



HAL
open science

Etude du potentiel polluant de rejets anciens et actuels de la métallurgie du plomb dans le district de Přeboram (République tchèque).

Vojtěch Ettlér

► **To cite this version:**

Vojtěch Ettlér. Etude du potentiel polluant de rejets anciens et actuels de la métallurgie du plomb dans le district de Přeboram (République tchèque).. Minéralogie. Université d'Orléans, 2000. Français. NNT: . tel-00002329

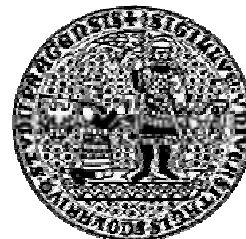
HAL Id: tel-00002329

<https://theses.hal.science/tel-00002329>

Submitted on 27 Jan 2003

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE EN COTUTELLE PRESENTEE
A L'UNIVERSITE D'ORLEANS ET
A L'UNIVERSITE CHARLES DE PRAGUE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS ET
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE CHARLES**

Discipline : Matériaux – Minéraux
Spécialité : Minéralogie et Géochimie Environnementales
Ecole Doctorale : « Sciences et Technologies »

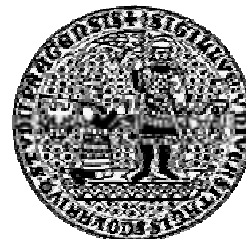
PAR

Vojtěch ETTLER

**Etude du potentiel polluant de rejets anciens et actuels
de la métallurgie du plomb
dans le district de Příbram (République tchèque).**

Soutenue le 24 novembre 2000 à Orléans devant le jury composé de :

Z. JOHAN	Président, Examineur	BRGM Orléans, France
J. ZEMAN	Professeur, Rapporteur	Université Masaryk, Brno, Rép. tchèque
J.H. THOMASSIN	Professeur, Rapporteur	Université de Poitiers, France
J.C. TOURAY	Professeur, Directeur	Université d'Orléans, France
E. JELÍNEK	Professeur, Directeur	Université Charles, Prague, Rép. tchèque
M. MIHALJEVIČ	Examineur	Université Charles, Prague, Rép. tchèque
P. PIANTONE	invité	BRGM, Orléans, France
O. ŠRÁČEK	invité	Rio de Janeiro, Brésil
Z. KUNICKÝ	invité, directeur technique	usine métallurgique (Kovohutě Příbram), République tchèque



THESE EN COTUTELLE PRESENTEE
A L'UNIVERSITE D'ORLEANS ET
A L'UNIVERSITE CHARLES DE PRAGUE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS ET
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE CHARLES**

Discipline : Matériaux – Minéraux
Spécialité : Minéralogie et Géochimie Environnementales
Ecole Doctorale : « Sciences et Technologies »

PAR

Vojtěch ETTLER

**Etude du potentiel polluant de rejets anciens et actuels
de la métallurgie du plomb
dans le district de Příbram (République tchèque).**

Soutenue le 24 novembre 2000 à Orléans devant le jury composé de :

Z. JOHAN	Président, Examineur	BRGM Orléans, France
J. ZEMAN	Professeur, Rapporteur	Université Masaryk, Brno, Rép. tchèque
J.H. THOMASSIN	Professeur, Rapporteur	Université de Poitiers, France
J.C. TOURAY	Professeur, Directeur	Université d'Orléans, France
E. JELÍNEK	Professeur, Directeur	Université Charles, Prague, Rép. tchèque
M. MIHALJEVIČ	Examineur	Université Charles, Prague, Rép. tchèque
P. PIANTONE	invité	BRGM, Orléans, France
O. ŠRÁČEK	invité	Rio de Janeiro, Brésil
Z. KUNICKÝ	invité, directeur technique	usine métallurgique (Kovohutě Příbram), République tchèque

REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une coopération entre l'Université Charles de Prague et l'Université d'Orléans, grâce au soutien financier du Gouvernement français (bourse n° 97-11877). Ce projet de recherche a été partiellement financé par l'Université d'Orléans, par le BRGM, par le financement du Ministère de l'Éducation de la République tchèque (projet n° J13/98: 113100005) et par le Projet de recherche de l'Université Charles (UK 208/2000 B GEO).

Monsieur Jean-Hugues Thomassin, Professeur et Directeur de l'ESIP à l'Université de Poitiers, grand spécialiste de l'altération des verres a accepté d'être rapporteur de cette thèse. Du côté tchèque, je remercie Monsieur Josef Zeman, Professeur à l'Université Masaryk de Brno, de m'avoir accueilli à bras ouverts et de s'être vivement intéressé à ce travail. Qu'ils aient accepté de juger cette thèse est un honneur pour moi et je les remercie sincèrement.

Je remercie particulièrement mes directeurs de thèse. Monsieur Jean-Claude Touray, Professeur à l'Université d'Orléans, m'a accueilli chaleureusement au sein de son laboratoire. En dirigeant mon travail, il m'a laissé la liberté de m'orienter et de chercher mon chemin en m'enrichissant de sa culture scientifique et de ces conseils toujours précis, notamment dans le domaine verrier. Je serais extrêmement content de pouvoir continuer de collaborer avec lui. Un grand merci à Emil Jelínek, Directeur de Recherche et Pro-doyen de la Faculté des Sciences de l'Université Charles. Il était toujours prêt à me consacrer du temps, et m'a aidé à régler de nombreux problèmes, parfois désagréables et très « administratifs ».

Je souhaiterais le plus particulièrement remercier Monsieur Zdenek Johan, correspondant de l'Académie des Sciences, qui a accepté d'être le président du jury et qui est, en effet, à l'origine de ma venue en France et de cette thèse. Un GRAND merci pour son accueil chaleureux en France, surtout pendant les premières semaines difficiles de mon séjour. Vous et votre femme Věra, vous êtes pour moi un repère indispensable à Orléans. Je me souviendrai longtemps de ces nombreuses discussions, au cours desquelles votre culture scientifique, notamment dans le domaine de la cristallographie, m'ont énormément enrichies. Merci pour tout, cela restera pour moi une expérience extraordinaire.

Monsieur Martin Mihaljevič, Chercheur à la Faculté des Sciences à l'Université Charles, spécialiste de la géochimie environnementale, qui a très attentivement suivi ma thèse dès le début. Qu'il soit vivement remercié pour les nombreuses discussions et pour son amitié.

Merci à Monsieur Patrice Piantone, Ingénieur-Chercheur au BRGM, un « maître » des déchets pour m'avoir toujours gentiment aidé à résoudre mes nombreuses interrogations scientifiques et me donner de bons tuyaux. J'ai particulièrement apprécié son humour et sa bonne humeur.

Monsieur Ondřej Šrámek, Chercheur à Pontificia Universidade Catolica de Rio de Janeiro a suivi avec attention ce travail et m'a accordé du temps pour les discussions concernant la modélisation thermodynamique et les applications géochimiques dans le monde industriel. Je le remercie également pour le partage de ses expériences de « voyageur ».

Je remercie Monsieur Zdeněk Kunický, directeur technique de l'usine métallurgique de Příbram, et aussi Monsieur Karel Vurm, de m'avoir permis d'échantillonner les haldes des déchets métallurgiques et qui sont à l'origine de cette étude. J'apprécie vivement leurs nombreux coups de mains en particulier en ce qui concerne les discussions des différentes technologies du traitement des sulfures.

Je tiens à remercier Patrick Baillif, spécialiste de l'ESCA, qui était toujours présent au laboratoire et qui m'a aidé avec les multiples analyses spectroscopiques. Sans lui, l'orientation dans la salle de chimie pourrait être particulièrement désespérante. Je remercie un ensemble de personnes, secrétaires, chercheurs et techniciens du laboratoire, qui ont toujours été aimables avec moi et ont facilité d'une certaine façon mon travail : Brigitte Bruneau et Geneviève Hue (des secrétaires aussi souriantes et efficaces que vous, on les trouve rarement !), Jacky Marie (analyses BET), Lydie Le Forestier (nombreuses corrections et conseils), Marie-Laure Bouchetou (merci pour le coup de main de dernière minute à la fin de ma thèse et pour le bon petit café de dix heures), Jean Levieux (toujours souriant), Luc Barbanson (hé, les clopes qu'on a fumé...merci pour toutes ces blagues, je les apprécie beaucoup), Eric Marcoux, Michel Lepiller (analyse à l'électrophorèse capillaire), Simone Casseault (analyses ICP), Bernard Guillet (alcalinité), Gilles Drouet (lames minces et sections polies), Jean-Pierre Ildefonse, Annick Genty (MEB), Fabien Cesbron (pour son bon whisky single malt), Jean-Michel Favié (informatique, souvent avec le formattage du disque dur, merci !), Chantal Proust (DRX), Jean Sylva (photocopies de thèse).

Il faut que je remercie mes copains du labo, Shaddad Attili et Michel Auloiroux, qui m'ont sincèrement aidé au début de mon séjour en France en me faisant connaître un grand nombre d'amis aux Géosciences (Alain, Xavier, Sébastien, Jérôme, Christelle,...) avec lesquels il était très agréable de passer de nombreuses soirées. Stan Sizaret, un bon ami, m'a beaucoup aidé surtout dans la dure période de la fin de thèse ; j'apprécie son humour et son amitié. Je remercie également Nevila (bon courage pour la suite !), Kalin, Elena, Marie, Gabriela, Katka, Fabrice, Sophie, Bruno, Gianluca, et tous ces étudiants plus ou moins connectés aux Sciences de la Terre, à l'ESEM, au CNRS etc...

Je tiens à remercier mes amis du BRGM, notamment Laurent Bailly et Catherine Greffié qui m'ont beaucoup aidé avec un tas de choses et m'ont montré de petits bouts sympathiques de la France (et d'Irlande). Merci, Laurent, pour toutes ces corrections, mais en particulier pour ton amitié, pour les discussions toujours enrichissantes avec ou sans verre de quelque chose de bon. Je pense également à Patrick Foucher qui nous a accompagné très souvent pour les barbecues sur les bords de la Loire. Et, Catherine, j'espère revoir ton pays extraordinaire de Bretagne, merci pour tout.

J'ai beaucoup apprécié les autres copains du BRGM, surtout l'équipe des mangeurs de 11h45 : Jean-Yves Roig, Nadège Nicol, Arnault Lassin (vive la thermodynamique !), Alain Saada (vive le funky ! et merci pour les CD)... Je remercie Olivier Legendre et Françoise Bodénan qui m'ont initié à la microscopie des laitiers métallurgiques et avec lesquels il était toujours très agréable de travailler. Il faut remercier toute une équipe de la microsonde électronique – Christian Gilles, Olivier Rouer, François Pillard et Jean Breton. Ils étaient toujours prêts à blaguer, à parler de la bonne bière ou de la bonne vieille musique des années 60 et 70. J'apprécie vivement l'aide d'Eric Gaucher (PHREEQC) et surtout de Mohamed Azaroual (EQ3NR) qui m'ont gentiment reçu et m'ont consacré du temps. Les discussions avec Mohamed Azaroual concernant la modélisation thermodynamique ont été très fréquentes, il a réussi à me passionner pour le code de calcul EQ3NR. Qu'il trouve ici mes sincères remerciements. Tony Appelo m'a particulièrement aidé avec la modélisation de l'adsorption.

Il y a de nombreuses personnes qui m'ont aidés pour mon installation en France et qui m'ont fait découvrir ce magnifique pays et ses coutumes. Je voudrais remercier plus particulièrement Jean et Dominique Maure, pour leur accueil chaleureux. Je les considère vraiment comme ma deuxième famille. Merci, Jean, pour les leçons du français (oui, je sais, qu'on n'est pas encore sorti de l'auberge...), et pour les dégustations de bons produits français (le rouge et les fromages) et écossais (single malt). Je tiens à remercier Thomas Maquaire qui m'a fait découvrir la Normandie et la vie étudiante à la Source en m'emmenant aux soirées de l'ESPEO avec Tag, JP, Patoche, Sandy, Sven, Nob,... L'aumônerie étudiante était également un bon repère pour moi pendant mes séjours en France ; je remercie Dominique Panis,

Martine Lavallart, les Nalin, Xavier, Céline, Bruno, Michel, Luc, Sébastien, Florian,... Les Froissart, les Nanaronne, Estelle Perrot, Hélène Bécot et d'autres qui m'ont également beaucoup aidé. Que ceux que j'ai oublié me pardonnent.

Le laboratoire à Prague m'a énormément aidé dans mes premiers pas dans le domaine des Sciences de la Terre. Je remercie Jan Jehlička, spécialiste de la matière organique et de la spectroscopie RAMAN et ancien thésard à l'Université d'Orléans, pour les nombreuses discussions, en français ou en tchèque, et pour la multitude de conseils concernant la géochimie (et la vie) en général. Je tiens à remercier Ondřej Šebek (pour les analyses et les discussions sur de nombreux sujets), Jiří Kühn (informatique), Wiki Goliáš (DRX), Marek Chvátal,...Je remercie tous mes collègues thésards à Prague : Honza, Jenýk, Anča, Michal, Renata, Štěpánka, Petr 1, Moravák, Petr 2, Marcel et les autres.

Mon groupe the Rusty Cage (Rezavá klec en tchèque) a beaucoup souffert de mes absences lors de mes séjours en France. Maintenant nous pourrons jouer un petit peu plus, hein ? Je vous aime bien les gars, j'aime bien jouer un petit blues, un petit funk avec vous ! Je vous remercie : Šimon, Lukáš, Veronika, Jakub et Michal. Les autres groupes associés (Away – Bratři v triku, Závodníci, Zelená pára) sont vivement remerciés. Je vous tire mon chapeau pour une telle patience...

Enfin, mes pensées vont à ma famille, à mon père et ma mère, à Lukáš (et sa femme Vendula et son fils Matouš), František a Magdalena, qui ont toujours été là pour m'encourager. Comment puis-je exprimer un MERCI aussi fort ? C'est à eux, et plus particulièrement à mon père qui n'a pas pu étudier en France, que je dédie ce mémoire.

RESUME

Les rejets de la métallurgie du plomb à diverses époques ont été étudiés dans le district de Příbram en République tchèque. L'étude est basée sur une caractérisation détaillée (pétrographique, chimique, cristallographique) de scories, laitiers et mattes et sur les processus de leur altération. Quatre principaux types des scories et laitiers ont été notamment étudiés : i) les scories médiévales (XIII^e siècle) issues de la fusion des minerais de Pb et d'Ag dans les bas-fourneaux de Bohutín (7 km au SW de Příbram), ii) les laitiers âgés de 100 à 200 ans environ provenant du traitement des minerais à Příbram, iii) les laitiers du traitement premier des batteries automobiles par la trempe, iv) les laitiers actuels produits par technologie Varta dans l'usine métallurgique de Příbram. Les trois derniers types de laitiers sont déposés sur les haldes à proximité de l'usine métallurgique de Příbram. Les méthodes de caractérisation physico-chimiques (DRX, MEB/EDS, ME) ont permis d'identifier les constituants majeurs des scories et laitiers : spinelle, mélilite, clinopyroxène, olivines, grenat, verre. Les métaux sont présents soit sous forme de mattes massives, soit sous forme de gouttelettes métalliques de taille variable (<1 µm-300 µm) piégées dans le verre. De nombreuses phases sulfurées et métalliques ont été identifiées : galène, wurtzite, pyrrhotite, bornite, digénite, métaux natifs ainsi que différents composés intermétalliques de Sb, Sn, Ni, Cu, As et Fe.

L'étude de l'altération naturelle a révélé que les mattes sulfurées sont beaucoup plus réactives que les laitiers silicatés. La rareté des signes d'altération naturelle confirme la bonne stabilité des scories et des laitiers dans les conditions climatiques du site étudié. Deux types d'altération ont été identifiés en particulier dans les laitiers les plus anciens : i) lessivage du verre et ii) précipitation de phases secondaires de composition complexe dans les fissures ou à la surface des laitiers.

Deux types d'essais de lixiviation ont été menés à long terme (une année) : i) lixiviation de sections polies afin de déterminer le lessivage préférentiel des phases dans les conditions extrêmes, basiques et acides et complexantes et ii) lixiviation de poudres afin de déterminer l'évolution du transport des éléments dans la solution. Les essais de lixiviation ont été couplés à la modélisation thermodynamique (EQ3NR) qui a permis de déterminer la spéciation des éléments dans les solutions et le degré de saturation des lixiviats vis-à-vis des différentes phases solides. Les résultats du modèle thermodynamique ont été complétés par une détermination de phases néoformées utilisant les analyses : DRX, MEB/EDS et MET. Le code de calcul PHREEQC-2 a été employé pour une simulation d'adsorption de l'arsenic et d'autres éléments à la surface des oxy-hydroxydes de fer.

Pour le stockage de ce type de déchets, nous proposons un scénario à l'air libre qui permet une précipitation de cérusite et la formation d'oxy-hydroxydes de fer piégeant efficacement l'arsenic et d'autres éléments toxiques. Une technologie de trempe produit des laitiers non valorisables, fragiles et riches en verre, susceptibles de libérer des quantités importantes de plomb. Les essais de lixiviation montrent qu'une quantité significative de Pb et d'autres métaux est libérée en conditions complexantes organiques et dans des solutions extrêmement basiques saturées par un excès de chaux. Par conséquent, le stockage dans les sols riches en matière organique ou l'utilisation des laitiers comme ajouts dans les bétons, ne représentent pas les solutions favorables. La valorisation de ces laitiers comme granulats dans les constructions routières est recommandée, mais nécessite des études complémentaires.

Mot-clés : laitiers, scories, métallurgie du Pb, Příbram, République tchèque, minéralogie, altération naturelle, essais de lixiviation

ABSTRACT

Old and recent Pb-Zn pyrometallurgical slags and mattes from smelting activities in the Příbram district, Czech Republic, were studied. The present study addresses the detailed chemical and mineralogical characterisation of slags and mattes and on their weathering. Four principal types of slags were studied: i) Middle Age slags (XIIIth century) resulting from Pb-Ag ores in primitive furnaces at Bohutín (7 km SW of Příbram), ii) slags from historical ore processing at Příbram, up to 200 years old, iii) quenched slags from car battery processing, several decades old and iv) recent slags produced by the Varta technology in the Příbram smelter. The XRD, SEM/EDS and EPMA analytical techniques were used to identify the major solid slag phases: spinel, melilite, clinopyroxene, olivine, garnet, glass. Metals are present either as massive mattes, or as metallic droplets of variable size (<1 µm-300 µm) trapped within the glass. The following sulphide and metallic phases were identified: galena, wurtzite, pyrrhotite, bornite, digenite, native metals and various intermetallic compounds of Sb, Sn, Ni, Cu, As and Fe. The investigation of natural weathering revealed that mattes are more reactive than silicate slags. Two natural weathering features were identified in the oldest slags: i) selective leaching devitrification of glass and ii) precipitation of secondary phases of complex composition. Two types of long-term (1 year) laboratory leaching tests were carried out: i) leaching of polished sections in order to determine the preferential dissolution of principal phases under the extreme, basic and acid-complexing conditions, and ii) leaching of crushed slag fractions in order to determine the amount of elements released into the solution. The leaching tests were coupled with the thermodynamic modelling (EQ3NR) in order to determine the element speciation and the saturation indices of possibly precipitating solid phases. The results of thermodynamic models were supplemented by the determination of newly formed phases, using DRX, SEM/EDS and STEM analyses. The computer code PHREEQC-2 was used to simulate of sorption of arsenic and other elements at the surface of hydrous ferric oxides (HFO). For the storage of this type of waste we suggest a “free air” scenario which allows the precipitation of cerussite and the formation of HFO, with efficient trapping of arsenic and other toxic elements. Quenched glass-rich slags are found to release a significant amount of Pb and are not suitable for any further valorisation. The leaching tests revealed that in organic-complexing and in extremely basic solutions, high amounts of Pb and other toxic elements are released. Consequently, slag storage in soils rich in organic matter, or the use of slags in concrete technology are not recommended. The valorisation of recent slags for civil engineering purposes, such as road construction, must be further discussed and evaluated.

Keywords: slags, Pb-metallurgy, Příbram, Czech Republic, mineralogy, natural weathering, leaching tests

ABSTRAKT

Práce se zabývá podrobnou charakteristikou (petrografií, chemií, krystalochemií) odpadů metalurgie olova - silikátových strusek a sulfidických kamínků, pocházejících z historicky rozdílných technologií používaných v oblasti Příbrami a popisem jejich přírodních zvětrávacích procesů. Byly vymezeny čtyři základní typy strusek: i) středověké strusky (13. století) pocházející z výroby stříbra v primitivních nízkých pecích v oblasti Bohutína (7 km severozápadně od Příbrami), ii) strusky staré 100-200 let pocházející ze zpracování rud v Příbrami, iii) rychle schlazené strusky z technologie zpracování olovených akumulátorů metodou licího pasu, iv) současné strusky pocházející ze zpracování akumulátorů moderní technologií Varta. Poslední tři typy strusek jsou ukládány na skládky v blízkosti hutního závodu Kovohutě Příbram a.s. Pomocí rentgenové difrakce, scanovací elektronové mikroskopie a elektronové mikrosondy byly identifikovány hlavní fáze strusek: spinelidy, melilit, klinopyroxen, fáze olivínového typu, granát, sklo. Kovy jsou přítomny ve formě masivních sulfidických kamínků nebo kapiček rozdílné velikosti (<1 μm -300 μm) zachycených ve skle. Hlavními sulfidickými a kovovými fázemi jsou: galenit, wurtzit, pyrrotin, bornit, digenit, ryzí kovy a intermetalické sloučeniny Sb, Sn, Ni, Cu, As a Fe.

Studie přírodních zvětrávacích procesů ukázala, že kamínky jsou výrazně reaktivnější než silikátové strusky. Relativní vzácnost indicií zvětrávacího procesu u strusek svědčí o jejich stabilitě v daných přírodních podmínkách. Ve starých struskách byly popsány dva hlavní typy alteračních zón: i) vyluhování skla a ii) precipitace sekundárních fází v mikrotrhlinách a na povrchu strusek.

Na reprezentativních struskách byly uskutečněny dva typy dlouhodobých loužících experimentů: i) loužení leštěných nábrusů pro zjištění preferenčního vyluhování fází v extrémně zásaditých, neutrálních a kyselých-komplexačních podmínkách a ii) loužení jemné a hrubé frakce za účelem popisu kinetiky uvolňování jednotlivých prvků do roztoku. Loužící testy byly doplněny termodynamickým modelováním (EQ3NR), které umožnilo určit speciaci prvků v roztoku a stupeň přesycení roztoku vůči pevným fázím. Výsledky modelu byly potvrzeny identifikací novotvořených fází pomocí rentgenové difrakce a skenovacího a transmisního elektronového mikroskopu. Model PHREEQC-2 byl použit pro simulace adsorpce arsenu a dalších prvků na povrch novotvořených amorfních oxyhydroxidů železa.

Na základě experimentů byl navržen scénář skladování těchto odpadů « na volném vzduchu », který umožní srážení cerusitu a oxyhydroxidů železa, které výrazně limitují mobilitu arsenu a dalších toxických prvků. Technologie rychlého chlazení (metoda licího pasu) produkuje strusky, které jsou křehké a bohaté na sklovitou fázi a které jsou náchylné k uvolňování zvýšeného množství olova. Výsledky loužících testů ukazují, že olovo a další kovy jsou uvolňovány v přítomnosti organických kyselin a v extrémně bazických roztocích přesycených $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Proto nedoporučujeme ukládání těchto odpadů v prostředí organikou bohatých půd ani jejich použití v bazických podmínkách (beton). Použití moderních strusek jako drceného kameniva při stavbě pozemních komunikací může být doporučeno jen po dalších prohlubujících studiích.

Klíčová slova : strusky, metalurgie olova, Příbram, Česká republika, mineralogie, přírodní zvětrávání, loužící experimenty

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	
RESUME	
ABSTRACT	
ABSTRAKT	
TABLE DES MATIERES	
INTRODUCTION GENERALE	

Chapitre I

DESCRIPTION DU SITE DE PŘÍBRAM

1. CADRE GEOLOGIQUE DU DISTRICT MINIER DE PŘÍBRAM	9
1.1. GÉNÉRALITÉS.....	9
1.2. LA MINÉRALISATION AURIFÈRE	9
1.3. LA MINÉRALISATION URANIFÈRE	10
1.4. LA MINÉRALISATION POLYMÉTALLIQUE.....	10
2. SITE METALLURGIQUE	12
2.1. PRÉSENTATION DU SITE MÉTALLURGIQUE	12
2.2. TRAVAUX DE TERRAIN	13
2.3. TYPOLOGIE ET CARACTÈRES MACROSCOPIQUES DES VITRIFIATS DE PŘÍBRAM.....	18
2.4. CARACTÈRES MACROSCOPIQUES DES MATTES DE PŘÍBRAM	23
2.5. PROJET DE RECHERCHE – CHOIX DES PRIORITÉS	23

Chapitre II

TECHNOLOGIE DU TRAITEMENT

1. GENERALITES SUR LE TRAITEMENT DES SULFURES DE METAUX NON-FERREUX	27
1.1. GÉNÉRALITÉS.....	27
1.2. ASPECTS FONDAMENTAUX DU TRAITEMENT DES SULFURES	27
1.2.1. <i>Procédés pyrométallurgiques</i>	28
1.2.1.1. Grillage	28
1.2.1.2. Agglomération	31
1.2.1.3. Réduction et fusion.....	32
1.2.1.4. Affinage des métaux bruts	34
1.2.2. <i>Procédés hydrométallurgiques</i>	36
1.3. MATTES	36
1.4. THÉORIE DES LAITIERS	37
1.4.1. <i>Définition des laitiers</i>	37
1.4.2. <i>Structure des laitiers</i>	38
1.4.3. <i>Rôle des laitiers</i>	40

2. METALLURGIE DU PLOMB	44
2.1. GÉNÉRALITÉS.....	44
2.2. PROCÉDÉS ET TECHNIQUES UTILISÉS POUR LA PRODUCTION DU PLOMB.....	44
2.3. PRODUCTION DU PLOMB À PARTIR DES MINÉRAIS DE Pb	44
2.3.1. <i>Grillage des concentrés</i>	44
2.3.2. <i>Fusion réductrice</i>	46
2.3.3. <i>Affinage du plomb brut</i>	48
2.3.3.1. Décuivrage	48
2.3.3.2. Élimination de Sn, As et Sb	49
2.3.3.3. Extraction de métaux nobles.....	50
2.3.3.4. Élimination de Bi.....	51
2.4. PRODUCTION DU PLOMB À PARTIR DES MINÉRAIS DE Pb-Zn (ISP).....	51
2.5. PRODUCTION DU PLOMB À PARTIR DES RÉCUPÉRATIONS ET PRODUITS INTERMÉDIAIRES DE Pb	52
2.6. LE PROCÉDÉ DE « FUMING ».....	54
3. EVOLUTION HISTORIQUE DE LA TECHNOLOGIE DU TRAITEMENT DANS L'USINE METALLURGIQUE DE PŘÍBRAM.....	54
3.1. INTRODUCTION	54
3.2. TRAITEMENT DES SULFURES DE Pb ENTRE LE MOYEN AGE ET 1786.....	54
3.3. TRAITEMENT DES SULFURES DE Pb ENTRE LES ANNÉES 1786-1896.....	56
3.4. TRAITEMENT DES SULFURES ENTRE 1898 ET 1972	57
3.5. TRAITEMENT DES RÉCUPÉRATIONS DE Pb (1973-AUJOURD'HUI).....	62
3.6. RÉALISATION DES TRAVAUX D'ÉLIMINATION DES CHARGES ÉCOLOGIQUES.....	65

Chapitre III

CARACTERISATION DES MATERIAUX

1. COMPOSITION CHIMIQUE DES VITRIFIATS.....	69
1.1. GÉNÉRALITÉS.....	69
1.2. COMPOSITION CHIMIQUE GLOBALE	69
1.3. DIAGRAMMES DE PHASES	72
1.4. DISCUSSION	74
2. ETUDE PETROGRAPHIQUE	76
2.1. PÉTROGRAPHIE DES VITRIFIATS	76
2.1.1. <i>Généralités</i>	76
2.1.2. <i>Assemblages de phases</i>	77
2.1.2.1. Assemblage I.....	85
2.1.2.2. Assemblage II.....	85
2.1.2.3. Assemblage III.....	85
2.1.2.4. Assemblage IV	87
2.1.2.5. Assemblage V	87
2.1.2.6. Assemblage VI	91

2.2. PÉTROGRAPHIE DES MATTES	91
2.2.1. Généralités.....	91
2.2.2. Textures des assemblages métalliques	97
2.2.2.1. Sulfures	97
2.2.2.2. Métaux natifs	98
2.2.2.3. Autres phases.....	98
3. CRISTALLOCHIMIE DES PHASES	100
3.1. SILICATES, OXYDES ET VERRE	100
3.1.1. Les pyroxènes.....	100
3.1.2. Les mélilites.....	106
3.1.3. Les olivines.....	113
3.1.4. Les grenats	119
3.1.5. Les spinelles.....	122
3.1.6. Le verre.....	128
3.1.7. Discussion.....	134
3.1.7.1. Généralités	134
3.1.7.2. Les clinopyroxènes	136
3.1.7.3. Les mélilites.....	136
3.1.7.4. Les olivines.....	137
3.1.7.5. Les grenats.....	138
3.1.7.6. Les spinelles.....	139
3.1.7.7. Le verre	140
3.1.8. Estimation des pourcentages des phases	141
3.2. SULFURES ET AUTRES PHASES MÉTALLIQUES	142
3.2.1. Sulfures.....	142
3.2.1.1. Galène (PbS).....	142
3.2.1.2. Wurtzite (ZnS)	142
3.2.1.3. Bornite (Cu_5FeS_4)	145
3.2.1.4. Pyrrhotite (Fe_{1-x}S)	146
3.2.1.5. Digénite ($\text{Cu}_{9+x}\text{S}_5$).....	146
3.2.2. Arséniures.....	147
3.2.2.1. Löllingite (FeAs_2)	147
3.2.2.2. Koutekite ($\text{Cu}_{5-x}\text{As}_2$)	147
3.2.3. Autres composés intermétalliques.....	147
3.2.3.1. Composés intermétalliques de As.....	147
3.2.3.2. Composés intermétalliques de Ni	151
3.2.3.3. Composés intermétalliques de Cu	153
3.2.4. Métaux natifs.....	155
3.2.4.1. Plomb (Pb)	155
3.2.4.2. Antimoine (Sb).....	155
3.2.4.3. Cuivre (Cu)	156
3.2.5. Discussion.....	156
3.3. CONCLUSIONS PARTIELLES.....	160

Chapitre IV

ALTERATION DES LAITIERS

1. ETUDE DE L'ALTERATION NATURELLE.....	163
1.1. ETUDE DES PHASES SECONDAIRES FORMÉES IN SITU	163

1.2.	ALTÉRATION DES SCORIES ET DES LAITIERS.....	165
1.2.1.	<i>Lessivage du verre</i>	165
1.2.2.	<i>Remplissage des fissures</i>	169
1.2.3.	<i>Précipitation des phases secondaires</i>	169
1.2.4.	<i>Analyse de surface des verres (XPS)</i>	175
1.3.	ALTÉRATION DES MATTES.....	175
1.4.	DISCUSSION.....	176
1.5.	REMARQUES CONCLUSIVES.....	181
2.	ESSAIS DE LIXIVIATION.....	182
2.1.	INTRODUCTION.....	182
2.1.1.	<i>Généralités</i>	182
2.1.2.	<i>Rôle des différents facteurs dans les tests de lixiviation</i>	182
2.2.	CHOIX DU PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL.....	185
2.2.1.	<i>Essais de lixiviation de sections polies (attaque de surface, mode statique « batch »)</i>	185
2.2.1.1.	Préparation des échantillons.....	186
2.2.1.2.	Préparation des solutions.....	186
2.2.1.3.	Description du dispositif expérimental.....	187
2.2.1.4.	Préparation des échantillons pour une analyse après lixiviation.....	188
2.2.2.	<i>Essais de lixiviation des poudres (mode statique « batch »)</i>	188
2.2.2.1.	Préparation des échantillons.....	188
2.2.2.2.	Préparation des solutions.....	190
2.2.2.3.	Description du dispositif expérimental.....	191
2.2.2.4.	Préparation des échantillons pour une analyse après lixiviation.....	191
2.3.	MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE : PRINCIPES ET MÉTHODES.....	191
2.3.1.	<i>Généralités</i>	191
2.3.2.	<i>EQ3NR – calculs de spéciation et de saturation</i>	192
2.3.2.1.	Principe de la modélisation – calcul de spéciation.....	193
2.3.2.2.	Principe de la modélisation – calcul des indices de saturation.....	195
2.3.2.3.	Paramètres d'entrée dans EQ3NR.....	197
2.4.	LIXIVIATION DES SECTIONS POLIES - RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS.....	200
2.4.1.	<i>Résultats</i>	200
2.4.1.1.	Observations microscopiques.....	200
2.4.1.2.	Lessivage des éléments majeurs et des traces.....	202
2.4.1.3.	Modélisation thermodynamique (EQ3NR).....	210
2.4.2.	<i>Discussion</i>	212
2.4.2.1.	Milieu acide complexant.....	212
2.4.2.2.	Milieu intermédiaire.....	215
2.4.2.3.	Milieu basique.....	215
2.4.3.	<i>Remarques conclusives</i>	216
2.5.	LIXIVIATION DES POUDRES – RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS.....	220
2.5.1.	<i>Paramètres physico-chimiques</i>	220
2.5.1.1.	Evolution du pH.....	222
2.5.1.2.	Evolution du potentiel redox (Eh).....	223
2.5.2.	<i>Anions majeurs</i>	224
2.5.2.1.	Sulfates (SO ₄ ²⁻).....	224
2.5.2.2.	Les chlorures (Cl ⁻).....	227
2.5.2.3.	Les nitrates (NO ₃ ⁻).....	228
2.5.2.4.	Les espèces carbonatées.....	228
2.5.3.	<i>Alcalins et alcalino-terreux</i>	230
2.5.3.1.	Sodium (Na).....	230
2.5.3.2.	Potassium (K).....	232
2.5.3.3.	Calcium (Ca).....	232
2.5.3.4.	Magnésium (Mg).....	234
2.5.3.5.	Baryum (Ba) et strontium (Sr).....	234

2.5.4. <i>Autres éléments</i>	236
2.5.4.1. Silicium (Si)	236
2.5.4.2. Aluminium (Al)	239
2.5.4.3. Manganèse (Mn)	242
2.5.4.4. Fer (Fe)	244
2.5.4.5. Le plomb (Pb)	253
2.5.4.6. Zinc (Zn)	256
2.5.4.7. Cuivre (Cu)	258
2.5.4.8. Arsenic (As)	260
2.5.5. <i>Conclusions partielles</i>	263
2.6. MODÉLISATION DE L'ADSORPTION (PHREEQC-2)	266
2.6.1. <i>Généralités</i>	266
2.6.2. <i>Méthodologie</i>	267
2.6.2.1. Résultats de lixiviation	267
2.6.2.2. Protocole d'extraction	268
2.6.3. <i>Modélisation</i>	269
2.6.3.1. Choix du modèle	269
2.6.3.2. Utilisation de PHREEQC-2	271
2.6.3.3. Résultats	273
2.6.4. <i>Conclusions partielles</i>	275

CONCLUSION GENERALE et PERSPECTIVES
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES
ANNEXES

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La caractérisation détaillée des déchets constitue un élément indispensable pour l'estimation de leur influence sur l'environnement. Les études du comportement à long terme des déchets dans les conditions superficielles des sites de stockage ont fait récemment l'objet de nombreuses recherches géochimiques. Les scories et les laitiers métallurgiques, ainsi que d'autres matériaux vitrifiés (par exemple les mâchefers ou les REFIOM) sont intensément étudiés en raison de leurs teneurs importantes en métaux lourds et en d'autres composés toxiques (Eusden et al., 1999, Kucha et al., 1996, Gardner & Theis, 2000). La directive de la Communauté Européenne (99/31/EC) définit les laitiers et les scories métallurgiques comme des matériaux *a priori* dangereux. Dans le Catalogue Européen des Déchets et dans la Liste Européenne des Déchets Dangereux, les laitiers de plomb sont classés sous la référence 10 04 01. En revanche, les mêmes matériaux sont considérés comme des substances commerciales sous la référence 297.907.9 (Mandin, 1999). Par conséquent, dans certains pays, ce type de matériau est largement utilisé comme un granulats pour les constructions routières (Gervais et al., 1999, Mandin 1999) ou comme un ajout dans les bétons (Atzeni et al., 1996).

