
Université de LIMOGES

Ecole Doctorale n° 258 Science – Technologie – Santé

Faculté des Sciences et Techniques

HydrASA - UMR 6532 CNRS / LSEE – EA1068

Thèse N° [7-2007]

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Spécialité : Matériaux Minéraux

présentée et soutenue par

Violaine MIJNO

le 5 mars 2007

**Modifications de la composition de déchets métallifères, miniers
et industriels, stabilisés par liants hydrauliques et soumis à des
tests de lixiviation.**

Thèse dirigée par François MARTIN et Jean-Claude BOLLINGER

JURY :

Président :

M. Hubert Bril Professeur, Université de Limoges

Rapporteurs :

M. Didier Beziat Maître de Conférence, Université de Toulouse

M. Pierre Moszkowicz Professeur, INSA de Lyon

Examineurs :

M. Jean-Claude Bollinger Professeur, Université de Limoges

M. Lionel Catalan Professeur, Lakehead University, Ontario

M. François Martin Professeur, Université de Toulouse

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au laboratoire de Géologie HydrASA de l'Université de Limoges (UMR 6532 du CNRS) grâce au soutien financier du Conseil Général du Limousin.

Tout d'abord je remercie chaleureusement mes co-directeurs de thèse : François Martin 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 tiens à remercier Lionel Catalan, de m'avoir accueillie au Laboratoire Chemical Engineering, Lakehead University à Thunder-Bay, Ontario, et d'avoir initié ce projet.

Je remercie Monsieur Didier Beziat et Monsieur Pierre Moszkowicz pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse. J'apprécie sincèrement les commentaires constructifs que vous m'avez fournis.

Je tiens à remercier Monsieur Hubert Bril, directeur du laboratoire, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse et de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je souhaite remercier tous les membres du laboratoire de Géologie HydrASA, pour votre soutien lors de ces trois années. Plus particulièrement, Jean-Pierre toujours prêt à partager quelque anecdote, Cathy cycliste avertie qui m'a évité fréquemment de pédaler dans la choucroute et Michel, pour ta patience lors de la préparation des échantillons et tes explications sur le dressage des lames minces!!!

Un immense merci aux thésards avec lesquels j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler. Jérôme ta patience pour tout m'expliquer lors de mon arrivée, Jakub ton coté « pittoresque » et Maxime ton bout en train et toutes les astuces que tu mets au point.

Je remercie également les différents laboratoires qui m'ont accueilli : Philippe de Parseval, LMTG Toulouse, Michel Fialin et Frédéric Couffignac, de Camparis, Pierre Carles du SPCTS et Thérèse Merles pour le Raman.

Ce sont aussi des rencontres canadiennes inoubliables Allison, Christian, Denis, Heather-Lea, Jobb, Julia, Kristine, Marie-Noëlle, Marion, Oye-Sem, Schon et Zahirul !

Et des amis de longue date toujours présents, Anais, Ania, Christophe, Eloise, Hina, Jo, Lysiane, Magali, Marie-Cécile, Marie-Pierre, Lionel, Nicolas et Sylvaine.

Je voudrais également exprimer ma reconnaissance à toute ma famille, plus particulièrement à mes parents, mes soeurs et mon frère pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance. Merci à vous tous !!

Et bien sur, je ne peux terminer sans exprimer ma profonde gratitude pour Cédric. Tu as su m'épauler avec une infinie patience pendant toutes ces années, tu as tellement fait pour que tout aboutisse ! Merci pour tout et maintenant à moi de te « coacher » pour la thèse que tu débutes !!!

TABLE DES MATIERES

I.	INTRODUCTION	20
II.	GESTION DES DECHETS INDUSTRIELS ET MINIERS	28
II.A.	LES DECHETS MINIERS	29
II.B.	LES DECHETS INDUSTRIELS	31
II.C.	LES FACTEURS DE CONTAMINATION	32
II.C.1.i.	L'acidité	32
II.C.1.ii.	Les substances toxiques	33
II.C.1.iii.	Cas de l'aluminium	34
II.C.1.iv.	Cas des sulfates	34
II.C.1.v.	Cas des métaux	35
II.C.1.vi.	Les matières en suspension	35
II.C.1.vii.	Facteurs contaminants physico-chimiques secondaires	36
II.C.1.viii.	La gestion des déchets : rôles et méthodes	37
II.D.	LA METHODE DE STABILISATION ET SOLIDIFICATION	39
II.D.1.	<i>La fabrication et la composition des ciments</i>	40
II.D.2.	<i>Cendres volantes</i>	41
II.D.3.	<i>L'eau</i>	42
II.D.4.	<i>La prise et l'hydratation du ciment</i>	43
II.D.4.i.	La portlandite	46
II.D.4.ii.	Les C-S-H	46
II.D.4.iii.	L'ettringite et les phases AFt	47
II.D.4.iv.	Le monosulfo-aluminate AFm	48
II.D.4.v.	Les aluminates hydratés	48
II.D.4.vi.	Les cendres volantes	48
II.D.5.	<i>La finesse de mouture (finesse de Blaine)</i>	49
II.D.6.	<i>Evolution physico-chimique de la pâte de ciment</i>	50
II.D.7.	<i>Le retrait</i>	51
II.D.8.	<i>Résistance à la compression</i>	52
II.D.9.	<i>La porosité</i>	52
II.D.10.	<i>Les mécanismes de rétention d'éléments exogènes</i>	53
II.D.11.	<i>Les principales applications</i>	54
II.E.	LES TESTS DE LIXIVIATION	54
II.E.1.i.	Le test L1	57
II.E.1.ii.	Le test L2	57
II.E.1.iii.	Le test L3	58
II.E.1.iv.	Conclusion sur l'utilisation des tests de lixiviation	58
III.	METHODOLOGIE GENERALE	62
III.A.	PREPARATION DES ECHANTILLONS	62
III.B.	METHODES ANALYTIQUES POUR LA PHASE AQUEUSE	65
III.B.1.	<i>Les propriétés physico-chimiques: pH, Eh et conductivité</i>	65
III.B.2.	<i>La mesure des Capacités de Neutralisation Acide et Basique</i>	66
III.B.3.	<i>La Chromatographie Ionique</i>	66
III.B.4.	<i>La Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA)</i>	67
III.B.5.	<i>L'ICP-MS</i>	67
III.C.	METHODES ANALYTIQUES POUR LES SOLIDES	68
III.C.1.	<i>La Diffraction des Rayons X</i>	69
III.C.2.	<i>La Microscopie Optique (MO)</i>	70
III.C.3.	<i>La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à la Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS)</i>	70
III.C.4.	<i>La Microsonde Electronique (EPMA: Electron Probe Micro Analysis)</i>	71
III.C.5.	<i>La Spectroscopie Raman</i>	72
III.C.6.	<i>La spectroscopie Mössbauer</i>	72
III.C.7.	<i>La mesure de la surface spécifique par la méthode BET</i>	73
IV.	CARACTERISATION DES PHASES SOLIDES	76
IV.A.	LES DECHETS MINIERS	76
IV.A.1.	<i>Les gisements de sulfures d'origine volcanique</i>	76
IV.A.2.	<i>Caractérisation des déchets de concentrateur oxydés et non oxydés</i>	79
IV.A.2.i.	Les déchets de concentrateur non oxydés	81

Les silicates	83
Les oxydes	84
Les sulfures et sulfates	85
IV.A.2.ii. Les déchets de concentrateur oxydés	87
Les silicates :	88
Les sulfures / sulfates	89
Les minéraux accessoires :	92
IV.B. LES DECHETS INDUSTRIELS	94
IV.C. LA MATRICE CIMENTAIRE	95
IV.C.1. <i>Le ciment Portland</i>	96
IV.C.2. <i>Les cendres volantes</i>	98
IV.D. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS AVANT LESSIVAGES	101
IV.D.1. <i>Les échantillons de Boues d'Hydroxydes Métalliques (BHM)</i>	102
IV.D.2. <i>Les échantillons de déchets miniers</i>	105
V. RESULTATS DES TESTS DE LIXIVIATION ET DISCUSSIONS	112
V.A. LE TEST DE LIXIVIATION L1	113
V.A.1. <i>Objectifs d'observation et protocole</i>	113
V.A.2. <i>Résultats</i>	117
V.A.2.i. Evolution de la solution lixiviante des déchets de BHM	117
V.A.2.ii. Evolution des déchets de BHM pendant le test L1	125
Les fronts d'altération et la zone d'accumulation	129
La formation d'ettringite	138
V.A.2.iii. Evolution de la solution lixiviante des déchets miniers	141
V.A.2.iv. Evolution des déchets miniers pendant le test L1	147
V.A.3. <i>Conclusions sur le test L1</i>	150
V.B. LE TEST DE LIXIVIATION L2	153
V.B.1. <i>Objectifs d'observation et protocole</i>	153
V.B.2. <i>Résultats</i>	155
V.B.2.i. Evolution de la solution lixiviante des BHM	155
V.B.2.ii. Evolution des déchets de BHM	157
V.B.2.iii. Evolution de la solution lixiviante des déchets miniers	159
V.B.2.iv. Evolution des déchets miniers	163
V.B.3. <i>Conclusions sur le test L2</i>	165
V.C. LE TEST DE LIXIVIATION L3	166
V.C.1. <i>Objectifs d'observation et protocole</i>	166
V.C.2. <i>Résultats</i>	169
V.C.2.i. Evolution de la solution lixiviante	169
V.C.2.ii. Evolution des déchets miniers	175
La zone de carbonatation :	176
La formation d'ettringite :	179
V.C.3. <i>Conclusions sur le test L3</i>	181
VI. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	184
VII. VALORISATION DES COMPETENCES – NOUVEAU CHAPITRE DE THESE	194
VII.A. CADRE GENERAL, ENJEUX ET PRESENTATION DE LA THESE	195
VII.B. DEROULEMENT DU PROJET	196
VII.C. LES COMPETENCES TECHNIQUES ACQUISES	198
VII.D. LES COMPETENCES PERSONNELLES ACQUISES	201
VII.E. RESULTATS ET IMPACTS DE LA THESE	202
VII.F. PROJET PROFESSIONNEL	203
VII.G. COUT GLOBAL DE LA THESE	204
VIII. ANNEXES	208
VIII.A. ANALYSES A LA MICROSONDE DE LA ZONE D'ACCUMULATION	208
VIII.B. ARTICLE PARU DANS "JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE"	210
VIII.C. ARTICLE PARU DANS "PROCESS SAFETY AND ENVIRONMENTAL PROTECTION"	211
IX. BIBLIOGRAPHIE GENERALE	213

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Facteurs influençant les drainages miniers acides (Brunet, 2000).	29
Figure 2 : Modèle de répartition de l'eau dans les C-S-H; selon Feldman & Sereda (1970), revu par Sierra (1982).	43
Figure 3 : Hydratation des grains d'alite et de bélite. (Figure adaptée de Phoummavong (2006)).	44
Figure 4 : Photographie au microscope électronique de portlandite.	46
Figure 5 : Evolution physico-chimique de l'hydratation des ciments, adaptée de Charon et al. (2001).	50
Figure 6 : Objectifs d'observation des tests de lixiviation L1, L2 et L3.	56
Figure 7 : Modèle de dépôt de type monticule des VMS, adapté de Butler et al., 2004.	77
Figure 8 : Carte géologique du district de Thunder-Bay (Wheeler et al., 1997).	78
Figure 9 : Plan de répartition des DdC de Winston Lake, adapté de Catalan et al., 2001.	80
Figure 10 : DdC non oxydés observés à la loupe binoculaire.	82
Figure 11 : Diffractogramme de rayons X des DdC non oxydés.	82
Figure 12 : Diagramme ternaire représentant les feldspaths dans les DdC non oxydés.	83
Figure 13 : Image en BSE d'oxydes de fer sur une actinote	84
Figure 14 : Image en BSE de gypse sous forme de rosette dans les DdC non oxydés.	85
Figure 15 : Image en MEB et cartographie de répartition élémentaire montrant la croissance de chalcopyrite (a) sur un chlorite (b).	86
Figure 16 : DdC oxydés observés à la loupe binoculaire	87
Figure 17 : Diffractogramme de rayons X dans les DdC oxydés.	88
Figure 18 : Diagramme ternaire représentant les feldspaths des DdC oxydés.	88
Figure 19 : Image en MEB de DdC oxydés, la phase amorphe PA ₁ qui recouvre les différents minéraux.	89
Figure 20 : Spectre EDS au MEB de la phase amorphe PA ₁ .	90
Figure 21 : Image au microscope optique 1) en lumière réfléchie, 2) en lumière transmise non analysée, des sulfures présents dans les DdC oxydés, avec a = sphalérite avec des exsolutions de chalcopyrite, b = chalcopyrite et c = pyrite.	90
Figure 22 : Image en MEB et cartographie en rayons X au MEB, montrant la sphalérite (a) et l'oxydation de pyrite en oxyde de fer (b) dans les DdC oxydés.	91
Figure 23 : Spectre Mössbauer des DdC oxydés.	92
Figure 24 : Ciment Portland (OPC) observé à la loupe binoculaire.	96
Figure 25 : Image en BSE de grains de ciment, a = C3S, b = C2S, c = C4AF, d = CH, et e = CaSO ₄ .2H ₂ O.	97
Figure 26 : Diffractogramme de rayons X du ciment Portland.	97
Figure 27 : Cendres volantes observées à la loupe binoculaire.	98
Figure 28 : Diffractogramme de rayons X des cendres volantes.	99
Figure 29 : Image en MEB des Cendres Volantes.	99
Figure 30 : Diagrammes ternaires de la composition de différentes sphères de cendres volantes en poids d'oxydes.	100
Figure 31 : Image en MEB de l'échantillon Sc-C.	102
Figure 32 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Sc-C.	103
Figure 33 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Scv-D.	103
Figure 34 : Image en MEB et cartographie de répartition élémentaire de l'échantillon Scv-D, avec au centre de l'image la ténorite.	105
Figure 35 : Image à la loupe binoculaire des échantillons de déchets miniers : a) = Mc-I, b)=Mcv-J, c = Mc-K et d) = Mcv-L.	106
Figure 36 : Image en MEB de l'échantillon Mc-K.	107
Figure 37 : Image en MEB de l'échantillon Mcv-L.	107
Figure 38 : Image en MEB à fort grossissement de l'enrobage des phases minérales par la matrice cimentaire de l'échantillon Mc-I.	107
Figure 39 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Mc-I.	108
Figure 40 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Mcv-J.	108
Figure 41 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Mc-K.	109
Figure 42 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Mcv-L.	109
Figure 43 : Description du montage expérimental des tests.	113
Figure 44 : Profils des teneurs relatives des phases cimentaires lors de l'altération en milieu très acide, les traits en pointillés indiquent l'absence de la phase dans la zone.	115
Figure 45 : Evolution du pH, Eh et de la conductivité pendant le test L1, des échantillons Sc-CL1, Scv-DL1.	118
Figure 46 : Evolution des concentrations en ppm des ions de la solution de lixiviation en fonction du temps pour les BHM s/s lors du test L1.	120
Figure 47 : Diagramme Eh-pH du système Cu-O-S, à 25°C, 1 bar, les activités sont fixées à 10 ⁻⁶ pour le cuivre et 10 ⁻³ pour le soufre.	121

Figure 48 : Image en MEB montrant l'altération de la ténorite (CuO) de l'échantillon Scv-DL1.	122
Figure 49 : Capacité de neutralisation basique de la solution lixiviante des échantillons Mc-CL1 et Mcv-DL1.	123
Figure 50 : Fractions lixiviées (en %) des principaux éléments de la solution de lixiviation pour les BHM s/s après le test L1.	123
Figure 51 : Image en microscopie optique, lumière polarisée analysée des différentes zones de l'échantillon Scv-DL1.	125
Figure 52 : Image réalisée à la loupe binoculaire de la surface externe de l'échantillon Sc-CL1.	126
Figure 53 : Diffractogramme de rayons X de la zone 4 de l'échantillon Sc-DL1.	126
Figure 54 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon complet Sc-CL1.	127
Figure 55 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon complet Scv-DL1.	127
Figure 56 : Image en MEB, de baguettes de portlandite dans l'échantillon Sc-CL1.	128
Figure 57 : Image en MEB et cartographie élémentaire en rayons X de la zone d'accumulation de l'échantillon Sc-CL1.	129
Figure 58 : Image en MEB et cartographie élémentaire en rayons X de la zone d'accumulation de l'échantillon Scv-DL1.	129
Figure 59 : Facteur d'enrichissement dans le gel de C-S-H, selon les zones d'altération de l'échantillon Sc-CL1, avec ZNA = Zone non altérée, EA1 = écorce altérée 1, ZA = zone d'accumulation, EA2 = écorce d'altération 2.	131
Figure 60 : Facteur d'enrichissement dans le gel de C-S-H, selon les zones d'altération de l'échantillon Scv-DL1, avec ZNA = Zone non altérée, EA1 = écorce altérée 1, ZA = zone d'accumulation, EA2 = écorce d'altération 2.	132
Figure 61 : Schéma récapitulatif des fronts d'altération des échantillons de BHM, les concentrations sont données en % massique.	133
Figure 62 : Profils élémentaires en MEB de la zone d'accumulation de l'échantillon Sc-CL1.	134
Figure 63 : Profils élémentaires en MEB de la zone d'accumulation de l'échantillon Scv-DL1.	135
Figure 64 : Spectre Raman, focalisé sur la ZA de l'échantillon Sc-CL1.	136
Figure 65 : Spectre Raman focalisé sur la ZA de l'échantillon Scv-DL1.	137
Figure 66 : Image en MEB et cartographie élémentaire en rayons X de la formation d'ettringite à partir d'une sphère de cendre volante, dans l'échantillon Scv-DL1.	138
Figure 67 : Image en MEB et cartographie élémentaire de la formation d'ettringite dans une fracture de l'échantillon Scv-DL1.	139
Figure 68 : Evolution du pH, de Eh et de la conductivité pendant le test L1 des échantillons Mc-IL1, Mcv-JL1, Mc-KL1, Mcv-LL1.	141
Figure 69 : Evolution des concentrations en ppm des ions de la solution de lixiviation en fonction du temps pour les DdC s/s lors du test L1.	142
Figure 70 : Capacité de neutralisation basique de la solution lixiviante pour les échantillons Mc-IL1, Mcv-JL1, Mc-KL1 et Mcv-LL1.	145
Figure 71 : Fractions lixiviées (%) des principaux éléments de la solution de lixiviation des DdC s/s après le test L1.	146
Figure 72 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon a) = Mc-IL1, b) = Mcv-JL1 et c) = Mc-KL1.	148
Figure 73 : Image en BSE de la zone altérée de l'échantillon Mcv-LL1.	149
Figure 74 : Image en MEB de l'altération d'une chalcopryrite de l'échantillon Mc-IL1.	149
Figure 75 : Evolution des propriétés physico-chimiques de la solution de lixiviation de l'échantillon Sc-CL2.	155
Figure 76 : Evolution de la composition chimique de la solution de lixiviation de l'échantillon Sc-CL2.	156
Figure 77 : Evolution des propriétés physico-chimiques et de la composition chimique de la solution de lixiviation de l'échantillon Scv-DL2.	156
Figure 78 : Evolution de la composition chimique de la solution de lixiviation de l'échantillon Scv-DL2.	157
Figure 79 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Sc-CL2.	158
Figure 80 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Scv-DL2.	158
Figure 81 : Images en microscopie optique, lumière polarisée analysée, montrant le front d'hydratation de a) = Sc-CL2 et b) = Scv-DL2.	158
Figure 82 : Evolution des propriétés physico-chimiques et de la composition chimique de la solution de lixiviation de l'échantillon Mc-IL2.	159
Figure 83 : Evolution des propriétés physico-chimiques et de la composition chimique de la solution de lixiviation Mcv-JL2.	160
Figure 84 : Evolution des propriétés physico-chimiques et de la composition chimique de la solution de lixiviation de l'échantillon Mc-KL2.	161
Figure 85 : Evolution des propriétés physico-chimiques et de la composition chimique de la solution de lixiviation Mcv-LL2.	162

Figure 86 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Mc-IL2.	163
Figure 87 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Mcv-JL2.	163
Figure 88 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Mc-KL2.	164
Figure 89 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Mcv-LL2.	164
Figure 90 : Image en microscopie optique, lumière polarisée et analysée du front d'hydratation de l'échantillon Mc-KL2.	164
Figure 91 : Evolution des propriétés physico-chimiques de la solution de lixiviation pendant le test L3 pour les échantillons Mc-I, Mcv-J, Mc-K, Mcv-L.	170
Figure 92 : Evolution chimique de la solution lixiviante du test L3.	171
Figure 93 : Capacité de neutralisation acide pour les échantillons Mc-IL3, Mcv-JL3, Mc-KL3 et Mcv-LL3.	174
Figure 94 : Image en microscopie optique en lumière polarisée et analysée, de l'échantillon Mc-KL3.	175
Figure 95 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Mc-IL3.	175
Figure 96 : Cartographie élémentaire à la microsonde d'un spinel dans un amas ferreux de l'échantillon Mc-IL3, Sp = spinel et Py = pyrite.	176
Figure 97 : Image en MEB montrant la zone de carbonatation de l'échantillon Mc-KL3, avec Ab = albite, Chl = chlorite, Px = pyroxène, Py = pyrite, et Qz = quartz.	177
Figure 98 : Spectre Raman, de la zone de carbonatation des échantillons, Mc-IL3, Mcv-JL3, Mc-KL3 et Mcv-LL3.	177
Figure 99 : Cartographie élémentaire à la microsonde de l'échantillon Mcv-LL3 montrant la zone de contact entre la carbonatation et une sphalérite, am = amphibole, py = pyrite.	178
Figure 100 : Cartographie élémentaire à la microsonde, du contact d'une chalcopyrite et de la zone de carbonatation de l'échantillon Mcv-LL3.	178
Figure 101 : Image en BSE de la formation d'ettringite à partir d'une sphère de cendres volantes de l'échantillon Mcv-LL3.	179
Figure 102 : Image en MEB de la formation d'ettringite partir de C4AF dans l'échantillon Mcv-LL3.	180
Figure 103 : Spectre EDS en MEB, de l'ettringite dans l'échantillon Mcv-LL3.	180

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Liste des déchets spéciaux ultimes à stabiliser/solidifier, décret du 30 mars 1998.	21
Tableau 2 : Valeurs des objectifs de qualité des eaux de ruissellement admissibles par l'arrête du 30 décembre 2002.	22
Tableau 3 : Concentrations limites de quelques éléments métalliques recommandées pour la vie aquatique (exprimées en mg.L ⁻¹), Bremond & Perrodon (1979).	33
Tableau 4 : Rejet des sulfates dans différentes industries (Hard et al., 1999).	34
Tableau 5 : Récapitulatif des méthodes de gestion des déchets.	38
Tableau 6 : Coûts moyens de traitement des déchets industriels spéciaux (en €/T), d'après Brunet, 2000.	39
Tableau 7 : Composition typique d'un clinker en % massique	40
Tableau 8 : Notation et proportions des constituants du clinker.	41
Tableau 9 : Principaux hydrates d'une pâte de ciment, Baron (1982); Harrisson et al., (1986).	45
Tableau 10 : Composition des échantillons en pourcentage massique.	64
Tableau 11 : Caractéristiques des mesures des propriétés physico-chimiques des solutions.	65
Tableau 12 : Composition chimique moyenne en % atomique des sulfures rencontrés dans les DdC non oxydés.	86
Tableau 13 : Composition chimique des sulfures et des oxydes de fer trouvés dans les DdC oxydés (en % atomique).	91
Tableau 14 : Compositions chimiques des DdC. Les éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, S et Si) sont en % poids d'oxydes et les éléments traces (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Ti, Zn) sont en ppm.	93
Tableau 15 : Compositions en % massique des principaux minéraux des DdC.	93
Tableau 16 : Composition chimique en % d'oxydes des éléments majeurs des cendres volantes (CV) et du ciment Portland (OPC).	95
Tableau 17 : Composition chimique en ppm des éléments mineurs des cendres volantes (CV) et du ciment Portland (OPC).	95
Tableau 18 : Composition chimique des échantillons étudiés (majeurs en % d'oxydes).	101
Tableau 19 : Composition chimique des échantillons étudiés (éléments traces en ppm).	102
Tableau 20 : Composition du gel de C-S-H des échantillons Sc-C et Scv-D (pourcentage en poids d'oxydes).	104
Tableau 21 : Récapitulatif comparatif des paramètres des tests de lixiviation d'Islam et al. (2004a-b) et du test L1.	116
Tableau 22 : Composition du précipité pour les échantillons de BHM, en % d'oxydes.	117
Tableau 23 : Analyses à la microsonde de la composition chimique de l'ettringite et du gel de C-S-H de la Figure 67.	140
Tableau 24 : Composition chimique du précipité pour les échantillons de déchets miniers, en % massique d'oxydes.	144
Tableau 25 : Protocole du test de lixiviation L2.	154
Tableau 26 : Protocole du test de lixiviation L3.	167
Tableau 27 : Composition de l'eau naturelle du Test L3, d'après Pauwels et al. (2002).	168
Tableau 28 : Composants et quantités utilisées pour la préparation de l'eau de synthèse L3.	168
Tableau 29 : Analyses à la microsonde de la composition chimique de la zone d'accumulation de l'échantillon Sc-CL1.	208
Tableau 30 : Analyses à la microsonde de la composition chimique de la zone d'accumulation de l'échantillon Scv-DL1.	209

INTRODUCTION

I. Introduction

La gestion des déchets métallurgiques ou miniers ainsi que des sols contaminés par des éléments métalliques est un des enjeux majeurs de la société pour les années futures. Chaque année, le secteur minier – ou de l'industrie extractive – produit plus de 400 millions de tonnes de déchets en Europe. Dans le contexte d'une réglementation environnementale de plus en plus exigeante, il est nécessaire de trouver une technique de gestion écologique, efficace et peu coûteuse de ces résidus. Le procédé de stabilisation et solidification est couramment utilisé en Amérique du Nord (Batchelor, 1997, Conner & Hoeffner, 1998). Ce procédé se développe en France avec la mise en place de nouvelles règles relatives au stockage de certains déchets depuis l'arrêté du 18 décembre 1992 (FNADE, 2006).

Cette technique utilise les propriétés physico-chimiques des ciments, utilisés comme liants hydrauliques, pour diminuer les risques sur l'environnement dûs au relargage des éléments métalliques ou radioactifs, etc... Elle est basée sur deux approches :

- **la stabilisation**, qui a pour objectif de diminuer chimiquement la mobilité et la toxicité des contaminants, en précipitant par exemple les ions métalliques sous forme d'hydroxydes;

- **la solidification**, qui se réfère à l'encapsulation microscopique ou macroscopique des déchets pour former un matériel solide, sans induire de réactions chimiques entre les contaminants et les additifs.

En pratique, ces deux méthodes sont utilisées conjointement, pour améliorer la stabilité des déchets. Les déchets ultimes à Stabiliser/Solidifier (s/s) sont classés par la législation française en deux catégories A et B pour lesquelles correspondent des critères d'acceptabilité différents (Tableau 1). Dans le cas de déchets riches en éléments métalliques (tel le cuivre, le plomb, le zinc...) traités par stabilisation et solidification, la migration des contaminants dans l'environnement est limitée par :

- la diminution de la surface exposée au lessivage,
- le faible coefficient de diffusion des contaminants,
- les conditions très alcalines dans la matrice.

Tableau 1 : Liste des déchets spéciaux ultimes à stabiliser/solidifier, décret du 30 mars 1998.

Déchets de la Catégorie A	<ul style="list-style-type: none"> - Résidus de l'incinération (suie, cendres, déchets de l'épuration des fumées) - Résidus de la métallurgie (poussières, scories et crasses de seconde fusion, boues d'usinage) - Résidus de forage (suite à l'emploi de fluides de forage à base d'hydrocarbures) - Déchets minéraux de traitement chimique (oxydes et sels métalliques, sels minéraux et catalyseurs usés)
Déchets de la catégorie B	<ul style="list-style-type: none"> - Résidus de traitement d'effluents et d'eaux industrielles de déchets ou de sols pollués (boues et résidus d'épuration d'effluents, résidus de traitement de sols pollués, résines échangeuses d'ions) - Résidus de l'incinération (mâchefers) - Résidus de peinture - Résidus de la métallurgie (scories, crasses, sables de fonderie) - Résidus d'amiante - Réfractaires et autres matériaux minéraux usés - Résidus de recyclage d'accumulateurs et de batteries

Dans tous les cas l'arrêté du 30 Décembre 2002, fixe des valeurs limites pour les lixiviats, les eaux de bassin tampon, les eaux de tranchée drainante et les eaux de ruissellement. Ces valeurs limites sont données dans le Tableau 2. En cas de non respect de ces valeurs il convient de traiter ces eaux.

Tableau 2 : Valeurs des objectifs de qualité des eaux de ruissellement admissibles par l'arrête du 30 décembre 2002.

pH	5,5 < pH < 8,8 9,5 s'il y a neutralisation alcaline
Matières en suspension totale (MEST)	< 100 mg/l si flux journalier max < 15 kg/j < 35 mg/l au-delà
Carbone organique total (COT)	< 70 mg/l
Azote global (azote Kjeldahl : nitrites + nitrates)	CMM ^a < 30 mg/l si flux journalier max > 50 kg/j.
Phosphore total	CMM < 10 mg/l si flux journalier max > 15 kg/j
Phénols	< 0,1 mg/l si le rejet dépasse 1 g/j
Métaux totaux (somme de Pb, Cu, Cr, Ni, Zn, Mn, Sn, Cd, Hg, Fe, Al) :	< 15 mg/l
avec :	
Cr (VI)	< 0,1 mg/l si le rejet dépasse 1 g/j
Cd	< 0,2 mg/l
Pb	< 0,5 mg/l si le rejet dépasse 5 g/j
Hg	< 0,05 mg/l
As	< 0,1 mg/l
Fluor et composés (en F)	< 15 mg/l si le rejet dépasse 5 g/j
CN totaux	< 0,1 mg/l si le rejet dépasse 1 g/j
Hydrocarbures totaux (NFT 90114)	< 10 mg/l si le rejet dépasse 100 g/j
Composés organiques halogénés (en AOX ou EOX)	< 1 mg/l si le rejet dépasse 30 g/j

^aCMM : Concentration Mensuelle Moyenne

Il existe différents liants hydrauliques ayant des propriétés spécifiques. Le plus répandu est le ciment Portland. Il peut également être associé à d'autres matériaux dits pouzzolaniques (cendres volantes ou scories). L'amélioration des propriétés physiques des déchets ainsi traités permet leurs stockages à long terme dans des sites naturels, de préférence sur une couche stratigraphique sous-jacente argileuse peu perméable, limitant ainsi davantage le potentiel de drainage de lixiviats contaminés vers la nappe phréatique. Dans ces conditions d'entreposage, les déchets traités subissent les différents effets de l'altération climatique dûs à la pluie, à la neige, aux cycles gel/dégel, etc...

Le but du travail entrepris au cours de cette thèse est de fournir les éléments de comportement à long terme des deux déchets choisis : (i) déchets miniers (ii) boues métalliques; en fonction du liant utilisé : ciment seul ou associé à des cendres volantes.

Cette thèse est le fruit d'une collaboration étroite entre l'Université de Limoges en France représentée par les laboratoires de géologie (HydrASA, UMR 6532 du CNRS) et de chimie (LSEE : Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement) et l'Université de Lakehead au Canada avec le laboratoire de Chemical Engineering. Le choix des axes de recherche et la préparation des échantillons ont eu lieu au Canada. Les déchets miniers utilisés dans cette étude proviennent de la mine de Winston Lake, Ontario, Canada. La caractérisation des échantillons et la réalisation des tests de lixiviation ont eu lieu en France.

Cette thèse a permis la réalisation de deux articles (un publié, un accepté) non inclus dans le texte mais insérés en annexes.

Le premier article est publié dans le journal *Colloid and Interface Science*. Il concerne des travaux de modélisation sur l'altération des matrices cimentaires enrichies en boues d'hydroxydes métalliques. Ces modélisations commencées en DEA ont été optimisées durant la première année de thèse.

Le second article est publié dans le journal *Trans IChemE, PartB, Process for Safety and Environmental Protection*, concerne les différences observées entre les déchets stabilisés et solidifiés de boues d'hydroxydes métalliques et de déchets miniers.

Le manuscrit de cette thèse est organisé en six parties :

La première partie présente les risques de pollution engendrés par les déchets industriels et miniers, la méthode de stabilisation/solidification et le rôle des tests de lixiviation pour l'évaluation du comportement à long terme de ce mode de traitement.

La seconde partie décrit la méthodologie d'analyse de la phase aqueuse et des phases solides.

La troisième partie est axée sur la caractérisation des déchets et des échantillons avant les tests de lixiviation.

La quatrième partie décrit le comportement des échantillons au cours des trois séries de tests de lixiviation choisis.

La cinquième partie détaille les conclusions et les perspectives de cette étude.

Dans le cadre de la procédure dite du "Nouveau Chapitre de Thèse", **la sixième partie** "Valorisation des compétences" présente le déroulement de la thèse.

**GESTION DES DECHETS
INDUSTRIELS ET MINIERS**

II. Gestion des déchets industriels et miniers

Les déchets miniers représentent souvent de gros volumes dont le stockage peut présenter des dangers. Ils peuvent provenir du mode de stockage ou de la présence de substances contaminantes, comme les éléments métalliques. Les matériaux des mines à ciel ouvert et des carrières sont par définition soumis aux conditions atmosphériques. De plus, au cours de l'exploitation minière, la nappe phréatique est souvent rencontrée et pompée hors de la mine. Il se produit alors un abaissement de la surface piézométrique et le dénoyage des roches. Un effluent acide peut apparaître en front de taille, à l'émergence de la nappe en fond de fosse ou en fond de carrière. Le drainage des sites miniers affectés par l'oxydation des minéraux sulfureux, est potentiellement dangereux pour les écosystèmes situés en aval et pour la qualité des ressources en eau.

Les déchets industriels riches en métaux sont principalement produits sous forme liquide ou sous forme de boues. En France, l'arrêté du 18 février 1994, fixe les critères d'admission des déchets ultimes en centre de stockage :

"Les déchets admissibles (...) sont essentiellement solides, minéraux, avec un potentiel polluant constitué de métaux lourds peu mobilisables. Ils sont très peu réactifs, très peu évolutifs, très peu solubles. De plus, ces déchets doivent être stabilisés à court terme. Un déchet est considéré comme stabilisé quand sa perméabilité à l'eau et sa fraction lixiviable ont été réduites et quand sa tenue mécanique a été améliorée de façon que ses caractéristiques satisfassent aux critères d'acceptation des déchets stabilisés fixés (...)."

Il est donc nécessaire de traiter les déchets avant leur stockage. Nous développerons dans cette partie les caractéristiques des déchets miniers et industriels, les modes de traitement et les caractéristiques des procédés de stabilisation/solidification.

II.A. Les déchets miniers

L'exploitation d'une mine est associée à un gisement, masse minérale contenant un enrichissement en éléments valorisables (Cu, Zn, Pb, Au, Ag, etc.). Ce gisement est accompagné de quantités élevées en minéraux associés contaminants (pyrite, minéraux d'arsenic et d'éléments métalliques, etc...). Les différents matériaux rencontrés lors de l'exploitation d'une mine sont :

- le **minerai** : assemblage de minéraux plus ou moins altérables, soumis aux aléas climatiques. Les gisements métalliques sont dans la plupart des cas constitués de sulfures.

- les **stériles** : masse minérale dont la teneur de coupure (teneur minimale pour laquelle l'exploitation est économiquement viable) est inférieure à la teneur élémentaire valorisable. Suivant le cours des métaux, et l'évolution des méthodes de concentration cette valeur peut fluctuer.

- les **déchets miniers** : ensemble des produits ou dépôts résultant de la recherche, de l'exploitation et du traitement du minerai. Ils sont naturels (stériles francs, gangue) ou artificiels (issus du traitement : les déchets de concentrateur (DdC)).

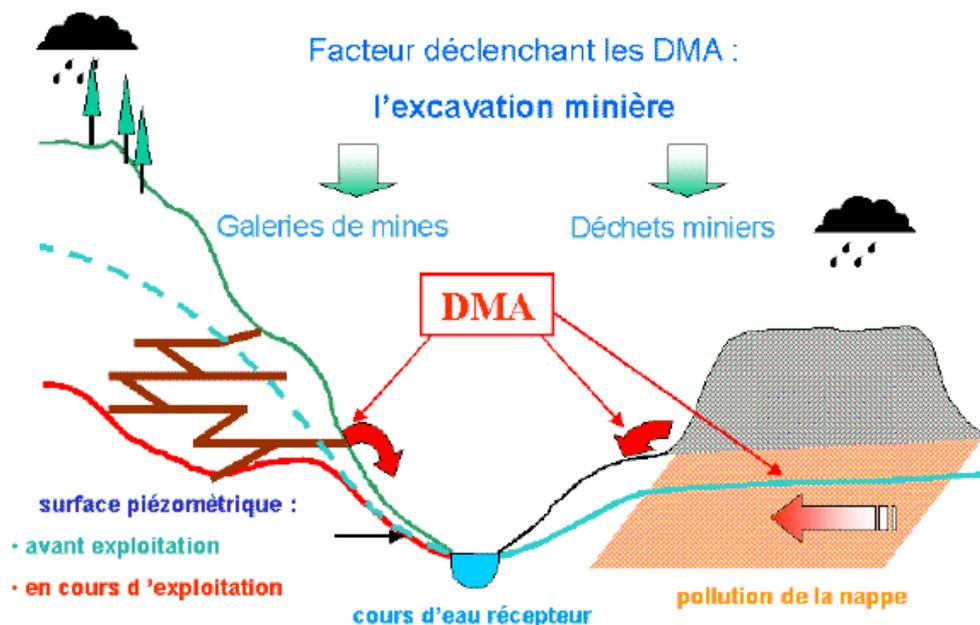
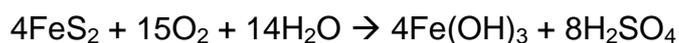


Figure 1 : Facteurs influençant les drainages miniers acides (Brunet, 2000).

Durant l'exploitation, les sulfures métalliques sont placés brutalement en conditions oxydantes et produisent des eaux acides (pH < 3) où la solubilité des métaux est grande. Ces réactions donnent ensuite lieu à des réactions d'oxydation, de dissolution, de précipitation et de recristallisation successives qui produisent de nombreux composés minéraux secondaires (oxy-hydroxydes, oxy-hydroxysulfates complexes, etc..., Nordstrom *et al*, 1982). C'est le phénomène de "Drainage Minier Acide" ou DMA. Les DMA se forment principalement par percolation d'eau sur les tas de solides excavés contenant des sulfures, ou dans les galeries en fonction du mouvement de la nappe phréatique qui perturbe les conditions redox (Figure 1).

Le risque potentiel sera déterminé surtout par la teneur en sulfures de fer (pyrite FeS₂ ; pyrrhotite FeS ; marcassite FeS₂) et autres sulfures de métaux. La réaction bilan qui décrit le phénomène d'oxydation de la pyrite (FeS₂) pour former un hydroxyde de fer et de l'acide sulfurique (Brunet, 2000) s'écrit :



Cette réaction d'oxydation est catalysée par des bactéries (*Thiobacillus ferrooxidans* par exemple). Les autres minéraux sulfurés libèrent des métaux et d'autres composants : la sphalérite le Zn, la galène le Pb, la chalcopryrite Cu et Fe, l'arsénopyrite As et Fe (Hudson-Edwards *et al.*, 1999). Les facteurs qui jouent un rôle prépondérant dans le fonctionnement des DMA sont :

- la disponibilité de l'eau pour l'oxydation et le transport ;
- la disponibilité de l'oxygène,
- les caractéristiques physiques du solide (composition minéralogique, granulométrie).

La température, le pH initial, l'équilibre Fe(II) / Fe(III) jouent un rôle plus accessoire. Des facteurs secondaires entrent également en jeu, une fois que le DMA est mis en place. Ce sont la présence de minéraux tampons (capable de neutraliser l'acidité), la pression partielle en oxygène et la taille des particules. Les facteurs intervenant à long terme sont les effets du climat (pluviométrie, température), l'aptitude de l'air et de l'eau à circuler dans le stock, les propriétés physico-chimiques du cours d'eau récepteur. Les concentrations de métaux dans les effluents peuvent être toxiques dans les cours d'eau récepteurs.

Selon Brunet (2000), les paramètres caractérisant les DMA, sont :

- un débit pouvant atteindre 10m^3 par seconde,
- une acidité de la solution : $\text{pH} < 5$, pouvant même être inférieur à 1,
- une concentration élevée en sels dissous et en sulfates,
- les éléments les plus courants : $\text{Fe} > \text{Al}$, $\text{Mn} > \text{Zn}$, Cu , $\text{As} > \text{Cd}$, Co , $\text{Ni} > \text{Sb}$, Cr , Pb ...
- la persistance du phénomène de quelques années à quelques siècles.

II.B.les déchets industriels

Le fonctionnement des industries entraîne la formation de déchets. Il existe différents types de déchets selon les spécificités des industries. La catégorie à laquelle nous nous intéressons est celle des boues d'hydroxydes métalliques produites par les procédés de traitement de surface. Ces déchets liquides contiennent 60 à 70 % d'eau et des métaux sous forme d'hydroxydes de cuivre, nickel, chrome, cadmium, zinc... La production annuelle de ces boues est estimée par l'ADEME, à 200 000 tonnes par an en France, enquête nationale entre 1996 et 2001. On retrouve également des boues d'hydroxydes de métaux générées par le traitement du drainage minier acide (DMA).

Dans l'industrie, les effluents acides sont neutralisés par l'ajout d'un agent neutralisant qui a également pour effet de faire précipiter les éléments métalliques sous forme insoluble (hydroxydes, carbonates, sulfures,...). Ces boues peuvent être envoyées dans des installations de traitement ou mises en centre de stockage. Un inconvénient important des traitements utilisant le principe de la neutralisation alcaline est l'important volume occupé par les boues d'hydroxydes produites. Leur stockage réclame donc d'importantes superficies (Bigatel *et al.*, 1998).

Quel que soit le réactif employé, les boues contiennent des hydroxydes de fer, de manganèse, d'aluminium et d'autres métaux. De plus, la stabilité des boues est précaire. En effet lors de variations des conditions physico-chimiques des solutions aqueuses telles que le pH et Eh, les boues de neutralisation libèrent des sulfates et des métaux pouvant être à l'origine d'une pollution accidentelle. Les boues stockées à l'air libre dans les régions sujettes aux pluies acides peuvent être particulièrement sensibles à ce phénomène (Ritcey, 1989).

II.C. Les facteurs de contamination

L'impact des contaminants engendrés par les déchets miniers et industriels, modifie les constituants des milieux naturels récepteurs et ce de différentes manières. Les principales pollutions sont visibles par :

- une augmentation de l'acidité,
- un enrichissement en substances toxiques,
- une augmentation des matières en suspension.

Il existe également un risque indirect sur le milieu naturel. Ce dernier est difficile à appréhender mais il concerne une modification de la toxicité de certaines substances, l'apparition de déséquilibres favorisant certaines espèces, par exemple le développement spectaculaire d'espèces végétales au détriment d'autres populations en présence de phosphates et de nitrates (Brunet, 2000).

II.C.1.i. L'acidité

Les effets directs de l'acidification sur les poissons incluent une mortalité importante, une perturbation du taux de croissance, une baisse de la reproduction et des dommages chroniques aux organes et aux tissus. Les effets indirects sont la dégradation de l'habitat des poissons et la modification des relations entre prédateurs et proies (interruption de la chaîne alimentaire).

Les effets directs du pH sont généralement les plus dévastateurs. Les eaux acides présentent un nombre plus réduit d'espèces (diminution de la biodiversité) et des populations de macro-invertébrés moins abondantes que les eaux neutres. L'anoxie des eaux commence vers pH 4,2 mais presque aucune espèce ne survit à des pH inférieurs à 5 (Earle & Callaghan, 1998).

II.C.1.ii. Les substances toxiques

Certains contaminants tels que les métaux sont susceptibles d'être toxiques de façon immédiate envers un être vivant. En raison de leurs propriétés chimiques (solubilité, état d'oxydation) les métaux se présentent sous différentes formes (ions, complexes) et liés à divers ligands. Leur spéciation influe directement sur leur toxicité et leur biodisponibilité. La présence simultanée de plusieurs métaux peut engendrer une toxicité supérieure à celle de chaque métal séparé. Par exemple, le zinc, le cadmium et le cuivre sont toxiques aux faibles pH et agissent en synergie pour inhiber la croissance des algues et affecter les poissons (Earle & Callaghan, 1998). Dans les écosystèmes aquatiques, la biodisponibilité des métaux repose sur leur charge mais aussi sur les caractéristiques chimiques, biologiques et hydrogéologiques de l'eau dans laquelle ils sont déversés. Cette toxicité entraîne la mortalité des espèces quand la DL₅₀ (dose létale spécifique) est atteinte (Tableau 3).

Tableau 3 : Concentrations limites de quelques éléments métalliques recommandées pour la vie aquatique (exprimées en mg.L⁻¹), Bremond & Perrodon (1979).

	microorganismes	poissons
Cuivre	Bactéries : 0,1 à 0,5 Daphnia magna : 0,1	Poissons en eau de faible dureté : 0,1 à 1 Poissons en eau calcaire : 0,015 à 3 Salmonidés : 0,1 Carpes : 0,4
Fer		Carpe (pH < 5,5) : 0,9 Truite (5 < pH < 6,7) : 1 à 2
Plomb	Bactéries : 1,0 Flagellés : 0,5 Microorganismes de dégradation : 0,1	Poissons : 0,34
Zinc	Bactéries : 10	Poissons : 3,8 à 5,5

II.C.1.iii. Cas de l'aluminium

L'aluminium se retrouve dans les DMA et dans les déchets industriels. Sa concentration dans l'eau peut encore augmenter sous l'effet de l'acidité qui dissout les alumino-silicates présents dans le lit de la rivière réceptrice. La solubilité de l'aluminium est moindre à des valeurs de pH comprises entre 5,7 et 6,2, Mais en dehors de ce faible intervalle, il tend à être en solution. L'aluminium se présente sous plusieurs formes, notamment complexé avec les composés minéraux et organiques. Les effets de l'aluminium se combinent aux effets du pH pour perturber l'équilibre ionique des cellules sanguines. La plupart des études montrent que la combinaison d'un pH inférieur à 5,5 et une concentration en aluminium dissous supérieure à 0,5 mg.L⁻¹ élimine généralement tous les poissons et une grande partie des macro-invertébrés. Pour les poissons, l'aluminium est le plus toxique à des pH compris entre 5,2 et 5,4 (Earle & Callaghan, 1998).

II.C.1.iv. Cas des sulfates

La teneur en sulfate des effluents acides induit une pression osmotique importante. Pourtant, selon Earle & Callaghan (1998), les concentrations en sulfate inférieures à plusieurs grammes par litre ne sont pas toxiques pour les poissons. Hard *et al.* (1999), donnent un ordre de grandeur des différentes concentrations de sulfates rejetées par les industries (Tableau 4).

Tableau 4 : Rejet des sulfates dans différentes industries (Hard *et al.*, 1999).

Activité	Concentration
Mines	2 à 10 g.L ⁻¹
Traitement des métaux	1 à 2 g.L ⁻¹
Usine d'incinération d'ordures ménagères	1 à 2 g.L ⁻¹
Centrale thermique au charbon	1 à 2 g.L ⁻¹

II.C.1.v. Cas des métaux

La surveillance des eaux destinées à l'alimentation humaine exclut, a priori, les risques d'intoxication par ingestion directe. Cependant une intoxication indirecte n'est pas impossible. En effet, le jeu des bioaccumulations et des bioamplifications peut aboutir à une intoxication humaine via les poissons, notamment chez les populations de pêcheurs. Chez les personnes souffrant d'intoxications métalliques, on trouve des métaux toxiques dans la plupart des tissus mous, surtout le foie, les reins mais aussi dans les os. Une fois absorbés, les éléments métalliques sont souvent difficiles à éliminer. La demi - vie de la plupart d'entre eux dans le corps humain est longue (30 ans pour le cadmium, 70 ans pour le plomb). Les effets d'une exposition de longue durée aux métaux (Cd, Cu, Pb, Sn, Zn) sont : gastro-entérite, irritation pulmonaire, insuffisances rénale et hépatique. L'exposition aux métaux pourrait également provoquer des cancers.

Plus spécifiquement, selon les études de L'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques), le cuivre a des effets irritants par inhalation, et cause des allergies par contact (INERIS – DRC-02-25590-02DF54). Il provoque aussi des lésions du foie par voie orale sur une période longue. Le plomb à forte dose, entraîne une anémie, il perturbe le système nerveux et les reins, il a un effet mutagène quand il est combiné sous forme d'acétate et de phosphate. Sur l'environnement, il a un effet neurologique sur le comportement (mésos-faune et macro-faune); il inhibe l'activité microbienne dans la décomposition de la matière organique. Le zinc n'a pas d'effet cancérigène par voie orale ou par inhalation. Dans l'environnement, le zinc perturbe l'écosystème forestier au niveau de la décomposition de la matière organique et du recyclage des nutriments.

II.C.1.vi. Les matières en suspension

Les DMA génèrent également des particules solides en suspension. Ces particules ont pour origine la précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes et d'oxy-hydroxydes. Ces précipités métalliques se déposent sur les organismes aquatiques et ont une action anoxique sur la faune comme sur la flore. Ils recouvrent

les branchies, la surface du corps et les œufs des poissons. Ils couvrent le fond des cours d'eau qui deviennent inhospitaliers aux organismes benthiques (Earle & Callaghan, 1998). En opacifiant le milieu, ils gênent le fonctionnement des organismes photosynthétiques.

II.C.1.vii. Facteurs contaminants physico-chimiques secondaires

Selon Earle & Callaghan (1998), on assiste à (i) une augmentation de la teneur en dioxyde de carbone dans l'eau par réaction du DMA avec les roches carbonatées présentes dans le lit de la rivière ; (ii) une réduction de la teneur en oxygène dissous par l'oxydation des métaux; (iii) une augmentation de la pression osmotique due aux fortes concentrations des sels métalliques ; (iv) une augmentation de la turbidité par érosion des sols ; (v) une apparition de particules fines en suspension; et (vi) un étouffement de la végétation recouverte de précipités métalliques.

Les pollutions engendrées par les déchets miniers et industriels vont donc avoir une action sur la qualité de l'eau, mais aussi sur l'homme et ses activités. Notons par exemple :

- la corrosion des infrastructures minières et des équipements ;
- la disparition des usages de l'eau en aval des opérations minières (alimentation en eau potable, base de loisirs, pêche, irrigation),
- d'importants stocks de résidus miniers : stabilité physique des tas, stabilité chimique des matériaux, dévégétalisation,
- la disparition de communautés végétales riveraines des canaux de drainages,
- la modification des paysages : il s'agit de l'impact visuel que constituent les dépôts de couleur rouille sur plusieurs kilomètres de cours d'eau ou l'aspect dénudé des stocks de déchets miniers.

La méthode de gestion des déchets par stabilisation/solidification permet d'agir sur ces différents facteurs.

II.C.1.viii. La gestion des déchets : rôles et méthodes

Les déchets pour lesquels les procédés de stabilisation/solidification utilisant des liants hydrauliques ont été pratiqués, comptent des cendres volantes, des résidus d'incinération des ordures ménagères (REFIOM), des boues d'épuration d'effluents, des déchets solides ou des boues contenant des éléments métalliques, des déchets minéraux de l'industrie chimiques, des sols contaminés. De nombreuses études concernent la stabilisation/solidification de "déchets synthétiques", contenant des éléments métalliques. Le traitement des contaminants métalliques consiste à déplacer et concentrer les contaminants dans un milieu où ils seront inoffensifs pour les êtres vivants. Le traitement de l'acidité est dans la plupart des cas corrélé au traitement des métaux. Par exemple, la neutralisation de l'acidité entraîne la précipitation des métaux.

Les procédés font appel à trois grands groupes de réactions susceptibles d'affecter les ions métalliques : l'encapsulation, la précipitation et la stabilisation / solidification. Seule la méthode de stabilisation/solidification agit sur la stabilité physique des déchets.

La gestion de ces déchets devra prendre en compte le risque physique pour éviter la dislocation ou l'effondrement du stock des déchets mais aussi éviter toute dispersion des contaminants vers l'environnement. Les méthodes d'élimination des effluents des boues d'hydroxydes et des déchets miniers sont listées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Récapitulatif des méthodes de gestion des déchets.

Type de déchet	Méthode	Stabilité chimique	Stabilité physique	limite la circulation d'eau
Déchets industriels : boues d'hydroxydes :	Voie électrolytique : régénération des bains de traitement acides, alcalins, chromiques et cyanurés	oui	non	n.c. ^a
	Traitement physico-chimiques de bains et boues : déchromatation, décyanuration, neutralisation, fixation de boues minérales	oui	non	n.c.
	Incinération : les déchets liquides sont incinérés, ils sont valorisés en énergie lorsque l'installation le permet	oui	non	n.c.
	Stabilisation/solidification à base de liants hydrauliques	oui	oui	oui
Déchets miniers	Ajout de chaux pour ajuster le pH de la solution et précipiter les métaux	oui	non	n.c.
	Noyer les stocks de déchets miniers sous une lame d'eau ou les déverser dans des lacs anoxiques et fermés	oui	non	n.c.
	Couverture multicouche avec une barrière capillaire pour limiter la diffusion d'oxygène	oui	oui	oui
	stabilisation / solidification par liants hydrauliques	oui	oui	oui

^a n.c. : non concerné.

La méthode de **stabilisation/solidification** permet donc d'agir sur les trois facteurs. On peut également y associer une couverture imperméable artificielle (films plastique, épandage de goudron) ou naturelle (revégétalisation, superposition de couche d'argile et terre, dépôts de tourbière (milieu réducteur)) pour limiter l'érosion. Les liants hydrauliques ont donc des atouts importants pour la gestion des déchets. Economiquement parlant, cette méthode est également intéressante comme le montre le Tableau 6.

Tableau 6 : Coûts moyens de traitement des déchets industriels spéciaux (en € /T), d'après Brunet, 2000.

Traitement	Coût moyen Hors Taxes / Tonne
Neutralisation, précipitation, décantation	185 €
Régénération de résines	2 185 €
Déshydratation mécanique des boues	160 €
Solidification, stabilisation	170 €
Reconditionnement et enfouissement profond (après traitement)	50 €

II.D. La méthode de stabilisation et solidification

La toxicité des déchets est liée à leur composition chimique. Le traitement par stabilisation / solidification (s/s) permet d'instaurer une barrière entre les éléments toxiques et l'environnement. Cette barrière est mise en place par le mélange entre le liant hydraulique, l'eau et les déchets. Les liants hydrauliques peuvent être de différentes natures : chaux, ciment, auxquels on associe des réactifs à caractère pouzzolanique (cendres volantes, scories et déchets sidérurgiques, ciment au laitier, chaux hydraulique), silicates, argile, zéolithe, ou charbon actif. Les réactifs utilisés varient selon les contaminants contenus dans les résidus. Quel que soit le réactif utilisé, le principe de traitement et les mécanismes mis en jeu sont semblables. La technologie mise en oeuvre consiste à appliquer une formulation spécifique à chaque déchet : le déchet est incorporé avec le liant et l'eau dans un malaxeur, puis est ressorti et mis immédiatement sous la forme de blocs, en vrac ou déposé en couches. On obtient une matrice solide peu perméable (solidification). La stabilisation transforme les contaminants initialement contenus dans le résidu en composés minéraux stables, qui sont immobilisés dans la matrice. Les principales réactions mises en jeu sont la transformation de l'eau libre en eau liée, la formation de composés très peu solubles par réduction, oxydation, précipitation adsorption et substitution ionique selon des phénomènes physico-chimiques et par des réactions d'adsorption.

La fabrication des ciments et des cendres volantes, les réactions d'hydratation et les propriétés physiques des ciments sont développées ci dessous, pour présenter les phénomènes d'intégration des contaminants dans les ciments.

II.D.1. La fabrication et la composition des ciments

Le ciment Portland est un mélange de silicates et d'aluminates de calcium. La chaux nécessaire est généralement apportée par les roches carbonatées (calcaires). La silice, l'alumine et l'oxyde de fer sont fournis par les argiles. Le principe consiste à chauffer dans un four un mélange de calcaire et d'argile pour décarbonater le calcaire et faire réagir la chaux ainsi libérée sur les éléments argileux. On obtient les silicates tri- et bi-calciques (C3S, C2S), les aluminates et les aluminoferrites de chaux (C3A, C4AF). A 1450°C, le produit obtenu se nomme le " clinker " ensuite refroidi, puis broyé finement avec un apport de 3 à 6% de gypse (régulateur de prise). La composition du clinker est donnée dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Composition typique d'un clinker en % massique

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
62 - 67	19 - 25	2 - 9	1 - 5	0 - 3	1 - 3	0,6	0,2

La teneur en éléments alcalins et en magnésie doit rester faible, car ces matières peuvent influencer défavorablement la stabilité du ciment durci.

Nota : les cimentiers utilisent une notation spécifiques des constituants : C = CaO; S = SiO₂; A = Al₂O₃; F = Fe₂O₃, S = SO₃, H = H₂O. Les proportions du clinker sont données dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Notation et proportions des constituants du clinker.

nom	Formule en oxydes	notation cimentière	% massique
alite	Ca_3SiO_5	C3S	50 à 70
bélite	Ca_2SiO_4	C2S	15 à 30
célite I	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	C3A	5 à 10
célite II	$\text{Ca}_4\text{AlFeO}_{10}$	C4AF	5 à 15

II.D.2. Cendres volantes

Les cendres volantes sont les produits pulvérulents, provenant du dépoussiérage des gaz de combustion des centrales thermiques. On distingue :

- les cendres volantes siliceuses (classe V) qui ont des propriétés pouzzolaniques (capacité à température ordinaire et en présence d'eau, de fixer la chaux hydratée pour donner des composés stables ayant des propriétés hydrauliques) ;
- les cendres volantes calciques (classe W) qui ont des propriétés hydrauliques (réactions d'hydratation et prise) et parfois pouzzolaniques.

Elles ont une grande finesse et sont formées de particules sphériques de très faibles diamètres 1 à 100 μm (50 % < 20 μm). Elles ont également un effet rhéologique et permettent de fixer, en partie, la chaux libérée par l'hydratation du ciment en donnant des silicates de calcium qui agissent sur la prise des ciments par hydratation. Les cendres volantes contiennent 60 à 85 % de verre, 10 à 30 % de phases cristallines et 10 % de carbone non calciné. Les études menées par Bentz *et al.* (2000) et Moudilou (2000) montrent une baisse de la diffusivité de certains éléments dans les ciments par ajout de cendres volantes.

Les pouzzolanes ou tout réactif à caractère pouzzolanique, sont capables à température ordinaire et en présence d'eau, de fixer la chaux hydratée pour donner des composés stables ayant des propriétés hydrauliques.

II.D.3. L'eau

La pâte de ciment est composée principalement de ciment (C) et d'eau (E). Dès que l'on mélange le ciment avec l'eau, l'hydratation va commencer et les propriétés de la pâte évoluent dans le temps. Tant que cette hydratation n'est pas trop avancée, la pâte reste plus ou moins malléable. Après un certain temps, les cristaux d'hydrates prenant de plus en plus d'importance, le mélange se durcit, on dit qu'il fait prise. Le matériau commence alors à s'apparenter plus à un solide qu'à un fluide.

Le rapport massique E/C influe sur le taux d'hydratation, la distance initiale entre les grains de ciment, la probabilité d'établissement de ponts d'hydrates entre les grains, le volume des capillaires, la densité des hydrates formés, la résistance à la compression en fin de prise. On utilise couramment un E/C compris entre 0,40 et 0,80. Au dessous de 0,40, l'hydratation est incomplète et la matrice contient du ciment anhydre; au dessus de 0,80, l'eau en excès reste dans les capillaires. Les études de Poon & Lio (1997) et Park (2000), montrent un optimum d'hydratation pour un ratio E/C = 0,40.

On peut différencier 3 types d'eau dans la pâte de ciment :

- **l'eau libre** est l'eau interstitielle : contenue dans les espaces intergranulaires de la pâte fraîche, elle est très rapidement ionisée aux dépend des constituants minéraux du ciment,

- **l'eau adsorbée** physiquement ou chimiquement : elle est adsorbée en couche moléculaire sur la surface des solides des pores sous l'action des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogènes ; elle assure le mouillage des grains de ciment et permet l'écoulement dans les capillaires,

- **l'eau combinée** assure la solvatation et la cristallisation des hydrates. Sierra (1982) propose un modèle de répartition de l'eau dans les silicates de calcium hydratés (C-S-H), Figure 2.

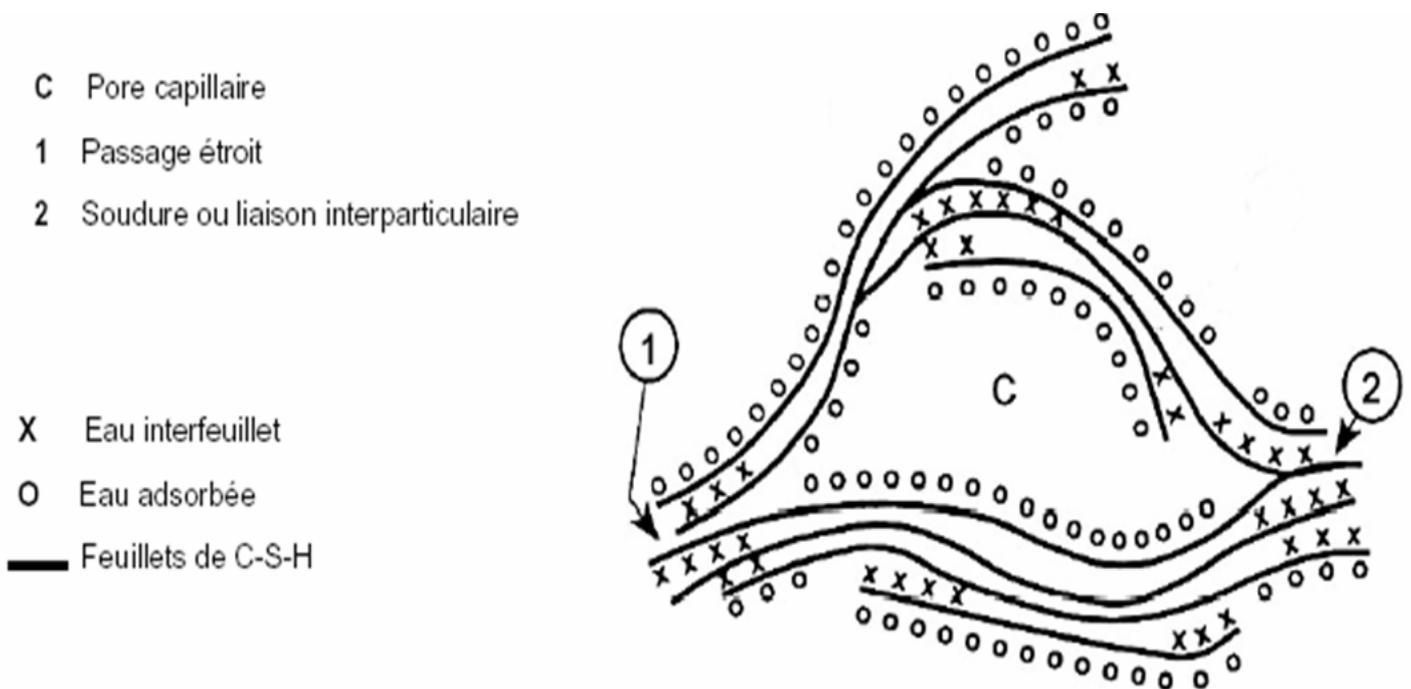


Figure 2 : Modèle de répartition de l'eau dans les C-S-H; selon Feldman & Sereda (1970), revu par Sierra (1982).

