
Tm			<5%	<10%	**	0,01
U				<8%	**	0,02
V	<8%	<10%	**			1,50
W	<8%	<10%	<15%	**		0,20
Y		<5%	<10%	<15%	**	0,15
Yb			<5%	<10%	**	0,005
Zn	<5%	<10%	**			8,00
Zr	<8%	<15%	**			1,50

* la limite de détermination est calculée comme étant 6 fois l'écart type relatif sur 50 mesures de blancs de préparation

** L'incertitude sur la mesures est calculé pour 200 mg d'échantillon préparé. Elle devient importante (>25%) sur une plage de concentration située entre la limite détermination et la plus faible concentration pour laquelle un pourcentage d'erreur est indiqué

Annexe V.1. Limites de détermination et incertitudes des dosages des éléments majeurs et traces

dosage des éléments majeurs (ICP-AES)								
oxydes %	>20 %	>10 %	>5 %	>1 %	>0,5 %	>0,2 %	>0,1 %	*limites déterm.%
SiO ₂	<1 %			<10 %	**			0,20
Al ₂ O ₃		<1 %	<3 %		<10 %	**		0,20
Fe ₂ O ₃			<2%		<5 %	**		0,10
MnO						<5 %	<10 %	0,03
MgO			<1 %		<10 %	**		0,25
CaO			<2 %	<10 %	**			0,10
Na ₂ O				<2 %			<15 %	0,15
K ₂ O					<2 %	<10 %	**	0,10
TiO ₂				<2 %		<20 %	**	0,03
P ₂ O ₅				<5 %		<10 %	**	0,03

dosage des éléments traces (ICP-MS)						
	>50 ppm	>10 ppm	>1 ppm	>0,1 ppm	>0,01 ppm	*limites déterm.%
Zn	<5 %	<10 %	**			8,00
Pb		<5 %	<15 %	**		1,20

* la limite de détermination est calculée comme étant 6 fois l'écart type relatif sur 50 mesures de blancs de préparation

** L'incertitude sur la mesures est calculé pour 200 mg d'échantillon préparé. Elle devient importante (>25%) sur une plage de concentration située entre la limite détermination et la plus faible concentration pour laquelle un pourcentage d'erreur est indiqué

Annexe V.2. Teste de lixiviation à pH fixe à 4 ; concentration en métaux dans des lixiviats.

CH18						
<i>concentration en ppm</i>						
temps (jours)	Ca	Mg	K	Na	Zn	Pb
0,01	-	-	-	-	0,10	0,16
0,04	-	-	-	-	33,00	0,22
0,125	-	-	-	-	37,00	0,20
0,25	-	-	-	-	70,00	0,29
0,5	-	-	-	-	63,00	0,24
1	-	-	-	-	46,00	0,17
2	1419,139	155,283	23,115	8,441	51,00	0,18
4	1546,747	124,986	23,003	9,333	54,00	0,14
8	-	-	-	-	90,00	0,17
16	2015,785	62,216	58,214	11,921	130,00	0,32
32	2148,376	57,657	79,981	12,631	102,00	0,24
64	2427,966	30,801	194,309	15,739	216,00	0,52

CH21						
<i>concentration en ppm</i>						
temp (jours)	Ca	Mg	K	Na	Zn	Pb
0,01	-	-	-	-	7,40	2,57
0,04	-	-	-	-	702,00	4,84
0,125	-	-	-	-	636,00	5,12
0,25	-	-	-	-	942,00	4,18
0,5	-	-	-	-	1620,00	3,16
1	-	-	-	-	1920,00	4,94
2	1929,0750	23,9292	27,4285	11,0583	2100,00	6,84
4	1972,6060	15,4700	30,7266	8,2130	2160,00	6,00
8	-	-	-	-	3300,00	5,24
16	1627,052	22,672	74,603	8,313	4440,00	16,38
32	1436,284	28,498	49,348	1,356	5400,00	20,05
64	1310,797	39,752	136,404	2,080	6120,00	25,95

Annexe V.3. Teste de lixiviation à pH initiale 5,6 ; concentration en métaux dans des lixiviats.

CH18W							
<i>concentration</i>							
temp (jours)	Ca	Mg	K	Na	Zn	Pb	SO42-
0,01	569,063	88,092	12,119	8,574	7,60	2,64	2408,81
0,125	-	-	-	-	13,00	2,75	-
0,25	-	-	-	-	14,20	2,47	-
0,5	-	-	-	-	12,60	2,15	-
1	-	-	-	-	12,80	2,08	-
2	-	-	-	-	9,80	2,21	-
4	-	-	-	-	8,00	2,06	-
8	-	-	-	-	2,80	2,06	-
16	-	-	-	-	2,40	1,32	-
32	567,834	63,408	15,277	8,581	2,40	0,70	2711,29
64	538,892	84,189	30,829	12,515	0,79	0,24	2873,55
128	473,228	67,045	27,467	11,475	0,24	0,32	3215,00
160	618,209	74,236	122,515	16,109	0,18	0,33	3207,20