Aujourd'hui, en République tchèque, les stratégies concernant le traitement, le stockage et la réutilisation des déchets font l'objet de discussions passionnées, en raison d'une harmonisation de la législation avec celle de la Communauté Européenne. De nombreux sites à travers la République tchèque ont été exposés pendant des décennies à une pollution environnementale considérable. Depuis 1989, les travaux de dépollution des eaux souterraines et des sols ont été multipliés, notamment à proximité des usines, des entreprises et d'autres sources importantes de pollution. Parfois, les nouvelles technologies ont été employées afin de diminuer le taux de pollution environnementale. Ces activités sont partiellement financées par l'Etat par l'intermédiaire du Ministère de l'environnement de la République tchèque, par les entreprises et par d'autres associations. Les projets internationaux jouent un rôle important dans le financement de tels travaux.

L'usine métallurgique de Příbram produit depuis 200 ans des déchets résultant de la métallurgie du plomb et de l'argent. Le traitement des minerais a été remplacé en 1972 par le traitement des sources secondaires du plomb (notamment les batteries automobiles). Les

déchets issus de ces technologies sont entreposés sur des aires de stockage à proximité de l'usine. Le volume important de déchets stockés sur les haldes (1,25 Mt) représente une source potentielle de pollution de l'environnement. La durée du stockage (jusqu'à 200 ans) permet d'étudier les modifications chimiques et minéralogiques de ces matériaux longuement exposés à l'atmosphère libre, et de déterminer les processus éventuels de mobilisation des éléments toxiques.

Aujourd'hui, la société Kovohutě Příbram a.s. est propriétaire de l'usine métallurgique de Příbram qui est actuellement la seule usine de traitement des sources secondaires du plomb en République tchèque. Durant la dernière décennie, la direction de l'usine a décidé d'entreprendre de nombreux travaux de dépollution au sein et à proximité de l'usine et d'investir dans les technologies modernes de fusion, de captage des fumées toxiques et de réutilisation des déchets. En 1997, un nouveau four à cuve a été inauguré en coopération avec la société Varta, produisant actuellement une faible quantité de laitier partiellement réutilisé dans le procédé de fusion. Le but de l'usine métallurgique est de fabriquer des laitiers dont les caractéristiques mécaniques et chimiques pourraient permettre leur valorisation éventuelle dans les constructions routières ou autres.

Dans cette optique, différentes questions se posent :

Quelle est la position cristalochimique des éléments potentiellement polluants au sein des scories, des laitiers et des mattes ;

Quelles sont les différences dans la composition minéralogique et chimique entre les laitiers provenant des différentes technologies ;

Peut-on trouver des scories encore plus anciennes, provenant de la fusion primitive dans les bas-fourneaux et les comparer avec les laitiers plus modernes ;

Quelles sont les altérations des scories et des laitiers exposés depuis des décennies sur les aires de stockage ;

Comment ces matériaux se comportent-ils dans les conditions extrêmes, acides ou basiques, en présence de l'eau, ou dans un sol ;

Quelle technologie de traitement peut être suggérée pour minimiser la libération naturelle des composés toxiques ;

Peut-on envisager la réutilisation des laitiers historiques ou modernes.

Ces principales interrogations ont été choisies pour guider la présente étude. A notre connaissance, malgré une longue existence de ce type de déchet, peu de travaux concernant notamment leur caractérisation détaillée ont été publiés.

Les différents chapitres de ce mémoire ont été divisés comme suit :

Le *premier chapitre* correspond à une brève description du site minier et métallurgique de Příbram. Il précise les travaux de terrain effectués dans le cadre de cette thèse, les caractères macroscopiques des échantillons prélevés et le choix des priorités retenues pour notre étude.

Le *second chapitre*, à caractère bibliographique, présente des généralités sur la fabrication des métaux non-ferreux, sur la technologie de traitement des sulfures, en particulier des sources du plomb. La théorie des laitiers est également abordée. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'évolution historique de la technologie du traitement dans l'usine métallurgique de Příbram, ainsi qu'à des travaux récents de réhabilitation du site.

Le *troisième chapitre* est consacrée à la caractérisation chimique et minéralogique des scories, des laitiers et des mattes. Outre les laitiers et les mattes de Příbram, les scories historiques de Bohutín, provenant du traitement des minerais au Moyen Age, ont fait également l'objet de ce travail. Au cours de cette étude, de nombreuses techniques de caractérisation physico-chimique ont été employées afin d'obtenir le maximum de données analytiques représentatives concernant ces matériaux (microscopie optique, DRX, MEB/EDS, ME, ICP, ICP-MS). L'étude pétrographique et cristallographique a été menée afin de pouvoir reconstituer les séquences de cristallisation de différentes phases, leur composition chimique et leur abondance en rapport avec la technologie de fabrication. Ce travail est focalisée en particulier sur la position cristallographique des éléments toxiques (Pb, Zn, As, Cu) dans ces matériaux ainsi que sur la détermination de leur comportement respectif au cours de la cristallisation.

Le *quatrième chapitre* traite de l'altération naturelle et expérimentale des matériaux étudiés. La première partie de ce chapitre concerne la description des zones d'altération naturelle observées au sein des scories, des laitiers et des mattes. Différents processus d'altération naturelle sont discutés en s'appuyant sur les observations réalisées au microscope électronique à balayage, sur les analyses EDS, les analyses à la microsonde électronique et les analyses de surface (XPS). La deuxième partie du chapitre IV définit le protocole

expérimental choisi à partir d'une revue bibliographique des essais de lixiviation et décrit les principes et les méthodes de la modélisation thermodynamique. Les résultats du lessivage des sections polies sont ensuite exposés, mettant en évidence une dissolution préférentielle de certaines phases suivant les conditions expérimentales choisies (eau pure, conditions extrêmes acides et basiques). La partie suivante est consacrée aux essais de lixiviation des poudres sur trois échantillons représentatifs des différentes technologies de traitement. Les calculs de spéciation et de sursaturation des lixiviats ont été effectués grâce au code de calcul thermodynamique EQ3NR. Les résultats de la lixiviation accompagnés d'une étude minéralogique des phases néoformées ont été comparés aux principaux résultats de la modélisation thermodynamique. Le code de calcul PHREEQC-2 a été utilisé pour les essais de modélisation thermodynamique de l'adsorption de l'arsenic et d'autres éléments, mise en évidence pendant les essais de lixiviation. A la fin du chapitre IV, les résultats des essais de lixiviation sont comparés aux tests normalisés utilisés pour l'évaluation des déchets.

Une conclusion générale clôture tous ces chapitres, met en évidence les résultats principaux obtenus au cours de cette étude, et présente quelques perspectives et possibilités pour les études ultérieures. Le problème de la toxicité des déchets est également abordé.

Les annexes décrivent les méthodes analytiques, les logiciels spécifiques et les calculs cristallographiques utilisés. Les données analytiques concernant les phases principales des scories et des laitiers, et les analyses chimiques des lixiviats y sont également regroupées. Enfin, les fichiers d'entrée dans le code PHREEQC-2 sont présentés. Après, c'est vraiment LA FIN de ce mémoire, mais ce n'est pas fini, car on « n'est pas encore sorti de l'auberge »
!!!

Chapitre I

DESCRIPTION DU SITE DE PŘÍBRAM

Ce chapitre est consacré aux généralités sur le contexte géologique du district minier de Příbram, ainsi qu'à la description du site métallurgique. Il comprend également la description des travaux de terrain et les priorités concernant le projet de recherche faisant l'objet de ce mémoire de thèse.

1. CADRE GEOLOGIQUE DU DISTRICT MINIER DE PŘÍBRAM

1.1. Généralités

Le district minier de Příbram est situé à 60 km environ au sud-ouest de Prague, en bordure sud-est du bloc de Teplá-Barrandien. Ce dernier, composé principalement de roches sédimentaires paléozoïques (Cambrien-Dévonien faisant partie du Barrandien) et de roches paléozoïques métamorphisées (zone de Teplá), est limité par une zone tectonique associée à l'intrusion du pluton de la Bohême centrale (Škvor et al., 1979). La minéralisation est liée à une activité tectonique intense résultant i) de la mise en place de deux failles profondes (faille de Klatovy et celle de Jáchymov), ii) des variations paléogéographiques du milieu de sédimentation et iii) de l'intrusion des roches magmatiques d'âges différents (Bambas, 1990).

Trois types majeurs de minéralisation peuvent être distingués dans la région de Příbram :

- une minéralisation aurifère ;
- une minéralisation uranifère ;
- une minéralisation polymétallique à Pb prédominant.

1.2. La minéralisation aurifère

La minéralisation aurifère est présente dans la partie centrale du pluton de la Bohême centrale, à l'est et au sud-est de Příbram. Il s'agit soit de dykes aplitiques à pyrite dominante associée à la chalcopryrite et aux tellurures de Au, Ag et Pb (site de Zduchovice) (Slavík, 1914), soit de filons peu puissants à quartz et tellurures de Bi avec des concentrations maximales de 6g/t Au (site de Bytíz) (Stočes, 1918), soit des filons aurifères riches en Au contenant jusqu'à 10g/t Au (sites de Horní Líšnice et Smolotely) (Ježek, 1924).

Des veines aurifères sont également présentes au sud-ouest de Příbram, dans un district essentiellement réputé pour les gîtes polymétalliques. Ces filons de quartz sont liés à l'intrusion de la granodiorite de Bohutín. Dans le district de Březové Hory, les parties riches en Au (<26 g/t) ont été découvertes à une profondeur de 1000 m (Bernard & Pouba, 1986).

1.3. La minéralisation uranifère

Un ensemble de gîtes uranifères jalonnent le contact entre les granitoïdes appartenant au complexe intrusif de la Bohême centrale et des roches protérozoïques. Cette zone orientée NE-SW, longue de 20 km, se situe entre les villages de Modrovice et Daleké Dušníky. Les filons sont, presque exclusivement minéralisés, au contact avec les roches protérozoïques (dans des grauwackes et siltites affectés par un métamorphisme de contact). Les minéraux les plus importants sont les suivants : uraninite, coffinite, arséniures de Co et Ni, anthraxolite uranifère, millérite, stibarsen et minéraux de Ag (Bernard & Pouba, 1986).

1.4. La minéralisation polymétallique

Par le nombre et la taille des gisements, le district polymétallique de Příbram est considéré comme le plus important de la République tchèque. Les minerais provenant des gisements suivants ont été traités dans l'usine métallurgique de Příbram : Březové Hory, Bohutín-Řimbaba, Vrančice, Radětice et quelques petits gisements de plus faible importance.

Les gisements polymétalliques se trouvent à proximité du contact de l'unité de Teplá-Barrandien avec le pluton de la Bohême centrale. Les dykes basaltiques (diabases) de Březové Hory et de Bohutín auxquelles sont associés les filons polymétalliques, traversent d'un côté les schistes protérozoïques et de l'autre côté les grauwackes, grès et conglomérats de base du Cambrien (figure I-1). Le Protérozoïque est constitué par deux zones de schistes séparés par des grauwackes cambriens formant un synclinal. Cette structure géologique complexe est encore compliquée par la présence du pluton de Bohutín. Il s'agit d'une intrusion dioritique d'âge varisque avec les dykes aplitiques assez fréquents.

L'ensemble du district polymétallique de Příbram s'étend sur 60 km², mais les gisements principaux ne représentent que 13 % de cette surface (8 km²).

Le minerai traité à Příbram contenait de la galène argentifère (0,4-0,6 wt. % Ag), les sulfosels de Pb, mais également : sphalérite (ZnS), chalcopirite (CuFeS₂), minéraux de Ag (surtout argentite Ag₂S), tétraédrite (Cu₁₂Sb₄S₁₃), stibine (Sb₂S₃), oxydes et hydroxydes de Fe et Mn (rarement), chalcosite (Cu₂S), et plus rarement la bourmonite (CuPbSbS₃) et l'arsénopyrite (FeAsS) (Bambas, 1990).

Dans le tableau I-1 sont indiqués les minéraux de Pb du district minier de Příbram.

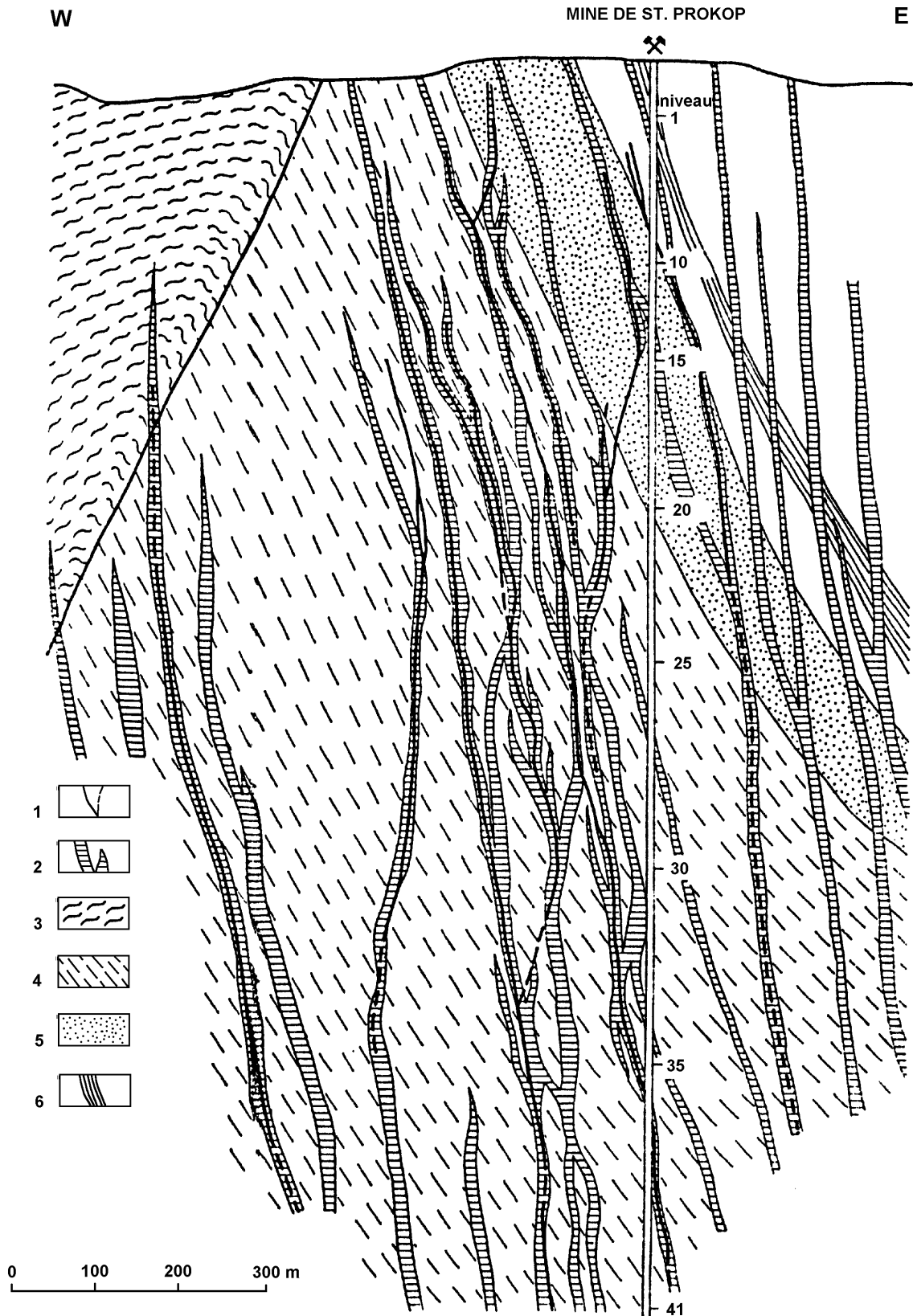


Figure I-1 Coupe géologique à travers les gisements polymétalliques du district polymétallique de Březové Hory-Bohutín. 1 – filons métallifères, 2 – diabases, 3 – Protérozoïque supérieur, 4 – grès cambriens, 5 – conglomérats cambriens, 6 – schistes cambriens (d'après Šnajdr, *in* Piša et al., 1976).

Tableau I-1 Les minéraux de plomb trouvés dans le district minier de Příbram, en particulier dans les gisements polymétalliques (d'après Bambas, 1990).

minéral	formule chimique	symétrie	présence à Březové Hory	présence à Bohutín
boulangérite	$Pb_5Sb_4S_{11}$	mon.	*	*
bournonite	$PbCuSbS_3$	orth.	*	*
cérusite	$PbCO_3$	orth.	*	*
diaphorite	$Pb_2Ag_3Sb_3S_8$	mon.	*	
franckéite	$Pb_5Sn_3Sb_2S_{14}$	tric.	*	
galène	PbS	cub.	*	*
géocronite	Pb_5SbAsS_8	mon.		*
hétéromorfite (?)	$Pb_7Sb_8S_{19}$	mon.	*	
jamesonite	$Pb_4FeSb_6S_{14}$	mon.		*
massicot (?) (litharge)	PbO	orth. (tet.)	*	
mimétite	$Pb_5(AsO_4)_3Cl$	mon., pshex.	*	*
plagionite	$Pb_5Sb_8S_{17}$	mon.		*
pyromorphite	$Pb_5(PO_4)_3Cl$	hex.	*	*
séligmannite	$PbCuAsS_3$	orth.	*	
semseyite	$Pb_9Sb_8S_{21}$	mon.		*
wulfénite	$PbMoO_4$	tét.	*	*
zinkénite	$Pb_6Sb_{14}S_{27}$	hex.	*	

2. SITE METALLURGIQUE

2.1. Présentation du site métallurgique

L'usine métallurgique de Příbram (actuellement propriété de la société Kovohutě Příbram, a.s.) est située à 4 km environ au nord-ouest du centre ville de Příbram (figure I-2). Elle se trouve plus précisément au confluent de deux ruisseaux – Obecnický potok et Litavka (figure I-3). L'usine fonctionne depuis 1786 comme fonderie de plomb (avec une production historique d'argent). Les laitiers riches en métaux lourds représentent des sous-produits de type des déchets, stockés à l'air libre (haldes) à proximité de l'usine métallurgique (planche photos 1). Le site est connu pour sa pollution environnementale par les métaux lourds, en particulier par le plomb. La pollution des sols a été précédemment étudiée par Rieuwerts (1993), Rieuwerts & Farago (1996), Borůvka et al. (1997b) et Dubec et al. (1997). L'influence de fortes concentrations des métaux sur les plantes et sur les champignons a été examinée par Kaláč et al. (1991), Borůvka et al. (1997a) et par Borůvka et al. (1997c). Selon ces auteurs, la majeure partie de la pollution des sols provient des émissions de fumées

contenant des cendres volantes riches en Pb et s'effectue exclusivement par voie atmosphérique. D'après Kaláč et al. (1991), les totaux des émissions atmosphériques solides au début des années 90 ont été entre 26 et 36 tonnes par an. Le chapitre II décrit de façon plus précise l'évolution historique du captage des fumées dans les cheminées, ainsi que l'évolution de la technologie de fusion dans l'usine métallurgique de Příbram.

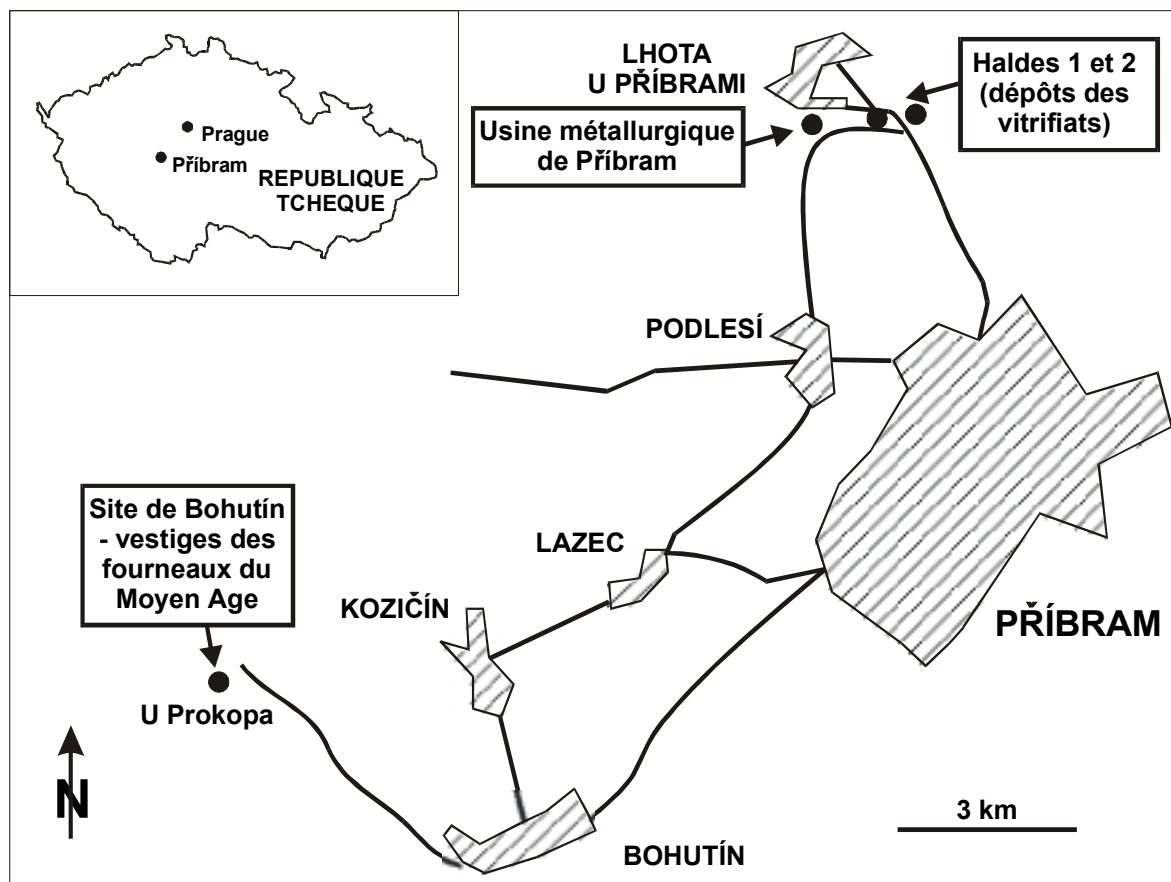


Figure I-2 Position géographique du district minier de Příbram et localisation de l'usine métallurgique et des sites d'échantillonnage.

2.2. Travaux de terrain

Les travaux de terrain ont commencé en juin 1997 durant le séjour à Prague et Příbram des chercheurs du BRGM dans le cadre du projet PRR602 (« Cycle supergène des métaux »). Ce site avait été choisi, étant considéré comme un analogue naturel des déchets vitrifiés. Grâce à la direction de l'usine représentée par M. Zdeněk Kunický et par l'ingénieur de l'environnement de l'usine Karel Vurm, les travaux d'échantillonnage ont débuté. Les

phénomènes observés *in situ* sont consignés dans le rapport de mission du BRGM (Piantone et al., 1997).

- **Echantillonnage des sols dans le périmètre des haldes (juin 1997) :** 21 échantillons préliminaires des sols ont été prélevés en utilisant la sonde Auger. Les sols pollués n'ont pas été étudiés au cours de cette thèse car ils avaient déjà donné lieu à de nombreuses études et ne faisaient pas partie des objectifs assignés à ce travail.
- **Echantillonnage des solides et des fluides pour une analyse bactériologique (juin 1997) :** 6 échantillons des sols, scories décomposées et des eaux ont été prélevés, mais leur étude ne fait pas, non plus, l'objet de ce travail.
- **Echantillonnage des eaux (juin et octobre 1997) :** 20 échantillons des puits et cours d'eau de surface ont été prélevés. Certains sites d'échantillonnage des eaux sont inclus dans la zone des haldes (figure I-3, échantillons PE). Les eaux ont été analysées au BRGM, Orléans (juin 1997) et à l'Institut de géochimie, minéralogie et matières premières de l'Université Charles de Prague (octobre 1997 - en particulier une analyse des métaux). Les résultats ont uniquement été utilisés pour obtenir la gamme des teneurs en métaux sur le site ; en effet, l'hétérogénéité de l'échantillonnage (prélèvement dans les différents types de puits), ne nous a pas permis de pousser plus en avant l'interprétation des données obtenues.
- **Echantillonnage des vitrifiats et mattes (juin et octobre 1997) :** Les dépôts des vitrifiats à la proximité de l'usine métallurgique de Příbram ont été échantillonnés afin d'obtenir un matériau convenable pour l'étude minéralogique et pour une recherche des processus d'altération à l'échelle microscopique. Un ou plusieurs échantillons ont été prélevés tous les 20 mètres à la périphérie des haldes (voir figure I-3). Un échantillon (PSII) a été prélevé sur la route de l'usine métallurgique à Podlesí (figure I-2). Cet échantillon correspond vraisemblablement au laitiers du XIX^e siècle qui étaient utilisés pour la stabilisation de la route. Ce fait a été confirmé par Kopiczková (1986) qui date la réalisation de ces travaux de stabilisation en 1897. Il est apparu, au cours de cet échantillonnage, que les matériaux étaient assez variés et par conséquent la sélection des échantillons pour une étude minéralogique a été effectuée selon les critères suivants :

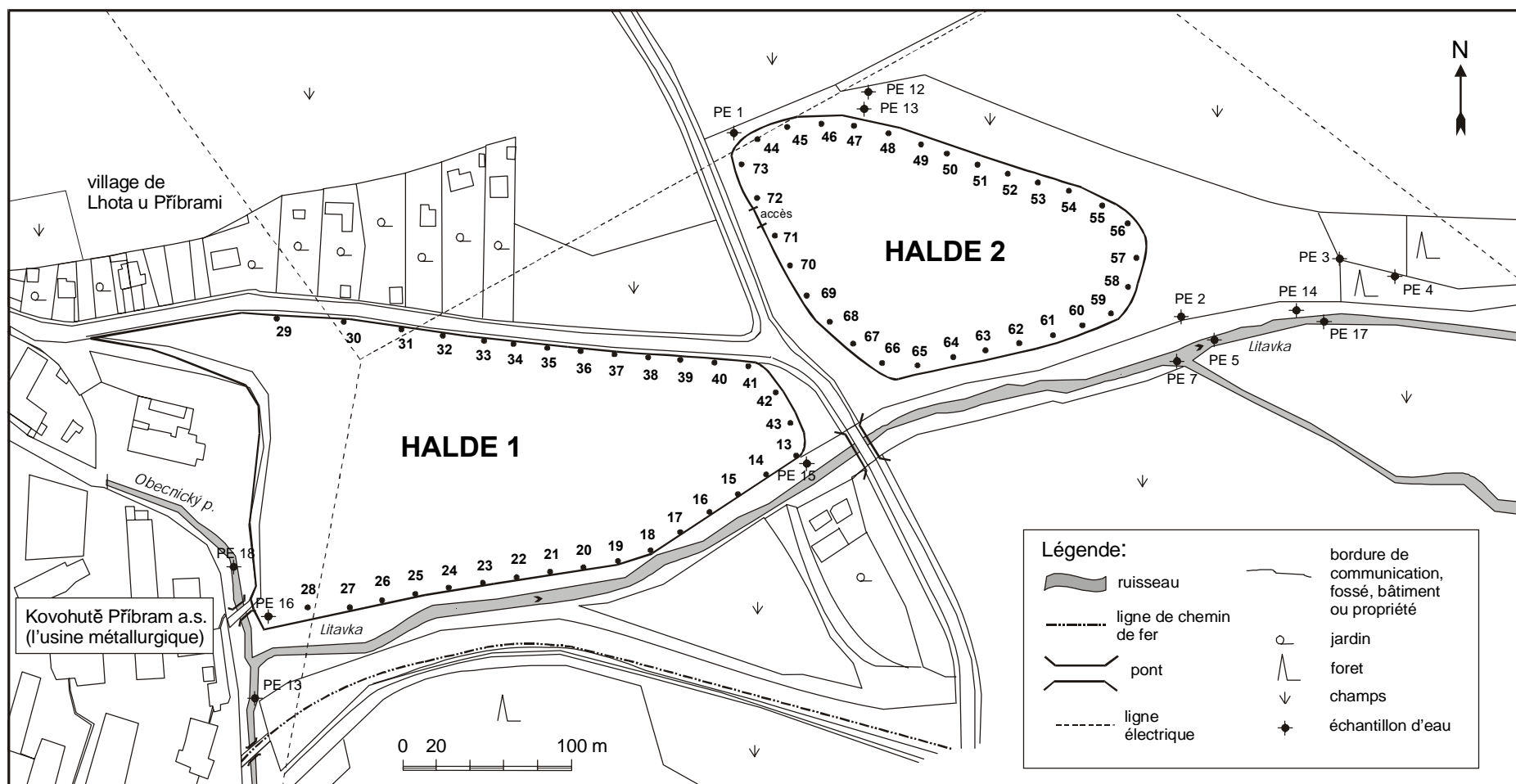


Figure I-3 Carte simplifiée montrant la localisation des échantillons au sein des haldes à proximité de l'usine métallurgique de Příbram (Kovohutě Příbram, a.s.). La halde 1 et la majeure partie de la halde 2 sont constituées des laitiers historiques provenant de la technologie historique du traitement des minerais de Pb-Ag. Les laitiers provenant du traitement des batteries automobiles par la technologie du trempé (convoyeur à coulée) sont stockés dans la partie de la halde 2 correspondant à la zone de prélèvement 55 et 56, tandis que les laitiers actuels provenant de la technologie moderne sont stockés à l'extrémité Est de la halde 2 (zone de prélèvement 57) .

(1) représentativité des échantillons (échantillonnage des matériaux les plus nombreux au sein des haldes) et (2) présence de particularités minéralogiques et texturales à l'échelle macroscopique. La présence de coloration des laitiers comme signe des processus d'altération a également été prise en considération au cours des prélèvements. En automne 1998, suite à une étude minéralogique approfondie, les échantillons supplémentaires, correspondant à des types bien caractérisés, ont été prélevés afin d'obtenir une quantité suffisante de matériel pour des essais de lixiviation. Au total 102 échantillons de laitiers et scories (y compris l'échantillon de laitier prélevé sur la route de Podlesí) et 41 échantillons des mattes sulfurées ont été prélevés.

*Définition générale des matériaux étudiés. **Les vitrifiats** (« slags » en anglais) – nom général pour les matériaux silicatés artificiels, c'est-à-dire pour les produits passés par le stade de fusion. On distingue : (i) les scories (« slags » en anglais) : résidus solides provenant de la fusion des minerais métalliques, de l'affinage des métaux ou de la combustion de l'huile (Le Petit Robert, 1979) (il s'agit d'un terme général pour les matériaux provenant de la fusion dans les fourneaux) ; (2) les laitiers (« slags » en anglais) : ensemble des matières vitreuses qui se forment à la surface des métaux en fusion et qui rassemblent les impuretés provenant de la gangue des minerais (Le Petit Robert, 1979) (selon Mahé-Le Carlier, 1997) (il s'agit en général des scories ou des résidus produits par le haut fourneau). **Les mattes sulfurées** (« mattes » en anglais) sont des mélanges des sulfures, provenant de la première fusion d'un minerai sulfuré, résultant de la première fusion des minerais (Le Petit Robert, 1979). **Dans cette étude, les vitrifiats du Moyen Age seront donc appelés les scories, et les autres (fabriqués entre 1786-aujourd'hui) seront appelés les laitiers.***

- **Echantillonnage des scories du Moyen Age (XIII^e siècle) à Bohutín (septembre 1998) :** Les échantillons de scories provenant du traitement historique du XIII^e siècle ont été prélevés en automne 1998 sur un site archéologique situé dans la commune de Bohutín (figure I-2) (Vurm, 1999). Selon les conseils de M. Vladimír Ježek, un ancien chroniqueur de la ville de Příbram qui a également assisté à la recherche archéologique de Jaroslav Kudrnáč (1987), les recherches de terrain ont été effectuées afin de retrouver ce site. D'après Vurm (1999), les conditions nécessaires pour l'implantation d'une industrie métallurgique primitive étaient les suivantes: quantité suffisante d'eau, de bois (pour la fabrication du charbon de bois), et de fondants (minerais de fer ou scorie de fer). Toutes ces conditions ont été sans doute réunies aux alentours du village de Bohutín, où une industrie de fer avait existé depuis 500 ans avant J. C. (Vurm, 1999). Les vestiges des bas fourneaux se situent 200 m au nord-ouest de la maison forestière nommé « U Prokopa ».

Dans les fosses, les scories se présentent sous forme de fragments vitrifiés de taille centimétrique ou sous forme de plaques de taille maximale de 15 × 20 cm et dont l'épaisseur est de quelques centimètres. Cette dernière forme correspond bien à une technologie utilisée au Moyen Age comme on peut le voir sur la gravure sur bois d'après Agricola (XVI^e siècle) (figure I-4).

Figure I-4 Gravure sur bois représentant des bas fourneaux du Moyen Age (selon Agricola). Deux fourneaux (A, B) ; avant-creusets (bassin supérieur-C, bassin inférieur-D) ; un fondeur dégrasse la scorie (F) en utilisant un pique à crochet ; un ouvrier arrose la scorie fondue par de l'eau (G) ; un racloir (I) ; un panier en bois (H) ; un fouloir (L) ; une perche (M).



A cette période-là, le métallurgiste a utilisé une barre courbée pour écrémer la scorie plate qui se formait à la surface de la coulée en avant-creuset du bas fourneau primitif (Vurm, 1999). L'âge des trouvailles (XIII^e siècle) a été identifié grâce à la datation des débris des pots et des vases (Kudrnáč, 1987). Au total, 12 échantillons de scories ont été prélevés sur le site de Bohutín.

2.3. Typologie et caractères macroscopiques des vitrifiats de Příbram

Sur le site de l'usine métallurgique, on rencontre trois types principaux de vitrifiats provenant des différentes technologies utilisées historiquement dans l'usine métallurgique de Příbram:

- (1) Les laitiers provenant du traitement des minerais de Pb-Ag (période 1786-1972). La coulée a été traitée manuellement, ainsi que la manipulation des lingots (les moules) coniques de 120-150 kg (Vurm K. communication personnelle). Les laitiers de cette période sont stockés sur la halde 1 et composent également la majeure partie de la halde 2. Le plus souvent, les moules de laitier ont été divisés en plus petits fragments, dont la taille est environ 30×30 cm (planche photos 1, laitiers sur la halde 1). Les laitiers de ce type sont massifs, macroscopiquement de couleur grisâtre avec des parties vitreuses à la surface de la coulée, c'est-à-dire en contact avec le lingot. Peu de signes d'altération macroscopiques ont été notés au cours de l'échantillonnage, et les laitiers historiques semblent être assez stables (Piantone et al., 1997).
- (2) Les laitiers provenant du traitement de batteries automobiles par la technologie du « convoyeur à coulée » (voir chapitre II-3.5) (période 1973-1997). Le laitier fondu a été coulé dans les lingots type « gouttière » (40×10 cm de surface et profondeur d'une dizaine de centimètres - planche photos 2-e), puis trempé à l'eau. Ce type de laitier est plus particulièrement stocké dans la zone de prélèvement 55 et 56 sur la halde 2 (figure I-3). Une partie de ces laitiers est également déposée sur la route d'accès à la halde 2 (zone non échantillonnée). Par rapport aux laitiers historiques ou actuels, ce matériau contient un pourcentage significatif de verre et se révèle très fragile (refroidissement rapide). Parfois, la surface des « gouttières » est couverte par des phases roussâtres de composition très probablement proches de celle d'oxy-hydroxydes de fer.
- (3) Les laitiers provenant du traitement actuel des batteries automobiles par la technologie Varta (période 1997-présent). Le laitier fondu est coulé dans de grands lingots coniques d'une masse de 500-600 kg environ. Le plus souvent, les moules sont ensuite segmentés avant leur transport sur les aires de stockage (planche photos 2-a). Rarement, les moules entiers sont stockés sur les dépôts (planche photos 2-c). La majeure partie de ces laitiers est déposée à l'extrémité de la halde 2 près du point de prélèvement 57 (figure I-3). Lorsque la production des laitiers n'excède pas les besoins de l'usine, ils sont réutilisés comme scories de retour pour une nouvelle charge du haut fourneau. Par conséquent, ils ne sont pas envoyés sur les haldes, mais restent stockés à l'intérieur de l'usine métallurgique.



Planche photo 1 Les haldes de l'usine métallurgique de Příbram. a) la halde 2 (vue du sud-ouest, de la surface de la halde 1) ; un ancien dépôt de scorie riche en Cl résultant de la fusion des poussières et cendres volantes se trouve dans la fosse à la surface de cette halde. Aujourd'hui ces déchets sont stockés dans un dépôt contrôlé à l'intérieur de l'usine
b)- vue de la surface de la halde 1 vers l'ensemble de l'usine métallurgique.