II.D.4. La prise et l'hydratation du ciment

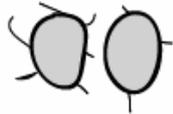
En "gâchant" le ciment avec l'eau, on obtient une pâte dans laquelle l'eau entoure chaque grain de ciment en formant un réseau capillaire. Les composés anhydres du ciment réagissent avec les molécules d'eau et des phénomènes d'absorption, d'hydrolyse, de dissolution, ou de cristallisation ont lieu. Dans une poudre de ciment Portland en contact avec l'eau, l'aluminate tricalcique (C_3A) réagit en premier, se dissout et recristallise. L'hydrolyse et la recristallisation de C_3A sont rapides et sont limitées par l'ajout de gypse.

1ère étape (avant la prise):



L'eau forme un réseau de capillaire autour des grains du clinker.

2ème étape : le gachage :



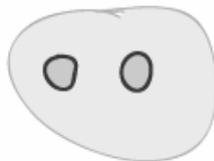
Formation d'un gel autour des grains de C2S et C3S. Puis, diminution des interstices capillaires, apparition d'une raideur dans la pâte.

3ème étape : le durcissement



Les interstices se combler, la pâte acquiert une résistance.

4ème étape : durcissement ultérieur

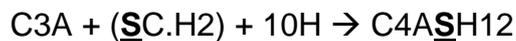
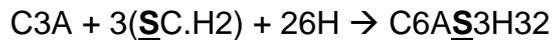
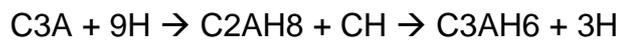
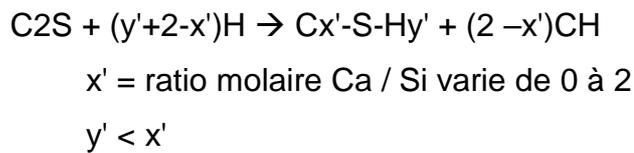
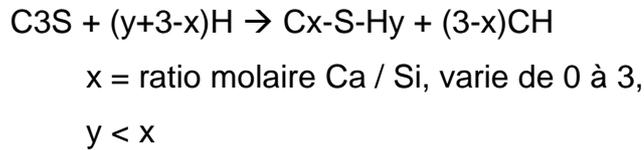


La résistance continue à augmenter, le gel se développe. C'est un phénomène lent qui nécessite la présence d'eau.

Figure 3 : Hydratation des grains d'alite et de bélite. (Figure adaptée de Phoummavong (2006)).

Ensuite, les silicates de calcium, C3S et C2S s'hydratent : un gel forme une pellicule autour des grains et des ions Ca^{2+} sont mis en solution et cristallisent en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sous forme de plaquettes hexagonales. L'hydratation des silicates de calcium, forme un gel composé de fines aiguilles à la surface du ciment (Figure 3). Ces aiguilles se développent en dimension et en nombre, réduisant les interstices capillaires entre les grains, donnant une rigidité au matériel par la création d'un squelette. Cette rigidité est au début faible et peut encore être facilement détruite mécaniquement. Les réactions d'hydratation du ciment Portland se poursuivent après la prise, et constituent le durcissement. L'évolution des caractéristiques mécaniques est très rapide dans les premières heures mais continue pendant plusieurs mois, plus lentement.

Les principales phases de l'hydratation des ciments sont présentées dans le Tableau 9. L'hydratation des ciments correspond à la formation de phases hydratées à partir des constituants du clinker. Les principales réactions succinctement présentées sont :



C4AF : les réactions sont du même type que pour C3A. On substitue "AF" à "A" dans les réactions.

Tableau 9 : Principaux hydrates d'une pâte de ciment, Baron (1982); Harrison *et al.*, (1986).

Nom	notation cimentière	Formules chimiques
silicate de calcium hydraté	C-S-H	1,7CaO.SiO ₂ .2,4H ₂ O
portlandite	CH	Ca(OH) ₂
ettringite	C ₆ A <u>S</u> ₃ H ₃₂ (AFt)	3CaO.Al ₂ O ₃ .3(CaO-SO ₃).32H ₂ O
monosulfo-aluminate	C ₄ A <u>S</u> H ₁₂ (AFm)	3CaO.Al ₂ O ₃ .CaO.SO ₃ .12H ₂ O
katoïte	C ₃ AH ₆	3CaO.Al ₂ O ₃ .6H ₂ O

II.D.4.i. La portlandite

Elle est la seule phase solide présente sous forme pure (absence d'ions étrangers). Elle cristallise en plaquettes hexagonales parfois massives, Figure 4.

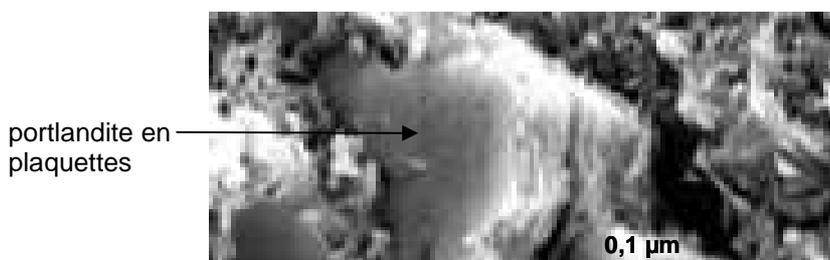


Figure 4 : Photographie au microscope électronique de portlandite.

II.D.4.ii. Les C-S-H

Le terme C-S-H désigne une famille de composés du système ternaire CaO-SiO₂-H₂O. Il s'agit de composés mal cristallisés du fait de leur germination rapide. Ils sont souvent appelés "gel de C-S-H" en raison de leur forte teneur en eau et de leur faible degré de cristallisation (gel organisé sur quelques centaines de nanomètres, d'après Berner, 1992). Il leur est associé la formule chimique suivante :



Pour les ciments produisant peu de portlandite la valeur de n est faible. Pour un ciment Portland classique n avoisine la valeur maximale de 1,7. La composition des C-S-H est généralement définie par le rapport molaire CaO/SiO₂ (noté C/S). De nombreuses études ont été consacrées à la détermination de la composition et de la solubilité des C-S-H (Berner, 1992 ; Taylor, 1990 ; Taylor, 1993).

Les ions Al³⁺, Fe³⁺, SO₄²⁻ peuvent entrer dans la structure des C-S-H jusqu'à concurrence d'un ion étranger pour 6 siliciums. Selon Berner (1992), environ un tiers de l'aluminium du ciment, mais aussi une grande partie du soufre, finissent par être incorporés aux C-S-H, probablement par intégration d'un mélange microscopique d'ettringite et de monosulfate.

La structure en feuillets des silicates de calcium hydratés (C-S-H) est responsable de la prise et de la résistance mécanique de la pâte : le C_3S joue un rôle prépondérant dans la résistance à court terme et dans la prise finale, le C_2S intervient dans la résistance à plus long terme.

II.D.4.iii. L'ettringite et les phases AFt

L'ettringite du ciment Portland a théoriquement la formule suivante : $C_3A.3CS.H_{32}$. L'aluminium peut partiellement être remplacé par du fer et du silicium, le sulfate (SO_4^{2-}) par du carbonate (CO_3^{2-}) ou des hydroxydes (OH^-) et le calcium (Ca^{2+}) par du magnésium (Mg^{2+}), (Taylor, 1990). Le rapport Fe/Al dans l'ettringite est de 1/30, le rapport Si/Al de 1/6, le rapport Mg/Ca de 1/160 et le rapport S/Ca de 1/3 (au lieu de 1/2, rapport stoechiométrique de la phase pure idéale).

L'ettringite présente dans les ciments a deux origines pouvant être différenciées selon l'échéance de cristallisation. L'AFGC (Association Française du Génie Civil) propose la nomenclature suivante :

- • **l'ettringite d'hydratation** précoce, non nuisible, indispensable pour réguler la prise du ciment et se formant au plus jeune âge de l'hydratation du ciment par action des sulfates du gypse sur l'aluminate tricalcique ;

- • **l'ettringite tardive** ou différée (DEF : Delayed Ettringite Formation), nuisible car provoquant un gonflement et à terme, une désagrégation du matériau durci. Les sulfates ont une origine interne ou externe. L'ettringite différée se forme par réaction entre le gypse tardif (provenant d'une substitution entre la portlandite et les sulfates solubles) et les aluminates de calcium. Les mécanismes d'expansion liés à la formation d'ettringite différée (DEF) sont une expansion par absorption d'eau ou par cristallisation (pression de l'ordre de 70 à 240 MPa). Les conditions de formation de l'ettringite différée sont facilitées par la présence de fractures, des ratios $SO_3/Al_2O_3 > 0,7$ et les cycles humidification / séchage.

II.D.4.iv. Le monosulfo-aluminate AFm

Les phases solides $C_3A.C\bar{S}.H_{12}$ et $C_3AF.C\bar{S}.H_{12}$ correspondent également à une solution solide. Le calcium peut être substitué par du magnésium, l'aluminium par du fer et le soufre par des hydroxyles et du silicium (Taylor, 1993). Une partie de la phase AFm faiblement cristallisée serait intimement mélangée aux C-S-H.

II.D.4.v. Les aluminates hydratés

Les aluminates de calcium hydratés sont fortement liés aux aluminosilicates de calcium. Il existe deux types d'aluminosilicates de calcium stables : la gehlenite hydratée (C_2ASH_3) et une solution solide d'hydrogrenat variant de l'aluminate de calcium hydraté à l'aluminosilicate de calcium. Ces deux pôles sont C_3AH_6 et C_3AS_3 . En présence de portlandite, la gehlenite hydratée est instable. Elle réagit avec l'hydroxyde de calcium pour former l'hydrogrenat (Taylor, 1992).

Les deux autres formes d'aluminates hydratés qui apparaissent dans le schéma réactionnel d'hydratation (C_4AH_{13} et C_2AH_8) sont des formes métastables et seront remplacées respectivement par C_3AH_6 et la solution solide d'hydrogrenat.

II.D.4.vi. Les cendres volantes

Des études qualitatives par diffraction des rayons X (Taylor, 1990 ; Baron, 1982) montrent que la présence de laitier ou de cendres volantes ne modifie pas la nature des hydrates cristallisés. Cependant, les quantités des différents hydrates sont fonction de la nature et de la quantité des ajouts minéraux.

La cinétique de production de la portlandite, c'est-à-dire la cinétique d'hydratation du clinker, augmente avec la teneur en cendres volantes. La cinétique de réaction des cendres volantes (phase vitreuse) est très lente et dépend de nombreux facteurs (surface spécifique, composition, inclusions de phases cristallines dans la phase vitreuse, teneurs en alcalin et en sulfate du ciment, ...).

Avec les faibles teneurs en chaux et en fer et les fortes teneurs en aluminium, silice et magnésium des cendres volantes, on obtient une pâte de ciment avec :

- une teneur en portlandite faible (Temimi *et al.*, 1992 ; Moudilou, 2000 ; Deschamps *et al.*, 2006 ; Nguyen, 2006).
- des C-S-H avec un rapport C/S plus faible (Hong & Glasser, 1999 ; Brouwers & Van Eijk, 2002, Nguyen, 2006).
- des teneurs en aluminium, magnésium, sodium et potassium plus élevées que pour les C-S-H d'un ciment Portland (Nguyen, 2006). Les C-S-H seront également plus compacts ce qui entraîne une porosité plus fine (Nguyen, 2006 ; CEA, 2004).
- des hydrogrenats qui seront moins riches en fer que ceux d'un ciment Portland ordinaire (OPC) (Nguyen, 2006).
- l'ettringite, qui se forme au début de l'hydratation sera à terme transformée en monosulfo-aluminate (Nguyen, 2006 ; CEA, 2004).
- une hydratation plus complète du liant hydraulique, par conséquence d'une disponibilité plus grande d'eau libre liée à la plus faible surface spécifique des grains de cendres, (Temimi *et al.*, 1992 ; Richet & Ayache 1996 ; Bigas, 1994).

II.D.5. La finesse de mouture (finesse de Blaine)

Elle est caractérisée par la surface spécifique des grains de ciment, exprimée en cm^2/g . Dans les cas courants, elle est de l'ordre de 3000 à 3500 cm^2/g . Plus la finesse de mouture est grande, plus la vitesse des réactions d'hydratation est élevée et plus la résistance mécanique à un âge jeune est grande. En outre, la finesse de mouture influence la plasticité et la cohésion de la pâte de ciment à l'état frais, ainsi que son pouvoir de rétention d'eau.

II.D.6. Evolution physico-chimique de la pâte de ciment

Après quelques heures, les interstices capillaires sont partiellement comblés par le gel. La pâte de ciment acquiert une certaine résistance. C'est le durcissement qui commence. La résistance continue à croître à mesure que le gel devient plus compact, d'une part, parce qu'il y a un accroissement de la cohésion entre les aiguilles et accroissement du feutrage des aiguilles, d'autre part, parce qu'il se formerait des joints de soudure entre les aiguilles de C-S-H des divers grains de ciment (Figure 5).

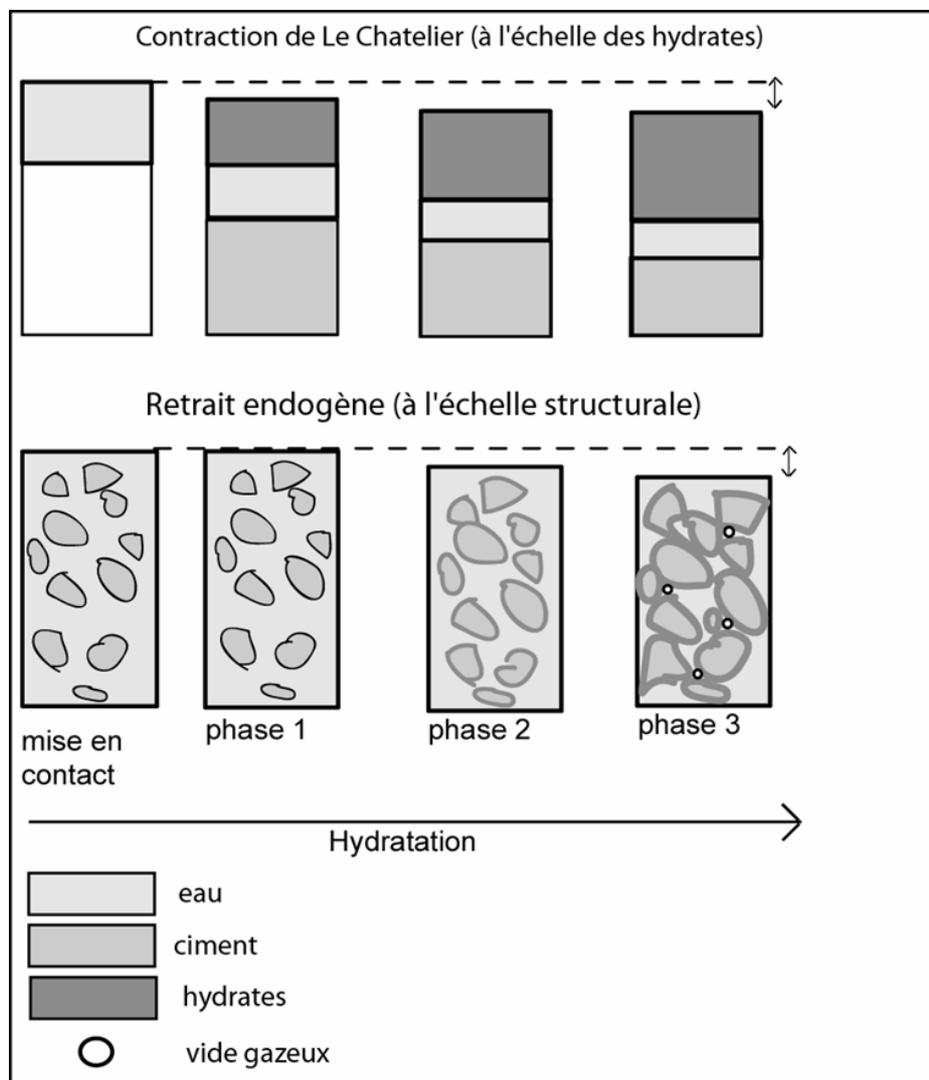


Figure 5 : Evolution physico-chimique de l'hydratation des ciments, adaptée de Charon *et al.* (2001).

Dans les pâtes de ciment durcies, il reste de ce fait toujours des grains de ciment non hydratés. L'hydratation des grains de ciment continue non seulement pendant des mois, mais des années durant, pour autant que le gel soit entouré d'eau, car le gel de C-S-H ne peut se former qu'en présence d'eau.

II.D.7. Le retrait

La pâte de ciment se rétracte dans l'air sec et elle gonfle dans l'eau, ce phénomène se poursuivant dans le temps et ceci pendant des durées d'autant plus longues que les pièces sont massives. C'est le retrait qui est cause des fissures que l'on observe dans des pièces en béton. Il existe plusieurs types de retrait :

- **le retrait avant prise** dû essentiellement à la perte prématurée d'une partie de l'eau de gâchage par évaporation et dont l'amplitude est dix fois celle du retrait hydraulique classique. Ce retrait qui provoque des contraintes de traction supérieures à la résistance du béton à la traction, qui est alors pratiquement nulle, se traduit par l'apparition, à la surface du béton encore plastique, de grosses crevasses peu profondes, pouvant être refermées par talochage,

- **le retrait hydraulique**, qui découle d'une part de la contraction de Le Chatelier (le volume des hydrates est inférieur au volume des constituants de départ) et d'autre part du retrait de dessiccation (contraction au séchage), est de l'ordre de 0,2 à 0,4 mm/m pour les bétons. Dans le cas de béton à faible rapport E/C, la dessiccation d'origine "endogène" (consommation de l'eau de gâchage pour hydratation) peut être prépondérante sur la dessiccation par échange avec le milieu externe,

- **le retrait thermique**, qui est dû à la contraction du béton lors de son refroidissement.

II.D.8. Résistance à la compression

Les résistances mécaniques des ciments sont mesurées et déterminées par les essais sur mortier dit "normal", à 28 jours d'âge en traction et en compression d'éprouvettes de 4 x 4 x 16 cm. La résistance du mortier est alors considérée comme significative de la résistance du ciment. Elle dépend de la classe de ciment et est exprimée en MPa.

La résistance à la compression à 28 jours peut ainsi passer de 30 - 40 MPa pour un ciment courant à 100 - 120 MPa pour un ciment de hautes performances. Les phases jouant un rôle sur les forces de résistance mécanique selon leur forces de cohésion sont dans l'ordre : C-S-H, CH, AFm et AFt. Les valeurs demandées pour la résistance à la compression libre des déchets s/s varient de 0,1 à 40 MPa, correspondant aux valeurs des ciments.

II.D.9. La porosité

Après la prise, le squelette formé par les hydrates du ciment s'oppose, par sa rigidité, à la contraction de Le Chatelier. Il se forme ainsi progressivement des vides gazeux et des ménisques dans les capillaires de la pâte de ciment. L'auto-dessiccation d'une pâte de ciment augmente lorsque l'on diminue le rapport E/C.

La porosité rencontrée dans les ciments peut être classée dans deux grandes catégories :

- la **porosité capillaire** : de 50 à 500 nanomètres de diamètre, elle est le vestige des espaces inter-granulaires diminuant au cours de l'hydratation. Elle dépend du rapport E/C,
- la **microporosité** (ou nano porosité) : de diamètre inférieure à 10 nanomètres, c'est la porosité interne des hydrates et elle ne dépend pas du rapport E/C.

Pour un ciment ayant un ratio $E / C = 0,4$, Taylor (1992) a calculé une porosité capillaire de 3 % et une porosité dans le gel de 30 % en utilisant le modèle Powers – Brownyard.

II.D.10. Les mécanismes de rétention d'éléments exogènes

Les différentes études menées sur l'intégration des contaminants dans les ciments peuvent se regrouper selon quatre approches :

- **le piégeage mécanique** des composés métalliques. Ils peuvent être enrobés par les cristaux formés, servir de centres de nucléation, se dissoudre à l'interface grain de ciment/hydrates en formation ou rester enfermés sous forme solide ou dissoute dans des pores non débouchant (Catalan *et al.*, 2002b; Dutrizac *et al.*, 1999 ; Roy *et al.*, 1992),
- **la précipitation** : le milieu fortement alcalin et riche en cations Ca^{2+} de la matrice ciment autorise la précipitation d'hydroxydes métalliques ou de sels de calcium (Catalan *et al.*, 2002b ; Conner & Hoeffner, 1998 ; Dutrizac *et al.*, 1999),
- **l'adsorption** : les forces et les liaisons mises en cause dans les hydrates sont également responsables de l'adsorption de composés exogènes à leurs surfaces, notamment celle des CSH selon la littérature. Ce composé présente une grande surface spécifique et en milieu basique des charges négatives superficielles négatives non compensées (Baur *et al.*, 2001 ; Cocke, 1990 ; Gougar *et al.*, 1996 ; Kulik & Kersten, 2002 ; Taylor, 1993 ; Ziegler *et al.*, 2001a,b),
- **l'intégration dans les hydrates** : lors du gâchage, les métaux en solution peuvent être incorporés en tant qu'impuretés dans le réseau cristallin des hydrates de la matrice cimentaire. L'incorporation s'effectue selon deux modes : (i) l'addition correspond à une intégration de particules entre les couches structurales des hydrates en formation massive et (ii) la substitution représente la réaction d'échange entre un atome de la

structure cristalline de l'hydrate et un atome exogène. Tous les hydrates peuvent intégrer des particules par substitutions, de l'aluminium ou de calcium dans tous les cas, des sulfates pour les monosulfates et l'ettringite, du fer et du silicium pour le C-S-H. Par contre seule la structure du C-S-H autorise l'addition d'éléments exogènes dans les espaces interfeuillettes (Baur *et al.*, 2001, Gougar *et al.*, 1996, Kulik & Kersten, 2002, Richardson & Groces, 1993, Serclerat, 1996, Taylor 1990, Taylor, 1993, Ziegler *et al.*, 2001a,b).

II.D.11. Les principales applications

Le déchet une fois traité par s/s peut avoir différentes applications :

- comblement de carrières pour retrouver la géomorphologie initiale,
- remplissage de cavités pour éviter l'effondrement de terrains sus-jacents,
- utilisation en injection dans un squelette de granulats mis en place au préalable.

II.E. Les tests de lixiviation

L'objectif des tests de lixiviation est de déterminer les phénomènes de fixation des contaminants et de comprendre les mécanismes de relargage. Le principal agent susceptible de véhiculer les éléments toxiques vers l'environnement est l'eau. Les tests mesureront la fraction lixiviable des contaminants dans des conditions arbitraires de contact eau/déchets.

Il existe différents paramètres pour les tests de lixiviation :

- **la simulation sous environnement spécifique** : *i.e.* pluie synthétique, Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) de l'agence américaine pour la protection de l'environnement EPA. Les conditions sont fixées et limitent ainsi la représentativité en milieu naturel mais permettent un suivi rapide de l'évolution des phases initiales. On peut déterminer les paramètres fondamentaux de dissolution des phases solides, de diffusion et des constantes de solubilité des minéraux ainsi que la composition du lixiviat, mesurée en fonction du temps. Cette simulation peut se faire par des essais en flacon.
- **les extractions séquentielles** ou sélectives ; le principe est d'ajouter des solutions de plus en plus agressives pour définir le potentiel de relargage ; elles sont cependant difficiles à relier aux phénomènes naturels car certaines solutions n'existent pas dans le milieu naturel, par exemple avec l'EDTA.

Les approches des tests de cette étude ont été choisies pour permettre une estimation réaliste du relargage des contaminants pour une large gamme de déchets, dans des conditions environnementales pouvant être rapprochées des options de stockage. Les tests doivent prendre en compte la variabilité des conditions environnementales liées à la zone de contact.

Le choix des études s'est porté sur trois approches :

A1 : un stock de déchets s/s soumis à des eaux de percolation acides,

A2 : un stock de déchets s/s au contact de l'eau de pluie très acide,

A3 : des déchets s/s remplissant des galeries de mines, au contact d'une eau souterraine naturelle.

Chacune de ces approches fera l'objet d'un test de lixiviation, nommé respectivement **L1**, **L2** et **L3**. La Figure 6 montre schématiquement les objectifs d'observation.

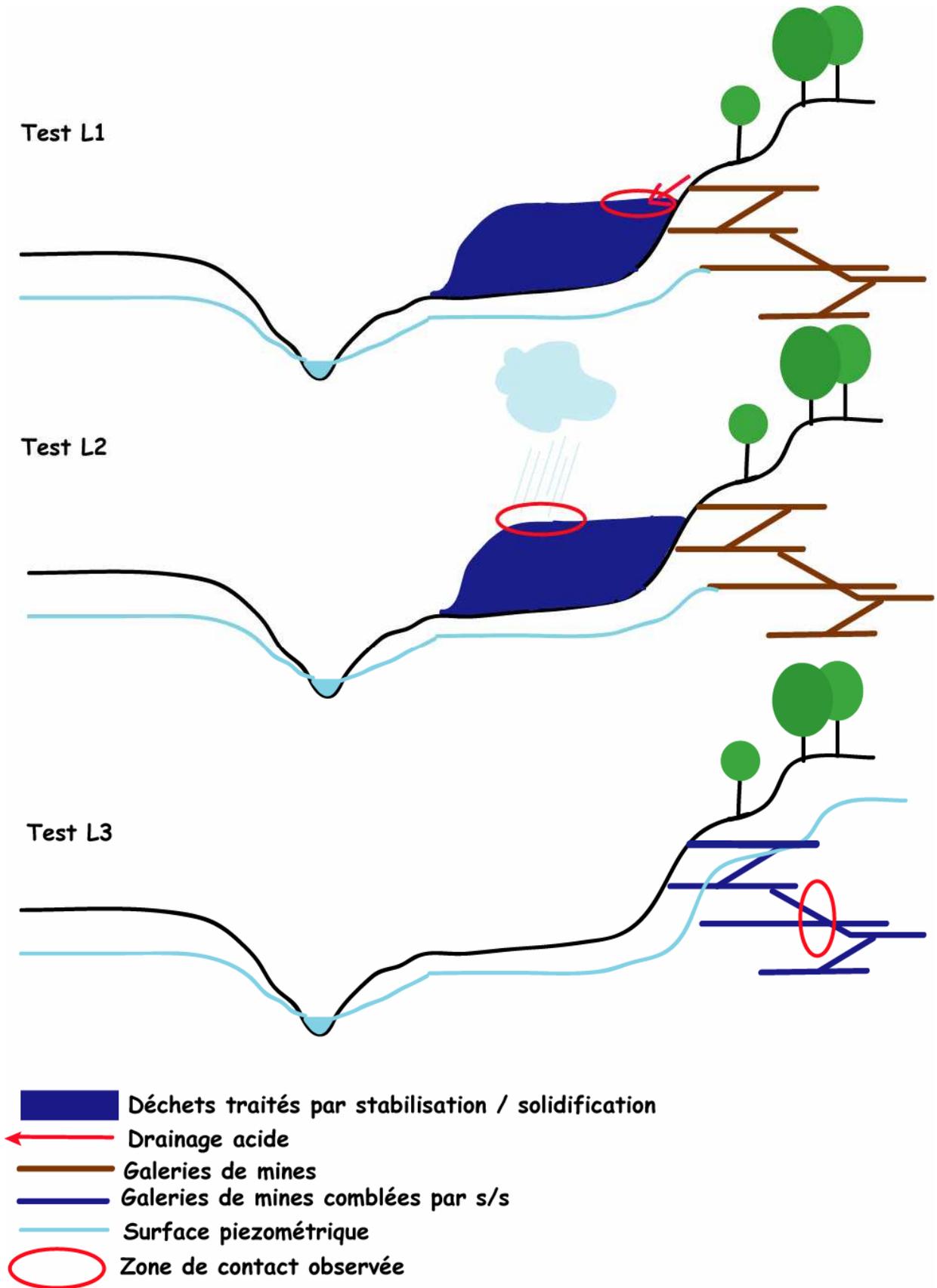


Figure 6 : Objectifs d'observation des tests de lixiviation L1, L2 et L3.

II.E.1.i. Le test L1

Les drainages acides se forment principalement par percolation d'eau sur les tas de solides excavés contenant des sulfures, ou dans les galeries en fonction du mouvement de la nappe phréatique. Différentes études sur les phénomènes de lixiviation des déchets s/s montrent une chronologie dans l'évolution. Islam *et al.* (2004a) mettent en évidence ces différentes étapes avec 2 fronts de lixiviation, le premier est lié à la complète dissolution de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, le second est lié à la dissolution des phases sulfato-alumineuses et à la formation d'une zone d'accumulation de métaux (zone d'accumulation non caractérisée minéralogiquement). Le test L1 inspiré de l'étude d'Islam *et al.* (2004a-b), permettra de comprendre la formation de cette zone d'accumulation lors de l'utilisation des boues d'hydroxydes. Cette étude concernera également les déchets miniers s/s. Les conditions expérimentales utilisées sont :

- une solution lixivante d'acide nitrique, pH initial 3,0,
- ajout d'1 meq de H^+ / g d'échantillons toutes les 48 heures,
- ratio solide / solution lixivante = 1 / 20,
- pH non fixé.

II.E.1.ii.Le test L2

Un pic de relargage d'élément est observé lors de la mise en contact initiale d'un déchet s/s avec une solution lixivante. Les études de Barna *et al.* (1997), Catalan *et al.* (2002b), Garrabrants *et al.* (2002), Islam *et al.* (2004b), montrent que cette mise en contact du matériel avec la solution lixivante, jouerait le rôle de nettoyage du ciment par la solution, notamment avec les espèces dites très solubles comme les ions sodium, chlorure et potassium. Ce phénomène est aussi visible pour les métaux dans les études de Catalan *et al.* (2002b) et Islam *et al.* (2004a,b). Ce test a pour but de suivre les échanges dans les premiers moments de mise en contact entre le solide et la phase aqueuse. Les conditions expérimentales utilisées sont :

- une solution lixivante d'acide nitrique,
- pH initial fixé à 3,0 qui évolue librement,
- ratio solide / solution lixivante = 1 / 20.

II.E.1.iii. Le test L3

Les déchets remplissant les galeries de mines vont être en contact avec une eau souterraine naturelle. Le temps de contact sera long car l'eau souterraine coule lentement à travers des formations aquifères. Ce test va simuler la zone de saturation du sol. La zone de saturation d'un sol, en opposition à la zone d'aération est le niveau au-dessous duquel tous les interstices sont remplis d'eau. La fréquence de renouvellement et "l'agressivité" de la solution seront représentatives du milieu. Les conditions expérimentales utilisées sont :

- une solution synthétique représentant une solution naturelle,
- pH évoluant librement,
- durée de mise en contact long : un mois, avec 6 renouvellements,
- ratio solide / solution lixiviante = 1 / 20.

II.E.1.iv. Conclusion sur l'utilisation des tests de lixiviation

Les tests de lixiviation permettent de comprendre et anticiper le comportement des déchets stabilisés / solidifiés. L'accélération des effets d'altération permet de mesurer les paramètres nécessaires à une modélisation à long terme. Le modèle SOLTEQ, version modifiée sur programme MINTEQA2, US-EPA (2000), permet la modélisation de la dissolution incongruente du gel de C-S-H (Park, 1998; Park & Batchelor, 2002). Pour utiliser ces modèles, l'ordre de dissolution des phases initiales, les précipitations de nouvelles phases, les constantes d'équilibres, les phénomènes de diffusion et d'adsorption doivent être définis pour chaque échantillon. Plus les tests sont proches des conditions naturelles, plus les résultats permettent d'affiner l'estimation du potentiel de relargage des métaux vers l'environnement.

METHODOLOGIE GENERALE

III.Méthodologie générale

III.A. Préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés à partir de trois composants principaux : (i) la matrice cimentaire, (ii) l'eau de gâchage (iii) les contaminants :

- **la matrice cimentaire** est un ciment Portland ordinaire (OPC) seul ou associé à des cendres volantes (CV) provenant d'une usine électrique au charbon de l'agglomération de Thunder-Bay, Ontario, Canada. Le but de cet ajout de CV est de valoriser les déchets de l'usine électrique et d'influencer la chimie des phases cimentaires.

- **les contaminants** choisis pour l'étude sont de deux types :

- pour les **déchets industriels** : utilisation d'une boue d'hydroxydes métalliques (BHM) synthétiques. L'élément métallique (cuivre) est ajouté dans l'eau de gâchage. Nous avons choisi le cuivre, car il est un casseur et un antiformateur de réseau. Les formes présentes seront donc amorphes et potentiellement instables et plus facilement lessivables.

- pour les **déchets miniers** sous forme particulière.

Les teneurs en eau des ciments et cendres volantes sont négligeables (respectivement 4,3 % et 1,4 % de perte au feu). L'eau présente initialement dans les déchets miniers peut être liée à certaines phases minérales. Pour que l'eau réagisse aussi bien avec les liants hydrauliques et les déchets, il est préférable de sécher initialement ces derniers et ajouter la quantité voulue d'eau de gâchage. La première étape est donc le séchage des déchets miniers par lyophilisation. La lyophilisation permet de réduire l'humidité naturelle sans changer les états d'oxydation initiaux. L'humidité résiduelle après lyophilisation est de 0,1 % pour les déchets de concentrateur oxydés et 1% pour les déchets de concentrateur non oxydés. Pour la préparation des échantillons, seule la partie inférieure à 2 mm est utilisée après tamisage.

Les solides sont mélangés, avant l'ajout de l'eau de gâchage. Dès la mise en contact du ciment anhydre avec de l'eau, l'hydratation commence et les propriétés de la pâte ainsi obtenue sont évolutives dans le temps. Tant que cette hydratation n'est pas trop avancée, la pâte reste plus ou moins malléable, ce qui permet de lui faire épouser par moulage la forme désirée. Mais au bout d'un certain temps, les cristaux d'hydrates prenant de plus en plus d'importance, le mélange change de viscosité et se raidit. On dit qu'il fait "prise". Le début de prise correspond au moment où l'on observe une augmentation de la viscosité, ou raidissement de la pâte. Sans retardateur cette durée varie de 30 à 60 minutes. Avant la prise du ciment, le mélange est mis dans des moules cylindriques en PVC (diamètre 3,5 cm; hauteur de 10,0 cm). L'intérieur des moules est recouvert d'un film étanche (Parafilm®) pour éviter toute source de pollution par le PVC et pour faciliter le démoulage.

Chaque série provient d'un même mélange initial. On ajoute dans chaque moule de faibles quantités de ciment que l'on homogénéise à l'aide de petits bâtons en plastique et en tapotant légèrement sur les bords pour entraîner la migration des bulles d'air vers la surface. Chaque extrémité du cylindre a été fermée par une double couche de Parafilm®, puis d'une double couche de l'adhésif tissé : Duct-Tape®. Chaque échantillon est conservé dans un double sac plastique, ce qui permet la prise du ciment en milieu hermétique (conservation du ratio eau / ciment fixé initialement et absence d'échanges avec l'extérieur). Le choix de fermer les échantillons avec du Parafilm® et du Duct-Tape® permet d'isoler l'échantillon du milieu extérieur tout en permettant son expansion sans induire de pression trop élevée qui fracturerait l'échantillon.

L'estimation des quantités est basée sur une densité moyenne de $3,0 \text{ g/cm}^3$ (environ 180 g par moule : 4 moules pour les échantillons de BHM (Boue d'Hydroxyde Métallique) et 8 moules pour les échantillons de déchets miniers).

Le ratio E/C des boues d'hydroxydes est fixé à 0,4. Les déchets miniers ont un ratio massique ciment / déchets de concentrateur de 0,40, et E/C de 1 pour obtenir un ratio solide_(ciment + déchets de concentrateur) / eau de 0,29, en accord avec les études de Sanchez *et al.* (2003). Pour les déchets de concentrateur oxydés, le mélange avait

une texture trop sèche pour permettre de faire les moules. Une quantité d'eau supplémentaire a été nécessaire, en restant dans la gamme des études de Sanchez *et al.* (2003). Le ratio ciment / déchets de concentrateur reste à 0,40, mais celui concernant solide_(ciment + déchets de concentrateur) / eau passe à 0,36 (Tableau 10).

La nomenclature choisie pour les échantillons de l'étude est :

Wx-YZ

W = **S** pour les boues synthétiques,

M pour les déchets miniers,

x = **c** pour une matrice de ciment seul,

cv pour une matrice de ciment et cendres volantes.

Y = nature du contaminant :

C ou **D** : boue d'hydroxyde (0,4 mol/L de Cu),

I ou **J** : déchets de concentrateur oxydés,

K ou **L** : pour les déchets de concentrateur non oxydés.

Z : n'apparaît que pour les échantillons ayant subi un test de lixiviation, dans ce cas là, le code **L1**, **L2** ou **L3** est apposé.

Tableau 10 : Composition des échantillons en pourcentage massique.

	Sc-C	Scv-D	Mc-I	Mcv-J	Mc-K	Mcv-L
OPC	71,4	47,6	21,0	14,0	22,2	14,8
cendres volantes	-	23,8	-	7,0	-	7,4
boue synthétique	28,6	28,6	-	-	-	-
eau	-	-	26,3	26,3	22,2	22,6
déchets de concentrateur oxydés	-	-	52,7	52,7	-	-
déchets de concentrateur non oxydés	-	-	-	-	55,6	55,6

III.B. Méthodes analytiques pour la phase aqueuse

Toutes les solutions sont filtrées à 0,45 µm avec un filtre en cellulose. La solution filtrée est acidifiée à pH 2,0 à l'aide d'acide nitrique pour les analyses en spectroscopie d'absorption en mode flamme. Les analyses en chromatographe ionique ne nécessitent pas d'acidification. En cas de délais entre le prélèvement et l'analyse, les échantillons sont stockés à 4°C. L'ensemble de la verrerie utilisée est nettoyée au préalable 24 à 48h dans une solution d'eau milliD avec 10 % d'acide nitrique puis rincée à l'eau milliD.

III.B.1. Les propriétés physico-chimiques: pH, Eh et conductivité

Les paramètres de pH, Eh et conductivité sont mesurés avec un appareil de type Multiparamètres Multi 340I qui permet les mesures en simultané de conductivité, température et pH ou Eh. L'électrode de pH est combinée à une sonde de température intégrée de type Sentix 41. La cellule de conductivité de type standard est une Tetracom® 325. L'électrode redox est un modèle Pt 4805/S7. Les caractéristiques de mesures sont données dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Caractéristiques des mesures des propriétés physico-chimiques des solutions.

	unité	domaine de validité	précision	étalonnage
pH	-	1,00 à 14,00	0,01	4,00; 7,00; 10,00
Température	degré Celsius (°C)	-5,0 à +105,0 °C	0,1	n.c.
Eh	milliVolts (mV)	-1250 à 1250 mV	1	470 mV 220 mV
Conductivité	milliSiemens par centimètre (mS/cm)	1µS/cm à 500 mS/cm	1%	-

n.c. : non concerné.

III.B.2. La mesure des Capacités de Neutralisation Acide et Basique

Les mesures de capacité de neutralisations acides (CNA) et basiques (CNB) sont effectuées à l'aide d'un titrateur de type : TIM 865, Titration Manager, Radiometer Analytical. La solution ajoutée est l'acide chlorhydrique à 0,1 M pour la CNA et l'hydroxyde de sodium à 0,1 M pour la CNB. Les mesures sont effectuées sur un échantillon de 10 ml continuellement agité avec une temporisation avant départ d'une minute et une fourchette de débit autorisé entre 0,01 et 0,10 ml / min. Les deux points de mesures choisis sont pH 4,2 et 8,3 typiques de la présence de carbonates et bicarbonates. Ces valeurs sont choisies pour permettre des comparaisons, il est à noter que ni l'acidité ni la basicité des échantillons durant les tests sont forcément dépendantes des carbonates. Les résultats sont acquis en meq / l.

III.B.3. La Chromatographie Ionique

Il s'agit d'une technique nous permettant l'analyse d'ions majeurs :

- les anions dosés sont : Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}
- les cations dosés sont : Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .

Nous avons utilisé cette méthode pour la détermination des concentrations en anions en phase aqueuse. La chromatographie ionique vise à la séparation des ions et des molécules polaires. La solution à analyser (ou phase mobile) est entraînée par un éluant le long d'une phase dite stationnaire (typiquement une résine échangeuse d'ions) dans une colonne. Les solutés sont retenus sélectivement sur la colonne et peuvent donc être séparés. Les ions sont séparés selon leur charge. Plus la charge est grande, plus la force de rétention exercée par la colonne est grande. Les solutés avec la plus grande charge sont donc élués plus lentement. On analyse séparément les cations ou les anions de la solution. Chaque analyse demande une colonne différente. Lorsque les solutés arrivent dans le détecteur (conductimètre), ils

émettent un signal qui est transmis à l'ordinateur pour traitement. La surface du pic est proportionnelle à la concentration d'élément analysé dans l'échantillon. En procédant à l'étalonnage standard du système, il est possible de déterminer la concentration des constituants en termes quantitatifs. L'appareil utilisé est un Dionex DX120.

III.B.4. La Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA)

Cette méthode repose sur l'atomisation de l'élément à doser. Les atomes émettent des radiations lumineuses dont certaines ont des longueurs d'ondes 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 en solution, puis vaporisé dans une flamme. Le spectroscope Varian AA-600 avec le logiciel version 2,06 a été utilisé pour ces analyses.

III.B.5. L'ICP-MS

Le principe de l'ICP-MS est l'ionisation de l'échantillon dans un plasma créé par induction. Les ions créés sont aspirés par un vide primaire puis accélérés. Après le passage d'un vide secondaire, le faisceau d'ions est dévié par un champ électrique E variable. La déviation est inversement proportionnelle à la vitesse des ions, à leur masse et à leur charge. Pour des valeurs de E connues, un seul et unique ion vient frapper le collecteur et sera comptabilisé. Le dosage des éléments majeurs et mineurs contenus dans des échantillons solides (roches, sols, ciments laitiers, verres, céramiques, métaux ...) est possible après leur mise en solution. L'échantillon subit une fusion au métaborate de lithium puis une mise en solution acide. Ceux-ci ont été dosés au CRPG (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques) de Nancy. Les teneurs sont données en poids d'oxydes pour les éléments majeurs et en ppm pour les éléments de plus faible concentration.

III.C. Méthodes analytiques pour les solides

Les techniques utilisées pour les études des phases solides se répartissent en deux groupes :

- les techniques **d'analyses globales** : identification et quantification des éléments présents dans l'échantillon pris dans sa globalité et identification des phases en présence (diffraction des rayons-X),

- les techniques de **microanalyses** : données sur la morphologie (microscope optique, microscope électronique à balayage), sur la composition chimique du volume analysé (microanalyse X, microscope électronique à balayage) et les phases présentes (spectroscopies Raman et Mössbauer).

La première étape pour la préparation des solides est de les sécher. Il existe différentes méthodes selon les objectifs choisis :

- la **lyophilisation**, effectuée à une température de -20° C, pendant 36 heures avec un appareil de type Labconco Freezone 12 (laboratoire LUIL - Lakehead University Instrumentation Laboratory).

- le **chauffage à l'étuve** à 100 °C pendant 48 heures pour calculer l'humidité résiduelle (mesure de la variation de masse de l'échantillon).

- l'utilisation d'un **dessiccateur** sous vide à joint "sec" avec gel de silice. Cette dernière technique conserve la cristallinité des échantillons.

Pour préparer les poudres, le broyage s'effectue dans un mortier en agate jusqu'à obtention d'une poudre très fine. Cette dernière permet :

- des analyses en diffraction de rayons X

- la préparation de pastilles pour les analyses microscopiques : des pastilles de 1,0 cm de diamètre sont préparées dans une matrice, sur laquelle on exerce une pression d'une tonne pendant 10 secondes.

La préparation de lames minces se fait en plusieurs étapes :

- induration dans une résine d'époxy (Araldite®),

- découpage en parallélépipède,

- collage sur une lame de verre,

- dressage,

- polissage avec des disques de diamants pour affiner l'épaisseur jusqu'à 30 µm.

Les observations et analyses au MEB et à la microsonde demandent une métallisation de l'échantillon au carbone ou à l'or, selon les critères d'analyses choisis.

III.C.1. La Diffraction des Rayons X

Pour la diffraction des rayons X (DRX) les échantillons sont analysés sous forme de poudre très fine. Cette technique est largement utilisée pour l'identification des minéraux. Tout corps cristallisé peut être analysé par diffraction de rayons X. Ces derniers sont des ondes électromagnétiques situées entre les domaines des ultraviolets lointains et des rayons γ (longueur d'onde entre 100 et 0,5 Å). Ces rayons sont produits par bombardement électronique sous vide et à haute tension d'accélération d'une cible. Cela a pour conséquence la production d'un spectre continu sur lequel se détachent les raies caractéristiques de la cible (cuivre ou cobalt). Le faisceau émis est diffracté sur le réseau de plans cristallins des échantillons, 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.

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

Les conditions de mesures pour la diffraction des rayons X (diffraction de $\text{Cu-K}\alpha$, avec un diffractomètre Siemens D500), sont les suivantes : $2^\circ < 2\theta < 120^\circ$, un pas de $0,04^\circ$ et un temps de comptage de 15s. Les diffractogrammes sont traités avec les logiciels de support EVA et X'Pert HighScore Plus.

III.C.2. La Microscopie Optique (MO)

La microscopie optique en lumière transmise ou réfléchie, par son grossissement de 10 à 40, permet de caractériser certains minéraux mais principalement de repérer les plages à analyser avec le microscope électronique à balayage et la microsonde électronique. Le microscope utilisé est de marque Nikon.

III.C.3. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à la Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS)

Le MEB est considéré comme un outil standard en sciences des matériaux. Il permet :

- l'observation de la morphologie (images en électrons secondaires, ou en électrons rétro-diffusés) des phases contenant des métaux,
- l'analyse des compositions élémentaires
- l'étude de la répartition des éléments (cartographie X) donnant la composition chimique des particules et les associations inter élémentaires. La couleur indique la concentration de l'élément ; lorsque sa teneur est forte les teintes se rapprochent du rouge, lorsque sa teneur est faible les teintes se rapprochent du bleu.

Le microscope peut également fonctionner en sonde fixe permettant une microanalyse semi quantitative. A la sortie d'un canon à électrons, l'électron acquiert une certaine énergie cinétique et au contact de l'échantillon, cet électron peut être réfléchi de manière élastique (électron rétro-diffusé). Le rendement de la rétro-diffusion est fonction de la densité de la matière et donc du numéro atomique du matériau observé. Les images en électrons rétro-diffusés 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. Le microscope électronique utilisé est un Philips XL 30 équipé de capteurs d'électrons secondaires, d'un système de spectrométrie dispersive en énergie et du logiciel Oxford, au Laboratoire SERMIEL (Service Commun de l'Université de Limoges).

III.C.4. La Microsonde Electronique (EPMA: Electron Probe Micro Analysis)

Le but de la microsonde électronique est d'obtenir la composition chimique ponctuelle du matériau. Un spectre de rayons-X est émis par le point d'analyse sous l'impact d'un faisceau incident d'électrons de plusieurs kilovolts. L'intensité des spectres caractéristiques de chaque élément est proportionnelle à sa concentration dans l'échantillon. Ces analyses sont généralement limitées aux éléments dont le numéro atomique est supérieur à 11 et les limites de détection varient de 50 à 100 ppm. L'échantillon est monté sur une platine réglable, un microscope optique est intégré à l'instrument pour localiser la zone d'analyse. Le faisceau d'électron peut être focalisé sur une surface d'environ 1 µm de diamètre permettant de sélectionner les aires d'analyses d'un minéral, de suivre une évolution de composition entre les bordures et le cœur, ou les zonations. Dans certains cas on peut obtenir une cartographie de distribution d'éléments choisis avec un écran cathodique. Les analyses ont été faites sur trois microsondes différentes avec les même programme d'analyses :

- pour les silicates : le faisceau électronique a une puissance de 15 KeV, une intensité de 10 nA, un temps de comptage de 10 s pour les éléments majeurs (Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Na, Si, S) et 30 s pour les métaux (Cr, Cu, Pb, Zn).

- pour les sulfures : le faisceau électronique a une puissance de 25 KeV, une intensité de 20 nA, un temps de comptage de 10 s (Cd, Cu, Fe, Pb, S, Zn).

Les appareils utilisés sont selon le cas :

CAMECA SX 50 (LMTG, Université Paul Sabatier à Toulouse), automatisée avec un système SAMX.

CAMECA SX 50 (Centre de microanalyse Camparis-UMR 7154, Université de Jussieu)

CAMEBAX (BRGM, Orléans).

III.C.5. La Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet une étude de l'aspect structural (différenciation des formes cristallines de polymorphes). Un faisceau de photons est initié par un LASER et dirigé sur la zone d'analyse. Lorsque les électrons percutent une molécule ils sont diffusés élastiquement (émission Rayleigh) ou inélastiquement (émission Raman) générant des lignes de Stokes et anti-Stokes. Le spectre est acquis de 50 à 1600 cm^{-1} avec un spectromètre Jobin-Yvon (modèle 64000) équipé d'une source laser Ar^+ (514,5 nm) et un détecteur CCD en mode rétro-Raman. Pour diminuer le ratio signal/bruit, on effectue deux passages de 200 s. La focalisation s'effectue au microscope (grossissement 50), le diamètre du laser (point d'analyse) est de 2 μm , la puissance d'analyse choisie (50 à 200 mW) permet de ne pas endommager l'échantillon. Les analyses ont été effectuées au laboratoire SPCTS (Université de Limoges).

III.C.6. La spectroscopie Mössbauer

Cette technique permet la caractérisation de l'environnement du fer dans les minéraux. Elle peut permettre l'identification de l'état d'oxydation du fer (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) dans de nombreux minéraux, le positionnement de ces derniers dans les sites cristallographiques des minéraux (coordination), la présence de distorsion de sites et les propriétés magnétiques.

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés entre + et - 14 mm/s au Laboratoire de Chimie de Coordination à Toulouse. Le spectromètre Mössbauer est composé d'un détecteur de rayons gamma et d'un dispositif d'accélération constante de type Wisel. La source est une source de ^{57}Co (dans une matrice de Rh) avec une activité nominale de 50 mCi. Les spectres ont été enregistrés à 4K, afin de minimiser les relaxations magnétiques des petites particules d'oxy-hydroxydes de fer avec un analyseur multicanaux de type Cambera, couplé à un ordinateur. Le déplacement

isomérique est calculé à partir du Fer métal. L'épaisseur de l'échantillon a été estimée à partir des épaisseurs d'oxydes de fer type goethite 10 mg par cm² (Rancourt *et al.*, 1993). La poudre a été finement broyée sous acétone pour minimiser de possibles oxydations et placée dans un portoir en plexiglass dans le cryostat. Les spectres (formes lorentziennes pour les raies d'absorption) ont été déconvolués par la méthode des moindres carrés.

III.C.7. La mesure de la surface spécifique par la méthode BET

La surface spécifique des solides (SSA) a été déterminée selon la méthode BET. Des molécules d'azote, ayant une dimension moléculaire connue, s'adsorbent à la surface du solide en couche monomoléculaire. En déterminant le nombre de molécules nécessaires pour former la monocouche, on accède à l'aire spécifique S_{BET} (m².g⁻¹) du matériau. La mesure a été réalisée sur un appareil Micromeritics ASAP 2010, par isotherme 8 points, au laboratoire SPCTS de l'Université de Limoges.

CARACTERISATION DES PHASES SOLIDES

IV. Caractérisation des phases solides

IV.A. Les déchets miniers

Les déchets miniers proviennent de la mine de zinc et de cuivre de Winston Lake, Ontario, Canada. Le corps minéralisé provient d'un gisement de sulfures d'origine volcanique. Les teneurs en métaux du minerai sont de 15 % de zinc et 1 % de cuivre. Les méthodes d'extraction utilisées sont celles d'Avoca et Alimak modifiées. L'installation de traitement se trouve sur le site de la mine et a une capacité de broyage de 1 000 tonnes par jour.

IV.A.1. Les gisements de sulfures d'origine volcanique

Les gisements de sulfures d'origine volcanique (VMS: Volcanogenic Massive Sulfides) sont le principal mode des gisements de cuivre et de zinc. Ces gisements sont d'origine hydrothermale et sont une source significative de Cu, Zn, Pb, Au et Ag à travers le monde. Ces éléments sont associés de façon plus accessoires avec le Ba, Bi, Cd, Co, Ga, Ge, Mn, S, Se, Sn, et Te.

Le dépôt des minerais se fait lors des éruptions volcaniques en milieu immergé. Le minerai est constitué de sulfures riches en éléments incompatibles, qui sont concentrés dans la phase liquide lors de l'éruption volcanique. La plupart des dépôts de type VMS montre une zonation en métaux, provoquée par les modifications des conditions physico-chimiques lors de la circulation du fluide. Souvent on retrouve un cœur enrichi en pyrite et chalcopryrite, de façon concentrique à l'axe de circulation ; de l'intérieur vers l'extérieur, se trouvent une association chalcopryrite-sphalérite-pyrite, puis sphalérite-galène, galène-manganèse et enfin un faciès de cherts (formation siliceuse formé surtout de calcédoine et/ou opale) associé à des hématites riches en manganèse (Figure 7).

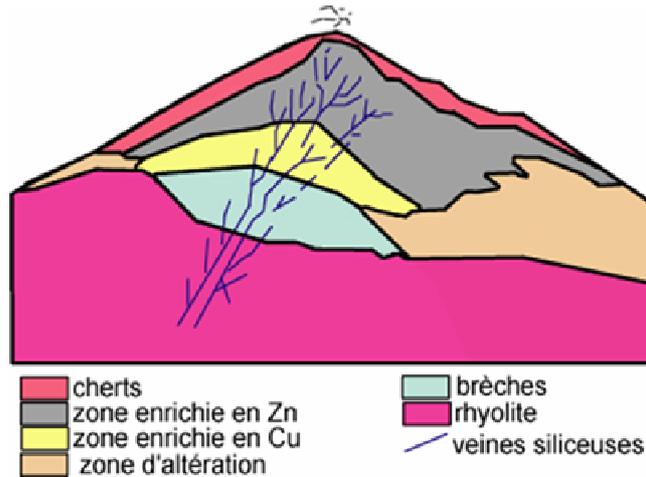


Figure 7 : Modèle de dépôt de type monticule des VMS, adapté de Butler *et al.*, 2004.

La minéralogie des dépôts de type VMS se compose principalement de sulfures de fer (90 %), sous forme de pyrite, en association avec la chalcopryrite, la sphalérite, et la galène. On trouve des traces de magnétite, dont les quantités dépendent de la distance à la veine hydrothermale. La gangue (encaissant non exploitable) est principalement formée de quartz. Ces massifs induisent une anomalie de pesanteur en raison de la densité des dépôts.

Les halos d'altération autour des VMS sont typiquement séricite – ankérite ($\text{Ca}(\text{Fe}^{++}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$) – chlorite ($\text{Na}_{0,5}(\text{Al}, \text{Mg})_6(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{18}(\text{OH})_{12}$) – hématite (Fe_2O_3) associées ponctuellement à la magnétite. Les faciès plus éloignés montrent une faible altération de la séricite et la présence ponctuelle de carbonates, zéolites et préhnites ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) ainsi que des cherts stratiformes associés à des hématites riches en manganèse. Ces cherts sont suffisamment caractéristiques pour être utilisés lors de l'exploration des VMS.

La morphologie des dépôts de VMS peut avoir deux formes :

- cuvette : arrivée du fluide hydrothermal dans une dépression submersible. Ce type de dépôt peut être confondu avec les dépôts sédimentaires exhalés,
- monticule : formé par la succession de monticules hydrothermaux des fumeurs noirs.

La majorité des dépôts de VMS est formée dans des environnements d'arc et d'avant arc des édifices volcaniques felsiques et semblent dater principalement du phanérozoïque et plus particulièrement du protérozoïque (2,5 Ga à 540 Ma) et de l'archéen (3,8 à 2,5 Ga). C'est la conséquence d'un volcanisme basaltique de rift à l'archéen et la progression vers un volcanisme plus felsique au phanérozoïque.

Les dépôts actuels de type VMS se trouvent le long des marges océaniques divergentes. Les fumeurs noirs déposent une large variété de sulfures métalliques lors de la mise en contact des solutions hydrothermales et des eaux océaniques profondes.

La majorité des gisements sont petits et 80 % d'entre eux sont connus avec une réserve estimée de 0,1 à 10 Mt. Les principaux dépôts de VMS sont Kidd Creek, On, Canada; Flin Flon, Manitoba, Canada, (777 et Trout Lake Mine) et Rio Tinto, Espagne. Le dépôt VMS de Winston Lake, Ontario, Canada, situé à 210 km à l'est de Thunder Bay est daté de l'archéen (2 723 Ma).

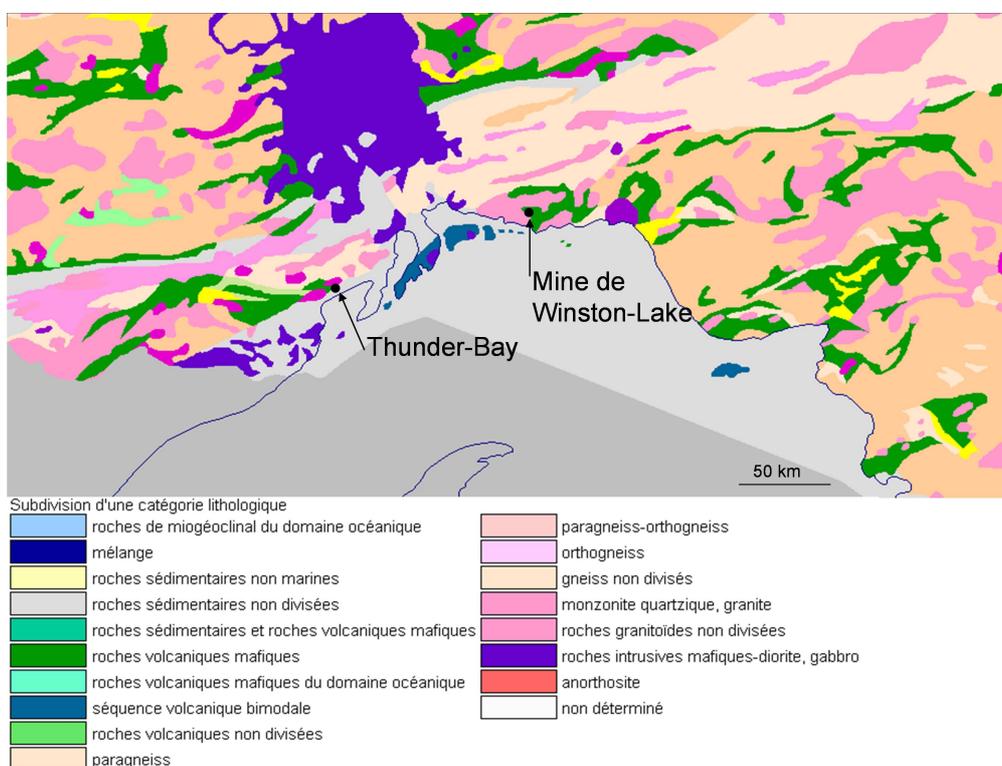


Figure 8 : Carte géologique du district de Thunder-Bay (Wheeler *et al.*, 1997).

IV.A.2. Caractérisation des déchets de concentrateur oxydés et non oxydés

Les déchets miniers utilisés dans notre travail sont des déchets de concentrateur (DdC) de la mine de Winston Lake, Ontario, Canada (Figure 8). Durant l'exploitation de la mine, le minerai est traité afin de séparer les minéraux contenant les métaux (Cu et Zn) de la gangue. Cette séparation se fait en plusieurs étapes :

- Concassage et broyage du minerai pour atteindre une granulométrie inférieure à 0,1 mm.
- Séparation par flottation des métaux de la gangue. Cette flottation se fait par injections de produits chimiques et d'air sous pression qui forme une mousse légère. Cette mousse remonte à la surface en entraînant avec elle les particules riches en métaux (Cu et Zn). La mousse est récupérée par des racleurs, pompée vers la zone de filtration et le décanteur. Cette mousse est séchée et forme des concentrés de cuivre et zinc.

On a ainsi d'une part des concentrés de métaux (Cu et Zn) et d'autre part des résidus (ou déchets de concentrateur) qui seront acheminés dans des aires de stockage ou utilisés comme remblais. Ce sont ces déchets de concentrateur (DdC) que nous étudions.

La Figure 9 présente la morphologie de ce site. Pour avoir un mélange représentatif, des quantités égales de déchets sont prélevées à quatre localisations différentes de la plage de DdC. Les DdC non oxydés sont prélevés de la même façon, à l'aplomb des premiers prélèvements, 50 cm en dessous de la limite redox visible. Ces deux séries d'échantillonnage permettent de suivre le rôle de l'état initial des DdC avant leur gestion par les procédés de S/S.

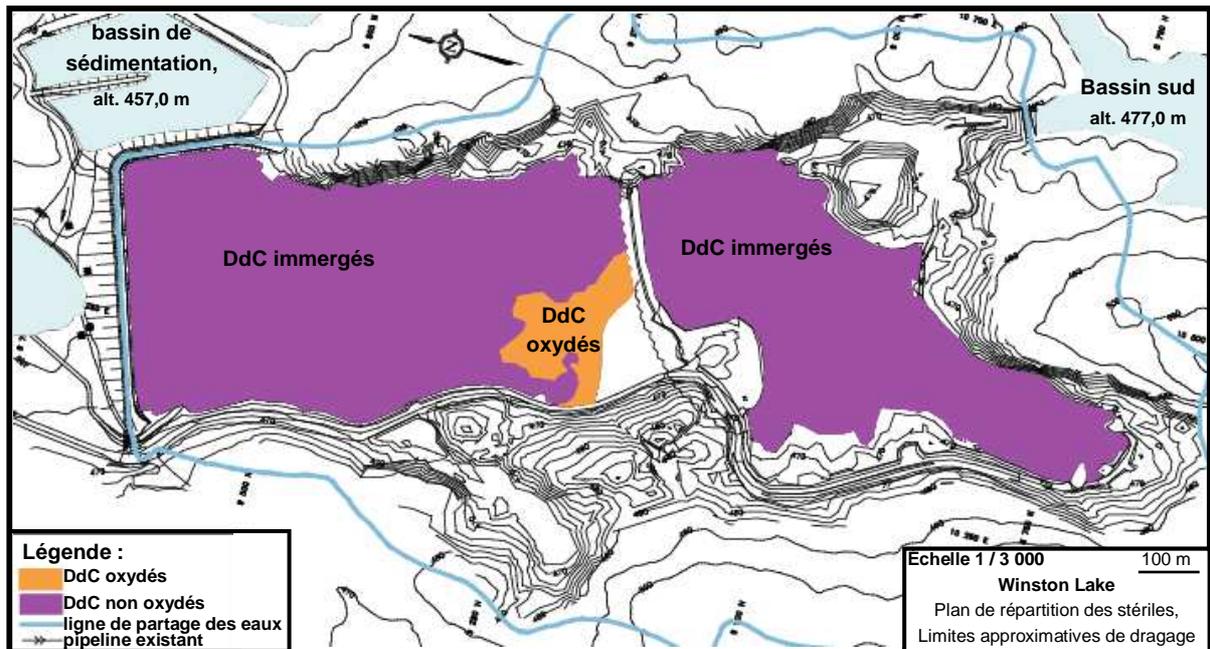


Figure 9 : Plan de répartition des DdC de Winston Lake, adapté de Catalan *et al.*, 2001.

Le zinc a une affinité pour le soufre beaucoup moins marquée que le fer ou le cuivre; ces derniers tendent à s'enrichir dans les sulfures, cristallisant les premiers dans le magma. Le zinc reste principalement dans les solutions résiduelles et précipite avec les derniers sulfures à cristalliser. Il se trouve dans les formations hydrothermales de moyenne et basse température. Dans les silicates, le zinc remplace partiellement le fer, dont le rayon ionique cristallographique est identique (rayon ionique Fe^{2+} : 0,074 nm et Zn^{2+} 0,074 nm), et le magnésium (rayon ionique : 0,066 nm), Foucault & Raoult (2000). Ce remplacement ne peut être que partiel car le zinc a en général une coordination de 4 par rapport à l'oxygène, coordination bien différente de celle octaédrique du fer et du magnésium. Il pourra aussi entrer comme élément majeur dans quelques silicates et oxydes comme la willémite $Zn_2(SiO_4)$ et la gahnite $ZnAl_2O_4$. Lors de l'altération des sulfures, le zinc passe facilement en solution sous forme de chlorure et surtout de sulfate extrêmement soluble. Il peut soit être transporté ailleurs, soit reprécipiter dans la zone d'oxydation sous forme de carbonates, silicates, phosphates et arséniate. Facilement lessivable, le zinc a une teneur 3 fois inférieure dans les DdC oxydés par rapport aux DdC non oxydés.