CH21W							
<i>concentration</i>							
temp (jours)	Ca	Mg	K	Na	Zn	Pb	SO42-
0,01	579,003	60,768	38,649	1,705	0,07	0,074	2206,61
0,125	-	-	-	-	0,03	0,028	-
0,25	-	-	-	-	0,04	0,031	-
0,5	-	-	-	-	0,03	0,020	-
1	-	-	-	-	0,02	0,013	-
2	-	-	-	-	0,03	0,031	-
4	-	-	-	-	0,02	0,026	-
8	-	-	-	-	0,02	0,039	-
16	-	-	-	-	0,06	0,059	-
32	585,120	46,603	15,863	2,325	0,06	0,117	2256,27
64	566,277	67,909	50,981	4,416	0,17	0,066	2701,15
128	495,708	53,855	21,123	3,106	0,08	0,103	2772,20
160	628,803	77,621	64,850	6,368	0,07	0,182	2908,55

Résumé

Le site de Świętochłowice est situé au cœur de la région très urbanisée de la Haute Silésie en Pologne. Les haldes étudiées sont constituées de scories et de matériaux du traitement des minerais de Zn-Pb. Les analyses chimiques globales des échantillons étudiés montrent des teneurs en métaux (en % massique) de 0,5 à 47,3 % de ZnO et jusqu'à 6,7 % de PbO. L'étude minéralogique des phases primaires met en évidence 5 paragenèses comprenant surtout des silicates et des oxydes de métaux en proportions diverses. L'analyse chimique de ces phases montre les teneurs en ZnO suivantes (en % massique) : 96,5-99,5 (zincite), 57-60 (willémitte) 0,7-33 (spinel) et en PbO suivantes : 56-61 (silicate de Pb), 0-52 (mélilite).

Les matériaux stockés sur les haldes sont soumis à l'altération météorique. L'étude des produits d'altération met en évidence le développement de sulfates, oxydes et hydroxydes, carbonates, silicates et arsénates de métaux. Ils cristallisent surtout sur les pentes à l'abri de la pluie ainsi que dans les pores et les fissures des scories sous forme de cristaux séparés, efflorescences ou encroûtements de surface.

Le test de lixiviation à pH fixé à 4, simulant les pluies acides, montre une importante mise en solution du zinc (jusqu'à 2,6 % du zinc total) qui provient de la dissolution totale de la zincite et d'un lessivage partiel de la monticellite, de la willémitte et des spinelles zincifères. Le Pb est moins mobilisé puisqu'on constate une précipitation secondaire sous forme d'anglésite.

La comparaison entre les altérations naturelles et les résultats des tests de lixiviation permet de définir une susceptibilité croissante à l'altération des phases porteuses (spinel < willémitte < mélilite, monticellite < zincite). Elle souligne aussi que la mobilisation des métaux est favorisée par le contexte des pluies acides, mais que Zn et Pb sont parfois repiégés. En effet, les phases secondaires les contenant précipitent à la faveur du contexte plus basique imposé par la composition des matériaux constitutifs des haldes.

Mots-clefs : scories métallurgiques, zinc, plomb, altération, mobilité, Haute Silésie

Abstract

The slags and other waste of Zn and Pb pyrometallurgical extraction process form an extensive dump in the city of Świętochłowice, located in the densely habited Upper Silesia region in Poland. Bulk chemical analyses of the studied samples show 0.5 – 47.3 wt. % of ZnO and up to 6.7 wt. % of PbO. Five mineral assemblages of primary pyrometallurgical phases occur in slags, dominated by silicates and oxides in various proportions. The content of ZnO is (wt %): 96.5-99.5 in zincite, 57.0-60.0 in willemite, 0.70-33 in spinel, and the content of PbO is 56.0 – 61.0 in lead silicate and 0.0 to 52.9 in melilite.

Significant amounts of secondary sulfates, oxides and hydroxides, carbonates, silicates and arsenates are produced due to action of meteoric water on the slags. Single crystals, incrustations and loose accumulations of new phases are formed in parts of dump slopes protected from direct rainfall as well as in fissures and vesicles in slag blocks.

Experiment simulating acid rainfall (at fixed pH=4) shows high transfer of Zn to the solute (up to 2,6 wt. % of Zn) due to congruent dissolution of zincite and incongruent dissolution of monticellite, willemite and Zn-spinels. Lead is less mobile because of secondary precipitation of anglesite. The combined data from natural samples and experiment show the following resistance of primary phases to weathering: spinel>willemite>melilite, monticellite>zincite. Metal mobilization is promoted by acid rainfall, but Zn and Pb may be bounded in solid phases under acid conditions. The precipitation of secondary phases is favored by more basic conditions induced by chemical action of phases occurring in the dump on the solute.

Keywords : slags, zinc, lead, weathering, mobility, Upper Silesia