Planche photos 2 Laitiers sur les haldes à proximité de l'usine métallurgique de Příbram. a) laitiers couverts d'une couche d'oxy-hydroxydes de fer secondaires ; b) fond d'un moule composé de la matte et d'une couche de plomb natif couvert d'une phase blanche pulvérulente à composition de cérussite ($PbCO_3$) ; c) un grand moule provenant de la technologie actuelle montrant une zonation texturale (couche du verre superficiel [pas visible, d'épaisseur de quelques millimètres maximum], couche du laitier finement cristallisé, à l'intérieur zone grossièrement cristallisée) ; d) la matte sulfurée, riche en Cu, décomposée dans les conditions humides d'un champs à côté de la halde 2, couverte d'un minéral secondaire de Cu ; e) laitier fragile de type « 56 » sous forme de gouttière provenant du traitement des batteries automobiles en utilisant la technologie de la trempe rapide (convoyeur à coulée) ; f) fond sulfuré d'un moule de laitier historique provenant du traitement des minerais, les minéraux secondaires se forment à la surface et mettent en évidence l'existence d'un processus naturel d'altération météorique.

Les laitiers modernes sont des matériaux massifs et résistants possédant des propriétés mécaniques convenables pour une utilisation éventuelle dans les constructions routières.

2.4. Caractères macroscopiques des mattes de Příbram

Suite aux teneurs élevées en cuivre, les mattes fabriquées au cours du traitement des minerais primaires de Pb étaient généralement envoyées dans les usines métallurgiques de la filière Cu ou, si la concentration en Pb était plus importante, elle servaient de matériau de retour dans la charge lors de la prochaine fusion (pages web d'EPA: <http://www.epa.gov>). Dans l'usine métallurgique de Příbram, la matte se sépare du métal natif et du laitier par décantation dans l'avant-creuset du fourneau. Le laitier coulé dans les lingots contient encore une certaine quantité de la matte et du plomb natif piégés dans le silicate fondu. La décantation se poursuit dans le lingot à laitier et une couche de matte et une couche de métal (plus bas) se forment au fond du moule. En sortant du lingot, le métal et la matte sont séparés du laitier en utilisant des ciseaux hydrauliques (actuellement) et sont renvoyés vers la fusion. Normalement, les mattes ne doivent pas être stockées sur les dépôts avec les vitrifiats, parce qu'elle représentent un matériau plus polluant pour l'environnement. Pourtant, nous avons observé des mattes sur les dépôts souvent accompagnées de métaux natifs (plomb la plupart du temps) (planche photos 2-b). Il s'agit très probablement d'une erreur de contrôle des déchets transportés sur les dépôts ou d'une séparation non efficace des différents produits de fusion. Les mattes provenant du traitement des minerais sont plus riches en Cu et quand elles sont stockées à l'air libre, elles s'altèrent et sont le plus souvent couvertes de phases secondaires riches en Cu (planche photos 2-f). Ce type de mattes tombant de la halde dans la zone humide (par exemple dans un champ) peut se décomposer entièrement en formant un résidu riche en phases secondaires (planche photos 2-d). Les mattes provenant de la technologie actuelle sont particulièrement riches en Fe et lorsqu'elle sont soumises à une altération météorique, elle se couvrent par des phases appartenant à famille des oxy-hydroxydes de fer (l'étude minéralogique des phases néoformées *in situ* est présentée au chapitre VI).

2.5. Projet de recherche – choix des priorités

La région de Příbram est exposée à l'influence des métaux lourds (en particulier du plomb) depuis des siècles. Selon Vurm (1997), Dubec et al. (1997) et Rieuwerts & Farago (1996), les

environs de Příbram, et en particulier les environs de l'usine métallurgique, sont exposés à plusieurs sources de pollution environnementale :

- fond géochimique naturel élevé en métaux lourds (Pb, Zn, Cu, ...) ;
- mobilisation des métaux par les activités minières dans le district de Březové Hory ;
- pollution de surface (en particulier des sols) par les activités métallurgiques – émission des fumées et cendres volantes ;
- pollution par le stockage des déchets métallurgiques (laitiers sur les haldes) ;
- pollution de la nappe souterraine peu profonde qui passe par les anciennes chambres à poussières des cheminées historiques à l'intérieur de l'usine métallurgique actuelle ;
- pollution de surface par la poussière soulevée des bassins de décantation des déchets de pré-traitement (sables de flottation) ;
- pollution des sols et de la biosphère par les produits chimiques utilisés dans l'agriculture ;
- pollution de surface par les émissions gazeuses et solides des moteurs et de chauffage urbain ;
- autres activités industrielles.

Suite à la complexité de l'écosystème dans les environs de l'usine métallurgique de Příbram, il est quasiment impossible de décrypter la contribution de ces différentes sources de pollution dans le flux des métaux lourds sur le site. Les études des sols effectuées antérieurement (par exemple Rieuwerts & Farago, 1996) montrent que la pollution la plus importante de la surface résulte des émissions solides (cendres volantes) des cheminées de l'usine métallurgique. Les échantillons des sols, des eaux, ainsi que les échantillons prélevés pour une étude bactériologique en juin 1997, ont été étudiés indépendamment de notre travail.

L'évaluation du potentiel polluant des déchets métallurgiques à proximité de l'usine métallurgique de Příbram, est présentée dans cette étude. La connaissance des phases minéralogiques porteuses de métaux et celle de la texture des matériaux étudiés sont cruciales pour pouvoir évaluer la libération et la mobilité des métaux. A cette fin, une étude pétrographique et minéralogique des laitiers et mattes de Příbram a été réalisée. Afin de pouvoir décrire les processus de dégradation de ces matériaux, une étude des zones d'altération a été effectuée à l'échelle microscopique. Comme il n'a pas été possible de suivre le flux des métaux *in situ* au sein des haldes, une étude expérimentale de lessivage sur des échantillons bien caractérisés a été effectuée au laboratoire. Le dernier chapitre de ce mémoire s'achève par une proposition de scénarios possibles pour le stockage de déchets métallurgiques.

Chapitre II

TECHNOLOGIE DU TRAITEMENT

« ... le minerai est fondu dans le fourneau pendant trois jours et trois nuits sans arrêt... »

Georgius Agricola, De re metallica libri XII, 1550

Ce chapitre est consacré aux généralités sur le traitement des métaux non ferreux et à la description du traitement des sources primaires et secondaires de plomb. La dernière partie de ce chapitre décrit l'évolution historique du traitement des minerais et des sources secondaires de Pb sur le site de Příbram.

1. GENERALITES SUR LE TRAITEMENT DES SULFURES DE METAUX NON-FERREUX

1.1. Généralités

La pluparts de métaux non ferreux sont fabriqués en utilisant les méthodes éprouvées depuis de longues années. Aujourd'hui, les technologies de production évoluent et se modernisent en respectant également les facteurs environnementaux. L'utilisation de différents combustibles dans le procédé de fusion, et des minerais de moins en moins riches en métaux recherchés, sont les facteurs majeurs d'innovation des processus technologiques de production des métaux. Les aspects suivants caractérisent (et caractériseront de plus en plus dans l'avenir) la production des métaux non ferreux :

- traitement des matières premières difficiles à traiter ; nécessité de la mise en place de nouveaux procédés ;
- traitement des produits intermédiaires et des déchets stockés jusqu'à présent sur les dépôts ;
- utilisation des procédés technologiques ayant une faible exigence énergétique ;
- focalisation sur les procédés qui ne détériorent pas l'environnement (limitation des exhalations gazeuses, traitement des eaux résiduelles,...)
- utilisation des technologies produisant le minimum de déchets, et permettant une réutilisation de déchets dans le procédé ;
- modernisation de la mécanisation et élimination des manipulations dangereuses et difficiles (Beránek et al., 1984).

Du point de vue technologique, la production des métaux non ferreux est plus complexe que la production du fer. Pour la production d'un métal, la technologie varie en fonction de la nature minéralogique du métal exploité, de la richesse du minerai, etc. Les différentes technologies de production sont donc couramment combinées afin d'obtenir un rendement maximum.

1.2. Aspects fondamentaux du traitement des sulfures

Les procédés de production des métaux non ferreux se divisent en deux groupes majeurs: i) procédés pyrométallurgiques et ii) procédés hydrométallurgiques (éventuellement la combinaison des deux). En ce qui concerne le plomb, presque 90 % de la production mondiale

est obtenue par le procédé pyrométallurgique (Beránek et al., 1984). Pour cette raison les procédés hydrométallurgiques ne seront que brièvement mentionnés.

1.2.1. Procédés pyrométallurgiques

Du point de vue thermodynamique, les avantages principaux des procédés pyrométallurgiques sont la vitesse et les températures élevées des réactions chimiques qui ne nécessitent qu'une faible consommation de combustible, et des réactifs chimiques bon marché. De plus, le stockage des scories et des laitiers issus de ces procédés est plus facile que le stockage des boues (plus réactives que les scories) dans des bassins de décantation provenant du procédé hydrométallurgique (Beránek et al., 1984). En considérant que les matières premières contiennent le métal recherché sous forme d'oxydes, de sulfures, de carbonates ou de silicates, les méthodes de production des métaux par les procédés pyrométallurgiques sont les suivantes (Beránek et al., 1984) :

- fusion réductrice d'une charge de minerai riche en oxydes (surtout pour Sn, et Fe-Ni à partir des minerais silicatés,...) ;
- grillage de sulfures et fusion réductrice (cas de Pb et Zn, figure II-2) ;
- traitement de la matte obtenue par fusion initiale du minerai, et/ou par une fusion oxydante jusqu'au stade de l'obtention du métal brut (utilisé par exemple pour Cu et Ni) ;
- fusion électrolytique conduisant à une désintégration des composés riches en métal recherché qui sont ensuite fondus dans l'électrolyte (production de Al, Mg, Ca) ;
- traitement de la matière première jusqu'au stade des sels, suivi d'une réduction métallothermique (procédé utilisé pour Ti, Zr,...) ;
- production des alliages de Fe.

1.2.1.1. Grillage

Dans la nature, la majorité des métaux existe sous forme de minerais sulfurés relativement stables et donc difficiles à traiter directement (Beránek et al., 1984). Ainsi, les minerais sulfurés sont dans un premier temps transformés en oxydes et en sulfates, plus faciles à réduire sous forme métal. Cette transformation est réalisée par le grillage qui consiste essentiellement à soumettre le minerai à l'action oxydante de l'air à haute température (Chaussin & Hilly, 1968). Parmi les différents types de grillage, le « grillage à mort » (oxydant) et le grillage par sulfatation sont les plus répandus. Les réactions suivantes

représentent les processus chimiques intervenant lors du grillage (Me = métal) (Beránek et al., 1984) :



Compte tenu de la grande affinité du soufre et de la plupart des métaux pour l'oxygène, les deux premières réactions sont fortement exothermiques et débutent à des températures relativement basses (de 200 à 450 °C). La dissociation du sulfate demande toujours une température plus élevée dans les conditions industrielles courantes ; par exemple 800 °C pour ZnSO₄, plus de 1000 °C pour PbSO₄ (Chaussin & Hilly, 1968).

L'équilibre dans le système ternaire métal-soufre-oxygène à température constante et en fonction des pressions partielles en SO₂ et O₂ est décrit par le graphique de stabilité de Kellog (figure II-1). A partir de ce diagramme, la composition de la phase gazeuse à utiliser pour la libération la plus parfaite du soufre et pour la conversion du maximum des sulfures en oxydes ou sulfates, peut être déterminée. Une admission d'air dans les fourneaux de grillage est très importante et les gaz produits sont évacués (Beránek et al., 1984). Les oxydes de soufre sont utilisés pour la production de l'acide sulfurique. Pour le grillage, les différents fours sont utilisés: fours à soles multiples à râblage mécanique, fours à moufle, convertisseurs, fours rotatifs et fours de fluidisation.

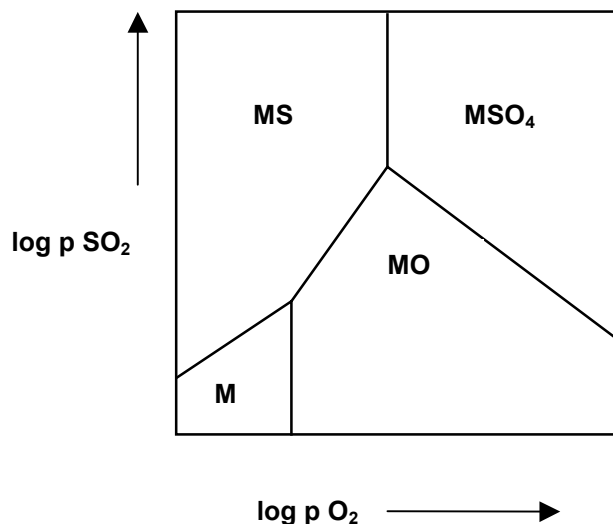


Figure II-1 Diagramme schématisé de Kellog, montrant la stabilité du système Me-S-O à température constante (d'après Rosenqvist, 1983).

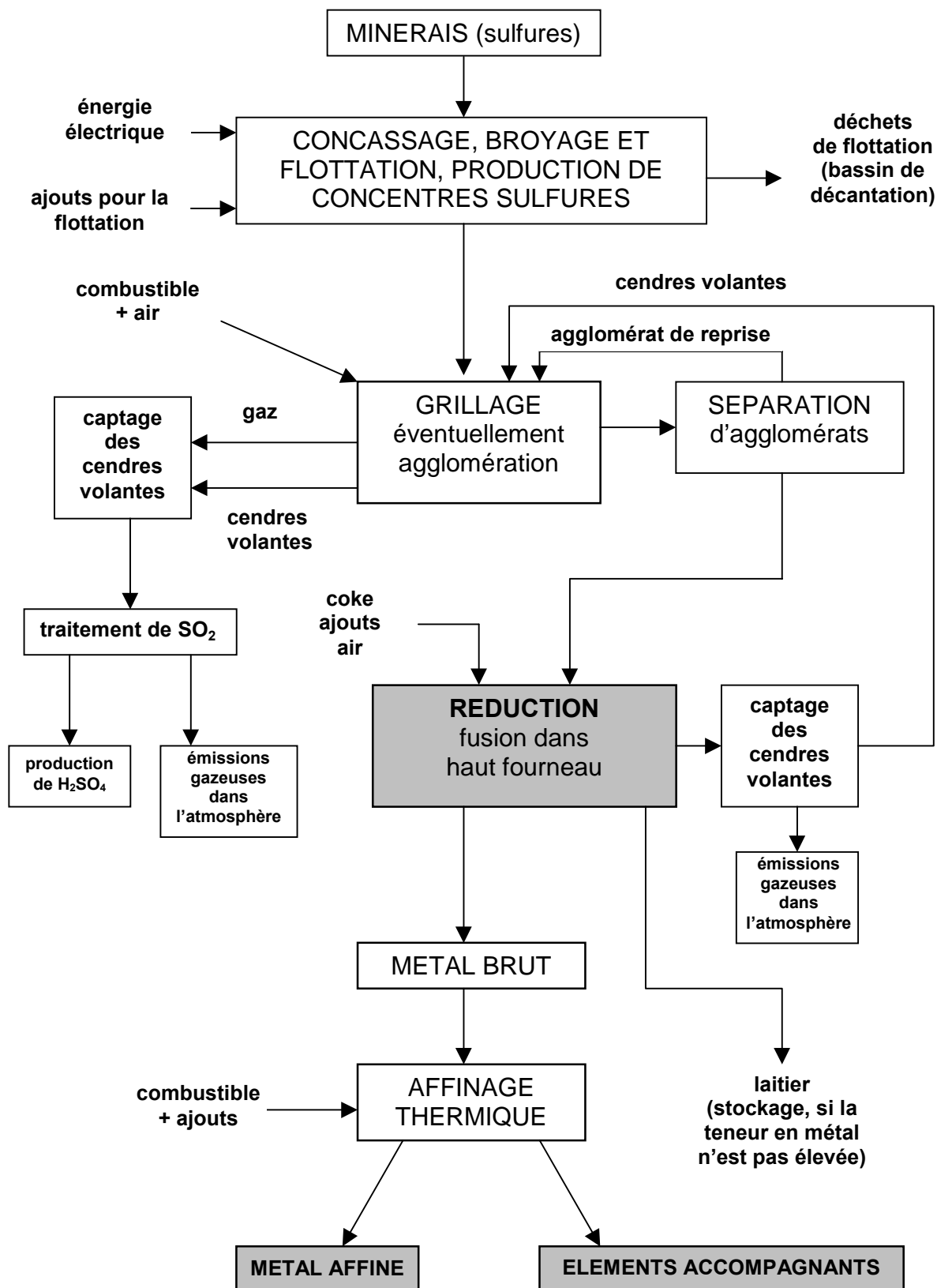


Figure II-2 Schéma simplifié du procédé de traitement des minerais sulfurés par le grillage et la fusion réductrice (d'après Beránek et al., 1984).

1.2.1.2. Agglomération

La récupération des poussières et surtout le développement des procédés de leur séparation, représentent une partie importante de préparation des matières premières. Ces dernières se présentent souvent sous forme de fines ou de poussières qui, en général, ne peuvent pas être traitées telles quelles dans les appareils de fusion (four à cuve, haut fourneau). Transportées par les gaz qui circulent dans les fours, elles entraîneraient l'obturation des interstices entre les fragments des charges. Pour cette raison, les poussières doivent subir une agglomération avant leur introduction dans le four. Cette agglomération se fait par deux procédés principaux : briquetage et frittage. Le procédé de *briquetage* est basé sur l'addition d'un liant aux poussières. Ce mélange est ensuite conditionné sous forme de briquettes et fortement comprimé. Le *frittage* consiste à chauffer les poussières à une température élevée (environ 1000 °C) pour qu'elles prennent un état pâteux et adhèrent les unes aux autres. Les poussières sont préalablement mélangées avec un peu de charbon (pour obtenir une température suffisante) et avec un fondant (silice, chaux) servant de liant (Chaussin & Hilly, 1968).

Le procédé de grillage est souvent connecté directement à l'agglomération. Par exemple, un convertisseur Dwight Lloyd (figure II-3) est utilisé pour le grillage et l'agglomération simultanés des minerais de Pb. L'appareil se compose d'une grille mobile (G) portant environ quarante auges, dont le fond est fait d'une plaque perforée. Le minerai (M), mélangé à une quantité convenable de calcaire et de silice descend régulièrement d'une trémie sur une extrémité de la grille. Il est chauffé par un brûleur à gaz ou à huile (BG). Puis il est soumis à l'aspiration par l'intermédiaire d'une chambre (caisse d'aspiration A) et est ensuite basculé sous forme de briquettes (B) (Chaussin & Hilly, 1968, Carré, 1939, Gadeau, 1959).

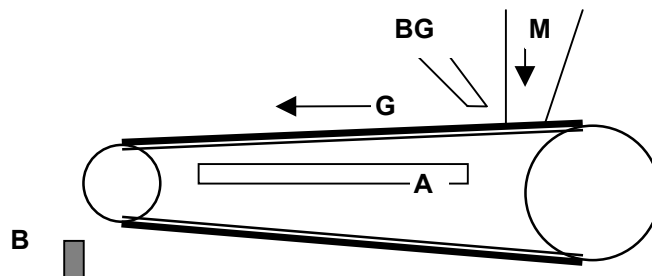


Figure II-3 Convertisseur de Dwight Lloyd utilisé pour le grillage et l'agglomération (Chaussin & Hilly, 1968).

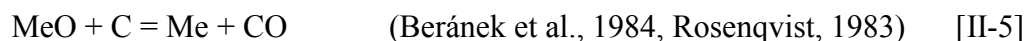
1.2.1.3. Réduction et fusion

En métallurgie, les procédés de réduction représentent un groupe de réactions essentielles pour l'obtention du métal. Ceci est le cas pour les oxydes naturels des métaux (Fe, Mn, Cr, Sn) ou pour les oxydes préalablement préparés par le grillage des sulfures (Pb, Zn).

La majorité des oxydes métalliques sont stables à une faible fugacité en oxygène et ils sont donc très difficiles à décomposer uniquement par voie thermique. On utilise donc des agents réducteurs (CO, C, certains métaux : Al, Mg, Si) qui permettent la dissociation des oxydes et la réduction du métal. La pression de dissociation de l'agent réducteur, oxydé au cours de cette réaction, est supérieure à celle de l'oxyde initial rendant cette réaction irréversible (voir figure II-4). L'efficacité d'un agent réducteur est également fonction de la température de la réaction. Par exemple, CO est un agent réducteur plus efficace que C en-dessous de 876 °C. Au contraire, à température plus élevée, le processus s'inverse. Le carbone et le monoxyde de carbone sont, en effet, les agents réducteurs les plus couramment utilisés pour la réduction des oxydes métalliques. La réduction par le monoxyde de carbone, appelée *réduction indirecte*, est basée sur la réaction suivante :



Cette réaction est déclenchée à partir de 500 °C grâce à la formation de CO provenant du coke, et elle demeure prédominante jusqu'à 876°C. La réduction par le carbone, appelée *réduction directe*, devient le procédé principal de la réduction au-delà de 1000 °C :



La fusion réductrice s'effectue principalement dans un four à cuve appelé « water-jacket » (voir schéma dans le paragraphe *Le traitement de plomb*). Le four est chargé par le gueulard en minerai grillé, en combustible, et en fondant.

- *Le minerai* est un ensemble, plus ou moins hétérogène, combinaison d'une fraction métallique et d'une fraction stérile (gangue) (Chaussin & Hilly, 1968). Avant la charge, les minerais sulfurés sont préparés par le procédé de grillage mentionné ci-dessus.
- *Le combustible* est un agent thermique utilisé pour la fusion. Jusqu'au XVIII^e siècle le charbon de bois a été utilisé. Plus tard, le charbon est devenu le combustible majeur utilisé dans les fourneaux. A partir du milieu du XIX^e siècle, l'utilisation du coke se répand (Kopičková, 1986, Hampejs, 1971). Aujourd'hui le coke métallurgique est le combustible

presque universellement employé. Il possède une grande résistance à l'écrasement qui permet son emploi dans les fourneaux de grande hauteur ; il ne contient pas de substances volatiles qui risqueraient de former des goudrons agglomérant les matières introduites dans le haut fourneau ; il est poreux ce qui facilite la combustion ; son pouvoir calorifique est de 29,3 MJ/kg ; il contient environ 10 % de cendres, généralement siliceuses (Chaussin & Hilly, 1968). Certains types de fours (par exemple le four à flamme) sont équipés par des brûleurs à gaz ou à huile (voir schéma des fours dans le paragraphe *Le traitement du plomb*).

- *Les fondants* permettent d'éliminer la gangue sous forme de laitier fusible qui se sépare de la fonte liquide par la différence de la masse volumique. Ils contrôlent également la composition du laitier qui se forme pendant la fusion. La nature du fondant employé dépend de celle de la gangue : si le minerais est siliceux ou alumineux, la castine (CaCO_3) est ajoutée. Elle diminue la densité des scories, mais augmente la température de fusion. Le fer introduit sous forme de pyrite grillée ou de ferailles, a pour rôle de libérer le plomb du sulfure restant ou de la scorie ($\text{PbS} + \text{Fe} = \text{FeS} + \text{Pb}$; $\text{PbSiO}_3 + \text{Fe} = \text{FeSiO}_3 + \text{Pb}$). FeO augmente la densité du laitier et diminue la température de fusion. La viscosité du laitier est contrôlée par l'ajout de Si, provenant d'un laitier plus léger (Chaussin & Hilly, 1968, Vurm K., communication personnelle, Gadeau, 1959) (pour plus d'information voir le paragraphe *Théorie des laitiers*).

Les produits de fusion se séparent dans le fourneau par différence de leurs densités. Le métal fondu, le plus dense, est surmonté d'une masse liquide qui, après l'évacuation du creuset et la décantation, se divise en trois couches : à la surface un *laitier* principalement silicaté, au milieu un *speiss* à arséniures dominants (un sous-produit typique de la production de Ni), et au fond une *matte*, correspondant à un mélange de sulfures secondaires qui concentrent le soufre non libéré pendant le grillage (Chaussin & Hilly, 1968, Beránek et al., 1984, Gadeau, 1959, Carré, 1939). Il faut également noter la production de cendres volantes et de gaz qui sont évacués par la cheminée du four. Les cendres volantes sont captées par des chambres à poussières et par des filtres de différentes conceptions.

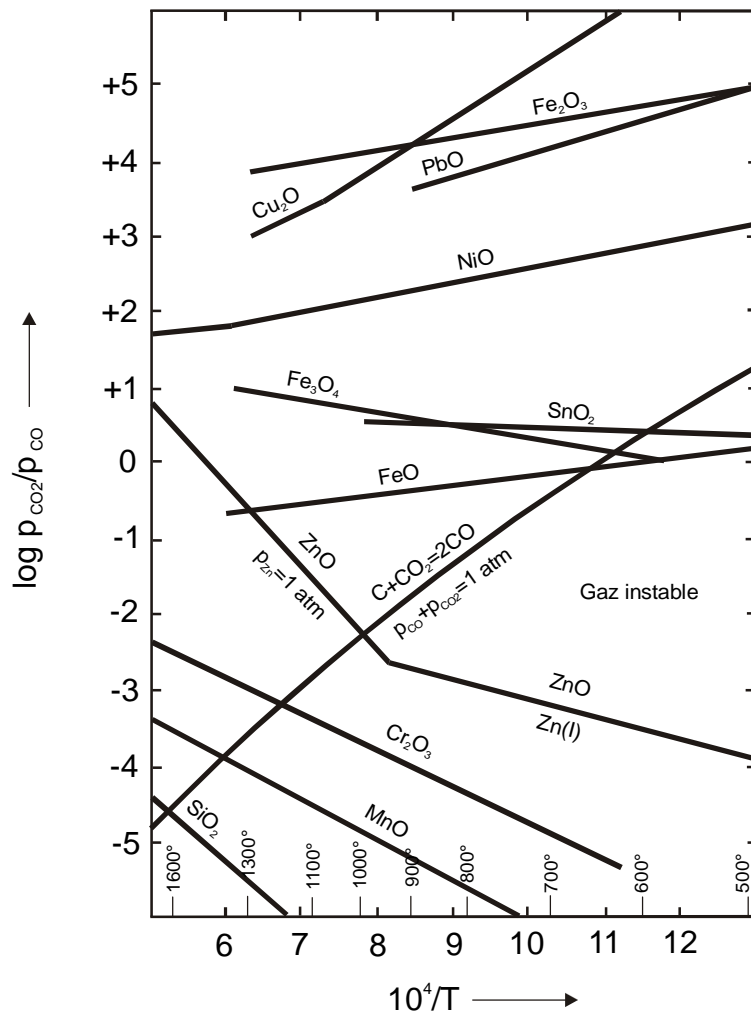


Figure II-4 Equilibre des gaz p_{CO_2}/p_{CO} en fonction de la température pour la réduction des différents oxydes (T = température en K) (d'après Rosenqvist, 1983).

1.1.1.4. Affinage des métaux bruts

Les divers procédés d'extraction à partir des minerais bruts donnent un produit plus ou moins riche, dont la teneur en métal pur varie de 90 à 99 % environ et qui, presque toujours, subit un affinage ultérieur. Le principal but de l'affinage est d'enlever les impuretés à ce produit qui nuisent à son emploi industriel. Parfois, l'affinage a pour but de mettre les impuretés sous une forme moins nuisible. Quel que soit le stade de la fabrication, les impuretés à éliminer peuvent être à l'état solide, liquide ou gazeux (Chaussin & Hilly, 1968). On peut donc subdiviser les procédés d'affinage en fonction de l'état des impuretés de la manière suivante :

- procédés entre métal et laitier (réactions sélectives) ;
- procédés entre deux métaux (sans réaction) ;
- procédés entre métal et gaz (sans réaction) ;

Procédés entre métal et laitier. Cette technique est basée sur une absorption des impuretés par le laitier. Un de ces procédés, appelé *affinage par oxygénation sélective* (voie thermique), est particulièrement utilisé pour l'affinage de Cu et Pb. L'oxygène est soufflé dans le bain du métal fondu, en supposant que les impuretés aient les affinités différentes pour l'oxygène. Les réactions suivantes représentent le comportement du métal extrait (Me) et de l'impureté (me) dans un milieu oxydant :



Le métal affiné possède une affinité pour l'oxygène plus faible que celle des impuretés. Les oxydes qui se forment dans le bain du métal fondu sont récupérés par écrémage. Les fours à creuset sont souvent utilisés pour ce type d'affinage afin de maintenir une température nécessaire à ce procédé. Juste après cet affinage, l'oxygène du métal est extrait en utilisant un gaz ou un solide présentant une affinité plus forte pour l'oxygène. Ainsi, MeO se décompose en Me et en O gazeux. La deuxième méthode, *affinage par sulfuration* (également par voie thermique), est basée sur une affinité plus élevée pour le soufre des impuretés que celle du métal extrait :



L'affinage par sulfuration est largement utilisé pour l'élimination de Cu sous forme de CuS pendant l'affinage du plomb et de l'antimoine. *L'affinage par absorption des impuretés par un laitier synthétique* est une méthode utilisée par exemple pour l'affinage de Al.

Procédés entre métaux et entre métal et phase gazeuse. Ces procédés sont basés sur des actions mécaniques, qui provoquent des changements d'état rendant possible la séparation du métal et des impuretés. Ils sont divisés en trois groupes : 1) *la liquation (la ségrégation)* est utilisée pour séparer un métal à solubilité limitée d'un alliage. Cette solubilité du métal accompagnant est fonction de la température et diminue pendant le refroidissement du bain. Ce procédé est utilisé pour l'affinage de Pb, Sn et Zn ; 2) *la distillation* est utilisée pour la séparation des métaux volatils (Zn, Cd, Hg,...). Il s'agit du passage de l'état solide (ou liquide)

à l'état vapeur ; 3) *l'affinage sous vide* s'effectue dans des chambres sous pression de 10^{-1} à 10^{-4} Pa. Ce procédé est utilisé principalement pour le dégazage (N_2 , H_2 , O_2 , CO) des métaux liquides (Chaussin & Hilly, 1968, Beránek et al., 1984).

Les affinages *électrochimiques* sont des procédés particuliers qui n'ont pas été évoqués plus haut. Ils sont basés sur des réactions anodiques, soit à partir des solutions aqueuses (affinage de Cu et Ni), soit à partir des métaux fondus (Al et métaux alcalins) (Beránek et al., 1984).

1.1.2. Procédés hydrométallurgiques

Les procédés hydrométallurgiques convertissent le métal du minerai brut ou préalablement traité en lixiviats. Les métaux ou les différents composés sont ensuite séparés sous forme de phases insolubles par des procédés de cémentation, de réduction, de précipitation électrolytique, etc.

1.3. Mattes

Les mattes sont des solutions de sulfures de métaux lourds. Elles possèdent une conductivité électrique assez élevée, et pour cette raison leur structure à l'état fondu est ionique ou partiellement métallique. Leur point de fusion est plus bas que celui des laitiers (entre 900-1100 °C). Elles sont plus denses que ces derniers et leur miscibilité avec les métaux et les laitiers est limitée (Gilchrist, 1989).

Lors de la production de certains métaux, ceux montrant une forte affinité pour le soufre (Cu, Ni) se séparent de la gangue et précipitent sous forme d'une matte. La matte se forme par la fusion de la charge contenant le soufre et les métaux, le plus souvent liés dans les sulfures. La formation de cette matte est contrôlée par le pourcentage de S dans la charge: le minerai trop chargé en soufre est grillé préalablement ; par contre le manque du soufre est contrebalancé par un ajout de pyrite (FeS_2) ou de gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Une matte ordinaire contient entre 24 et 26 % de S (Beránek et al., 1984) (voir tableau II-1).

Tableau II-1 Composition chimique de différents types de mattes (d'après Beránek et al., 1984).

Type de matte	composition en %						
	S	Fe	Cu	Ni	Pb	Zn	SO ₂
riche en Cu	25	33	41	-	-	-	0.4
pauvre en Cu	28	50	15	-	-	3	1.2
Ni	25	40	-	30	-	-	-
Cu-Ni	25	48	9	11	-	-	-
Pb	20	24	11	3	15	8	-

Les mattes sont principalement composées de FeS, Cu₂S et Ni₃S₂. Elles sont très réactives, les métaux et les oxydes métalliques étant facilement solubles dans les mattes fondues. Elles sont traitées différemment suivant leur composition.

Dans l'industrie, les *mattes à Cu-Fe* sont les plus abondantes. Elles se forment soit comme un produit intermédiaire pendant le traitement des sulfures de Cu, soit comme un produit non désiré pendant la production de Pb brut dans les fours à cuve. Les sulfures de Cu sont traités par fusion « pour la matte » (« smelting to matte » en anglais) ; la fonte est ensuite traitée par le procédé Bessemer. Il s'agit du soufflage de O₂ à la surface de la matte fondue jusqu'à la séparation des oxydes de fer du laitier et la formation d'une matte composée quasi exclusivement de Cu₂S (en anglais nommé « white metal » ; Gilchrist, 1989). Au cours du second stade, Cu₂S est traité par un ajout d'oxygène en utilisant la réaction $Cu_2S + 2 Cu_2O = 6 Cu + SO_2$. Le cuivre brut est ensuite affiné. Les *mattes à Cu-Ni* sont également très fréquentes. Elles résultent du traitement des sulfures de Ni également riches en Cu et Fe. En général, la fusion de la matte est réalisée dans les fours à flamme, à cuve, ou dans les fours électriques (Beránek et al., 1984).

Le *speiss* est essentiellement un arséniure de Fe, mais il contient également des phases insolubles dans la matte, dans le métal ou le laitier, qui peuvent contenir les différents éléments : Ni, Cu, Co, Pb, Sb et Sn. Pendant le traitement du minerai nickélicifère, le speiss représente un sous-produit plus léger que la matte, mais plus dense que le laitier (Gilchrist, 1989). La température de fusion des speiss est de l'ordre de 1000 °C. Les speiss sont également immiscibles avec le plomb liquide.

1.4. Théorie des laitiers

1.4.1. Définition des laitiers

Les laitiers sont des solutions liquides d'oxydes de métaux qui se présentent soit sous forme libre, soit liés à des composés silicatés (Beránek et al., 1984). La plupart des laitiers sont constitués par des silicates à Al et à autres oxydes fondus. Ils peuvent contenir des phosphates, borates, parfois des sulfures, carbures, chlorures etc. (Gilchrist, 1989, Rosenqvist, 1983). Les oxydes majeurs constituant les laitiers métallurgiques sont : SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃, FeO et quelques autres. Outre ces oxydes, on rencontre également les oxydes de Pb et

de Zn, des sulfures de différents métaux et un certain pourcentage du métal natif produit par la fusion (Beránek et al., 1984).

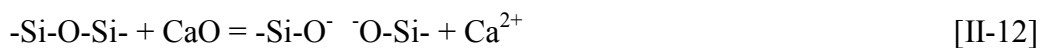
1.4.2. Structure des laitiers

Le groupement ionique dominant dans la structure des laitiers et des verres est $[\text{SiO}_4]^{4-}$ à configuration tétraédrique. Ces tétraèdres sont stables à cause des liaisons chimiques partiellement covalentes entre Si-O; la polymérisation est sa caractéristique la plus courante (Gilchrist, 1989). La structure des silicates est basée sur les liaisons entre les tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ qui forment un réseau tridimensionnel qui devient neutre et a une composition du type $(\text{SiO}_2)_n$ (Rosenqvist, 1983). Pendant la fusion, les chaînes des tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ se rompent, mais les tétraèdres préservent leur liaison (Gilchrist, 1989).

Les oxydes basiques se dissocient dans la silice fondue de la façon suivante:



L'ajout des oxydes de type CaO dans la silice fondue provoque une rupture de liaison entre les oxydes et la charpente siliceuse, et une libération de Ca^{2+} :



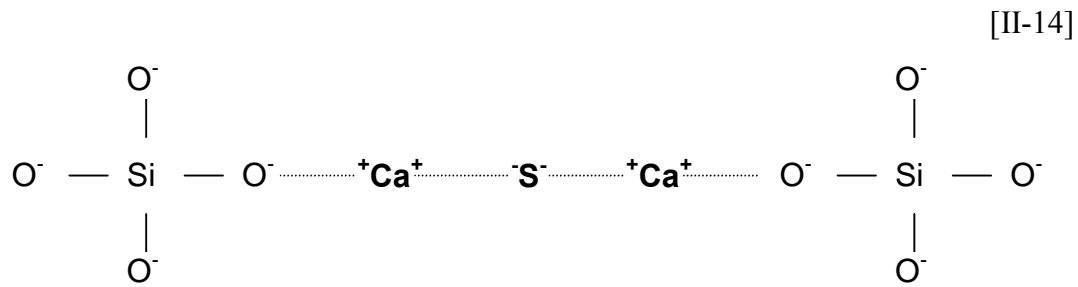
L'augmentation de la concentration en CaO entraîne une décomposition des chaînes ou des réseaux de tétraèdres et la formation de groupements $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (Rosenqvist, 1983). Gilchrist (1989) décrit le même phénomène pour la réaction de O_2^- avec le cation de Si^{4+} .



Les autres oxydes basiques (FeO, MnO, MgO) réagissent de la même manière que CaO. Par conséquent, la présence des cations de ce type dans la silice fondue conduit à la rupture des chaînes des tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et diminue la viscosité du laitier fondu.