Le cuivre, se trouve principalement dans les roches basiques encore feldspathiques. Il montre une grande affinité pour le soufre et, lors de la cristallisation d'un magma, il tend à accaparer tout le soufre disponible, se comportant d'ailleurs en ceci comme le molybdène auquel il peut être associé (prophyry-copper) : cependant, alors que la molybdénite MoS_2 tend à se séparer avant les autres sulfures, les sulfures de cuivre et de fer (chalcopyrite, bornite) se déposeront les derniers. Les sulfures de cuivre sont facilement attaqués par l'acide sulfurique et le sulfate ferrique, libérés par l'oxydation de la pyrite ; le cuivre passe alors en solution sous forme de sulfate cuivrique. Ces solutions pourront : d'une part, descendre et réagir avec les sulfures non décomposés en déposant du cuivre natif et des sulfures supergène (covellite, chalcocite) qui s'oxyderont à leur tour d'où un enrichissement parfois très important du cuivre dans la zone de cémentation; d'autre part circuler dans les roches encaissantes et selon les éléments présents ainsi que les conditions de pH et Eh, donner naissance à de nombreux minéraux secondaires du cuivre (180 espèces connues environ : carbonates, arsénates, phosphates, silicates, chlorures, sulfates, etc.). Le cuivre ne se substitue pratiquement pas à d'autres cations dans les silicates. Les teneurs en cuivre des DdC oxydés sont légèrement inférieures à celle des DdC non oxydés. En ce qui concerne les concentrations de soufre et de fer, elles sont plus faibles dans les DdC oxydés au regard des DdC non oxydés et peuvent correspondre à l'oxydation et au lessivage des minéraux sulfurés.

IV.A.2.i. Les déchets de concentrateur non oxydés

Les DdC (déchets de concentrateur) non oxydés se trouvent sous forme granulaire. Les grains sont anguleux et ont une teinte brune, Figure 10. On peut voir que ces résidus sont en fait partiellement oxydés (teinte rouille), probablement à cause du délai entre la collecte des échantillons sur le terrain (2001) et les analyses (2004 à 2006). La perte au feu est de 10,0 %. La surface spécifique mesurée par la méthode de BET est de $1,02 \pm 0,03 \text{ m}^2/\text{g}$. La caractérisation des DdC s'est faite par DRX (Figure 11), et une observation au microscope optique complétée par des analyses au MEB et des analyses chimiques à la microsonde. Les principaux minéraux appartiennent aux familles de silicates, oxydes et sulfures / sulfates.



Figure 10 : DdC non oxydés observés à la loupe binoculaire.

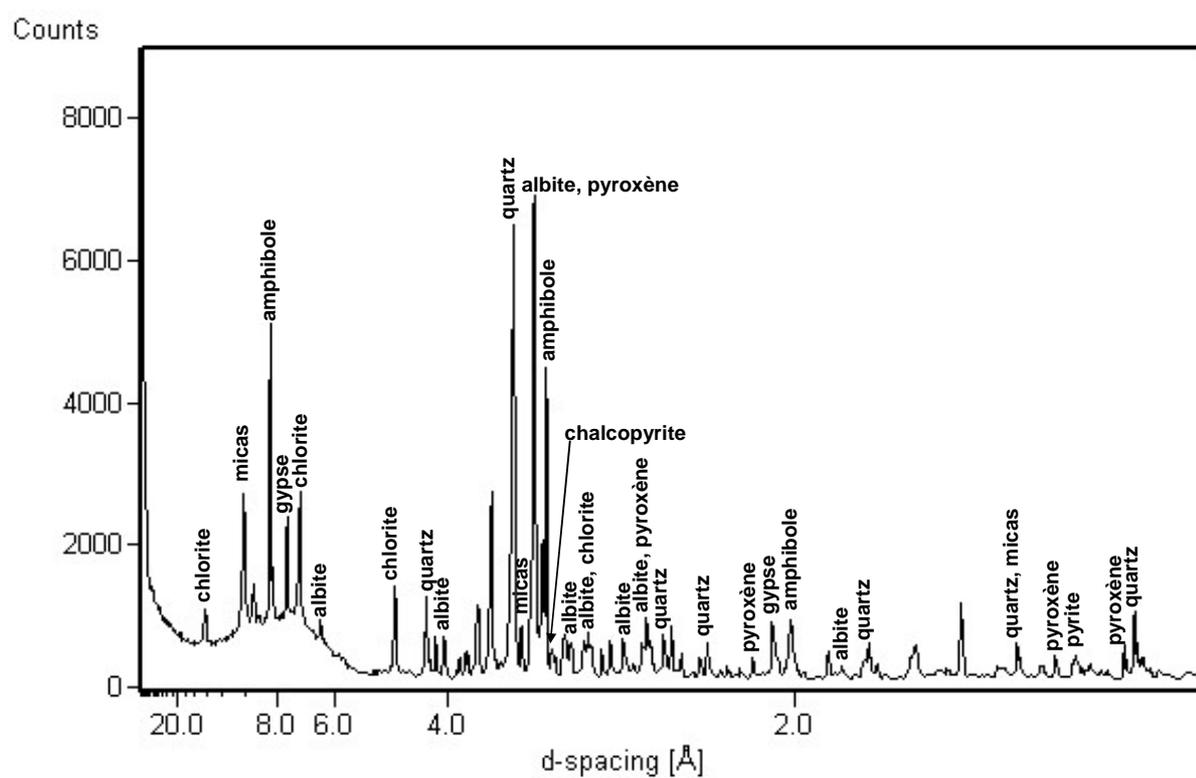


Figure 11 : Diffractogramme de rayons X des DdC non oxydés.

Les silicates

les tectosilicates sont représentés par le quartz et les feldspaths. Les analyses chimiques à la microsonde reportées dans le diagramme triangulaire de la Figure 12, montrent la prédominance du pôle sodique (albite ($\text{Na}[\text{Si}_3\text{AlO}_8]$)).

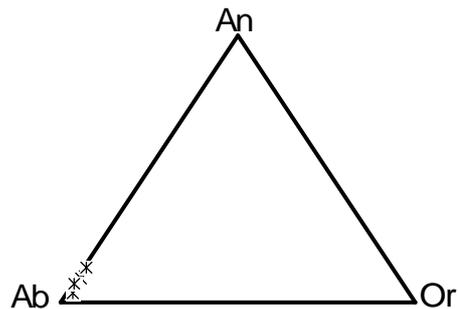


Figure 12 : Diagramme ternaire représentant les feldspaths dans les DdC non oxydés.

les phyllosilicates sont représentés par les micas et la chlorite.

Les analyses chimiques sur les micas montrent la présence de séricite : $\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2]$ et de biotite : $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2]$.

Les analyses chimiques sur les chlorites montrent la prédominance d'un pôle magnésien typique des chlorites primaires (résulte d'un héritage de roches riches en magnésium). Ces chlorites s'altèrent rapidement par acidification, en libérant du fer et du magnésium.

les inosilicates sont représentés par l'amphibole et les orthopyroxènes. Les amphiboles des DdC sont des actinotes ($\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe})_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH},\text{F})_2$). Ce sont des amphiboles calciques. Elles se présentent sous forme de cristaux très allongés, (Figure 13) d'agrégats fibro-radiés et fibreux, ou en masses.

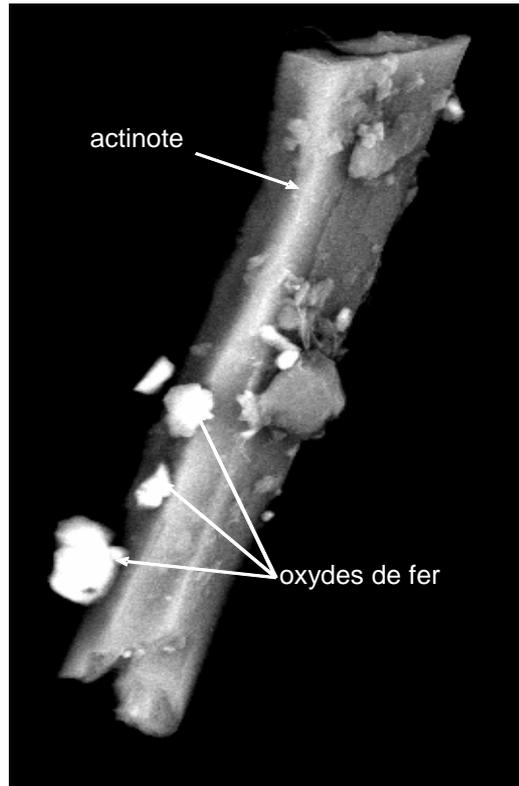


Figure 13 : Image en BSE d'oxydes de fer sur une actinote

Dans les DdC non oxydés, nous trouvons principalement de l'enstatite et de l'hypersthène $(\text{Mg,Fe})_2(\text{SiO}_3)_2$. Ce sont des orthopyroxènes appartenant à la série isomorphe allant d'un pôle magnésien [enstatite $\text{Mg}_2(\text{SiO}_3)_2$] à un pôle ferreux [orthoferrolite] (instable et non représenté dans la nature).

Les oxydes

Les oxydes sont représentés par la magnétite (Fe_3O_4). C'est un important minéral de fer. Les observations au MEB confirment la présence de petits grains (diamètre < 5 μm) anguleux d'oxydes de fer sur une amphibole (Figure 13). On observe également des oxy-hydroxydes de fer contenant des contaminants (teneurs moyennes mesurées sur 5 points : 1 243 ppm d'arsenic, 463 ppm de cadmium, 2 385 ppm de cuivre, 138 ppm de plomb et 8 485 ppm de zinc).

Les sulfures et sulfates

Les sulfates sont représentés par le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et la zincocopiapite ($\text{ZnFe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$). Le gypse, déterminé par DRX, est observé au MEB sous forme de rosette (Figure 14). C'est un minéral présent dans le produit de sublimation des fumerolles volcaniques et les produits d'oxydation des gisements métallifères. La zincocopiapite est un minéral secondaire de la zone d'oxydation des amas pyriteux.

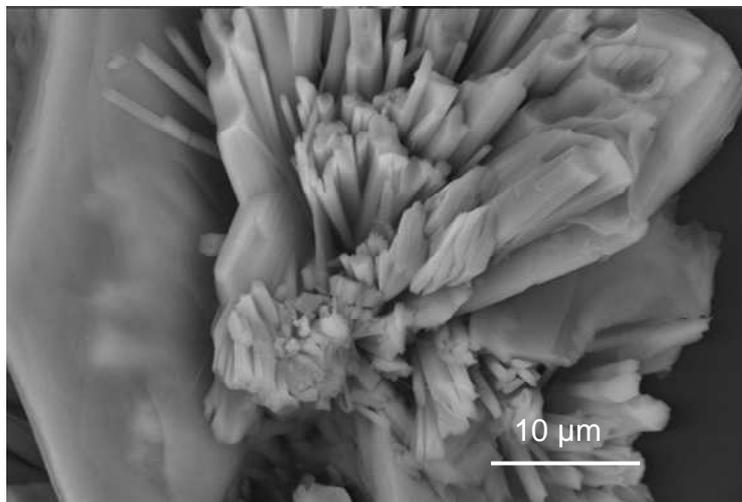


Figure 14 : Image en BSE de gypse sous forme de rosette dans les DdC non oxydés.

Les sulfures sont représentés par la pyrite (FeS), la sphalérite (ZnS) et la chalcopirite (CuFeS_2). Les compositions des sulfures sont données dans le Tableau 12. La pyrite est le sulfure le plus fréquent. C'est un minéral ubiquiste et commun des filons hydrothermaux de haute température. La chalcopirite est associée aux minéraux primaires ou en exsolution dans les sphalérites (Figure 15). Les sphalérites sont presque toujours ferrifères (jusqu'à 26% de fer), les plus riches étant les variétés déposées à plus haute température. La sphalérite est la source de nombreux minéraux secondaires dont la smithsonite (ZnCO_3) ou l'hémimorphite ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$).

Tableau 12 : Composition chimique moyenne en % atomique des sulfures rencontrés dans les DdC non oxydés.

	chalcopyrite (CuFeS ₂)		pyrite (FeS)		sphalérite (ZnS)	
	n = 14		n = 23		n = 11	
	moyenne	écart type	moyenne	écart type	moyenne	écart type
S	50,06	0,59	57,93	6,53	50,08	2,28
Fe	25,05	1,12	41,92	6,51	8,55	6,10
Cu	24,47	0,75	0,00	0,01	0,04	0,03
Zn	0,42	1,12	0,01	0,02	41,25	5,39
As	0,00	0,00	0,13	0,04	0,04	0,03
Cd	0,01	0,01	0,00	0,00	0,04	0,02
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

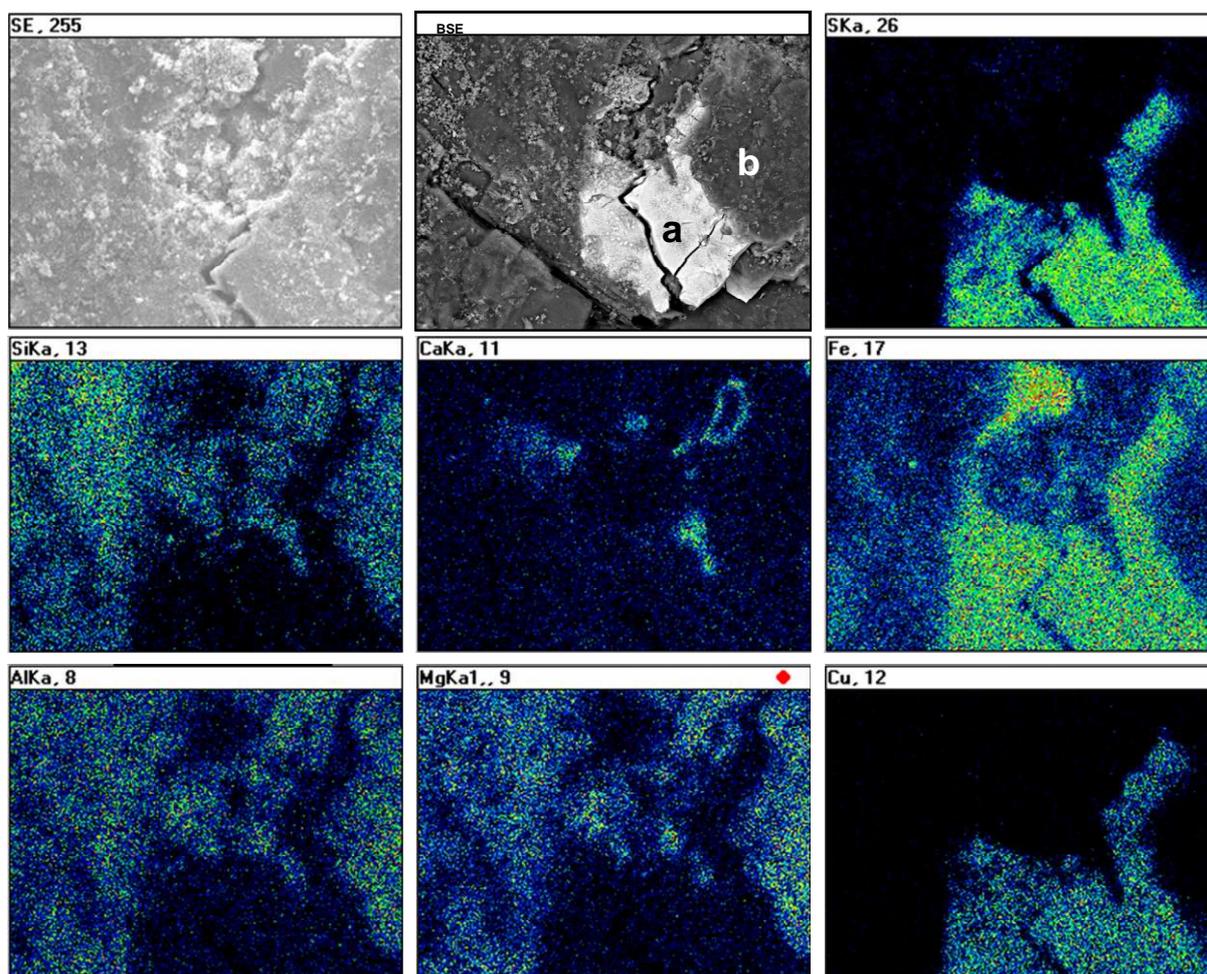


Figure 15 : Image en MEB et cartographie de répartition élémentaire montrant la croissance de chalcopryrite (a) sur un chlorite (b).

IV.A.2.ii. Les déchets de concentrateur oxydés

Les DdC (déchets de concentrateur) oxydés se trouvent sous forme granulaire. Ils sont anguleux et ont une teinte ocre (Figure 16). La perte au feu est de 20,4 %. La surface spécifique mesurée par la méthode de BET est de $3,75 \pm 0,09$ m²/g. La DRX, et des observations au microscope optique, au MEB ainsi que des analyses chimiques à la microsonde ont permis leur caractérisation.

Les principaux minéraux déterminés par DRX des DdC oxydés (Figure 17) appartiennent aux familles des silicates, oxydes et sulfures / sulfates.

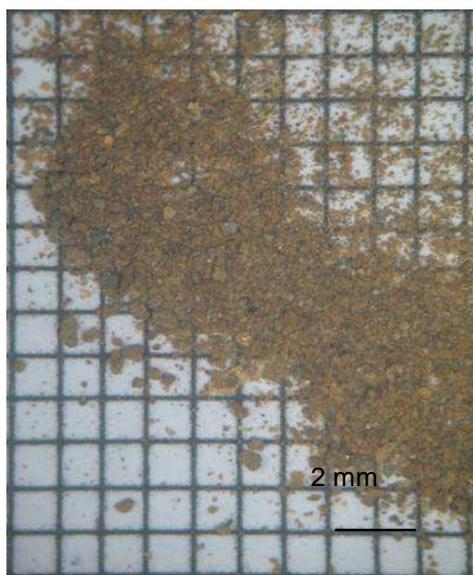


Figure 16 : DdC oxydés observés à la loupe binoculaire

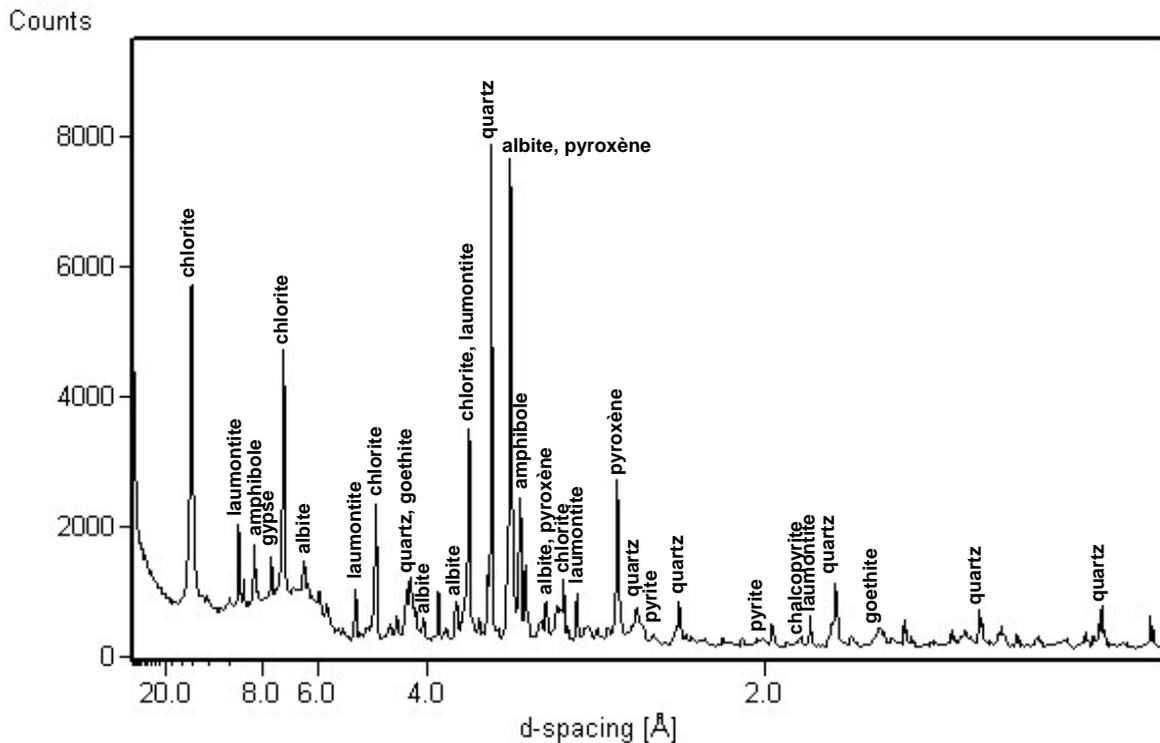


Figure 17 : Diffractogramme de rayons X dans les DdC oxydés.

Les silicates :

Les **tectosilicates** sont représentés par le quartz, les feldspaths et la laumontite. Les analyses chimiques des feldspaths reportées dans le diagramme triangulaire de la Figure 18, montrent la prédominance du pôle sodique : l'albite ($\text{Na}[\text{Si}_3\text{AlO}_8]$).

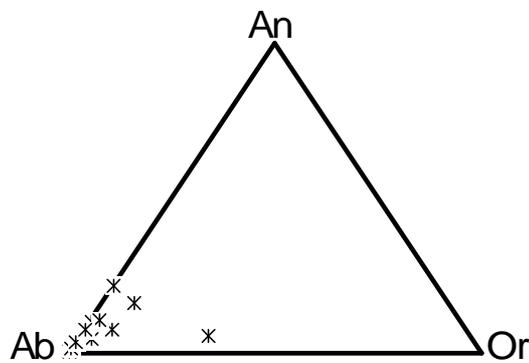


Figure 18 : Diagramme ternaire représentant les feldspaths des DdC oxydés.

La laumontite ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_4\text{O}_{12} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) appartient au groupe des zéolites. Elle se présente en remplissage de géodes dans les roches intrusives acides (granites et pegmatites), dans les cavités des roches volcaniques basiques (basaltes, diabases), dans les filons de roches métamorphiques comme produit de décomposition de l'analcime ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Les inosilicates sont représentés par les pyroxènes (enstatite et hypersthène) et l'amphibole (actinote).

les phyllosilicates sont représentés par les micas (séricite et biotite) et la chlorite.

Les sulfures / sulfates

Les sulfates sont représentés par la jarosite ($\text{HFe}_3[\text{SO}_4]_2[\text{OH}]_2$) et le gypse. La jarosite est un minéral secondaire très répandu dans la zone d'oxydation des amas pyriteux. On la trouve souvent en croûtes, en masses compactes granulaires, concrétionnées ou terreuses. On observe également une phase amorphe, (notée PA_1 par la suite) cimentant les grains des DdC entre eux, Figure 19, formée de fer et soufre (Figure 20). Cette phase est déterminée par Catalan *et al.* (2002a et 2003) comme de la schwertmannite ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$). Il est possible que cette phase ne soit pas un seul minéral mais un mélange de sulfates et d'oxy-hydroxydes de fer.

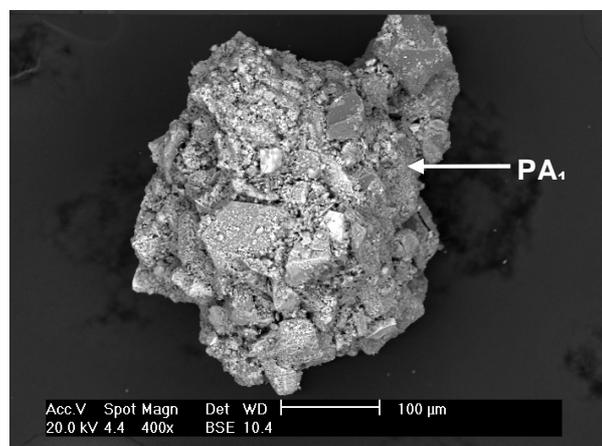


Figure 19 : Image en MEB de DdC oxydés, la phase amorphe PA_1 qui recouvre les différents minéraux.

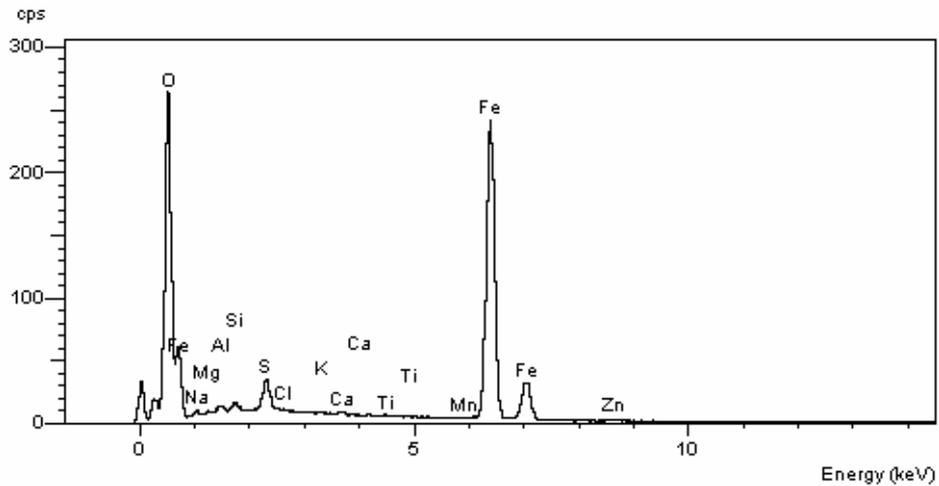


Figure 20 : Spectre EDS au MEB de la phase amorphe PA1.

Les sulfures sont représentés par la pyrite, la chalcopyrite et la sphalérite (Figure 21). Les compositions chimiques sont données dans le Tableau 13. Les observations au microscope électronique montrent un début d'oxydation des sulfures avec par exemple l'oxydation de la pyrite au profit d'un oxyde de fer (Figure 22).

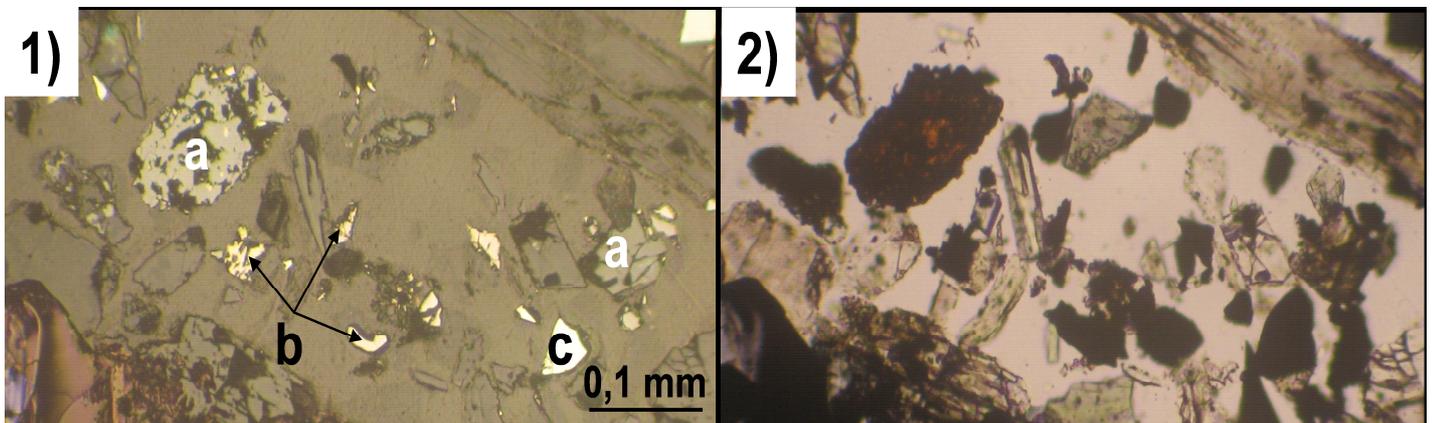


Figure 21 : Image au microscope optique 1) en lumière réfléchie, 2) en lumière transmise non analysée, des sulfures présents dans les DdC oxydés, avec a = sphalérite avec des exsolutions de chalcopyrite, b = chalcopyrite et c = pyrite.

Tableau 13 : Composition chimique des sulfures et des oxydes de fer trouvés dans les DdC oxydés (en % atomique).

	chalcopyrite		pyrite		PA ₁	
	n = 3		n = 22		n = 18	
	moyenne	écart type	moyenne	écart type	moyenne	écart type
S	45,39	4,18	59,48	15,62	3,11	2,57
Fe	31,09	5,41	39,94	14,88	72,86	7,80
Cu	23,14	2,37	0,40	1,24	0,23	0,10
Zn	0,38	0,63	0,06	0,14	0,50	0,29
As	0,00	0,00	0,11	0,08	n.d.	
Cd	0,00	0,00	0,01	0,01	n.d.	
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,05

n.d. : non déterminé

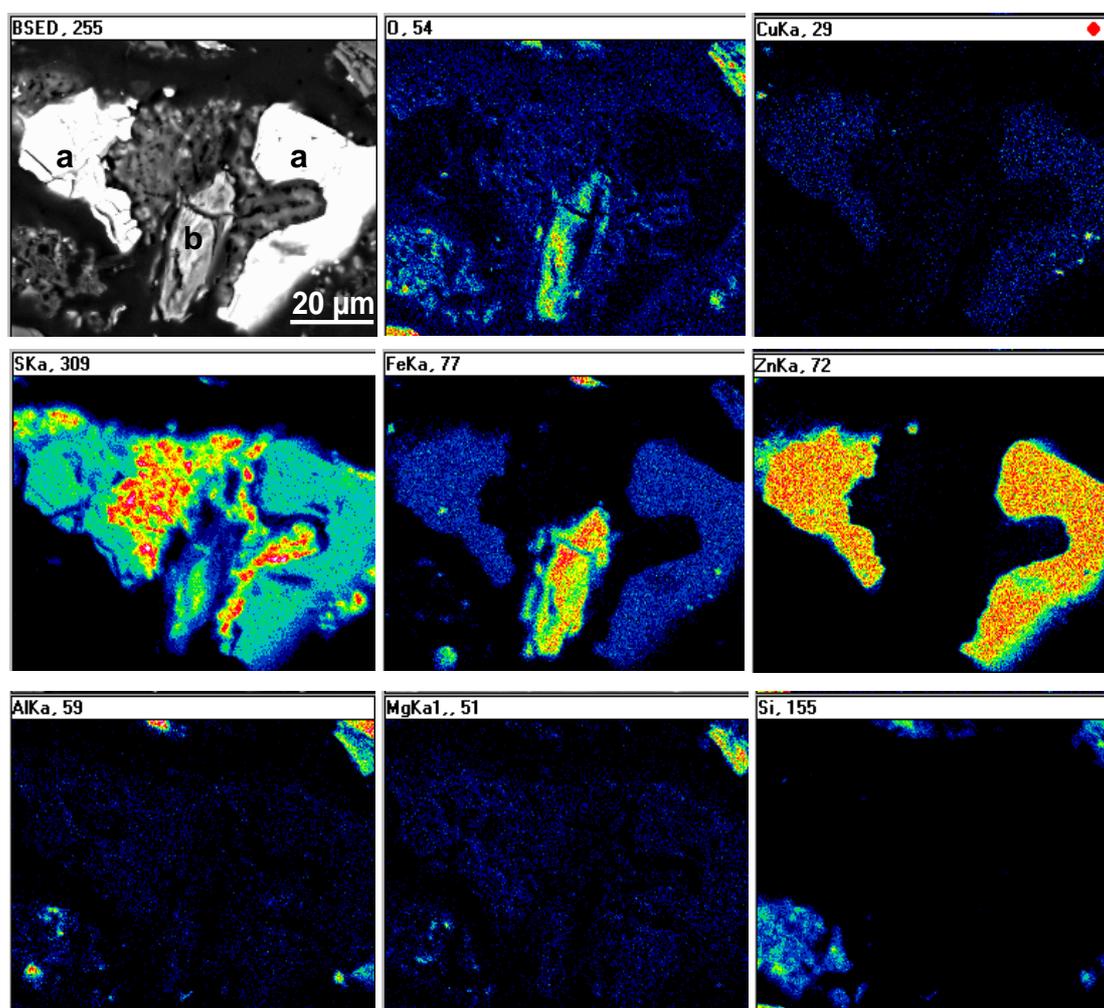


Figure 22 : Image en MEB et cartographie en rayons X au MEB, montrant la sphalérite (a) et l'oxydation de pyrite en oxyde de fer (b) dans les DdC oxydés.

Les minéraux accessoires :

Les observations à la microsonde montrent la présence de minéraux accessoires de spinelle zincifère $[(Zn,Fe,Mg)Al_2O_4]$ ayant une composition de type Gahnite_{0,20}Hercynite_{0,51}Spinelle_{0,25} et des magnétites $Fe^{2+}Fe^{3+}O_4$; ces spinelles sont fréquemment rencontrés dans les gisements de sulfures massifs métamorphisés (Heimann *et al.*, 2005). La présence de silicates et de magnétite est mise en évidence sur le spectre Mössbauer (Figure 23). Les deux premiers doublets sont relatifs à du Fe^{2+} et Fe^{3+} de minéraux silicates, le sextuplet avec une valeur moyenne de 50,3 T quant à lui est relatif à de la magnétite.

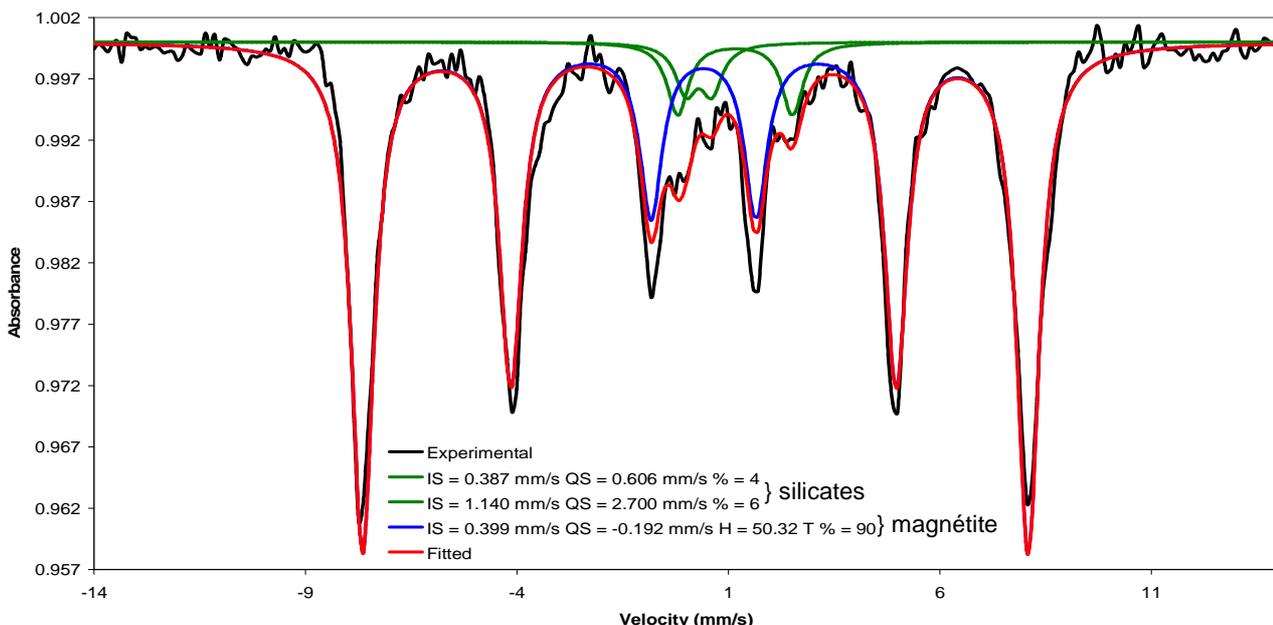


Figure 23 : Spectre Mössbauer des DdC oxydés.

Les analyses en roches totales des DdC oxydés et non oxydés sont données dans le Tableau 14. Les principaux métaux présents sont le zinc et le cuivre. Les données chimiques du Tableau 14 et les observations minéralogiques des DdC, permettent de proposer les proportions des principales phases minérales présentes dans les DdC. Le Tableau 15 présente ces proportions.

Tableau 14 : Compositions chimiques des DdC. Les éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, S et Si) sont en % poids d'oxydes et les éléments traces (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Ti, Zn) sont en ppm.

	Al₂O₃	CaO	Fe₂O₃	K₂O	MgO	Na₂O	SO₃	SiO₂
DdC non oxydés	9,16	3,20	28,93	0,61	5,80	2,40	11,87	38,39
DdC oxydés	8,34	2,36	25,18	0,62	4,98	2,00	8,94	35,39
incertitudes	< 1 %	< 2 %	< 1 %	< 2 %	< 1 %	< 2 %	< 2 %	< 1 %
limite de détection	3x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁴	3x10 ⁻⁴
	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Ti	Zn
DdC non oxydés	145	27	68	1 055	780	85	2 695	15 520
DdC oxydés	135	11	62	875	624	70	2 336	5 793
incertitudes	<7 %	< 5 %	< 5 %	< 5 %	< 5 %	< 5 %	< 10 %	< 5 %
limite de détection	1	1	1	1	1	3	3	1

Tableau 15 : Compositions en % massique des principaux minéraux des DdC.

		DdC non oxydés	DdC oxydés
Tectosilicates :	quartz	34,60	43,93
	feldspath	4,61	4,65
Phyllosilicates :	biotite	8,05	2,90
	chlorite	10,40	11,05
Inosilicates :	pyroxène	11,53	9,30
	actinote	2,31	2,32
Sulfates :	gypse	8,56	8,62
Sulfures :	chalcopyrite	0,39	0,33
	pyrite	13,84	14,64
	sphalérite	5,47	2,07
Oxydes :	magnétite	0,23	0,19

Les principaux minéraux formant les DdC sont les silicates (tectosilicates, phyllosilicates et inosilicates). La pyrite, minéral responsable des DMA, représente 13,84 % des DdC non oxydés et 14,64 % des DdC oxydés. La chalcopryrite, principal minéral porteur de cuivre, est présente à hauteur de 0,39 % dans les DdC non oxydés et 0,33 % dans les DdC oxydés. La sphalérite est le principal minéral porteur de zinc, elle a des teneurs de 5,47 % dans les DdC non oxydés et 2,07 % dans les DdC oxydés. Durant l'oxydation des DdC on observe :

- une altération des biotites au profit des chlorites ;
- une faible altération des tectosilicates, inosilicates, gypse et pyrite ;
- une altération de 16 % de la chalcopryrite;
- une altération de 60 % de la sphalérite.

Le Tableau 15 présente les principaux minéraux des DdC. On trouve localement en faible quantité d'autres phases porteuses de métaux : la phase PA₁ et les oxy-hydroxy-sulfates de fer. Durant les tests de lixiviation, l'évolution des phases porteuses de métaux (chalcopryrite, sphalérite, pyrite, PA₁ et oxy-hydroxy-sulfates de fer) seront suivies de façon préférentielle.

IV.B. Les déchets industriels

Afin de contrôler les compositions représentatives des déchets industriels, nous avons utilisé des boues d'hydroxydes métalliques (BHM) synthétiques. L'utilisation de ces boues synthétiques permet de suivre l'évolution d'un système proche des déchets industriels, moins complexe que celui des déchets miniers. Les échantillons sont formés par des solutions aqueuses dont la concentration en contaminant (Cu) est fixe. Les spéciations et les teneurs initiales des métaux en solution sont en accord avec les travaux de Sanchez *et al.*, (2003), et Islam *et al.* (2004a-b). La boue préparée est une boue d'hydroxydes de cuivre. Nous avons choisi le cuivre, qui retarde peu l'hydratation de l'alite (C3S) par rapport au plomb ou au zinc, Qiao *et al.* (2007). La solution de cuivre a une concentration de 0,4 mol/L de Cu, réalisée par ajout de 5,00 g de Cu(NO₃)₂.2,5H₂O par litre d'eau milliQ.

Nous avons choisi l'ajout de NaOH pour atteindre un pH de 9,0, correspondant à la gamme de pH de précipitation des différents métaux. NaOH permet d'ajouter un anion connu en très forte concentration dans l'eau porositaire des ciments. L'utilisation de chaux est également répandu, mais les réactifs contenant du calcium forment aussi du gypse (CaSO_4) et produisent de grandes quantités de boues (Bigatel *et al.*, 1998).

IV.C. La matrice cimentaire

Les matrices cimentaires utilisées pour ces recherches sont de deux types :

- du ciment Portland seul,
- un mélange de ciment Portland (OPC) et cendres volantes (CV) (ratio massique CV / OPC = 1 / 2). Cette valeur de ratio massique est utilisée par Conner & Hoeffner (1998).

Pour chacune des matrices, le ratio eau / matrice cimentaire est égale à 0,4. Cette valeur est considérée comme optimale pour l'hydratation des ciments (Islam *et al.*, 2004a-b, Poon & Lio., 1997, Park 2000, Conner & Hoeffner, 1998). Les Tableaux 14 et 15, donnent les compositions chimiques des cendres volantes et OPC, obtenues par ICP-MS.

Tableau 16 : Composition chimique en % d'oxydes des éléments majeurs des cendres volantes (CV) et du ciment Portland (OPC).

	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	MnO	Na_2O	P_2O_5	SiO_2	SO_3	PF	Total
CV	19,27	16,01	5,47	0,37	3,84	0,02	9,09	0,51	37,04	1,15	1,36	99,01
OPC	5,23	62,14	2,13	1,11	2,34	0,05	0,26	0,11	16,87	1,44	4,32	99,28

Tableau 17 : Composition chimique en ppm des éléments mineurs des cendres volantes (CV) et du ciment Portland (OPC).

	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	Zn	Zr
CV	19	11 600	1	62	61	48	50	4 870	50	323
OPC	5	144	< l.d.	108	15	24	22	697	99	80

Les cendres volantes proviennent de la centrale électrique de Thunder-Bay. L'ajout de cendres volantes permet la formation des phases calco-alumino-sulphatées qui ont la propriété d'intégrer les métaux dans leurs structures (Gougar *et al.*, 1996; Albino *et al.*, 1996) et de diminuer la diffusivité de certains éléments par une augmentation de la tortuosité dans les déchets s/s (Bentz *et al.*, 2000). La silice permet aussi d'accélérer les réactions d'hydratation lors de la prise des ciments, et une diminution de la porosité capillaire et des phénomènes de diffusion dans le gel de C-S-H. Conner & Hoeffner (1998) ont montré que l'ajout de cendres volantes diminue la quantité d'As, Cd, Cr et Pb relâchés.

IV.C.1. Le ciment Portland

Le ciment Portland (OPC) se présente sous forme d'une poudre très fine (diamètre des particules < 50 µm), de couleur grise (Figure 24). On détermine les grains de C3S, de C2S, de CAF, de CH et d'anhydrite (CaSO₄) par DRX et observations en MEB (Figures 25 et 26). Localement des phases porteuses de contaminants sont observées en MEB. Elles sont de petites tailles (diamètre < 2 µm), et identifiées par les analyses à la microsonde électronique comme des sulfures de fer (35,59 % Fe et 41,63 % S) dont les teneurs en contaminants sont 85 ppm d'As, 1 215 ppm de Cd, 1 215 ppm de Cu et 72 113 ppm de Zn

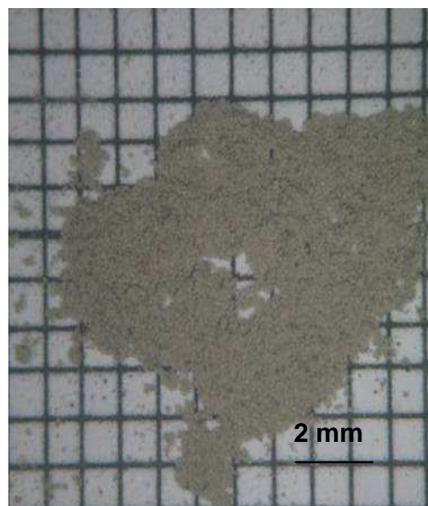


Figure 24 : Ciment Portland (OPC) observé à la loupe binoculaire.

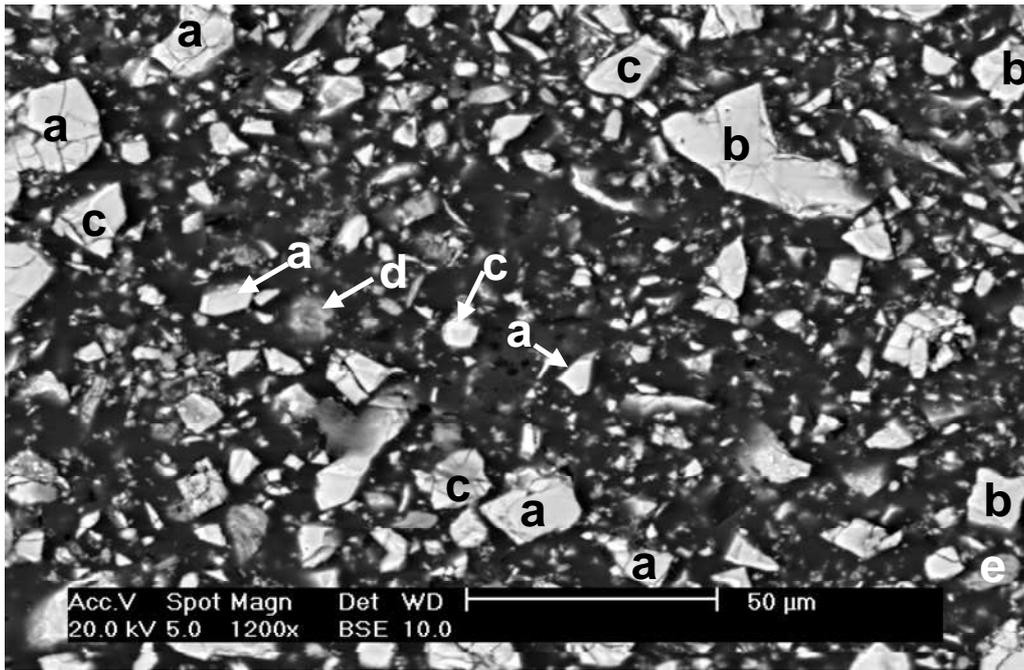


Figure 25 : Image en BSE de grains de ciment, a = C3S, b = C2S, c = C4AF, d = CH, et e = CaSO₄.2H₂O.

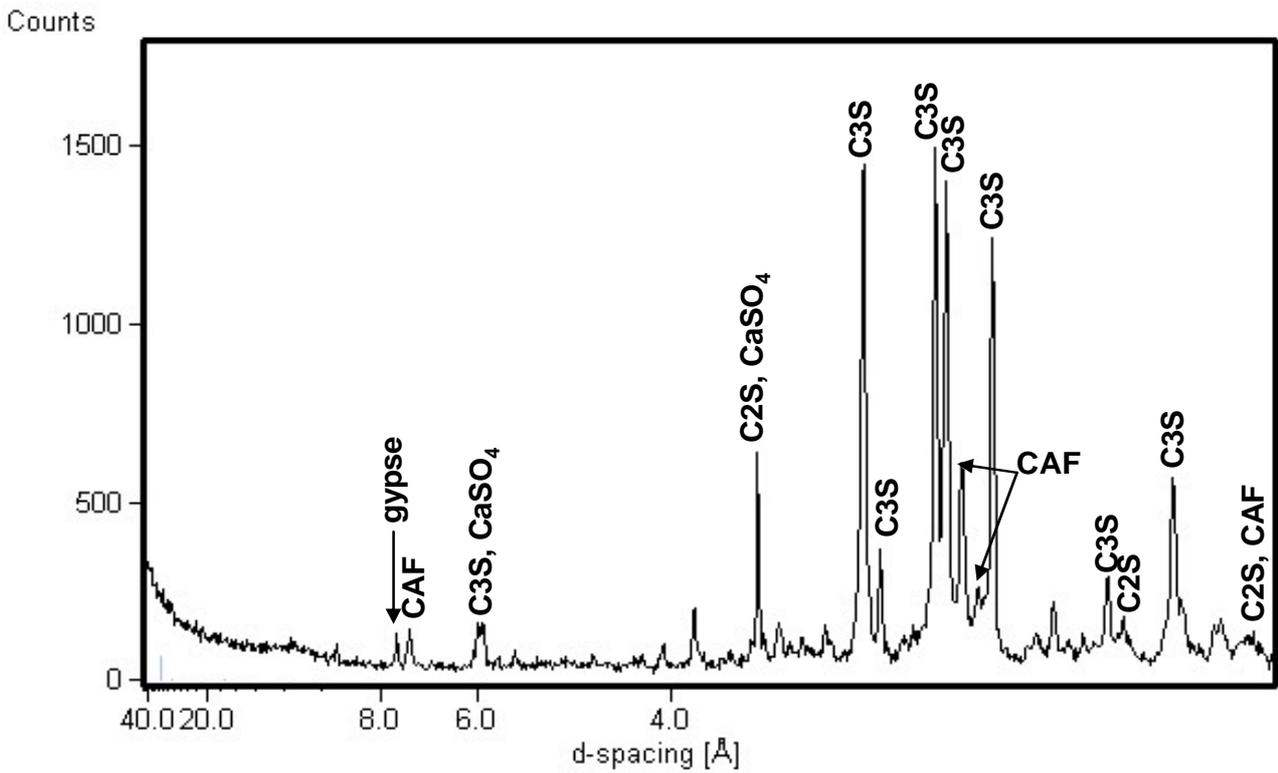


Figure 26 : Diffractogramme de rayons X du ciment Portland.

IV.C.2. Les cendres volantes

Les cendres volantes ont une couleur ocre (Figure 27), avec une texture ultrafine (diamètre des particules < 50 μm). La composition moyenne est donnée dans le Tableau 16. Le diffractogramme de rayons X montre la prédominance de phases amorphes (deux bosses centrées sur $d = 9.05 \text{ \AA}$ et $d = 3.04 \text{ \AA}$) (Figure 28).

Les observations en microscopies optique et électronique confirment la présence de sphères "amorphes" (Figure 29). Les sphères ont des compositions chimiques variables. Les points d'analyse présentés dans la Figure 30 correspondent à différentes sphères. La composition chimique est homogène pour chaque sphère. Le pôle siliceux est dominant et les principaux éléments alcalins sont le calcium et le sodium.



Figure 27 : Cendres volantes observées à la loupe binoculaire.

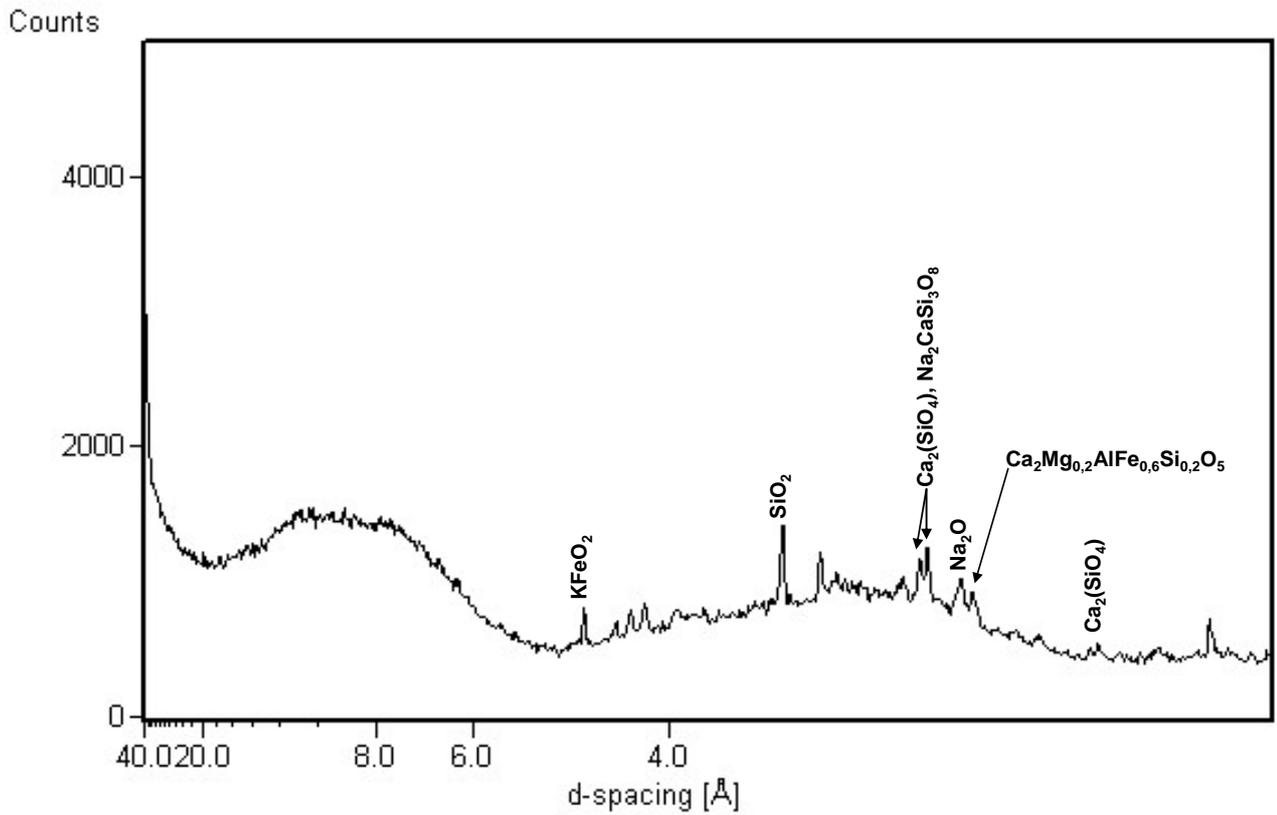


Figure 28 : Diffractogramme de rayons X des cendres volantes.

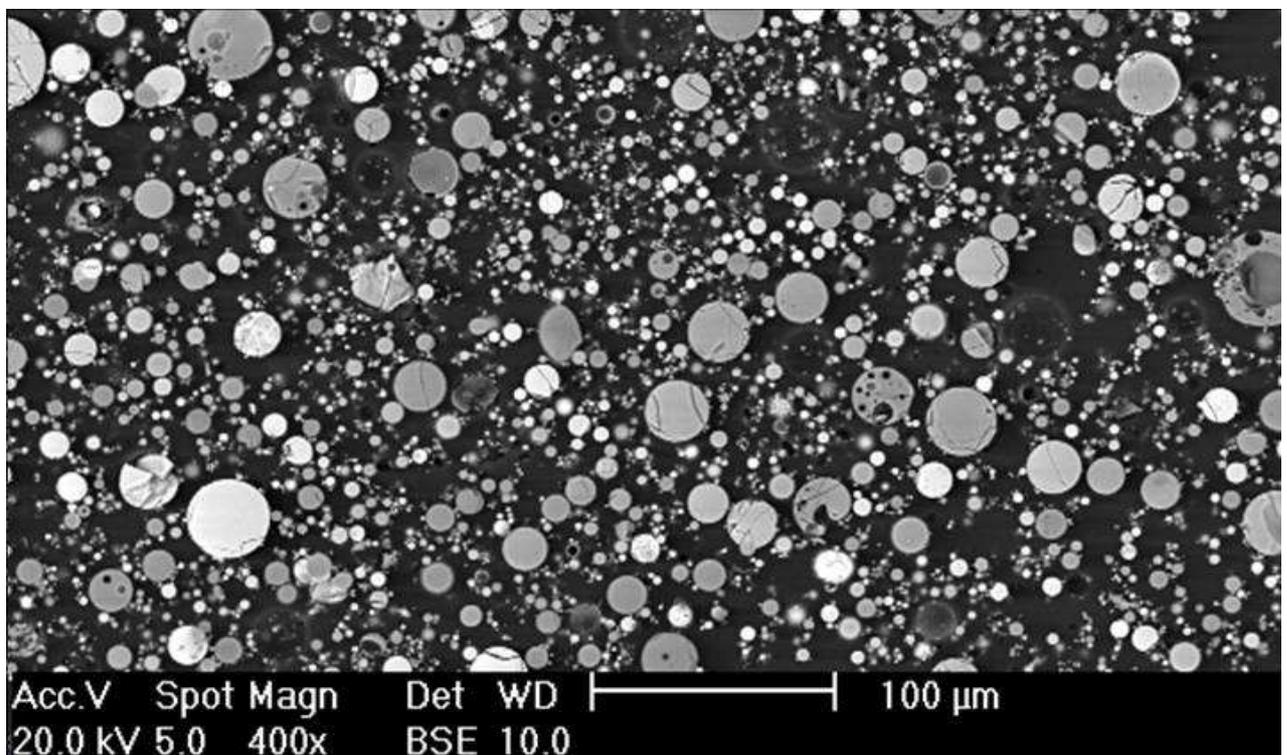


Figure 29 : Image en MEB des Cendres Volantes.

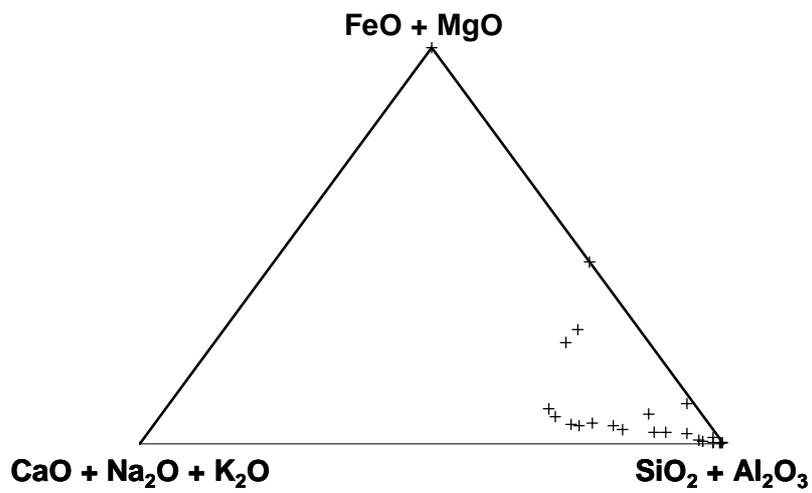
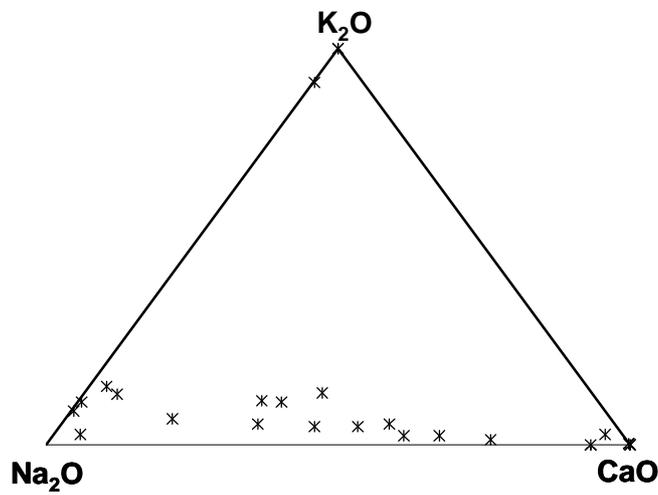
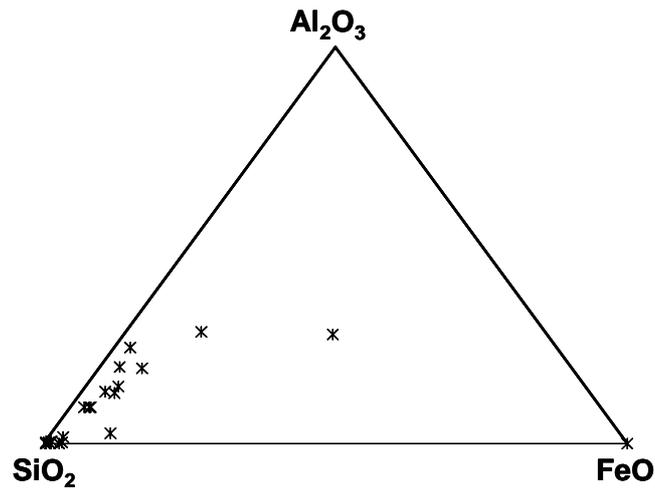


Figure 30 : Diagrammes ternaires de la composition de différentes sphères de cendres volantes en poids d'oxydes.

IV.D. Caractérisation des échantillons avant lessivages

Les compositions chimiques en roche totale des échantillons sont données dans le Tableau 18. Les densités des échantillons sont déterminées au pycnomètre à 25°C.

Pour la mesure de la surface spécifique par BET, le dégazage a été difficile (impossible pour les déchets miniers). Les résultats obtenus sont $10,31 \pm 0,13$ m²/g pour Sc-C et $9,54 \pm 0,09$ m²/g pour Scv-D. L'ajout de cendres volantes semble diminuer la surface spécifique d'échange mais aux vues des difficultés pour le dégazage de ces échantillons, ces résultats indiquent plus une tendance que de réelles valeurs.

Tableau 18 : Composition chimique des échantillons étudiés (majeurs en % d'oxydes).

	Sc-C	Scv-D	Mc-I	Mcv-J	Mc-K	Mcv-L
Densité (g/cm ³)	1,83	1,86	1,76	1,92	2,08	2,26
SiO ₂	14,18	18,27	22,82	24,02	25,75	27,02
Al ₂ O ₃	3,73	7,08	5,49	6,48	6,26	7,29
Fe ₂ O ₃	1,52	2,31	13,72	13,95	16,56	16,81
MnO	0,03	0,03	0,05	0,05	0,07	0,06
MgO	1,67	2,03	3,11	3,22	3,74	3,85
CaO	44,37	33,39	14,29	11,06	15,57	12,16
Na ₂ O	0,18	2,29	1,11	1,73	1,39	2,04
K ₂ O	0,79	0,62	0,56	0,51	0,58	0,53
TiO ₂	0,20	0,35	0,27	0,31	0,31	0,36
P ₂ O ₅	0,08	0,17	0,07	0,10	0,08	0,11
PF ^a	31,69	30,98	37,98	37,77	29,11	28,89
S total	1,03	0,96	5,01	4,99	6,92	6,90
Total	98,45	97,51	99,47	99,19	99,42	99,13

^a PF : Perte au Feu en %.

Tableau 19 : Composition chimique des échantillons étudiés (éléments traces en ppm).

	Sc-C	Scv-D	Mc-I	Mcv-J	Mc-K	Mcv-L
As	3	7	72	73	81	82
Cd	< l.d. ^a .	< l.d.	6	6	15	15
Cr	77	66	55	52	62	58
Cu	7 280	7 290	464	467	590	593
Pb	15	22	41	43	52	54
Zn	71	59	3074	3 070	8 651	8 647

^a l.d. : limite de détection

IV.D.1. Les échantillons de Boues d'Hydroxydes Métalliques (BHM)

Les échantillons contaminés par les BHM forment une matrice cimentaire homogène. Le réseau de fracturation est induit par la préparation des lames minces (pas de fracturation dans les échantillons massifs). La faible présence de phases cimentaires non hydratées indique une bonne hydratation des échantillons, Figure 31. Les phases présentes sont la portlandite, l'ettringite, une phase amorphe (le gel de C-S-H) et des aluminates de calcium (Figure 32 et 33). Le cuivre se trouve dans le gel de C-S-H. Le Tableau 20 présente la composition de ce gel de C-S-H. Les teneurs en cuivre sont respectivement pour Sc-C et Scv-D de 1,24 % et 1,20 % (% en poids d'oxyde).