Certains autres constituants ont un comportement analogue à celui de la silice. Ainsi, Al_2O_3 accepte des ions oxygène en formant $[\text{AlO}_3]^{3-}$; Fe_2O_3 peut former des ions $[\text{FeO}_3]^{3-}$ et P_2O_5 forme $[\text{PO}_4]^{3-}$. Les sulfures se dissocient en produisant S^{2-} qui peut remplacer O^{2-} libre. Cependant, S^{2-} ne peut pas remplacer l'oxygène dans les groupes anioniques. Le soufre peut

être associé à Ca^{2+} en formant les liaisons chimiques entre les groupes $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (Gilchrist, 1989):



Du point de vue de la théorie ionique, un laitier „basique“ possède des ions d’oxygène libre (O^{2-}), à la différence d’un laitier „acide“. Ce dernier représente un matériau ayant une capacité d’incorporer O^{2-} dans ses structures complexes (Gilchrist, 1989). Les laitiers sont caractérisés par leur *indice de basicité (B)* défini par le rapport pondéral CaO/SiO_2 . L’alumine n’intervient pas en raison de son caractère amphotère (Chaussin & Hilly, 1968). Parfois, ce rapport est remplacé par $(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ ou par $(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5)$ pour les laitiers provenant de la production du fer. Le rôle exact de chaque élément constitutif dépend du type de laitier: Al_2O_3 est normalement un oxyde amphotère, mais dans un laitier extrêmement basique, il peut se comporter comme un oxyde acide (Gilchrist, 1989). Rosenqvist (1983) mentionne également le calcul suivant qui est très utilisé dans la pratique industrielle:

$$B = (\text{CaO} - 4 \text{P}_2\text{O}_5)/\text{SiO}_2 \tag{II-15}$$

Beránek et al. (1984) proposent un autre calcul de l’indice de basicité:

$$B = \text{O}_2 \text{ dans } \text{SiO}_2 / \text{O}_2 \text{ dans les oxydes basiques (RO)} \tag{II-16}$$

Selon la valeur de cet indice, on peut subdiviser les laitiers en différents types indiqués dans le tableau II-2.

Tableau II-2 Typologie des laitiers à partir leurs indices de basicité (d’après Beránek et al., 1984).

Indice de basicité	Type de laitier	Formule chimique
0,5	subsiliaté	4 RO . SiO_2
1	monosiliaté	2 RO . SiO_2
1,5	sesquisiliaté	4 RO . 3 SiO_2
2	disiliaté	RO . SiO_2
3	trisiliaté	2 RO . 3 SiO_2

1.4.3. Rôle des laitiers

Les laitiers sont les produits de fusion dans les hauts fourneaux et jouent un double rôle dans les procédés métallurgiques :

- ils permettent l'élimination de la gangue, des composés d'éléments accessoires, et éventuellement, des cendres de combustion ;
- ils protègent le bain du métal fondu contre une oxydation non souhaitable.

Leurs caractéristiques physiques les plus importantes pour la fusion sont : une faible masse volumique, un point de fusion raisonnable, une viscosité (fluidité) proportionnelle, une tension superficielle équilibrée. La composition du laitier peut être contrôlée par l'ajout des composés qui peuvent faire défaut dans le minerai. Souvent le minerai ne contient pas les oxydes nécessaires à la formation du laitier. Pour cette raison les fondants spécifiques sont ajoutés :

- la castine (source de CaO) – diminue la viscosité, ce qui est important pour l'élimination la plus efficace de petites gouttelettes métalliques. Par contre, CaO augmente la température de la fusion ;
- les débris ferreux (source de Fe) – aident à augmenter la densité du laitier et également à diminuer la température pendant la fonte. Le fer joue également un rôle dans l'extraction des métaux recherchés à partir des sulfures restants ou du laitier ;
- le laitier léger (source de SiO₂) – est ajouté surtout dans le cas d'un manque de gangue siliceuse dans le minerai (par exemple pendant la production de Pb à partir des batteries automobiles). SiO₂ diminue la température de fusion, mais augmente la viscosité du laitier ce qui empêche sa séparation efficace du métal fondu.

La proportion des fondants doit être équilibrée dans la charge pour assurer la formation des scories assez légères qui flottent sur le laitier et qui contiennent le minimum de métaux. La composition générale des laitiers provenant du traitement de certains métaux non ferreux (Pb, Cu, Zn) est donnée sur la figure II-5.

La *fusibilité* doit être telle que le laitier ne se sépare qu'après la formation de la fonte, évitant le passage de l'oxyde du métal recherché, pas encore réduit, dans le laitier sous une forme silicatée difficile à réduire. La température de formation des laitiers varie de 1400 à 1700 °C (Chaussin & Hilly, 1968). C'est la fusibilité du laitier et non celle de la fonte qui détermine la température dans le fourneau. Les laitiers ne fondent pas à une température précise, mais dans

un intervalle de température. Généralement, les laitiers acides ont un intervalle de la température de fusion plus large que celui des laitiers basiques (Beránek et al., 1984) (voir le tableau II-3).

Tableau II-3 Points de fusion de quelques oxydes et leur composés (d'après Beránek et al., 1984 et Lide, 1998).

Oxyde	Point de fusion	Composé	Point de fusion
CaO	2899 °C	5 CaO . 3 Al ₂ O ₃	1458 °C
Al ₂ O ₃	2054 °C	2 FeO . SiO ₂	1205 °C
SiO ₂	1413 °C		
FeO	1377 °C		

Les laitiers siliceux fondent à une température relativement basse (1350-1400 °C), mais ils sont très visqueux. Il est donc nécessaire de les surchauffer pour faciliter leur écoulement; ils se refroidissent en passant, avant d'être solidifiés, par l'état pâteux.

Les laitiers calciques fondent à une température plus élevée (1500-1550 °C) et coulent sans s'étirer; leur solidification est franche, et leur cassure à froid est pierreuse (Chassin & Hilly, 1968).

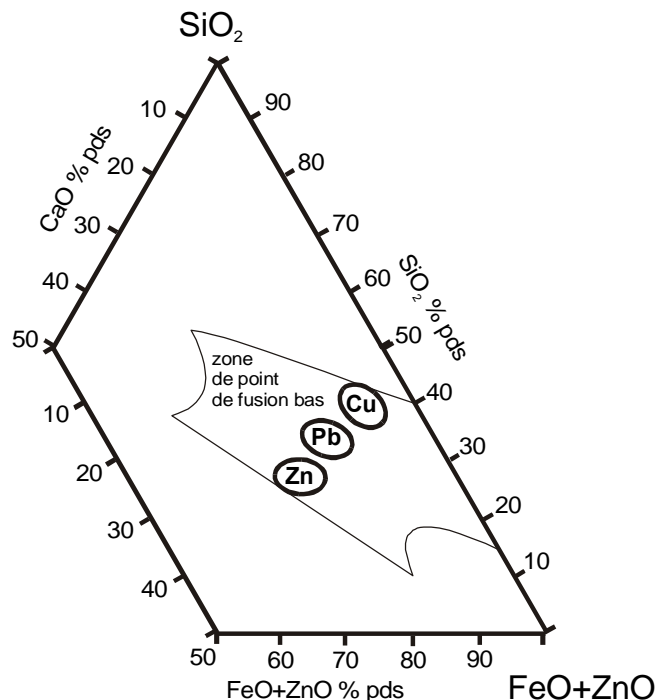


Figure II-5 Zone de composition des laitiers provenant de la production de Zn, Pb et Cu (d'après Püllenbergr & Höhn, 1999).

La *fluidité* (l'autonome de la viscosité) du laitier à l'état fondu doit être suffisante pour que sa séparation de la fonte soit aisée. Le degré de fluidité dépend de la composition chimique, et en première approximation, de l'indice de basicité. La figure II-6 montre le rapport entre la viscosité et l'indice de basicité proposé par Püllenberg & Höhn (1999). Le *poids spécifique* du laitier doit être inférieure à celui de la fonte, pour que le laitier se sépare mécaniquement (la densité des laitiers varie de 2,4 à 4 g/cm³) (Chaussin & Hilly, 1968, Beránek et al., 1984).

A titre d'exemple, la composition optimale du laitier à utiliser dans le traitement des minerais de plomb ou de sources secondaires de Pb est schématisée sur la figure II-7 (d'après Püllenberg & Höhn, 1999).

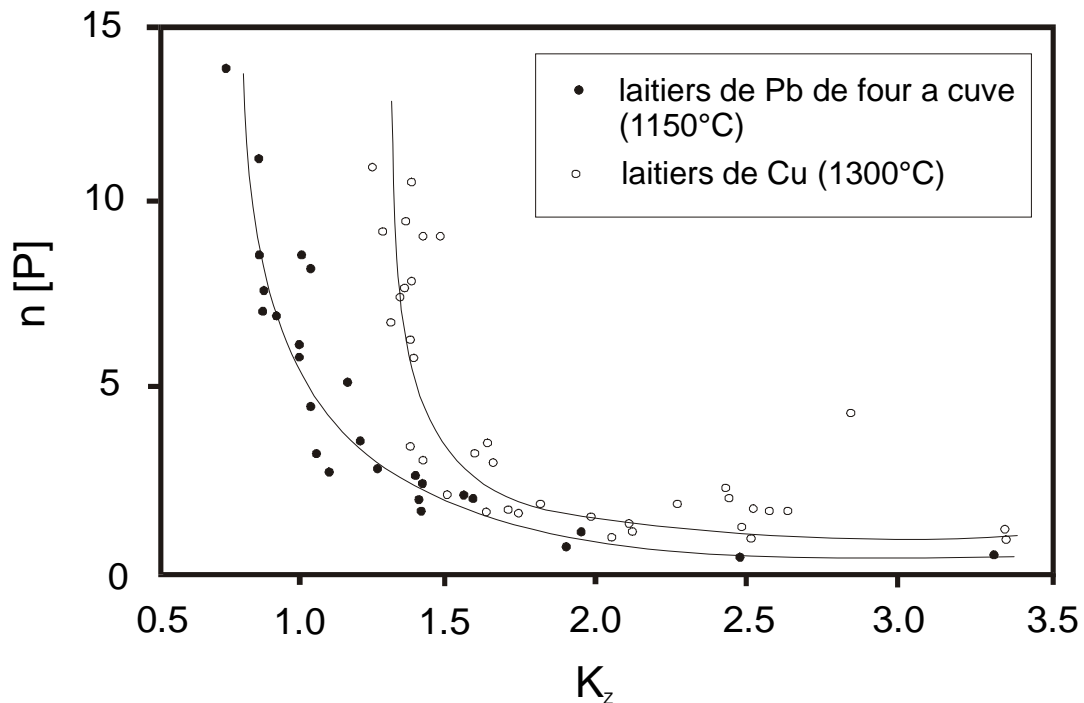


Figure II-6 Viscosité des différents laitiers en fonction de la basicité (dans ce cas, l'indice de basicité $K_z = [\%FeO / (\%FeO + \%ZnO + \%MnO + \%MgO) + \%CaO] / [\%SiO_2 + \%Al_2O_3(\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3)]$) (d'après Pawlek, 1983).

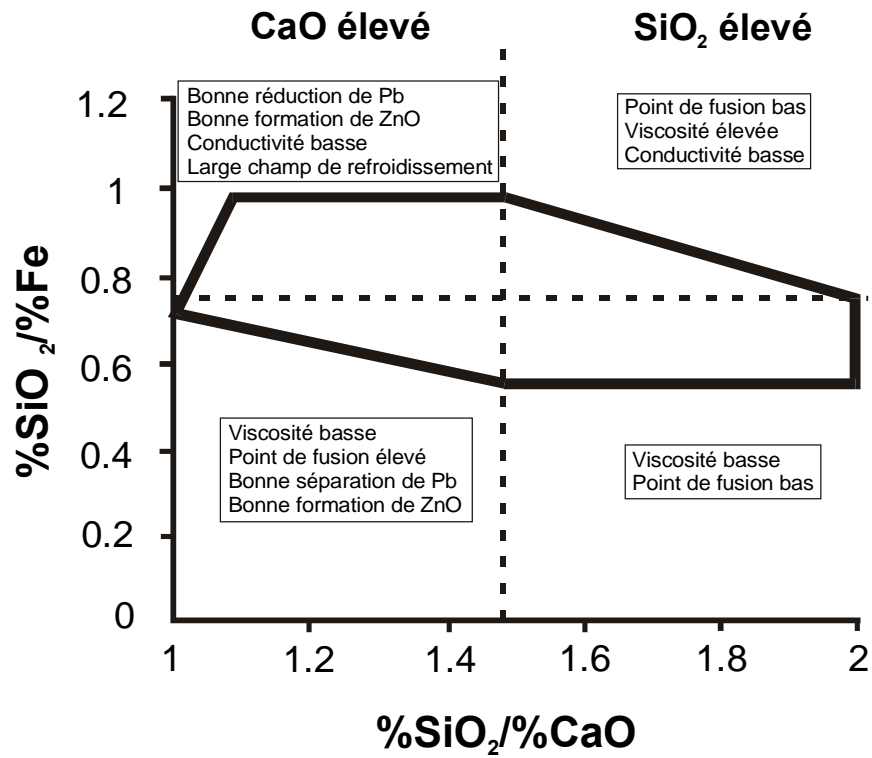


Figure II-7 Diagramme de composition optimale des laitiers pour la production du plomb par fusion (d'après Püllenbergh & Höhn, 1999).

2. METALLURGIE DU PLOMB

2.1. Généralités

Les minerais de plomb contiennent également d'autres métaux (Cu, Zn, Sb, Fe, As, Sn, Ag et Bi), ainsi que des minéraux de gangue. Donc, dans un minerai courant, les teneurs en métaux principaux (Pb, Zn, Cu) sont dans l'ordre de quelques pour-cent. Pour cette raison, le minerai est préalablement traité et arrive dans les usines métallurgiques soit sous forme de concentré sélectif avec 40-75 % de Pb, soit sous forme de concentré collectif Pb-Zn. Dans les années 80, plus de 45 % de la production du Pb a été basée sur le traitement secondaire de déchets, principalement des anciennes batteries automobiles, câbles et débris de Pb (Beránek et al., 1984).

2.2. Procédés et techniques utilisés pour la production du plomb

Le plomb est produit exclusivement par le procédé pyrométallurgique (procédé à chaud)(figure II-8). Le procédé le plus répandu est le grillage et la fusion réductrice (90 % de la production mondiale) ; 5 % de Pb est produit à partir des concentrés Pb-Zn par le procédé ISP (Imperial Smelting Process) et le reste par d'autres techniques (dans les fours électriques, KIVCET, KEPAL).

Les méthodes du traitement utilisées dans l'usine métallurgique de Příbram seront décrites ci-dessous, ainsi que le procédé ISP et le procédé de „fuming“ appliqué à la réutilisation des laitiers pour la production des métaux.

1.3. Production du plomb à partir des minerais de Pb

1.3.1. *Grillage des concentrés*

Dans un premier temps, le minerai broyé (à 6 mm) ou le concentré est grillé dans les convertisseurs (surtout Dwight-Lloyd) afin d'éliminer le soufre. Le grillage en deux phases est presque universellement adopté : le grillage préalable abaisse la teneur en S (10-14 % à l'origine) jusqu'à 6 % et il peut s'opérer sans combustible. Le grillage agglomérant qui amène la teneur en S à 2 % et moins, est réalisé en présence de coke, de calcaire broyé, de minerais ferreux et de scories de repassage granulées qui serviront ensuite comme les fondants lors de la fusion réductrice (Gadeau, 1959, Chaussin & Hilly, 1968). Le deuxième stade de procédé

de grillage est connecté à une agglomération afin de produire un matériau de charge qui possède de bonnes caractéristiques de résistance, de porosité, d'homogénéité et surtout de grosseur (dimensions des morceaux) (Beránek et al., 1984). La dimension des morceaux est un paramètre très important pour le fonctionnement du fourneau pendant la fusion. Les anciens métallurgistes gardaient leur tradition en produisant un minerai de charge dont les morceaux avaient la taille de la „tête d'enfant“ (c'est-à-dire 15 cm de diamètre) (Vurm K., communication personnelle). Les blocs calibrés doivent être suffisamment résistants pour ne pas s'effriter ou s'écraser dans le four de réduction ; une grosseur importante des morceaux génère des espaces libres dans la charge et permet donc un écoulement satisfaisant des gaz (surtout CO) qui peuvent préalablement réduire le matériel encore non fondu dans la partie supérieure du four à cuve (Bihannic & Venin, 1992, Vurm K., communication personnelle).

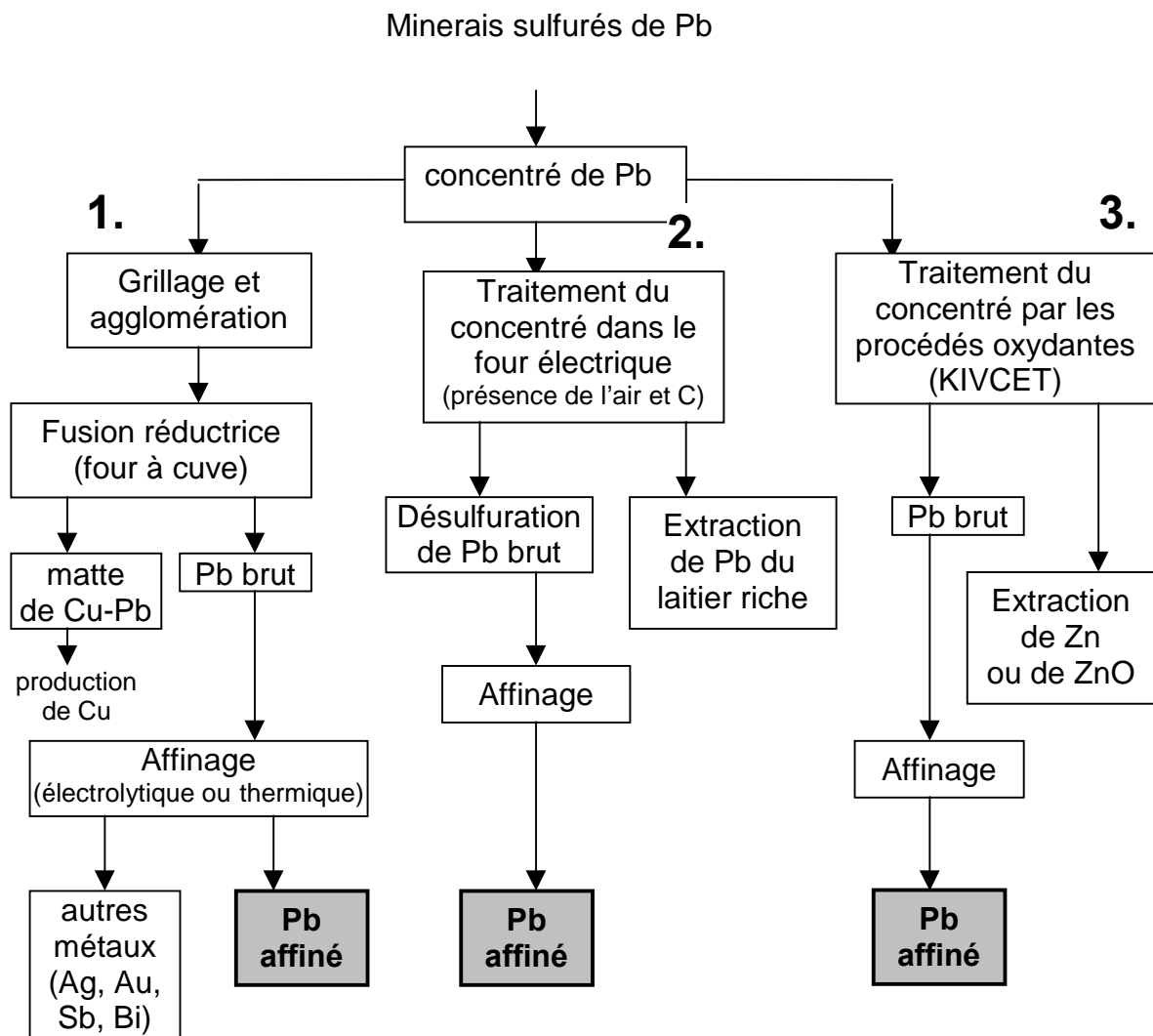
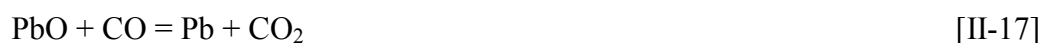


Figure II-8 Schéma des procédés technologiques de production de Pb à partir des minerais de Pb (d'après Beránek et al., 1984).

Pour la charge dans les fours à cuve, la teneur en soufre dans l'agglomérat ne peut excéder 2 % en poids. Il est très difficile d'obtenir des agglomérés ayant des teneurs aussi basses en soufre par une simple réduction des matières premières qui contiennent de 10 à 14 % de S. Pour cette raison, une partie d'aggloméré grillé est de nouveau ajoutée dans la charge de grillage des minerais, ce qui permet d'abaisser la teneur en S de la charge non traitée à 7-8 % (Bihannic & Venin, 1992, Beránek et al., 1984). Les usines métallurgiques modernes utilisent une agglomération forcée (sous pression). Cette technique permet de traiter les agglomérés plus riches en Pb sans que les grilles soient obturées. Les gaz résultant du grillage, riches en SO₂, sont utilisés pour la production de l'acide sulfurique.

1.3.2. Fusion réductrice

Un aggloméré est fondu dans les fours à cuve appelés « water-jackets » (figure II-9) avec des ajouts de coke, castine, débris de fer et laitier de reprise. En général, la quantité de coke ajouté varie entre 8 et 14 % de la charge. Environ 1 % des débris de fer sont également ajoutés pour la décomposition des sulfures de Pb restants et pour la formation du laitier. Dans un aggloméré (qui représente de 40 à 50 % de la charge) le plomb est présent sous différentes formes chimiques (Gill, 1980). A une température plus élevée, tous les composés de plomb réagissent avec les ajouts. Le coke brûle (en formant CO et CO₂) dans la partie la plus chaude du four, c'est-à-dire au niveau de la sortie des tuyères de conduite d'air. La température peut atteindre environ 1440 °C (Gill, 1980). La réaction suivante a lieu en excès de CO:



Les autres métaux se comportent différemment : Zn passe dans le laitier sous forme de ZnO, As et Sb s'échappent partiellement avec les gaz sous forme d'oxydes trivalents volatils, une partie plus importante de As et Sb se concentre avec Sn et avec des métaux nobles dans le plomb brut (Beránek et al., 1984).

Le plomb brut (appelé également un plomb d'œuvre) avec 90-96 % de Pb représente le produit principal de la fusion réductrice. A cause des impuretés (Cu, As, Sb, Sn, Ag, petite quantité de Fe et également Bi), le plomb brut doit être affiné (Beránek et al., 1984).

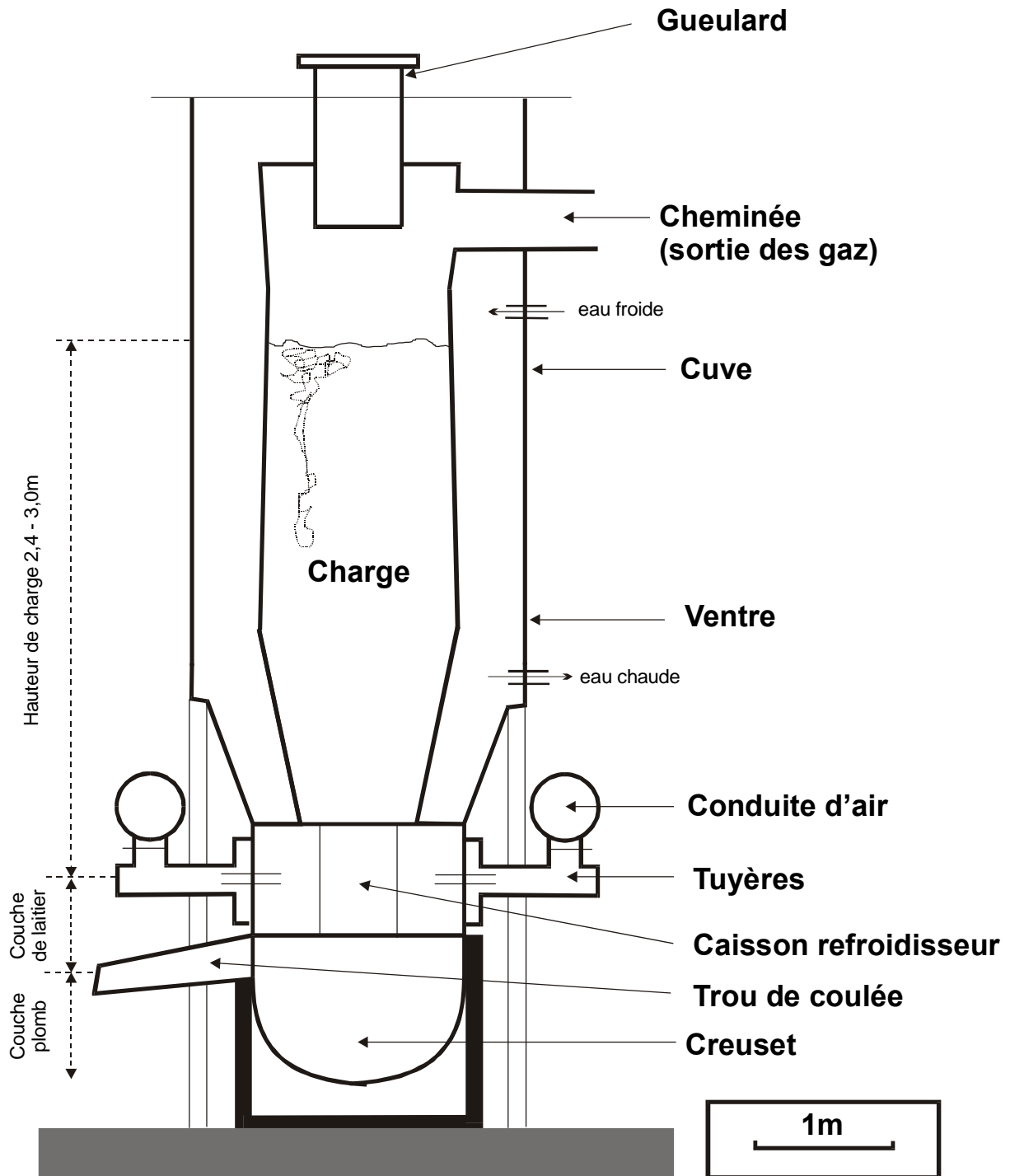


Figure II-9 Coupe schématique à travers un four à cuve (water-jacket) (compilé d'après Beránek et al., 1984 et le document du site web de EPA : <http://www.epa.gov>).

La densité du plomb brut est environ 11 g/cm^3 . La quantité du *laitier* doit être minimale, mais en même temps suffisante pour permettre la séparation de la gangue et de ZnO . La composition du laitier est choisie pour qu'il devienne liquide à $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ et que sa densité n'excède pas $3,6 \text{ g/cm}^3$. Si la charge est assez riche en S, la presque totalité de Cu se sépare sous forme de *matte* (densité $5,2 \text{ g/cm}^3$). Sinon, le cuivre est ramené directement dans le

plomb. Les compositions courantes des laitiers et mattes résultant de la production du Pb sont indiquées dans le tableau II-4. Outre les produits de combustion gazeux, les *gaz de fourneau* contiennent une certaine quantité de poussière qui varie entre 3 et 50 g/m³. La poussière est très chargée en Pb (40-80 %) et elle est captée par les chambres et les séparateurs à poussière faisant suite au four à cuve (Carré, 1939, Beránek et al., 1984). Les cendres volantes subissent ensuite le briquetage et la pelletisation avant leur traitement dans le four à cuve.

Tableau II-4 Composition courante des laitiers et mattes de plomb (d'après Beránek et al., 1984).

composé	laitier (en % pds.)	composé	matte (en % pds.)
SiO ₂	25-32	Pb	10-30
FeO	34-40	Cu	8-20
CaO	10-16	Fe	30-40
ZnO	5-15	S	reste
Al ₂ O ₃ + MgO	5-8		
Pb	3		

1.3.3. Affinage du plomb brut

Outre les métaux nobles, le plomb brut contient d'autres impuretés métalliques ou non métalliques. Tout d'abord, les impuretés mécaniques sont enlevées sous forme de « crasse » qui se forme à la surface du plomb liquide à 500 °C (Beránek et al., 1984). Cet enlèvement est suivi par les procédés suivants d'affinage spécifique :

1.3.3.1. Décuvrage

L'extraction du cuivre s'effectue en deux étapes ; dans un premier temps, on utilise l'effet de la solubilité limitée de Cu dans le plomb. Le plomb brut liquide est refroidi jusqu'à 450 °C. Les produits riches en Cu remontent alors à la surface sous forme de « crasses sèches » qui sont ensuite écrémées et retraitées. Ce procédé est effectué soit par *ségrégation* dans les fours à sole appelés également réverbères (four à flamme, schéma sur la figure II-10), soit par *liquation* dans la chaudière. Cette technique amène la teneur en Cu dans le plomb brut à 0,05 % (Beránek et al., 1984, Gadeau, 1959). L'affinité de Cu plus importante pour le soufre est utilisée dans la deuxième étape de décuvrage. Ce procédé est réalisé dans la chaudière en ajoutant du soufre dans le bain de Pb fondu à 350 °C. Le soufre réagit avec Cu en formant une crasse de Cu₂S qui flotte à la surface du bain. Ainsi la teneur en Cu dans le plomb diminue jusqu'à 0,002 %. Les crasses qui contiennent 8-15 % de Cu et 50-70 % de Pb sont recyclées (Beránek et al., 1984, Gill, 1980, Gadeau, 1959).

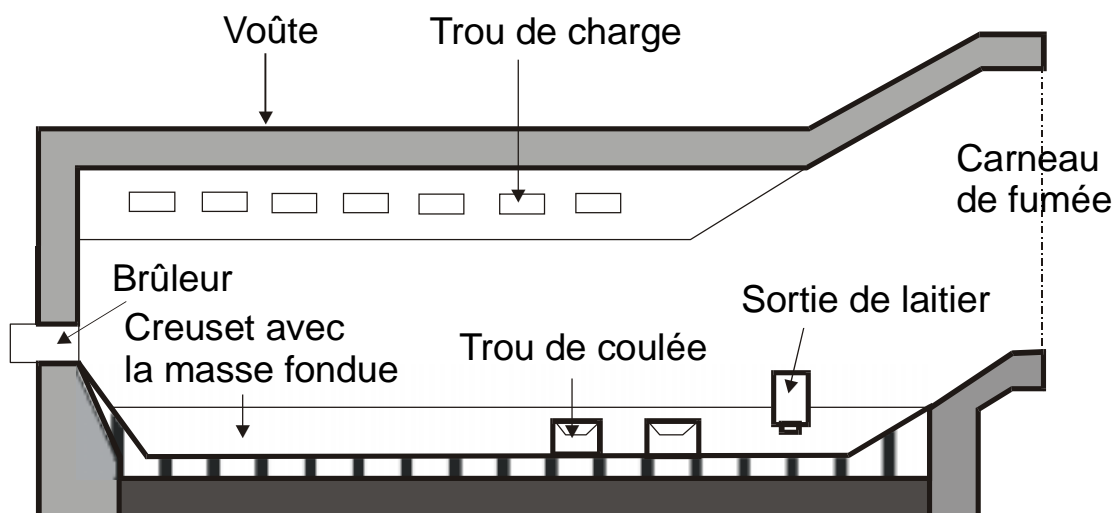
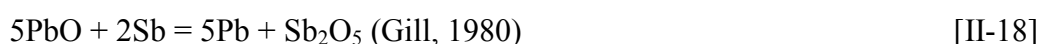


Figure II-10 Schéma de four réverbère (type de four à flamme) (compilé d'après Pehlke, 1973, Beránek et al., 1984 et le document du site web de EPA : <http://www.epa.gov>).

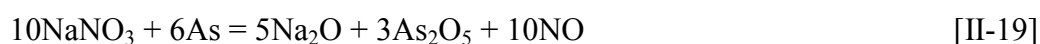
1.3.3.2. Elimination de Sn, As et Sb

Pour l'élimination de Sn, As et Sb, on utilise leur affinité pour l'oxygène qui est plus élevée que celle de Pb. Deux procédés majeurs sont appliqués : l'oxydation par l'air et l'oxydation en milieu sodique. *L'oxydation par l'air* s'effectue dans le four réverbère à 500 °C afin d'éliminer Sn, et à 700-800 °C afin d'éliminer As et Sb. De l'air sous pression est injecté dans le plomb liquide (l'air enrichi en oxygène permet d'accélérer l'épuration). Un exemple de réactions qui s'effectuent pendant ce procédé :



Les oxydes de ces métaux s'appellent les « glettes » et présentent des concentrations importantes en Pb et métaux nobles. Ils sont couramment traités par la fusion réductrice en formant des alliages avec Pb et sont ensuite affinés.

L'oxydation par NaNO_3 dans la fonte de NaOH s'appelle un affinage de « Harris ». Ce procédé est basé sur la nature acide des oxydes de As, Sb et Sn qui réagissent à chaud avec les oxydes de métaux alcalins en formant les arsénites, antimonites et stannites (Gill, 1980):





Les impuretés forment directement des sels sans Pb. Le rendement de Pb est assez élevé pendant ce procédé. On affine dans un réservoir en acier équipée d'un cylindre où Pb fondu est en contact avec la fonte de NaOH. Par une pompe, le plomb et NaNO_3 sont ajoutés à la surface de NaOH fondu. Les arsénites et les autres composés se séparent du bain sous forme d'impuretés qu'il faut ensuite traiter pour obtenir des sels purs. Pendant ce procédé, il faut souvent changer le remplissage de NaOH, parce que la fonte saturée est capable d'absorber tout au plus 17,9 % de As, 25 % de Sn et 29,5 % de Sb (Beránek et al., 1984).

1.3.3.3. Extraction de métaux nobles

L'or et l'argent sont extraits du plomb par le procédé de Parkes (ou procédé au zinc) basé sur la formation des composés intermétalliques entre métaux nobles (Ag, Au) et Zn dissous. Les composés de Zn possèdent un point de fusion plus élevé et une densité plus basse que le plomb. L'opération de désargentation s'effectue en deux temps : d'abord le zinc est fondu dans le Pb à 500 °C, et le bain est refroidie vers 350 °C. La crasse dense qui se forme pendant ce procédé contient la majorité de Zn, Ag et Au et également un peu de Pb (le plus souvent sous forme d'un alliage ternaire à 75 % Pb, 20 % Zn et 5 % Ag). Elle est enlevée par les cuillères perforées et elle est ensuite chauffée à 1000 °C. Le zinc qui est volatil s'échappe, le plomb est éliminé partiellement par ressuage et l'alliage restant est traité par *coupellation* basée sur la réaction de Pb avec de l'air soufflé à la surface de bain de l'alliage PbAg fondu (figure II-11). Le litharge, PbO , surnageant à la surface du bain de l'argent brut est enlevé par l'écumage. Dans la deuxième étape, le procédé de désargentation se répète jusqu'à l'obtention d'une deuxième crasse moins riche en métaux nobles, qui est ensuite traitée avec la première crasse par le procédé de coupellation. Par le pressage de la crasse, le plomb et le zinc sont éliminés. Après la désargentation, le plomb contient 2-5 mg/kg de Ag, mais environ 0,6 % de Zn. Ce dernier est éliminé par affinage oxydant à chaud ou par le procédé de Harris. Aujourd'hui, le dézingage sous vide est utilisé, le zinc ainsi récupéré est de nouveau utilisé pour le désargentation (Beránek et al., 1984, Gill, 1980, Chaussin & Hilly, 1968).

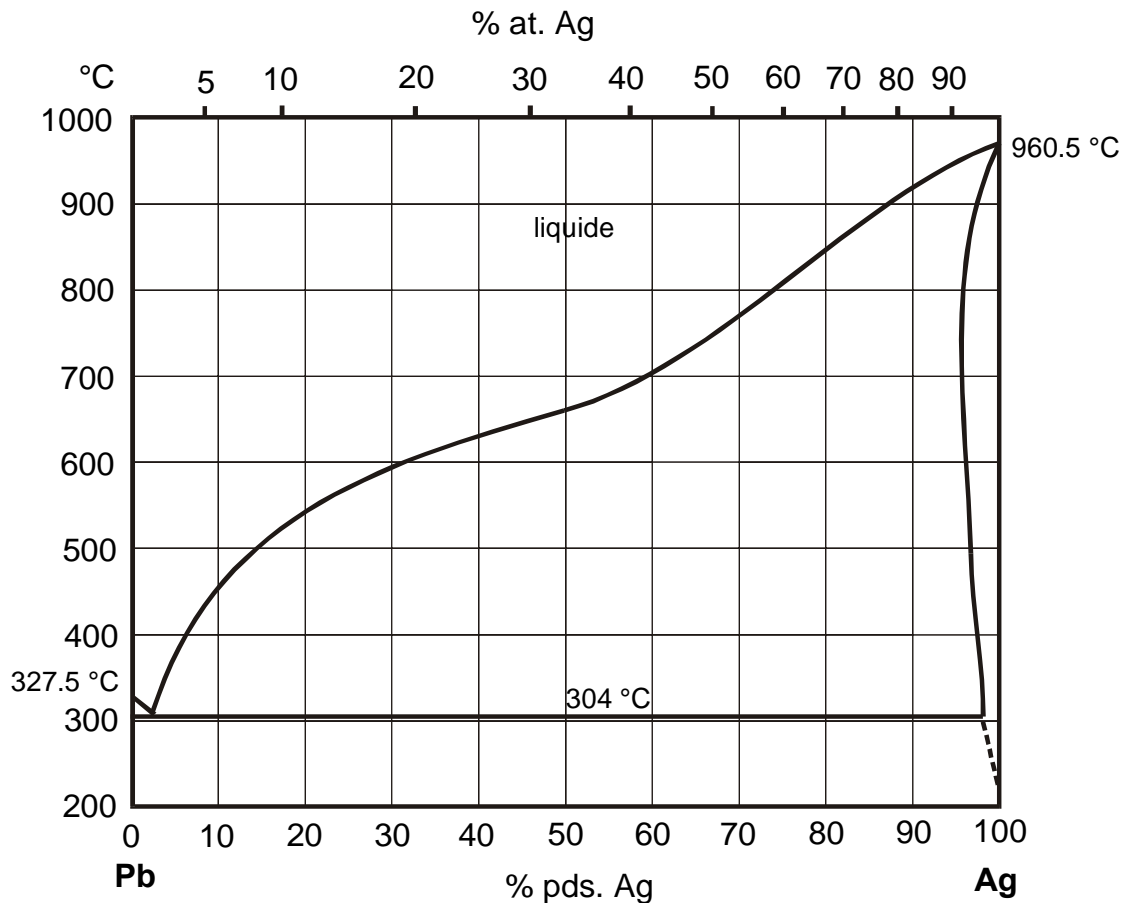


Figure II-11 Diagramme binaire du système Pb-Ag (compilé d'après Hansen & Anderko, 1958 et Smithells, 1976).

1.3.3.4. Elimination de Bi

Le bismuth est l'élément le plus difficile à éliminer (DeLeiris, 1971). Jusqu'à une concentration de 1 % de Bi dans le plomb, le bismuth est éliminé par les ajouts de Ca et Mg avec lesquels il forme des composés intermétalliques séparables du plomb par écrémage. Si la teneur en Bi excède 1 %, un affinage électrolytique est utilisé. Pendant ce procédé, le bismuth passe dans les boues anodiques (Beránek et al., 1984).

Le plomb affiné atteint une pureté, au moins de 99,95 %.

1.4. Production du plomb à partir des minerais de Pb-Zn (ISP)

Imperial Smelting Process (ISP) est une technique de fabrication de Pb (et surtout de Zn) à partir des agglomérés mixtes de Pb-Zn. Ce procédé est un brevet appartenant à la société Imperial Processes Limited, Avonmouth, Bristol, en Angleterre. La préparation des

agglomérés collectifs (Pb+Zn) est moins chère que la production des agglomérés sélectifs. Le four ressemble au four à cuve, type „water jacket“, utilisé pour la production de Pb, mais il est plus haut et les conditions réductrices sont beaucoup plus poussées. La charge avec le coke est préalablement chauffée à 500 °C avant la mise dans le four. L'air également préchauffé est introduit dans le four et réagit avec le coke en produisant CO à une température supérieure à 1300 °C. Le plomb se sépare à la base du four, Cu entre dans la matte qui flotte sur le plomb fondu. Le zinc se distille sous forme métallique, n'entre pas dans le laitier, mais s'échappe avec les autres gaz. Le gaz chaud (1000 °C) dans la partie supérieure du four est composé de: Zn (5 %), CO₂ (10 %), CO (20 %) et N₂ (le reste). Ce gaz est rapidement refroidi („shock-cooling“) jusqu'à 550 °C dans le condensateur et passe à travers la douche de Pb liquide, ce qui cause la condensation de Zn qui se solubilise dans le plomb. Les procédés d'affinage de Pb et Zn sont ensuite appliqués (Pehlke, 1973).

Le procédé ISP a été souvent utilisé dans les années 70 avec beaucoup de succès surtout pour les minerais de Pb riches en Zn. Il n'était pas appliqué dans l'usine métallurgique de Příbram à cause de faibles teneurs en Zn des matériaux traités (Vurm K., communication personnelle).

1.5. Production du plomb à partir des récupérations et produits intermédiaires de Pb

Le traitement secondaire des récupérations et des produits intermédiaires est basé sur les mêmes principes que le traitement des minerais de Pb. Ainsi, seules les différences dans le procédé de traitement seront évoquées.

On peut subdiviser les récupérations de Pb en quatre groupes principaux: i) les batteries automobiles (environ 80 % de déchets de Pb), ii) es récupérations d'ouvrages usagés et de rebuts, iii) les restes, les cendres et les laitiers provenant surtout de l'affinage du Pb, iv) les métaux de palier. Dans les années 50, les déchets n'ont pas été traités séparément, mais avec les minerais ce qui produisait des pertes graves en plomb et autres métaux et des ennues technologiques durant l'affinage. En France, la récupération du plomb constitue une source renouvelée et permanente qui a une importance capitale puisqu'elle représente plus de 40 % de la consommation française (Bihannic & Venin, 1992).

Aujourd'hui, les déchets de Pb les plus importants sont les *batteries automobiles* qui contiennent généralement 70-75 % de Pb et 2-5 % de Sb. Leur durée de service est courte (2,5-3 ans) et leur „retour“ est plus rapide en comparaison avec les sources secondaires d'autres métaux. Le procédé technologique commence par la préparation des batteries, puis

continue par la fusion, suivie par l'affinage et par la coulée dans les lingots utilisés ensuite pour la production des batteries neuves (Beránek et al., 1984).

Dans les usines métallurgiques relativement modernes, les batteries sont traitées directement sans démontage, seulement après la vidange de l'électrolyte. Les usines modernes utilisent le procédé de broyage des batteries en deux fractions (grosse et fine) qui sont traitées séparément. Puis, les batteries sont fondues dans le four à cuve ou dans les fours à flamme modifiés (voir schémas sur les figures II-9 et 10). Les batteries sont fondues avec leur boîtes en plastique. La combustion de cet emballage contenant du polyvinyl-chloride (PVC) provoquait la formation de composés toxiques de Cl (HCl ou PbCl₂), dégagés sous formes de fumées dans l'atmosphère. Aujourd'hui les emballages sont principalement en polypropylène (PP) qui brûle dans le four en formant CO₂ et H₂O. Les technologies nouvelles permettent de traiter des batteries automobiles toutes entières, même avec l'électrolyte. L'acide sulfurique des batteries représente une source simultanée de S ce qui aide à la formation de la matte pendant la fusion (Vurm K., communication personnelle).

Le plomb utilisé pour la production des batteries s'appelle „le plomb dur“ formant un alliage avec l'antimoine (5-7 %). Pour minimiser les pertes en Pb dans la matte, jusqu'à 8 % de débris d'acier sont ajoutés dans la charge. Le plomb brut passe par le stade de décuivrage et il est ensuite affiné par le procédé de Harris (élimination de Sn) qui peut être aujourd'hui remplacé par l'affinage oxydant moderne, très efficace. Dans la phase finale, le plomb est allié avec Sb selon les besoins. Par cette technologie, le rendement atteint 95 %. Ainsi, le laitier provenant de ce type de fusion contient au maximum 2 % en poids de Pb (Beránek et al., 1984).

Les appareillages modernes de fusion sont équipés de chambres à combustion où la combustion complémentaire des poussières s'effectue après leur sortie du four. Des filtres électrostatiques et en étoffe sont appliqués pour l'épuration des gaz dans les cheminées.

Les rebuts et les ouvrages usagés en Pb sont également traités dans les fours à cuve. La fusion est extrêmement rapide même si la quantité de coke dans la charge n'excède pas 3 %. Le plomb brut est homogénéisé dans la chaudière d'affinage étant ensuite utilisé selon sa composition pour la production des métaux de palier, les soudures ou les plombs durs (Beránek et al., 1984).

Les restes, les cendres et les laitiers proviennent surtout de l'affinage du plomb. Les gouttelettes métalliques peuvent être séparées par le procédé de centrifugation, et ainsi les

teneurs en Pb et en Zn dans les laitiers peuvent baisser jusqu'à 0,4 % et 6,5 % respectivement. Le procédé de fuming mentionné ci-dessous représente également une possibilité de traitement des laitiers.

1.6. Le procédé de « fuming »

Il s'agit d'une technologie de réutilisation des déchets provenant surtout du traitement des sulfures de Pb. Ce procédé est appliqué aux laitiers contenant au moins 10 % de Zn. Pour cette raison, il n'était pas utilisé pour les laitiers de Příbram à cause de leur faible teneur en Zn (4-5 %) (Vurm K., communication personnelle).

Le laitier contenant le zinc est chauffé avec les agents réducteurs à température élevée. Le traitement s'effectue en ajoutant le mélange d'air avec le charbon pulvérisé. Le zinc est vaporisé, ses fumées sont collectées par les filtres et ensuite traitées par voie humide (hydrométallurgie). Les procédés spécifiques de « fuming » ont été envisagés dans ce but. Il s'agit du procédé Weatheril et le procédé Waelz qui sont réalisés dans les fours rotatifs (Pehlke, 1973).

3. EVOLUTION HISTORIQUE DE LA TECHNOLOGIE DU TRAITEMENT DANS L'USINE METALLURGIQUE DE PŘÍBRAM

1.1. Introduction

Jusqu'au début du XVIII^e siècle, la description des procédés et des installations métallurgiques ne représentent qu'une partie minoritaire des documents historiques conservés. Les méthodes métallurgiques du XVI^e siècle sont mentionnées dans le livre De Re Metallica, libri XII de Georgius Agricola publié en 1550.

1.2. Traitement des sulfures de Pb entre le Moyen Age et 1786

Au Moyen Age, pour diminuer la quantité du soufre, les minerais sulfurés de Pb étaient grillés sur des bûches de bois allumées. Pour la fusion on utilisait des fourneaux rudimentaires, équipés à l'arrière de tuyères à vent. Le trou de coulée par lequel le matériel fondu (laitier,

matte, métal) coulait dans l'avant-creuset était situé en avant du fourneau. A cet endroit la matte et le laitier se séparaient du métal natif (figure II-12). Le charbon de bois était utilisé comme combustible.

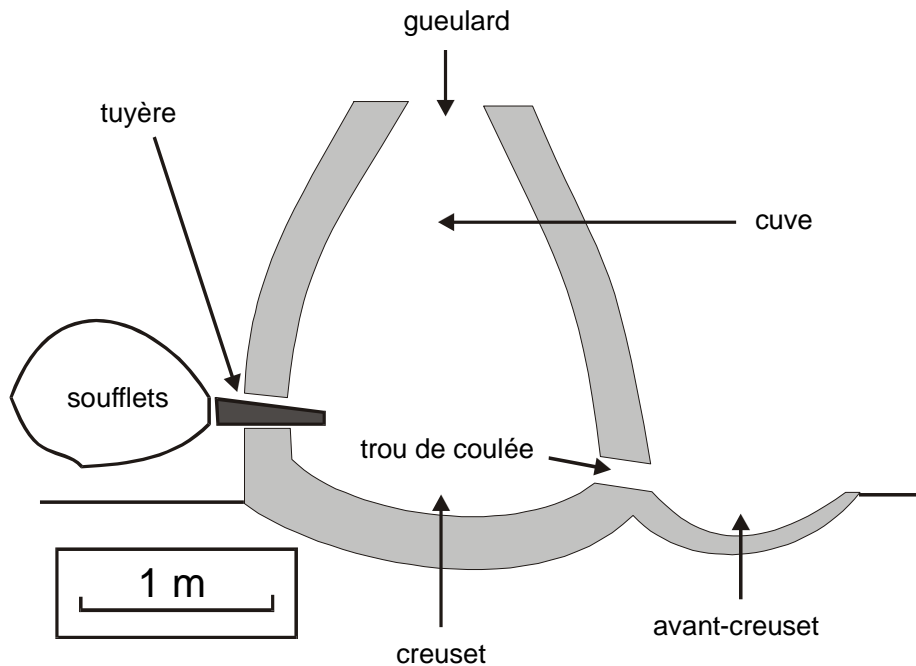


Figure II-12 Schéma du bas fourneau du Moyen Age.

Au Moyen Age, l'argent représentait le produit principal de la fusion, le plomb n'ayant été utilisé que comme un collecteur d'argent dans le procédé de coupellation. Le principe de cette fusion oxydante est une séparation du plomb de l'alliage (Pb,Ag). En soufflant de l'oxygène à la surface fondue, le plomb décantait sous forme de glette, venait à la surface du bain et était enlevé par écrémage. Ce procédé de coupellation est encore utilisé de nos jours (pour plus de détail voir affinage dans le texte précédent). Georgius Agricola (1550) mentionne déjà l'utilité des chambres à poussière pour la collecte des cendres volantes riches en métaux recherchés (Hampejs, 1971).

Au XVI^e siècle, un nouveau procédé de séparation de l'argent a été installé à Příbram. Les minerais ont été fondus avec du plomb natif ajouté dans le fourneau qui concentrait Ag. Au contraire, le cuivre était de préférence concentré dans la matte. Cette addition de Pb dans le fourneau conduisait à une augmentation de la température à l'intérieur du four et donc à la séparation plus efficace de la matte et du laitier. Au cours du traitement du cuivre argentifère, on utilisait les morceaux de plomb qui absorbaient de l'argent et de l'or pendant la fonte. Selon la densité, le plomb riche en métaux nobles s'accumulait au-dessous de la couche du

civre. Le plomb argentifère a ensuite été traité par une méthode déjà mentionnée, c'est-à-dire par la fusion oxydante (Hampejs, 1971).

Selon les documents de 1725, le temps de la fusion était approximativement de 20 heures. A cette époque la castine n'était pas utilisée pour la fonte et les laitiers riches en métaux se formaient. Entre les années 1742 et 1746, en enchaînant sur les essais de Schwab et Marggraf, inventeurs du procédé de la production de Zn, on commençait à traiter ZnS à Příbram. En 1739, « le travail de précipitation », ou de production du plomb à partir des minerais riches en argent, à l'aide du fer, a été introduit. Ce procédé a été basé sur la préférence plus forte du fer par rapport au Pb à former des composés avec le soufre. Effectivement, le fer forme des composés sulfurés présents dans PbS. Les restes de PbS peuvent être facilement fondus avec FeS en formant une matte riche en Ag. Malheureusement, l'argent se séparait très difficilement du laitier et provoquait des pertes importantes en métaux qui restaient dissous dans le laitier (Hampejs, 1971).

1.3. Traitement des sulfures de Pb entre les années 1786-1896

L'an 1786 représente un changement important dans les activités métallurgiques à Příbram. Une nouvelle usine métallurgique a été construite et à partir du 10 avril 1786 progressivement mise en route. Elle se trouvait à proximité du village de Lhota près de Příbram et elle existe encore de nos jours (Kopičková, 1986).

Le grillage des minerais sur les bûches allumées a été remplacé par le grillage dans les fours à flamme de construction primitive. En 1796 les premiers fours de grillage ont été construits, manœuvrés par un opérateur râtelant le minerai à la surface du four.

A partir de 1786, les bas fourneaux étaient remplacés par des demi-haut fourneaux. Le dernier bas fourneau servait uniquement pour la réduction de la glette. En 1790, le charbon est utilisé pour la première fois et remplace immédiatement le charbon de bois .

Entre les années 1860 et 1862, les 8 haut fourneaux sont construits. Le dernier demi haut fourneau était détruit en 1881, antérieurement utilisé pour la production du plomb dur. Entre les années 1868 et 1900, les minerais riches en Ag (0,75 % Ag) provenant de la région de Jáchymov ont été traités à Příbram. Les concentrations plus importantes en Ag dans les laitiers des anciennes halles datent probablement de cette période (Hampejs, 1971, Vurm K., communication personnelle).

En 1869, les premières fusions avec du coke montrent des résultats positifs. L'utilisation du coke assure l'augmentation de la température dans le fourneau et la prolongation du temps de fonte. La température plus élevée permet l'utilisation de la castine pendant la fusion et donc la régulation plus facile du comportement et de la composition du laitier (Hampejs, 1971).

En 1873, le procédé Pattinson (le pattinsonnage ou le procédé au zinc) est introduit et entre 1877 et 1878, le département d'affinage est inauguré à l'usine métallurgique de Příbram.

1.4. Traitement des sulfures entre 1898 et 1972

Avant la première guerre mondiale, les techniques utilisées pour le grillage, la fusion et l'affinage se perfectionnaient et l'usine métallurgique de Příbram faisait partie des usines les plus importantes en Europe.

Grillage. En 1906, le grillage était réalisé dans les mêmes fourneaux que durant la période précédente, mais cette fois-ci en utilisant de l'air comprimé. La technique a été améliorée en 1908 en appliquant la méthode de Savelsberg qui utilisait des convertisseurs de petite taille (5 m³ de volume). Le tableau II-5 montre la composition moyenne des minerais (provenant à cette période-là uniquement des mines de Příbram) traités en 1922.

Dans les années 20, les minerais ont été broyés et concassés jusqu'à la taille de grains de 6 mm. Ensuite, le grillage a été effectué dans les convertisseurs (60-120 m³), après un ajout de résidus de pyrite grillée (20 %) et d'une matte broyée (12 %). Les convertisseurs ont fonctionné jusqu'en 1939. La composition du minerai grillé est mentionnée dans le tableau II-6.

Tableau II-5 Composition moyenne des minerais traités en 1922 (d'après Hampejs, 1971).

élément (oxyde)	%	élément (oxyde)	%
Pb	26,53	MnO	0,81
Ag	0,19	CaO	1,13
As	0,11	Al ₂ O ₃	6,08
Sb	1,39	MgO	0,28
Cu	0,32	Bi, Co	traces
Zn	3,65	SiO ₂	29,83
Fe	3,39	S	10,26
FeO	9,09	CO ₂	7,26

En 1932, un nouveau appareillage de grillage avait été introduit – cet appareillage était basé sur les poches de Greenwalt, de surface de 5,5 m² équipées par les grilles. La charge de grillage a été allumée par un chariot avec des brûleurs à gaz. Le minerai brûlait de la surface vers la profondeur. Cet appareillage a fonctionné jusqu'aux années 60. Le four à soles multiples de type Wedge introduit en 1938 a fonctionné simultanément. En 1949, l'installation de la troisième poche de Greenwald avait été réalisée, étant ensuite accompagnée de la construction d'exhausteurs (aspirateurs). Les cendres volantes ont été également grillées et ensuite traitées dans le four à cuve. La technique du grillage agglomérant (convertisseur Dwight-Lloyd), répandue dans les usines métallurgiques à l'étranger, n'a jamais été mise en oeuvre à Příbram (Hampejs, 1971).

Tableau II-6 Composition du minerais grillé dans le convertisseur en 1922 (d'après Hampejs, 1971).

élément (oxyde)	%	élément	%
SiO ₂	28,80	CuO	0,71
SO ₃	0,41	ZnO	4,75
Fe ₂ O ₃	24,97	Sb ₂ O ₃	2,17
Al ₂ O ₃	4,72	S et O	4,10
Ag	0,20	As et Bi	traces
PbO	27,88		
CaO	2,55		

Préparation de la charge. Jusqu'aux années 30, la charge avait été préparée de la manière suivante : sur la couche de minerais grillé (60 cm d'épaisseur), les couches de laitiers répétitifs, de la castine, des débris de fer et à la fin des produits intermédiaires ont été ajoutés. Le matériau de charge a été ensuite transporté par des chariots basculants vers le gueulard du four à cuve. Cette technique a assuré une homogénéité de charge dans le four et pour cette raison elle est encore appliquée aujourd'hui, avec certaines modifications, dans l'usine métallurgique moderne de Příbram pour le traitement des récupérations (Hampejs, 1971 ; Vurm K., communication personnelle).

Fusion réductrice. Pendant la première guerre mondiale, l'usine a fabriqué essentiellement du plomb dur (Pb, Sb) demandé par des usines de fabrication des munitions. Dans les années 20, huit différents fours à cuve ont fonctionné. Le plomb était coulé dans un creuset et versé dans des moules en fonte (17 kg). Le laitier et la matte étaient coulés dans des formes coniques. Après décantation, séparation et refroidissement, le laitier était divisé en laitier dense

(réutilisé dans la fusion) et laitier léger stocké sur les haldes. Le tableau II-7 représente la composition chimique du laitier léger produit en 1922.

Tableau II-7 Composition du laitier léger résultant de fusion des minerais en 1922 (d'après Hampejs, 1971).

élément (oxyde)	%	élément (oxyde)	%
SiO ₂	35,42	MnO	2,02
FeO	25,30	ZnO	3,83
Al ₂ O ₃	12,19	S et O	0,92
PbO	1,35	Ag	0,004
CaO	18,86	Cu, Sb, As	non analysés
MgO	0,72		

Les mattes ont été déposées sur les haldes et soumises à l'altération. La matte altérée était ensuite broyée et ajoutée au mélange de grillage. Les mattes les plus riches étaient fondues séparément et transportées dans les usines métallurgiques de cuivre pour un traitement supplémentaire.

Les trous de coulée ont été bouchés par un mélange de cendres (80 %), de terre (10 %) et de briques rouges broyées (10 %).

Dans les années 30, les anciens fours à cuve type Pilz à section circulaire ont été modifiés, la production des mines n'étant pas suffisante pour justifier la construction d'un four à cuve plus moderne type Rachett. Les anciens fourneaux ont été modernisés dans les années 50, donnant lieu à une production plus importante de laitier. Pour cette raison, les formes coniques (moules) de plus grande taille ont été utilisées (105 cm hautes, 90 cm en diamètre). Déjà en 1953, les premiers essais de fusion des batteries automobiles ont été effectués. En 1954, l'usine a commencé à traiter les stocks de la matte et la crasse dans un four à cuve. En 1956, après une reconstruction d'un des fours à cuve, un nouveau type de coulée de laitier a été testé – « un convoyeur à coulée ». Cette bande était utilisée pendant de longues années et son fonctionnement est expliqué ci-après. En 1959, la construction d'un four rotatif (2 m en diamètre) a été réalisée (voir figure II-13). Le four a été équipé par un brûleur à huile et destiné au traitement des crasses et des mattes. Dans la charge, la soude et les débris de fer ont été ajoutés. Ce type de four était assez efficace, car il produisait 10 t/Pb environ par jour. En 1968, un nouveau four rotatif a été introduit (3 m en diamètre), réalisé par la société Škoda à Plzeň selon les plans de la société Lurgi. A partir de cette année, ce four a été utilisé pour le traitement secondaire des batteries automobiles, mais le laitier alcalin résultant de ce procédé était très riche en métaux et devait être retraité dans le four à cuve.

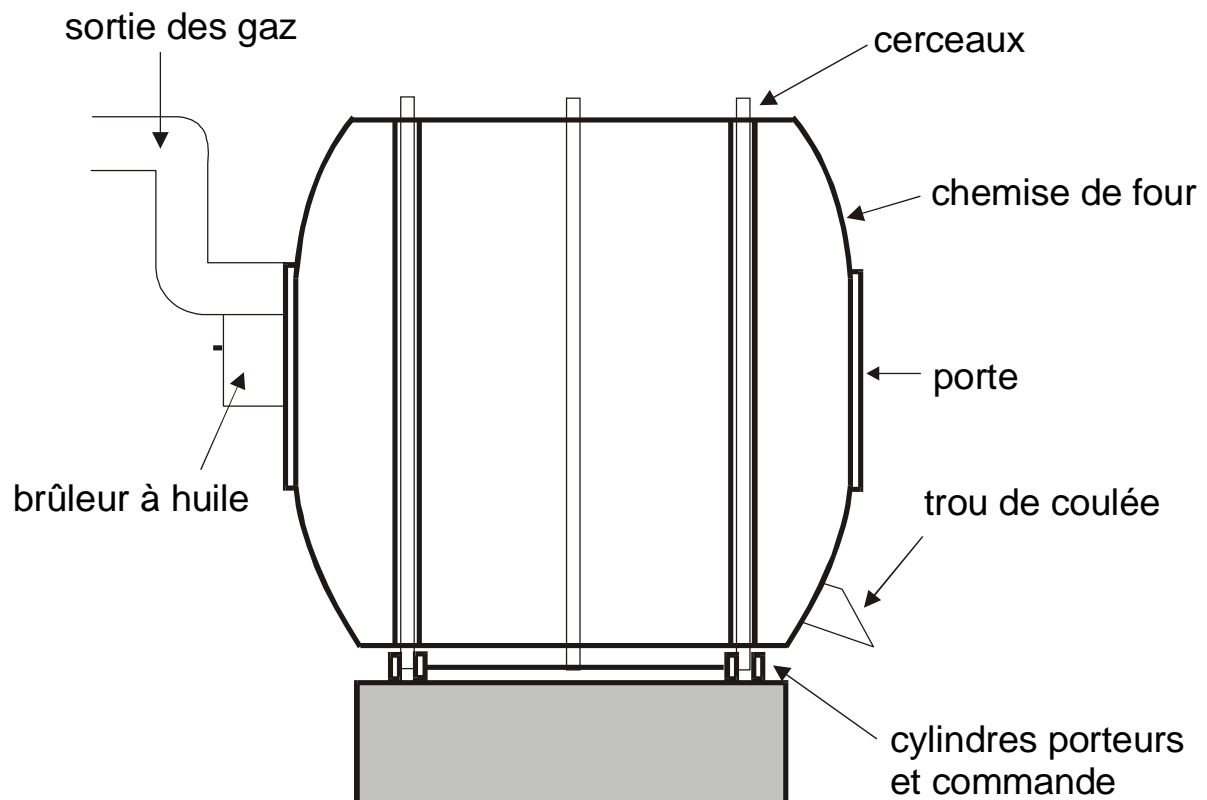


Figure II-13 Four rotatif utilisé dans l'usine métallurgique (compilé d'après Beránek et al., 1984 et le document du site web de EPA : <http://www.epa.gov>).

Affinage. Dans les années 20, le plomb brut était directement traité par le procédé « Parkes », c'est-à-dire par les affinages suivants : la ségrégation de Pb, un affinage oxydant dans les chaudières d'affinage (séparation des crasses riches en oxydes de Pb, Cu, As et Sn ; séparation de Sb sous forme de glette noir – l'antimoniure de Pb – fondu ensuite dans le four à cuve pour obtenir le plomb dur), une désargentation de Pb affiné (procédé Parkes proprement dit) dans la chaudière, une distillation des crasses riches en Ag dans le four de Faber-du-Faur, un dézingage du plomb désargenté par la fusion oxydante, un lingotage du plomb doux (5 mg/kg de Ag maximum) dans les saumons de 45 kg (sa composition chimique est mentionnée dans le tableau II-8).

Tableau II-8 Composition du plomb doux en 1923 (d'après Hampejs, 1971).

métal	%	métal	%
Ag	traces	Zn	0,0011
Cu	traces	Fe	0,0025
As	traces	Cd	traces
Sb	0,001	Co, Ni	traces
Bi	0,011	Pb	99,9844

Le plomb riche était traité par le procédé de coupellation dans les fours de coupellation fabriqués en Allemagne. L'argent (d'une pureté de l'ordre de 95 %) était ensuite affiné dans les fours d'affinage : les cendres ajoutées à la surface du bain d'argent fondu étaient écrémées après la formation des oxydes avec des impuretés ; le charbon de bois a été ensuite utilisé pour l'adsorption de l'oxygène restant dissout dans le bain. Par ailleurs, à cette période, la production des litharges s'effectuait également à l'usine métallurgique de Příbram (Hampejs, 1971).

En 1941, le nouveau procédé d'affinage de Harris a été inauguré (le principe de cette méthode est décrit ci-dessus). Cette technique, utilisée jusqu'en 1971, comprend les étapes suivantes : écrémage des impuretés mécaniques et décuivrage, élimination de As, Sn et Sb, désargentation de Pb, dézingage de Pb, affinage de précision et coulée dans les lingots, concentration des crasses de Ag, régénération des bases utilisées (Hampejs, 1971).

Captage des fumées. Un système simple de chambres à poussières a été construit en 1900-1901, basé sur la sédimentation des poussières à cause de l'abaissement de la vitesse. La longueur des canaux de sédimentation a atteint 1500 m. En 1903, 339 tonnes de poussières ont été exploitées, dont le contenu en Pb était de 150 tonnes. En 1908, l'usine a récupéré et traité 748 tonnes de poussières. En 1927, le système des chambres à poussières a été complété par un filtre électrostatique en forme de tube, efficace à 80-90 %, captant 50-60 t de poussière par mois. Cet appareil a été gravement abîmé par des gaz agressifs (SO₂) provenant du grillage. Par conséquent, en 1933, les gaz de grillage ont été évacués directement par les chambres à poussières dans la cheminée haute. L'électrofiltre n'était utilisé que pour les gaz provenant des fours de réduction et d'affinage. Ce dépoussiéreur électrostatique a été détruit pendant la seconde guerre mondiale. En 1948, un dépoussiéreur électrostatique fabriqué par la société suisse ELEX a été introduit. Malgré les défauts dans la partie électrique de l'appareil (collage des poussières sur les électrodes), la quantité d'émissions gazeuses a été diminuée. Dans les années 1959 et 1960, les essais réalisés avec d'autres appareillages n'ont pas été couronnés de succès. Une sirène à ultrasons a été testée avec un minimum d'effet. Un laveur de Venturi prévu pour 10 000 m³ de gaz par heure travaillait avec une efficacité de 96,5 %, mais une quantité énorme de poussières collait sur le ventilateur tombant ainsi souvent en panne. Même une coopération avec les spécialistes n'a pas apporté de solution efficace pour le captage des fumées. En 1968, les moyens financiers pour acheter un nouveau filtre ont été mis en place. La société française PRAT DANIEL POELMAN a donc installé un nouveau dépoussiéreur en

étouffée (type Virair) pour des fumées sortant des fours rotatifs et un dépoussiéreur humide (type TCA) pour les fumées des fours à cuve. Globalement, les émissions diminuaient de façon importante (plus que 60 %) (Vurm, 1997, site web de Kovohutě Příbram).

1.5. Traitement des récupérations de Pb (1973-aujourd'hui)

En 1972, l'Agence pour l'hygiène industrielle a interdit le traitement des minerais et concentrés de Pb et depuis 1973 les batteries automobiles représentent la quasi totalité de produits traités dans l'usine métallurgique de Příbram.

Les batteries ont été directement traitées par la fusion réductrice après la vidange d'électrolyte, le concassage, et la préparation de la charge avec des ajouts. Au début, l'emballage des batteries a été enlevé, plus tard les batteries ont été traitées avec leur boîtes. Le procédé de grillage n'a donc pas été utilisé.

Réduction. Un four à cuve de 1860 et deux fours rotatifs sont toujours utilisés pour la fusion. Jusqu'à 1972, le laitier sortant du four à cuve a été coulé dans les moules de 150 kg. La manipulation était difficile et pour cette raison un convoyeur de coulée a été construit en 1972 et il a fonctionné jusqu'à 1997. La coulée sortait par le trou de coulée dans un moule conique de grande taille où la matte se séparait du laitier. Le laitier excessif qui débordait était coulé dans les moules en forme de « gouttière » (15 x 35 cm) attachés sur un convoyeur de transport. La bande passait par une douche d'eau (l'eau devenait apparemment très chargée en métaux). Ainsi, étant rapidement refroidi, le laitier était assez vitrifié et fragile. Le schéma de cette technologie est illustré sur la figure II-14. La fragilité du laitier provoquait des problèmes de son utilisation comme le laitier de retour ; la charge mise en four par le gueulard se cassait en petits morceaux, donnant lieu à des ennuis pendant la fusion (voir le rôle de grosseur de morceaux plus haut).

En 1982, la construction d'un nouveau four à cuve avec une section ellipsoïdale a été réalisée selon les plans polonais. Malgré une mauvaise construction, il a servi jusqu'à 1997, nécessitant de nombreuses réparations et améliorations.

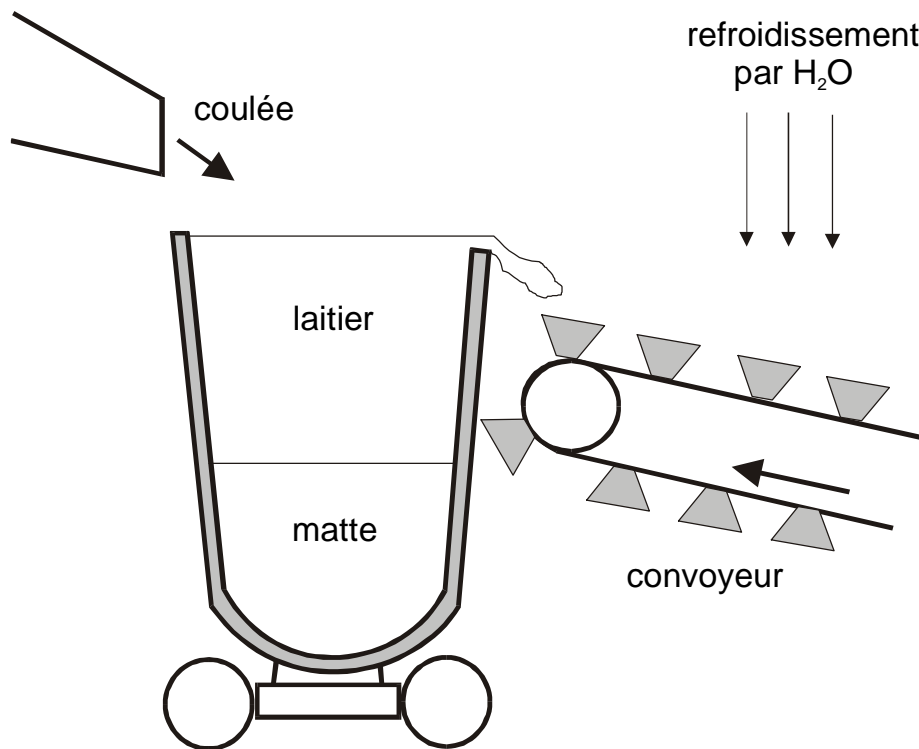


Figure II-14 Schéma d'un convoyeur à coulée utilisé pour le lingotage du laitier à Příbram.

Suite aux nouvelles normes imposées par la Communauté Européenne, la société Kovohutě Příbram a décidé d'investir dans une technologie moderne et plus écologique. Basée sur une coopération commencée en 1995 avec la société VARTA en Allemagne, la construction d'un nouveau fourneau moderne devenait un projet principal d'amélioration de la technologie. Ce four à cuve pour le traitement des batteries automobiles a été construit par la société Škoda à Plzeň dans les années 1996 et 1997, coûtant 160 millions de couronnes tchèques (environ 27 millions de francs français). Ce projet a été réalisé sans subvention de l'Etat. En septembre 1997, le nouveau four a été inauguré. Des appareillages supplémentaires ont été également introduits ; chambre de combustion résiduelle des fumées, chambre de refroidissement, filtre des fumées. Toute la technologie est contrôlée par un système complexe qui garantit la diminution des émissions en-dessous des limites imposées par les normes européennes. Le nouveau four à cuve VARTA permet de traiter les batteries automobiles toutes entières avec l'acide sulfurique, ce qui élimine le traitement préliminaire. Les cendres volantes agglomérées sont fondues dans un four rotatif modernisé, équipé d'un brûleur à gaz naturel et d'une source d'oxygène utilisée comme carburant (Vurm, 1997, Vurm K., communication personnelle, site web de Kovohutě Příbram). La composition chimique du laitier provenant de la nouvelle technologie est environ (en % pds.) : CaO 18, FeO 34, SiO₂ 30. La quantité du coke dans la charge est environ de 5-5,5 %, la charge dans le four atteint une hauteur voisine de 6 m. La

production de poussières est de 2 tonnes environ par jour (Vurm K., communication personnelle).

Affinage. De 1972 à 1997, l'usine a appliqué les mêmes procédés d'affinage que ceux utilisés précédemment pour le traitement des minerais. En 1997, suite au changement de la technologie de fusion, le procédé Harris a été remplacé par une nouvelle technologie d'affinage proposée par la société VARTA. Elle est basée sur l'écémage des crasses résultant de l'oxydation par l'air soufflé sur le bain de Pb fondu. Cette méthode utilisée depuis le Moyen Age par les anciens métallurgistes a été aujourd'hui modifiée afin de répondre aux nouvelles exigences écologiques. L'oxygène pur remplace l'air soufflé sur le bain fondu. L'oxydation se réalise à une température moins élevée et la formation des fumées riches en métaux toxiques est réduite de façon importante. Les produits d'oxydation (les crasses) sont coulés et refroidis directement dans les moules ce qui facilite leur traitement dans les fours rotatifs. Ces produits sont ensuite utilisés pour la fabrication d'alliages métalliques.