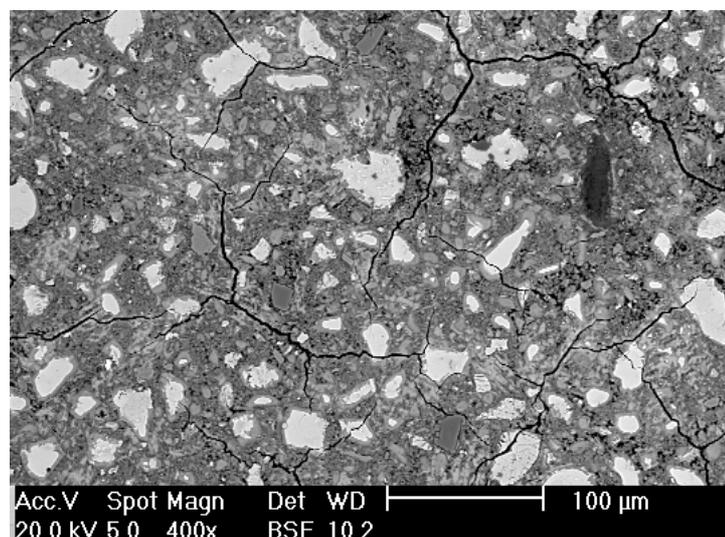


Figure 31 : Image en MEB de l'échantillon Sc-C.

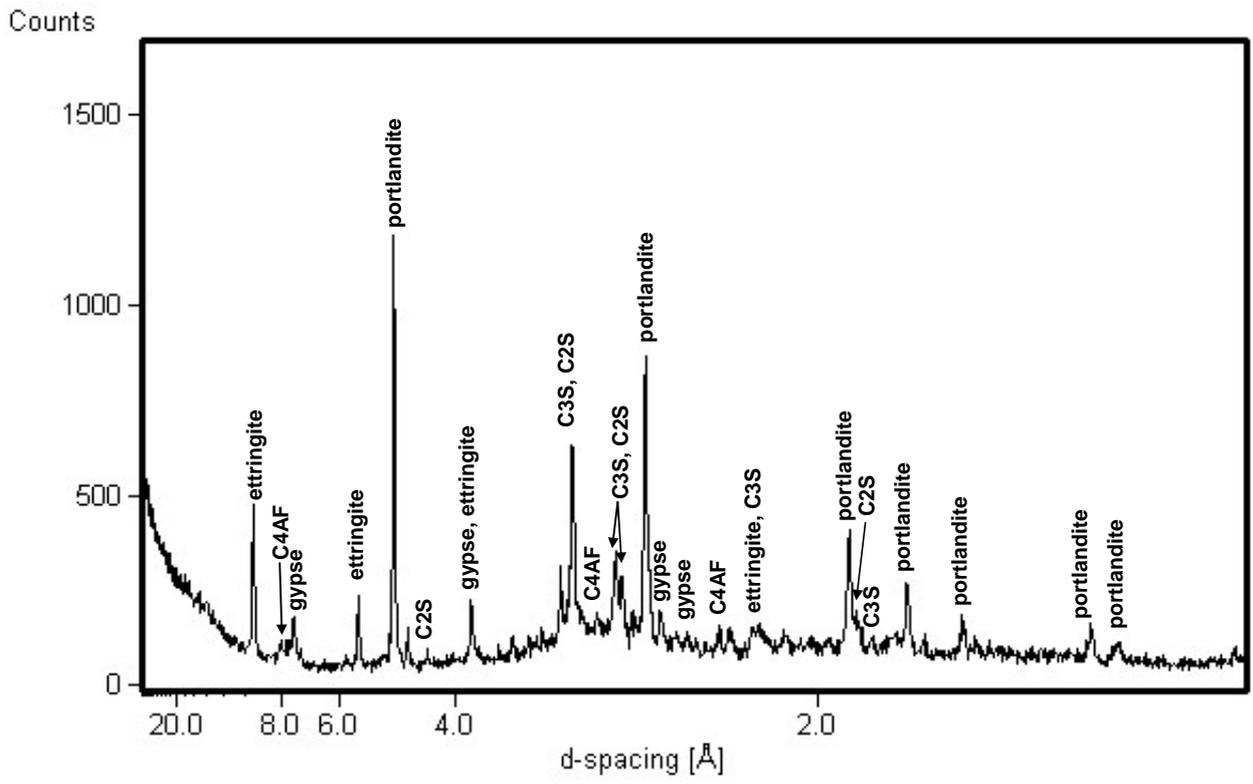


Figure 32 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Sc-C.

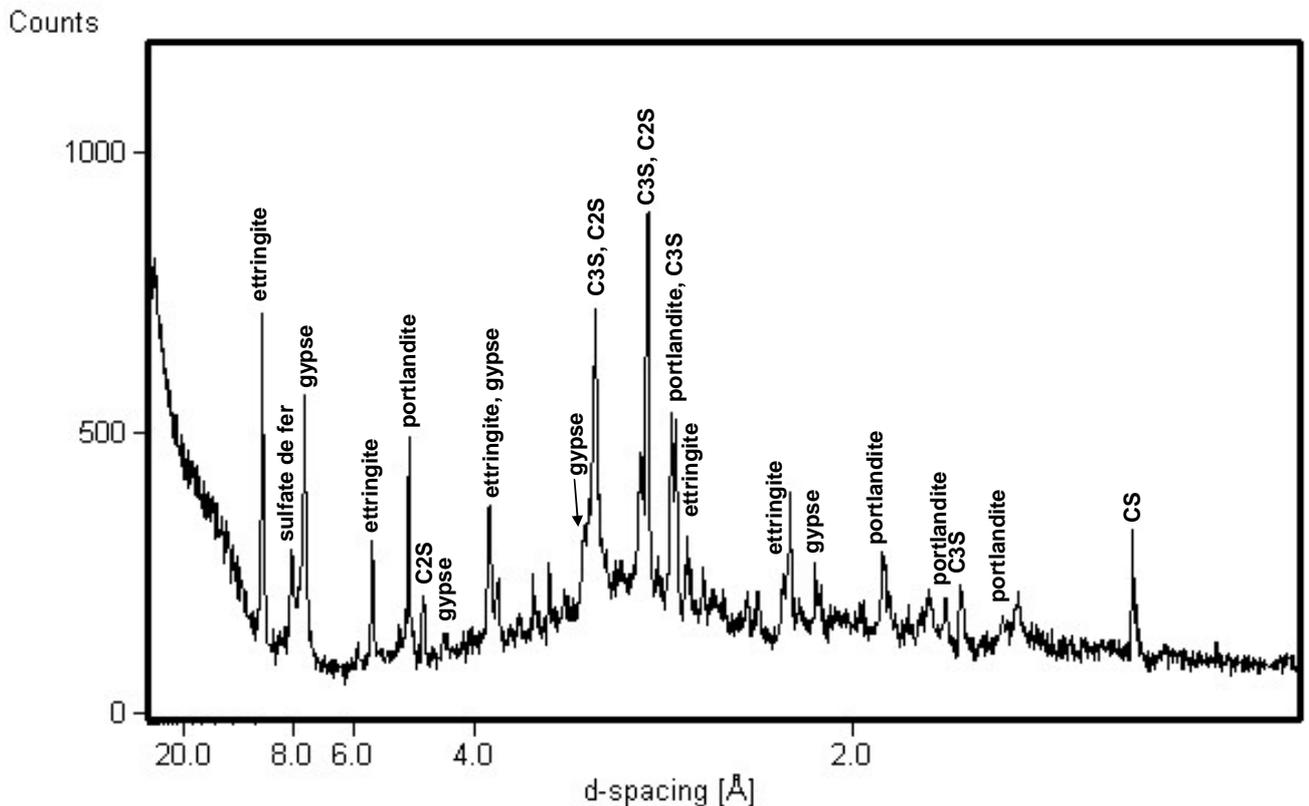


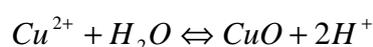
Figure 33 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Scv-D.

Tableau 20 : Composition du gel de C-S-H des échantillons Sc-C et Scv-D (pourcentage en poids d'oxydes).

	Sc-C		Scv-D	
	moyenne (n = 13)	écart type	moyenne (n = 20)	écart type
Al₂O₃	2,30	1,96	5,30	2,42
CaO	37,82	11,52	23,30	7,57
FeO	1,11	2,2	5,06	1,90
MgO	1,38	1,69	1,19	1,18
SiO₂	11,41	7,03	11,60	4,66
SO₃	2,38	1,91	2,93	1,55
CdO	0,14	0,02	0,04	0,05
Cr₂O₃	0,04	0,05	0,02	0,04
CuO	1,24	2,41	1,20	0,96
PbO	0,03	0,04	0,03	0,05
ZnO	0,04	0,07	0,03	0,05
Total	57,39	13,56	50,70	11,98

L'ajout des cendres volantes diminue la teneur en portlandite de la matrice cimentaire de l'échantillon Scv-D. Les particules de cendres volantes forment des sphères dans la matrice cimentaire (Figure 34). Ces particules, par leurs contours nets, ne semblent pas avoir réagi avec les phases cimentaires.

L'échantillon Scv-D présente une phase cuprifère supplémentaire : la ténorite (CuO). Ce minéral est allongé et la longueur de ses cristaux peut atteindre 200 µm de long. Sa composition moyenne est 79,89 % de cuivre et 20,11 % d'oxygène. Un délai de 6 heures entre la préparation de la boue d'hydroxyde de cuivre et la préparation de l'échantillon Scv-D explique sa présence. Effectivement, la ténorite est stable pour les forts pH, Frost (2003) et les propriétés de la solution permettent sa précipitation selon l'équation suivante :



La constante de solubilité de la ténorite varie de $K_{sp} = 10^{-7,98}$ selon EPA (1995), et $K_{sp} = 10^{-7,6}$ pour Hidmi & Edwards (1999).

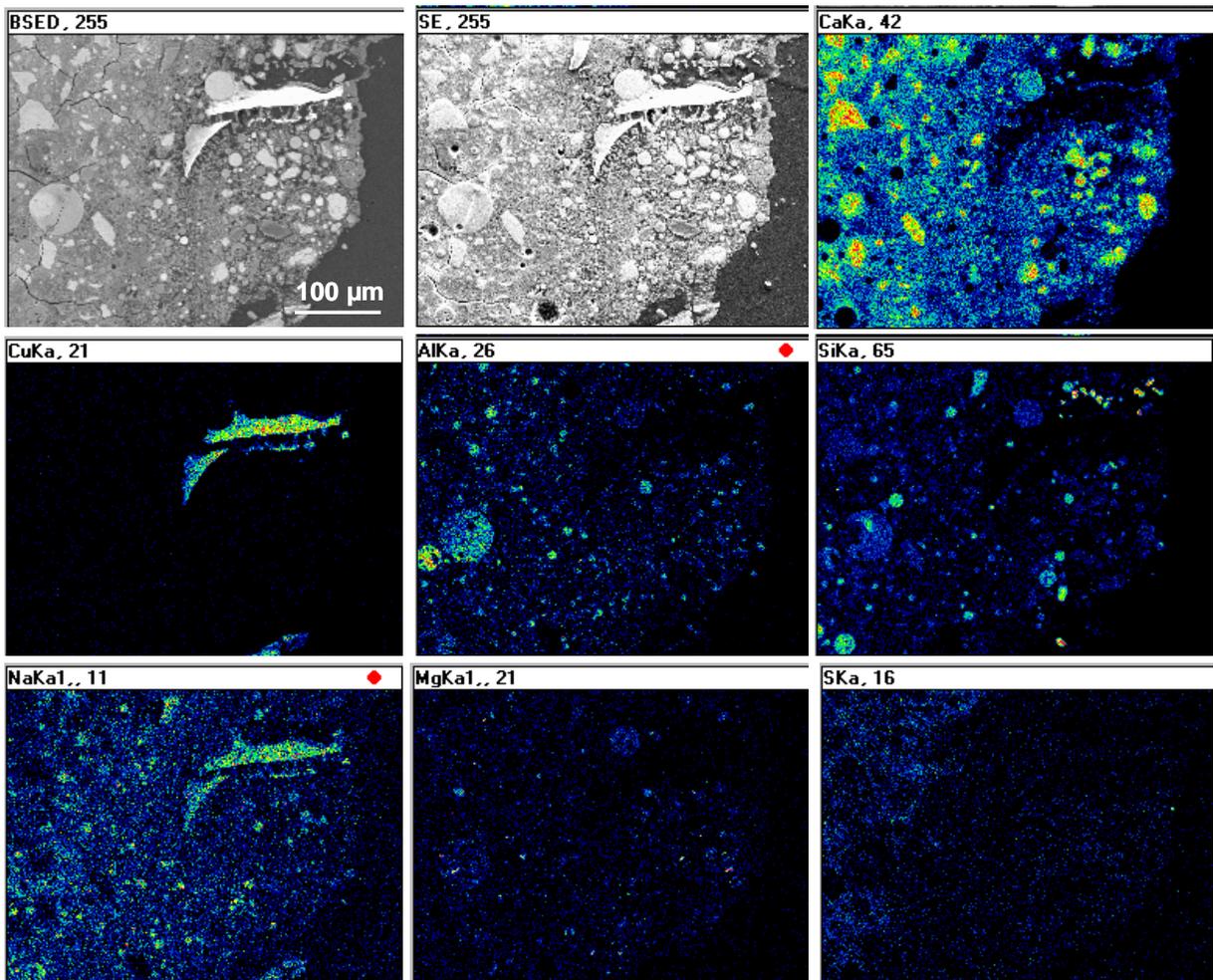


Figure 34 : Image en MEB et cartographie de répartition élémentaire de l'échantillon Scv-D, avec au centre de l'image la ténorite.

IV.D.2. Les échantillons de déchets miniers

Les échantillons contaminés par les déchets miniers forment une matrice cimentaire homogène. La particularité du contaminant d'être sous forme granulaire n'a pas impliqué de granoclassement le long du cylindre d'échantillon (Figure 35). La fracturation visible sur les lames minces est due à la préparation car cette fracturation n'est pas visible sur les échantillons massifs. La couleur des échantillons est induite par la couleur des déchets eux-mêmes, tons ocres pour les DdC oxydés

et tons gris pour les DdC non oxydés. Aucune phase cimentaire non hydratée n'est observée, la quantité d'eau ajoutée lors du mélange initial était donc suffisante.

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons Mc-I, Mcv-J, Mc-K et Mcv-L (Figures 39 à 42) montrent la présence des phases propres aux déchets miniers (quartz, amphibole, micas, pyroxène...) et d'une phase amorphe, "bosse" centrée sur $d = 9 \text{ \AA}$. Les autres phases cimentaires (portlandite, ettringite...) sont présentes dans les échantillons mais ne sont pas observées sur les diffractogrammes car les teneurs sont faibles et masquées par la prédominance des phases principales des DdC. La microscopie optique et la MEB, montrent que le gel forme une matrice englobant tous les grains des déchets miniers (Figure 36 et 37). Le gel pénètre également les feuillets de chlorite (Figure 38). Les cendres volantes sont présentes sous forme de sphères indépendantes de la matrice. Les contours nets des sphères de cendres volantes et des différentes phases des déchets miniers indiquent l'absence d'interactions entre les différents constituants initiaux des déchets.

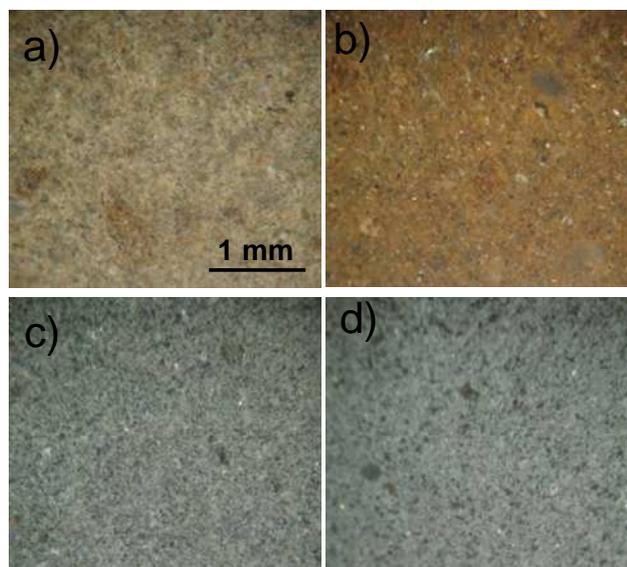


Figure 35 : Image à la loupe binoculaire des échantillons de déchets miniers : a) = Mc-I, b)=Mcv-J, c = Mc-K et d) = Mcv-L.

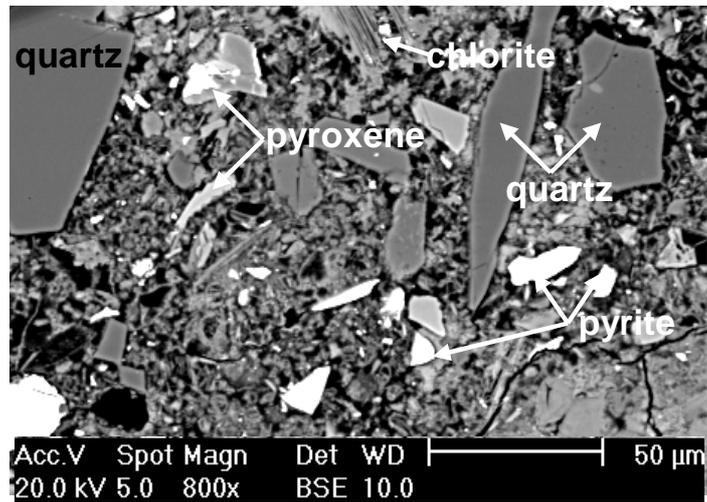


Figure 36 : Image en MEB de l'échantillon Mc-K.

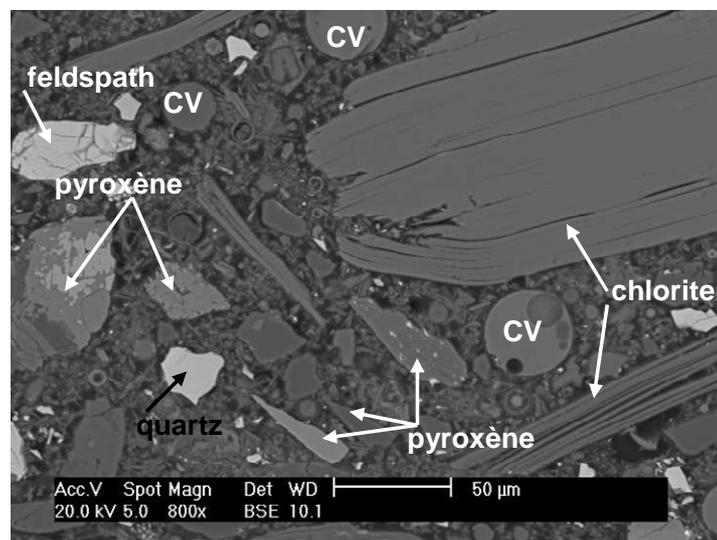


Figure 37 : Image en MEB de l'échantillon Mcv-L.

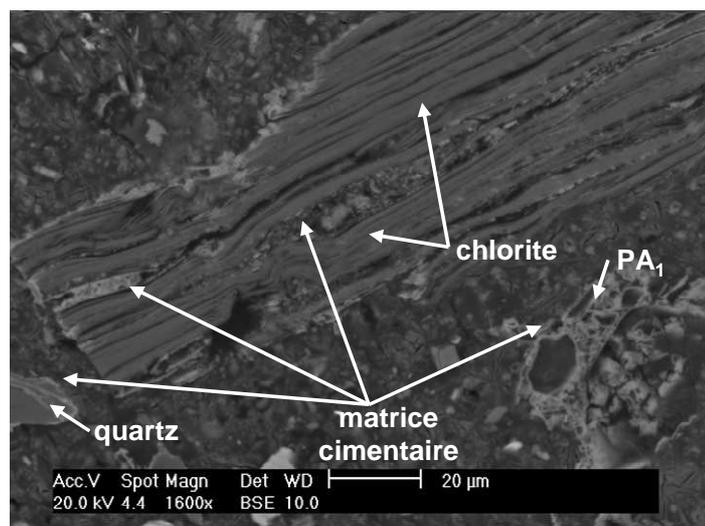


Figure 38 : Image en MEB à fort grossissement de l'enrobage des phases minérales par la matrice cimentaire de l'échantillon Mc-l.

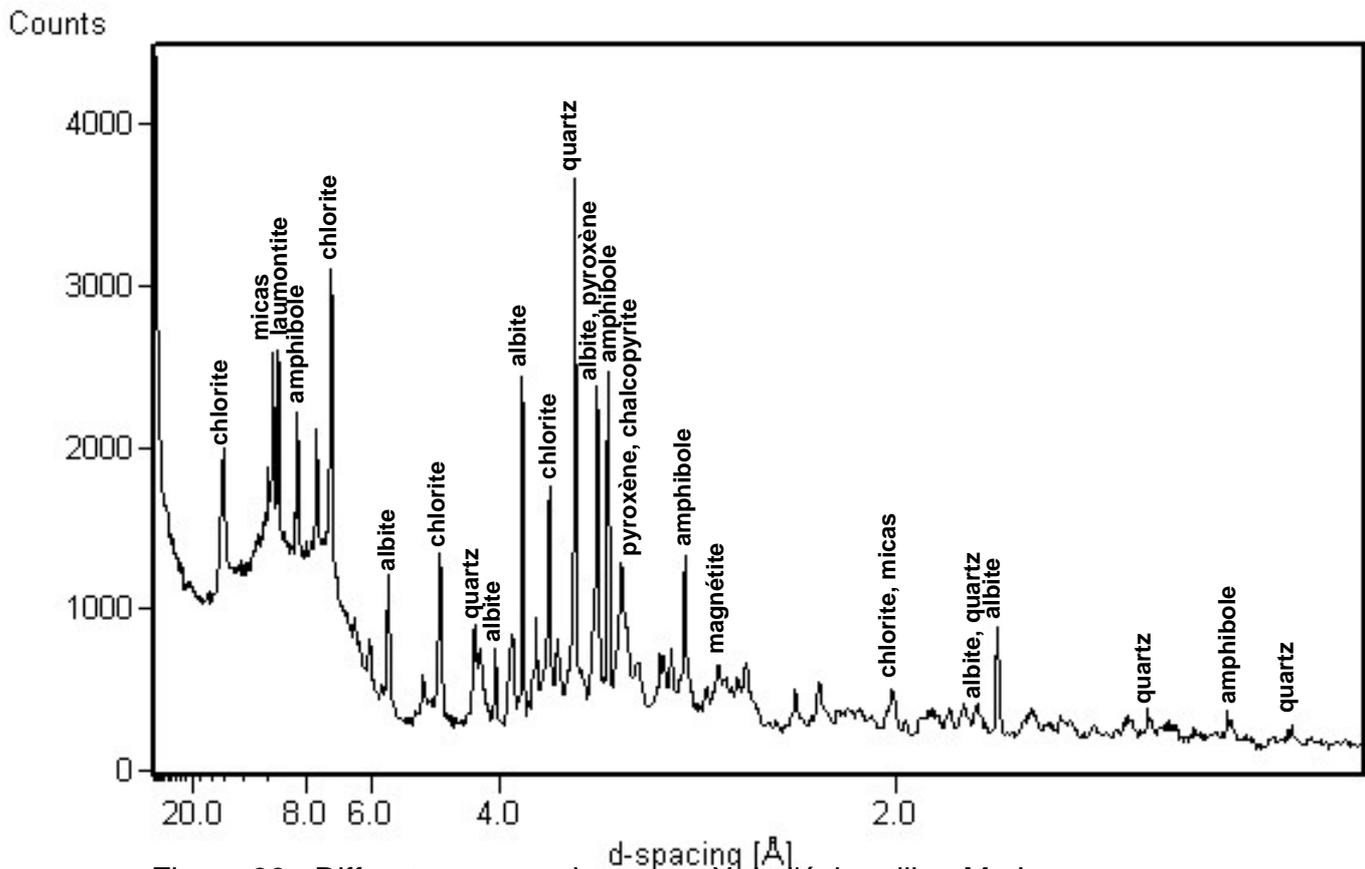


Figure 39 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Mc-I.

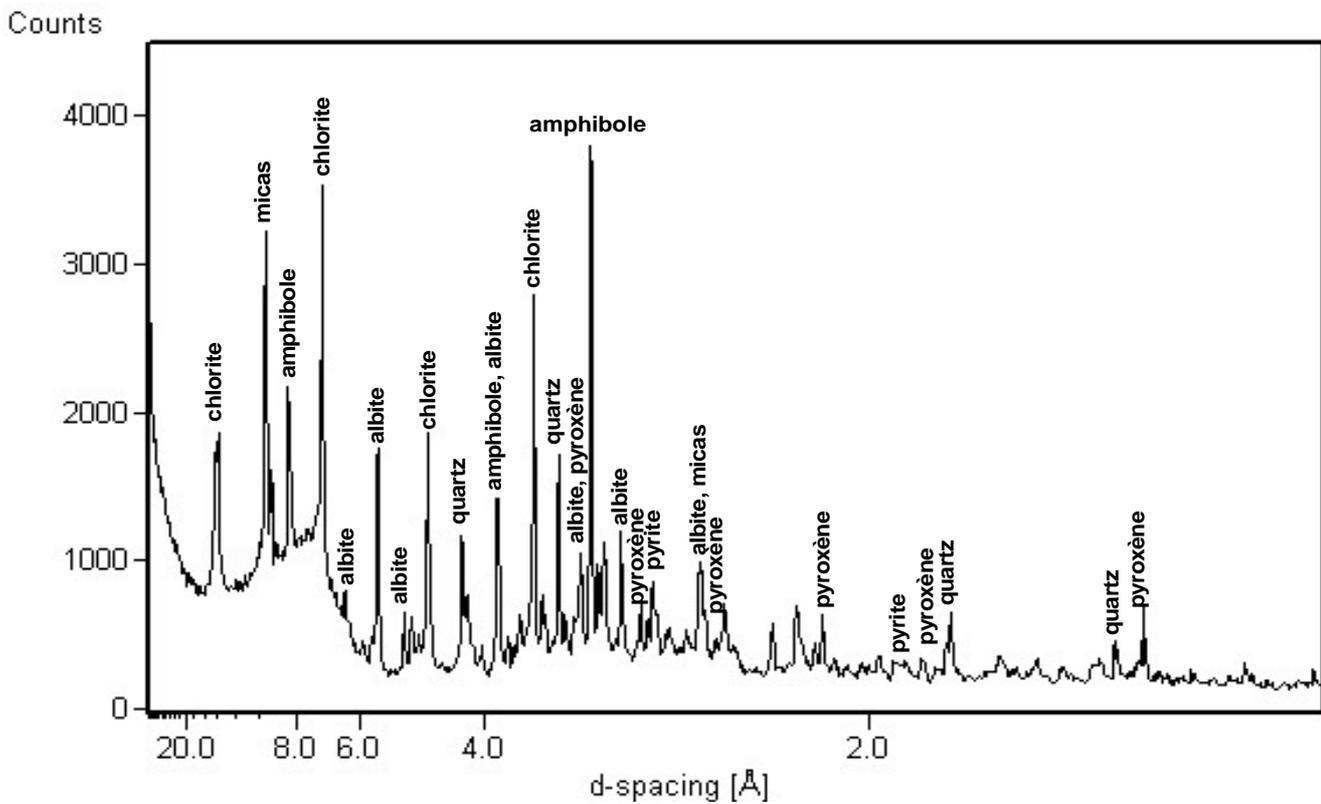


Figure 40 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Mcv-J.

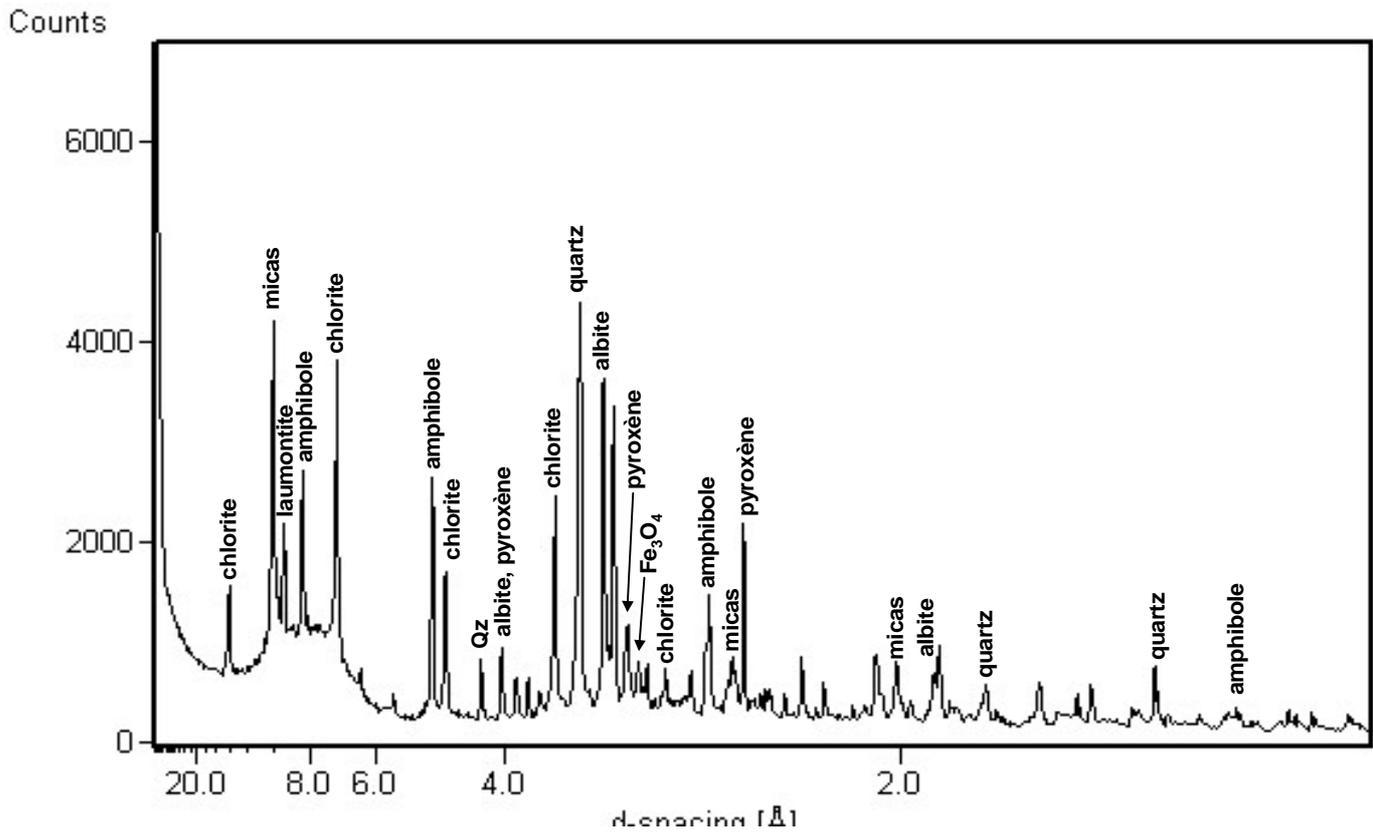


Figure 41 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Mc-K.

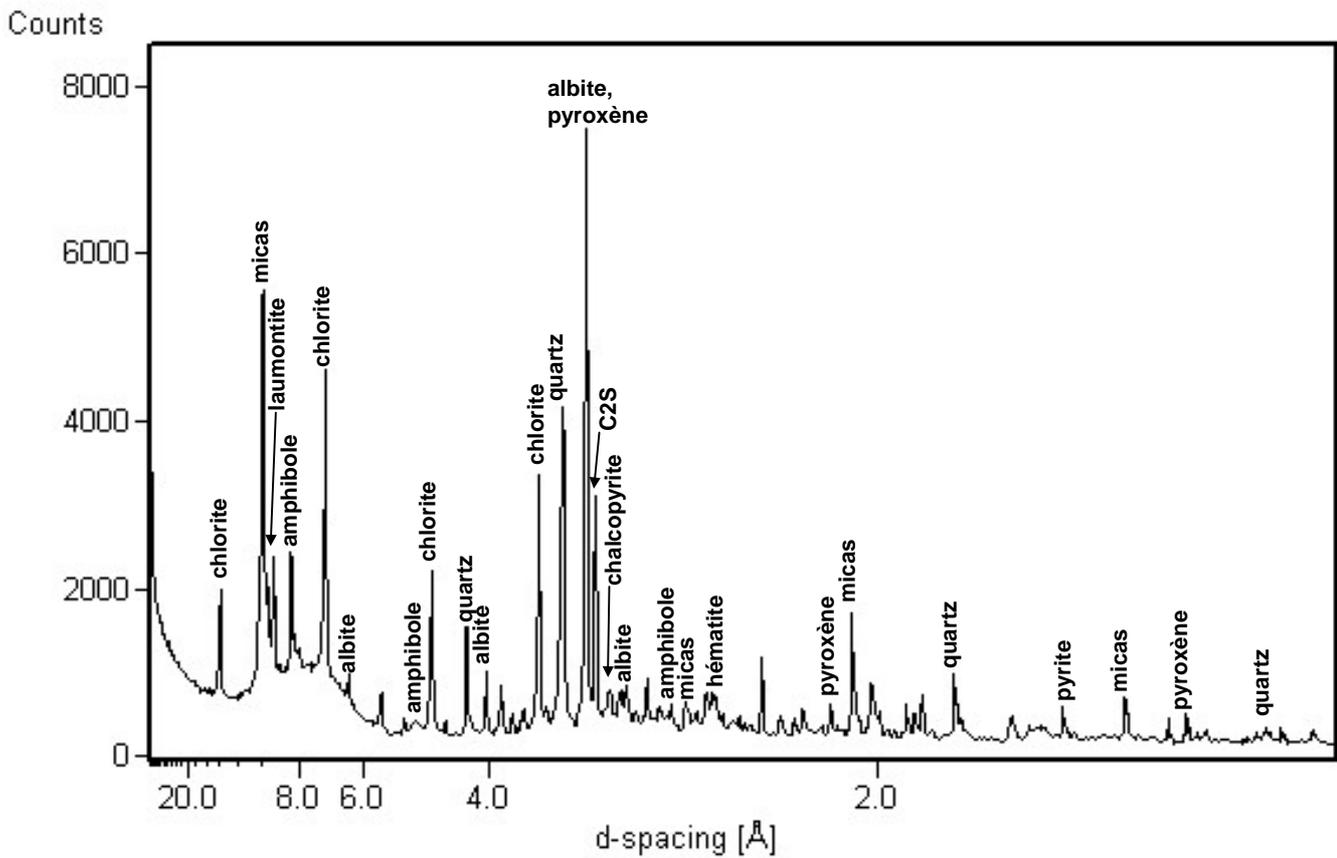


Figure 42 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Mcv-L.

RESULTATS DES TESTS DE LIXIVIATION ET DISCUSSIONS

V. Résultats des tests de lixiviation et discussions

Le choix des protocoles s'est porté sur le choix de scénarii selon les mécanismes intervenants (pluie et infiltration) lors du stockage. Les principaux mécanismes qui contrôlent le relargage des contaminants par altération de la matrice cimentaire sont (Mainguy *et al.*, 2001) :

- la dissolution à l'interface solution / solide,
- les phénomènes de diffusion dans la matrice poreuse,
- les phénomènes de diffusion moléculaire,
- la dispersion mécanique dans les fractures.

Les paramètres des tests de lixiviation sont choisis pour suivre ces phénomènes et les sollicitations concernent :

- la disponibilité du contaminant,
- la composition, le pH et l'acidité de la solution lixiviante,
- le temps de mise en contact,
- la fréquence de renouvellement de la solution lixiviante.

Les tests ont lieu dans des flacons fermés hermétiquement. Des doublons sont assurés pour chaque test. Le ratio échantillon / solution lixiviante est fixé à 1/20, valeur communément utilisée dans les tests de l'agence de protection environnementale américaine (US-EPA). Les pH et Eh de la solution lixiviante sont mesurés tout au long du test. Des prélèvements pour l'analyse chimique de la solution de lixiviation sont faits à une fréquence définie dans le protocole.

Les échantillons solides ont pour forme un disque de rayon 3,3 cm et d'une hauteur moyenne de 1,5 cm. Un filet le retient en suspension dans le flacon pour avoir une action homogène sur les faces supérieures et inférieures (Figure 43). L'échantillon est ensuite coupé en deux selon son diamètre. Une partie est utilisée pour son analyse en diffraction de rayons X, l'autre partie permet de faire une lame mince pour les observations et analyses microscopiques.

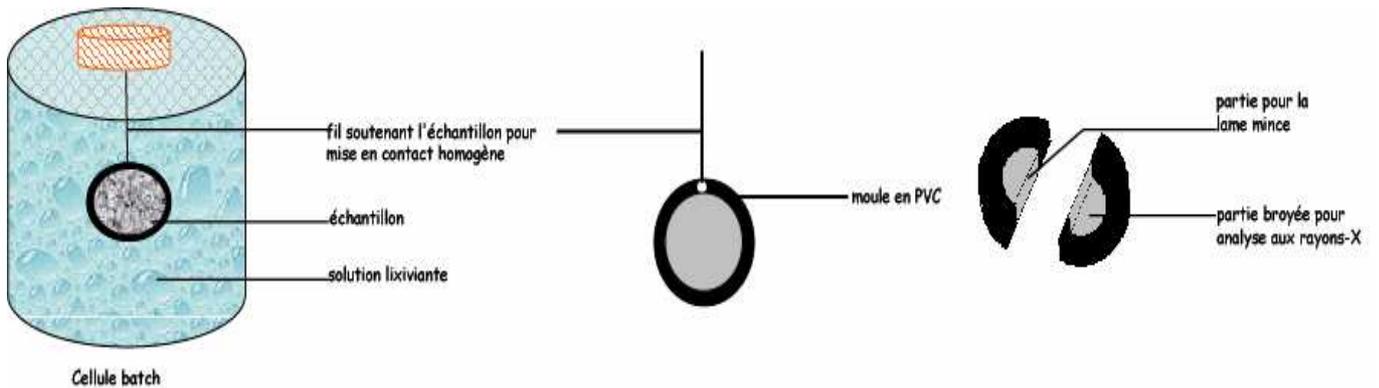


Figure 43 : Description du montage expérimental des tests.

V.A. Le test de lixiviation L1

V.A.1. Objectifs d'observation et protocole

Le test L1 a pour but de simuler l'altération par les eaux de DMA des déchets traités par s/s. Pour s'assurer de la stabilité à long terme des déchets s/s, de nombreuses études sur la lixiviation et la modélisation de l'altération de ces matériaux ont été menées. Les deux principaux facteurs jouant sur la stabilité de la matrice et sa réponse au lessivage sont les phénomènes de dissolution / re-précipitation de certaines phases et la diffusion d'éléments dans cette matrice.

L'altération de la matrice se fait en plusieurs étapes (Figure 44) :

- la première étape d'altération de la matrice cimentaire est la dissolution de la portlandite (Islam *et al.*, 2004a-b, Hinsenveld & Bishop, 1996, Barna *et al.*, 1997, Carde & François, 1997, Mijno *et al.*, 2004). Cette dissolution de Ca(OH)_2 joue un rôle majeur dans la capacité de neutralisation acide par libération d'ions HO^- apportant un pH basique du lixiviat. Cette dissolution s'accompagne d'une augmentation de la porosité de la matrice (Carde & François, 1997). La solution poreuse a un rôle majeur dans les phénomènes de dissolution / précipitation des phases. Carde & François (1997) montrent que la saturation en calcium de l'eau poreuse permet la précipitation d'ettringite. Le premier front de lixiviation correspond à la dissolution de portlandite, Islam *et al.* (2004a).
- la seconde étape est une décalcification du gel de C-S-H, soulignée par une baisse du ratio Ca/Si de ce gel. Nous avons montré (Mijno *et al.*, 2004), que lorsque le ratio Ca/Si atteint la valeur de 1,78, les monosulfates se dissolvent, mettant en solution des ions Al, Ca et S qui vont reprécipiter sous forme d'ettringite.
- la troisième étape concerne la dissolution de l'ettringite, les ions en solution précipitent sous forme d'hydroxyde d'aluminium et de gypse. Pendant la formation de ce second front une zone de reminéralisation se forme. Les métaux dissous migrent par diffusion soit vers la solution (leurs concentrations sont inférieures) ou soit vers le centre de la particule (gradient de pH leur permettant de précipiter). Nous utiliserons le terme de *zone d'accumulation* pour cette zone, car aucune caractérisation minérale n'a encore été apportée.

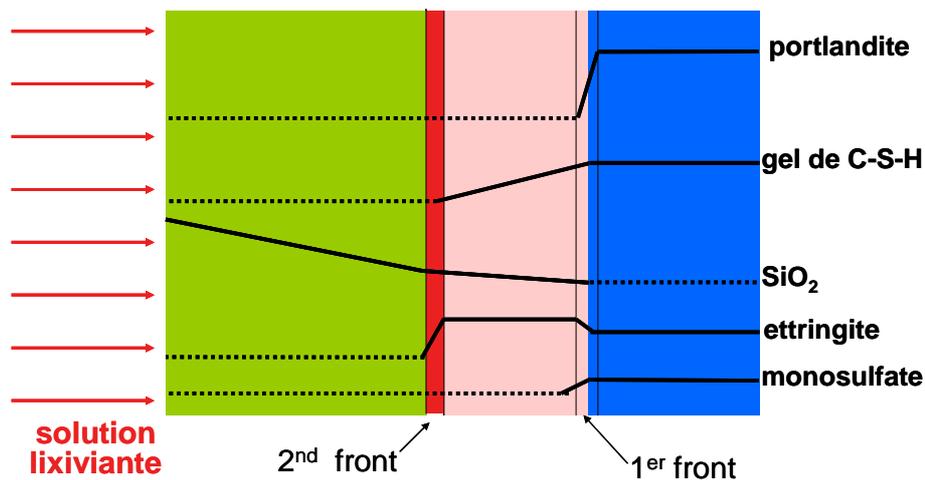


Figure 44 : Profils des teneurs relatives des phases cimentaires lors de l'altération en milieu très acide, les traits en pointillés indiquent l'absence de la phase dans la zone.

Alors que de nombreuses études se basent sur la diffusion du calcium pour suivre les effets de l'altération, les études d'Islam *et al.* (2004a b), montrent que l'évolution ne dépend pas uniquement du calcium. Le premier front dépend de la diffusion des ions OH^- de la solution vers le lixiviat alors que le second front résulte de la diffusion des ions H^+ du lixiviat vers la solution poreuse. Ils mettent en évidence également la présence de la zone d'accumulation des contaminants (Cu, Pb, Zn) d'autant plus importante que le pH de la solution lixiviante est faible. Les observations montrent que le premier front d'altération est atteint lorsque toute la portlandite est consommée. Le second front d'altération souligne la consommation totale des phases aluminocalco-sulfatées. Pour caractériser cette zone d'accumulation, et pour que ce test reflète des conditions de drainage acide nous utilisons une version modifiée du protocole d'Islam *et al.* (2004a-b), Tableau 21.

Les échantillons sont massifs, et permettront de voir si la consommation de portlandite doit être complète pour permettre la formation du second front. La solution lixiviante ne contient pas d'acide sulfurique ; axiome choisi pour suivre la formation d'ettringite sans apport de sulfates, même si cela nous éloigne des conditions de DMA. L'ajout de l'acidité toutes les 48 heures et non en continu permet de suivre l'évolution du pH. Ce test, par rapport à celui d'Islam *et al.* (2004a-b), va concerner une gamme plus large d'échantillons :

- deux types de matrice cimentaire
- deux types de contaminants (BHM et déchets miniers).

Les cendres volantes augmentent la teneur en aluminium des échantillons, cet élément joue un rôle important pour la formation du second front d'altération et sur la capacité à former de l'ettringite.

Les observations de ce test sont axées sur :

- le potentiel de relargage des contaminants (Cu, Zn)
- la zone d'accumulation et sa caractérisation,
- le rôle des cendres volantes durant les tests de lixiviation.

Tableau 21 : Récapitulatif comparatif des paramètres des tests de lixiviation d'Islam *et al.* (2004a-b) et du test L1.

	Islam <i>et al.</i>, 2004	Test L1
ratio massique solide / liquide	1 / 20	1 / 20
solution lixivante	acide nitrique et acide sulfurique (rapport massique = 40 / 60.	acide nitrique seul (1 mol/L)
pH	fixé à : 4,0 ; 5,0 ; 6,0 ; 7,0	pH initial 3,0 pH non fixé
Ajout de la solution lixivante	Solution ajoutée en continue pour fixer le pH.	ajout d'1 meq / g d'échantillon toutes les 48 heures.
contaminants	BHM	1- BHM 2 - déchets miniers
matrice cimentaire	ciment Portland ordinaire	1 - ciment Portland ordinaire 2 - ciment Portland ordinaire + cendres volantes
forme des échantillons	particules de 425 à 850 µm de diamètre.	disque de 3,3 cm de diamètre et 1,5 cm de hauteur.

V.A.2. Résultats

V.A.2.i. Evolution de la solution lixiviante des déchets de BHM

De façon quotidienne, le pH, le Eh et la conductivité sont mesurés pendant le test L1. Des prélèvements de solution après ajouts de 4, 8, 12, 16 eq H⁺ / g de déchets de BHM ont permis la caractérisation de la phase aqueuse : composition chimique et mesure de capacité de neutralisation basique (BNC).

Lors des mesures de capacité de neutralisation basique, un précipité se forme lorsque le pH atteint une valeur de 8,3. Cette valeur de pH est typique des milieux en équilibre avec la chaux (CaO) et les carbonates de calcium (CaCO₃). La formation de ce précipité par le seul saut de pH, pourrait être un moyen de traiter les lixiviats en le récupérant après une barrière de carbonates ou un bassin de sédimentation avec un pH > 8,3. Pour déterminer la composition de ces précipités nous les avons filtrés à 45 µm, puis centrifugés à 4 000 tr/min pendant 15 minutes et finalement placés à l'étuve 48 heures à 60 °C. Les solides obtenus sont utilisés pour former des pastilles, sur lesquelles des analyses chimiques à la microsonde après métallisation au carbone sont effectuées. Les compositions de ces précipités sont données dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Composition du précipité pour les échantillons de BHM, en % d'oxydes.

	CL1		DL1	
	n=35		n=49	
	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type
Al ₂ O ₃	23,64	3,43	34,79	5,32
CaO	15,13	3,15	11,33	2,72
FeO	2,07	5,73	3,70	1,34
K ₂ O	0,35	0,13	0,17	0,05
MgO	4,53	1,20	5,46	1,97
Na ₂ O	1,98	1,72	0,58	0,26
SiO ₂	6,84	1,98	5,66	1,40
SO ₂	2,51	4,47	2,56	4,68
CuO	3,42	1,12	3,25	0,66
PbO	0,05	0,06	0,05	0,07
ZnO	0,10	0,46	0,03	0,05
Total	60,61		67,58	

Les précipités des échantillons sont composés majoritairement d'aluminium, de calcium et de silicium. La teneur en aluminium est nettement supérieure pour Scv-DL1 (34,79 % d' Al_2O_3) que pour Sc-CL1 (23,64 % d' Al_2O_3). Ils renferment des teneurs en CuO d'environ 3,42 % pour Sc-CL1 et 3,25 % pour Scv-DL1. Ces fortes teneurs dans les précipités, indiquent que le cuivre précipite facilement et que le traitement des lixiviats sera d'autant plus efficace. Les teneurs en PbO et ZnO sont très faibles pour chacun des deux échantillons (< 0,10 %).

La Figure 45 présente l'évolution du pH, de Eh et de la conductivité pendant L1. Le pH est faible et diminue lentement pour tendre vers une valeur de 1,6 pour Sc-CL1 et 1,5 pour Scv-DL1. Le potentiel redox, Eh, par ses hautes valeurs (> 600 mV) indique des propriétés oxydantes de la solution de lixiviation. La conductivité, S, augmente au fur et à mesure de l'ajout d'acide dans la solution. Tous les tests sont effectués en double, les résultats sont reproductibles soulignant l'homogénéité des échantillons.

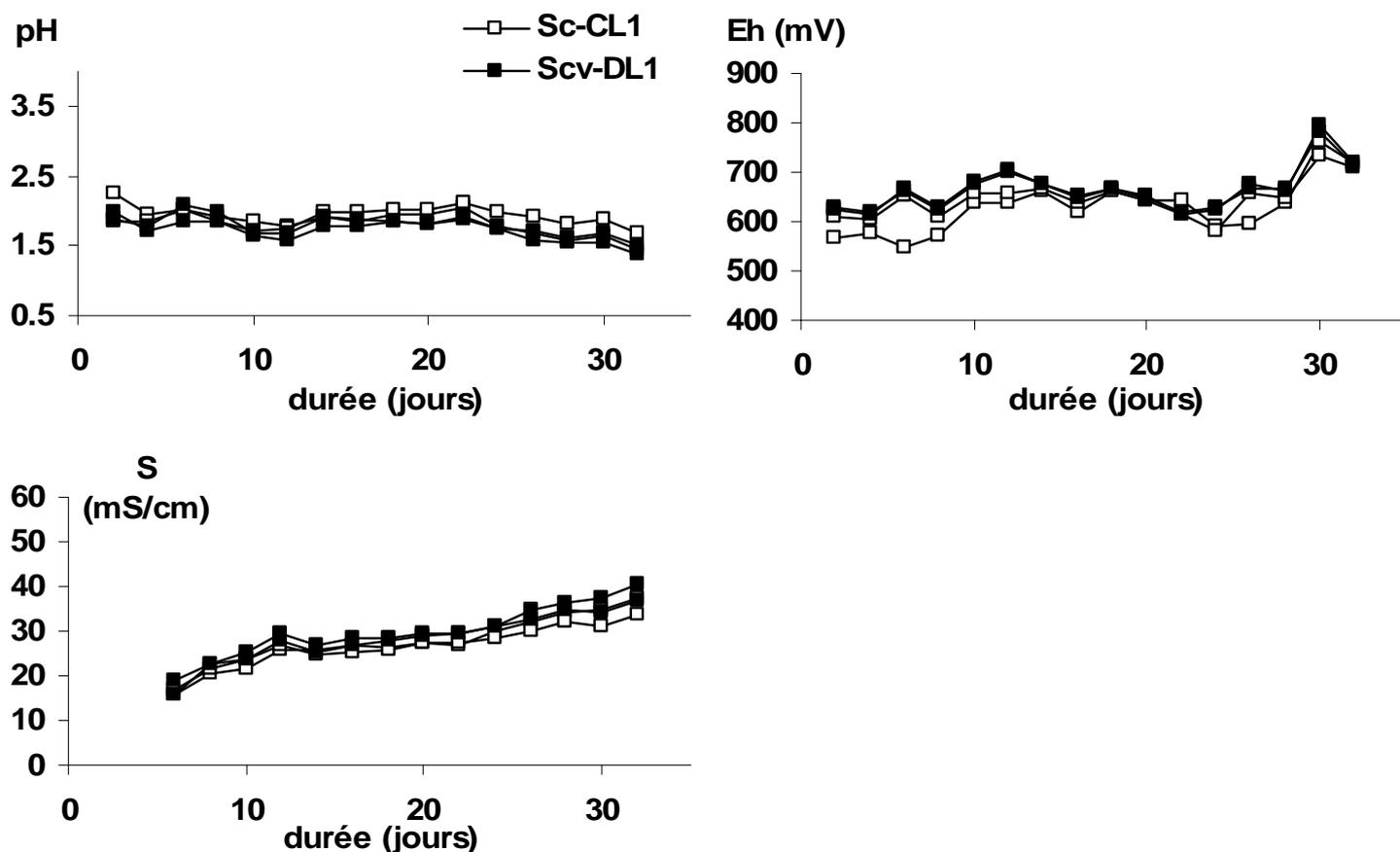


Figure 45 : Evolution du pH, Eh et de la conductivité pendant le test L1, des échantillons Sc-CL1, Scv-DL1.

La concentration en **aluminium** des solutions de lixiviation des échantillons dont la matrice cimentaire contient des cendres volantes est deux fois supérieure à celle des échantillons sans cendres volantes ceci est dû aux fortes teneurs en Al dans les CV. L'aluminium, (Figure 46a) augmente de façon quasi linéaire pour atteindre des concentrations en solutions de 200 et 420 ppm pour Sc-CL1 et Scv-DL1 respectivement. Le **fer** (Figure 46b) a le même comportement, avec des concentrations de 63 ppm pour Sc-CL1 et 105 ppm pour Scv-DL1.

Le **sodium** (Figure 46c) et le **potassium** (Figure 46d) se trouvent principalement dans la solution poreuse. Ils sont lixiviés et le relargage diminue au 24^{ème} jour, dû au fait que les ions doivent diffuser à travers une couche de plus en plus épaisse dans le solide pour arriver en solution. Les concentrations en solution de Na sont plus fortes pour Scv-DL1 (330 ppm pour Sc-CL1, 424 ppm pour Scv-DL1). A l'inverse les teneurs du potassium sont plus élevées pour Sc-CL1 (265 ppm pour Sc-CL1 et 160 ppm pour Scv-DL1). Les concentrations en solution de Na et K, dépendent directement de la composition des CV (enrichies en Na et appauvries en K par rapport à l'OPC).

L'ajout de cendres volantes ne semble pas modifier le relargage de **calcium** (Figure 46e) et **magnésium** (Figure 46f), les courbes de Sc-CL1 et Scv-DL1 se superposent. Le magnésium, semble arriver à un relargage qui se stabilise pour des valeurs de 290 ppm, au bout du 24^{ème} jour. Le calcium arrive dès le 8^{ème} jour à relargage plus faible avec des valeurs de l'ordre de 840 ppm. Ce comportement en deux étapes est lié directement à l'ajout de H⁺ et donc à la consommation de la portlandite dans un premier temps puis à la consommation du gel de C-S-H dans un second temps. Les ajouts de H⁺ sont identiques pour Sc-CL1 et Scv-DL1, donc les courbes de relargage du calcium et du magnésium se superposent.

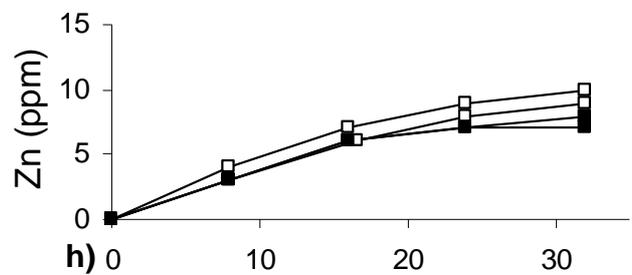
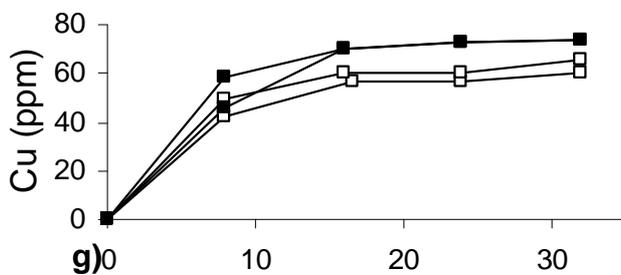
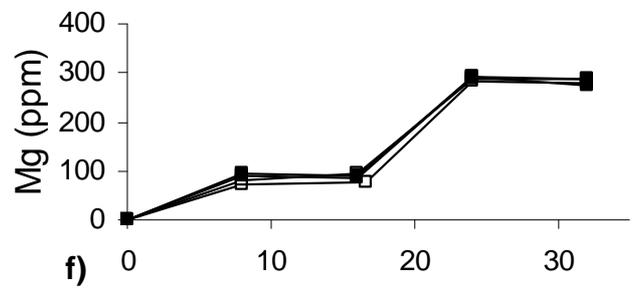
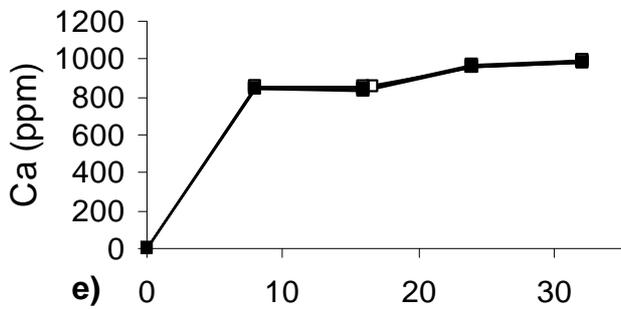
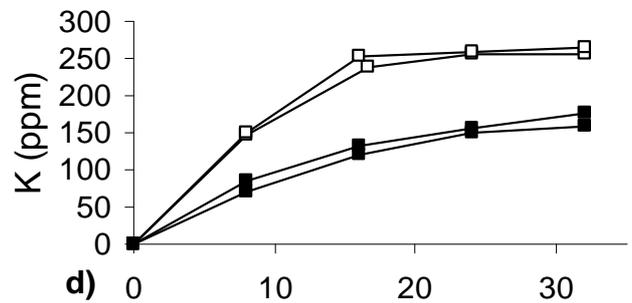
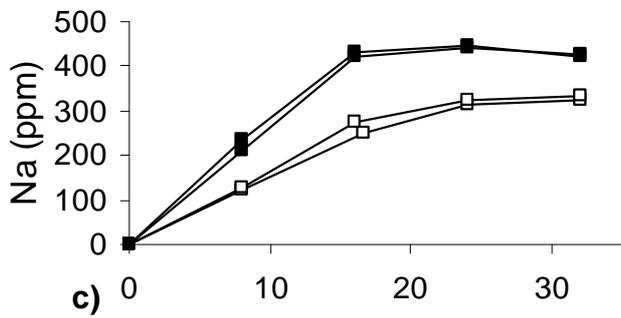
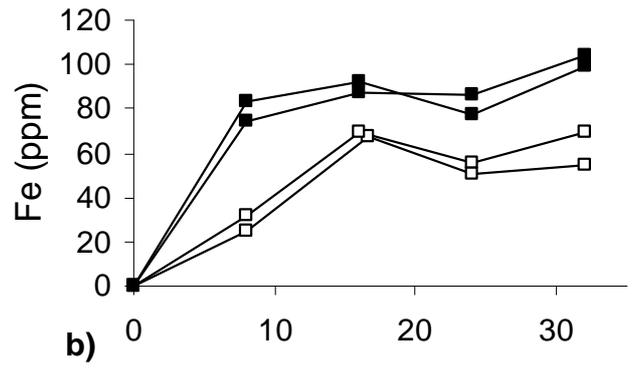
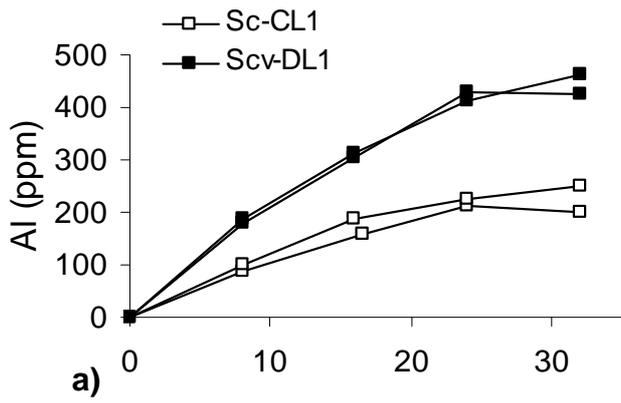


Figure 46 : Evolution des concentrations en ppm des ions de la solution de lixiviation en fonction du temps pour les BHM s/s lors du test L1.

Le comportement du **zinc** (Figure 46h), montre une augmentation quasi linéaire pour les deux matrices. Les teneurs dans les échantillons Sc-CL et Scv-DL sont très faibles et donc les concentrations en solution aussi (< 10 ppm). Ces faibles concentrations entraînent une certaine réserve sur l'interprétation de ces résultats.

Le **cuivre** (Figure 46g) en solution arrive rapidement à un plateau, avec des concentrations un peu plus élevées pour Scv-DL1 (74 ppm) que pour Sc-CL1 (64 ppm). Alors que dans le précipité la teneur en cuivre est plus faible dans l'échantillon contenant des cendres volantes (Scv-DL1), on remarque qu'en solution la teneur de cet élément est plus importante que pour l'échantillon ne contenant pas de cendres volantes (Sc-CL1).

Effectivement, la ténorite, CuO, présente dans les échantillons Scv-D, est attaquée. Les mesures de Eh, montrent une faible évolution et ont des valeurs d'environ 800 mV. Le pH est très acide, inférieur à 2,0, la solution quitte le domaine de stabilité de la ténorite pour arriver au domaine de stabilité du cuivre Cu²⁺ en solution (Figure 47). Parallèlement, nous avons observé en MEB la consommation partielle de ténorite, (Figure 48) qui confirme cette hypothèse.

Le cuivre associé à la ténorite est plus facilement relargué que le cuivre adsorbé sur les C-S-H.

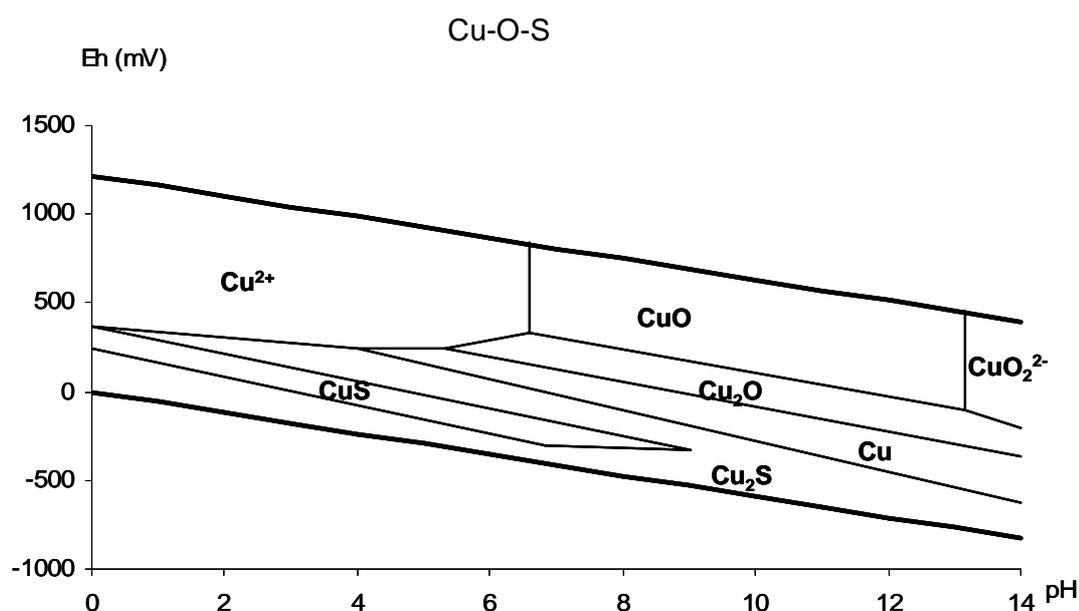


Figure 47 : Diagramme Eh-pH du système Cu-O-S, à 25°C, 1 bar, les activités sont fixées à 10^{-6} pour le cuivre et 10^{-3} pour le soufre.

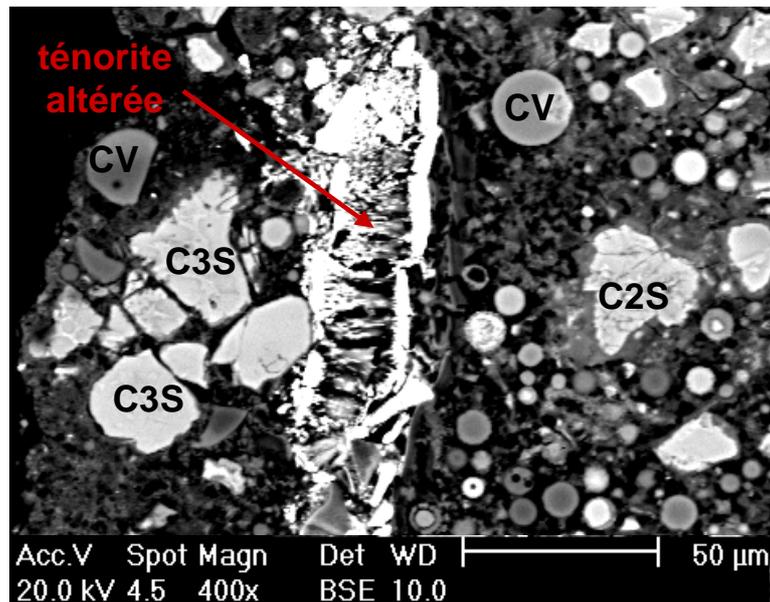
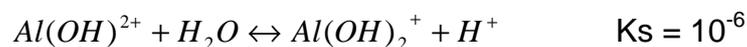
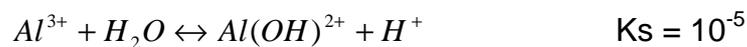


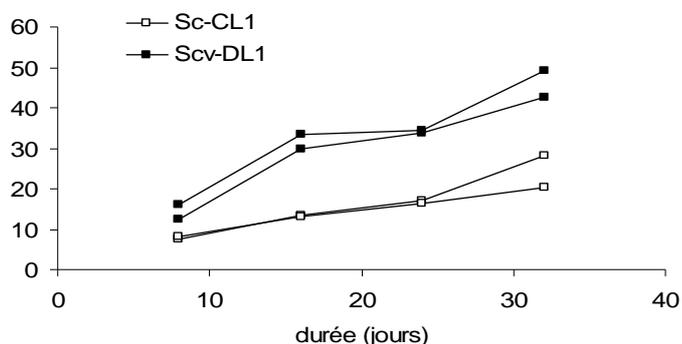
Figure 48 : Image en MEB montrant l'altération de la ténorite (CuO) de l'échantillon Scv-DL1.