Captage de fumées. Après le commencement du traitement des batteries en 1972, la quantité de SO₂ diminuait de 90 %. En 1983, un nouveau système de dépoussiérage des fumées construit en Pologne selon les plans danois a été appliqué à l'usine métallurgique de Příbram. Il s'agissait d'une chambre de combustion du CO résiduel et des distillés organiques provenant des boîtes des batteries. Les gaz ont été ensuite dépoussiérés dans un filtre en étoffe. A cause d'un mauvais fonctionnement du filtre, l'usine a été encombrée par une poussière toxique. Plus que 1700 tonnes de cette poussière riche en Pb, sous forme assez soluble de PbCl₂, ont été déposées dans une fosse creusée à la surface de l'ancienne halde. Au cours des années 1988 et 1989 l'usine s'est équipée d'une technologie de traitement de cette poussière toxique, mais les laitiers provenant de ce procédé contenaient toujours une quantité importante de Cl. Ils ont tout d'abord été déposés à la surface de la halde 2, avant d'être transportés, en 1993, dans un dépôt contrôlé, situé à l'intérieur du périmètre de l'usine (Vurm K., communication personnelle). Les émissions de 1996 représentaient 0,5 % de celles de 1969. Le nouveau four VARTA est équipé d'un système de captage des fumées mentionné antérieurement (Vurm, 1997, site web de Kovohutě Příbram).

1.6. Réalisation des travaux d'élimination des charges écologiques

A partir 1989, l'usine métallurgique de Příbram (société Kovohutě Příbram) a commencé à réaliser des travaux d'élimination des anciennes charges écologiques. Plusieurs projets ont été, et sont en cours de réalisation, en utilisant les moyens des Fonds de l'Etat destinés à l'élimination des problèmes écologiques en République tchèque.

Pendant la première étape, une cheminée construite en 1902 a été détruite. A cet endroit se trouvaient des chambres à poussières et une couche de sol contaminé. Ces deux sources polluées ont été traitées *in situ* et isolées de la nappe phréatique. Ces travaux ont également essayé de résoudre les problèmes du stockage des composés toxiques transportés depuis les halles dans un dépôt contrôlé. Les travaux réalisés en 1996-1997 ont été menés par la société PYRUS de Ústí nad Labem choisie suite à un appel d'offres (le coût du projet était de 18,6 millions de couronnes tchèques, c'est-à-dire environ 3 millions de francs français).

La deuxième étape a été terminée en 1999. Il s'agit de la dépollution de l'ancien réseau de canalisation, des sols de l'usine métallurgique, et la liquidation des anciennes boues d'affinage. Le projet est réalisé également par la société PYRUS pour un coût de 9,5 million de couronnes tchèques (environ 1,5 million de francs français) (site web de Kovohutě Příbram).

Chapitre III

CARACTERISATION DES MATERIAUX

Les vitrifiats et les mattes ont été étudiés en lames minces (n=52) et en sections polies (n=22), en lumière transmise et réfléchi. A l'issue de cette étude, des échantillons ont été sélectionnés pour les observations et les analyses complémentaires au microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un système EDS et à la microsonde électronique (ME). Les échantillons les plus caractéristiques des différents types de vitrifiats (n=4) ont fait l'objet d'une analyse chimique globale (ICP, ICP-MS, ...). Certains vitrifiats ont été broyés et étudiés par diffraction aux rayons X (DRX). La première partie de ce chapitre est consacrée à la discussion de la composition chimique globale des scories et laitiers, la deuxième aux observations pétrographiques et à la détermination des assemblages de phases¹. Ensuite, une étude minéralogique approfondie est présentée, comprenant une caractérisation cristallographique et structurale des principales phases des laitiers, scories et mattes.

¹ Dans notre cas, les phases cristallisant ne peuvent pas être appelées MINÉRAUX, car elles se forment lors d'un processus artificiel et non lors de phénomènes naturels. Pour cette raison, au lieu de terme « assemblages minéraux » utilisé le plus souvent dans les Sciences de la Terre, on applique le terme « assemblage des phases ».

1. COMPOSITION CHIMIQUE DES VITRIFIATS

1.1. Généralités

Les laitiers et les scories métallurgiques peuvent être considérés comme des roches artificielles. En effet, leur composition chimique globale reflète la composition des matières premières (source de plomb), celle des ajouts (proportion des ajouts dans la charge de haut-fourneau), ainsi que l'efficacité du processus de décantation de la fraction métallique elle-même, liée à la vitesse de refroidissement. En ce qui concerne l'analyse chimique globale (Service d'Analyse SARM, CRPG-CNRS Nancy), quatre échantillons représentatifs ont été choisis : i) échantillon B2 – scorie du Moyen Age de Bohutín provenant du traitement des minerais par fusion dans le bas-fourneau ; ii) échantillon 30 – laitier provenant du traitement historique des minerais dans le demi-haut ou haut fourneau (d'âge environ 150-200 ans) ; iii) échantillon 56 - laitier provenant du traitement des batteries automobiles par la technologie du « convoyeur à coulée » (d'âge environ 10 ans) ; iv) échantillon 57 – laitier provenant du traitement de batteries automobiles par la technologie actuelle (Varta). Les échantillons 30, 56 et 57 étant par la suite utilisés pour les essais de lixiviation, aussi la connaissance de leur chimisme était cruciale.

1.2. Composition chimique globale

Les résultats de l'analyse chimique (tableau III-1) montrent une variation très importante de la teneur en certains éléments majeurs (sous forme d'oxydes), ainsi qu'en éléments en traces selon l'origine du spécimen. En règle général, tous les échantillons étudiés sont caractérisés par une forte teneur en SiO_2 et en FeO .

Les concentrations en *silicium* sont très proches pour les trois échantillons provenant de la fusion dans le haut fourneau (30, 56, 57). L'échantillon du Moyen Age est plus riche en Si ; ceci est très probablement dû à la présence de fragments de gangue non fondus et piégés dans la scorie. En effet, comme le montrent les observations microscopiques et la DRX (cf. ci-après), des morceaux de quartz apparaissent au sein du verre.

Par rapport aux autres échantillons analysés, l'échantillon 57 est plus riche en *aluminium*, provenant très probablement des conteneurs (boîtes) en plastique (ébonite) des batteries automobiles. Effectivement, la kaolinite, minéral présentant une teneur importante en Al, est largement utilisé comme charge dans la production de l'ébonite (Neiser et al., 1987).

En ce qui concerne le *fer*, la majeure partie de Fe est sous une forme divalente. Le fer trivalent rentre dans la structure de certains oxydes (magnétite) au cours de la cristallisation (cf. ci-après). Pour les échantillons des haut-fourneaux, la teneur en Fe²⁺ varie autour de 30 %². Par contre, la concentration en Fe²⁺ dans la scorie médiévale est plus faible.

Tableau III-1 Composition chimique globale des échantillons - types de scories : B2 – scorie du Moyen Age (Bohutín), 30 – laitier du traitement de minerai (Příbram), 56 – laitier du traitement historique de batteries automobiles (Příbram), 57 – laitier actuel (Příbram). La teneur en soufre (S tot., dite [S₂]²⁻ dans le disulfures) a été recalculée en sachant que la majorité de sulfures est plutôt sous forme de sulfures type PbS ou ZnS. Les valeurs initiales étaient (S tot. %): 0,70 (B2), 2,38 (30), 1,88 (56), 0,72 (57). PF = perte au feu.

%	B2	30	56	57
SiO₂	39,19	31,34	29,32	30,06
Al₂O₃	4,46	4,26	5,46	11,52
Fe₂O₃	0,16	0,41	1,14	2,39
FeO	23,25	28,90	31,11	26,23
MnO	3,92	3,09	1,31	0,88
MgO	3,46	1,72	2,31	2,88
CaO	3,23	18,34	19,79	21,80
Na₂O	0,21	0,03	0,82	0,32
K₂O	1,42	0,52	0,21	0,11
TiO₂	0,41	0,29	0,30	0,48
P₂O₅	0,61	1,42	0,23	0,30
ZnO	6,74	8,20	2,70	0,26
PbO	12,72	2,69	3,09	0,85
S	1,19	0,35	0,94	0,36
PF	-1,18	0,41	2,97	2,01
Total	100,97	100,79	101,70	100,45
ppm				
Ag	21,5	57,5	0,36	1,04
As	108	257	40	6
Ba	19400	1512	3013	5393
Cr	60	213	1114	4432
Cu	2109	399	178	27
Ni	116	34	32	28
Sb	2055	623	841	147
Sn	110	1077	406	230
Sr	256	131	200	374
Cl	53	85	5830	8510

On notera que la teneur en *calcium* est significativement plus faible dans les scories du Moyen Age. Il faut y voir un effet technologique : la castine ne faisait pas alors partie de la charge du

² Ci-après, le symbole % va signifier % pds. (pourcentages pondéraux).

four. La source du calcium doit être probablement à rechercher dans les minéraux de la gangue qui comportent parfois des carbonates.

Les vitrifiats provenant du traitement des minerais (B2 et 30) sont plus riches en *zinc*. La teneur en Zn assez élevée dans l'échantillon 56 est très probablement due à la trempe du laitier fondu et donc à une décantation insuffisante de la fraction métallique. De plus, pour la fusion des sources secondaires de Pb, le laitier de retour contenant du zinc a été utilisé. Les laitiers actuels sont, comparés aux autres échantillons, appauvris en Zn. Ceci vient fort probablement de la nature du matériau traité lui même pauvre en ce métal. Ainsi, tout le zinc présent dans ces laitiers provient apparemment du laitier de retour (résultant du traitement des minerais) contenant une teneur plus élevée en Zn.

La teneur en *plomb* varie d'une manière significative selon l'origine de l'échantillon. Les scories de Moyen Age sont très riches en Pb, très probablement à cause d'un faible rendement du procédé en vigueur à cette époque. L'échantillon 30 contient également une quantité importante de Pb, mais plus faible que l'échantillon 56 à cause d'un refroidissement plus lent. La trempe (refroidissement rapide, technologie du « convoyeur à coulée ») ne permet pas la décantation efficace de la fraction métallique et donc l'échantillon 56 est enrichi en Pb. La concentration en Pb faible notée pour l'échantillon 57, confirme que la technologie actuelle est assez efficace pour récupérer le maximum du plomb qui est présent sous forme de gouttelettes métalliques dans le vitrifiat liquide qui décantent après la coulée au sein des lingots.

Les échantillons provenant du traitement des minerais (B2 et 30) contiennent nettement plus d'*argent*, qui représentait l'élément principal exploité. De plus, la scorie de Bohutín est moins riche en Ag qu'un laitier de Příbram (échantillon 30). Par contre, l'analyse chimique effectuée au laboratoire de l'usine métallurgique de Příbram sur un autre échantillon du site archéologique de Bohutín, montre une teneur en Ag très élevée (Vurm, 1999) (tableau III-2).

Tableau III-2 Analyse chimique d'un échantillon de scorie du Moyen Age de Bohutín (selon Vurm, 1999).

élément (oxyde)	% pds.	élément	% pds.
SiO ₂	30	Zn	5,7
FeO	33,4	Ag	0,0375
CaO	3,6	Cu	0,25
Pb	6,3	Sn	0,1

De la même façon, les vitrifiats provenant du traitement des minerais sont plus riches en *arsenic*, cet élément ayant été présent dans le minerai traité. Le même phénomène peut être

observé pour les éléments suivants : Cu, Ni, Sb et Sn. Au contraire, les laitiers provenant du traitement des batteries automobiles révèlent les teneurs plus importantes en Cl, Cr et Ba. Les boîtes des batteries automobiles représentent fort probablement une source de *chlore* (PVC - polyvinylchloride) et de *baryum*, ce dernier étant présent sous forme de barytine (BaSO_4), utilisée comme charge dans la fabrication de l'ébonite (Neiser et al., 1987). Pendant la fusion des batteries automobiles toutes entières avec leur boîtes en plastique, ces éléments se concentrent dans le laitier fondu. La teneur en Ba très élevée dans la scorie du Moyen Age provient très probablement de la barytine présente dans la gangue du minerai. La source du *chrome* dans les laitiers modernes n'est pas bien déterminée. Selon K. Vurm (communication personnelle), elle pourrait provenir des scories issues du traitement des boues anodiques contenant Ni, Cr et Bi. Cette scorie alcaline a été stockée dans les dépressions de surface de la halde 2, dans une zone de prélèvement du laitier de retour. Ainsi, les scories riches en Cr pouvaient éventuellement polluer le laitier de retour qui était ensuite utilisé lors de la fusion des batteries automobiles dans le four à cuve. Une autre explication serait une fusion accidentelle de batteries alcalines traitées par erreur avec les batteries au Pb (Vurm K., communication personnelle).

1.3. Diagrammes de phases

Dans la métallurgie, les différents systèmes ternaires ou quaternaires sont utilisés afin de décrire l'évolution de la cristallisation du liquide et de déterminer la température du liquidus des laitiers. Le système quaternaire le plus utilisé pour les scories et les laitiers ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-CaO}$) est le plus souvent divisé en trois systèmes ternaires pour faciliter l'interprétation (Mahé-Le Carlier, 1997):

- $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$: ce diagramme est peu utilisable pour nos échantillons contenant un pourcentage important de Fe
- $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$: il est sans intérêt à cause de fortes concentrations en Ca pour la majorité de nos échantillons
- $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$: il est le plus adapté pour les vitrifiats étudiés.

La composition chimique des scories et laitiers étudiés est très complexe pour être représentée dans l'espace de composition à trois ou quatre pôles seulement. Pour cette raison, seul le diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ (figure III-1), le plus adapté pour notre cas, a été utilisé pour visualiser les analyses chimiques des quatre échantillons caractéristiques de chaque type

de scories et laitiers. Par ailleurs, le diagramme $\text{SiO}_2\text{-CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ de Segnit (1962)(figure III-2) a été employé quand les concentrations en Zn étaient élevées.

$\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$. La plupart des analyses chimiques des vitrifiats étudiés se trouvent dans le champs de la wollastonite, indiquant une température minimale de fusion comprise entre 1150° et 1250°C . Par contre, l'analyse globale de la scorie du Moyen Age se situe dans le domaine de stabilité de la cristobalite suggérant une température minimale de fusion de l'ordre de 1700°C .

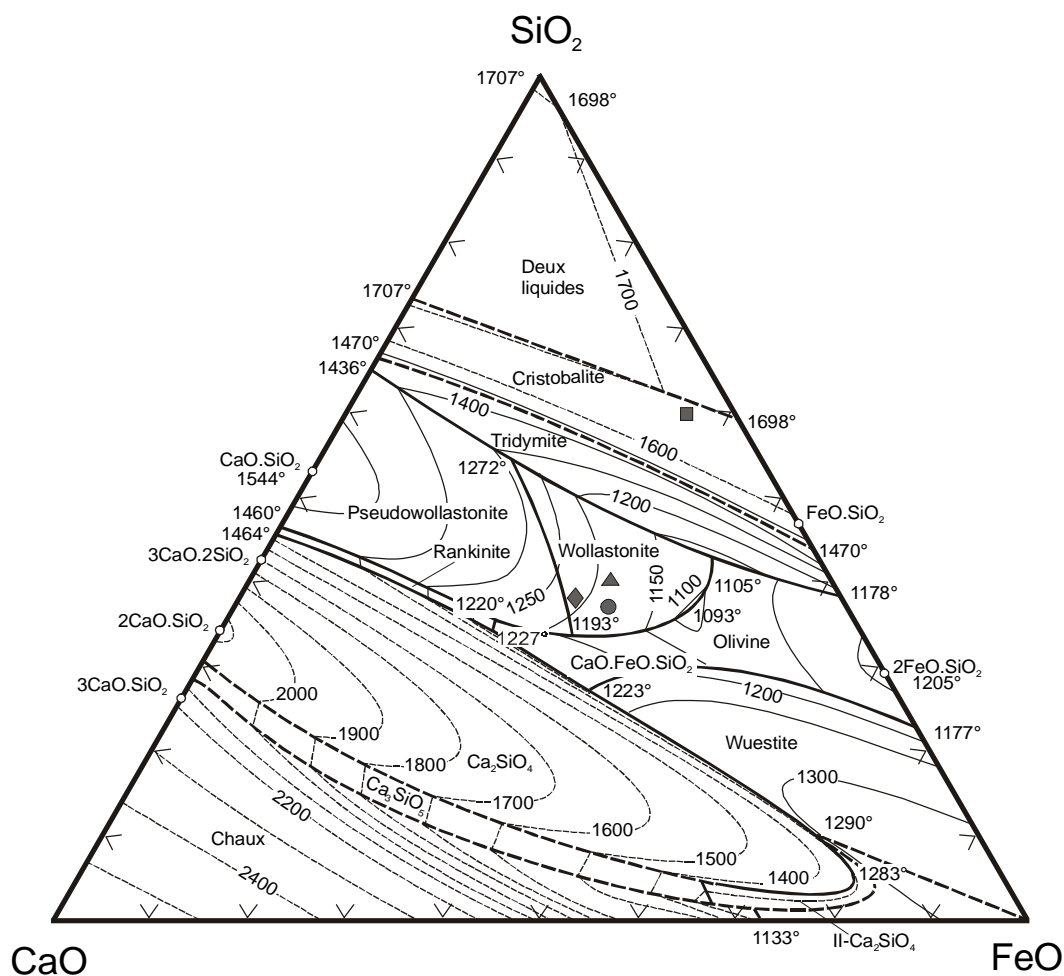


Figure III-1 Représentation des analyses chimiques globales des vitrifiats typologiques de Příbram et de Bohutín dans le digramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ (description : carré-B2 [Bohutín], triangle-30, rond-56, losange-57).

Ce résultat doit être considéré avec précaution car la présence des fragments de quartz au sein de cette scorie indique que la composition chimique ne reflète pas la température réelle de fusion. Ce phénomène, fréquemment observé au sein des échantillons médiévaux (planche photos 6-d), a été exceptionnellement noté dans les laitiers plus récents (planche photo 4-c).

SiO₂-CaO-ZnO-(pour Al₂O₃ = 10 mol %). Il s'agit d'une projection du diagramme SiO₂-CaO-ZnO-Al₂O₃ sur le plan de 10 mol % Al₂O₃ (Segnit, 1962). Par conséquent, les teneurs en Si, Ca et Zn (en oxydes pondéraux) sont recalculées à la base de 90 %. Le pourcentage molaire de Al₂O₃ dans ce système quaternaire est de 8 (B2), 7 (30), 10 (56) et 18 (57). Donc, la projection sur le plan Si-Ca-Zn comporte une erreur significative, plus spécialement pour l'échantillon 57, qui est par ailleurs moins riche en zinc.

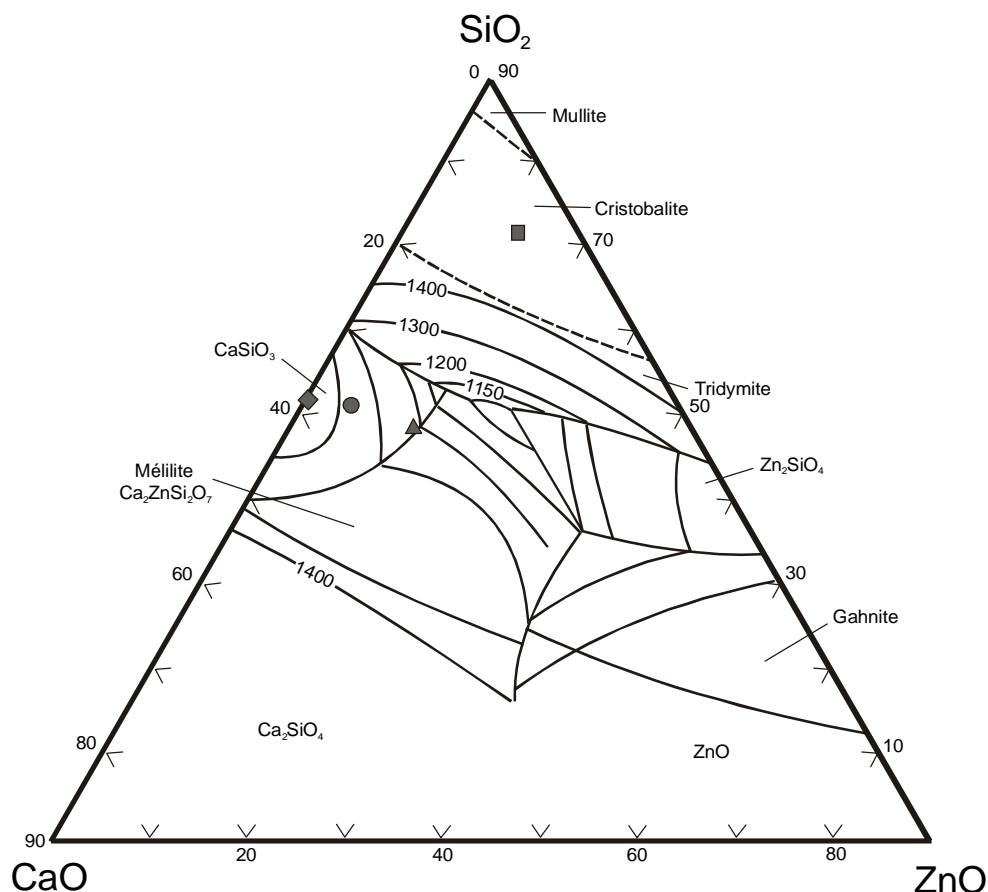


Figure III-2 Représentation des analyses chimiques globales des vitrifiats typologiques de Příbram et de Bohutín dans le diagramme ternaire SiO₂-CaO-ZnO de Segnit (1962)(compilé selon Chaudhuri & Newesely, 1993 et Clevinger et al., 1995). Les analyses sont recalculées à 90 mol % en considérant une teneur constante de 10 mol % de Al₂O₃ (description : carré-B2 [Bohutín], triangle-30, rond-56, losange-57).

1.4. Discussion

Les facteurs influençant la composition chimique des vitrifiats sont multiples : type de fourneau, charge, température, pression, pressions partielles de gaz (O₂, CO, CO₂). Ils peuvent

varier fortement dans le temps, dans le même fourneau, mais aussi au cours de la même opération (Vurm K., communication personnelle, Mahé-Le Carlier, 1997). Les analyses chimiques globales, effectuées sur les quatre échantillons caractéristiques de chaque type, permettent de discriminer les différentes technologies et de déterminer les teneurs en métaux. Par contre, elles ne sont que de peu d'utilité pour la détermination, même approximative, des conditions physico-chimiques de leur formation. On notera enfin qu'en comparaison avec des scories provenant de la métallurgie de fer, les vitrifiats de Přebram ont une composition plus complexe.

Les diagrammes de phases simples (ternaires ou quaternaires), utilisés généralement dans la métallurgie, ne sont pas tout à fait satisfaisants pour l'explication et la description des conditions de production des scories et laitiers. Dans notre cas, c'est le zinc qui peut jouer un rôle important. Ainsi, dans le diagramme de Püllenberget Höhn (1999) (figure II-5, voir chapitre II, paragraphe 1.4.3 *Rôle des laitiers*) qui prend en compte le zinc, les points de projection des analyses globales, à l'exception des scories médiévales, sont localisés dans le domaine typique des laitiers provenant de la métallurgie de Pb, Zn et Cu. Les températures du liquidus des laitiers de Přebram varient selon le diagramme ternaire utilisé, mais le plus souvent se trouvent entre 1150°C et 1450°C. Cependant, si l'on se fie uniquement à l'analyse chimique, les scories de Bohutín (XIII^e siècle) montrent des températures significativement plus élevées (>1600°C). Mais nous avons vu, que la présence des fragments de quartz de la gangue piégés dans le verre induisait un effet de « restites » (augmentation du rapport SiO₂ vs. oxydes des autres cations). Ceci laisse penser que la température dans le fourneau du Moyen Age a été bien inférieure à la température des fourneaux actuels (environ 1300 °C) et que par conséquent les valeurs déduites des diagrammes physico-chimiques ne correspondent pas à la température réelle.

2. ETUDE PETROGRAPHIQUE

2.1. Pétrographie des vitrifiats

2.1.1. Généralités

De même que la composition chimique globale, la composition pétrographique et minéralogique des vitrifiats dépend de l'âge de l'échantillon et par conséquent, de la technologie utilisée pour sa fabrication. Il est évident que les laitiers issus de la même technologie ne sont pas forcément identiques et que leur composition peut varier de façon sensible suite à :

- la nature et la composition chimique du minerai ou de la source du plomb secondaire ;
- la nature et la proportion d'ajouts utilisés pour constituer la charge ;
- la température dans le fourneau (elle-même étant la fonction, entre autre paramètres, du combustible utilisé) ;
- la vitesse de refroidissement de la coulée (trempe ou refroidissement lent) ;
- le gaz utilisé pour la circulation dans les tuyères.

Une étude pétrographique à l'échelle microscopique permet d'identifier les phases majeures constitutives et de décrire leurs relations texturales. L'ordre de cristallisation des phases à partir du liquide peut alors être déterminé. La nature pétrographique des laitiers et scories varie également selon la position au sein du moule. Trois zones principales peuvent être observées (figure III-3) :

- *Zone vitreuse superficielle.* La partie proche de la bordure de la coulée est figée et principalement composée d'un verre superficiel contenant exclusivement des gouttelettes métalliques. Cette zone, dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques millimètres, évolue graduellement vers une zone plus profonde où apparaissent des cristaux de petite taille.
- *Zone microcristallisée.* Cette zone est composée de verre avec des gouttelettes métalliques, mais aussi de microcristallites d'olivine ou de mélilite. L'olivine forme uniquement des cristaux fins en plume, aiguilles ou dendrites (planche photos 3-f), tandis que les mélilites se présentent essentiellement en petits cristaux squelettiques (quelques μm en taille) entourés par une auréole de microcristallites dendritiques (planche photos 3-e, 4-b).

- *Zone cristallisée.* Dans la zone la plus profonde (cristallisée), la cristallisation s'effectue plus lentement permettant une apparition de cristaux de plus grande taille. C'est dans cette zone que la détermination des assemblages de phases a été réalisée. Les assemblages de phases peuvent significativement varier en fonction de la profondeur.

A cause de la difficulté de séparer les deux premières zones, la diffraction aux rayons X n'a pas pu être utilisée pour déterminer l'état de cristallisation au sein de la partie superficielle de la zone microcristallisée. Les échantillons étudiés par DRX proviennent uniquement de la zone cristallisée, celle contenant des individus cristallins bien développés.

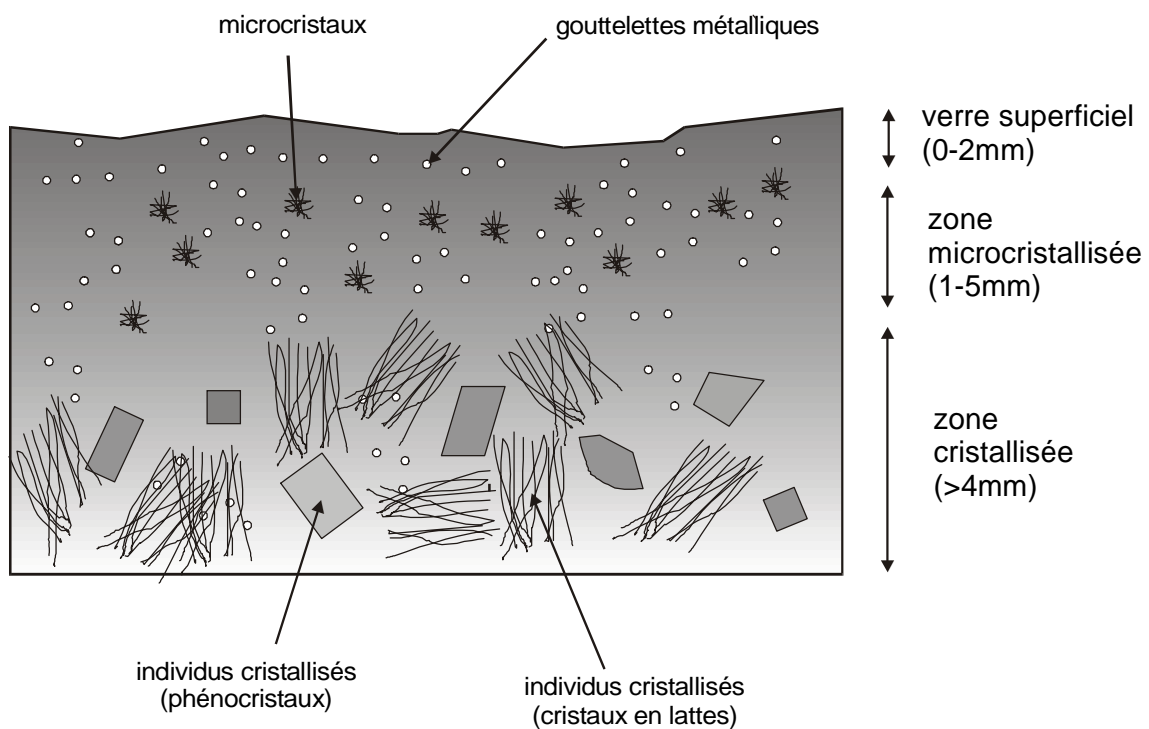


Figure III-3 Coupe schématique d'un laitier, montrant les différentes zones au sein d'un moule. Zone superficielle vitreuse, zone microcristallisée et zone cristallisée. Les limites des zones ne sont jamais bien définies et les valeurs d'épaisseur ne sont données qu'à titre indicatif.

2.1.2. Assemblages de phases

La diffraction aux rayons X, effectuée sur certains vitrifiats à composition complexe, représente une approche préliminaire pour la description des assemblages des phases. Cette méthode a mis en évidence la présence des phases suivantes : spinelle, clinopyroxène, mélilite, phases à structure d'olivine (fayalite, monticellite), grenat, galène, wurtzite, plomb

natif³. Les diffractogrammes complexes des différents types de vitrifiats sont donnés dans les figures III-4, III-5, III-6 et III-7. Ces diagrammes de poudre montrent que les proportions des différentes phases dans un assemblage peuvent varier significativement. Souvent, les échantillons étudiés ne contiennent pas une croûte de verre superficiel et il est extrêmement difficile d'estimer leur position originelle au sein du moule. Pour cette raison, toutes les successions des phases sont présentées et discutées ci-après. A partir de nombreuses observations en lames minces polies, en utilisant la microscopie optique en lumière transmise et en lumière réfléchie, les assemblages de phases suivants ont pu être définis :

- Assemblage I : olivine → clinopyroxène → phase vitreuse (verre)
- Assemblage II : spinelle → olivine → clinopyroxène → phase vitreuse
- Assemblage III : spinelle → mélilite → clinopyroxène → olivine → phase vitreuse
- Assemblage IV : spinelle → mélilite → olivine → phase vitreuse
- Assemblage V : spinelle → mélilite → grenat → clinopyroxène → olivine → ph.vitreuse
- Assemblage VI : olivine → phase vitreuse

Dans tous les matériaux étudiés, les textures évoquent une croissance cristalline très rapide liée à une trempe ; des textures type « spinifex » et des cristaux dendritiques sont couramment observés dans ces vitrifiats. L'ordre de cristallisation de tous ces assemblages a été établi selon la règle suivante : le cristal précoce (1) est antérieur à un minéral tardif (2) lorsque (1) est inclus, partiellement ou totalement, par (2) (Bard, 1990).

Bien qu'il soit difficile d'éclaircir les conditions détaillées de la formation d'un échantillon, les connaissances du lieu d'échantillonnage, de l'évolution historique de la technologie et de la nature de charge du fourneau, nous ont permis de caractériser chaque technologie par les types d'assemblages en que l'on pouvait y observer :

- scories du XIII^e siècle (Assemblage VI)
- laitiers du traitement des minerais (Assemblages I, II, III, IV)
- laitiers du traitement des batteries automobiles (Assemblages IV, V)

Tous ces assemblages de phases contiennent des phases sulfurées et métalliques qui sont décrites plus en détail dans le paragraphe consacré à la *Pétrographie des mattes*.

³ Ci-après, le plomb métal et autres métaux quasiment purs seront appelés METAUX NATIF, même s'ils ne se forment pas par un processus naturel.

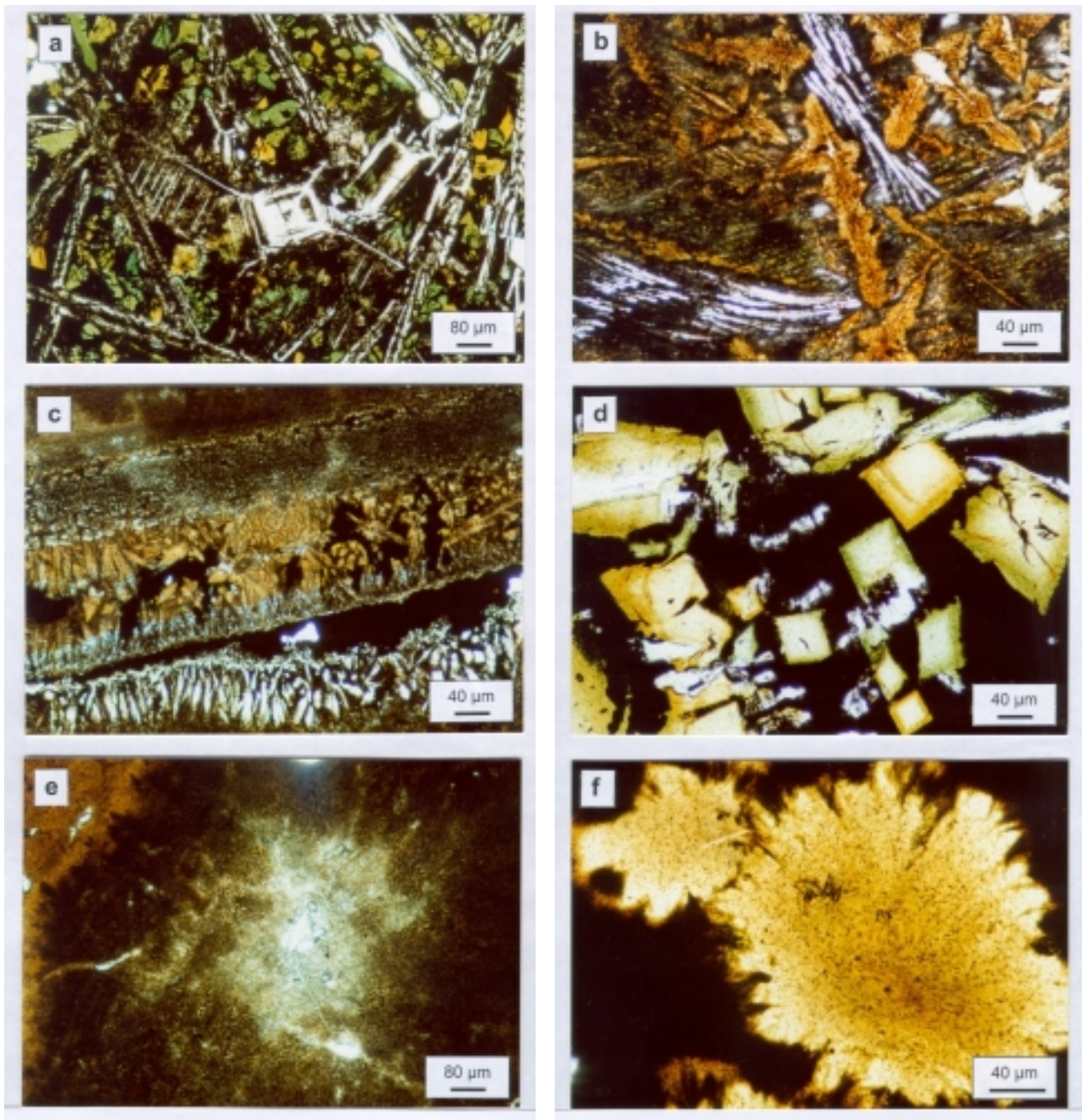


Planche photos 3 Photos au microscope optique des laitiers de Příbram (lumière naturelle). a) zone cristallisée à texture spinifex, baguettes et cristaux harristiques d'olivine (cristaux blancs), cristaux à section carrée verts et jaunes de clinopyroxène dans la matrice vitreuse (verre opaque de couleur noire) (échantillon 70a) ; b) clinopyroxènes en forme de croix jaune-oranges, grandes baguettes de mélilite, fines plumes d'olivine dans la matrice vitreuse (échantillon PSIIC) ; c) zone à cristaux beiges de clinopyroxène perpendiculaire à une fissure remplie par des phases opaques, partie haute composée de petits cristaux de clinopyroxène dans la matrice vitreuse (échantillon 69a) ; d) cristaux zonés de clinopyroxène dans la matrice se révélant opaque mais composée d'un mélange d'olivines très finement cristallisées et de verre interstitiel (échantillon 70b) ; e) zone près de la bordure de coulée, cristallisation rapide d'une mélilite (cristal blanc au centre) à partir du liquide silicaté, entouré d'un nid de cristaux fins en plume qui se forment dans la matrice vitreuse (échantillon 69a) ; f) cristallisation rapide des olivines fines dans la matrice vitreuse opaque, près du centre, cristaux cubique de spinelles (échantillon 66a, près de la couche de verre superficiel d'un moule).