Les capacités de neutralisation basique de la solution de lixiviation sont présentées dans la Figure 49. Les quantités de NaOH ajoutées pour atteindre un pH de 4,2 et 8,3 sont nettement plus fortes pour les échantillons Scv-DL1 que celles des échantillons Sc-CL1. La spéciation en solution de l'aluminium peut expliquer cette observation car elle dépend directement du pH de la solution. Pour un pH inférieur à 4,0, l'espèce majoritaire de l'aluminium est Al^{3+} ; pour un pH supérieur à 7,0 l'espèce majoritaire est $Al(OH)_2^+$. Les réactions d'hydrolyse de l'aluminium et les constantes d'équilibre (Ks) sont :



Lors de l'ajout de NaOH, une partie des ions OH^- est consommée par l'aluminium pour former les ions hydroxylés complexes ($Al(OH)^{2+}$ et $Al(OH)_2^+$). L'échantillon Scv-DL1, contenant des CV et donc plus d'Al, nécessite un apport plus important de NaOH pour atteindre les pH fixés (4,2 et 8,3) ; les valeurs de BNC sont plus importantes.

meq de NaOH ajoutée pour atteindre un pH de 4,2



meq de NaOH ajoutée pour atteindre un pH de 8,3

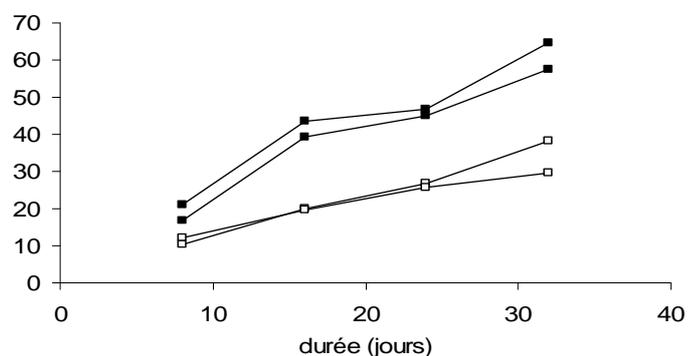


Figure 49 : Capacité de neutralisation basique de la solution lixivante des échantillons Mc-CL1 et Mcv-DL1.

Les compositions chimiques de la solution de lixiviation et du précipité indiquent des tendances similaires. Les cendres volantes augmentent le relargage d'aluminium, fer, sodium et cuivre. En revanche les CV n'agissent pas sur les teneurs de calcium et magnésium, qui dépendent directement de l'ajout d'acide dans la solution. La quantité de potassium en solution est plus faible pour les échantillons dont la matrice contient des cendres volantes.

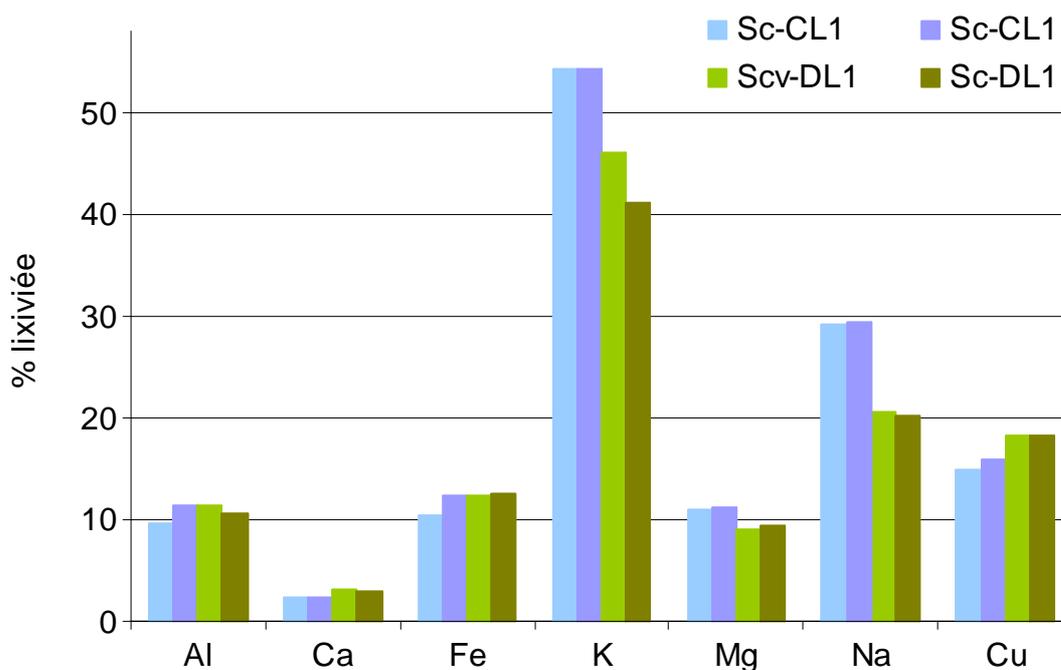


Figure 50 : Fractions lixiviées (en %) des principaux éléments de la solution de lixiviation pour les BHM s/s après le test L1.

La Figure 50 propose une comparaison des éléments relargués selon le type d'échantillon (présence ou non de CV). Le pourcentage lixivié a été calculé selon l'équation suivante :

$$\% \text{ lixivié} = \frac{\text{quantité lixiviée}}{\text{quantité totale initiale}} \times 100$$

Le sodium et le potassium, présents dans l'eau porositaire sont fortement lixiviés. Le pourcentage de lixiviation du cuivre est de 15 % pour les échantillons ne contenant pas de CV et 18 % pour les échantillons en contenant. Le fer, l'aluminium et le magnésium sont lixiviés à hauteur de 10 %. Le calcium en solution, qui est l'espèce majoritaire, ne représente que 3 % du calcium dans le solide initial.

Le relargage des ions en solution tend à se stabiliser, alors que les quantités d'acide ajoutées continuent. Cette saturation peut être de deux types soit par la modification de la phase solide soit par la précipitation de phases secondaires dans la solution lixivante.

V.A.2.ii. Evolution des déchets de BHM pendant le test L1

Les observations des échantillons montrent la présence de plusieurs zones dans les échantillons Sc-CL1 et Scv-DL1, Figure 51. Ces zones parallèles aux faces supérieure et inférieure du disque, sont soulignées par des changements de couleurs. On observe, depuis l'intérieur vers l'extérieur de l'échantillon :

- zone 1; grise au centre de l'échantillon, qui ne semble pas altérée,
- zone 2; plus claire; 0,1 cm,
- zone 3; blanche, 0,2 mm,
- zone 4; montrant un gradient de couleur de ocre à blanchâtre, 0,2 cm.

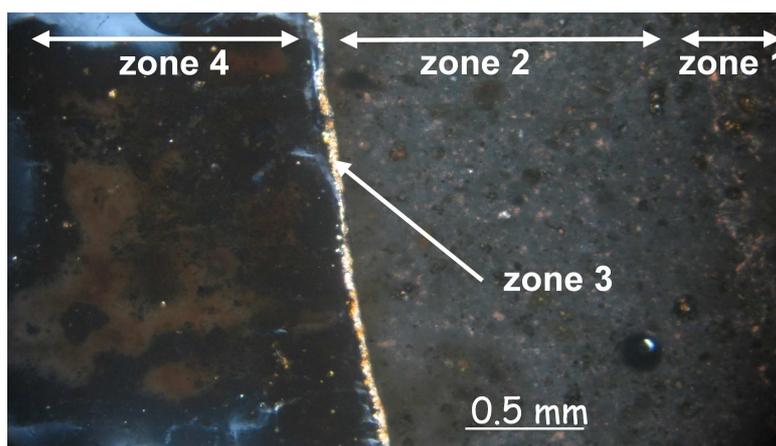


Figure 51 : Image en microscopie optique, lumière polarisée analysée des différentes zones de l'échantillon Scv-DL1.

Les surfaces externes du disque, zone 4, présentent un réseau de fracturation composé d'opale en très petits cristaux, translucide à éclat gras (Figure 52). Le diffractogramme de rayons X de cette zone (Figure 53) indique la présence :

- d'une phase amorphe, "bosse" centrée sur $d = 4 \text{ \AA}$,
- de silice,
- d'ettringite,
- de gypse,
- d'hydroxydes d'aluminium.



Figure 52 : Image réalisée à la loupe binoculaire de la surface externe de l'échantillon Sc-CL1.

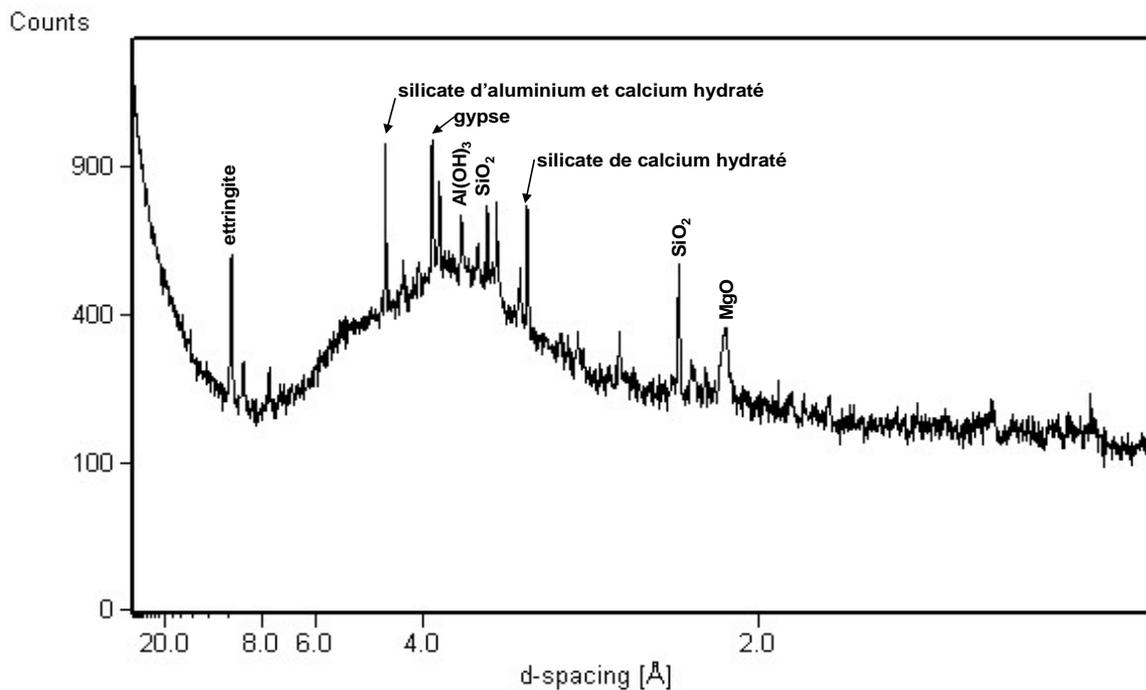


Figure 53 : Diffractogramme de rayons X de la zone 4 de l'échantillon Sc-DL1.

Les caractérisations en DRX des échantillons Sc-CL1 et Scv-DL1 (Figure 54 et 55) montrent :

- une consommation de la portlandite plus importante pour l'échantillon Sc-CL1 que pour l'échantillon Scv-DL1
- la formation de gypse,
- la diminution des phases non hydratées des échantillons Sc-CL1 et Scv-DL1.

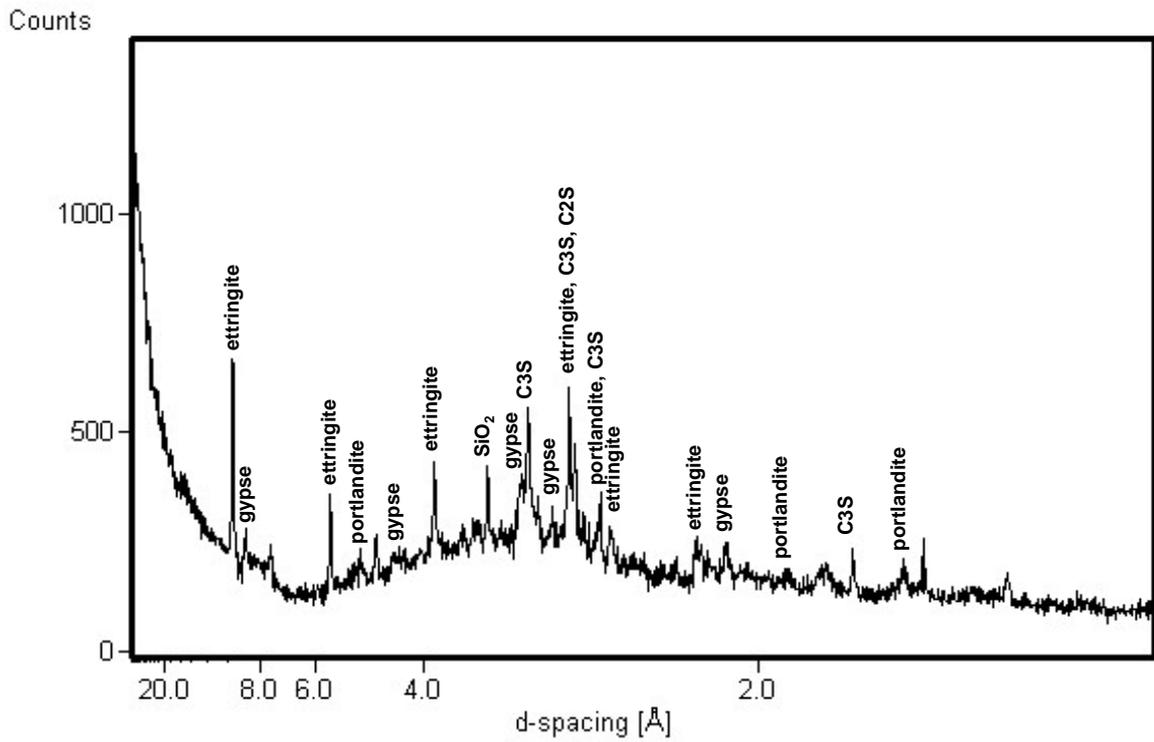


Figure 54 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon complet Sc-CL1.

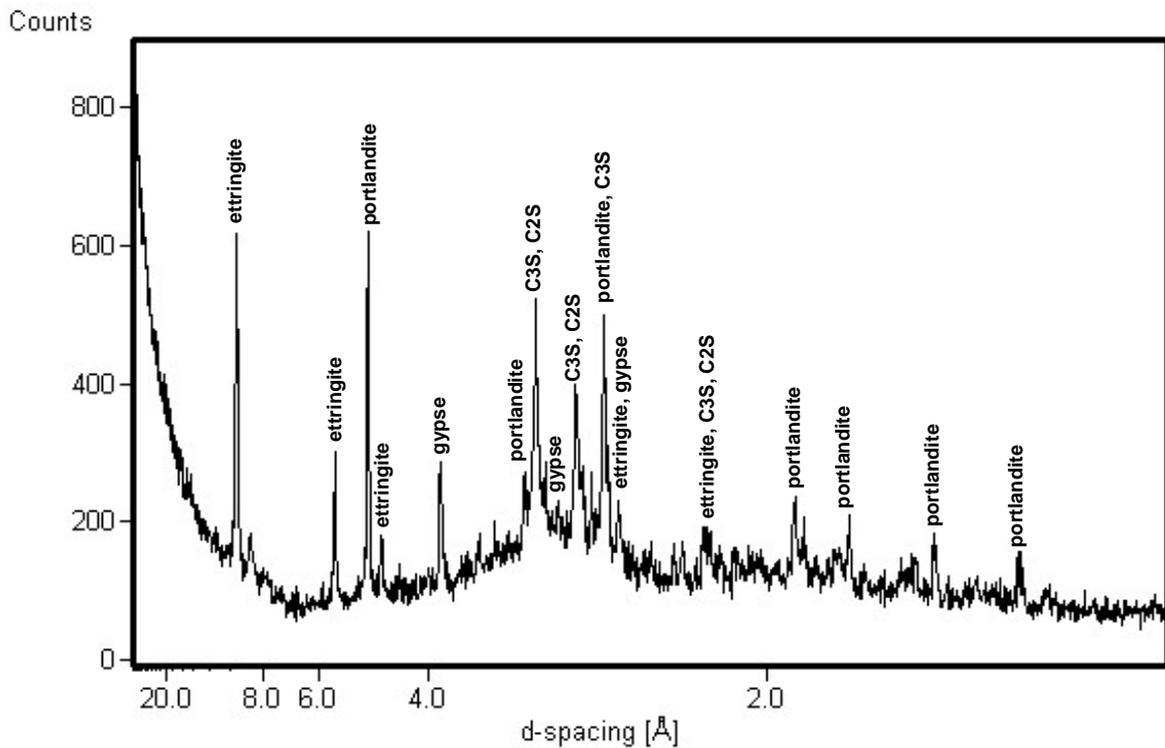


Figure 55 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon complet Scv-DL1.

Les observations au microscope optique, au MEB et à la microsonde ont permis de caractériser les différentes zones décrites ci-dessus.

- la zone 1 correspond à l'échantillon n'ayant subi aucune altération. On retrouve de la portlandite en baguettes (Figure 56),

- la zone 2 : correspond à l'altération du premier front avec consommation de la portlandite,

- la zone 3 : correspond à la zone d'accumulation,

- la zone 4 correspond à l'altération du second front.

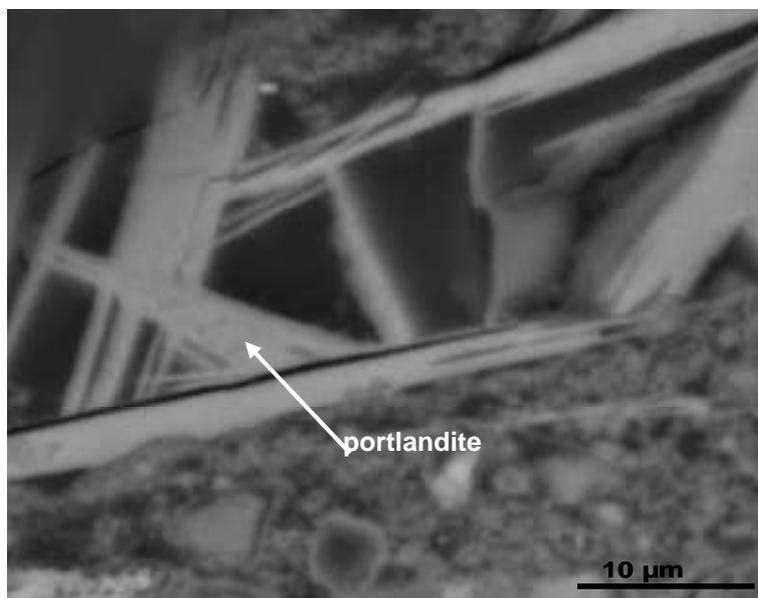


Figure 56 : Image en MEB, de baguettes de portlandite dans l'échantillon Sc-CL1.

Pour la suite, la nomenclature de ces zones sera la suivante :

zone 1 = **ZNA** (zone non altérée)

zone 2 = **EA1** (écorce altérée 1)

zone 3 = **ZA** (zone d'accumulation)

zone 4 = **EA2** (écorce altérée 2).

Les fronts d'altération et la zone d'accumulation

Les cartographies élémentaires de rayons X en MEB mettent en évidence la présence de EA1, ZA et EA2. ZA est nettement visible sur la Figure 57, pour Scv-CL1 et la Figure 58, pour Scv-DL1.

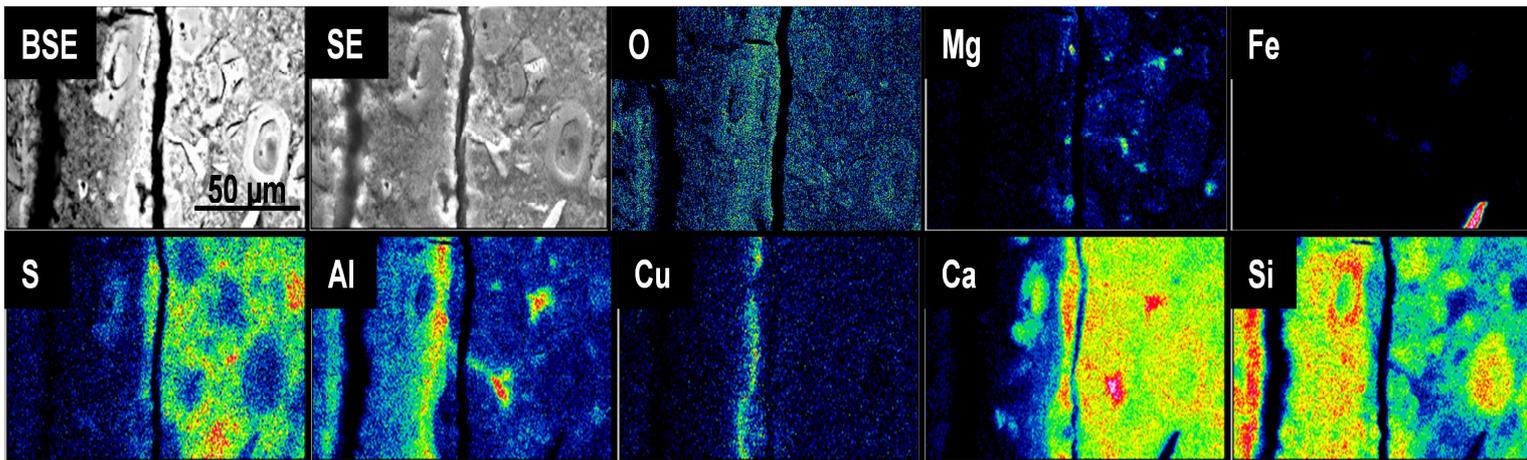


Figure 57 : Image en MEB et cartographie élémentaire en rayons X de la zone d'accumulation de l'échantillon Sc-CL1.

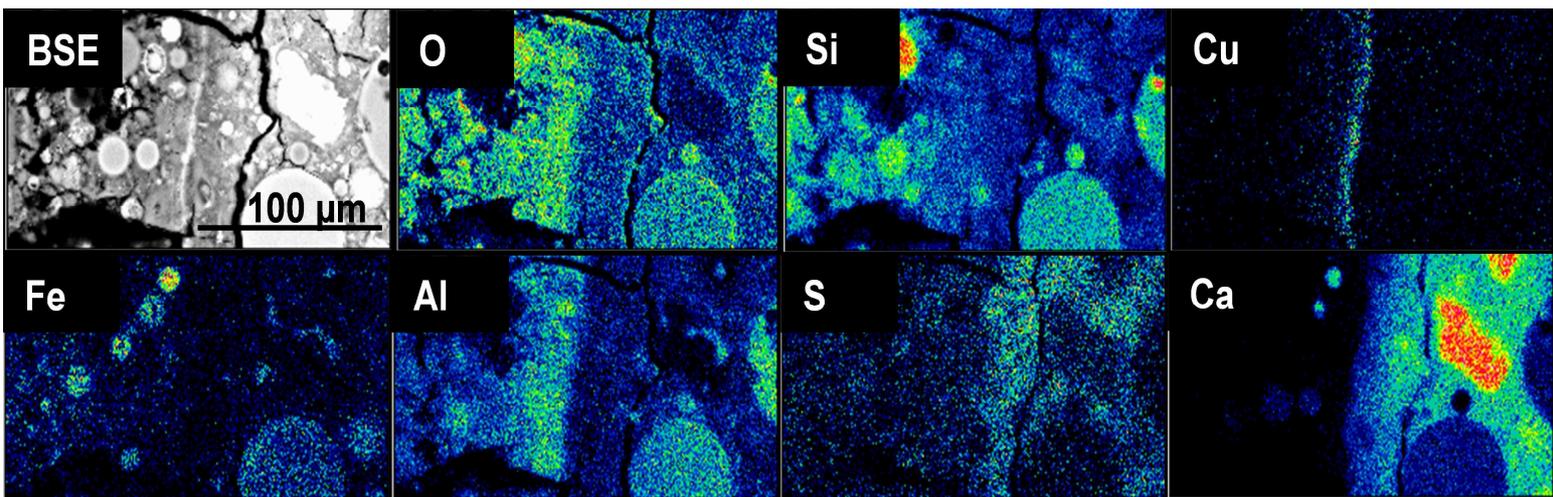


Figure 58 : Image en MEB et cartographie élémentaire en rayons X de la zone d'accumulation de l'échantillon Scv-DL1.

Les cartographies en MEB et les analyses chimiques à la microsonde tendent à montrer l'existence de plusieurs zones d'accumulation successives pour Cu, S et Al. Les concentrations en CuO mesurées dans la zone d'accumulation peuvent atteindre 14,6% pour Sc-CL1 et 18,6 % pour Scv-DL1. Les sphères de cendres volantes ne paraissent pas attaquées par la solution lixiviante dans les zones ZNA, EA1 et EA2, elles ont des contours nets.

Pour suivre l'évolution des différents fronts, nous représentons les facteurs d'enrichissement (% (en fonction de la zone) / % initial (dans la ZNA)). Cette représentation permet de suivre le comportement de Al, Ca, Cu, Fe, Si et S (Figure 59 et 60) dans le gel de C-S-H.

L'échantillon Sc-CL1 présente une zone d'accumulation pour CuO, Al₂O₃, FeO. La teneur en soufre augmente dans EA1 par diffusion et permet la précipitation d'ettringite (AFt), et chute avant l'arrivée à ZA (dissolution de l'ettringite). La décalcification du gel de C-S-H agit sur :

- le silicium ; sa teneur augmente dans EA1, ZA et EA2, par décroissance de la teneur en calcium,
- le calcium, sa teneur diminue légèrement dans EA1, pour chuter brutalement à l'arrivée de ZA, correspondant à la décalcification totale du gel de C-S-H.

L'échantillon Scv-DL1, présente une augmentation de la teneur en Al₂O₃ dans EA1, un pic dans la zone ZA pour diminuer dans EA2. Les teneurs en CuO et FeO diminuent dans EA1, pour former un pic dans la ZA et chuter brutalement dans EA2. La teneur du soufre augmente dans EA1 (formation d'ettringite à partir d'AFm), chute dans la zone ZA (dissolution de l'ettringite), et se stabilise dans EA2. La décalcification du gel de C-S-H, entraîne pour :

- le silicium ; une augmentation de sa teneur dans EA1, ZA et EA2. En EA2 seul le silicium présente un enrichissement.
- le calcium, une légère augmentation en EA1, puis une baisse brutalement dans les zones ZA et EA2 (décalcification totale du gel de C-S-H).

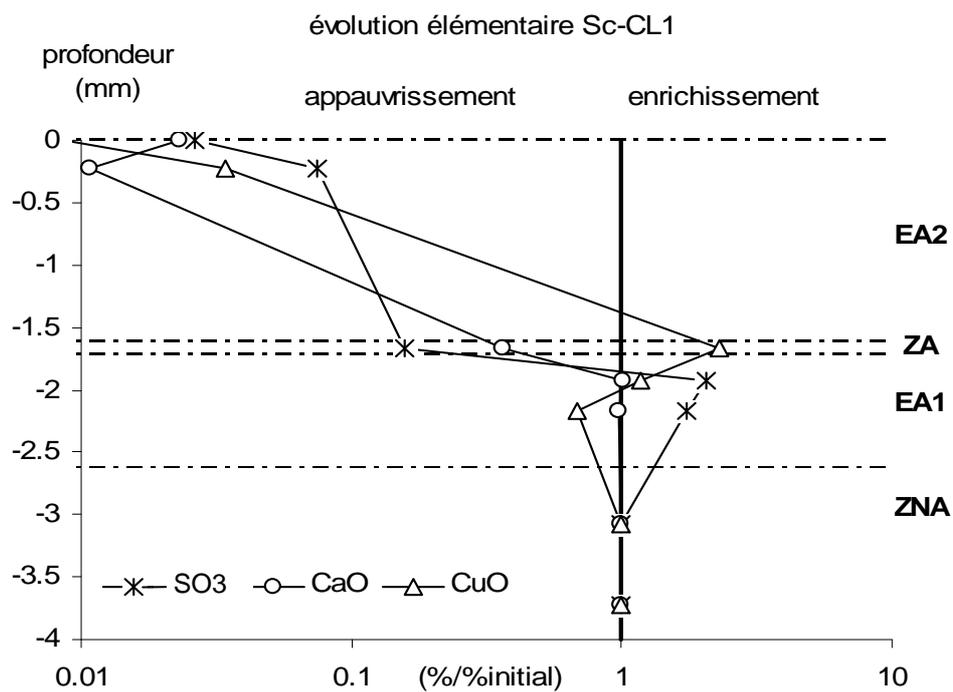
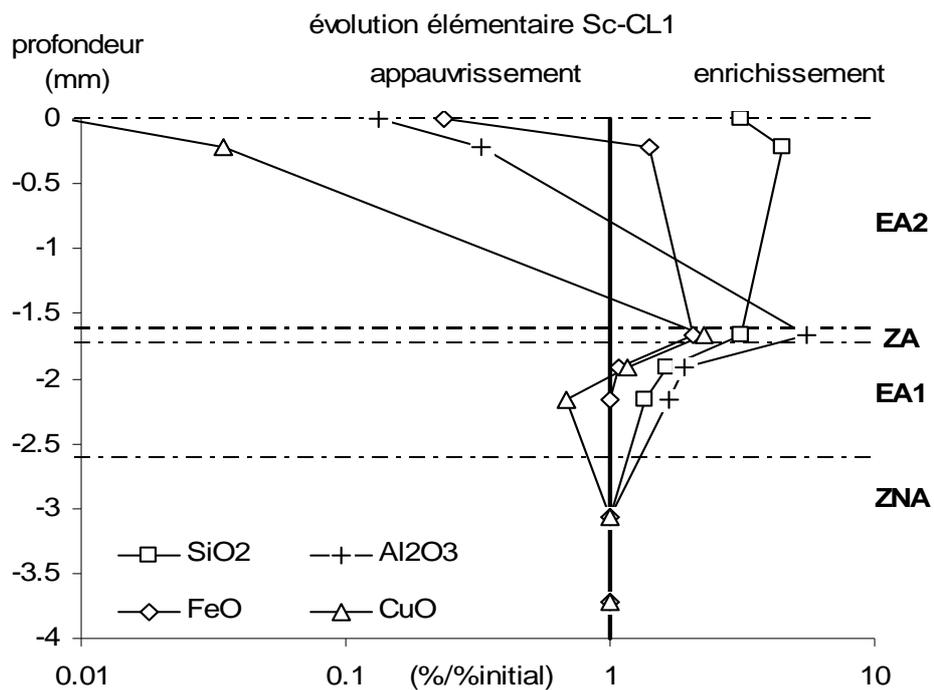


Figure 59 : Facteur d'enrichissement dans le gel de C-S-H, selon les zones d'altération de l'échantillon Sc-CL1, avec ZNA = Zone non altérée, EA1 = écorce altérée 1, ZA = zone d'accumulation, EA2 = écorce d'altération 2.

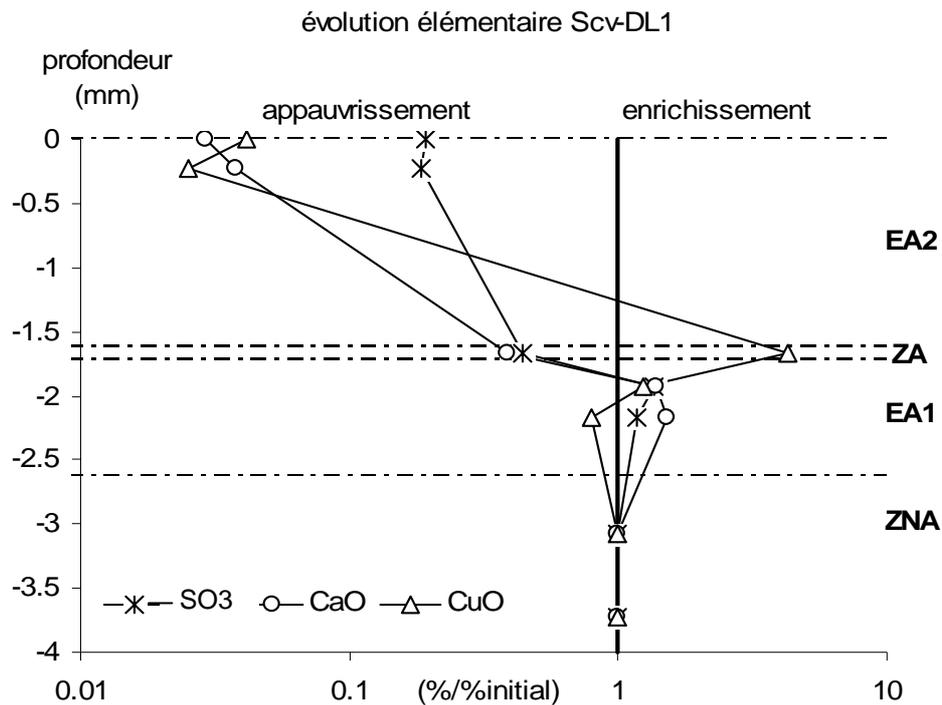
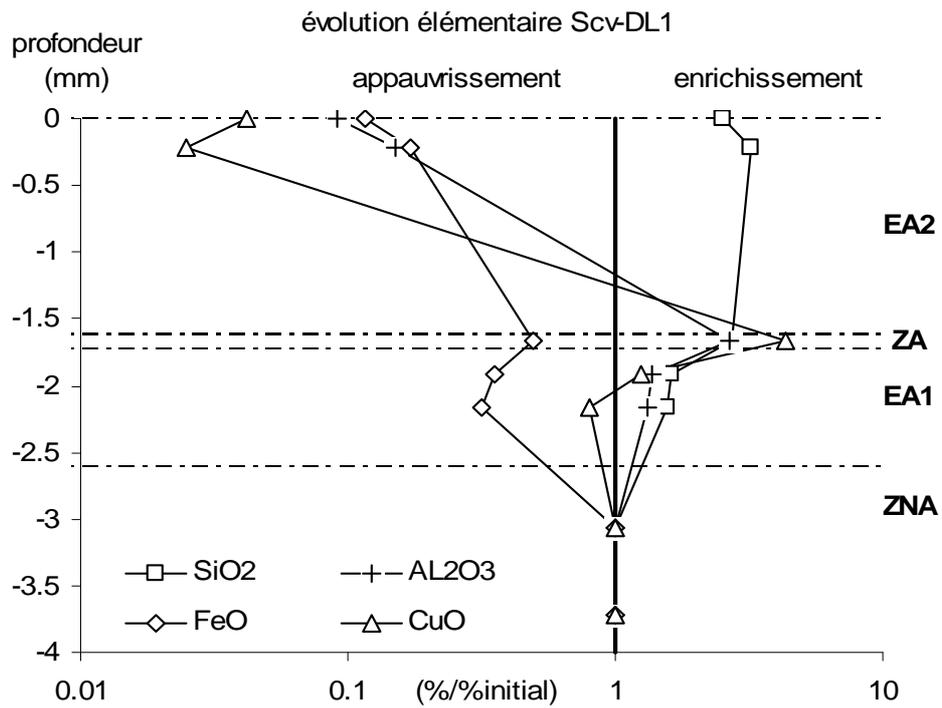


Figure 60 : Facteur d'enrichissement dans le gel de C-S-H, selon les zones d'altération de l'échantillon Scv-DL1, avec ZNA = Zone non altérée, EA1 = écorce altérée 1, ZA = zone d'accumulation, EA2 = écorce d'altération 2.

La Figure 61 propose un schéma récapitulatif des différents fronts d'altération observés durant le test L1 des échantillons de BHM, avec les compositions chimiques du gel de C-S-H.

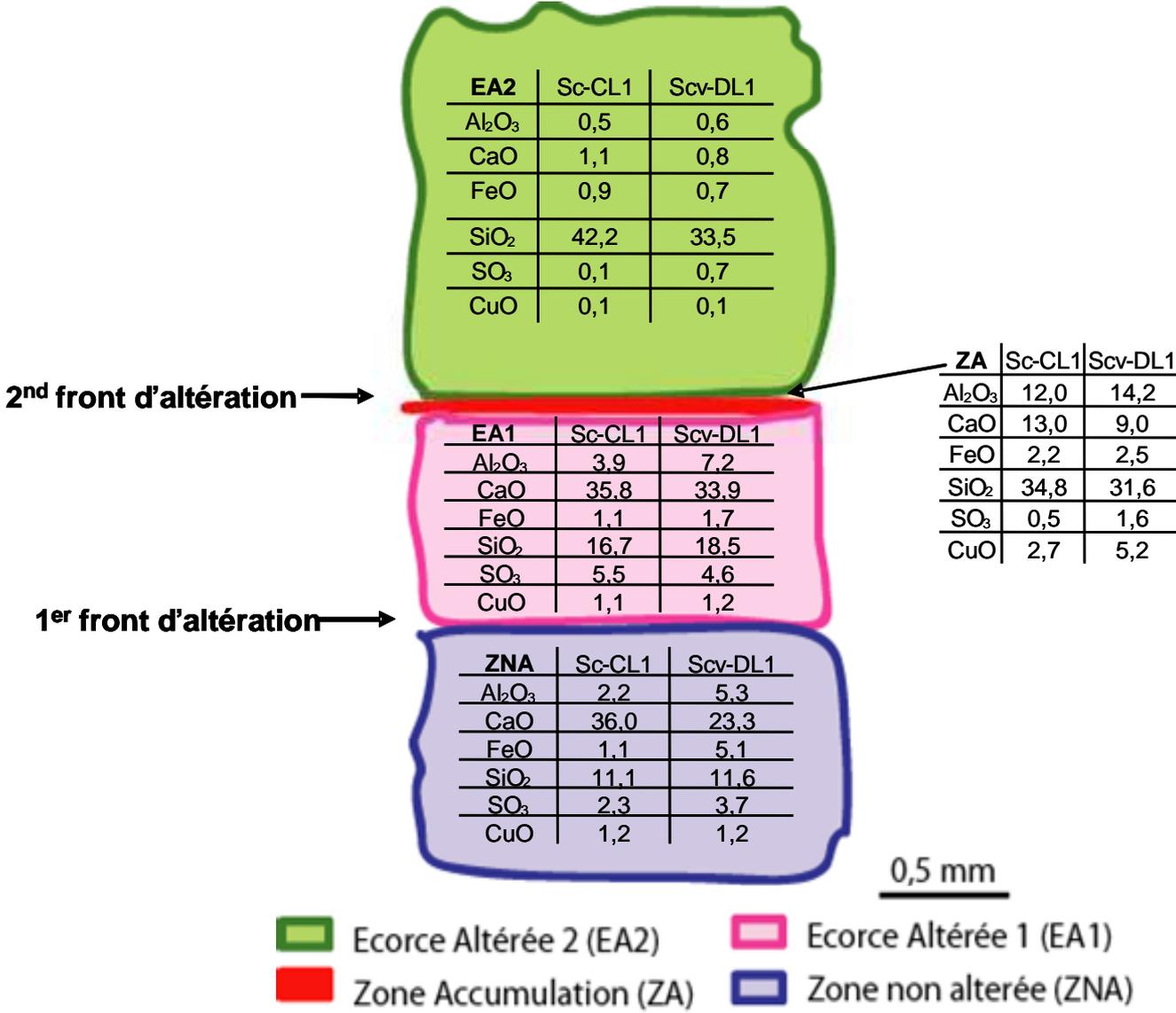


Figure 61 : Schéma récapitulatif des fronts d'altération des échantillons de BHM, les concentrations sont données en % massique.

Afin de vérifier la présence d'une zone d'accumulation ou la présence d'une succession de zones d'accumulation, nous avons réalisé des profils de concentrations de part et d'autre de ZA.

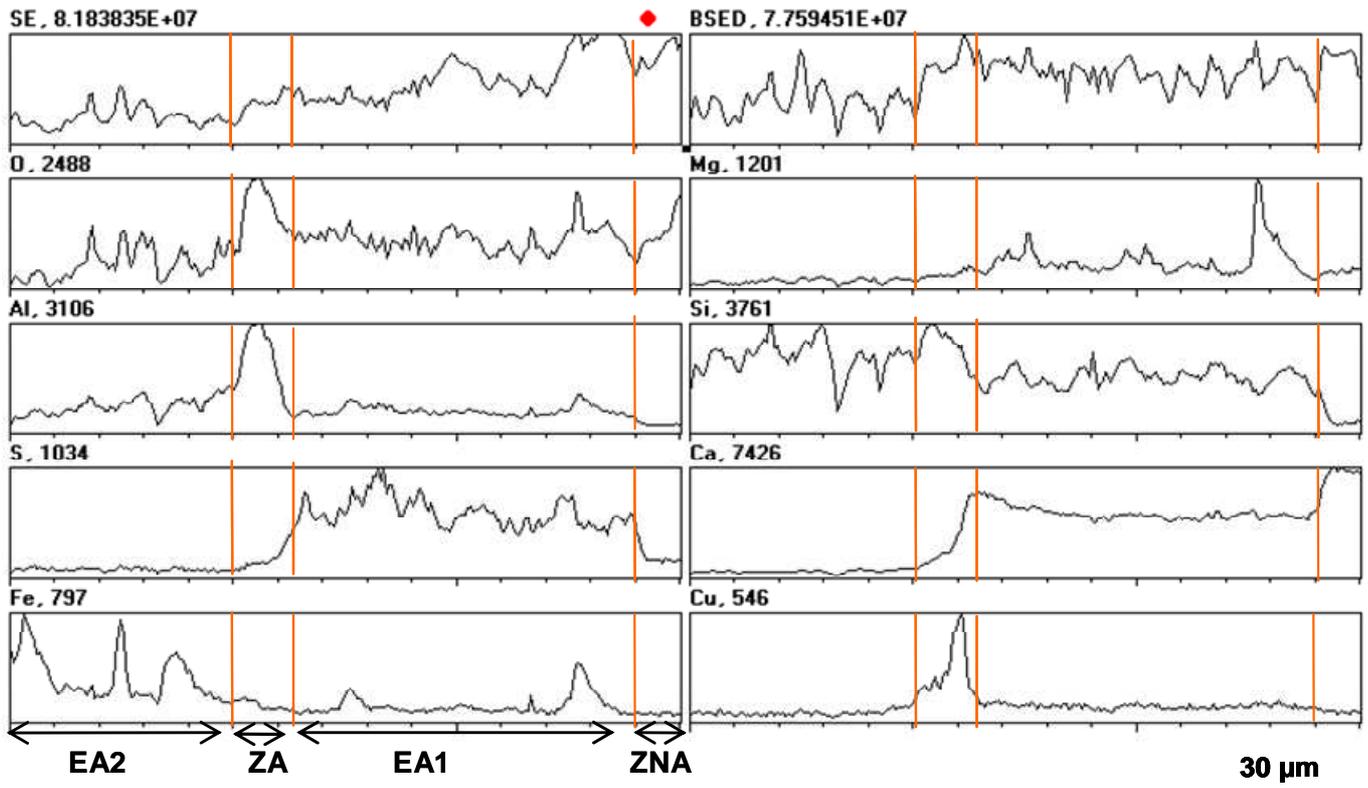


Figure 62 : Profils élémentaires en MEB de la zone d'accumulation de l'échantillon Sc-CL1.

Les profils élémentaires de l'échantillon Sc-CL1 (Figure 62), montrent les 4 zones : ZNA, EA1, ZA, EA2. Sur les profils sont reportés en lignes verticales oranges les limites de zones. Le gradient en BSE montre un pic dans la zone d'accumulation indiquant une augmentation de la quantité d'éléments lourds. La quantité de calcium chute brutalement pour le passage de la zone ZNA à EA1, (consommation de la portlandite) et EA1 à ZA (décalcification du gel de C-S-H). Le calcium est quasiment absent de la zone EA2. Le silicium est assez constant le long du profil, avec une augmentation de sa teneur dans la partie EA2, due à la baisse de la teneur en calcium. Le soufre a une teneur homogène sur EA1, qui chute lors du passage à la ZA. L'aluminium, le cuivre et l'oxygène montrent des pics d'accumulation dans la ZA.

Le pic d'accumulation du cuivre se trouve proche de EA1 alors que celui de l'aluminium est proche de EA2. Il semblerait qu'au moment où le calcium et le soufre sont lixivés; le Cu se concentre, puis une fois que le maximum en cuivre est atteint, l'aluminium et l'oxygène s'accumulent. Le fer et le magnésium, ne se trouvent que dans certaines phases présentes, cela engendre la présence de pics de teneur le long des profils. La fréquence des pics du fer augmente au début de la zone EA2, correspondant à la zone de couleur ocre de EA2.

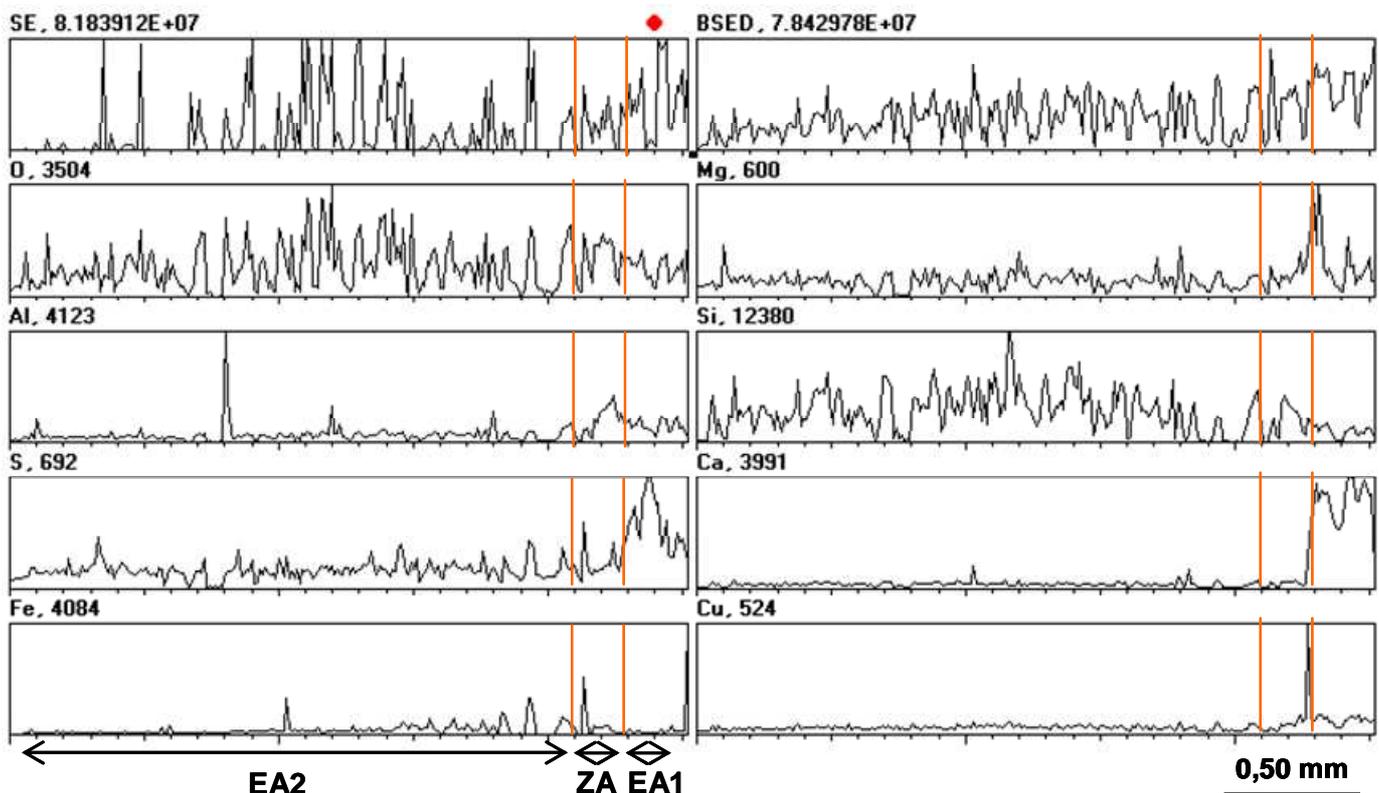


Figure 63 : Profils élémentaires en MEB de la zone d'accumulation de l'échantillon Scv-DL1.

Les profils élémentaires de l'échantillon Scv-DL1 (Figure 63) montrent trois zones : EA1, ZA et EA2. La zone ZNA est présente dans l'échantillon mais n'est pas représentée dans cette figure. Sur les profils sont reportés en lignes verticales oranges les limites de zones. Le gradient en BSE montre un pic dans la zone d'accumulation indiquant une augmentation de la quantité d'éléments lourds. La quantité de calcium chute brutalement pour le passage de la zone EA1 à ZA (décalcification du gel de C-S-H). Le calcium est quasiment absent de la zone EA2,

avec seulement de petits pics dans la zone EA2, correspondant à la présence de sphères de cendres volantes non altérées. Le silicium constant le long du profil montre une légère augmentation de sa teneur dans la partie EA2. Le soufre a une teneur élevée en EA1, qui chute lors du passage à la ZA. La présence de pic en EA2 s'explique par la présence de gypse dans cette zone (CaSO_4). L'aluminium et le cuivre montrent des pics d'accumulation dans la ZA. Comme pour Sc-CL1, le pic d'accumulation du cuivre se trouve proche de EA1 alors que celui de l'aluminium est proche de EA2. La baisse de la teneur en Ca, permet l'accumulation du cuivre (pic) puis celle de l'aluminium lorsque le pH le permet. La présence des sphères de cendres volantes peu altérées entraîne la présence de pics pour le magnésium, le fer et l'aluminium sans que cela soit induit par l'altération des phases cimentaires (notamment du gel de C-S-H)

Les analyses Raman ont permis la caractérisation de la phase porteuse de cuivre dans la zone d'accumulation (Figure 64 et 65).

Intensité relative

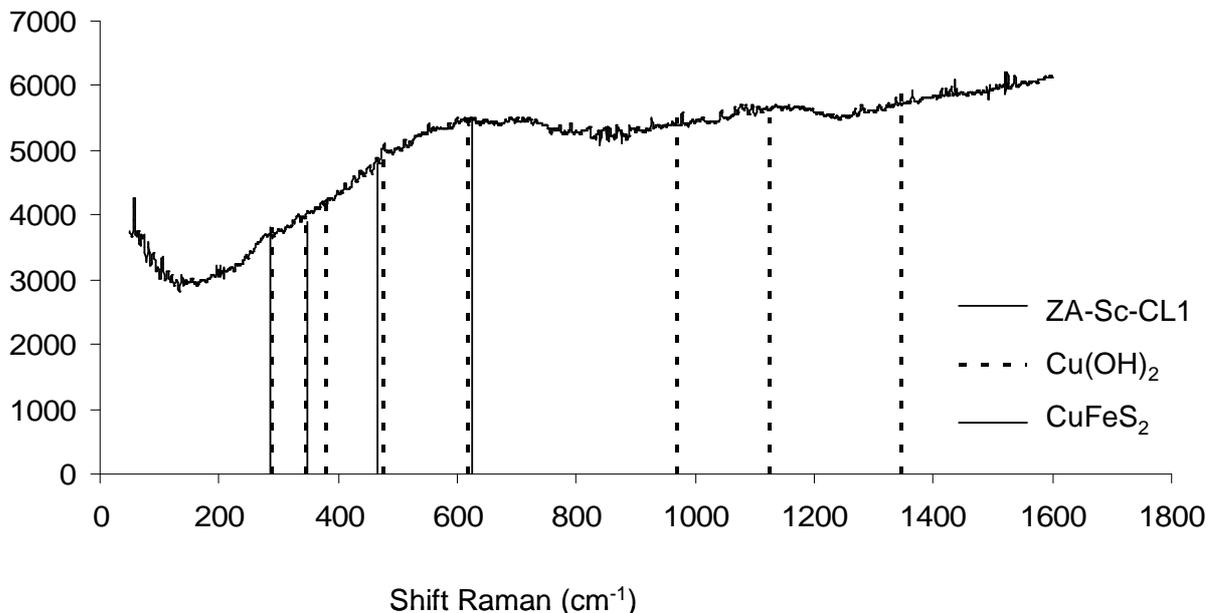


Figure 64 : Spectre Raman, focalisé sur la ZA de l'échantillon Sc-CL1.

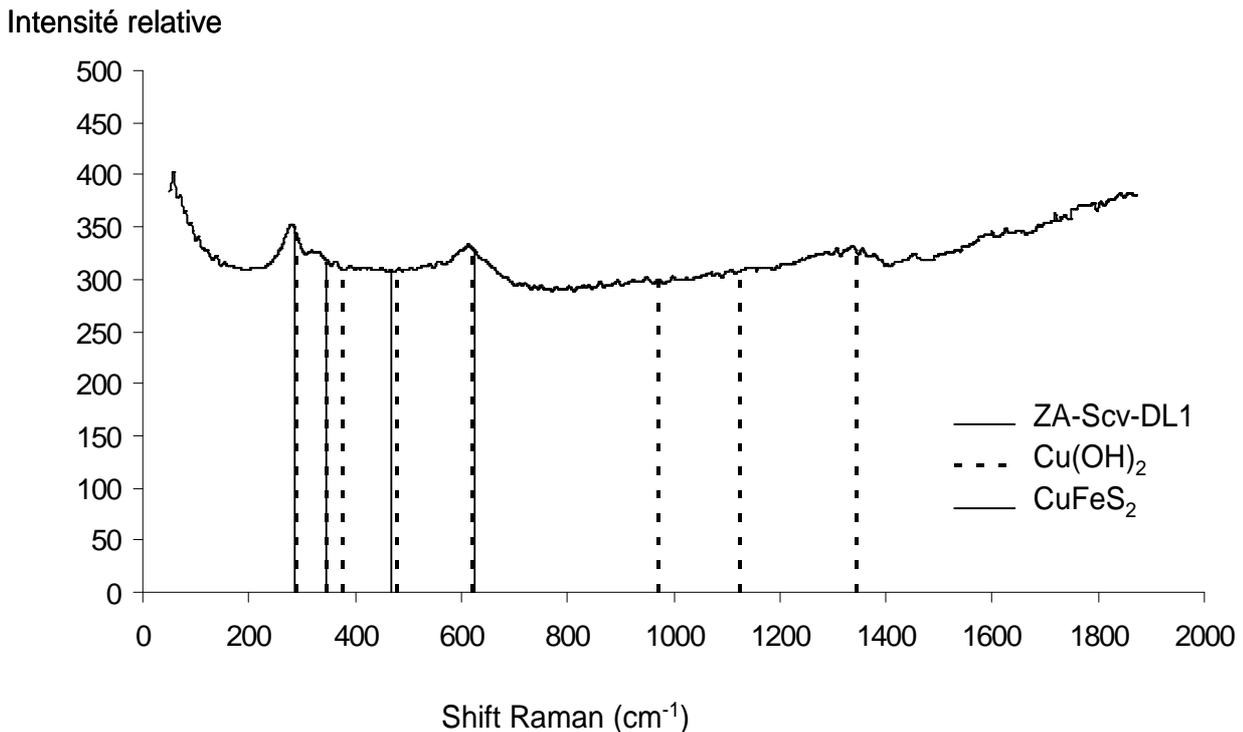
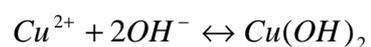


Figure 65 : Spectre Raman focalisé sur la ZA de l'échantillon Scv-DL1.

Les spectres Raman montrent que la ZA de l'échantillon avec les cendres volantes (Scv-DL1) est plus cristallisée que celle de l'échantillon Sc-CL1. Sur le spectre Raman de Sc-CL1, la présence d'hydroxyde de cuivre (Cu(OH)_2) est soupçonnée. Sur le spectre Raman de ZA de Scv-DL1 il apparaît plus clairement que la phase porteuse de cuivre est l'hydroxyde de cuivre.

Dans la zone d'accumulation, le cuivre peut s'accumuler grâce à la migration de Cu^{2+} depuis EA2 vers le centre de la particule. En migrant vers l'intérieur du solide ils rencontrent des conditions plus alcalines (dissolution de la portlandite, source de OH^- et consommation de l'acidité par dissolution du gel de C-S-H et de l'ettringite). Le cuivre précipite sous forme d'hydroxyde selon l'équation suivante :



Le produit de solubilité de cette réaction est de $10^{-9,36}$, selon Hidmi & Edwards (1999) et permet cette précipitation de cuivre sous forme d'hydroxyde comme modélisée par Mijno *et al.*, 2004.

La formation d'ettringite

L'ettringite se forme naturellement pendant l'hydratation du ciment Portland. Le sulfate de calcium : le gypse présent dans le ciment Portland réagit avec l'Al dissous par les phases C3A pour former l'ettringite. L'ajout de cendres volantes, avait également pour but de voir si elle permettait la formation d'ettringite, par un apport supplémentaire d'aluminium. L'ettringite est caractérisée en DRX pour Scv-CL1 et Scv-DL1. Les observations en MEB et les analyses à la microsonde ont confirmé la caractérisation d'ettringite dans l'échantillon Scv-DL1.

La Figure 66 montre la cartographie élémentaire à la limite d'une sphère de cendres volantes avec le gel. Des baguettes allongées d'ettringite se forment à l'interface. La cartographie permet de voir la migration des ions Ca et Al vers l'intérieur de la particule riche en S. La cartographie et les analyses chimiques en MEB ne permettent pas la détection de cuivre dans l'ettringite.

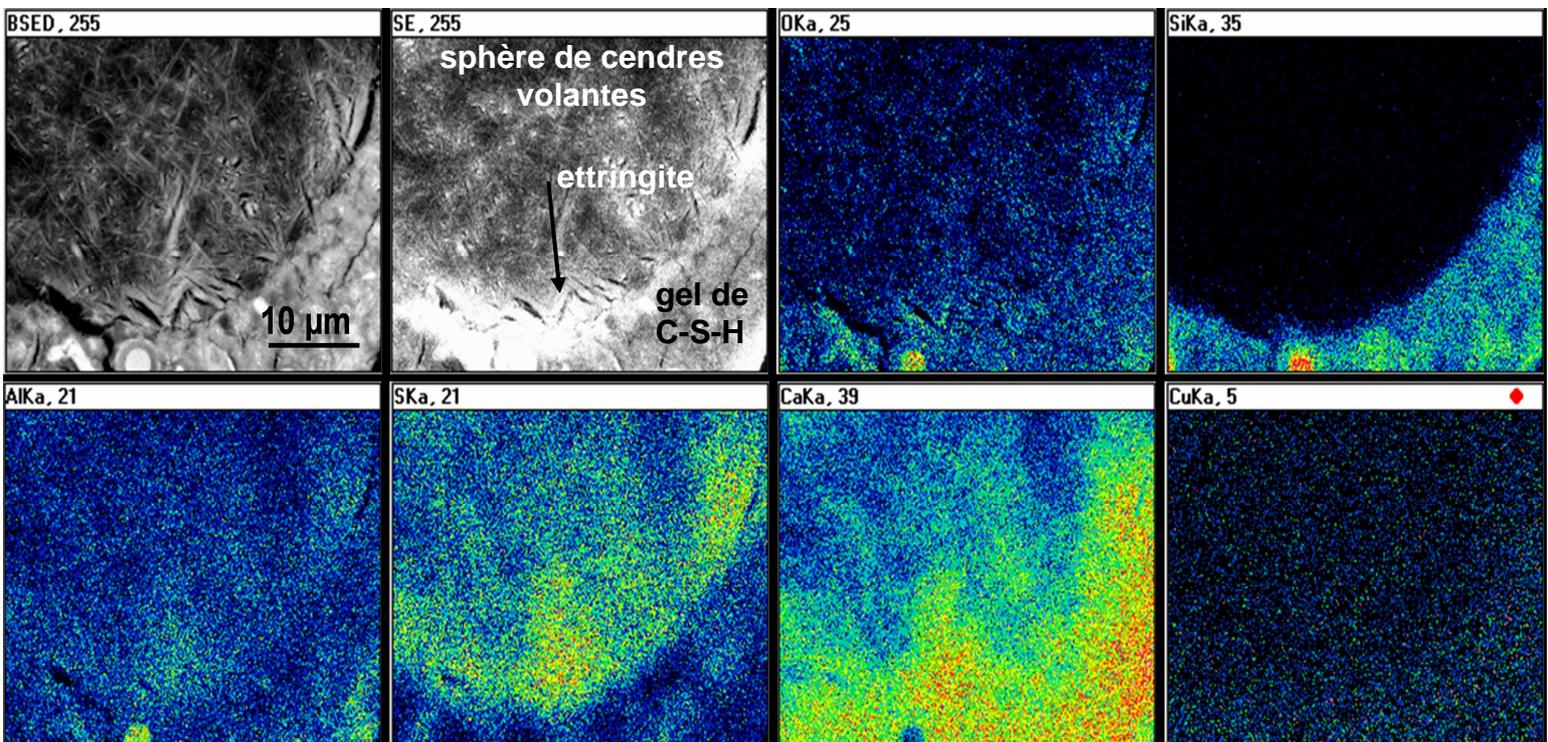


Figure 66 : Image en MEB et cartographie élémentaire en rayons X de la formation d'ettringite à partir d'une sphère de cendre volante, dans l'échantillon Scv-DL1.

La Figure 67 montre la formation d'ettringite dans une fracture, bordée par une phase de gel de C-S-H. Les éléments constitutifs de l'ettringite : Ca, Al et S ne semblent pas provenir de la diffusion de la phase qui l'englobe. Le réseau de fracturation par la circulation de solution aqueuse a donc permis l'arrivée des constituants, et les conditions locales ont permis sa précipitation. Le Tableau 23 présente les compositions chimiques de l'ettringite et du gel de C-S-H. Les teneurs en Cu sont plus faibles dans l'ettringite (0,01 à 0,08 %) que dans le gel de C-S-H (0,44 à 0,67 %).

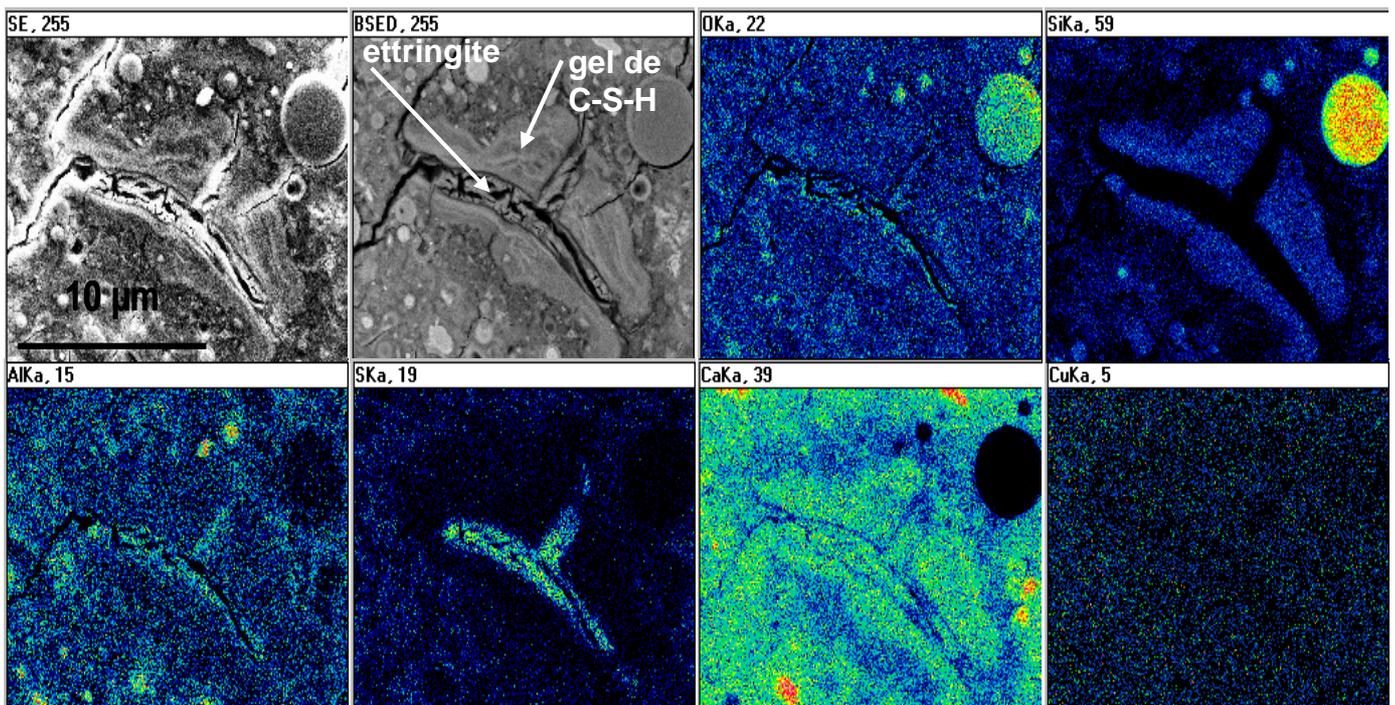


Figure 67 : Image en MEB et cartographie élémentaire de la formation d'ettringite dans une fracture de l'échantillon Scv-DL1.

La formation d'ettringite peut avoir deux sources :

- formation à partir de diffusion de Ca, et Al vers une sphère de cendres volantes riche en S,
- formation à partir d'une fracture par diffusion de S, Al et Ca dans la fracture où les conditions nécessaires pour la précipitation sont rencontrées.

Les analyses chimiques en microsonde ont détecté des teneurs très faibles en contaminants (< 0,10 % de CuO) pour ces deux types d'ettringites, Tableau 23. Le cuivre n'est pas retenu par la formation d'ettringite secondaire.

Tableau 23 : Analyses à la microsonde de la composition chimique de l'ettringite et du gel de C-S-H de la Figure 67.

	ettringite (Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ ·(OH) ₁₂ ·26H ₂ O)					gel C-S-H		
	Référence	Pt 1	Pt 2	Pt 3	Pt 4	Pt 5	Pt 6	Pt 7
Al₂O₃	8,12	10,93	7,88	8,45	9,14	4,31	4,13	5,95
CaO	26,81	28,99	28,95	29,57	30,41	30,90	33,53	24,22
FeO	-	0,00	0,07	0,06	0,05	0,21	0,48	1,32
K₂O	-	0,02	0,02	0,09	0,00	0,20	0,68	0,24
MgO	-	0,01	0,02	0,01	0,02	0,00	0,00	1,61
Na₂O	-	0,06	0,07	0,18	0,15	1,09	2,62	1,39
SiO₂	-	1,11	0,17	1,16	0,19	26,53	27,42	13,64
SO₃	19,14	21,97	17,80	20,67	21,72	0,82	0,59	1,09
CuO	-	0,04	0,10	0,01	0,06	0,55	0,61	0,84
ZnO	-	0,00	0,07	0,00	0,09	0,00	0,06	0,00
PbO	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,11	0,00
H₂O	45,93	-	-	-	-	-	-	-
Total	100	63,13	55,14	60,19	61,82	64,40	70,03	49,94

V.A.2.iii. Evolution de la solution lixiviante des déchets miniers

Les propriétés physico-chimiques mesurées, durant l'évolution de la solution lixiviante des échantillons Mc-IL1, Mcv-JL1, Mc-KL1 et Mcv-LL1 sont reportées dans la Figure 68. Le pH ne varie pas selon la nature des déchets miniers utilisés (oxydés ou réduits) ou selon la présence de cendres volantes dans la matrice cimentaire. Le potentiel redox (Eh), est supérieur pour les échantillons de déchets miniers oxydés, par rapport aux déchets miniers réduits jusqu'au 8^{ème} jour, ensuite les valeurs sont du même ordre de grandeur (400 à 500 mV). A partir du 20^{ème} jour, alors que pour Mc-IL1, Mcv-JL1, Mc-KL1 le potentiel redox augmente légèrement (500 mV). les échantillons Mcv-LL1 montrent une nette augmentation passant de 450 mV à 650 mV. La conductivité (S) augmente de façon homogène pour tous les échantillons lorsque la quantité d'acide ajouté augmente.

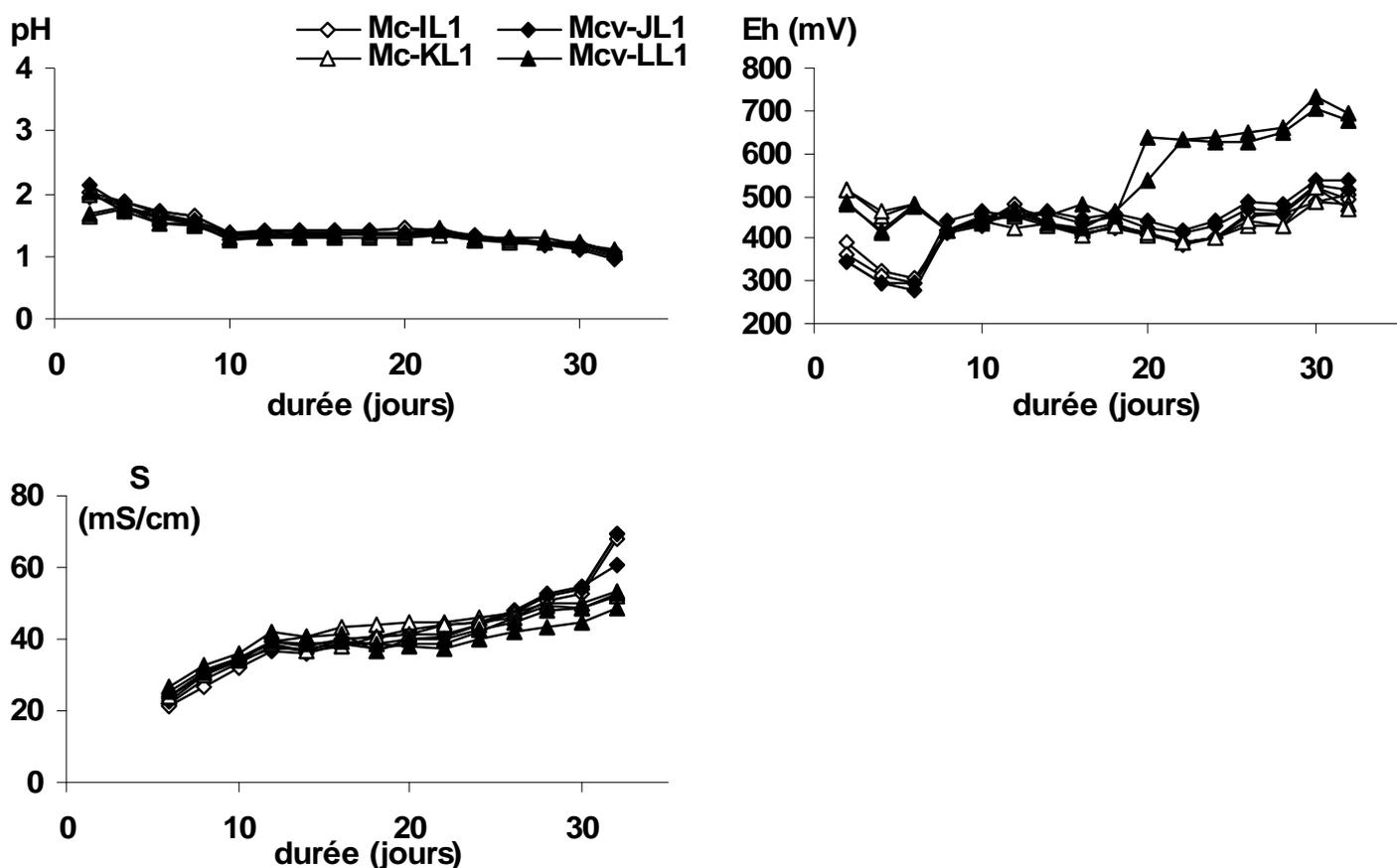


Figure 68 : Evolution du pH, de Eh et de la conductivité pendant le test L1 des échantillons Mc-IL1, Mcv-JL1, Mc-KL1, Mcv-LL1.

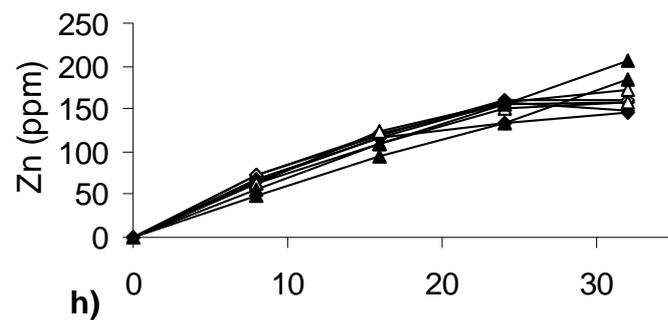
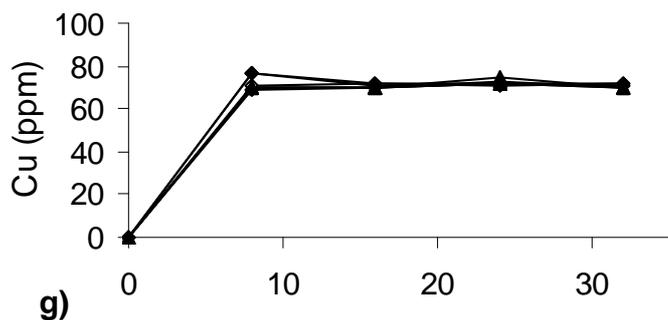
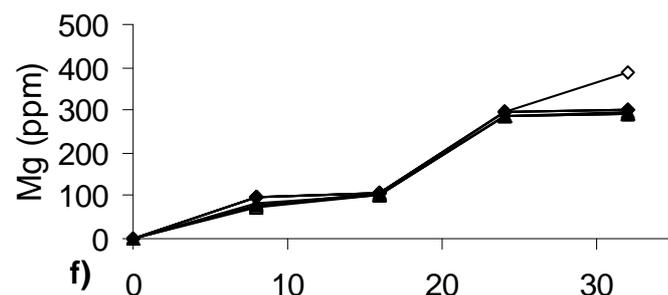
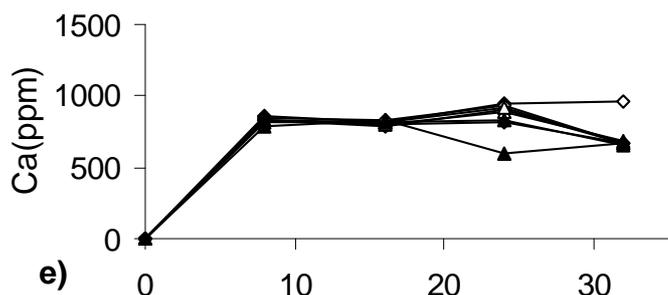
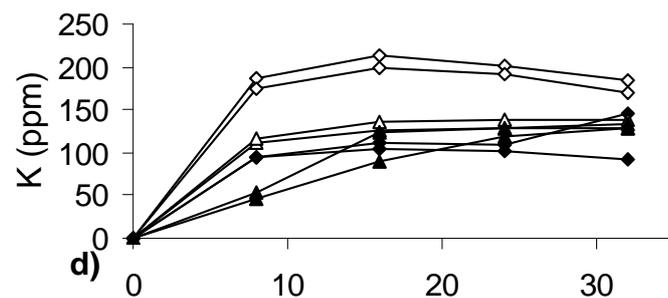
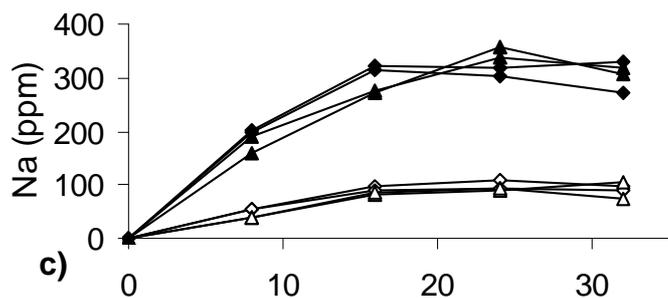
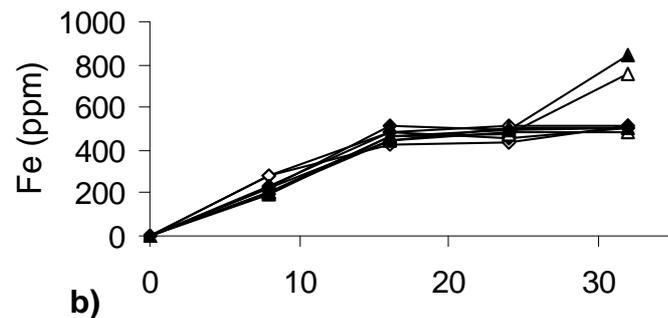
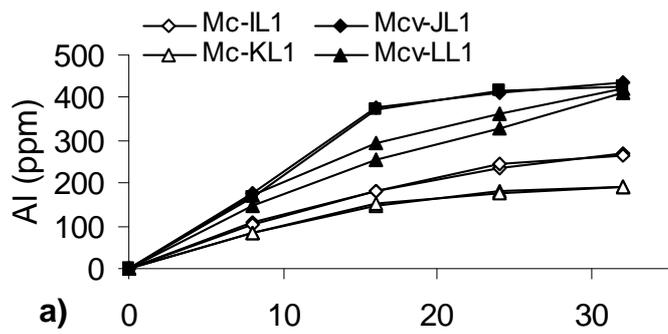


Figure 69 : Evolution des concentrations en ppm des ions de la solution de lixiviation en fonction du temps pour les DdC s/s lors du test L1.

Les analyses de la composition chimique des solutions de lixiviation sont présentées dans la Figure 69. Le relargage de l'**aluminium** (Figure 69a) dépend de la matrice cimentaire : les concentrations en solution pour les échantillons Mcv-JL1 et Mcv-LL1 (matrice formée d'OPC et CV) sont de 410 ppm et seulement de 190 et 265 ppm pour Mc-IL1 et Mc-KL1, respectivement. Cela est directement induit par les teneurs plus fortes en aluminium des CV.

Le **fer** (Figure 69b) a des teneurs, homogènes pour tous les échantillons. Les concentrations en solution arrivent à un plateau au 16^{ème} jour, pour des concentrations de 450 à 510 ppm. Une partie des échantillons de déchets réduits relâchent plus de fer en fin de test.

Le **sodium** (Figure 69c) a des teneurs nettement supérieures pour les échantillons avec cendres volantes (270 à 330 ppm) que pour les échantillons sans cendres volantes (75 à 100 ppm). Le sodium en quantité plus importante dans les CV est donc plus relargué par les échantillon Mcv-JL1 et Mcv-LL1.

Le **potassium** (Figure 69d) a des teneurs plus fortes (170 ppm) pour l'échantillon Mc-IL1 (déchets miniers oxydés, matrice composée seulement d'OPC), par rapport aux autres échantillons (95 à 128 ppm). Ce comportement est une réponse aux teneurs plus importantes de potassium dans Le ciment portland par rapport aux CV.

Le **calcium** (Figure 69e) et le **magnésium** (Figure 69f), présentent des comportements similaires avec l'arrivée à un plateau pour le calcium dès le 8^{ème} jour, pour des concentrations de 800 ppm et pour le magnésium le 24^{ème} jour avec des concentrations de 290 ppm. Le magnésium a le même comportement que pour les échantillons de boues d'hydroxydes métalliques, son relargage dépend de la matrice cimentaire et n'est pas influencé par la nature des contaminants. Le calcium dépend de la dissolution des phases telles que la portlandite et le C-S-H. Ces phases jouent le rôle de tampon lors de l'ajout d'acide. L'ajout étant identique pour chaque échantillon, il est normal que les courbes de relargage du calcium se superposent.

Le **cuivre** (Figure 69g) en solution augmente fortement et présente des teneurs élevées en solution dès le 8^{ème} jour. Ensuite les concentrations arrivent à un maximum et se stabilisent à 70 ppm. Le comportement du cuivre ne dépend ni de l'état d'oxydation initial des déchets ni de la composition de la matrice cimentaire.

Le **zinc** (Figure 69h), augmente quasi linéairement tout au long du test sans arrivée à un plateau. Sa concentration en fin de test est de 170 ppm. Son relargage est plus fort que le cuivre, induit par des teneurs initiales de Zn dans les DdC dix à quinze fois supérieures à celles de Cu. Comme le cuivre, ni l'état d'oxydation initial ni la composition de la matrice cimentaire ne semblent influencer son relargage.

Les résultats des mesures de capacité de neutralisation basique sont présentés dans la Figure 70. Lors de l'arrivée au pH 8,3, il se forme un précipité comme pour les échantillons de BHM. La récupération des lixiviats et le traitement par des barrières basique (calcaire ou chaux) ou par des bassins (pH basiques) de précipitation permettraient de traiter ces lixiviats.

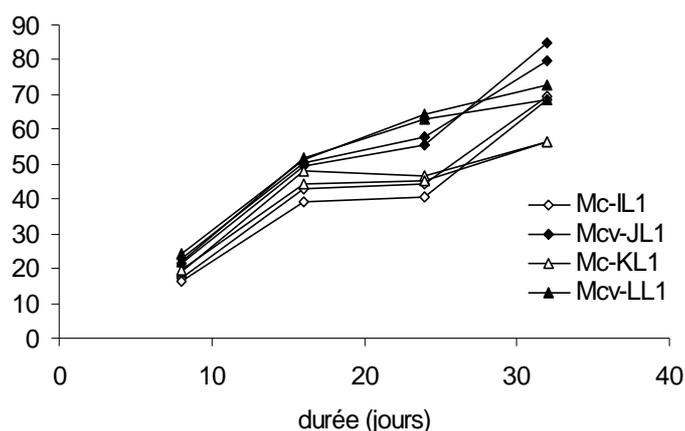
Tableau 24 : Composition chimique du précipité pour les échantillons de déchets miniers, en % massique d'oxydes.

	IL1		JL1		KL1		LL1	
	n=32		n=123		n=65		n=56	
	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type
Na ₂ O	3,61	5,38	2,81	2,76	1,68	0,84	3,32	4,77
MgO	6,52	2,23	3,72	2,36	4,98	3,02	3,91	2,18
Al ₂ O ₃	8,83	2,76	15,76	8,70	12,41	5,68	16,00	8,09
SiO ₂	2,83	0,89	3,29	1,71	3,57	1,40	3,70	1,53
SO ₂	9,03	4,88	15,68	15,62	9,18	11,66	8,45	11,24
K ₂ O	0,13	0,037	0,089	0,05	0,10	0,038	0,099	0,04
CaO	13,11	5,16	15,12	10,40	16,37	9,41	12,75	6,54
FeO	18,95	5,28	21,68	9,52	29,74	10,07	28,46	9,50
CuO	0,31	0,14	0,38	0,17	0,19	0,082	0,22	0,09
ZnO	1,59	0,53	1,71	0,77	3,32	1,23	4,51	1,82
PbO	0	0	0,09	0,10	0,08	0,10	0,06	0,078
Total	64,91		80,33		81,63		81,46	

Nous avons utilisé la même préparation que pour le précipité des BHM pour former des pastilles, et obtenir des analyses à la microsonde, présentées dans le Tableau 24. Les compositions chimiques de ces précipités présentent les mêmes tendances que celles observées lors des analyses chimiques des solutions de lixiviations du test L1 des échantillons de BHM.

Les quantités de NaOH ajoutées pour atteindre un pH de 4,2 dépendent de la matrice cimentaire et de l'état initial d'oxydation des déchets miniers. Les plus forts ajouts de NaOH sont obtenus pour les échantillon Mcv-JL1 (80 meq de NaOH); puis Mc-IL1 et Mcv-LL1 (70 meq de NaOH), ce sont les échantillons de déchets réduits avec une matrice cimentaire (Mc-KL1) qui demandent le plus faible ajout de NaOH (55 meq de NaOH). Des tendances similaires sont observées pour arriver au pH de 8,3. L'état d'oxydation des déchets miniers joue un rôle majeur dans les capacités de neutralisation basique. Les déchets miniers réduits, en demandant un plus faible ajout pour arriver à un pH de 4,2 et 8,3, ont un pouvoir tampon plus fort que les déchets miniers oxydés.

meq de NaOH ajoutée pour atteindre un pH = 4,2



meq de NaOH ajoutée pour atteindre un pH = 8,3

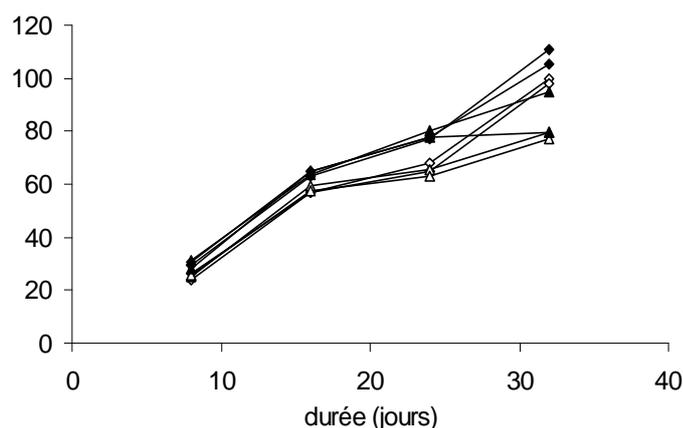


Figure 70 : Capacité de neutralisation basique de la solution lixiviante pour les échantillons Mc-IL1, Mcv-JL1, Mc-KL1 et Mcv-LL1.

La Figure 71 présente les fractions lixiviées des principaux éléments présents dans la solution de lixiviation des échantillons pendant le test L1. Les éléments tels que l'aluminium, le calcium et le fer sont peu lixiviés avec des fractions lixiviées inférieures à 10 %. Les fractions lixiviées de potassium et sodium sont plus fortes, car ces deux éléments se trouvent principalement dans la solution poreuse.

Le cuivre est lixivié à hauteur de 26 % pour les DdC oxydés et 22 % pour les DdC non oxydés. On remarque également que le zinc est lixivié à hauteur de 40 % pour les DdC non oxydés et 55 à 62 % pour les DdC oxydés. Les concentrations de cuivre et zinc en solution sont du même ordre de grandeur, les différences de fractions lixiviées sont induites par leurs teneurs initiales dans les solides.

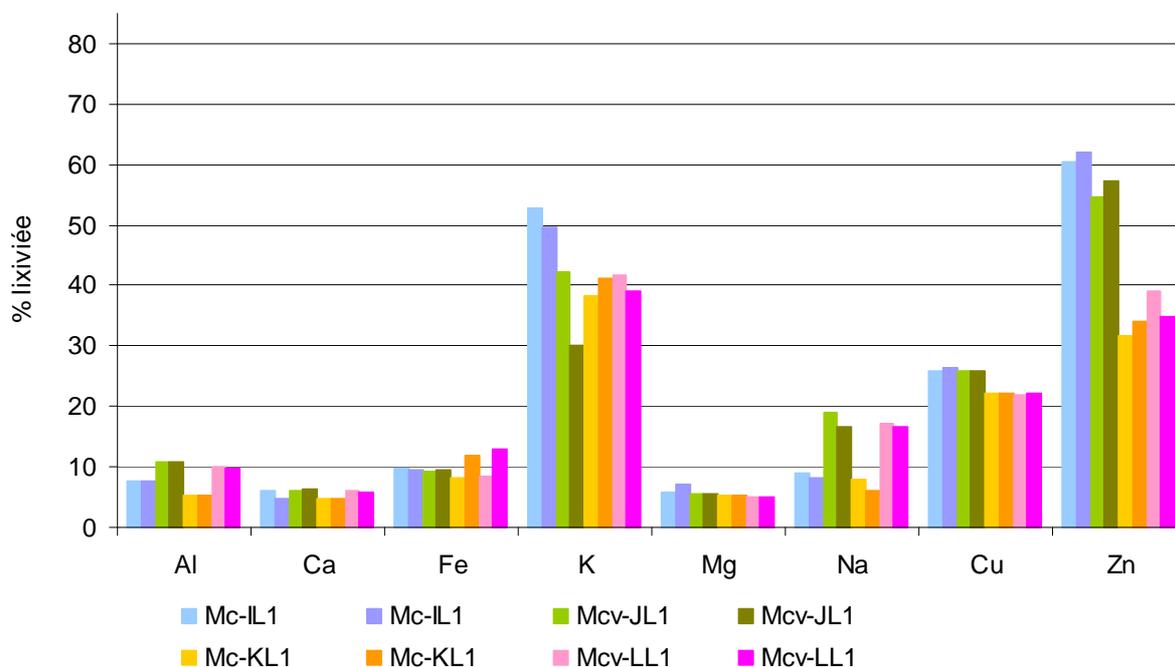


Figure 71 : Fractions lixiviées (%) des principaux éléments de la solution de lixiviation des DdC s/s après le test L1.

V.A.2.iv. Evolution des déchets miniers pendant le test L1

L'évolution des échantillons de déchets miniers par le test L1 est suivie par analyses en DRX, en microscopie optique et en MEB. Les analyses en DRX des échantillons Mc-IL1, Mcv-JL1 et Mc-KL1 sont présentées dans la Figure 72. Les diffractogrammes montrent :

- la disparition de la phase amorphe, présente dans les échantillons non lixiviés, "bosse" centrée sur $d = 9 \text{ \AA}$,
- la formation de gypse.
- Les observations en microscopie optique et en MEB, montrent la présence de deux zones :
 - une zone avec les déchets miniers et la matrice cimentaire,
 - une zone de disparition totale de la matrice cimentaire, certains sulfures sont dissous (sphalérite) et la phase PA_1 n'est observée nulle part.

La Figure 73 montre la zone de consommation de la matrice cimentaire de l'échantillon Mcv-LL1. On observe également les sphères de cendres volantes qui n'ont pas été altérées. Dans la zone où la matrice cimentaire est présente aucun des fronts de lixiviation observés dans les échantillons de BHM ne sont visibles. Le seul front observé correspond à un front de consommation totale de la matrice cimentaire. On n'observe pas le passage par une zone de consommation de la portlandite, puis formation d'ettringite, décalcification du gel de C-S-H.

Dans la zone, où la consommation de matrice cimentaire est totale, on observe l'altération partielle de chalcopryrite (Figure 74). Cependant, la chalcopryrite, est reconnue pour être un des sulfures les plus résistant à l'oxydation (Plumlee & Logdson, 1999). Le cuivre est probablement adsorbé dans le CSH. La réaction du CSH avec l'acide contribue au relargage du cuivre vers la solution lixiviante.

Les observations en MEB, montrent que le fer, est précipité sous forme d'oxyhydroxydes de fer. Selon Cornell & Schwertmann (1996) et Courtin-Nomade *et al.* (2003), les oxydes de fer peuvent intégrer des contaminants, comme l'arsenic dans leurs structures cristallines. Dans les oxydes de fer bordant le fantôme de chalcopryrite, le cuivre n'est cependant, détecté ni par MEB ni par microsonde.

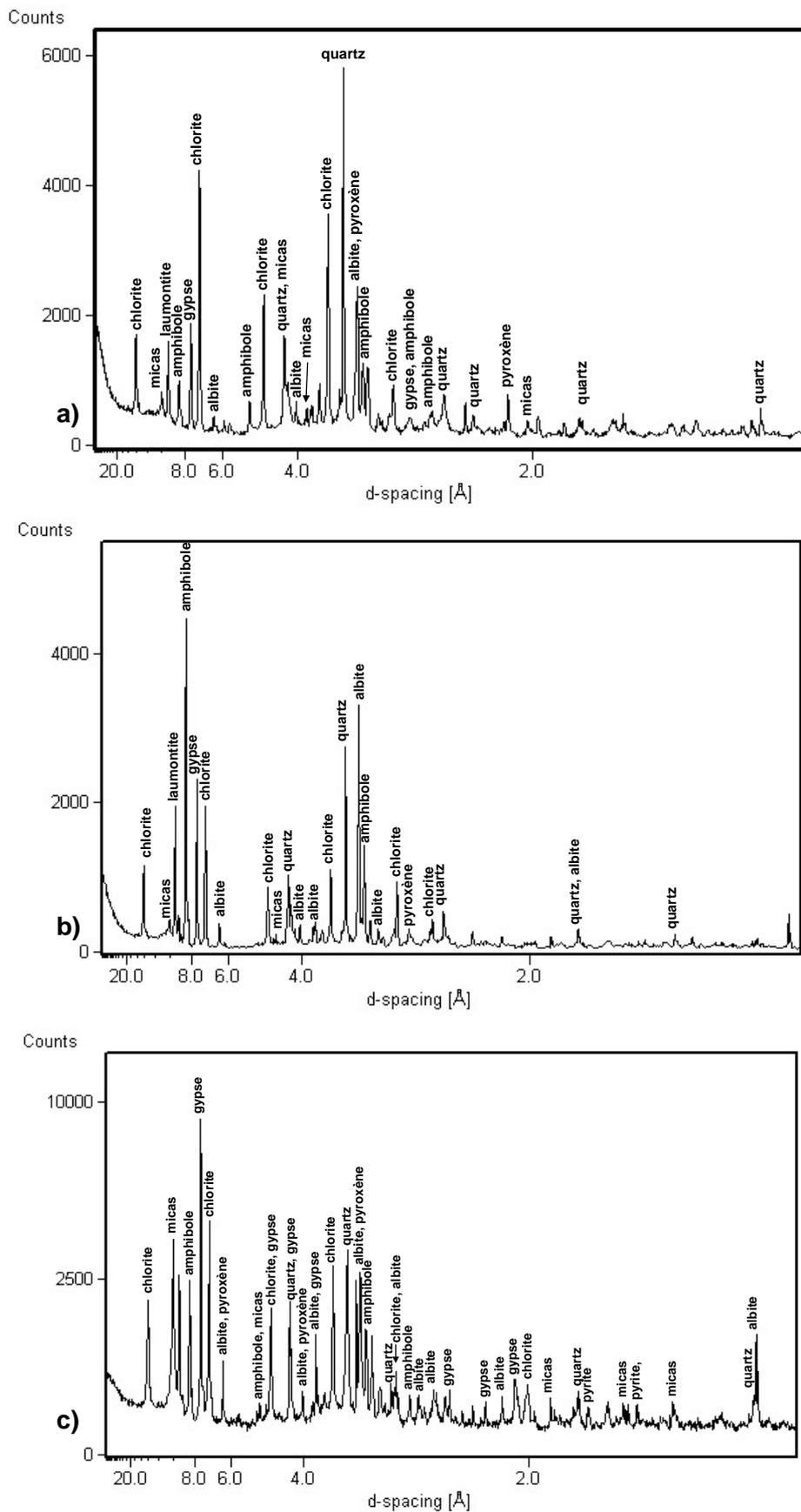


Figure 72 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon a) = Mc-IL1, b) = Mcv-JL1 et c) = Mc-KL1.

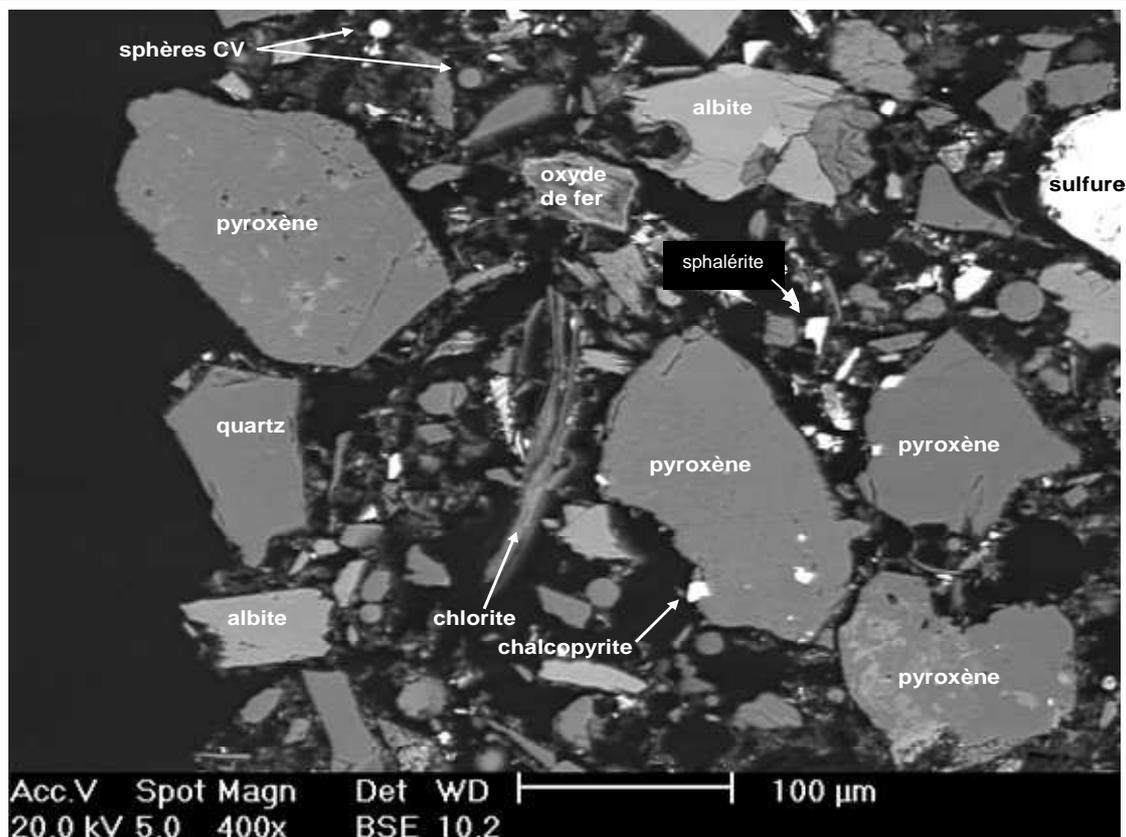


Figure 73 : Image en BSE de la zone altérée de l'échantillon Mcv-LL1.

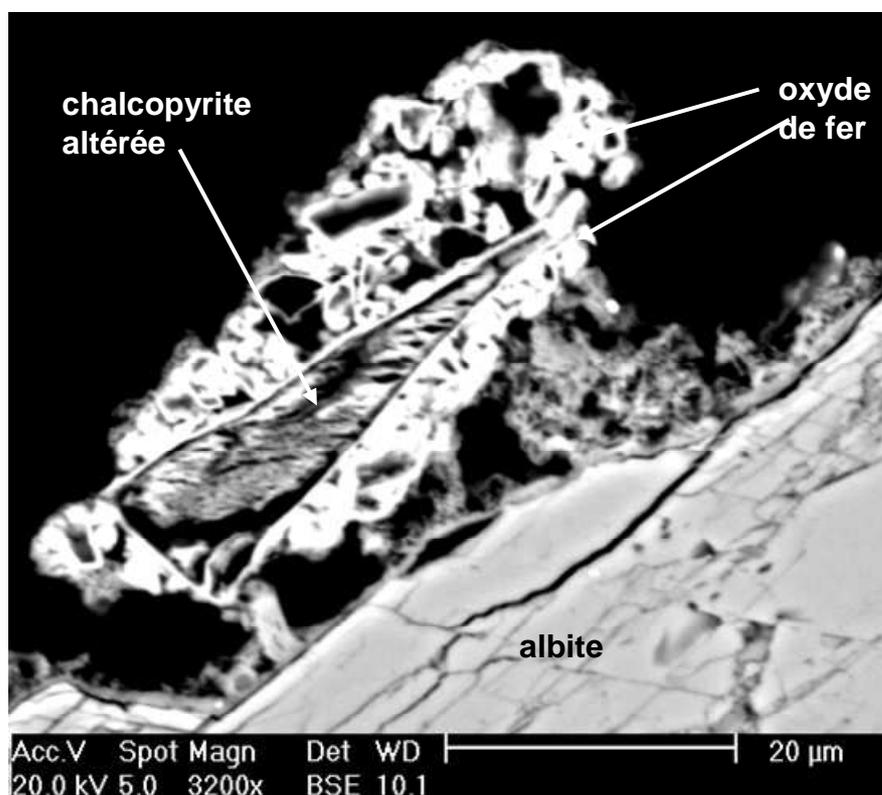


Figure 74 : Image en MEB de l'altération d'une chalcoppyrite de l'échantillon Mc-IL1.

V.A.3. Conclusions sur le test L1

Pour tous les échantillons ayant subi le test L1, on remarque une avancée nette du front d'altération, parallèle à la surface de contact avec la solution. Lors des mesures de capacité de neutralisation basique, à l'arrivée du pH 8,3, un précipité se forme ayant une composition homogène avec les analyses de la solution de lixiviation. Lors de ce test très agressif (ajout de 16 meq de H⁺ / g d'échantillon), les déchets de BHM et les déchets miniers montrent des comportements différents.

- Au cours du test L1, pour les échantillons de BHM, nous avons mis en évidence et caractérisé la présence de 4 zones dans les échantillons lixiviés :
 - une zone non altérée : **ZNA**.
 - une zone altérée : **EA1**
 - une zone d'accumulation **ZA**,
 - une zone altérée **EA2**.

Alors que les hypothèses d'Islam *et al.* (2004a-b), indiquaient que l'arrivée aux zones EA2 et ZA, n'était possible qu'avec la disparition totale de la zone non altérée, nous avons observé la zone ZNA avec la présence de portlandite dans les échantillons Sc-CL1 (DRX et microscopies optique et électrique) et Scv-DL1 (DRX). Les éléments en solution en fin de test arrivent à un maximum de relargage. Une zone d'accumulation des métaux se forme durant le test. Dans cette zone le cuivre précipite sous forme d'hydroxyde de cuivre (Cu(OH)₂). Cette zone d'accumulation permet de retenir les éléments métalliques, ici le cuivre, dans la phase solide, et diminue le relargage de contaminants vers l'environnement. La ZA pourrait également agir sur la porosité de l'échantillon, mais cela n'a pas été mis en évidence.

L'évolution des phases cimentaires pour les échantillons de BHM au cours du test L1 est :

- La portlandite présente dans la **ZNA**, est totalement consommée au passage de la zone **EA1**.

- Le gel de C-S-H a une composition stable en **ZNA**. Sa décalcification par dissolution incongruente lors du passage en **EA1** libère du calcium en solution. Il disparaît totalement dans la **ZA**.

- Les phases de sulfates de calcium restent stables dans **ZNA**, **EA1** et disparaissent dans la **ZA**.

- le cuivre présent dans le gel de C-S-H a la même évolution que le calcium dans la zone **EA1**, avec un départ progressif. Il est précipité sous forme d'hydroxyde dans la **ZA**. La ténorite (oxyde de cuivre) dans les échantillons Scv-DL1 ne montre aucune évolution en fonction des différentes zones : **ZNA**, **EA1**, **ZA** et **EA2**.

La formation d'un précipité lors de la mesure de la CNB de la solution lixiviante, enrichi en contaminants (Al et Cu) permettrait en cas d'attaque par une eau très acide des déchets s/s de faire précipiter les contaminants en récupérant les eaux de drainage.

- Au cours du test L1, pour les échantillons de déchets miniers, la matrice cimentaire est consommée totalement marquant le front d'altération. Les autres minéraux ne semblent pas altérés. Le relargage du soufre, l'altération des chalcopyrites et/ou de la matrice cimentaire permet la formation de gypse, avec le calcium relargé par la matrice cimentaire. On n'observe pas de formation d'ettringite. Pendant le test L1, le Cu est mis en solution car il est présent initialement dans le gel de C-S-H attaqué et dissout pendant ce test.

-
- Les cendres volantes diminuent les capacités de neutralisation basique de la solution de lixiviation des échantillons de BHM, mais ne semblent pas influencer celles des déchets miniers. Les sphères de cendres volantes ne sont pas attaquées dans les différents front d'altération. Dans les échantillons de BHM, les cendres volantes permettent la formation d'ettringite, soit par circulation de la solution poreuse dans les fractures soit par diffusion de calcium et aluminium vers les sphères de cendres volantes riches en soufre. De plus la forte teneur en portlandite dans l'échantillon Scv-DL1 et une surface spécifique plus faible indiquent que la consommation de portlandite est limitée par l'ajout des cendres volantes.

V.B. Le test de lixiviation L2

V.B.1. Objectifs d'observation et protocole

Le but de ce test L2 est de suivre les échanges dans les premiers moments de la mise en contact entre le solide et la solution aqueuse. Différentes études montrent un effet initial de "Wash-Off Effect" lors de la première mise en contact des déchets s/s et du lessivat (Catalan *et al.*, 2002b, Barna *et al.*, 1997, Islam *et al.*, 2004a-b, Garrabrants *et al.*, 2002). Cet effet initial aurait pour résultat le nettoyage du ciment, avec départ des espèces dites très solubles présentes principalement dans la solution poreuse : sodium, chlorure et potassium. On observe également une concentration anormalement élevée de cuivre.

Ce phénomène a également été mis en évidence dans les études de Catalan *et al.* (2002b). Lors de l'analyse de la solution lixiviante en sortie de la colonne de tests, ils décrivent l'apparition d'un pic de "métaux en solution" pour des valeurs de NV inférieures à 4 (NV étant le ratio volume cumulé de solution / volume de solide). Les valeurs définissant ce pic sont propres à chaque métal. Les tests sont effectués pour deux types de matériel, un matériel broyé et un monolithique ce qui induit deux comportements différents pour le relargage des métaux. Pour un matériel monolithique, on remarque un pic initial et la concentration en solution des métaux diminue jusqu'à des valeurs de $NV < 4$. Le cuivre montre le pic de plus grande solubilisation par rapport au fer, plomb et zinc. Pour le matériel broyé le pic n'est visible que pour le cuivre, mais les valeurs données ne commencent que pour un $NV = 0,5$. La solubilité des métaux diminue quand le pH tend vers 9 et réaugmente lorsque le pH du lessivat continue à diminuer pour dans ces cas là arriver à un pH inférieur à 7.

Les études de Garrabrants *et al.* (2002), parlent aussi de ce phénomène de "Wash off Effect" lors de la mise en contact initial de la solution lixiviante avec les déchets s/s. Lors de la première mise en contact, on observe un pH de la solution

lixivante nettement plus fort que pour les cycles suivants. Ce comportement suggère que le pH initial est fortement influencé par la solution poreuse et entraîne un fort relargage des hydroxydes. Cette hypothèse est validée par le fait que la conductivité de la solution suit la même évolution (plus forte lors du premier cycle que pour les suivants).

Les études effectuées par Islam *et al.* (2004a-b), montrent ce premier pic de relargage des métaux seulement pour les tests effectués à pH= 5 pour le plomb, pH = 5 et 6 pour le zinc et pH= 5, 6, 7 pour le cuivre. Le fait de ne pas voir ce pic à pH = 4 peut être dû à "l'échelle de la figure" ou à des phénomènes différents lorsque le pH est aussi acide. Les concentrations du pic initial des métaux en solution sont de 17 mg/L pour Cu, 6 mg/L pour Zn et 3 mg/L pour Pb.

Le protocole proposé pour suivre ce phénomène est présenté dans le Tableau 25. Ce test vis à décrire le comportement initial des échantillons lors d'un épisode bref de précipitation. La solution est acide, avec un pH initial de 3,0, qui évolue ensuite librement. Le temps de contact est court, les prélèvements sont effectués durant les 2 premières heures seulement.

Tableau 25 : Protocole du test de lixiviation L2.

	Test L2
ratio massique solide / liquide	1 / 20
solution lixivante	acide nitrique
pH	initial pH = 3,0, non fixé
forme de l'échantillon	disque de 3,3 cm de diamètre et 1,5 cm de hauteur.
renouvellement de la solution lixivante	non
mesure pH, Eh et conductivité	5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 120 min.
prélèvements pour analyses chimiques	5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 120 min.

V.B.2. Résultats

V.B.2.i. Evolution de la solution lixiviante des BHM

Les propriétés physico-chimiques de la solution de lixiviation de l'échantillon Sc-CL2 sont présentées dans les Figure 75. et 76

Pour une durée du test de 20 min, on remarque un saut de pH et de Eh. Le pH, passe de conditions très acides (< 4) à des conditions très basiques (> 10). Le potentiel redox, Eh, passe de conditions très oxydantes (> 500 mV) à faiblement oxydantes (100 mV). La conductivité, S, commence par diminuer, pour augmenter linéairement lorsque le pH augmente et Eh diminue.

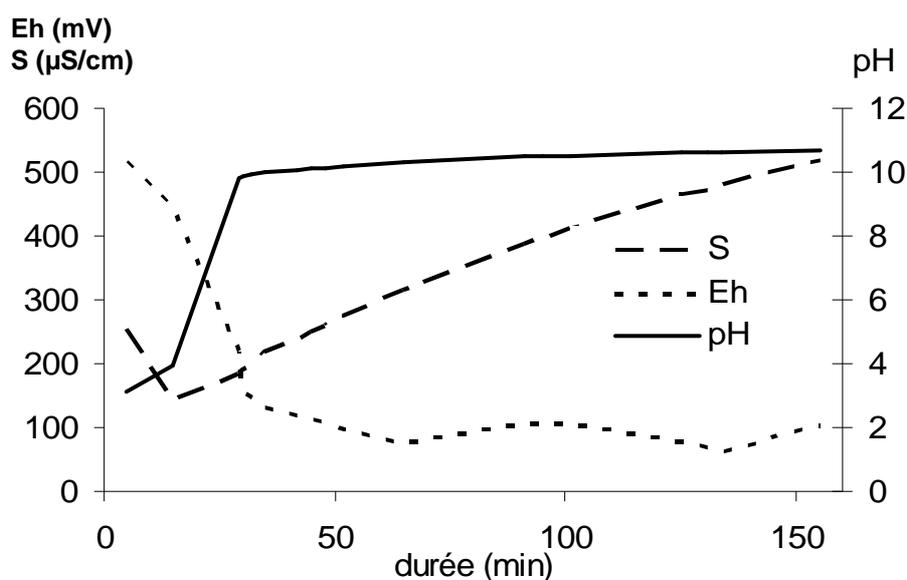


Figure 75 : Evolution des propriétés physico-chimiques de la solution de lixiviation de l'échantillon Sc-CL2.

La composition chimique, montre une augmentation quasi linéaire des concentrations en **potassium** et **sodium**, correspondant au phénomène de "Wash Off Effect" de la solution poreuse. Le **soufre** augmente également pendant ce test, de façon linéaire. Le **cuivre**, commence par diminuer, puis se stabilise à une concentration de 9 ppm. On ne remarque pas de pic de cuivre.

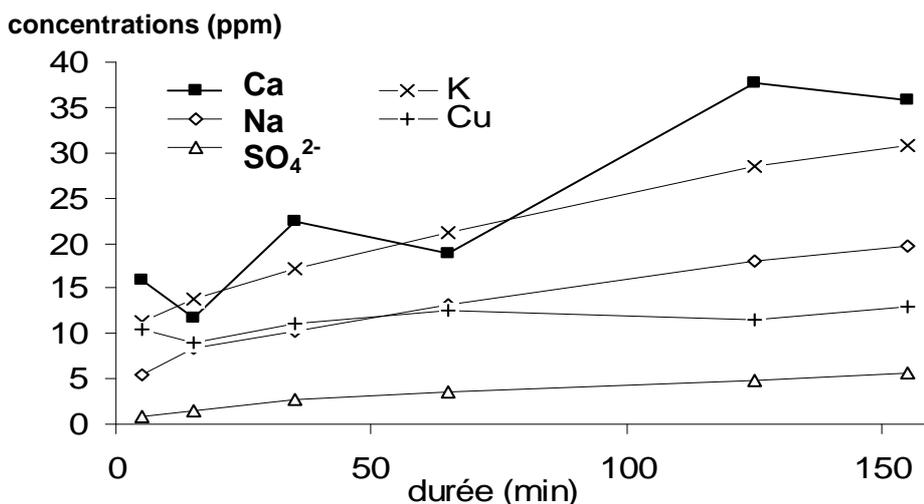


Figure 76 : Evolution de la composition chimique de la solution de lixiviation de l'échantillon Sc-CL2.

Les propriétés physico-chimiques de la solution de lixiviation de l'échantillon Scv-DL2 sont présentées dans les Figure 77 et 78.

Pour une durée du test de 60 min, on remarque un saut de pH. Le pH, passe de conditions très acides (< 4) à des conditions très basiques (> 10). Le potentiel redox, Eh, passe de conditions très oxydantes (> 500 mV) à faiblement oxydantes (150 mV). La conductivité, S, diminue initialement de 450 à 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pour augmenter lors du saut de pH et atteindre une valeur de 48 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

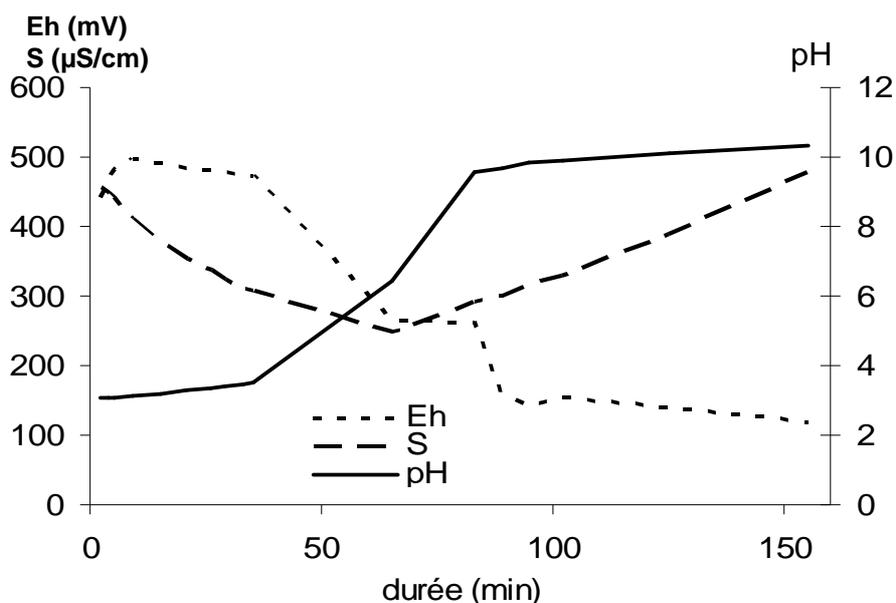


Figure 77 : Evolution des propriétés physico-chimiques et de la composition chimique de la solution de lixiviation de l'échantillon Scv-DL2.

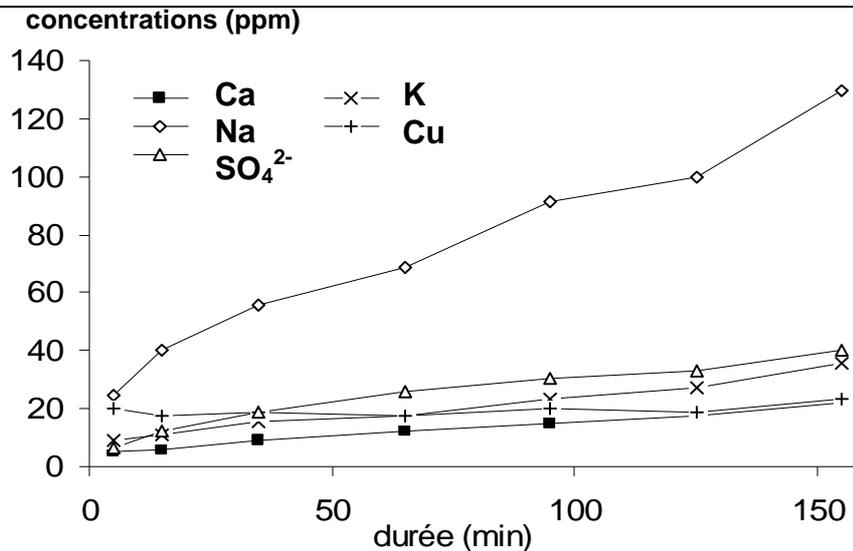


Figure 78 : Evolution de la composition chimique de la solution de lixiviation de l'échantillon Scv-DL2.

La composition chimique montre une augmentation quasi linéaire des concentrations en **potassium** et **sodium**, correspondant au phénomène de "Wash Off Effect" de la solution poreuse. Le sodium, dont la teneur est de 9,09 % dans les cendres volantes, est présent en concentration nettement plus importante que les autres éléments. La concentration en fin de test est de 120 ppm de Na et 20 ppm de K. Le **soufre** et le **calcium** augmentent également pendant ce test, de façon linéaire. Le **cuivre**, commence par diminuer, puis se stabilise à une concentration de 20 ppm. Le cuivre est plus lixivié dans cet échantillon que pour Mc-CL2. Les conditions de pH et Eh initiales, sont celles du domaine de stabilité du cuivre Cu^{2+} en solution (Figure 47); la ténorite n'est plus en début de test dans son domaine de stabilité. On ne remarque pas de pic de cuivre.

V.B.2.ii. Evolution des déchets de BHM

Les diffractogrammes des échantillons Sc-CL2 et Scv-DL2, ne montrent pas d'évolution particulière par rapport aux échantillons non lixiviés. Les observations en microscopie optique et MEB montrent la présence d'un front souligné par la diminution des phases cimentaires non hydratées. Ce front n'est pas observé pour les échantillons non lixiviés. Par la suite on le citera comme front d'hydratation. La largeur de ce front est de 0,50 mm pour l'échantillon Sc-CL2 et 0,25 à 0,30 mm pour l'échantillon Scv-DL1. Les cendres volantes augmentent la tortuosité des échantillons ce qui a pour effet de diminuer la profondeur d'hydratation des échantillons de BHM.

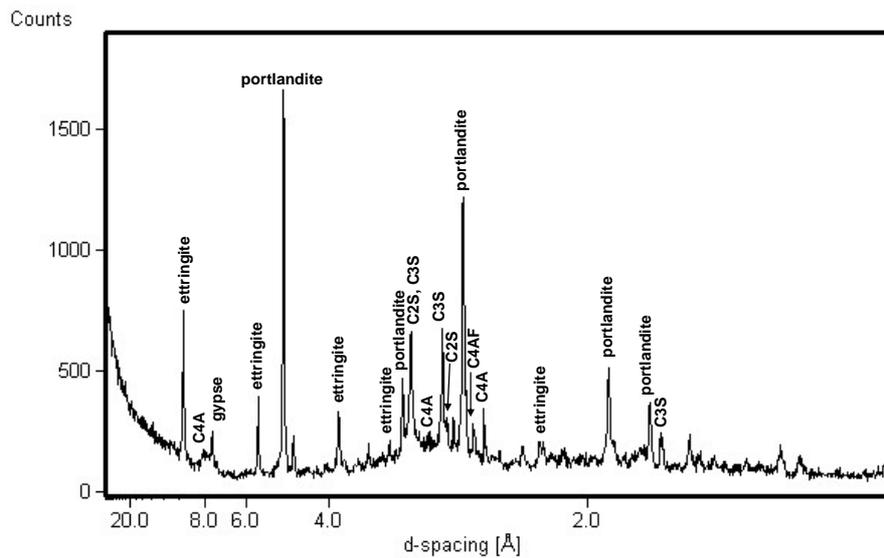


Figure 79 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Sc-CL2.

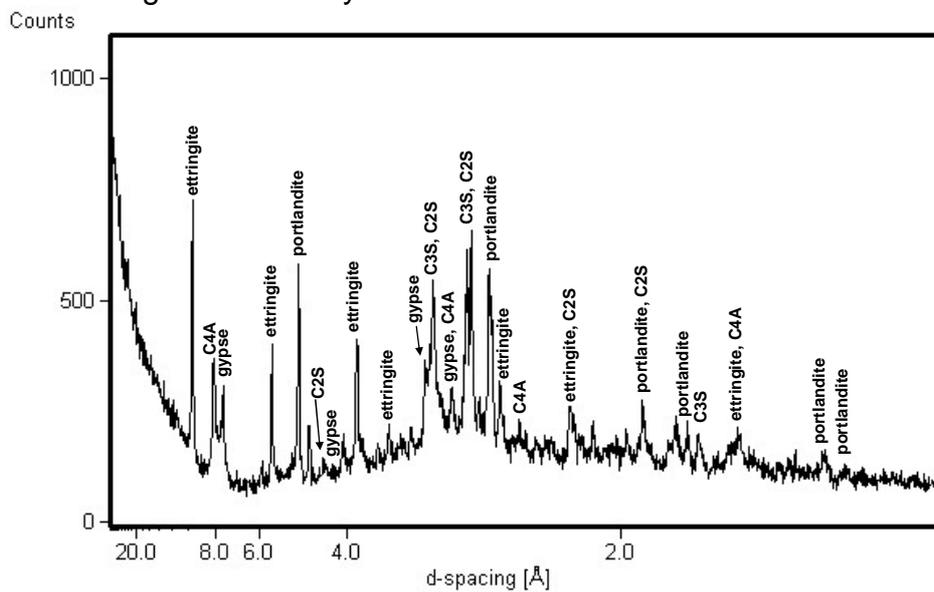


Figure 80 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Scv-DL2.

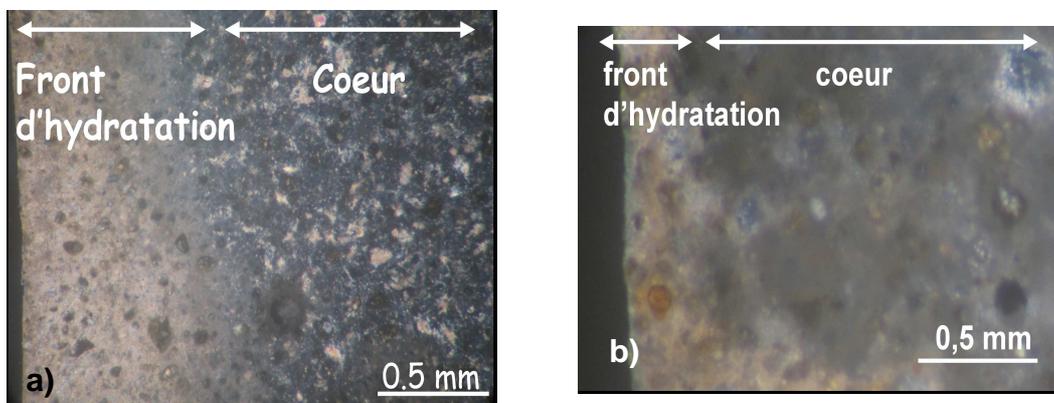


Figure 81 : Images en microscopie optique, lumière polarisée analysée, montrant le front d'hydratation de a) = Sc-CL2 et b) = Scv-DL2.

V.B.2.iii. Evolution de la solution lixiviante des déchets miniers

Les propriétés physico-chimiques de la solution de lixiviation de l'échantillon Mc-IL2 sont présentées dans la Figure 82. Le pH et le Eh évoluent de façon très progressive. Le potentiel redox, Eh, reste pratiquement constant avec une légère tendance à diminuer de 290 mV à 260 mV. Le pH pratiquement constant au cours du test montre une légère augmentation en fin de test pour atteindre une valeur de 3,3. Le pouvoir tampon est plus faible que les échantillons de BHM. L'espèce ionique majoritaire est le **calcium**, et augmente au cours du test pour atteindre une concentration de 40 ppm. Le **sodium** et le **potassium** augmentent pour atteindre des concentrations respectives en fin de test de 14 et 7 ppm. Le **cuivre** n'est pas détecté lors des 5 premières minutes, il augmente ensuite pour atteindre une valeur en fin de test de 16 ppm. Ce délai de relargage, indique qu'il n'est pas présent dans la solution poreuse. Le cuivre est relargué par diffusion du solide vers la solution de lixiviation.

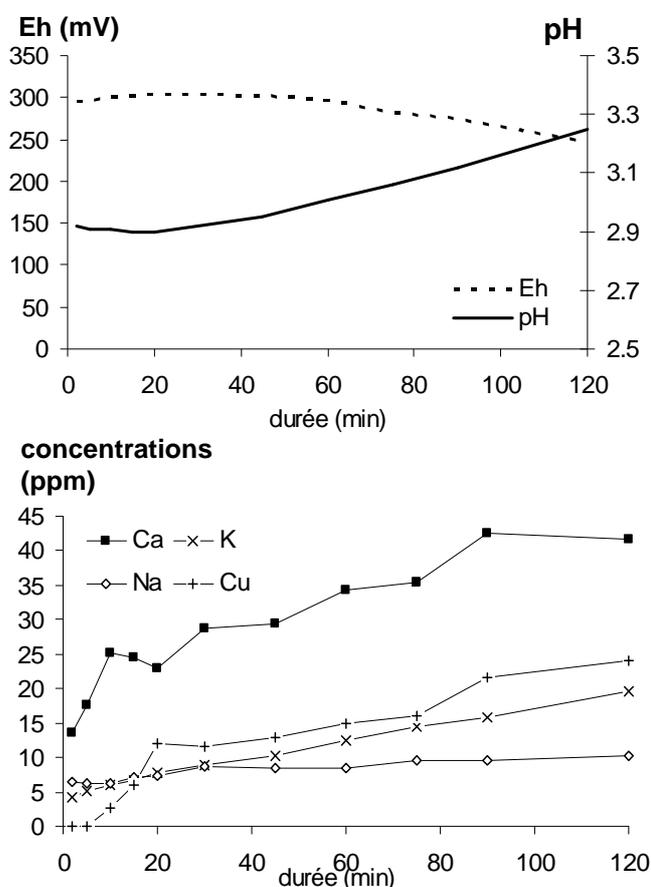


Figure 82 : Evolution des propriétés physico-chimiques et de la composition chimique de la solution de lixiviation de l'échantillon Mc-IL2.

Les propriétés physico-chimiques de la solution de lixiviation de l'échantillon Mcv-JL2 sont présentées dans la Figure 83 . Le pH et le Eh évoluent de façon très progressive. Le potentiel redox, Eh, diminue faiblement de 450 mV à 385 mV. Le pH en fin de test atteint une valeur de 3,6. Le pouvoir tampon de la matrice cimentaire est plus faible. L'espèce ionique majoritaire est le **sodium**, et augmente au cours du test pour atteindre une concentration de 22 ppm. Le **calcium** augmente au cours du test et atteint une concentration de 16 ppm. Le **potassium** augmente linéairement et sa concentration en fin de test est de 6 ppm. Le **cuivre** n'est pas détecté dans les 15 premières minutes, il augmente ensuite pour atteindre une valeur en fin de test de 12 ppm. Ce délai, indique que le cuivre relargué provient de phénomènes diffusifs depuis le solide et qu'il n'est pas présent dans la solution poreuse.