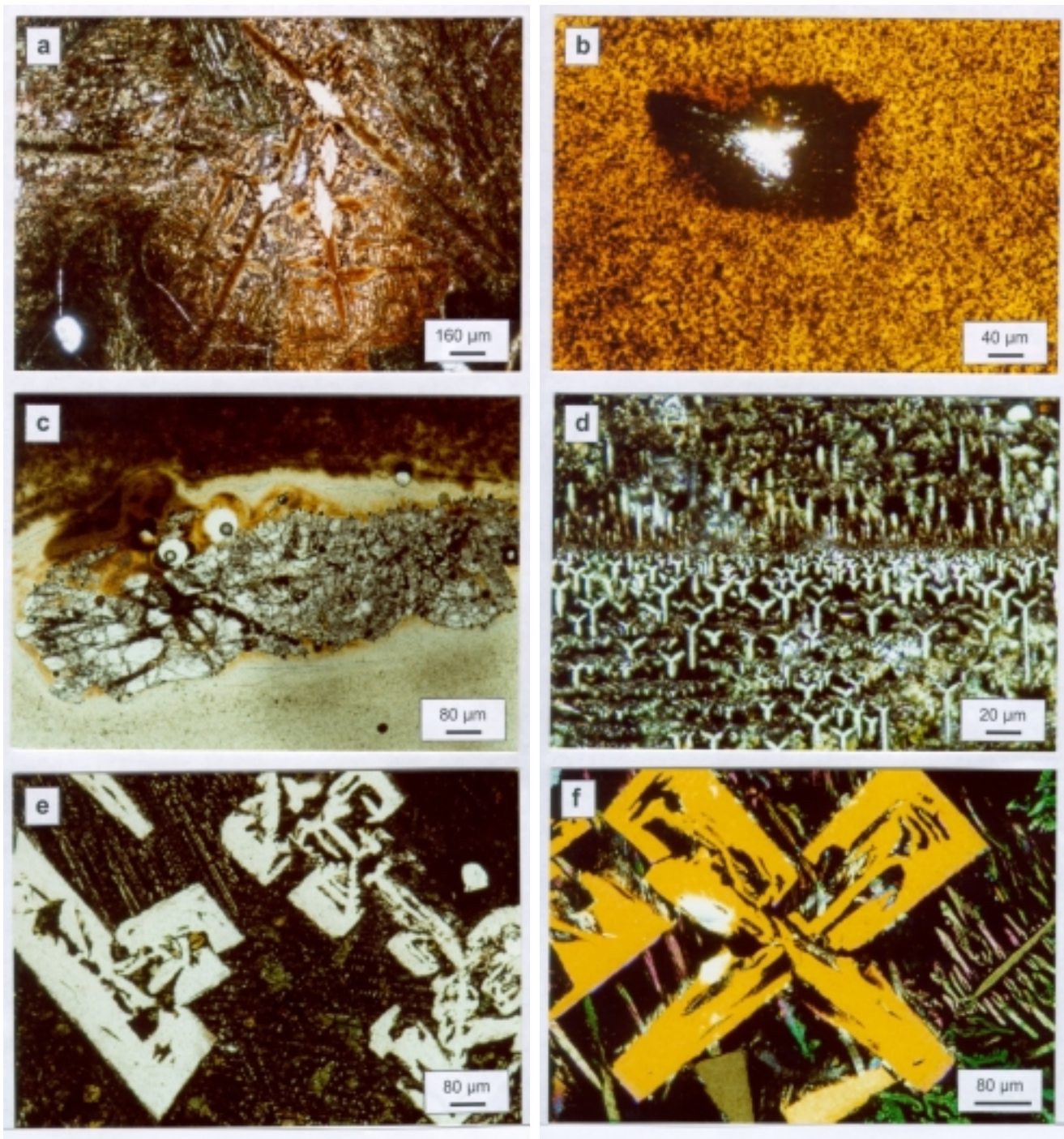


Planche photos 4 Photos du microscope optique des laitiers de Přebram (lumière naturelle sauf f). a) cristaux harristique zonés de clinopyroxène dans une matrice complexe composée de fines plumes d'olivine et de verre interstitiel (échantillon PSIIa) ; b) cristal de mélilite noyé dans la matrice vitreuse près de la bordure de coulée, le verre contient une multitude de gouttelettes de phases opaques (échantillon 72a) ; c) zone avec un reste de gangue siliceuse non fondue, contenant des grains de phases opaques dans un verre incolore (échantillon 69a) ; d) olivines en forme de croix, et cristaux à section carrée jaunes de clinopyroxène dans la matrice vitreuse opaque (échantillon 37a) ; e) cristaux squelettiques de mélilites et cristaux verts des clinopyroxènes noyés dans une matrice de baguettes d'olivine et de verre interstitiel opaque, (échantillon 40d) ; f) cristaux squelettiques de mélilite, et olivines en forme de peignes dans une matrice vitreuse opaque (lumière polarisée, échantillon 67a).

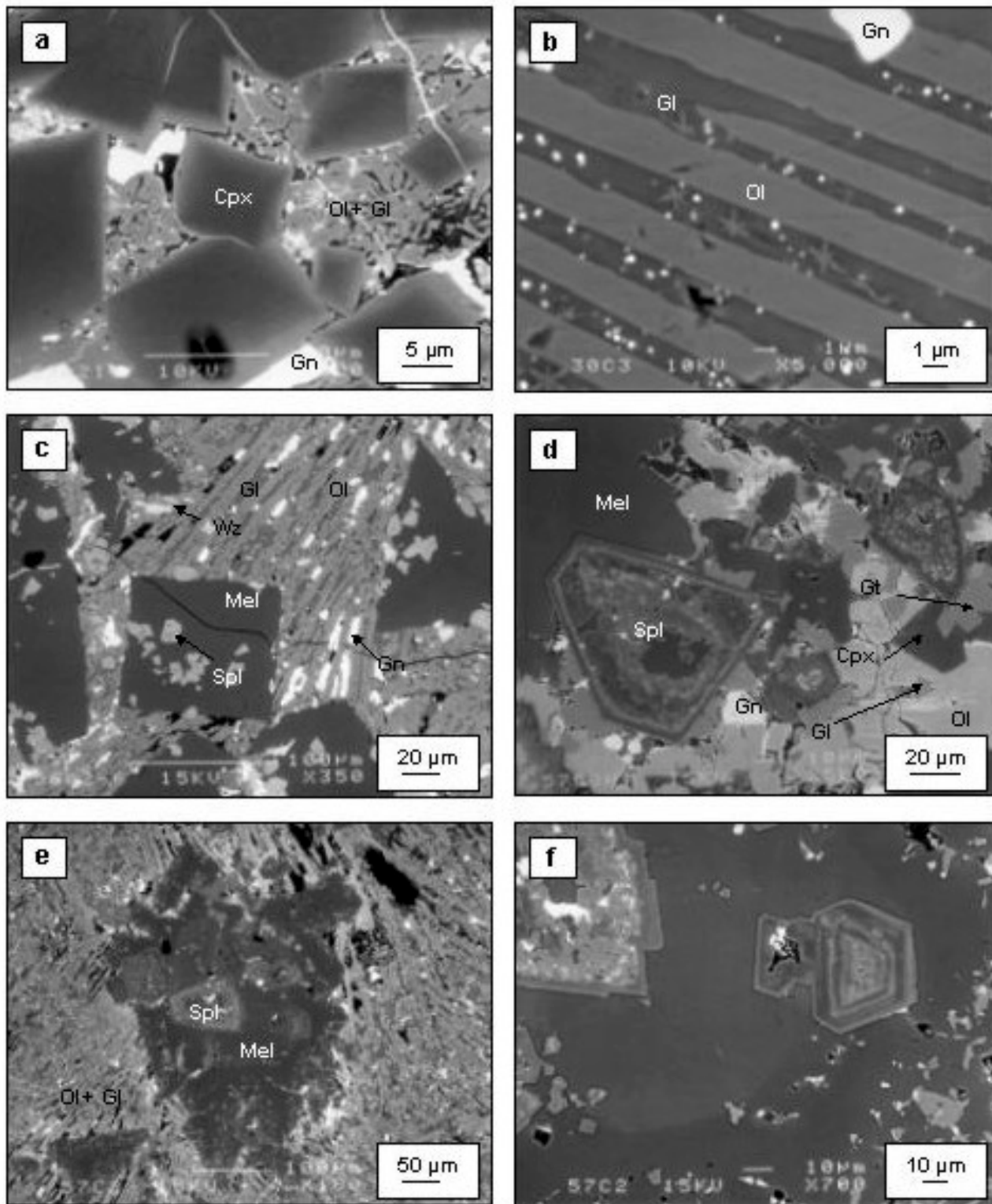


Planche photos 5 Images MEB des laitiers historiques et modernes de Příbram (en électrons rétrodiffusés): a) cristaux zonés de clinopyroxène dans la matrice formée d'une phase de type olivine et de verre avec de la galène remplissant les interstices (échantillon 69 provenant du traitement des minerais); b) olivines sous forme de baguettes dans la matrice vitreuse englobant les gouttelettes métalliques minuscules (< 1 μm) (échantillon 30, traitement des minerais); c) cristaux automorphes à section carrées de ménilite renfermant des cristaux zonés de spinelle; baguettes d'olivine; matrice vitreuse contenant des globules de galène et de wurtzite (échantillon 56, traitement des batteries automobiles); d) grand cristal de ménilite, spinelles zonés, cristaux de grenat inclus dans les clinopyroxènes, matrice composée des plages d'olivine et du verre en faible quantité (échantillon 57, traitement actuel des batteries automobiles, zone cristallisée de plus grande profondeur); e) cristal de ménilite contenant des spinelles zonés dans une matrice formée d'olivine dendritique, verre interstitiel et galène (échantillon 57 provenant du traitement actuel des batteries automobiles, zone cristallisée de faible profondeur); f) zoom sur les spinelles zonés de la photo e) (échantillon 57) (la faible zonation optique visible dans la ménilite n'est pas due à une variation de composition chimique) (abréviations des phases minérales selon Kretz (1983): Ol-olivine, Gl-verre, Mel-ménilite, Cpx-clinopyroxène, Gn-galène, Wz-wurtzite, Spl-spinelle, Gt-grenat).

2.1.2.1. Assemblage I

Cet assemblage de phases est constitué des phases de la famille de l'olivine, ainsi que du clinopyroxène et d'un verre interstitiel contenant des gouttelettes métalliques (phases sulfurées et métalliques). Il est peu abondant, car il a été exclusivement observé dans les échantillons provenant du traitement des minerais. Les olivines représentent la phase principale de cet assemblage ; elles apparaissent visiblement au début de la cristallisation du laitier et forment des cristaux squelettiques de type « spinifex » (planche photos 3-a et 4-c), des lattes ou baguettes souvent de plusieurs centaines de μm de long (planche photos 3-a). Au microscope, en lumière transmise polarisée, les olivines ont des couleurs de biréfringence élevées. Dans les interstices, le clinopyroxène se présente en cristaux automorphes de couleur vert jaune, d'au maximum quelques dizaines de μm de taille. En lumière transmise polarisée, il révèle les teintes de biréfringence élevées. A la différence des autres assemblages de phases produits par des hauts fourneaux, l'assemblage I ne contient pas de spinelle. Ceci peut être dû à une basse température de fusion, car l'absence des phases de type spinelle est typique des scories de fusion des bas fourneaux du Moyen Age (cf. ci-après).

2.1.2.2. Assemblage II

Cet assemblage est observé dans les échantillons provenant de la fusion des minerais ; il est composé de spinelle, olivine, clinopyroxène et d'un verre interstitiel. Au début de la cristallisation, les spinelles forment de petits cristaux à section carrée, de 10 μm au maximum. Les cristaux de spinelle présentent parfois montrer une zonation optique. Ils sont le plus souvent englobés dans les grandes lattes d'olivine dont l'intervalle de cristallisation se recouvre, pro parte, avec celui du spinelle. Les caractères microscopiques de l'olivine sont comparables à ceux observés pour l'assemblage I. Le clinopyroxène qui est la dernière phase silicatée à cristalliser forme de petits cristaux similaires à ceux de l'assemblage I.

2.1.2.3. Assemblage III

C'est l'assemblage le plus abondant des laitiers de Příbram, caractéristique en particulier des échantillons provenant du traitement des minerais et formant la majeure partie des haldes échantillonnées. Cet assemblage a également été observé dans l'échantillon prélevé sur la route à Podlesí (PSII).

La diffraction aux rayons X, mais aussi les observations microscopiques, montrent que le pourcentage, ainsi que la composition des différentes phases au sein de cet assemblage peuvent varier. La figure III-4 montre les diffractogrammes de deux échantillons provenant de

la fusion des minerais et constitués par les mêmes phases, mais formés fort probablement dans les conditions différentes. La cristallisation de l'échantillon PSIIc débute par la formation de très rares spinelles et de mélilites peu abondantes. Le clinopyroxène est une phases dominante et forme des cristaux squelettiques de plusieurs centaines de μm de longueur (planche photos 3-b, 4-a). L'ordre de cristallisation s'achève par la formation d'une olivine en fines aiguilles, à composition de fayalite. Par contre l'échantillon 30 (figure III-4) est principalement constitué d'une olivine à composition de monticellite cristallisant tardivement, alors que les spinelles, les mélilites et les clinopyroxènes précoces sont minoritaires. Apparemment, pour l'échantillon PSIIc, la vitesse de refroidissement plus lente a permis la formation des phases riches en Ca (mélilite, clinopyroxène) et le liquide résiduel (appauvri en Ca) a donné naissance à la fayalite. Dans le cas de l'échantillon 30, la cristallisation plus rapide n'a permis que la formation de petits cristaux de mélilite ou de clinopyroxène ; le liquide résiduel, contenant toujours des quantités notables de Ca, a permis la formation d'olivines riches en Ca et Fe à forte teneur en monticellite. Il faut souligner que la taille des différentes phases, et plus particulièrement des silicates, varie en fonction des conditions de refroidissement.

En règle générale, la formation des spinelles au début de la cristallisation semble limitée, et le nombre de leurs cristaux au sein d'un échantillon demeure faible. Les cristaux de spinelle sont systématiquement inclus dans les phases plus tardives (en particulier les clinopyroxènes et/ou les mélilites). Les mélilites forment soit des baguettes (planche photo 3-2), soit des cristaux squelettiques (planches photos 4-e) sans zonation optique. Le clinopyroxène apparaît soit en cristaux automorphes à section carrée, dont la taille est de l'ordre de quelques dizaines de μm (planches photos 3-d, 4-e, 5-a), soit en cristaux squelettiques en peigne. Pour ce dernier type de cristaux, Bard (1990) et Bates & Jackson (1980) utilisent le terme des cristaux harristiques (« harristic crystals ») ; ce type de cristaux est souvent observé dans les laves ultrabasiqes (planches photos 3-b, 4-a). La zonation optique est fréquemment observée pour tous les types de cristaux de clinopyroxène appartenant à l'assemblage III. La cristallisation du laitier s'achève par la formation d'olivines aciculaires, en baguettes ou en peignes fins (planches photos 3-b, 4-a, 5-b). La taille des individus englobés dans une matrice vitreuse est parfois proche de 1 μm ce qui rend leur analyse à la microsonde électronique délicate (planche photos 5-a). Ainsi, les olivines ne sont pas visibles en lumière transmise (planche photo 3-d). Cependant, une observation en lumière réfléchie révèle qu'il s'agit d'un verre interstitiel à inclusions microscopiques de phases silicatées de composition proche de l'olivine.

2.1.2.4. Assemblage IV

L'assemblage IV est caractéristique des échantillons issus du traitement des batteries automobiles (technologie de « convoyeur à coulée » et technologie actuelle) (figure III-5), mais il existe également dans les échantillons provenant du traitement historique des minerais (planche photos 4-f). La cristallisation débute par la formation des cristaux de spinelles à section carrée, souvent zonés, dont la taille est de l'ordre quelques dizaines de μm . La zonation oscillatoire que présentent ces phases a été mise en évidence au MEB (planche photo 5-d,e,f). Les spinelles sont le plus souvent inclus dans les grands cristaux de mélilite (planche photo 5-c, e, f) ou par d'autres phases plus tardives n'ayant ainsi aucun contact avec le verre résiduel. La mélilite est une phase prédominante qui se présente soit sous forme de cristaux automorphes à section carrée (planche photos 5-c), soit sous forme de cristaux squelettiques à texture « spinifex » (planches photos 4-f, 5-e). Les cristaux de mélilite peuvent avoir quelques centaines de μm de longueur. En ce qui concerne l'olivine, qui est la phase silicatée la plus tardive de cet assemblage, la diffraction aux rayons X a mis en évidence une maille de monticellite (olivine riche en Ca) (figure III-5, 6). Elle s'y développe sous forme de cristaux à section carrée, de baguettes ou de lattes remplissant les interstices entre les mélilites (planche photo 5-c,e).

2.1.2.5. Assemblage V

C'est l'assemblage le plus complexe des laitiers de Příbram. Il a été observé exclusivement au sein de l'échantillon 57 provenant du traitement actuel des batteries automobiles. Contrairement à l'assemblage IV qui constitue la plupart de cet échantillon fournie par le directeur de l'usine, l'assemblage V provient d'une zone cristallisée de plus grande profondeur ($> 15 \text{ cm}$). La diffraction aux rayons X a mis en évidence la présence du grenat (figure III-6). La mélilite et le spinelle ont les caractéristiques comparables à celles de l'assemblage précédent. En lumière transmise, le grenat possède un relief très élevé, mais, il est difficilement observable au microscope optique dû à la petite taille de cristaux. Etant précoce, il est parfois inclus dans le clinopyroxène. Le clinopyroxène s'y développe sous forme de cristaux xénomorphes d'une couleur vert pâle. Les cristaux de grenat et de clinopyroxène sont de petite taille (maximum $30 \mu\text{m}$).

Par rapport aux autres assemblages, les olivines se présentent plutôt sous forme de plages que sous forme d'aiguilles. L'échantillon de cette assemblage contient une très faible quantité de verre en comparaison avec d'autres laitiers ou scories.

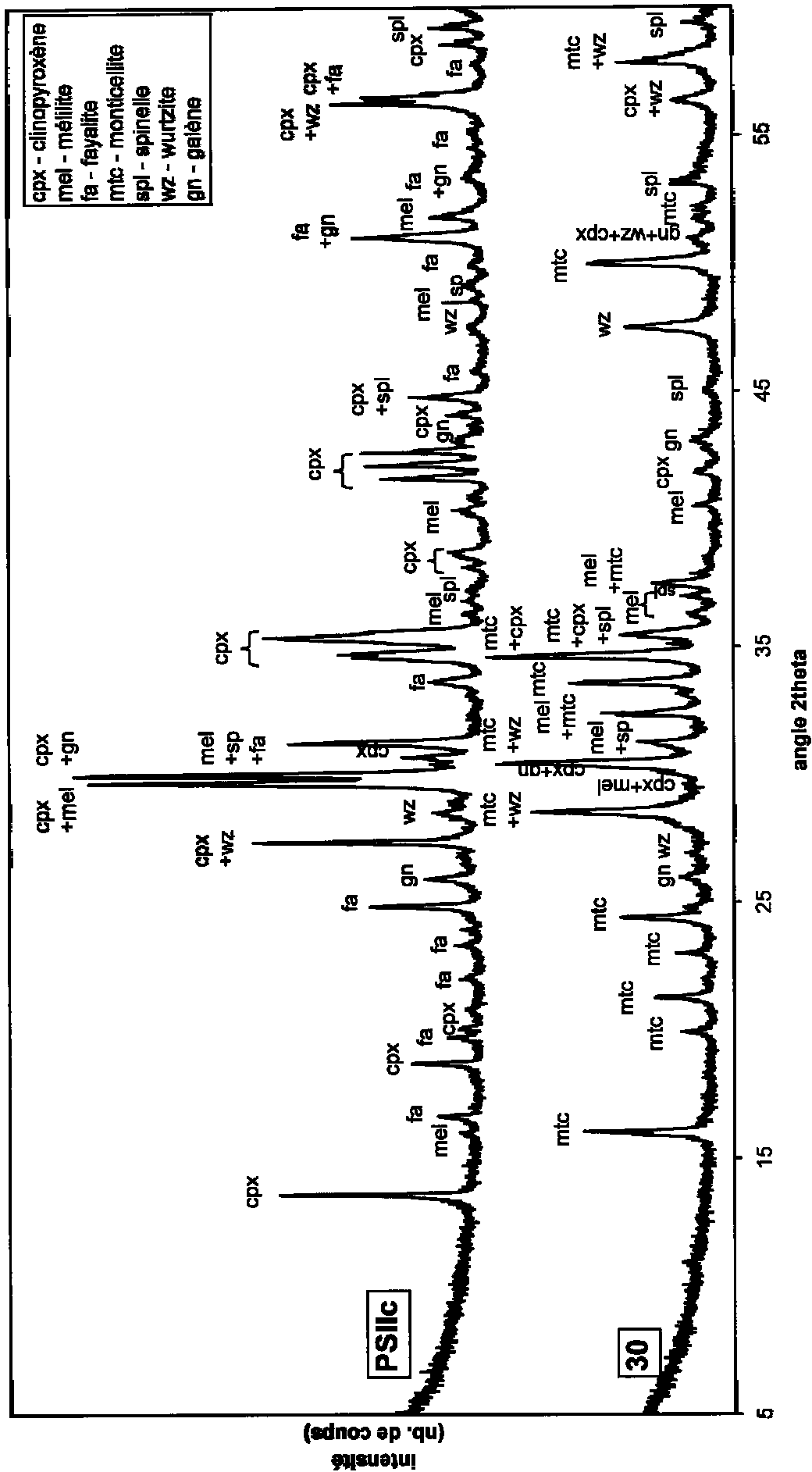


Figure III-4 Diagrammes de poudre des laitiers de Pribram provenant du traitement des minerais (échantillons 30 et PSiIC).

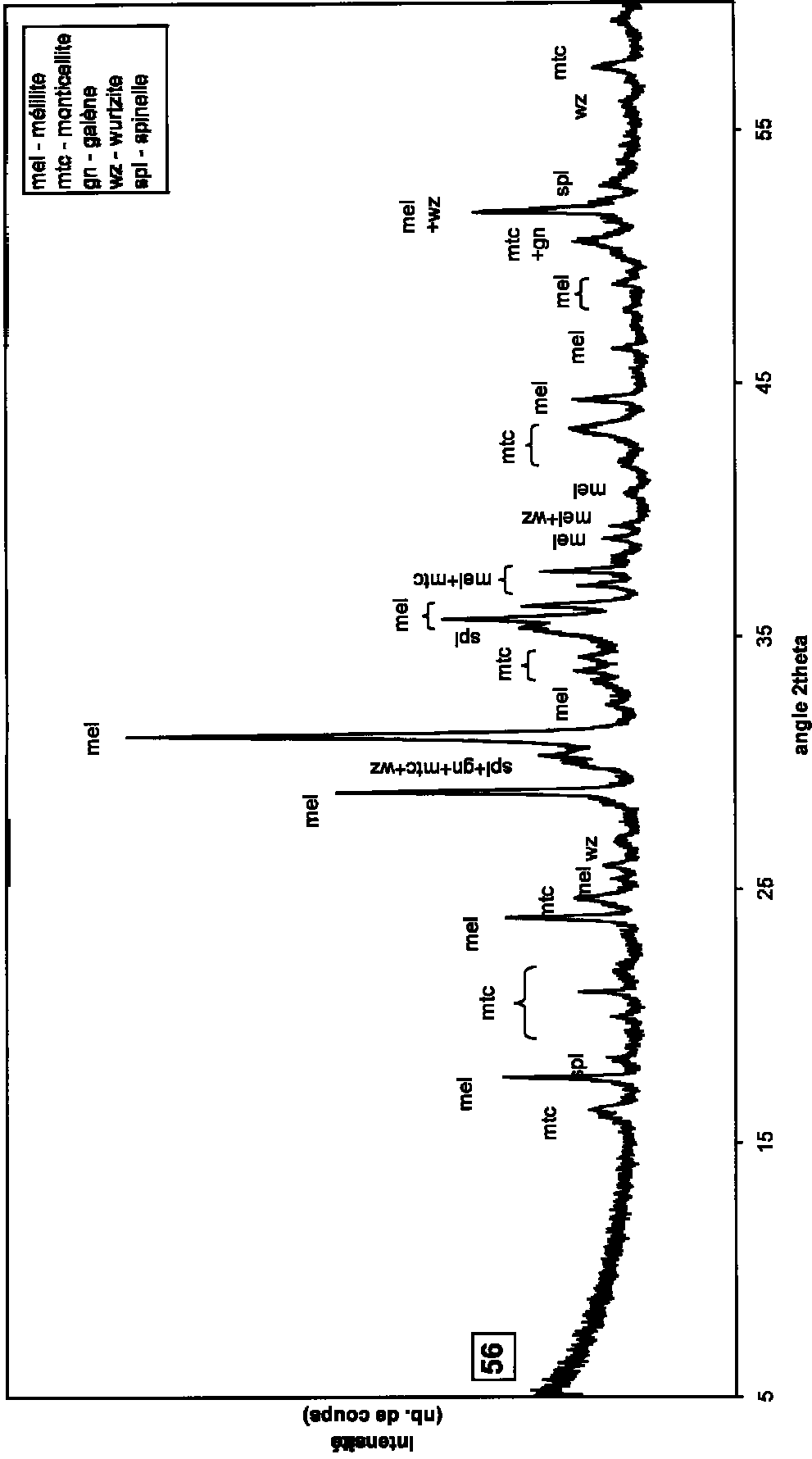


Figure III-5 Diagramme de poudre du laitier de Pfißram provenant du traitement historique des batteries automobiles par la technologie du « convoyeur à coulée » (échantillon 56).

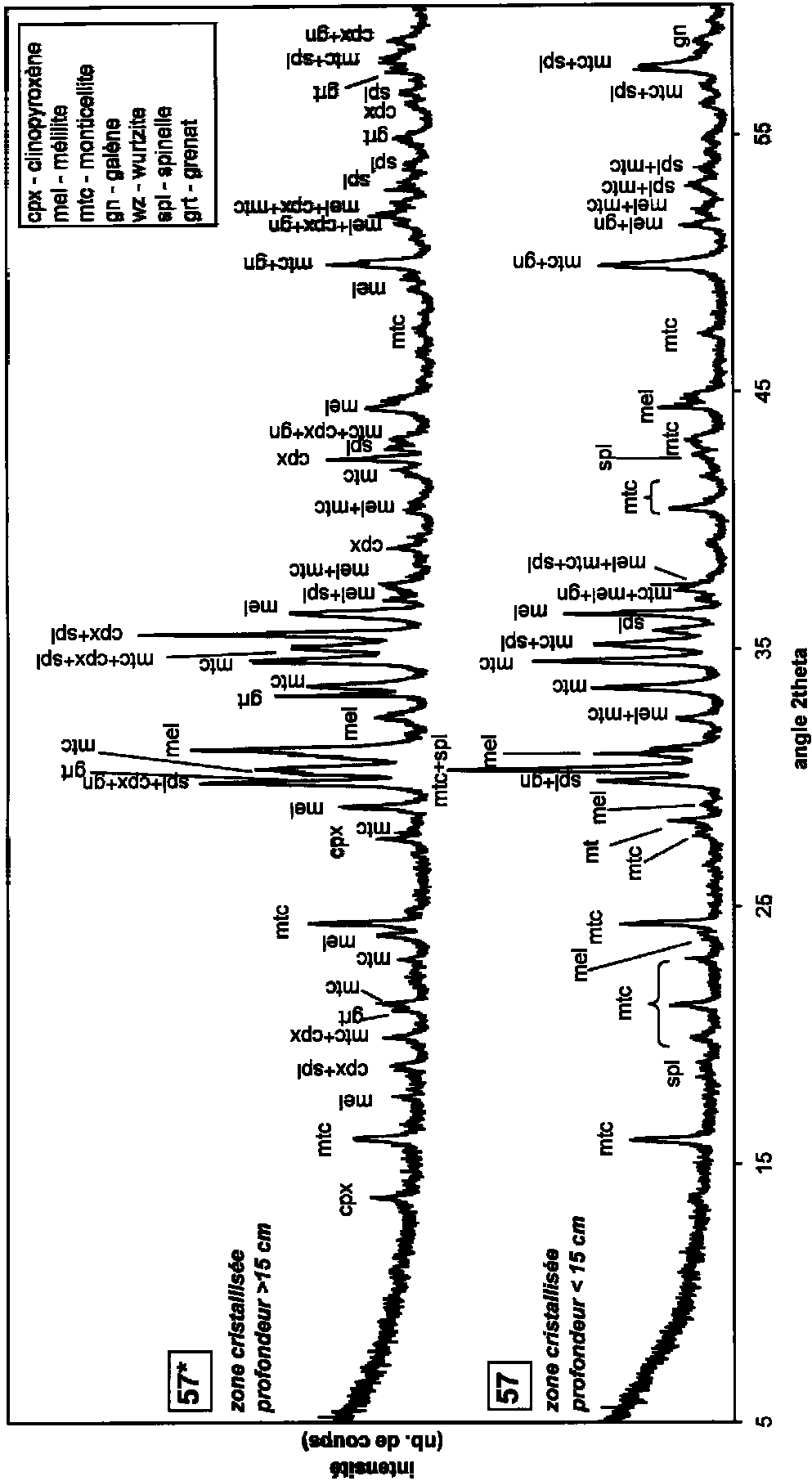


Figure III-6 Diagrammes de poudre des laitiers de Pribram provenant du traitement actuel des batteries automobiles (échantillon 57, zones de différentes profondeurs).

2.1.2.6. Assemblage VI

Cet assemblage a été observé uniquement au sein des échantillons de Bohutín (scories du Moyen Age provenant du traitement des minerais de Pb et Ag). La diffraction aux rayons X a montré la présence d'un seul silicate : olivine ferrifère (fayalite)(figure III-7). L'olivine apparaît en baguettes quasi automorphes (planche photo 6-c), en cristaux squelettiques (planche photo 6-a) ou dendritiques (planche photos 6-b,f), baignant dans une matrice vitreuse contenant des gouttelettes métalliques (galène, wurtzite). La petite quantité de scorie produite par le procédé bas fourneau permet un refroidissement extrêmement rapide ; aussi, ces scories contiennent un pourcentage élevé de verre. Sur les diagrammes de poudre (figure III-7), cette richesse en verre de ce type de scorie se manifeste par des valeurs élevées du bruit de fond typique des phases amorphes. Parfois, des fragments de gangue non fondus ont été observés dans le verre. Ils sont composés principalement de quartz et contiennent des gouttelettes métalliques (planche photos 6-d). Le quartz a été également détecté par la diffraction aux rayons X (figure III-7). Après sept siècles, les scories médiévales contiennent un verre montrant des signes de dévitrification : les fissures et les éclats de taille micrométrique. En lumière transmise, les verres peuvent être colorés, le plus souvent blanchâtres et jaunâtres.

2.2. Pétrographie des mattes

2.2.1. Généralités

De nombreux sulfures, composés intermétalliques et métaux natifs, ont été observés au sein des mattes qui représentent une fraction métallique résultant de la première fusion des minerais. A l'échelle microscopique, deux types principaux de la matte ont été identifiés :

- matériau massif (la matte au fond des moules)
- gouttelettes métalliques piégées dans les laitiers (< 300 µm de diamètre)

Suite à une non miscibilité de la fraction métallique et de la fraction silicatée, la fraction métallique forme les gouttelettes en fin de cristallisation, parfois inférieures à 1 µm noyés dans le verre et donc difficiles à analyser (planche photos 5-b). L'observation au MEB confirme qu'il s'agit des phases riches en éléments lourds. Seules, les gouttelettes métalliques de taille supérieure à 30 µm, ont été examinées en détail au microscope métallographique.

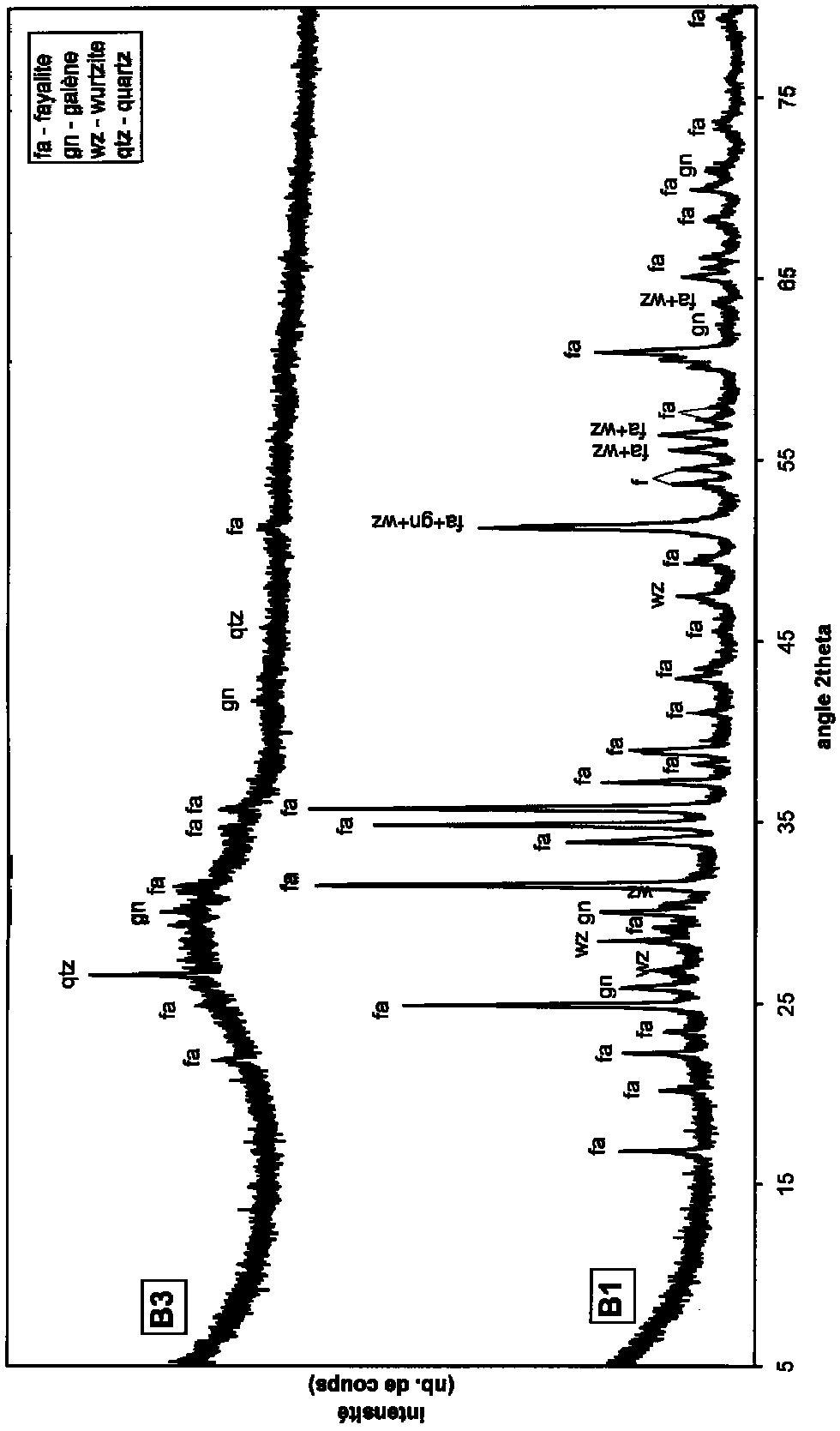


Figure III-7 Diagrammes de poudre des scories du Moyen Age de Bohutin (échantillons B1 et B3).