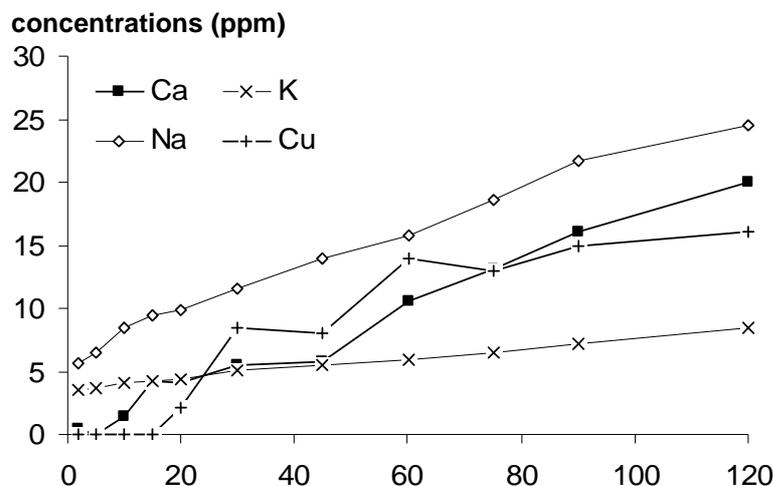
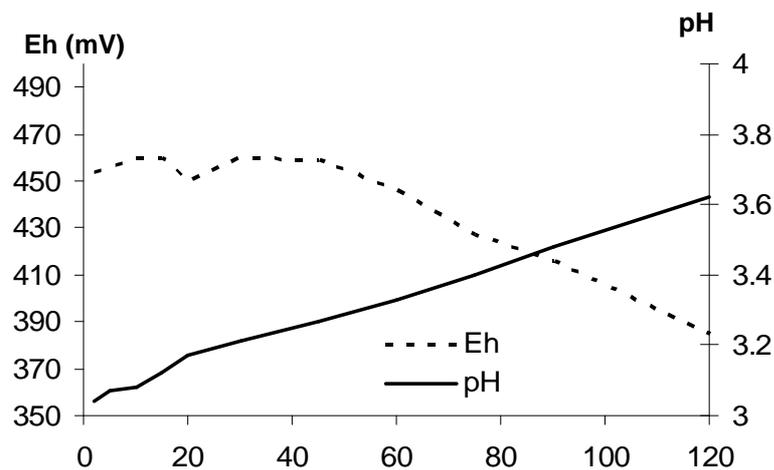


Figure 83 : Evolution des propriétés physico-chimiques et de la composition chimique de la solution de lixiviation Mcv-JL2.

Les propriétés physico-chimiques de la solution de lixiviation de l'échantillon Mc-KL2 sont présentées dans la Figure 84. Le pH et le Eh évoluent de façon très progressive. Le potentiel redox, Eh, initialement de 330 mV, augmente pour atteindre une valeur de 520 mV au bout de 75 min puis inverse sa tendance, diminue à 460 mV en fin de test. Le pH en fin de test atteint une valeur de 3,2. Le pouvoir tampon de la matrice cimentaire est faible. L'espèce ionique majoritaire est le **sodium**, et augmente au cours du test pour atteindre une concentration de 10 ppm. Le **calcium** augmente au cours du test et atteint une concentration de 9 ppm. Le **potassium** augmente linéairement et sa concentration en fin de test est de 10 ppm. Le **cuivre** n'est pas détecté les 30 premières minutes, il augmente ensuite pour atteindre une valeur en fin de test de 9 ppm. Ce délai, indique que le cuivre relargué provient de phénomènes diffusif depuis les phases solides et n'est pas présent dans la solution poreuse.

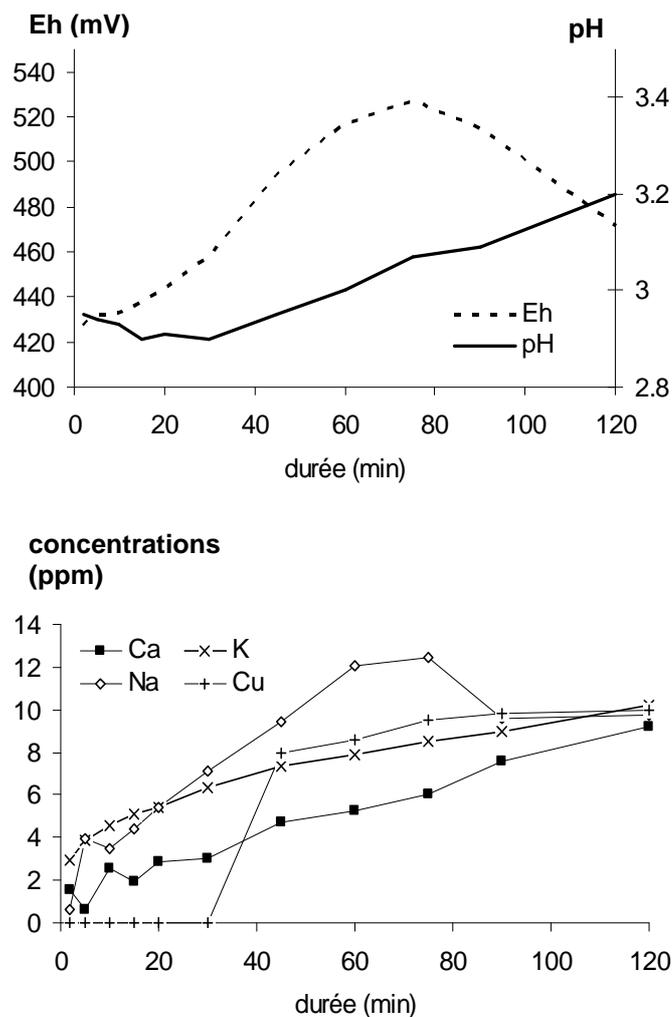


Figure 84 : Evolution des propriétés physico-chimiques et de la composition chimique de la solution de lixiviation de l'échantillon Mc-KL2.

Les propriétés physico-chimiques de la solution de lixiviation de l'échantillon Mcv-LL2 sont présentées dans la Figure 85. Le pH et le Eh évoluent de façon très progressive. Le potentiel redox, Eh, initial est de 470 mV, il augmente pour atteindre une valeur de 480 mV au bout de 75 min puis inverse sa tendance, diminue à 420 mV en fin de test. Le pH en fin de test est toujours inférieur à 3,4. Le pouvoir tampon de la matrice cimentaire est faible. L'espèce ionique majoritaire est le **cuivre**, il est absent les 10 premières minutes (absent de la solution poreuse), puis augmente pour atteindre une teneur en fin de test de 12 ppm, induit par un relargage par diffusion depuis les phases solides. Le **calcium**, le **potassium** et le **sodium** (présents dans la solution poreuse) augmentent progressivement pour atteindre des concentrations respectives en fin de test de 3 ppm, 6 ppm et 9 ppm.

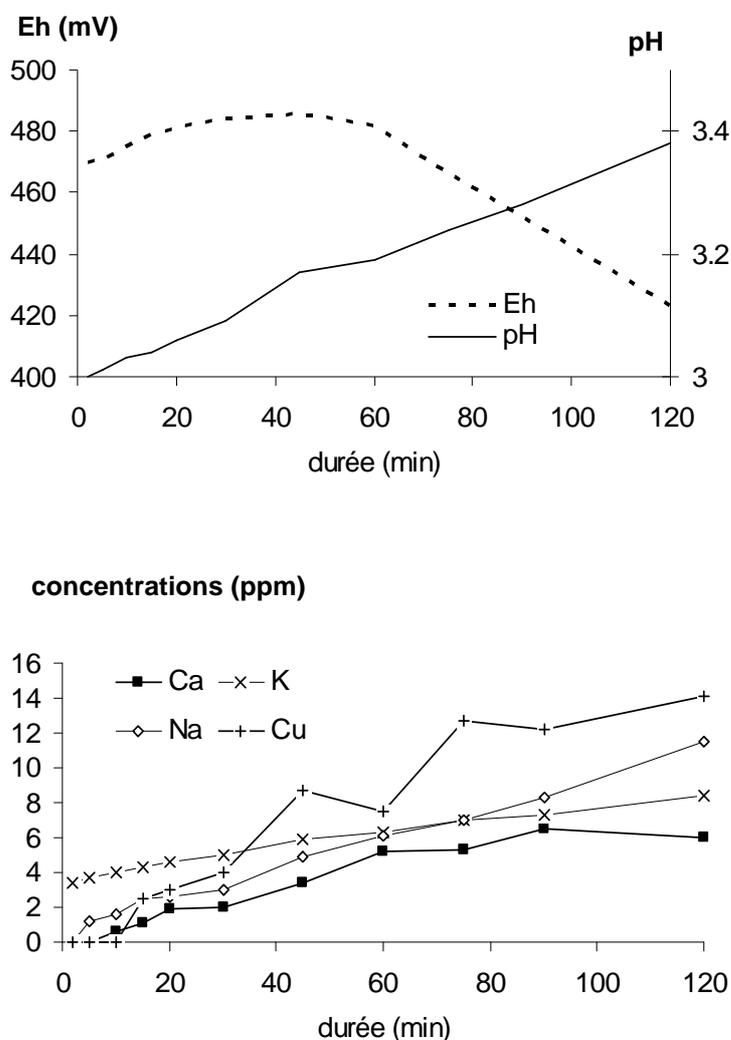


Figure 85 : Evolution des propriétés physico-chimiques et de la composition chimique de la solution de lixiviation Mcv-LL2.

V.B.2.iv. Evolution des déchets miniers

Les diffractogrammes des échantillons Mc-IL2, Mcv-JL2, Mc-KL2 et Mcv-LL2 sont présentés dans les figures 86 à 89. Ils ne présentent aucune évolution par rapport aux diffractogrammes des échantillons non lixiviés. Les observations en microscopie optique et MEB montrent la formation d'une zone d'hydratation de la matrice cimentaire (Figure 90). On n'observe aucune évolution des phases propres aux déchets miniers. Les profondeurs de la zone d'hydratation des échantillons Mc-IL2, Mcv-JL2, Mc-KL2 et Mcv-LL2 sont respectivement de 0,12 mm, 0,08 mm, 0,10 mm, et 0,07 mm.

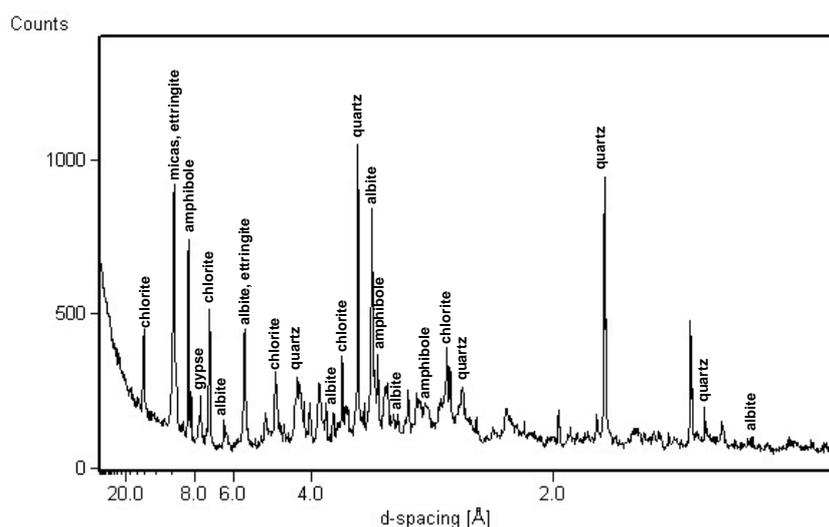


Figure 86 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Mc-IL2.

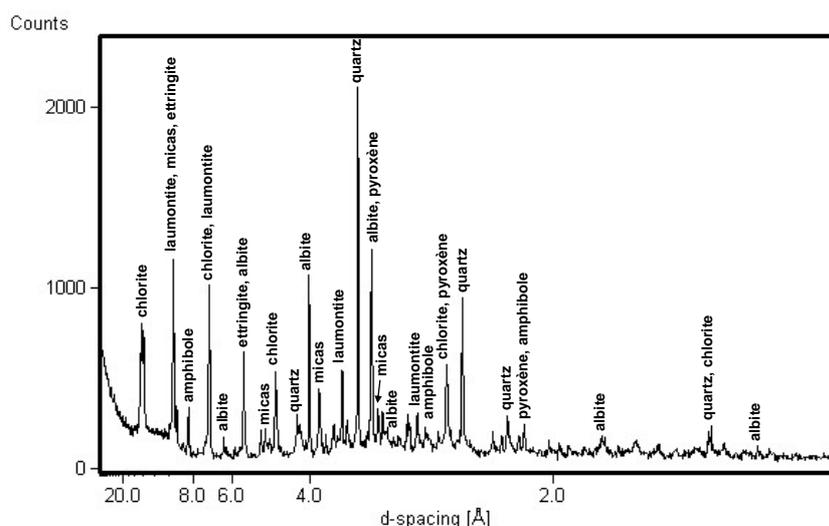


Figure 87 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Mcv-JL2.

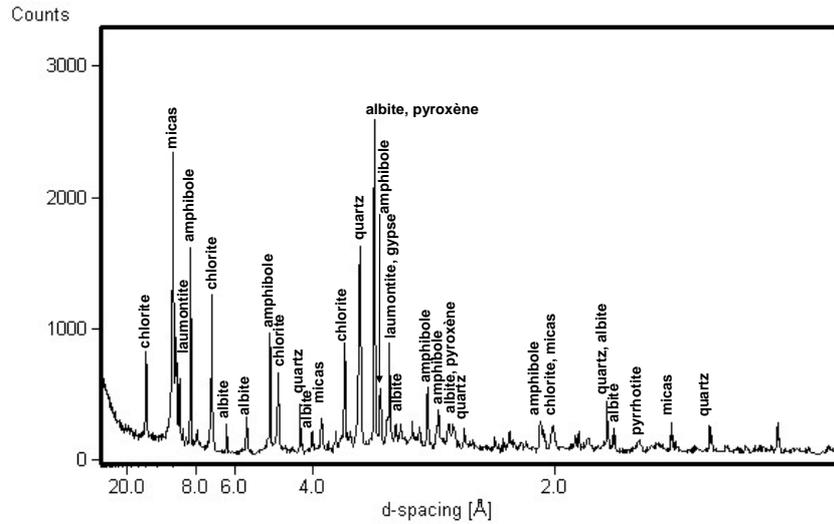


Figure 88 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Mc-KL2.

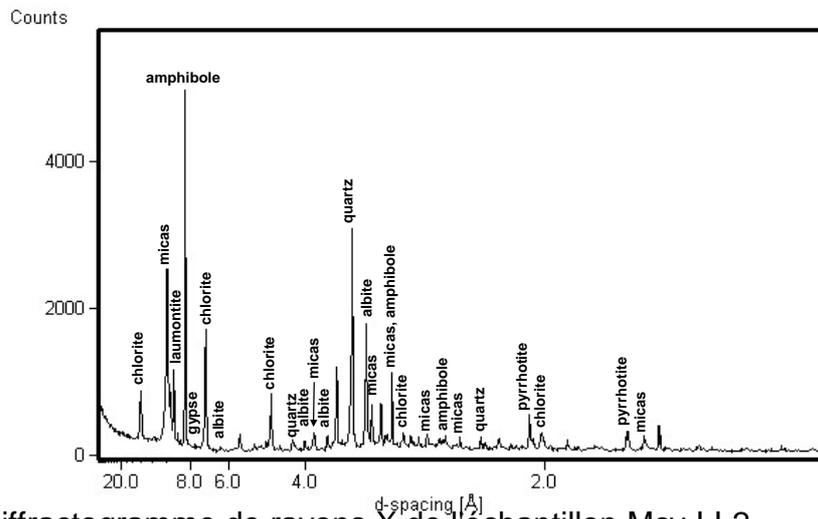


Figure 89 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Mcv-LL2.

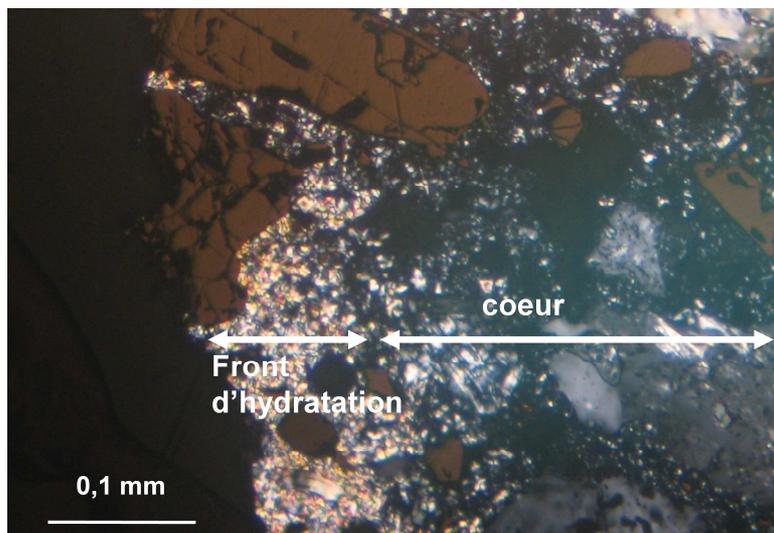


Figure 90 : Image en microscopie optique, lumière polarisée et analysée du front d'hydratation de l'échantillon Mc-KL2.

V.B.3. Conclusions sur le test L2

Nous n'avons pas pu mettre en évidence le pic initial de relargage de contaminants. Les faibles concentrations entraînent une certaine réserve sur l'interprétation de ces tests, et l'absence d'observation de ce pic de relargage. Cependant, nous avons observé certaines tendances dépendant des constituants des échantillons.

Les cendres volantes :

- induisent le sodium comme espèce majoritaire en solution,
- entraînent un relargage plus important de cuivre pour les échantillons de BHM,
- diminuent la profondeur de la zone d'hydratation de la matrice cimentaire pour tous les échantillons.

Les déchets miniers, composés seulement de 14,0 à 22,2 % d'OPC, ont un pouvoir tampon nettement plus faible que pour les échantillons de BHM dont les matrices cimentaires sont composées de 47,6 à 71,4 % d'OPC. L'état d'oxydation des déchets miniers joue également sur le relargage de calcium en augmentant sa concentration dans la solution de lixiviation à cause du gypse.

Lors de la mise en contact des échantillons avec une solution acide, les contaminants sont peu relargués (concentrations < 15 ppm). On assiste principalement à la mise en solution des ions présents dans la solution poreuse des échantillons : le sodium, le potassium et le calcium.

V.C. Le test de lixiviation L3

V.C.1. Objectifs d'observation et protocole

Ce test a pour but de suivre les interactions entre les déchets s/s comblant les galeries de mines et l'eau souterraine. L'eau souterraine coule lentement à travers les formations aquifères. Ce test va simuler la zone de saturation, avec un écoulement lent : aquifère de type fissuré. La prise en compte de l'écoulement lent entraîne un temps de contact long. Dans le protocole, le temps de mise en contact de la solution avec le solide est de 6 mois avec renouvellement mensuel de la solution à 20°C. La solution de synthèse est préparée le jour du renouvellement. La conductivité, le Eh et le pH sont mesurés de façon hebdomadaire, le protocole proposé est présenté dans le Tableau 26. Ce test voulant simuler l'effet du stockage des déchets s/s dans les galeries de mines, concerne seulement les déchets miniers s/s.

L'eau souterraine est naturellement filtrée. Cette filtration, combinée à une longue période de séjour souterrain, signifie qu'elle est ordinairement exempte de microorganismes pathogènes. La filtration naturelle signifie en outre que l'eau souterraine contient habituellement moins de matières en suspension et de matières non dissoutes que les eaux de surface. On ne prend en compte que les ions en solution. Pour avoir une eau représentative du milieu de stockage nous avons choisi une composition chimique d'eau naturelle typique des massifs de sulfures d'origine volcanique. Nous avons choisi une composition moyenne sur 6 eaux circulant dans les VMS, à une profondeur moyenne de 240 m, données par Pauwels *et al.* (2002). Le Tableau 27 donne la composition de l'eau naturelle choisie. Pour synthétiser cette eau souterraine nous avons choisi les constituants selon leurs compositions et solubilités (Tableau 28).

Pour vérifier les indices de saturation, de la composition de cette eau nous utilisons le programme d'équilibre géochimique VMINTEQ, Allison *et al.* (1991). Seul le gypse peut précipiter mais son indice de saturation reste faible (0,274). La quantité d'eau de synthèse est préparée le jour de chaque renouvellement de la solution de lixiviation.

Le fer n'est pas intégré dans l'eau de synthèse car il a une faible concentration dans la composition moyenne de l'eau naturelle ($9,85 \cdot 10^{-6}$), par rapport à sa teneur dans les déchets miniers (supérieure à 25 %). Nous avons utilisé des sels hydratés pour la préparation de l'eau de synthèse ainsi les quantités nécessaires sont plus importantes et diminuent les erreurs lors des différentes pesées. Le sodium et le soufre présentent des valeurs un peu différentes de celles recherchées. La différence est faible pour le soufre : 5,02 %. Pour le sodium, la différence est de 15,44 %, néanmoins cet élément est constitutif de l'eau de porosité des matrices cimentaires et est rapidement mis en solution.

Tableau 26 : Protocole du test de lixiviation L3.

Paramètres	Test L3
ratio massique solide / liquide	1 / 20
forme de l'échantillon	disque de 3,3 cm de diamètre et 1,5 cm de hauteur.
solution lixivante	eau synthétisée sur un modèle d'eau naturelle
pH	non fixé
renouvellement de la solution lixivante	mensuel
mesure pH, Eh et conductivité	hebdomadaire
prélèvements pour analyses chimiques	mensuels
durée totale	6 mois

Tableau 27 : Composition de l'eau naturelle du Test L3, d'après Pauwels *et al.* (2002).

		moyenne (n=6)	écart type
pH		6,68 ^a	-
Eh (mV)		303	92
EC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)		1 036	86
mol/L	Ca ²⁺	$2,53.10^{-03}$	$4,19.10^{-04}$
	Fe ³⁺	$9,85.10^{-06}$	$1,41.10^{-05}$
	K ⁺	$3,40.10^{-05}$	$4,86.10^{-06}$
	Mg ²⁺	$1,64.10^{-03}$	$2,25.10^{-04}$
	Mn ²⁺	$4,29.10^{-05}$	$1,57.10^{-05}$
	Na ⁺	$2,64.10^{-03}$	$5,84.10^{-04}$
	Si ⁴⁺	$3,13.10^{-04}$	$4,63.10^{-06}$
	HCO ₃ ⁻	$2,53.10^{-03}$	$8,60.10^{-04}$
	Cl ⁻	$3,59.10^{-03}$	$7,55.10^{-04}$
	SO ₄ ⁻²	$2,27.10^{-03}$	$6,96.10^{-04}$

^a La valeur du pH moyen a été calculée comme l'opposé du log des concentrations moyennes en H⁺

Tableau 28 : Composants et quantités utilisées pour la préparation de l'eau de synthèse L3.

Elément	valeurs souhaitées (mol/L)	(MgCl ₂ .6H ₂ O)	(CaCl ₂ .2H ₂ O)	(KHCO ₃)	(NaHCO ₃)	Na ₂ SiO ₃ .9H ₂ O	(CaSO ₄ .2H ₂ O)	Total	% différence ¹
calcium	$2,53.10^{-03}$	-	$1,40.10^{-04}$	-	-	-	$2,39.10^{-03}$	$2,53.10^{-03}$	0,01
potassium	$3,40.10^{-05}$	-	-	$3,40.10^{-05}$	-	-	-	$3,40.10^{-05}$	0
magnésium	$1,64.10^{-03}$	$1,64.10^{-03}$	-	-	-	-	-	$1,64.10^{-03}$	0
sodium	$2,64.10^{-03}$	-	-	-	$2,50.10^{-03}$	$6,26.10^{-04}$	-	$3,12.10^{-03}$	15,44
silicium	$3,13.10^{-04}$	-	-	-	-	$3,13.10^{-04}$	-	$3,13.10^{-04}$	0
carbonates	$2,53.10^{-03}$	-	-	$3,40.10^{-05}$	$2,50.10^{-03}$	-	-	$2,53.10^{-03}$	0
chlorure	$3,59.10^{-03}$	$3,28.10^{-03}$	$2,80.10^{-04}$	-	-	-	-	$3,59.10^{-03}$	0
sulfates	$2,27.10^{-03}$	-	-	-	-	-	$2,39.10^{-03}$	$2,39.10^{-03}$	5,02
Masse molaire (g/mol)		203,30	147,01	100,11	84,01	284,20	172,17		
QSP pour 30l (en g)		10,00	0,62	0,11	6,3	2,67	9,77		

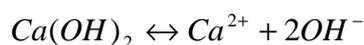
¹ % différence = (quantité souhaitée / quantité ajoutée) * 100

V.C.2. Résultats

V.C.2.i. Evolution de la solution lixiviante

Les propriétés physico-chimiques des solutions de lixiviation sont présentées dans la Figure 91. Les courbes dites de « référence », apparaissent en rouge sur les graphiques et servent de témoin. Elles indiquent la composition initiale de l'eau de synthèse et l'évolution de cette solution avec les mêmes conditions de stockage et d'analyse que les échantillons.

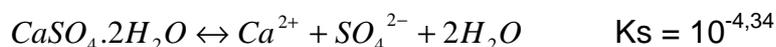
Le pH se stabilise à des valeurs plus basses pour la plupart des échantillons, à partir du deuxième cycle, comparées à celles du premier cycle. Parallèlement on assiste à un fort relargage de calcium (Figure 92a). Ce phénomène peut être imputé à la dissolution de la portlandite de la matrice cimentaire selon la réaction suivante :



Le produit de solubilité de la portlandite est $K_s = 10^{-5,2}$. Le pH se stabilise au bout de la 2^{ème} semaine après chaque cycle batch. Les déchets miniers non oxydés (Mc-KL3 et Mcv-LL3) montrent des valeurs de pH en fin du premier cycle de 9,5 à 10,8. Les pH moyens à la fin du 1^{er} cycle pour les DdC oxydés, Mc-IL3 et Mcv-JL3, sont respectivement de 9,9 et 8,2. Lors du second cycle les courbes de valeurs de pH sont proches et se stabilisent dès la seconde semaine à environ $8,0 \pm 0,2$.

Le potentiel redox, Eh, diminue durant chaque cycle. Les valeurs atteintes à la fin du premier cycle varient de 410 à 245 mV. Les valeurs les plus élevées concernent les DdC oxydés avec une matrice de ciment Portland seul. Au cours de chaque cycle le potentiel redox diminue et se situe dans une gamme de valeur de 80 à 190 mV.

L'évolution de la conductivité durant le 1^{er} cycle, des échantillons Mc-IL3 et Mcv-JL3 (DdC oxydés) sont deux fois supérieures aux échantillons non oxydés et parallèlement les teneurs en soufre et en calcium de la solution sont plus élevées. La dissolution du gypse pourrait en être la cause. La dissolution du gypse se fait selon l'équation suivante :



Le produit de solubilité du gypse est $K_s = 10^{-4,34}$. Cette dissolution entraîne donc de fortes teneurs de Ca et S en solution. Par la suite les valeurs de conductivité sont homogènes et se stabilisent rapidement pour des valeurs comprises entre 0,8 et 1,2 mS/cm.

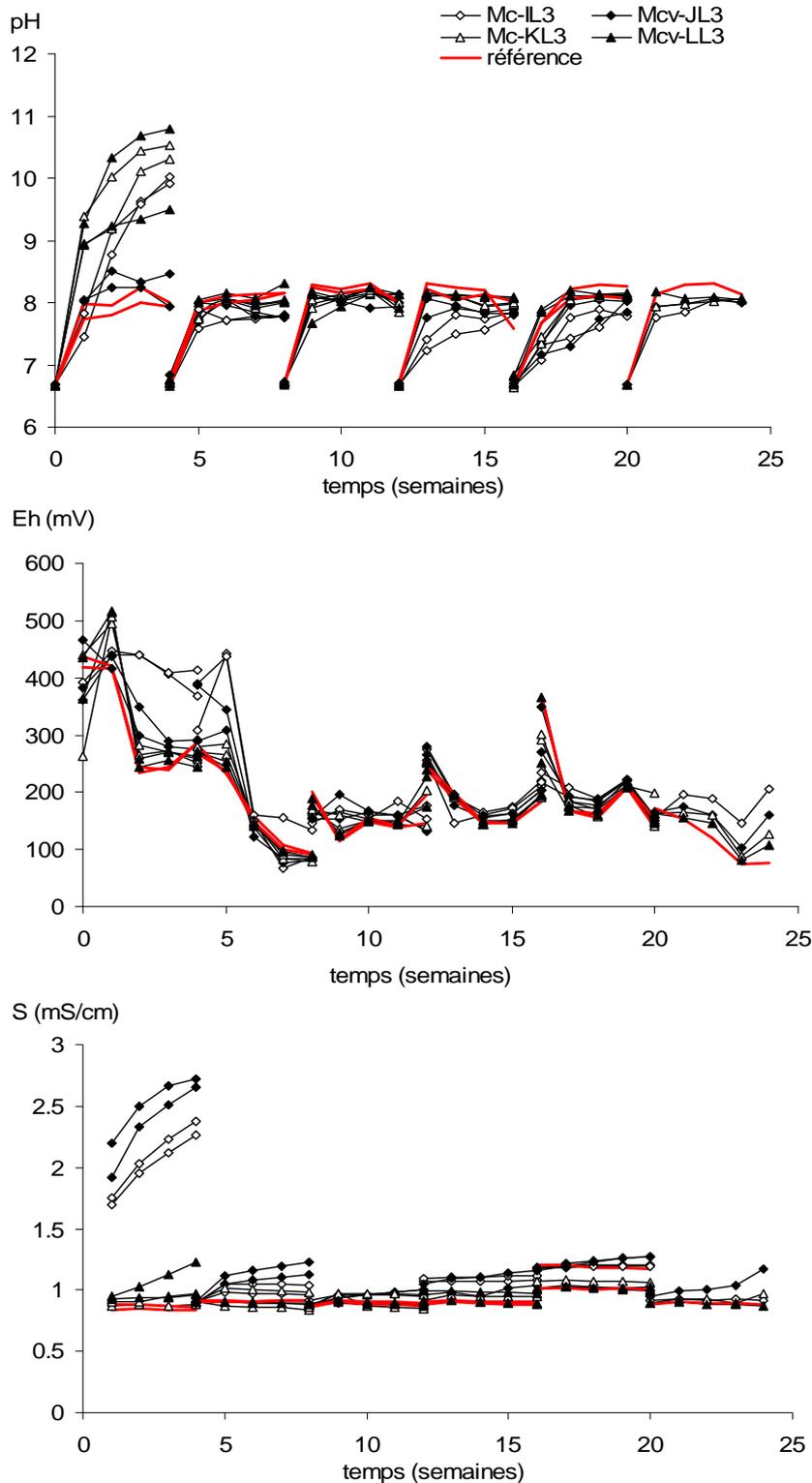


Figure 91 : Evolution des propriétés physico-chimiques de la solution de lixiviation pendant le test L3 pour les échantillons Mc-I, Mcv-J, Mc-K, Mcv-L.

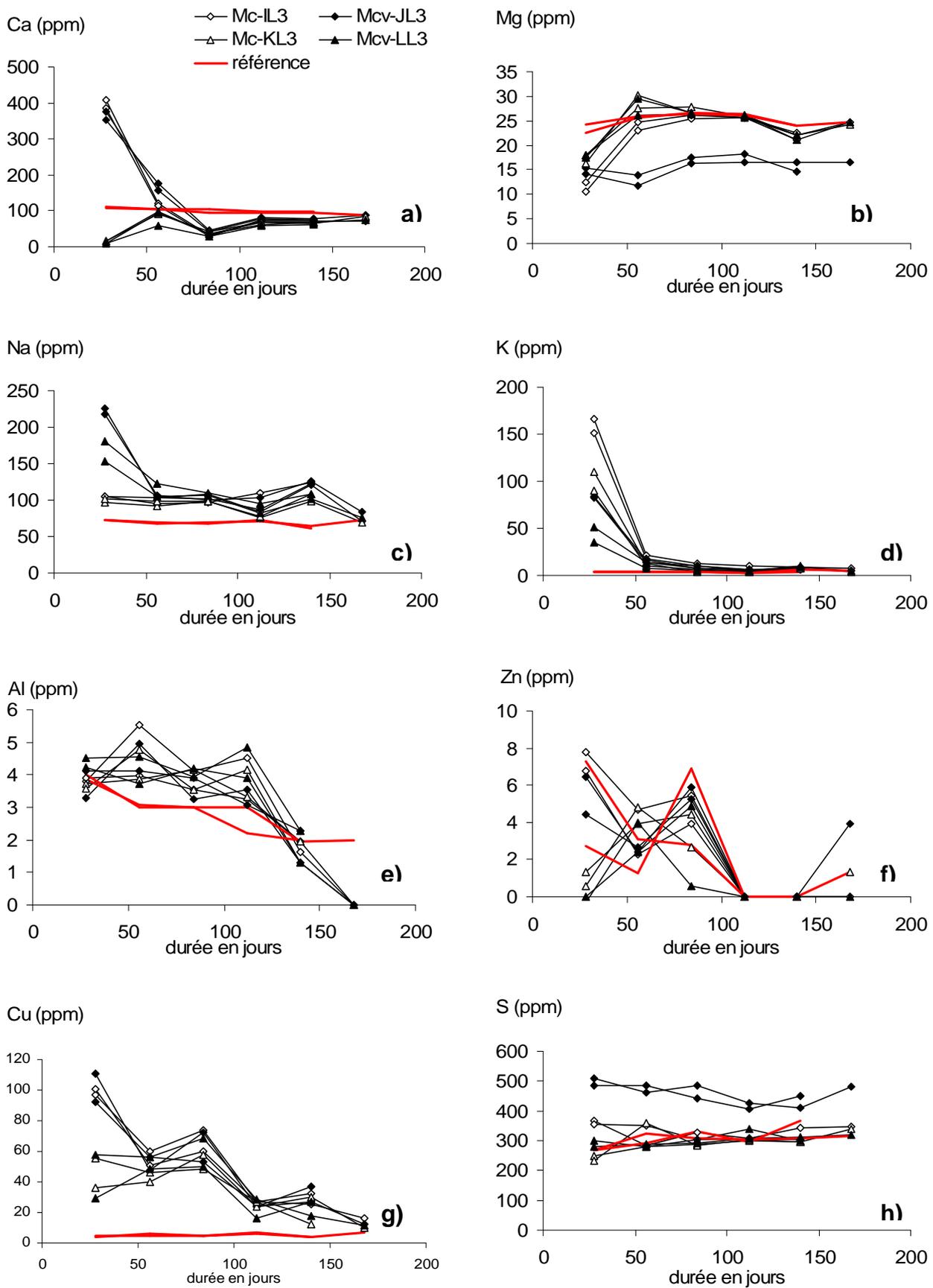


Figure 92 : Evolution chimique de la solution lixiviante du test L3.

La Figure 92, présente l'évolution de la composition chimique des solutions de lixiviation des échantillons de déchets miniers s/s, en fin de chacun des six cycles de renouvellement des cellules batchs. Les courbes de référence, représentent l'eau de synthèse, ayant les mêmes conditions de stockage en flacon que ceux des échantillons. Les courbes sont homogènes et reproductibles.

Le calcium (Figure 92a), lors du premier batch présente des valeurs très élevées pour les échantillons de déchets miniers oxydés. Cela correspond aux échantillons ayant des conductivités élevées lors du 1^{er} cycle et est induit par la dissolution de gypse. Durant les cycles suivant, les concentrations restent inférieures à 90 ppm de Ca et sont plus faibles que celle de l'eau synthétisée (référence), et correspondent à la formation d'une zone de carbonatation depuis la solution.

Le magnésium (Figure 92b), a des concentrations plus faibles pour l'échantillon Mc-JL3. Les teneurs des autres échantillons sont homogènes à celle de l'eau de synthèse.

Le sodium (Figure 92c), présente des teneurs plus élevées que l'eau de synthèse. Na est relargué par les échantillons. Le relargage est plus important pour les 1ers cycles et souligne l'effet de nettoyage de la solution poreuse. Les valeurs de sodium en solution sont plus importantes pour les échantillons avec des CV contenant initialement plus de sodium.

Le potassium (Figure 92d), présente la même évolution que le sodium, avec un relargage plus important pour le 1^{er} cycle, effet de "Wash Off Effect" de la matrice cimentaire. Les teneurs des échantillons dont la matrice cimentaire contient des cendres volantes sont inférieures à celles sans cendres volantes. Durant les cycles 2 à 6, les teneurs sont proches de celles de la solution de référence.

L'aluminium (Figure 92e), et **le zinc** (Figure 92f), présentent des concentrations en solution très faible (< 8 ppm), qui tendent à diminuer au cours des cycles. Une réserve s'impose sur l'exploitation de la tendance de l'évolution des ces deux éléments.

On remarque que les DdC, aussi bien oxydés que non oxydés, contiennent plus de zinc que de cuivre. Le relargage du zinc est nettement moins important que le cuivre. Le zinc s'intègre facilement dans la structure des C-S-H et sera donc difficilement relargué, Ziegler *et al.*, 2001. Dans les C-S-H, il peut être (i) substitué isomorphiquement au calcium, (ii) incorporé dans les espaces interfoliaires du CSH, (iii) lié avec les surfaces internes du CSH, et (iv) être absorbés dans des sites Si-O.

Le cuivre (Figure 92g), présente lors du 1^{er} cycle des valeurs de mise en solution nettement supérieures pour les échantillons de déchets miniers oxydés par rapport aux déchets miniers réduits. Les teneurs en solution sont nettement plus importantes que lors du test L2. Le temps de contact est long et ces fortes teneurs proviennent de phénomène diffusif depuis la phase PA₁ car la chalcopirite diffuse peu. Durant les cycles suivants, les valeurs de cuivre pour les solutions de lixiviation diminuent et se rapprochent au 6^{ème} cycle des valeurs de la solution de référence. Les phénomènes de diffusion sont limités par :

- la formation de la couche de carbonatation agissant comme un bouclier
- une couche croissante de matériel à traverser par diffusion pour atteindre la solution de lixiviation.

Ces phénomènes entraînent une diminution de 80 % du relargage du cuivre. En fin de test, le relargage du cuivre est inférieur à 15 ppm, et admissible sur le critère teneur en métaux pour la qualité des eaux de ruissellement par l'arrêté du 30 décembre 2002.

Le soufre (Figure 92h), pour les échantillons Mc-IL3, Mc-KL3 et Mcv-LL3 a des concentrations homogènes, qui n'évoluent pas au cours des cycles, et restent proches des concentrations de référence. Les concentrations sont comprises dans une gamme de 330 ± 30 ppm. Pour l'échantillon Mc-JL3 (DdC non oxydés et OPC seul), l'état d'oxydation semblent influencer sur le relargage de soufre, la dissolution du gypse et la dissolution des oxy-hydroxy-sulfates de fer peuvent expliquer ces teneurs 40 % plus élevées que pour les autres échantillons. Les valeurs sont également stables au cours des cycles et appartiennent à une gamme de valeurs de 450 ± 50 ppm.

La Figure 93, présente la quantité d'acide (HCl) en meq à ajouter à la solution de lixiviation pour atteindre un pH de 4,2. Les pH des solutions de lixiviation étant proches de 8, les mesures de la quantité d'acide à ajouter pour atteindre un pH de 8,3 n'étaient pas précises, et ne sont pas présentées. Cette mesure indique, qu'au fur et à mesure des cycles, la capacité de neutralisation acide (CNA) ne diminue pas et aurait même tendance à augmenter. Cette tendance est expliquée par la formation d'une zone de carbonatation à la surface des échantillons, formation décrite ci-dessous.

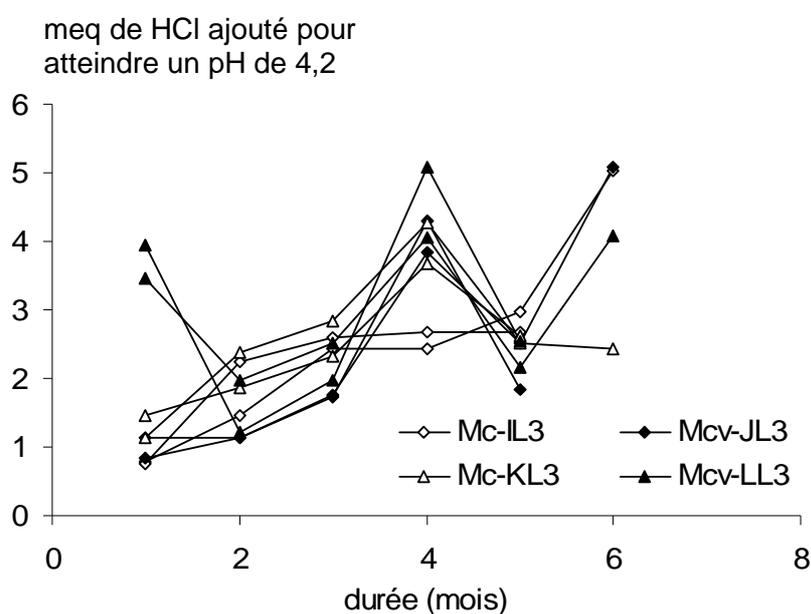


Figure 93 : Capacité de neutralisation acide pour les échantillons Mc-IL3, Mcv-JL3, Mc-KL3 et Mcv-LL3.

V.C.2.ii. Evolution des déchets miniers

Les observations en microscopie optique et en MEB, montrent la formation d'une zone d'hydratation et d'une zone blanche recouvrant les surfaces inférieures et supérieures des quatre échantillons de déchets miniers s/s pendant le test L3 (Figure 94).

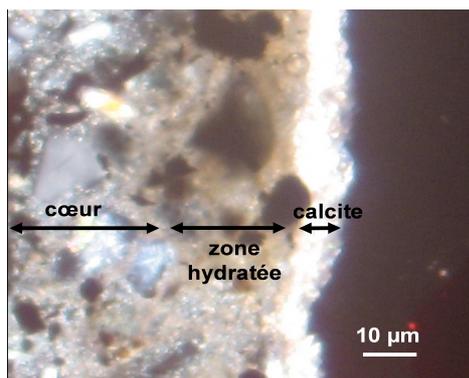


Figure 94 : Image en microscopie optique en lumière polarisée et analysée, de l'échantillon Mc-KL3.

Les diffractogrammes montrent la formation d'une phase supplémentaire : la calcite. La caractérisation en DRX, ne montre aucune disparition de phases des composants initiaux des échantillons de déchets miniers. Le diffractogramme de l'échantillon Mc-IL3 est présenté dans la Figure 95.

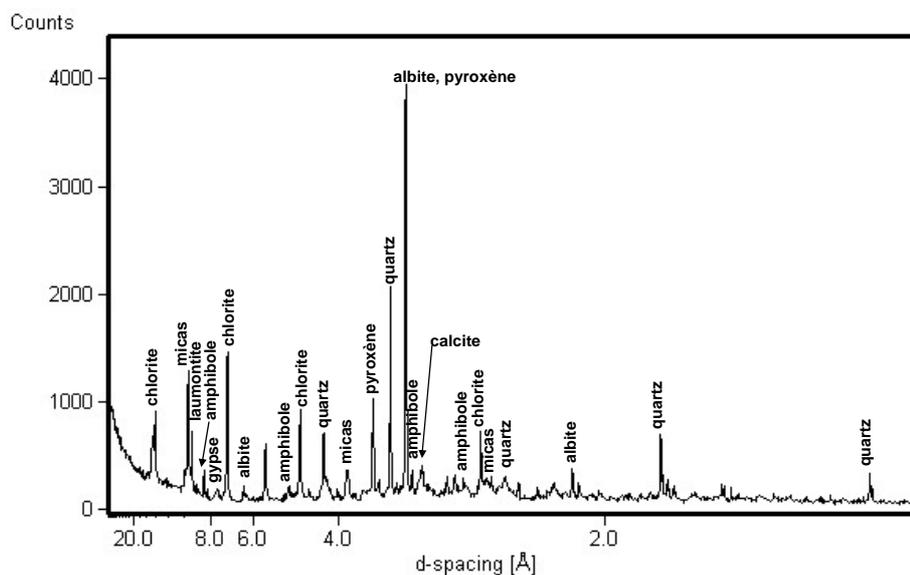


Figure 95 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Mc-IL3.

La Figure 96 présente une cartographie d'un spinel et d'une pyrite enrobés dans une matrice d'oxydes de fer. On peut voir que le spinelle n'est pas altéré et aucun phénomène de diffusion du zinc vers les oxydes de fer n'est observé.

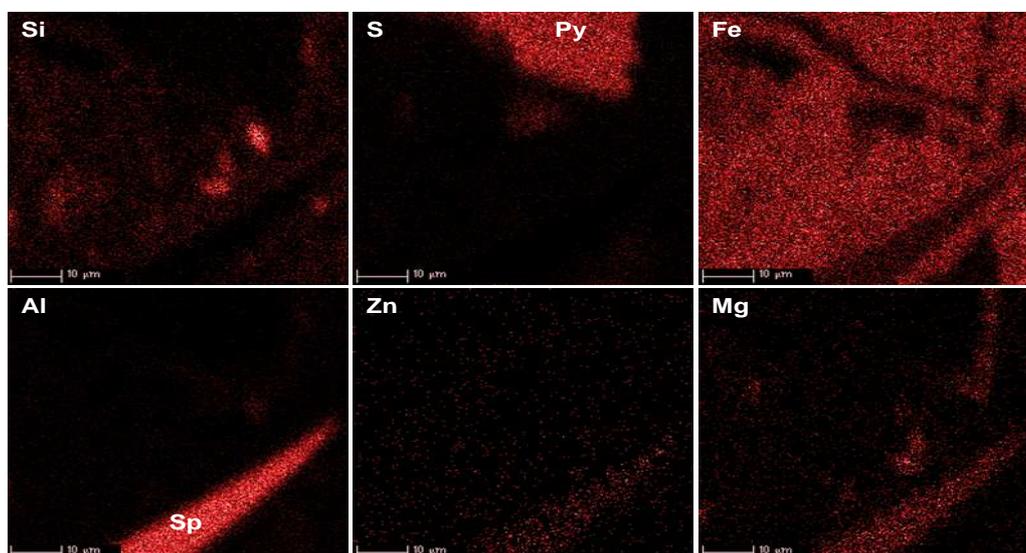


Figure 96 : Cartographie élémentaire à la microsonde d'un spinel dans un amas ferreux de l'échantillon Mc-IL3, Sp = spinel et Py = pyrite.

La zone de carbonatation :

La Figure 97 présente une image en MEB de la surface de carbonatation de l'échantillon Mc-KL3. La zone de carbonatation recouvre l'ensemble de la surface des échantillons. La zone de carbonatation dépend de la présence de CV dans la matrice cimentaire. La largeur de la zone de carbonatation est de 8 µm pour Mc-IL3, 20 µm pour Mcv-JL3, 9 µm pour Mc-KL3 et 22 µm pour Mcv-LL3. Les cendres volantes semblent agir comme socle pour la germination de la calcite. Les analyses en spectroscopie Raman ont permis la caractérisation de cette zone de carbonatation, Figure 98. Les spectres révèlent la présence de Calcite : CaCO_3 . Cette zone de carbonatation est attribuée à la précipitation du Ca et des ions carbonates présent dans la solution d'eau de synthèse. Cette zone de carbonatation n'est pas observée pour les échantillons non lixiviés. Cette formation est observée pendant le test. Cette couche de carbonate de calcium va jouer un rôle de bouclier pour le relargage d'éléments des déchets de mine s/s.

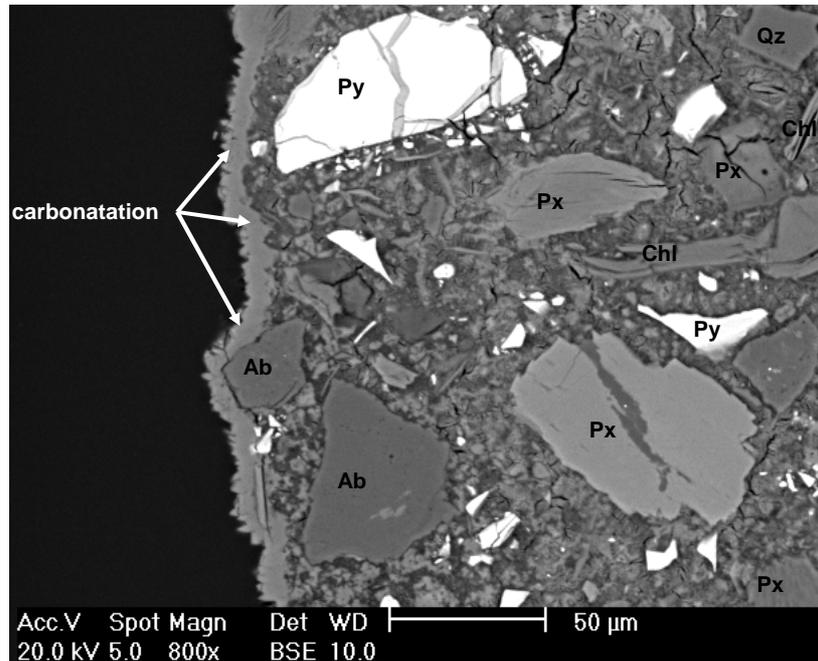


Figure 97 : Image en MEB montrant la zone de carbonatation de l'échantillon Mc-KL3, avec Ab = albite, Chl = chlorite, Px = pyroxène, Py = pyrite, et Qz = quartz.

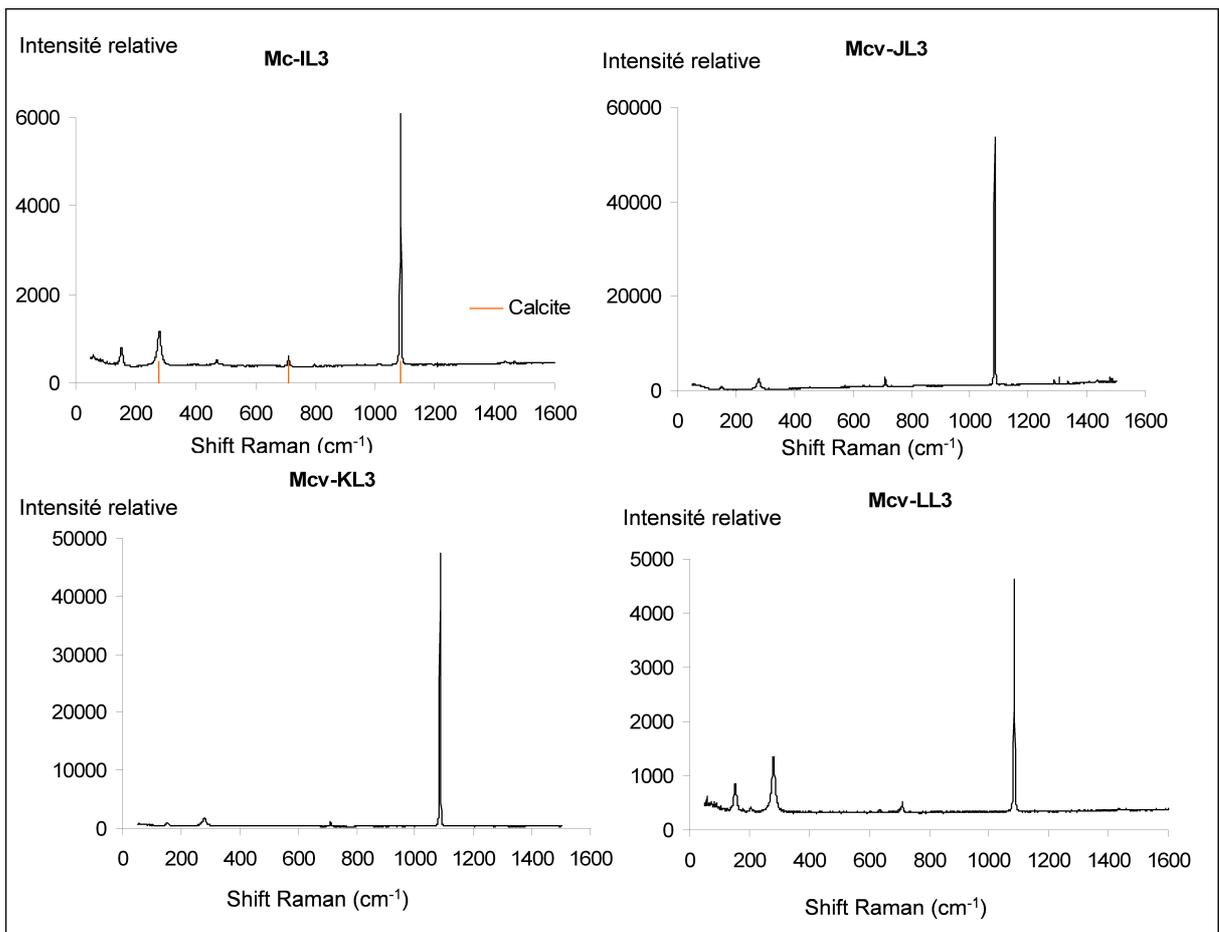


Figure 98 : Spectre Raman, de la zone de carbonatation des échantillons, Mc-IL3, Mcv-JL3, Mcv-KL3 et Mcv-LL3.

Nous avons réalisé des cartographies élémentaires à la microsonde pour voir si les contaminants avaient migré vers la calcite pour former de la malachite ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) ou de la smithsonite (ZnCO_3). La Figure 99 présente la cartographie de la zone de contact entre une sphalérite et la calcite. Le zinc n'a pas migré vers la zone de carbonatation. La calcite montre la présence locale de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). La Figure 100 présente la cartographie de la zone de contact entre une chalcopryrite et la calcite. Le cuivre et le fer n'ont pas migré vers la zone de carbonatation.

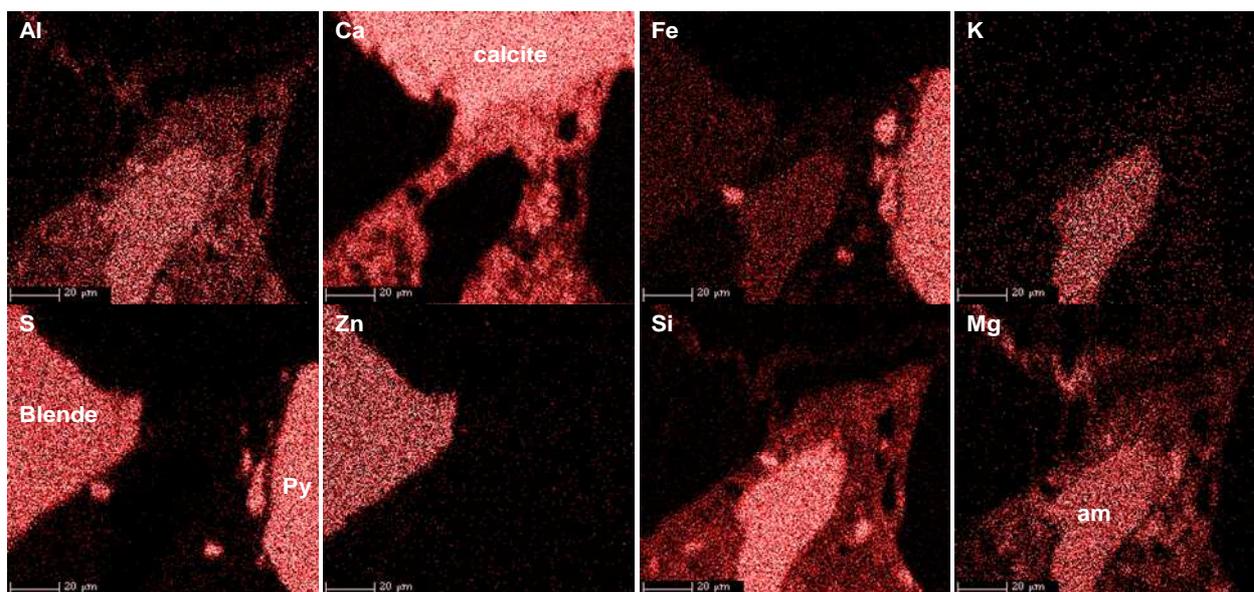


Figure 99 : Cartographie élémentaire à la microsonde de l'échantillon Mcv-LL3 montrant la zone de contact entre la carbonatation et une sphalérite, am = amphibole, py = pyrite.

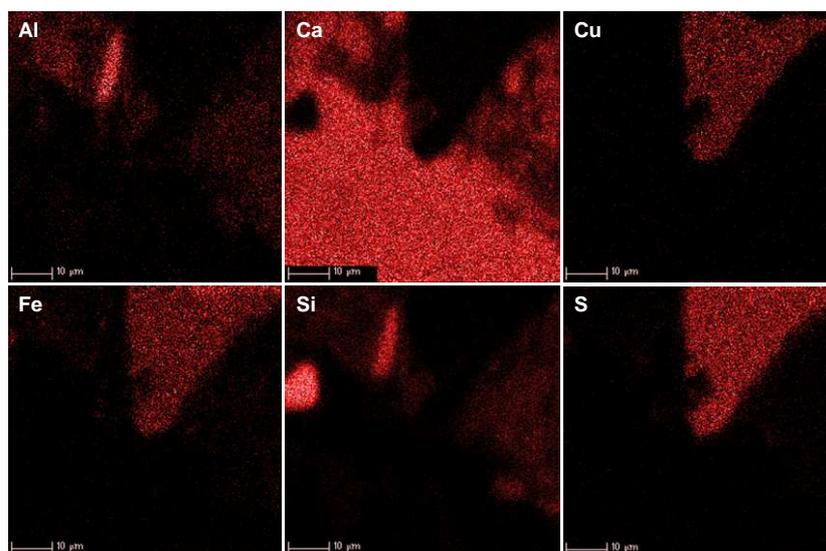


Figure 100 : Cartographie élémentaire à la microsonde, du contact d'une chalcopryrite et de la zone de carbonatation de l'échantillon Mcv-LL3.

La formation d'ettringite :

Les observations en MEB, de l'échantillon Mcv-LL3, montrent la présence d'ettringite associée à deux phases différentes. L'ettringite n'a pas été observée pour les échantillons de déchets miniers s/s non lixiviés. La Figure 101 montre la formation d'ettringite à partir d'une sphère de cendres volantes. La formation de cette phase a entraîné la fracturation locale de l'échantillon. Cette sphère de cendres volantes se trouve en bordure de l'échantillon, et proche de la pyrite. La Figure 102 montre la formation d'ettringite à partir d'une phase cimentaire non hydratée de C4AF. Le spectre EDS obtenu en MEB de cette ettringite est présenté dans la Figure 103. Ce spectre révèle la substitution de l'aluminium par le fer, pour former une ettringite ferrifère ayant pour formule chimique : $\text{Ca}_6\text{Al}_{1,02}\text{Fe}_{0,98}(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Aucune de ces ettringites ne révèle la présence de cuivre.

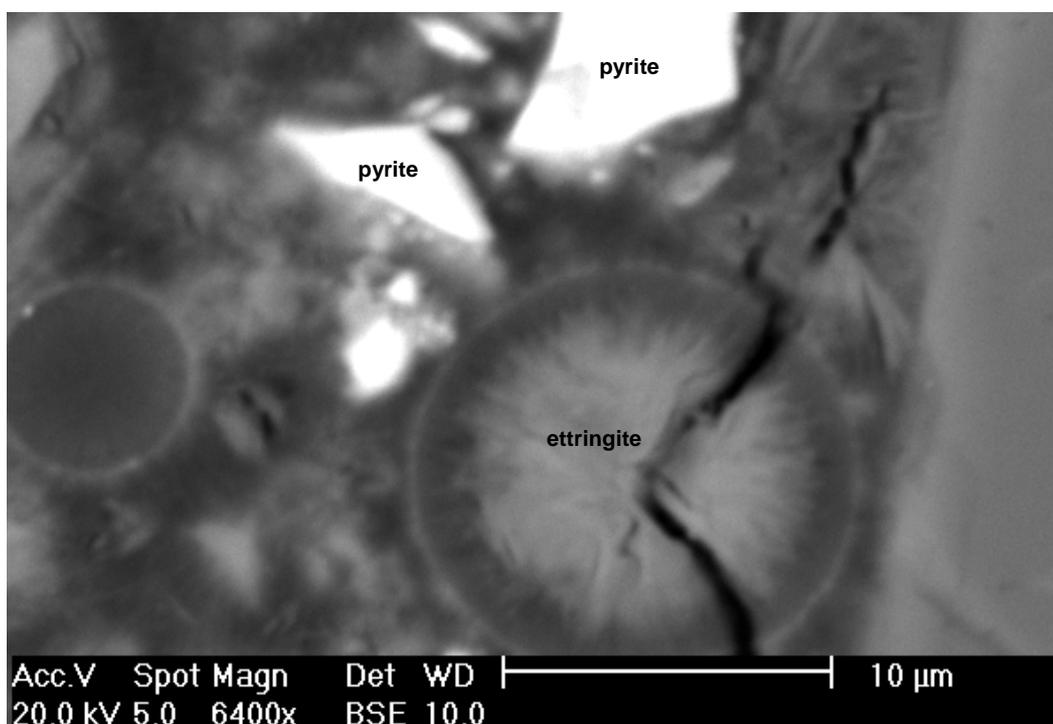


Figure 101 : Image en BSE de la formation d'ettringite à partir d'une sphère de cendres volantes de l'échantillon Mcv-LL3.

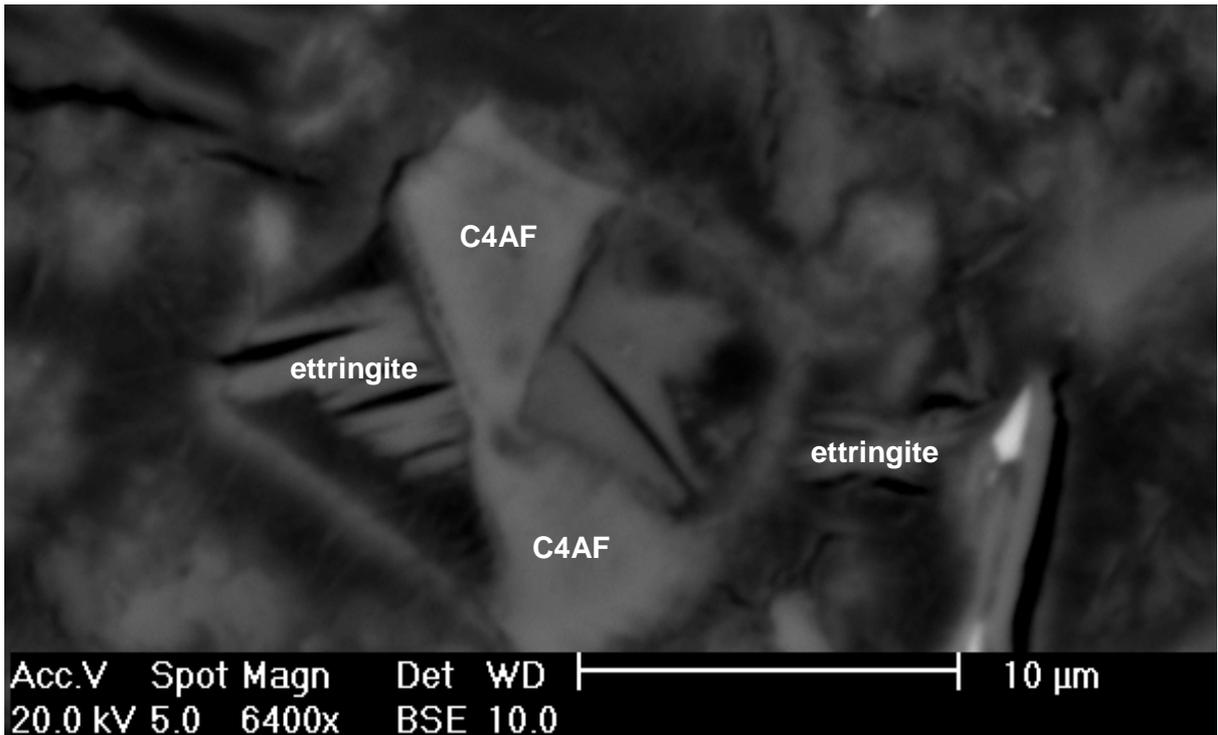


Figure 102 : Image en MEB de la formation d'ettringite partir de C4AF dans l'échantillon Mcv-LL3.

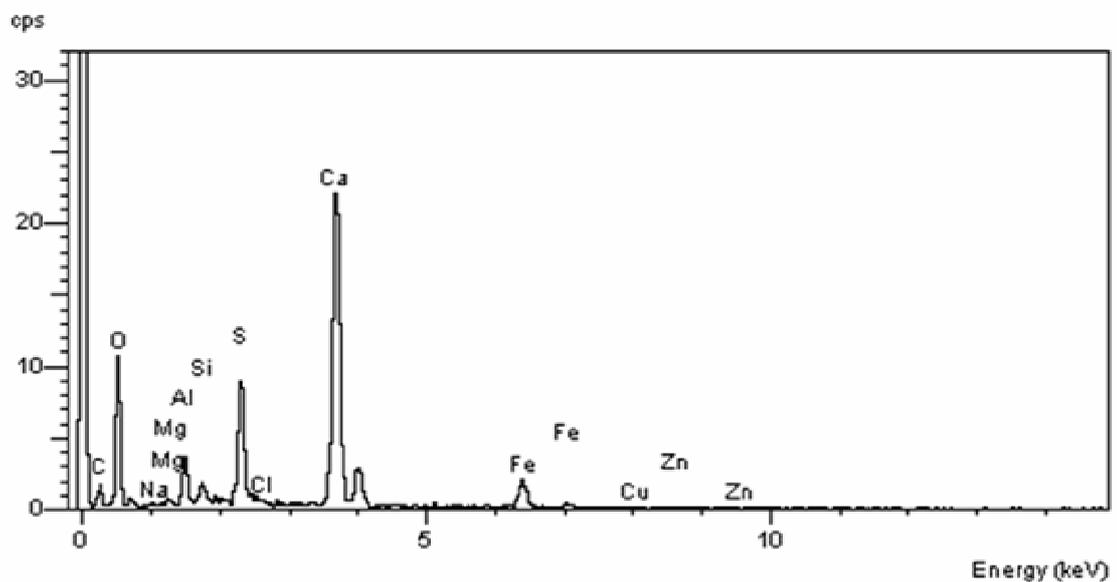


Figure 103 : Spectre EDS en MEB, de l'ettringite dans l'échantillon Mcv-LL3.

V.C.3. Conclusions sur le test L3

Le test L3, avait pour objectif de simuler les interactions avec une eau naturelle. Nous avons synthétisé une eau basée sur une eau naturelle typique de l'environnement des déchets miniers utilisés. Les conditions sont proches des conditions naturelles d'un traitement local pour combler les galeries de mines in situ. Ce protocole n'avait pas encore été développé dans les différentes études sur la stabilité des déchets miniers. Ce test a montré la formation d'une zone de carbonatation. Les analyses chimiques de la solution de lixiviation, montrent la déplétion en calcium des solutions de lixiviation par rapport à la solution de référence. Cette déplétion et l'absence d'ions étrangers dans la calcite permettent de dire que la calcite précipite depuis la solution de référence. Cette calcite joue le rôle de « bouclier ». Le zinc est très peu adsorbé et intégré dans la structure des C-S-H. Le relargage de cuivre, au départ dépend de la diffusion de cet élément à partir des oxy-hydroxy-sulfates de fer, et au fur et à mesure la couche de matériel à traverser pour arriver en solution augmente rendant la diffusion plus difficile et donc le relargage plus faible. Les teneurs en fin de test pour les métaux sont inférieures à 15 mg/L, et donc satisfassent aux critères de l'arrêté du 30 décembre 2002. Ainsi le stockage des déchets miniers de sulfures d'origine volcanique sur place améliore ce mode de traitement.

Ce test a également permis la mise en évidence de la formation d'ettringite à partir de cendres volantes mais également d'une ettringite ferrifère lorsqu'elle croît à partir d'une phase de ciment non hydratée de C4AF. D'un point de vue pratique la formation d'ettringite secondaire, par son fort pouvoir gonflant devra être prise en compte sur le suivi des fracturations des échantillons de déchets miniers s/s.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

VI. Conclusions et perspectives

L'ensemble de ces travaux porte sur le suivi du traitement de déchets industriels et miniers par la méthode de stabilisation et solidification (s/s). Les buts de cette étude sont : la caractérisation initiale des contaminants, la compréhension des mécanismes de stabilisation des contaminants, la mise en place de test de lixiviation et le suivie de l'évolution des phases pour modéliser la comportement à long terme des déchets s/s.

La méthode de stabilisation / solidification utilise les propriétés physico-chimiques de liants hydrauliques. Le plus utilisé de ces liants hydrauliques, est le ciment Portland ordinaire. Pour étendre l'étude, nous avons choisi de suivre également les propriétés d'une matrice cimentaire utilisant des cendres volantes. Ces cendres volantes sont des résidus d'une usine électrique au charbon de la ville de Thunder-Bay, Ontario. Les cendres volantes ont la capacité de réagir avec le ciment Portland par des réactions pouzzolaniques et sont utilisées comme agent de remplacement du ciment.

Nous avons utilisé deux types de déchets pouvant être traités par cette méthode l'un d'origine industrielle l'autre d'origine minière :

- les déchets industriels sont des boues d'hydroxydes métalliques (BHM) synthétiques,
- les déchets miniers proviennent du concentrateur d'une mine de cuivre et de zinc, située à Winston-Lake dans l'Ontario. Ces déchets de concentrateur peuvent être oxydés ou non.

La première partie de l'étude porte sur la caractérisation des déchets miniers, des cendres volantes et du ciment portland. Cette caractérisation a permis de déterminer les phases porteuses de contaminants dans les déchets miniers; ce sont les sulfures (sphalérite, chalcopirite et pyrite); les oxydes de fer, et les spinelles.

La caractérisation des échantillons stabilisés / solidifiés a permis plusieurs observations :

- Les cendres volantes se présentent sous formes de petites sphères (diamètre < 50 µm) et ne réagissent pas avec la matrice cimentaire avant les tests de lixiviation. Leur ajout diminue la capacité de neutralisation des échantillons par apport d'aluminium. L'aluminium a un comportement amphotère et sa spéciation joue sur les capacités de neutralisation basique.
- Dans les échantillons de BHM ; le cuivre (contaminant choisi pour les observations) se trouve dans le gel de C-S-H avec des teneurs de 1,2 %. Pour l'échantillon de BHM dont la matrice est formée de ciment Portland et de cendres volantes on observe une phase supplémentaire, porteuse de cuivre : la ténorite (CuO).
- Les déchets miniers ont comme phases porteuses de contaminants (cuivre et zinc) les sulfures, oxydes de fer et spinelles. Aucune de ces phases ne réagit avec la matrice cimentaire et aucun phénomène de diffusion n'est observé, aussi bien avant qu'après les tests. La matrice joue principalement un rôle d'enrobage, de neutralisation acide et de liant.

La troisième partie porte sur les tests de lixiviation, qui permettent de suivre le comportement des échantillons face aux aléas de stockage. Nous avons choisi de modéliser trois types de stockage par différents tests de lixiviation :

- **Test L1** : stockage sur place avec possibilité de conditions très acides (drainage minier acide),
- **Test L2** : stockage en surface et réactions avec de l'eau de pluie acide,
- **Test L3** : stockage en profondeur et échanges avec une eau naturelle reconstituée.

L'ensemble des tests a permis de mieux appréhender le comportement des déchets s/s par les liants hydrauliques.

Le test L1, simulant l'attaque des déchets s/s par une eau de drainage minier acide, montre deux évolutions distinctes selon le déchet utilisé (BHM ou déchet de mine) :

* Les déchets de BHM stabilisés / solidifiés montrent une évolution de la matrice cimentaire et notamment du gel de C-S-H selon quatre zones : **ZNA** (zone non altérée), **EA1** (écorce altérée 1), **ZA** (zone d'accumulation) et **EA2** (écorce altérée 2). Nous avons mis en évidence que la consommation totale de portlandite qui caractérise la zone : **ZNA** n'est pas obligatoire pour atteindre les zones **ZA** et **EA2**. La caractérisation de la zone **ZA** a mis en avant la succession de pics d'accumulation pour l'aluminium, le fer et le cuivre. La phase porteuse de cuivre a également été caractérisée comme étant un hydroxyde de cuivre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$). L'ajout de cendres volantes conduit à la formation d'ettringite. Nous avons observé deux genèses différentes : soit obtenue lors de la **circulation d'une solution** dans les fractures, avec des précipitations localisées, soit obtenue par **diffusion** des ions aluminium et calcium vers une sphère de cendres volantes riche en soufre. Chacune des formations d'ettringite est associée intimement à une fracturation. Les analyses à la microsonde électronique et des cartographies en MEB n'ont pas révélé la présence de contaminants. Le relargage de cuivre en solution (60 à 80 ppm), de l'aluminium (200 à 400 ppm) et du fer (60 à 100 ppm) dépassent très nettement la valeur acceptable par l'arrêté du 30 décembre 2002 fixée à un maximum de 15 ppm de métaux. Nous avons observé également la formation d'un précipité lorsque le lixiviat atteint un pH de 8,3, contenant 3,2 à 3,4 % de CuO , 23,6 à 34,8 % de Al_2O_3 et 2,1 à 3,7 % de Fe_2O_3 . Pour ces conditions un traitement secondaire des lixiviats par des bassins de précipitation ou une barrière de calcaire est indispensable.

* Les échantillons de déchets miniers entraînent une altération préférentielle de la matrice cimentaire aux dépens des phases initiales des déchets. Le relargage de cuivre et de zinc, n'est influencé ni par l'état d'oxydation des déchets miniers ni par la composition de la matrice cimentaire. Les cendres

volantes n'ont pas d'action notable sur le relargage de cuivre, seul l'aluminium est relargué de façon plus importante par les échantillons en contenant. Les teneurs de métaux relargués sont nettement supérieures aux teneurs autorisées par l'arrêté du 30 décembre, les teneurs en cuivre atteignent 80 ppm, celles du zinc 150 à 220 ppm, celles de l'aluminium 200 à 400 ppm et celles du fer environ 400 ppm. Comme pour les échantillons de BHM, un précipité se forme lorsque la solution de lixiviation est portée à pH = 8,3. Pour ces précipités les teneurs en zinc peuvent atteindre 4,5 % et pour le cuivre 0,4 %. Dans ce cas de figure la mise en place de barrière de calcaire ou de bassin de sédimentation pourrait également être appliquée.

Le test L2 a simulé l'action d'une solution acide et le suivi de l'évolution de la solution lixiviante dans les premiers instants de mise en contact. Aucun pic de relargage appelé "Wash off effect", décrit dans de nombreuses études n'a été observé.

Le relargage de contaminants est très faible. Le zinc n'est pas détectable en solution aussi bien pour les échantillons de BHM que pour ceux des DdC. Le cuivre a de très faibles teneurs en solution. Les teneurs du cuivre en solution sont inférieures à 12 ppm pour les tests de BHM et trois des quatre tests de DdC. Le seul échantillon dépassant la concentration critique de 15 ppm est Mcv-JL2, formé de DdC oxydé et d'une matrice cimentaire contenant des CV. La teneur en cuivre relargué est de 16 ppm, valeur très proche de la valeur autorisée.

Les ions majoritaires en solution (sodium, potassium, calcium et sulfates) dépendent de la matrice cimentaire et non de la nature du contaminant. Lorsque la matrice est formée de ciment Portland seul, le potassium est l'espèce prédominante en solution. Lorsqu'elle est formée de ciment Portland et de cendres volantes l'espèce majoritaire est le sodium. On constate la formation d'un front d'hydratation parallèle aux faces des échantillons mis en contact avec la solution.

Le test L3, a simulé le stockage des déchets miniers dans les galeries de mines. Pour cela, une eau de synthèse dont la composition reflète celle des eaux circulant dans les VMS (sulfures d'origine volcanique) a été utilisée. La principale observation a été la formation d'une zone de carbonatation autour des échantillons. La zone de carbonatation précipite à partir de la solution de lixiviation (diminution de la quantité de calcium en solution au cours du test par rapport aux valeurs de référence). La zone de carbonatation des échantillons dont la matrice contient des cendres volantes est plus importante. Les cendres volantes joueraient un rôle sur la germination de la calcite.

Le relargage des métaux est faible. Bien que le zinc représente 0,31 à 0,87 % de l'échantillon, sa teneur en solution est en limite de détection. Le zinc est facilement intégré dans la structure des C-S-H et explique son faible taux de relargage. Le relargage du cuivre dépend de plusieurs phénomènes. Son relargage sur le premier batch dépend de l'état d'oxydation initial des DdC, si ces derniers sont oxydés le relargage du cuivre est deux fois plus important (100 à 120 ppm pour les DdC oxydés contre seulement 25 à 50 ppm pour les DdC non oxydés). Le cuivre est principalement relargué par les phénomènes de diffusion des oxy-hydroxy-sulfates sur lesquels il est adsorbé. Au cours des différents batchs, la zone par laquelle les ions diffusent augmente. Ce phénomène est amplifié par la formation de la zone de carbonatation. Au cours du 6^{ème} batch, l'atténuation du relargage en cuivre est de 80 % et sa concentration en solution est inférieure à 15 ppm. Le critère concernant le relargage des métaux selon l'arrêté du 30 décembre 2002 est respecté.

La formation d'ettringite secondaire a été observée. Deux genèses ont été observées, la première est observée par fracturation d'une sphère de cendres volantes, la seconde par germination perpendiculaire aux faces d'une phase cimentaire de C4AF. Les analyses chimiques effectuées à la microsonde électronique de ces ettringites ne révèlent pas la présence de contaminants dans leurs structures.

Ces tests et observations ont permis de décrire les déchets et les mécanismes de stabilisation ; (i) dans les BHM le cuivre se trouve dans le C-S-H, (ii) dans les DdC les contaminants sont les oxy-hydroxy-sulfates et les sulfures, (iii) les phases cimentaires enrobent les contaminants. L'altération en milieu très acide montre la succession de plusieurs fronts d'altération, durant les premiers temps de mise en contact, les phénomènes diffusifs dominent avec le nettoyage de l'eau de porosité de la matrice cimentaire. En milieu naturel reconstitué une zone de carbonatation agissant comme un bouclier se forme. On a pu suivre l'ordre de dissolution des phases initiales et la formation d'ettringite à partir de sphères de CV, de phases cimentaire ou de fractures. Les phénomènes de dissolution / reprécipitation induisent le relargage d'aluminium, calcium, cuivre, silicium et soufre. Le relargage de cuivre dépend également des phénomènes de diffusion lorsqu'il est adsorbé notamment sur les oxy-hydroxy-sulfates. Le relargage de calcium, potassium et sodium dépend du nettoyage de la solution poreuse de la matrice cimentaire.

Pour les boues d'hydroxydes, ces recherches ont permis de caractériser la zone d'accumulation, avec la formation d'hydroxydes de cuivre. Cette étude pourrait être complétée par des tests dits dynamiques avec renouvellement de la solution. Pour le test L1, le cuivre arrive à un plateau de relargage, avec un pH de la solution très acide. Dans des conditions in situ, le renouvellement de la solution de lixiviation pourrait engendrer un fonctionnement différent. De plus lors du test L2, les ions de la solution circulant dans les pores sont mis en solution, il serait intéressant de suivre la composition chimique de la solution lors d'un cycle d'averses, avec une succession de périodes de séchage et de mise en solution de l'échantillon.

Pour les déchets de mines (provenant d'un massif de sulfure d'origine volcanique), ces travaux permettent d'accréditer d'un point de vue chimique la possibilité de remblais des galeries de mines. On observe que les cendres volantes jouent un rôle sur la germination de la calcite. Une étude plus approfondie de ces zones de croissance de calcite et les interactions avec les CV permettraient de comprendre le fonctionnement. Cette étude a concerné principalement l'étude de la partie stabilisation de la méthode. Cependant des études complémentaires sur les propriétés de solidification sont nécessaires pour déterminer la faisabilité d'un tel

projet. Des recherches s'axant sur la détermination physique de ces matériaux sont nécessaires notamment en ce qui concerne :

- **la plasticité et le temps de prise**, dans les premiers instants suivant le mélange eau + matrice cimentaire + déchets miniers. Le matériel doit être suffisamment malléable pour mouler au mieux les galeries de la mine,

- **la résistance à la compression**, afin de se rapprocher au plus des propriétés physiques de l'encaissant. Les cendres volantes vont jouer un rôle important sur ce paramètre. Le faible diamètre des sphères de cendres volantes, va combler les pores et permet une augmentation de la résistance à la compression,

- **la fracturation par cycles gel/dégel**, car la matrice cimentaire contient une solution poreuse et de nombreux minéraux hydratés, qui font faciliter la fracturation lors de ces cycles.

Cette étude permet d'envisager un bon fonctionnement de la méthode de stabilisation / solidification pour les déchets miniers, les tests sur les propriétés physiques de ces matériaux permettraient d'assurer la réalisation d'un tel projet pour la protection de l'environnement.

VALORISATION DES COMPETENCES

—

NOUVEAU CHAPITRE DE THESE

VII. Valorisation des compétences – Nouveau Chapitre de Thèse

Violaine Mijno
Ecole Doctorale Sciences et Techniques,
ED 258, Université de Limoges.

Formations doctorales suivies :

Sensibilisation à l'économie d'entreprise (INECO)
Management de Groupe
Projet Professionnel
Formation aux premiers secours (AFPS)
Prise de parole en public
Test Of English for International Communication (score : 895 / 990)
Tests psychotechniques

Université ou organisme de rattachement :

Laboratoire de Géologie HydrASA UMR 6532 CNRS,
Université de Limoges, Faculté des Sciences et Techniques.

Nom du « mentor » : Michelle Denis-Gay

Sujets de thèse : Stabilisation et solidification des déchets miniers par intégration dans une matrice cimentaire.

Nom des directeurs de thèse : Pr. François Martin, Pr. Jean-Claude Bollinger.

Date de soutenance : Lundi 5 Mars 2007

VII.A. Cadre général, enjeux et présentation de la thèse

Un des enjeux politiques des futures années est la gestion des déchets métallurgiques et miniers et celle des sols contaminés par des éléments métalliques. Cette gestion peut être réalisée de plusieurs manières. Une des techniques les plus couramment utilisée en Amérique du Nord (Batchelor, 1997, Conner & Hoeffner, 1998), mais restant encore peu développée en Europe, est la stabilisation et la solidification des déchets. Cette technique utilise les propriétés physico-chimiques des ciments pour réduire les risques sur l'environnement du relargage des déchets (éléments métalliques, éléments radioactifs, etc.).

La stabilisation a pour objectif de diminuer chimiquement la mobilité et la toxicité des contaminants, par exemple en précipitant les ions métalliques sous forme d'hydroxydes. La solidification, quant à elle, se rapproche à l'encapsulation microscopique ou macroscopique des déchets pour former un matériel solide sans induire de réactions chimiques entre les contaminants et les additifs. En pratique, ces deux méthodes sont souvent utilisées conjointement, ce qui permet d'améliorer la stabilité des déchets.

Dans le cas de déchets riches en éléments métalliques (tel le cuivre, le plomb, le zinc ou le cadmium) traités par stabilisation et solidification dans une matrice cimentaire, la migration des contaminants dans l'environnement est limitée :

- par la diminution de la surface exposée au lessivage,
- par le faible coefficient de diffusion des contaminants
- par les conditions très alcalines dans la matrice.

Le ciment Portland est souvent utilisé à cet effet, mais souvent d'autres matériaux pouzzolaniques (cendres volantes ou scories) sont ajoutés au mélange réactionnel.

Les déchets ainsi traités peuvent ensuite être entreposés à long terme dans des sites naturels, préférablement sur une couche stratigraphique sous-jacente argileuse peu perméable pour restreindre encore davantage le potentiel de drainage de lixiviats contaminés vers la nappe phréatique. Dans ces conditions de stockage, les déchets traités subissent les différents effets de l'altération climatique dûs à la pluie, la neige, les cycles gel/dégel, etc. L'impact potentiel sur l'environnement peut

être prédit par des modèles mathématiques sur le lessivage, calibrés à long terme avec les résultats de tests de lixiviation (en milieu naturel et en milieu expérimental) menés sur les déchets traités (Catalan *et al.*, 2002; Batchelor, 1997).

Le laboratoire HydrASA-Limoges regroupe les activités en Sciences de la Terre de l'Université de Limoges. L'équipe fait partie de l'UMR 6532 du CNRS HydrASA (Hydrogéologie, Argiles, Sols et Altérations) de Poitiers et sur le plan local, de l'Institut Fédératif de recherche " Environnement et Eau " de l'Université de Limoges. La thématique principale du laboratoire de Géologie HydrASA-Limoges, est la dynamique des éléments métalliques (EM) en milieu de subsurface. La thèse s'inscrit dans cette thématique de recherche tout en amenant un nouvel axe pour la réutilisation de déchets industriels riches en éléments métalliques.

VII.B. Déroulement du projet

Toute cette aventure a débuté lors de mon stage de DEA, où j'ai eu la chance de travailler à la mise en place d'un nouveau partenariat entre Limoges¹ et Thunder-Bay². Le sujet de DEA : " Etude géochimique de matrice cimentaire de stockage chargée en métaux sous l'impact de lixiviats" a mis en exergue l'utilité d'une approche pluridisciplinaire. L'étude de la phase solide (géologie) avec celle de la phase aqueuse (chimie) a permis la mise en place d'un modèle géochimique de dissolution des ciments enrichis en métaux. Le projet de thèse s'est appliqué à développer cette approche.

La première étape a consisté principalement à affiner le sujet par une veille informative pour dresser le bilan des études et nouveautés que nous pouvions apporter. Le modèle de dissolution des ciments, développé en DEA a été optimisé durant la première partie de thèse et fait l'objet d'une publication (Mijno *et al.*, 2004).

¹ Laboratoire de Géologie HydrASA, Université de Limoges, avec le Pr. F. Martin.

Laboratoire des Sciences de l'Eau & de l'Environnement, Université de Limoges, avec le Pr. J.-C. Bollinger

² Chemical Engineering Laboratory, Lakehead University, Thunder-Bay, Ontario, Canada, avec le Dr. L. Catalan

Parallèlement l'affinage des axes de recherche de thèse avec une forte recherche bibliographique a permis de dresser un bilan de l'état des connaissances de ce procédé. Durant les 8 mois passés au Chemical Engineering Laboratory, Lakehead University, Canada, j'ai travaillé avec le Dr. Lionel Catalan à la définition de ces axes de recherche.

Nous nous sommes attachés à des objectifs novateurs, complémentaires des recherches en cours et apportant une réponse claire au problème environnemental. Cette synthèse bibliographique a mis en avant une lacune majeure des tests d'altération et de modélisation du procédé pour les déchets miniers. Les principales études portent seulement sur les ciments enrichis en métaux mais ne prennent pas en compte la forme initiale des déchets miniers (minéralogie et spéciation des contaminants). Une fine comparaison de l'évolution des ciments enrichis en métaux de celle enrichie en déchets miniers semblait nécessaire pour combler cette lacune. J'ai préparé des échantillons avec deux contaminants de type différent. Parallèlement deux matrices cimentaires distinctes sont utilisées. Une matrice composée uniquement de ciment Portland ordinaire, une seconde enrichie en cendres volantes (déchets des usines de charbon), qui permet d'optimiser les propriétés physico-chimiques du solide final et de réutiliser ces matériaux.

Pour prédire le comportement à long terme de ce mode de gestion, il est nécessaire d'accélérer le vieillissement par des tests de lixiviation (altération forcée), adaptés aux objectifs d'observation et représentatifs des conditions naturelles. Plusieurs phénomènes existent lors de la dégradation des ciments. J'ai choisi 3 axes qui me semblaient importants et décisifs pour suivre le vieillissement du procédé :

- pic de relargage initial des éléments métalliques,
- zone d'accumulation des éléments métalliques,
- échange avec une eau naturelle reconstituée.

La seconde étape a consisté à préparer les protocoles des tests de lixiviation pertinents vis à vis des objectifs initiaux, pour construire la méthodologie et déterminer les limites d'investigations. La détermination des protocoles a concerné les solutions lixiviantes, les durées de contact, les quantités de solides et de solution, les méthodes d'analyses durant et après la série de tests. La préparation de ces

protocoles a donné lieu à de nombreuses discussions entre les différents encadrants pour optimiser les prises de résultats. Malgré la préparation approfondie des tests, quelques imprévus se sont présentés et ont pu être gérés rapidement grâce à la complémentarité des personnes travaillant sur le sujet (F. Martin pour les phases solides, J.-C. Bollinger pour la phase aqueuse et L. Catalan pour la préparation des tests). Par exemple, l'hydratation des ciments produit une phase de gel de silicate de calcium hydraté qui est amorphe. Pour la caractérisation des échantillons par la diffraction des rayons-X nous avons décidé d'augmenter le temps d'analyse et affiné les intervalles de mesures. Les résultats obtenus, bien que la matrice soit partiellement amorphe permettent de suivre les évolutions des concentrations de phases annexes telle que la portlandite et l'ettringite.

La dernière étape est consacrée à la rédaction de la thèse afin de communiquer et rendre disponible les résultats de ces trois années de recherche. Cette rédaction permet de faire un bilan complet. Par cet exercice de style nous mettons en avant les avancées de l'étude, les réponses aux objectifs fixés, les innovations et pouvons déterminer des perspectives et nouvelles pistes de recherches que cette étude engendre. La rédaction d'articles en anglais et la communication orale lors de congrès, tout au long des trois ans de thèse, permettent par des analyses critiques de prendre du recul pour discerner les points forts des points plus faibles des travaux en cours.

VII.C. Les compétences techniques acquises

Les protocoles et les observations choisis ont demandé des méthodes analytiques spécifiques des phases aqueuse et solides. Pour les recherches effectuées au Canada, j'ai eu accès à un fonctionnement différent des universités françaises. Ce sont des laboratoires d'analyses qui gèrent directement l'utilisation du matériel. J'ai pu profiter d'une formation au microscope électronique à balayage (MEB), avec Al Mackenzie, directeur du laboratoire d'instrumentation de Lakehead

University (LUIL³). C'est en discutant et en précisant mes objectifs d'observation sur le MEB que j'ai commencé les observations. Le système d'imagerie permet l'acquisition d'images haute résolution, des analyses élémentaires quantitatives sont possibles lorsque le MEB est couplé à une sonde EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) et utilisé avec des minéraux standards. Le MEB permet de faire des profils de concentration et des cartographies de répartition élémentaires. Grâce à ces représentations, on peut facilement localiser les contaminants dans la matrice ou les minéraux. En parallèle j'ai réalisé des analyses de solide par diffraction de rayons X grâce à une formation et une aide précieuse pour l'interprétation des spectres obtenus avec Keith Pringnitz (LUIL). Ces échanges avec des spécialistes ont permis d'obtenir rapidement des résultats cohérents.

Lors de mon retour en France, j'ai eu accès de nouveau à la diffraction de rayons X (SPCTS⁴) et au MEB (SERMIEL⁵), ce dernier n'ayant pas de standard ne permet qu'une analyse semi-quantitative. Les analyses quantitatives sont faites par microsonde électronique (Jussieu (Paris), BRGM⁶ (Orléans) et LMTG⁷ (Toulouse)). La formation se fait sur place et pendant les séances. Cette approche nécessite rigueur et précision dans le choix des conditions d'analyses. L'enjeu principal était d'optimiser la durée d'analyse par rapport à la durée de la séance. J'ai choisi de différencier les temps d'analyse des éléments majeurs (plusieurs %) de ceux des éléments traces (dixième de %). Pour les analyses chimiques de la phase aqueuse j'ai utilisé la méthode par absorption atomique en flamme, (HydrASA). Mme Lejolly, (LSEE) m'a formée pendant 2 jours sur cet équipement. Nous avons vu tous les cas de figures spécifiques aux éléments que je souhaitais analyser. Une fois autonome, j'ai pu adapter la préparation de mes solutions pour l'obtention de meilleurs résultats.

³ LUIL : Lakehead University Instrumentation Laboratory

⁴ SPCTS : Science des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface

⁵ SERMIEL : Service de Microscopie Electronique

⁶ BRGM : Bureau des Recherches Géologiques et Minières

⁷ LMTG : Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie

Au cours d'un congrès à Albi, sur la gestion des déchets, mai 2005, j'ai rencontré Anne Pantet, enseignant-chercheur à l'ESIP de Poitiers. Elle m'avait enseigné la rhéologie des géomatériaux, au cours de mon DEA. Lors de la présentation de mes objectifs de recherche, nous avons vu qu'une caractérisation rhéologique des échantillons était utile. Après une recherche bibliographique spécifique, nous avons travaillé ensemble pour déterminer la résistance et les points de rupture des échantillons. Cette caractérisation physique des échantillons est utile pour les projets de comblement de galeries de mines. Nous avons parallèlement l'objectif de proposer un sujet de fin d'études d'ingénieur sur la viscosité avant la prise des solides formés. Le sujet a été défini par un travail commun, mais n'a malheureusement pas encore séduit d'étudiant.

Un autre aspect de mon travail est la modélisation et la recherche d'un programme adapté aux matériaux étudiés. Après avoir fait le bilan des programmes utilisés le choix s'est porté sur un programme nommé SOLTEQ (Park, 1998; Park et Batchelor, 2002). Ce programme permet de prendre en compte la dissolution incongruente des silicates de calcium hydratés (phase principale des ciments). Ce choix m'a permis de comprendre comment fonctionnent les différents programmes proposés, de chercher les failles et la façon d'optimiser les résultats.

Ne pouvant assurer toutes les analyses, j'ai dû en déléguer certaines. Personnellement cela n'a pas été une chose facile. J'ai pris contact avec les personnes en charge des analyses choisies. J'ai dû préciser clairement et argumenter les objectifs d'analyses, les propriétés des matériaux et les informations trouvées dans la bibliographie. Cela a concerné les analyses en chromatographie ionique, les mesures de porosité par BET et la spéciation du fer par spectroscopie Mössbauer. Cette façon de travailler demande beaucoup de communication et d'échanges sur les points de vues. Les explications sur la nature des échantillons, les analyses voulues et les objectifs ne sont pas superfétatoires avant de commencer. Par exemple, pour la mesure de porosité par BET, j'ai travaillé avec

Etienne Laborde (SPCTS⁸), pour détailler le cahier des charges (taille des échantillons, température d'analyse, gammes de valeurs attendues...).

VII.D. Les compétences personnelles acquises

Cette thèse m'a permis de constituer, gérer et traiter sur un temps donné un projet. Grâce à la première étape axée sur la sélection des informations, leurs analyses et synthèses j'ai pu avoir une approche objective. Cela m'a demandé une grande rigueur doublée d'une bonne dose de pugnacité. J'ai beaucoup apprécié le travail en équipe, qui permet des approches pluridisciplinaires et demande une bonne ouverture d'esprit. Cela demande d'être très précis sur les termes et le vocabulaire utilisés pour que tout le monde puisse comprendre. J'ai pu m'ouvrir sur une culture de type nord-américaine lors de mon séjour à Thunder-Bay, cela concernait aussi bien le fonctionnement d'un laboratoire que les différents rapports humains que j'ai pu avoir. Travaillant dans la partie anglophone du Canada je parle, maintenant, couramment l'anglais notamment l'anglais scientifique et technique.

Un coté important des travaux de thèse porte sur la gestion de temps et la planification des analyses, des prises de résultats et la synthèse de ces derniers. C'est de loin un enjeu majeur. Je crois que c'est une des rares fois où il m'a été nécessaire de détailler à ce point un calendrier. J'avais une vraie envie de réussite et initialement j'ai vu un peu trop grand, sans doute la fougue du débutant! Je réalise encore actuellement qu'il y a de nombreux impondérables dans la réalisation de tests et la prise de résultats. Les analyses de la phase aqueuse, par exemple, devaient se faire initialement au laboratoire HydrASA de Poitiers mais l'appareil étant en panne j'ai dû faire les analyses par moi-même. Cela influé clairement sur le planning initial et m'a fait réaliser à quel point il est nécessaire de prévoir une partie "aléas". En contre partie je suis autonome sur cet appareil et j'ai pu voir les difficultés et les limites que ces analyses représentent.

⁸ SPCTS : Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface

La valorisation des résultats par la diffusion des connaissances est intéressante avec l'utilisation de différents supports de communication comme le poster, l'exposé oral ou plus "challenge" la rédaction d'article en anglais. J'ai beaucoup apprécié les échanges lors du congrès d'Albi (2005). Cela permet de suivre les nouveautés et surtout d'avoir un échange direct avec les autres professionnels. Le côté spontané de l'échange (moins présent dans les échanges épistolaires) que les discussions de vive voix apportent m'a beaucoup plu. La rapidité des échanges, l'argumentation, la progression des idées se construisent à plusieurs; l'effet "brainstorming" opère. Il y a aussi un aspect plus pédagogique de vulgarisation des recherches pour les personnes ne travaillant pas directement sur le sujet. Arriver à donner les grandes lignes du projet sans être trop succincte n'est pas évident initialement et demande d'avoir une vue plus globale des enjeux et méthodes utilisées.

J'ai travaillé le sens du détail lors de la rédaction d'article en anglais. Contrairement au français, la rédaction en anglais demande des phrases très courtes, et donc d'avoir des idées très claires. Cette exercice de littérature ciselée, avec l'accès rapide mais détaillé aux résultats était très intéressant.

VII.E. Résultats et impacts de la thèse

Cette thèse a donc permis l'ouverture d'une nouvelle thématique de recherche pour le laboratoire, la communication dans un congrès spécialisé sur la gestion de déchets, deux articles et une nouvelle collaboration entre le laboratoire HydrASA et le "Waste Management Laboratory" de Lakehead University.

Si ces collaborations étaient prévues initialement, j'ai pu développer tout au long des avancées des échanges avec le laboratoire de mécanique des roches de l'école d'ingénieur de Poitiers (ESIP) avec Anne Pantet. Les objectifs étaient communs mais les approches différentes. J'ai pu ainsi ouvrir un nouvel axe sur les recherches. Travailler dans un laboratoire avec une petite structure demande des échanges avec d'autres laboratoires plus spécialisés et la prise de contact avec ceux ci. Le travail commun avec des spécialistes demande la préparation des rencontres, et une large ouverture d'esprit.

VII.F. Projet professionnel

Personnellement, j'ai beaucoup aimé le travail de recherche, la systématique remise en question des résultats et des analyses. L'impossibilité de cumuler des fonctions de recherche avec tout autre poste (due au contrat me liant avec la Région Limousin) ne m'a pas permis d'enseigner durant ma thèse. Cependant, l'enseignement est un domaine qui m'attire particulièrement. Pour me confronter à d'autres approches de recherches et aussi d'un point de vue personnel j'ai postulé sur un poste d'ATER à l'université Jean Monnet de Saint-Étienne.

J'ai pu cerner les aptitudes sur lesquelles je pouvais m'appuyer de celles qui ne m'étaient pas naturelles. Constituer, gérer et traiter un projet, avec des objectifs particuliers m'a passionné. Le suivi depuis l'idée, jusqu'à la communication des résultats, en passant par la conception, la mise en œuvre, les propositions et les échanges sur le projet permettent de suivre tout son déroulement. La communication et les échanges avec des personnes extérieures au projet aident énormément à une meilleure progression. La réflexion demandée pour l'invention et la formulation de proposition novatrice est aussi un challenge très intéressant. La curiosité est un point important et permet avec un esprit créatif de faire de bonnes avancées. Je pense avoir les capacités et l'envie de réaliser des projets pour les entreprises, les collectivités locales, ou les cabinets de conseils. Durant mes études j'ai pu apprécier le travail sur le terrain, mon domaine d'étude porte principalement sur les géosciences et l'environnement, je souhaiterai continuer dans ce domaine. Je cherche donc un emploi à responsabilités, avec management et travail en équipe pour la gestion des ressources naturelles.

VII.G. Coût global de la thèse

1 / Séjour au Canada :	
- départ pour le Canada, aide du BQR ⁹ :	2 000 €
- billet d'avion pris en charge par l'HydrASA :	750 €
- frais d'analyses :	1 500 €
Total :	4 250 €
2 / Consommables :	
Ordinateur :	1 000 €
Matériel (microscopie optique, photographie...) :	2 500 €
Produits chimiques et analytiques :	1 000 €
Fonctionnement :	300 €
Total :	4 800 €
3 / Coût Analyses :	
Diffraction des rayons X :	350 €
Microscope électronique à balayage :	1 150 €
Microsonde :	1 600 €
Mössbauer :	720 €
ICP-MS :	415 €
Total :	4 235 €
4 / Travail en équipe :	
Travail avec Michel Peymirat (technicien) :	13 500 €
Travail avec les directeurs de thèse :	11 220 €
Total :	24 720 €
5 / Congrès Waste Engineering, 17-19 Mai 2005, Albi, France.	
Inscription :	300 €
Hébergement :	75 €
Transport :	40 €
Edition poster :	30 €
Total :	445 €
6 / Salaire : bourse région (pas de charge pour l'employeur)	
27 mois de salaire à 1045 € / mois	28 215 €
9 mois de salaire à 1185 € / mois	10 665 €
Total salaire sur 36 mois :	38 880 €
7 / Formation Doctorale :	
Ensemble des formations proposées par l'Ecole Doctorale :	300 €
Budget total de la thèse :	77 630 €

⁹ BQR : Bonus Qualité Recherche

Bibliographie du Nouveau Chapitre de Thèse

Batchelor, B. (1997). "A framework for risk assessment of disposal of contaminated materials treated by solidification/stabilization." *Environmental Engineering Science* 14(1): 3-13.

Catalan, L. J. J., K. C. Buset, *et al.* (2002). "Reactivity of oxidized sulfidic mine tailings during lime treatment." *Environmental Science & Technology* 36(12): 2766-2771.

Catalan, L. J. J., E. Merlière, *et al.* (2002). "Study of the physical and chemical mechanisms influencing the long-term environmental stability of natrojarosite waste treated by stabilization/solidification." *Journal of Hazardous Materials* B94: 63-88.

Conner, J. R. and S. L. Hoeffner (1998). "A critical review of stabilization/solidification technology." *Environmental Science & Technology* 28 (4) : 397-462.

Mijno, V., L. J. J. Catalan, *et al.* (2004). "Compositional changes in cement-stabilized waste during leach tests-comparison of SEM/EDX data with predictions from geochemical speciation modeling." *Journal of Colloid and Interface Science* 280 : 465-477.

Park, J.-Y. (1998). *Leach Models for risk-based characterization of stabilized/solidified wastes*, Texas A&M University: 191.

Park, J.-Y., B. Batchelor, *et al.* (2002). "General chemical equilibrium model for stabilized/solidified wastes." *Journal of Environmental Engineering* 128(7): 653 - 661.

ANNEXES

VIII. Annexes

VIII.A. Analyses à la microsonde de la zone d'accumulation

Tableau 29 : Analyses à la microsonde de la composition chimique de la zone d'accumulation de l'échantillon Sc-CL1.

	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SiO ₂	SO ₃	CuO	ZnO	PbO	total
point 1	9,31	24,89	0,84	0,01	2,87	0,00	24,68	2,40	7,21	0,07	0,02	71,53
point 2	7,98	31,70	1,33	0,05	2,11	0,02	18,06	3,18	4,97	0,11	0,00	68,56
point 3	18,14	15,65	0,67	0,16	1,58	0,09	34,07	0,67	5,41	0,00	0,00	76,26
point 4	16,93	11,48	0,82	0,30	1,36	0,12	38,29	0,32	6,73	0,17	0,04	76,54
point 5	18,95	16,76	6,54	0,19	2,08	0,16	27,60	0,84	7,45	0,00	0,00	80,34
point 6	21,90	8,53	1,27	0,57	0,68	0,19	41,47	0,41	4,22	0,00	0,14	79,30
point 7	19,36	12,74	0,87	0,16	1,71	0,11	33,60	0,51	9,82	0,10	0,04	78,88
point 8	2,73	30,25	0,74	0,03	4,39	0,00	30,99	1,06	1,26	0,01	0,00	71,13
point 9	5,13	35,45	0,39	0,06	1,34	0,00	15,75	3,18	4,55	0,00	0,00	64,91
point 10	11,78	8,64	3,13	0,64	0,53	0,29	38,65	0,20	2,72	0,01	0,00	66,56
point 11	5,10	30,11	1,12	0,03	3,13	0,08	25,85	1,97	2,32	0,00	0,02	69,24
point 12	3,54	30,35	1,14	0,03	3,23	0,00	28,80	1,25	2,43	0,08	0,00	70,54
point 13	2,92	41,48	0,34	0,06	0,30	0,06	14,22	2,83	5,32	0,03	0,00	67,55
point 14	17,04	12,81	0,83	0,14	0,12	0,09	35,24	0,33	14,60	0,20	0,00	81,41
point 15	18,17	13,86	1,09	0,56	0,34	0,19	39,10	0,36	3,44	0,00	0,00	77,11

Tableau 30 : Analyses à la microsonde de la composition chimique de la zone d'accumulation de l'échantillon Scv-DL1.

	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SiO ₂	SO ₃	CuO	ZnO	PbO	total
point 1	20,26	2,45	9,51	0,20	0,61	0,24	38,20	1,35	3,02	0,06	0,13	76,03
point 2	19,99	3,19	13,73	0,08	3,95	0,08	25,58	2,99	4,60	0,00	0,16	74,34
point 3	31,09	2,25	5,63	0,09	4,08	0,09	25,44	5,02	4,00	0,00	0,00	77,69
point 4	28,61	3,56	2,14	0,12	0,90	0,13	35,61	2,20	6,04	0,00	0,06	79,37
point 5	13,97	8,53	7,96	0,10	1,93	0,00	27,50	1,47	15,05	0,00	0,00	76,51
point 6	10,94	13,54	7,60	0,02	5,34	0,00	25,05	1,66	8,55	0,08	0,00	72,77
point 7	8,02	11,04	4,76	0,00	5,24	0,03	20,56	1,33	5,00	0,00	0,00	55,97
point 8	6,61	15,73	1,28	0,11	2,62	0,10	31,51	0,62	3,07	0,00	0,10	61,75
point 9	14,20	3,11	6,68	0,23	1,18	1,00	32,09	1,31	3,15	0,00	0,00	62,95
point 10	22,83	4,18	1,61	0,19	0,69	0,24	37,44	1,37	5,87	0,00	0,01	74,43
point 11	21,92	3,67	1,31	0,13	4,52	0,11	31,44	3,17	7,24	0,00	0,05	73,58
point 12	8,08	4,51	1,51	0,04	1,70	0,10	31,39	0,64	18,13	0,22	0,05	66,37
point 13	7,54	13,06	4,84	0,05	1,89	0,00	19,30	0,82	18,16	0,01	0,18	65,86
point 14	14,19	28,59	7,76	0,06	4,40	0,11	21,35	1,20	2,49	0,29	0,00	80,45
point 15	6,14	15,07	0,85	0,01	0,48	0,03	32,97	0,87	9,18	0,16	0,00	65,75
point 16	6,34	17,80	1,06	0,03	0,48	0,02	31,27	1,61	3,37	0,17	0,00	62,14
point 17	17,65	3,07	1,53	0,13	0,71	0,04	49,00	1,20	2,44	0,08	0,00	75,83
point 18	3,05	4,76	1,47	0,02	1,34	0,00	53,78	0,10	5,36	0,18	0,00	70,05

**VIII.B. Article paru dans "Journal of Colloid and Interface
Science"**

Compositional changes in cement-stabilized waste during leach tests - Comparison of SEM/EDX data with predictions from geochemical speciation modeling

Mijno, V.^{a,b}, Catalan, L.J.J.^a, Martin, F.^b, Bollinger, J.-C.^c

a Department of Chemical Engineering, Lakehead University, 955 Oliver Rd., Thunder Bay, O.

b Laboratoire de Géosciences, UMR-CNRS 6532 HydrASA, Fac. Sci. Techniques, Univ. L.

c Lab. Sci. l'Eau de l'Environnement, Fac. des Sciences et Techniques, Univ. Limoges, 123 Ave. Albert T.

Abstract

Cement-based stabilization/solidification (s/s) is a widely used treatment process for hazardous wastes containing toxic metals. The treated waste consists of a complex mixture of several solid phases produced by cement hydration reactions. Understanding and predicting the effects of leaching on these individual phases is essential for assessing the long-term immobilization of metal contaminants in s/s waste exposed to rain and groundwater. In this paper, particles of crushed Portland cement doped with copper, lead, and zinc nitrates were leached with nitric acid solutions maintained at constant pH in the range pH 4-7. Changes in solid composition at the microscopic scale were measured by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDX). The geochemical equilibrium model SOLTEQ-B, which accounts for the incongruent solubility behavior of calcium silicate hydrate, was used to simulate the compositional changes in the hydration gel for increasing extents of leaching. Measured concentrations of calcium, silicon, and sulfur were successfully predicted at all extents of leaching. Aluminum, lead, and zinc concentrations were also in good agreement with model predictions, except in the remineralization zones that form when metals solubilized in the outer regions of the s/s waste particles diffuse toward the interior and reprecipitate at higher pH. Copper was less accurately modeled at high extents of leaching. Accounting for the incorporation of contaminant metals into the cement hydration gel (in opposition to assuming the presence of individual metal hydroxides) is crucial for successfully predicting contaminant metal concentrations in the hydration gel at low and intermediate extents of leaching. © 2004 Elsevier Inc. All rights reserved.

Author Keywords

Cement; Chemical equilibrium model; Hazardous waste; Leaching; Metals; Solidification; Stabilization

VIII.C. Article paru dans "Process Safety and Environmental Protection"

Stabilization-solidification process comparison of synthetic sludge and volcanogenic massive sulphide tailings

V. MIJNO¹, F. MARTIN¹, J.-C. BOLLINGER² and L. J. J. CATALAN³

Abstract

Stabilization-solidification (s/s) method is widely applied to immobilize mining and industrial wastes. This technique uses cement chemical and physical properties to integrate trace elements (TE) during their hydration reactions. Prediction of cement phases and pollutants evolutions during weathering is needed to predict risk of pollution. TE can be integrated in cement phases like calcium silicate hydrate (CSH), Ca-Al hydroxy sulphate or Ca-zincate. The aim of this study is the determination of initial pollutant locations and TE-bearing phases in the cement matrix. A comparison of hydration reaction between synthetic sludge and mining waste is provided. Samples come from two sets of cement matrix, the first one is ordinary portland cement (OPC) only and the second one is a mix of OPC and fly ash (FA). Each set is subdivided as a function of the pollutant added that are either synthetic sludges (Cd, Cu, Pb, Zn) or tailings (from a copper and zinc mine at Winston-Lake, Ontario, Canada). Initial TE-bearing phases were determined using physical characterization (XRD, SEM, microprobe). Samples with FA were depleted in portlandite. Trace elements are incorporated in the gel for synthetic sludge samples, whereas pollutants from tailings are localized in sulphide minerals and iron oxides. © 2007 Institution of Chemical Engineers.

Author Keywords

Chemical and physical characterization; Solidification; Stabilization; Tailings

¹Laboratoire de Géologie, HydrASA, Faculté des Sciences de Limoges, Limoges, France

²Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement, Faculté des Science de Limoges, Limoges, France

³Department of Chemical Engineering, Lakehead University, Thunder Bay, Ontario, Canada

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

IX. Bibliographie Générale

ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), 2001, La gestion des déchets en France : les évolutions essentielles depuis 1992, ADEME Editions, Angers, 31p.

Albino V., Cioffi R., Marroccoli M. & Santoro L., 1996, Potential application of ettringite generating systems for hazardous waste stabilization, Journal of Hazardous Materials, Vol. 51, pp. 241-252.

Allison J. D., Brown D. S. & Novo-Gradac K. J., 1991, MINTEQA2/PRODEFA2, A geochemical model for environmental systems : Version 3.0 user's manual, US-EAP/600/3-91-021, 115 p.

Arrêté du 18 février 1994. Journal officiel de la République Française, 26 avril 1994.

Barna R., Sanchez F., Moszkowicz P. & Méhu J., 1997, Leaching behavior of pollutants in stabilized/solidified wastes, Journal of Hazardous Materials, Vol. 52, pp. 287-310.

Baron J., 1982, Les principes de composition du béton de porosité minimale. In : Le béton hydraulique. Coordonné par J. Baron et R. Sauterey. Paris : Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, p. 131-142.

Batchelor B., 1997, A framework for risk assessment of disposal of contaminated materials treated by solidification/stabilization, Environmental Engineering Science, Vol. 14, pp. 3-13.

Baur I., Ludwig C. and Johnson C. A., 2001, The leaching behavior of cement stabilized air pollution control residues: A comparison of field and laboratory investigations, Environmental Science & Technology, Vol. 35, pp. 2817-2822.

Bentz D. P., Jensen O. M., Coats A. M. & Glasser F. P., 2000, Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials. I. Experimental and computer modeling studies on cement pastes, *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, pp. 953-962.

Berner U.R., 1992, Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment, *Waste Management*, Vol. 12, pp. 201–219

Bigas J.P., 1994, La diffusion des ions chlorés dans les mortiers, Thèse de Doctorat, Génie Civil, INSA de Toulouse.

Bigatel A.J., Camus, G.R., Caylor D.W., Dalberto A.D., Hellier W.W., 1998, *Engineering Manual for Mining Operations*. Pennsylvania Department of Environmental Protection - Bureau of Mining and Reclamation and District Mining Operations - Document number : 563-0600-101. 15 January 1998, 150 p.

Bremond R. & Perrodon B, 1979, Les paramètres de la qualité des eaux. Ministère de l'Environnement et du cadre de vie, 2^{ème} édition, Neuilly sur Seine, Ministère de l'Environnement et du cadre de vie, Paris, 249 p.

Brunet J.F., 2000 *Drainages Miniers Acides - Contraintes et Remèdes - État des Connaissances*, BRGM - Service Environnement et Procédés Industriels, Document BRGM n°303 - Éditions du BRGM Orléans, ISBN : 2-7159-0926-8

Brouwers H.J.H. & Van Eijk R.J., 2003, Alkali concentrations of pore solution in hydrating OPC, *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, p. 191-196.

Butler H. R., Hons B. Sc., Geo P., 2004, James Bay Lowlands Properties East of Webeque, Ontario, Rapport Technique de MacDonald Mines Exploration Ltd., APGO No 35, disponible sur: www.macdonaldmines.com/JamesBayReportPart1.htm

Carde C. & François R., 1997, Effect of the leaching of calcium hydroxide from cement paste on mechanical and physical properties, *Cement and Concrete Research*, Vol. 27, pp. 539-550.

Catalan L.J.J. et Yin G., 2003. Comparison of Calcite to Quicklime For Amending Partially Oxidized Sulfidic Mine Tailings Before Flooding, *Environmental Science & Technology*, Vol. 37, pp. 1408-1413

Catalan, L.J.J., Buset K.C., and Yin G., 2002a. Reactivity of Oxidized Sulfidic Mine Tailings During Lime Treatment. *Environmental Science & Technology*, Vol. 36, pp. 2766-2771.

Catalan L. J. J., Merlière E. & Chezick C., 2002b, Study of the physical and chemical mechanisms influencing the long-term environmental stability of natrojarosite waste treated by stabilization/solidification, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B94, pp. 63-88.

Catalan L.J.J., Merlière E. & Bliss M., 2001, Evaluation of Lime Requirements to Neutralize Pre-Oxidized Sulphidic Mine Tailings Prior to Submergence, Securing the Future, *International Conference on Mining and the Environment*, 25 june – 1 july, Skelleftea, Sweden, Vol. I, p 72-84.

CEA – Commissariat à l’Energie Atomique, 2004, Synthèse des connaissances sur le comportement à long terme des bétons, Applications aux colis cimentés, Rapport CEA-R-6050.

Charron J. Ph., Marchand J., Bissonnette B., Pigeon M., 2001, Comportement au jeune âge du béton – Vers un meilleur contrôle de la fissuration des ouvrages, Congrès de l'ACI section du Québec et de l'Est de l'Ontario, Montréal, Canada, disponible sur <http://mcswww.epfl.ch/people.php>

Cocke D. L., 1990, The binding chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidification/stabilization systems, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 24, pp. 231-253.

Conner J. R. & Hoeffner S. L., 1998, A critical review of stabilization/solidification technology, *Environmental Science & Technology*, Vol. 28, pp. 397-462.

Cornell R.M., Schwertmann U., 1996, *The Iron Oxides, Structures, Properties, Reactions, occurrence and Uses*, VCH, Weinheim, 573 p.

Courtin-Nomade A., Bril H., Neel C.& Lenain J.-F., 2003, Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine-Engualès, Aveyron, *France*, *Applied Geochemistry*, Vol. 18, pp. 395-408.

Deschamps T., Benzaazoua M., Busière B., Belem T. & Mbonimpa M., 2006, Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels, *VertigO*, Vol. 7, No. 2, Art .2.

Dutrizac J. E., 1999, The effectiveness of jarosite species for precipitating sodium jarosite, *Journal of Materials (JOM)*, pp. 30-32

Earle T. & Callaghan T., 1998, Impacts of mine drainage on aquatic life, water uses, and man-made structure. In *Coal Mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania*. Department of Environmental Protection (eds.) Harrisburg, Chap. 4, 11 p.

Feldman R.F. Sereda P.J., 1970, A new model for hydrated Portland cement and its practical implications. *Engineering Journal (Canada)*, vol. 53, n 8/9, p. 53-59.

FNADE (Fédération Nationale des Activités de la Dépollution et de l'Environnement), 2006, Retour d'expérience sur la filière française : stabilisation / solidification – stockage de déchets dangereux, 40p.

Foucalt A., Raoult J. F., 2000, Dictionnaire de Géologie, Dunod Edition, 5ème édition, Paris, 380 p.

Frost R., 2003, Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion, *Spectrochimica acta*, Part A, molecular and biomolecular spectroscopy, Vol. 59, 6, pp. 1195-1204.

Garrabrants A. C., Sanchez F., Gervais C., Moszkowicz P. & Kosson D. S., 2002, The effect of storage in an inert atmosphere on the release of inorganic constituents during intermittent wetting of a cement-based material, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B91, pp. 159-185.

Gougar M. L. D., Scheetz B. E. & Roy D. M., 1996, Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: a review, *Waste Management*, Vol. 16, pp. 295-303.

Hard B. C., Walther C. & Babel W., 1999, Sorption of Aluminium by Sulfate-Reducing Bacteria Isolated from Uranium Mine Tailings, *Geomicrobiology Journal*, Vol. 16, pp 267-275.

Harrisson A. M., Winter N. B. & Taylor H. F. W., 1986, An examination of some pure and composite Portland cement pastes using scanning electron microscopy with X-ray analytical capability. in 8th Int. Congress on Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, 1986, Vol. 4, p. 170.

Heimann A., Spry P.G. & Teale G.S., 2005, Zincian spinel associated with metamorphosed Proterozoic base-metal sulfide occurrences, Colorado: a re-evaluation of gahnite composition as a guide in exploration, *The Canadian Mineralogist*, Vol 43, 2, p 601-622.

Hidmi L. & Edwards M., 1999, Role of temperature and pH in $\text{Cu}(\text{OH})_2$ solubility, *Environmental Science and Technology*, Vol. 33, pp. 2607-2610.

Hinsenveld M. & Bishop P. L., 1996, Use of the shrinking Core/exposure model to describe the leachability from cement stabilized wastes, in : Gilliam T. M. and Wiles C. C. (eds.), *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes*, ASTM STP 1240, Philadelphia, pp. 528-539.

Hong S.Y. & Glasser F.P., 1999, Alkali binding in cement pastes, Part I. The C-S-H phase, *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, p. 1893 – 1903.

Hudson-Edwards K.A., Shell C. & Macklin M.G., 1999, Mineralogy and Geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry*, Vol.14, pp 1015-1030.

INERIS – DRC-02-25590-02DF41, 2005, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : L'Aluminium et ses dérivés .

INERIS – DRC-02-25590-02DF54, 2005, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Le Cuivre et ses dérivés.

INERIS - DRC-01-25590-00DF257, 2003, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Le Plomb et ses dérivés.

INERIS – DRC-01-25590-00DF259, 2005, - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Le Zinc et ses dérivés.

Islam M. Z., Catalan L. J. J. & Yanful E. K, 2004a, A two-front leach model for cement-stabilized heavy metal waste, *Environmental Science & Technology*, Vol. 38, pp. 1522-1528.

Islam M. Z., Catalan L. J. J. & Yanful E. K., 2004b, Effect of remineralization on heavy-metal leaching from cement-stabilized/solidified waste, *Environmental Science & Technology*, Vol. 38, pp. 1561-1568.

Kulik D. A. and M. Kersten, 2002, Aqueous solubility diagrams for cementitious waste stabilization systems. 4. A carbonation model for Zn-doped calcium silicate hydrate by Gibbs energy minimization, *Environmental Science & Technology*, Vol. 36, pp. 2926-2931.

Mainguy M., Ulm F.-J. & Heukamp F. H., 2001, Similarity properties of demineralization and degradation of cracked porous materials, *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 38, pp. 7079-7100.

Mijno V., Catalan L. J. J., Martin F. & Bollinger J. C., 2004, Compositionnal changes in cement-stabilized waste during leach tests-comparison of SEM/EDX data with predictions from geochemical speciation modeling, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 280, pp. 465-477.

Mijno V., Martin F., Bollinger J. C. & Catalan L. J. J., 2007, Stabilization-solidification process – Comparison of synthetic sludge and Volcanogenic Massive Sulfide tailings, *Trans IChemE, Part B, Process Safety and Environmental Protection*, Vol 85 (B3), pp. 1-5.

Moudilou E., 2000, Cinétiques et mécanismes de relargage des métaux lourds présents en traces dans les matrices cimentaires., Thèse Matériaux-Minéraux, Génie de l'Environnement, Université d'Orléans, Orléans, 219 p.

Nguyen T.S., 2006, Influence de la nature du liant et de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires, Thèse Génie Civil, INSA de Toulouse, 222 p.

Nordstrom D. K., Alpers C. N., Ptacek C. J. & lowes D. W., 2000, Negative pH and Extremely Acidic Mine Waters from Iron Mountain, California. *Environment Science & Technology*. Vol.34, pp 254-258.

Park J. Y., 1998, Leach models for risk-based characterization of stabilizes/solidified wastes, Ph.D. dissertation, Texas A&M University, College Station, Texas.

Park C.-H., 2000, Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials, *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, pp. 429-435.

Park J. Y., Batchelor B., 2002, General chemical equilibrium model for stabilized/solidified wastes, *Journal of Environmental Engineering, ASCE*, Vol. 128, p. 653-661.

Pauwels, H., Tercier-Waeber M. L., Arenas M., Castrojejo R., Deschamps Y., Lassin A., Graziottin F. & Elorza F. J., 2002, Chemical characteristics of groundwater around two massive sulphide deposits in an area of previous mining contamination, Iberian Pyrite Belt, Spain, *Journal of Geochemical Exploration* Vol. 75, pp 17-41.

Phoummavong V., *Matériaux de construction, cours en ligne du Campus Numérique Francophone de Vientiane*, accédé septembre 2006, <http://www.la.refer.org/materiaux/default.html>

Plumlee, G. S. & Logsdon M. J., (1999): The environmental geochemistry of ore deposits. Part A: Processes, techniques, and health issues, *Reviews in Economic Geology*, Vol. 6A.

Poon C. S. & Lio K. W., 1997, The limitation of the toxicity characteristic leaching procedure for evaluating cement-based stabilised/solidified waste forms, *Waste Management*, Vol.17, p. 15-23.

Qiao X.C., Poon C.S. & Cheeseman C.R., 2007, Investigation into the stabilization/solidification performance of Portland cement through cement clinker phases, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B 139, p. 238-243.

Rancourt, D. G., McDonald A. M., Lalonde A. E. & Ping, J. Y., 1993, Mössbauer absorber thickness for accurate site populations in Fe-bearing minerals, *American Mineralogist*, Vol. 78 , p. 1-7.

Richardson I. G. & Groces G. W., 1993, The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol. 23, p. 131-138.

Richet C. & Ayache R., 1996, Solubilité, diffusion et sorption des émetteurs α et $\beta\gamma$ dans les liants hydrauliques, NT SESD-CEA.

Ritcey G. M., 1989, Tailings Management - Problems and solutions in the mining industry, Processing Metallurgy 6, Elsevier, Chap. 11, p 411-551.

Roy A., Eaton H.C., Cartledge F.K. & Tittlebaum M.E., 1992, Solidification/stabilization of hazardous waste : evidence of physical encapsulation. Environmental Science & Technology, Vol. 26, p. 1349-1353.

Sanchez F., Garrabrants A.C., Vandecasteele C., Moszkowicz P. & Kosson D.S., 2003, Environmental assessment of waste matrices contaminated with arsenic, Journal of Hazardous Materials, Vol. B96, p. 229-257.

Schock M.R., Lytle D.A. & Clement J.A., 1995, Effect of pH, DIC, Orthophosphate on Drinking Water Cuprosolvency, EPA/600/R-95/085, Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, OH, 107 p., <http://www.epa.gov/ORD/WebPubs/effect/>

Serclerat I., 1996, Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland : Rétention dans les mortiers et Intégration dans les hydrates de ciment. Thèse : Doctorat ès Sciences : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 235 p.

Sierra R., 1982, Répartition des différentes formes d'eau dans la structure des pâtes pures de C3S et de ciment Portland. Bulletin de liaison des LPC, vol 117, p. 77-81.

Taylor, H. F. W., 1990, Cement Chemistry. New York, Academic Press, Inc.

Taylor H.F.W., 1992, Cement chemistry, 2nd edition, London : Academic Press, 475p.

Taylor H. F. W., 1993, Nanostructure of C-S-H: current status, Advances in Cement Based Materials, Vol. 1, p. 38-46.

Temimi M., Ait-Mokhtar A., Camps J.P., & Laquerbe M., 1992, Utilisation des cendres volantes dans des produits argileux stabilisés à froid et mis en forme par extrusion, Materials and Structures, Vol. 25, No 7, p. 397-403.

USGS : United States Geological Survey; AMLI : Abandoned Mine Lands Initiative, <http://amli.usgs.gov>, Résumé d'articles (05/12/1999)

U.S.-E.P.A, United States Environmental Protection Agency, MINTEQA2, Ver 4.02, 2000, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia, disponible sur : <http://epa.gov/ceampubl/mmedia/minteq/index.htm>.

Wheeler J. O., Hoffman P. F., Card K. D., Davidson A., Sanford B. V., Okulitch A. V., & Roest W. R., 1997, Geological Map of Canada, Geological Survey of Canada, Map D1860A.

Ziegler F., Gieré R. & Johnson C. A., 2001a, Sorption mechanisms of zinc to calcium silicate hydrate: sorption and microscopic investigations, Environmental Science & Technology, Vol. 35, p. 4556-4561.

Ziegler F., Scheidegger A. M., Johnson C. A., Dähn R. & Wieland E., 2001b, Sorption mechanisms of zinc to calcium silicate hydrate: X-ray absorption fine structure (XAFS) investigation, Environmental Science & Technology, Vol. 35, pp. 1550-1555.

Résumé

La méthode de stabilisation / solidification (s/s) est une méthode largement utilisée pour le traitement des déchets industriels et miniers. La s/s se base sur les propriétés physico-chimiques des liants hydrauliques, pour diminuer les risques sur l'environnement du relargage de contaminants. Deux matrices cimentaires sont utilisées (ciment Portland seul ou avec des cendres volantes). Les contaminants des déchets miniers sont les sulfures et les oxydes de fer. Pour les déchets industriels, le cuivre est présent dans le gel de C-S-H (1,2 %). Les échantillons sont soumis à trois tests de lixiviation pour représenter le mode de stockage et comprendre l'immobilisation des contaminants. L'exposition au drainage acide minier, montre la succession de fronts d'altération pour les déchets industriels avec notamment une zone d'accumulation de contaminants. La matrice cimentaire des échantillons de déchets miniers est préférentiellement altérée par rapport aux phases minérales. Les échanges avec une eau de pluie acide montrent un faible relargage de contaminants (< 15 ppm de Cu). Pour un stockage en profondeur et une mise en contact avec une eau souterraine, une zone de carbonatation se forme, diminuant le relargage de cuivre.

mots clés : stabilisation, solidification, ciment, cendres volantes, déchets miniers, métaux, lixiviation.

Abstract

Cement-based stabilization/solidification (s/s) is a widely used treatment process for industrial and mining waste. S/s used physical and chemical properties of binding agent, to decrease pollutants leaching toward environment. Two cement matrices are used (Portland cement only or with fly ash addition). Pollutants bearing phases are sulphurs and iron oxides, for mining waste. In industrial waste, copper is incorporated in the C-S-H (1,2 %). The samples are subjected to three leaching tests to simulate the storage conditions and to understand contaminant immobilization. Exposure to the mining acid drainage shows the succession of several leaching front for the industrial waste with a particular zone of accumulation of contaminants. Cement matrix of mining waste samples is preferentially consumed compared to the mineral phases. The exchanges with an acid rainwater show a weak leach of contaminants (< 15 Cu ppm). For an in-depth storage with groundwater contact, a carbonation zone is formed decreasing the leaching process of copper.

Keywords: stabilization, solidification, cement, fly ash, mining waste, metals, leaching.