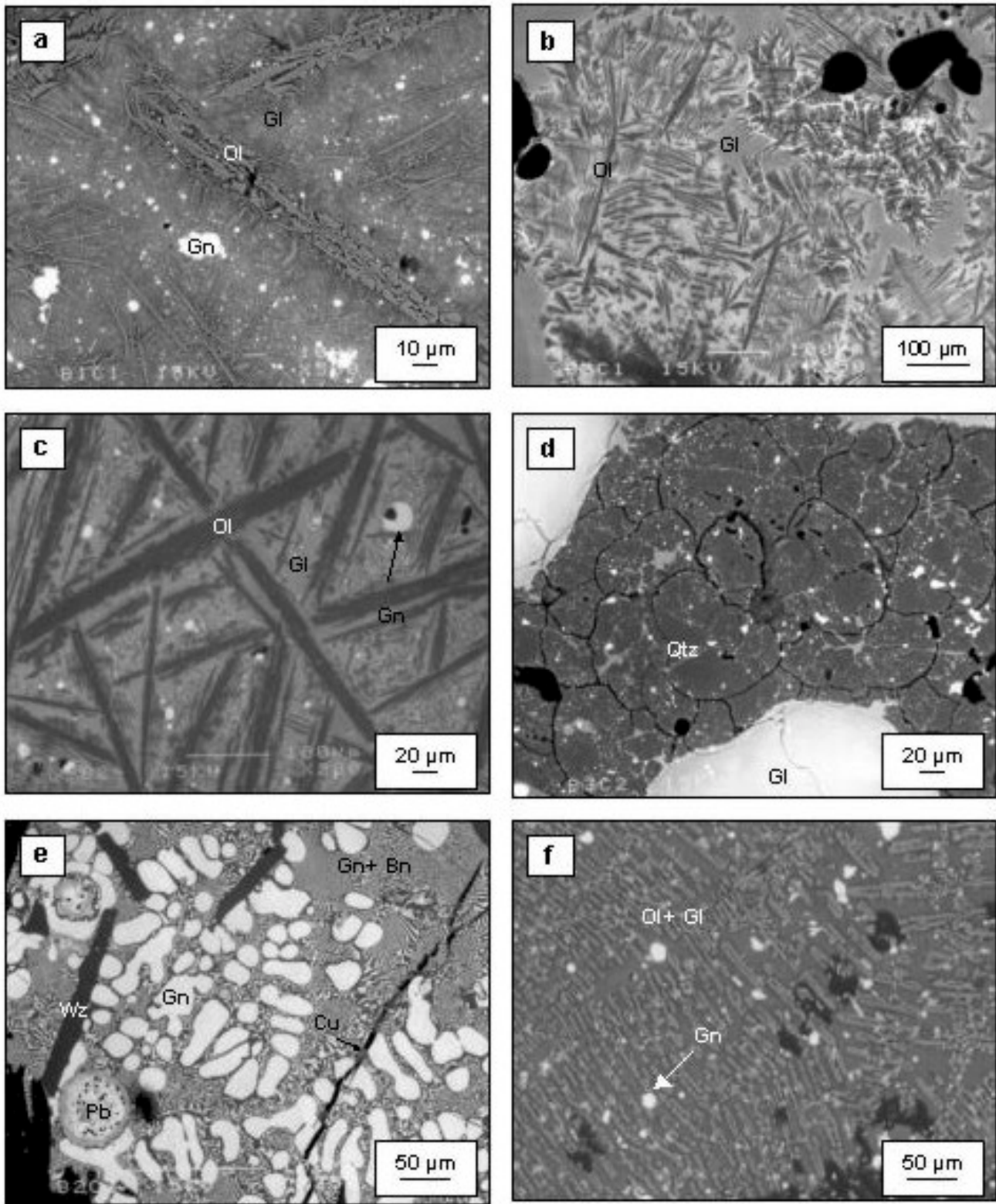


Planche photos 6 Images MEB des scories et des mattes du Moyen Age du site de Bohutín (en électrons rétrodiffusés): a) cristaux harristiques d'olivine dans la matrice vitreuse contenant des gouttelettes de galène; b) olivines dendritiques dans la matrice vitreuse; c) baguettes d'olivine dans la matrice vitreuse contenant des gouttelettes de galène; d) quartz provenant de la gangue non fondue et contenant des grains de galène dispersés ; e) intercroissance de matte dans la matrice silicatée: cristaux ovoïdes de galène dans une matrice myrmékitique de galène et de bornite, baguettes de wurtzite, grains de cuivre natif dans la fissure, gouttelettes de plomb natif (mal polies) entourées par un alliage complexe de Ni, Sb et Sn; f) scorie médiévale formé par des cristaux dendritiques d'olivine dans la matrice vitreuse contenant des gouttelettes de galène (abréviations des phases minérales selon Kretz (1983): Ol-olivine, Gl-verre, Gn-galène, Qtz-quartz, Wz-wurtzite, Bn-bornite, Pb-plomb natif, Cu-cuivre natif, Gt-goethite).

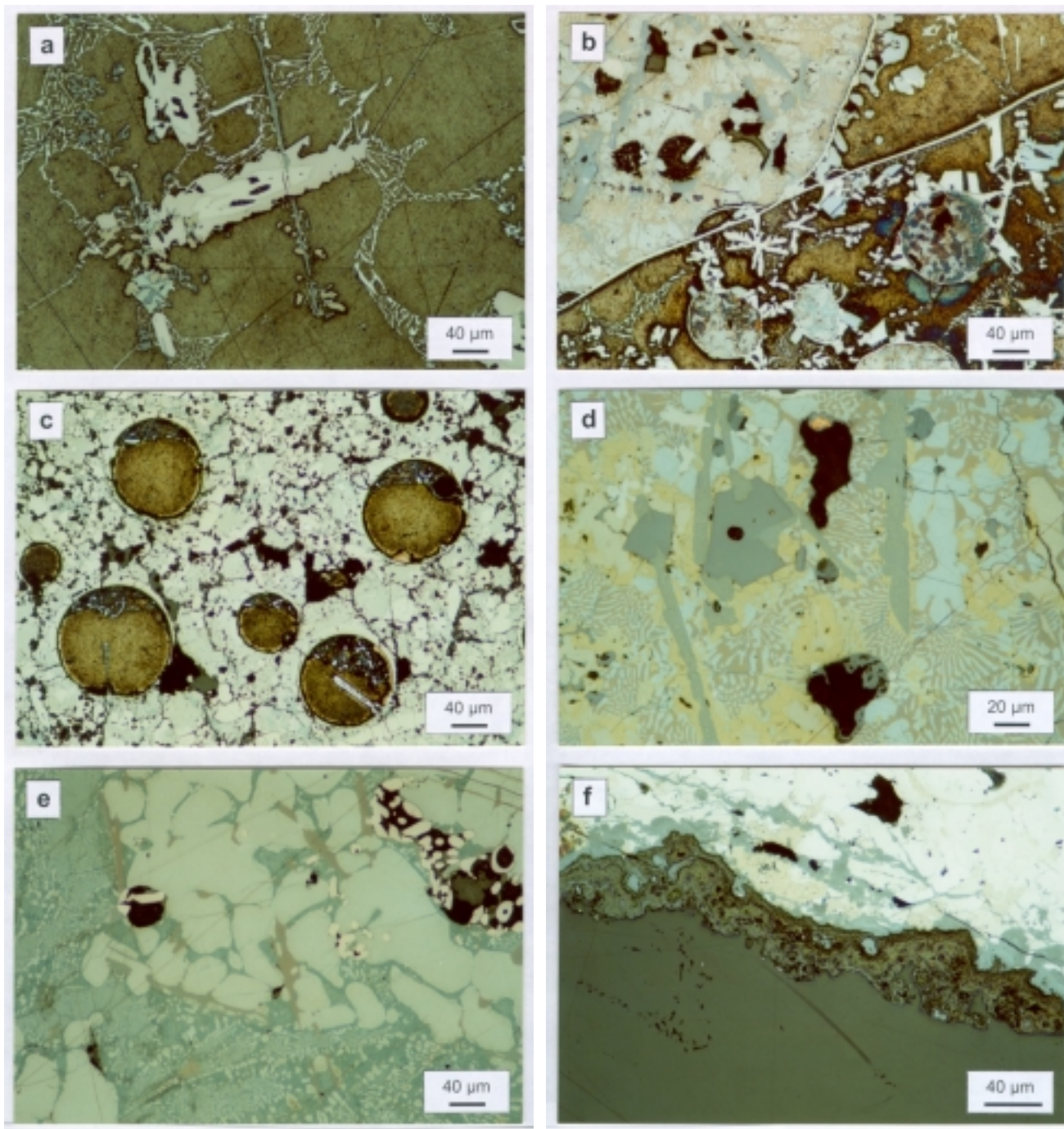


Planche photos 7 Photos au microscope métallographique des mattes de Příbram (lumière réfléchie). a) plages ovoïdes de plomb natif (mal poli) séparés les uns des autres par un nid de cristaux à éclat métallique proche de celui de l'antimoine natif, plages et baguettes grises de sphalérite, plages beiges de pyrrhotite, plage rosâtre à composition chimique complexe (alliage) contenant deux phases différentes (échantillon 63a). b) intercroissance complexe de sulfures et de phases métalliques à la limite d'une matte et du plomb « natif » ; matte composée d'une myrmékite de galène et de bornite, baguettes de sphalérite, cristaux à section carrée de spinelle, grains de Cu natif dans les trous, plomb natif mal poli séparé de la matte par une bande fine d'un alliage complexe à éclat métallique formant également des « étoiles » dans la matrice de plomb, gouttelettes composées d'une myrmékite de galène et d'une phase bleuâtre contenant du cuivre (koutekite) (échantillon 15b) ; c) gouttes de plomb natif avec des cristaux blancs de Sb natif noyés dans une matrice composée d'une myrmékite de pyrrhotite et de sphalérite (échantillon 72d orienté, avec le fond du moule en bas) ; d) myrmékite matriciel de galène et de bornite avec des longues baguettes de sphalérite, cristaux à section carrée de spinelle, plages de pyrrhotite (beige) et plages d'alliages plus complexes, grain de Cu natif dans le trou (échantillon 62a) ; e) myrmékite de chalcocite et de galène, contenant même des grandes plages ovoïdes de galène, baguettes brun-roses de bornite, phase à éclat métallique correspondant probablement à des alliages complexes de Cu (échantillon 66b) ; f) formation d'une couche d'oxy-hydroxydes de fer à la surface de la matte riche en pyrrhotite et sphalérite (échantillon 20c).

2.2.2. Textures des assemblages métalliques

La texture des mattes et de grandes gouttelettes polyphasées est complexe. Le plus souvent, les phases majeures (galène, bornite, pyrrhotite, wurtzite⁴) forment des myrmékites (planche photos 6-e, 7-b-e). Certaines phases (comme « ZnS ») se présentent sous forme de baguettes ou d'aiguilles plus ou moins automorphes (planche photos 6-e, 7-a, b, d), ainsi que sous forme de peignes micrométriques. Les plages ovoïdes sont typiques pour le plomb natif (planche photos 7-a) et les alliages complexes (planche photos 7-b, e). Les plages irrégulières sont caractéristiques de composés intermétalliques (planche photos 7-d) mais également de sulfures (pyrrhotite - planche photos 7-f). Les alliages complexes peuvent former de longues bandes séparant les autres phases métalliques (planche photos 7-b).

2.2.2.1. Sulfures

Les sulfures sont les phases les plus courantes des mattes. La *galène* (PbS) est très abondante aussi bien dans les laitiers (détectée par la DRX, figures III-4-6), que dans les mattes massives. En fin de cristallisation du laitier, la galène remplit les interstices entre les cristaux des phases silicatées et le verre interstitiel ; ensuite la galène peut former des plages irrégulières dont la taille peut atteindre 50 µm. La majorité des gouttelettes micrométriques dispersées dans le verre interstitiel est également constitué de galène (planche photos 5-b). Dans les mattes plus complexes, la galène se présente sous forme de plages ovoïdes de couleur blanchâtre entourées d'une myrmékite composée de galène et de bornite ou de chalcocite (planche photos 7-d, e).

La *wurtzite* (ZnS) est une phase courante de couleur grise en lumière réfléchie. La présence de la wurtzite dans les laitiers a été confirmé par la DRX. Elle forme une partie de gouttelettes métalliques piégées dans les vitrifiats. La wurtzite se présente parfois en peignes de quelques µm ; elle a le même aspect dans les intercroissances complexes où elle forme des baguettes quasi automorphes de plusieurs centaines de µm, entourées très souvent d'une myrmékite composée de phases plus tardives (bornite, galène) (planche photos 6-e, 7-a,b,d). L'existence d'une myrmékite formée de wurtzite et de pyrrhotite a été également notée (planche photos 7-c).

La *bornite* (Cu₅FeS₄) peut être considérée comme une phase abondante surtout dans les mattes massives, où elle est couramment associée à la galène sous forme de myrmékite

⁴ La phase à composition ZnS a été ultérieurement identifiée comme la wurtzite (voir cf. c-après *Cristallographie des phases*).

(planche photos 7-b, d). En lumière réfléchie elle a une couleur brun rose, se ternissant souvent en violet.

La *pyrrhotite* (Fe_{1-x}S) est abondante exclusivement dans les mattes et se présente sous forme de cristaux de couleur beige, souvent associés à la galène. La pyrrhotite en association myrmékitique avec la wurtzite a également été observée (planche photos 7-c). Les observations microscopiques montrent que les mattes riches en pyrrhotite (associée à la wurtzite) s'altèrent aisément en formant des phases secondaires de type oxy-hydroxydes de fer (planche photos 7-f) (voir chapitre IV - *altération naturelle*).

La *chalcocite* (Cu_2S) est une phase assez rare, observée seulement au sein de deux échantillons de mattes massives riches en Cu. Elle s'y développe sous forme de myrmékite associée avec la galène (planche photos 7-e).

2.2.2.2. Métaux natifs

Le *plomb* (Pb) est une phase très courante dans les mattes et abondante dans les laitiers sous forme de gouttelettes métalliques. En raison de la taille micrométrique de certaines gouttelettes, sa présence dans le verre peut être confondue avec celle de la galène. Dans les mattes, le plomb forme de grandes plages ovoïdes mal polies, séparées les unes des autres par un mélange de plomb natif et des baguettes fines blanchâtres composées d'antimoine (confirmé par la microsonde électronique, cf. ci-après) (planche photos 7-a). Souvent, le plomb natif est piégé dans une matrice complexe de sulfures (planche photos 7-c).

L'*antimoine* (Sb) est associé au plomb natif en formant des baguettes fines de couleur blanche (planche photos 7-a, c). Sa présence a été confirmée à la microsonde électronique. Au microscope optique, il peut être confondu avec la galène. Ses cristaux semblent avoir, dû à leur petite taille (1 μm environ), des propriétés optiques similaires à celles de la galène. Par contre, ces deux phases peuvent être relativement bien distinguées si elles se présentent sous forme de plages de plus grande taille. Le pouvoir réflecteur de l'antimoine est nettement plus élevé (74 %) que celui de la galène (43 %). Le *cuivre* (Cu) natif est une phase peu abondante, présente exclusivement dans les mattes massives riches en Cu. Il se présente sous forme de grains micrométriques, situés le plus souvent dans des microfissures (planche photos 6-e, 7-d). Le cuivre natif est reconnu par sa couleur rougeâtre et un pouvoir réflecteur très élevé.

2.2.2.3. Autres phases

D'autres phases métalliques ont pu être observées en lumière réfléchie, caractérisées le plus souvent par un pouvoir réflecteur élevé. Elles se présentent soit comme des rubans fins

séparant les autres phases (planche photos 7-b), soit sous forme de plages ovoïdes ou en étoile, plus ou moins automorphes (planche photos 7-b, d, e). Les analyses à la microsonde électronique ont montré qu'il s'agit de composés intermétalliques complexes (cf. ci-dessus, paragraphe *Cristallochimie des phases*). Les observations microscopiques ont révélé la présence d'une phase blanchâtre (löllingite) et d'une phase bleuâtre (koutekite) (planche photos 7-b), ultérieurement caractérisées et déterminées à la microsonde électronique.

3. CRISTALLOCHIMIE DES PHASES

Une étude de la composition chimique des différentes phases rencontrées au cours des observations microscopiques a été entreprise dans le but d'apporter les informations sur leur origine et leurs conditions de formation. Les phases constituant les laitiers sont représentées par les phases majeures (mélilites, pyroxènes, olivines, grenats, spinelles, verre) et les phases accessoires (sulfures et phases métalliques). La première partie de ce chapitre est consacrée à la description des phases majeures des laitiers et des scories : silicates, oxydes et verre. Avant de présenter les résultats, un bref rappel sur la structure et la composition chimique des silicates et des oxydes est donné. La deuxième partie est consacrée à la composition des phases métalliques des laitiers et des scories ainsi qu'à celle des mattes. Ces descriptions mettent en évidence la variabilité de la composition chimique des phases dans les différents matériaux étudiés.

3.1. Silicates, oxydes et verre

3.1.1. Les pyroxènes

Par leur composition chimique, les pyroxènes des laitiers appartiennent à la famille des clinopyroxènes. Ils ont une composition chimique évoluant entre 4 termes principaux : $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaFeSi}_2\text{O}_6 - \text{MgSiO}_3 - \text{FeSiO}_3$. Le diagramme ternaire wollastonite - enstatite - ferrosilite de Poldevaart & Hess (1951) (*in* Deer et al., 1992), modifié selon la nomenclature de IMA (Morimoto, 1989) est utilisé pour leur classification (figure III-8). La structure des clinopyroxènes est basée sur l'assemblage des tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ partageant deux sommets et formant ainsi une chaîne de composition $[\text{SiO}_3]_n$. La formule chimique générale peut être exprimée comme $\text{M}_2\text{M}_1\text{T}_2\text{O}_6$. Les cations entrent dans les sites octaédriques distordus M2 (Ca, Na) et octaédriques réguliers M1 (Mg, Fe, Mn, Zn Al^{VI} , Ti, Cr) qui se trouvent entre les chaînes des tétraèdres. L'aluminium (Al^{IV}) peut remplacer Si dans les tétraèdres T (Morimoto, 1989).

Les clinopyroxènes représentent une phase courante des laitiers de Příbram provenant du traitement des minerais. Ils apparaissent également dans les laitiers du traitement moderne des batteries (échantillon - type 57), tandis qu'ils ne se forment pas dans les laitiers rapidement refroidis par une technologie de 'convoyer à coulée' (échantillon - type 56). Ils se présentent en grands cristaux, surtout dans les parties centrales des moules.

Au total, 111 analyses ponctuelles de clinopyroxène des laitiers de Příbram ont été réalisées à la microsonde électronique. La projection des analyses ponctuelles sur le diagramme ternaire wollastonite-clinoenstatite-clinoférosilite montre que les clinopyroxènes des laitiers de Příbram appartiennent à la série $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$, à proximité du pôle ferrifère (hédénbergite). En utilisant la nomenclature des clinopyroxènes, cette normalisation est calculée sur la base de $\text{Ca} + \text{Mg} + \Sigma\text{Fe}$, où $\Sigma\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}$ (Morimoto, 1989). Une part importante des points analytiques présente une teneur en CaO supérieure à 50 % mol. de wollastonite ($\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$).

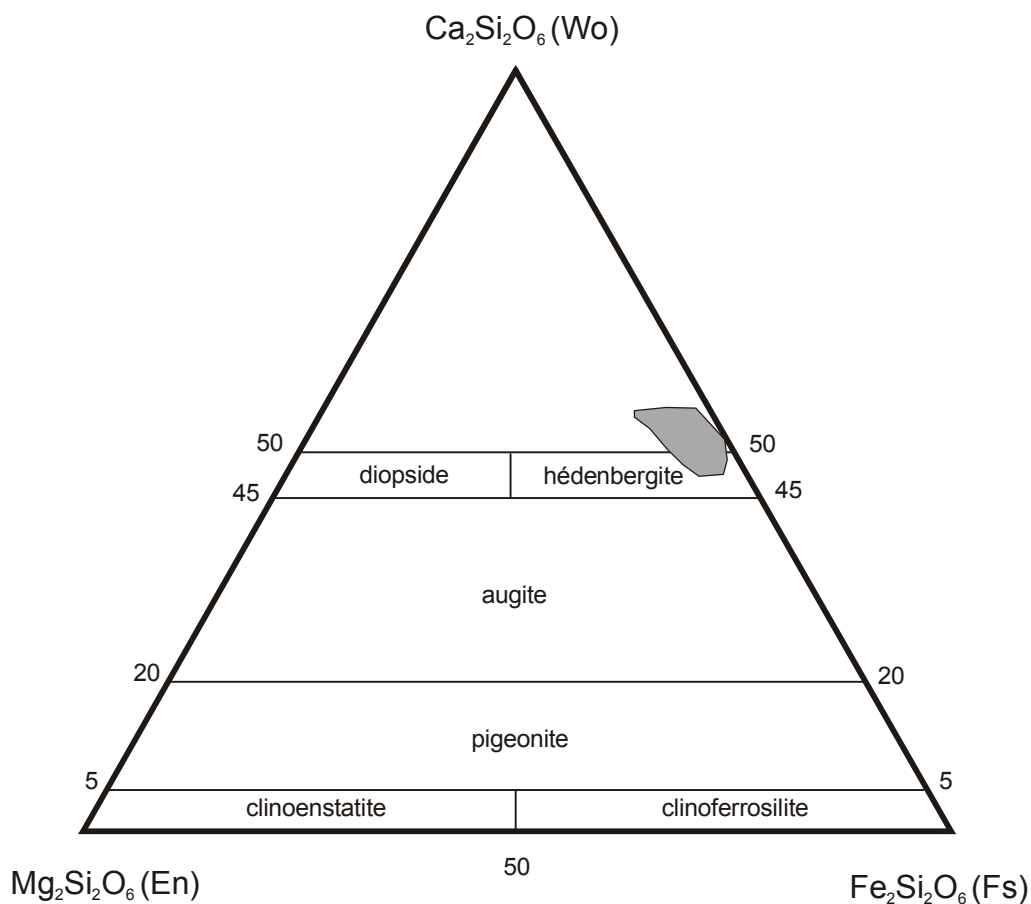


Figure III- 8 Projection de la composition des clinopyroxènes des laitiers de Příbram dans le diagramme wollastonite-clinoenstatite-clinoférosilite (nb. d’analyses = 111) (% mol.).

Les analyses des clinopyroxènes (tableau III-3) montrent que les concentrations en certains éléments peuvent varier d’une manière significative (en %) : Al_2O_3 (4,05-11,20), FeO (17,89-26,14), MnO (0,52-2,14), MgO (0,19-4,28), CaO (17,96-23,41), ZnO (1,05-4,99).

Tableau III-3 Analyses à la microsonde électronique des clinopyroxènes des laitiers de Příbram (Wollastonite ($\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), Cen-clinoenstatite (MgSiO_3), Cfs-clinoferrosilite ($(\text{Fe,Mn})\text{SiO}_3$); échantillon 57 provient de l'échantillon produit par la technologie actuelle).

CLINOPYROXENE - analyses sélectionnées 1						
Echantillon	19a	14a	14a	13a	PSII	57
SiO ₂	39,87	39,46	41,87	40,64	43,30	40,51
TiO ₂	0,59	0,63	0,25	0,63	0,38	0,07
Al ₂ O ₃	10,19	9,30	6,12	10,15	4,73	12,61
FeO	22,67	24,68	26,14	20,51	23,50	23,15
MnO	0,62	0,56	0,92	1,73	1,80	0,68
MgO	0,19	0,25	0,65	2,19	1,50	0,27
CaO	21,49	21,71	21,71	22,40	20,59	21,82
Na ₂ O	0,28	0,06	0,09	0,04	0,13	0,00
K ₂ O	0,26	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
P ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,43	0,00
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,05
PbO	0,16	0,00	0,08	0,00	0,00	0,04
NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00
ZnO	2,82	2,82	2,71	1,50	3,12	0,00
SO ₃	0,07	0,00	0,00	0,02	0,69	0,00
Total	99,19	99,46	100,54	99,83	100,26	99,15
formule structurale calculée sur la base de 6 oxygènes						
Si	1,664	1,654	1,746	1,657	1,810	1,652
Al(IV)	0,336	0,346	0,254	0,343	0,190	0,348
Al(VI)	0,165	0,113	0,047	0,144	0,043	0,258
Ti	0,018	0,020	0,008	0,019	0,012	0,002
Fe	0,791	0,865	0,912	0,699	0,822	0,789
Mn	0,022	0,020	0,033	0,060	0,064	0,023
Mg	0,012	0,015	0,040	0,133	0,094	0,017
Zn	0,087	0,087	0,084	0,045	0,096	0,000
Ni	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,961	0,975	0,970	0,978	0,922	0,953
Na	0,022	0,005	0,007	0,003	0,011	0,000
mol%						
Wo	53	52	50	52	49	54
Cen	1	1	2	7	5	1
Cfs	46	47	48	41	47	45

Tableau III-3 (suite) Analyses à la microsonde électronique des clinop yroxènes des laitiers de Příbram (Wollastonite ($\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), Cen-clinoenstatite (MgSiO_3), Cfs-clinoferrosilite ($(\text{Fe,Mn})\text{SiO}_3$); *-bordure d'un cristal, #-coeur d'un cristal).

CLINOPYROXENE - analyses sélectionnées 2						
Echantillon	PSII	PSII	38b*	38b*	38b#	38b#
SiO ₂	44,01	43,79	42,99	43,34	46,24	45,97
TiO ₂	0,42	0,37	0,51	0,55	0,44	0,39
Al ₂ O ₃	4,80	4,05	8,13	8,06	5,25	5,24
FeO	22,23	24,94	21,56	20,68	18,54	18,51
MnO	1,59	2,14	1,31	1,39	1,21	1,35
MgO	2,28	1,44	1,93	2,06	3,86	3,98
CaO	21,46	19,06	21,81	22,29	22,61	22,95
Na ₂ O	0,04	0,04	0,00	0,12	0,09	0,10
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00
P ₂ O ₅	0,50	0,26	0,24	0,23	0,25	0,17
Cr ₂ O ₃	0,02	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00
PbO	0,00	0,23	0,07	0,20	0,17	0,00
NiO	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZnO	2,83	2,53	1,25	1,65	1,54	1,20
SO ₃	0,00	0,42	0,01	0,04	0,00	0,05
Total	100,30	99,27	99,81	100,63	100,24	99,90
formule structurale calculée sur la base de 6 oxygènes						
Si	1,812	1,845	1,750	1,751	1,847	1,840
Al(IV)	0,188	0,155	0,250	0,249	0,153	0,160
Al(VI)	0,045	0,046	0,140	0,135	0,094	0,087
Ti	0,013	0,012	0,015	0,017	0,013	0,012
Fe	0,766	0,879	0,734	0,699	0,619	0,620
Mn	0,055	0,076	0,045	0,048	0,041	0,046
Mg	0,140	0,090	0,117	0,124	0,230	0,237
Zn	0,086	0,079	0,038	0,049	0,045	0,035
Ni	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
Ca	0,947	0,861	0,951	0,965	0,968	0,984
Na	0,003	0,003	0,000	0,009	0,007	0,008
mol%						
Wo	50	45	51	53	52	52
Cen	7	5	6	7	12	13
Cfs	43	50	42	41	36	35

Seuls, les éléments qui peuvent entrer dans la structure de clinopyroxène, ont été considérés pour le calcul des formules structurales : Si, Al, Ti, Fe, Mn, Mg, Zn, Ni, Cr, Ca et Na (tableau III-3). Ainsi, la formule structurale générale des clinopyroxènes de Příbram peut être exprimée comme $(Ca)(Fe,Mg,Al^{VI},Zn,Ti)(Si,Al^{IV})_2O_6$.

Les concentrations en zinc peuvent atteindre 4,99 %⁵ de ZnO (0,157 cations par unité formulaire [p.u.f.]), avec la teneur moyenne de 2,06 %. Pour une classification des clinopyroxènes riches en Zn, Essene & Peacor (1987) ont utilisé un diagramme ternaire avec les pôles suivants : diopside + hédénbergite ($Ca(Mg,Fe)Si_2O_6$), johannsenite ($CaMnSi_2O_6$) et petedunnite ($CaZnSi_2O_6$). Dans ce plan, le clinopyroxène le plus riche en Zn (4,99 % ZnO) peut être exprimé comme $Di+He_{81}Jh_5Pe_{14}$. La zonation optique des phénocristaux de clinopyroxène correspond à une légère zonation chimique (figure III-9) : la bordure du cristal est légèrement enrichie en Al et Fe, tandis que le coeur du cristal est enrichi en Si et Mg. Une traversée confirme également que les cristaux ne manifestent aucune zonation en Ca et Zn.

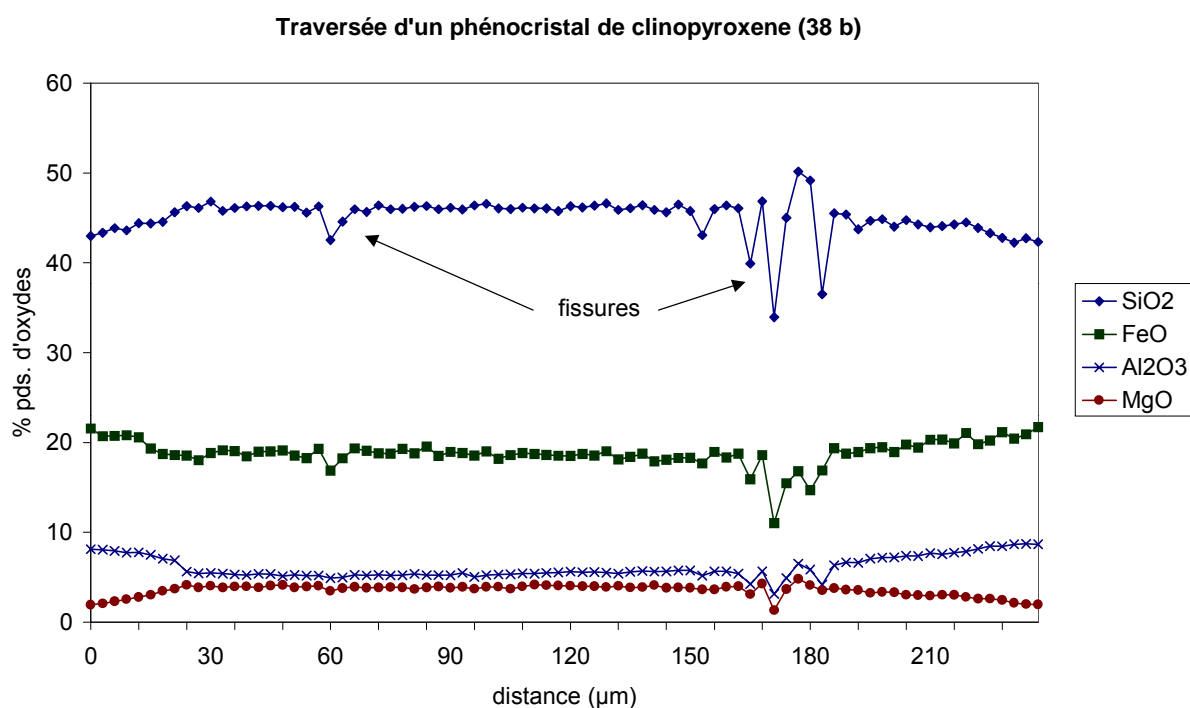


Figure III-9 Traversée d'un clinopyroxène montrant la zonation des cristaux ; concentration en % pds. d'oxydes (échantillon 38b - laitier provenant du traitement des minerais).

⁵ les % atomiques seront indiqués comme % at. et les % molaires comme % mol.

Tableau III-4 Indexation du diagramme de poudre du clinopyroxène du laitier de Příbram (échantillon 38b).
Références : Keller L., Arizona State University, Tempe, Arizona, USA, ICDD Grant-in-Aid (1988) ; Essene E.J. & Peacor D.R., American Mineralogist, 72, 157-166 (1989).

CLINOPYROXENE - laitier de Příbram (échant. 38b) groupe spatial C2/c						Hédenbergite Keller L. (1988) (JCPDS file 41-1372)		Petedunnite Essene E.J.& Peacor D.R. (1987)	
<i>Debye-Scherrer, (méthode de Guinier) 114,6 mm, CuKα</i>						<i>Debye-Scherrer, CuKα</i>		<i>diffractom. CuKα</i>	
h	k	l	I _{obs}	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	I _{obs}	d _{obs} (Å)	I _{obs}	d _{obs} (Å)
1	1	0	50	6,471	6,490	25	6,57	40	6,52
2	0	0	40	4,716	4,724	20	4,77	18	4,72
0	2	0	20	4,464	4,466	12	4,572	9	4,48
-1	1	1						3	4,4
0	2	1				4	3,379	2	3,34
2	2	0	50	3,249	3,245	30	3,28	10	3,25
-2	2	1	100	3,000	2,997	100	3,011	100	3,001
3	1	0	70	2,969	2,970	90	2,998	45	2,966
-3	1	1	50	2,903	2,903	18	2,911	7	2,904
1	3	0				5	2,875		
-1	3	1	40	2,574	2,569	25	2,591	40	2,575
2	2	1				45	2,557		
-2	0	2	90	2,537	2,541	8	2,527	90	2,525
-1	1	2				8	2,527		
4	0	0				5	2,383	3	2,357
3	1	1	30	2,325	2,323	7	2,343	4	2,313
0	4	0				4	2,262		
1	1	2				9	2,24		
-3	2	1				5	2,224		
0	2	2				5	2,216		
-2	2	2				4	2,208	2	2,202
3	3	0				10	2,187	6	2,167
-3	3	1	45	2,141	2,137	20	2,152	20	2,141
-4	2	1	20	2,114	2,115	10	2,127	13	2,116
4	2	0				4	2,108		
0	4	1	20	2,050	2,045	8	2,066	3	2,049
-4	0	2						9	2,019
2	0	2	70	2,025	2,025	8	2,034	9	2,011
						↑↓ 12 raies (l=3-9)		↑↓ 4 raies (l=1-6)	
1	5	0	50	1,750	1,755	20	1,7776	14	1,764*
-5	3	1	80	1,632	1,631	16	1,6416	10	1,632*
4	4	0				16	1,6416	15	1,625*
6	0	0	10	1,574	1,575	10	1,5874		
						↑↓ 14 raies (l=3-12)		↑↓ 7 raies (l=1-6)	
5	3	1	50	1,433	1,433			8	1,430*
a ₀ (Å)= 9,805(8) b ₀ (Å)= 8,932(8) c ₀ (Å)= 5,281(8) β= 105,50(9)						a ₀ (Å)= 9,865(3) b ₀ (Å)= 9,047(3) c ₀ (Å)= 5,259(1) β= 104,97(2)		a ₀ (Å)= 9,803(6) b ₀ (Å)= 8,975(7) c ₀ (Å)= 5,243(7) β= 105,75(7) * valeurs hkl non indiquées	

La maille du clinopyroxène a été déterminée par la diffraction des rayons X (méthode Debye-Scherrer ; F. Pillard, BRGM) sur un cristal séparé par un microprélèvement de l'échantillon 38b. Les valeurs d et les paramètres de la maille cristalline ont été calculés en utilisant le logiciel de Burnham (1962). Le diagramme de poudre et sa comparaison avec les données publiées sont consignés dans le tableau III-4. Ces résultats montrent que la maille élémentaire du clinopyroxène étudié est proche de celle de la petedunnite (tableau III-4).

3.1.2. Les mélilites

Les mélilites sont assez fréquemment rencontrées dans les matériaux vitrifiés (comme les laves basiques, les laitiers de fourneaux ou certaines météorites) (par exemple Deer et al., 1986, Kucha et al., 1996, Butler, 1977, Wearing, 1983). Selon Deer et al. (1986), la composition générale des mélilites peut être exprimée comme : $(Ca,Na,K)_2(Mg,Fe^{2+},Fe^{3+},Al,Si)_3O_7$ où $(Mg,Fe^{2+}) \leq 1,0$ et $Si \leq 2$. Barbier et al. (1996) proposent une formule structurale suivante : X_2YZSiO_7 avec $X = Na, Ca, K$, site $Y = Al, Be, Mg, Zn, Fe^{2+}$, site $Z = Al, Fe^{3+}, Si$. La structure des mélilites est basée sur un réseau cristallin quadratique, où les tétraèdres sont liés en formant des groupements $[Si_2O_7]$. Pour la structure du pôle magnésien de la mélilite (l'åkermanite - $Ca_2MgSi_2O_7$), les tétraèdres $[MgO_4]$ sont liés aux groupements $[Si_2O_7]$ dans les plans parallèles à (001) de la maille quadratique. Les gros cations, tels que Ca, occupent un site irrégulier à coordinance 8 qui relie les plans parallèles mentionnés plus haut (Shannon, 1992, Deer et al., 1986). Les mélilites représentent une solution solide des pôles extrêmes suivants :

- åkermanite $Ca_2MgSi_2O_7$ (Ak)
- ferro-åkermanite $Ca_2Fe^{2+}Si_2O_7$ (FeAk)
- géhlénite $Ca_2Al_2SiO_7$ (Gh)
- ferro-géhlénite $Ca_2Fe^{3+}_2SiO_7$ (FeGh)
- mélilite sodique $CaNaAl_2O_7$ (SM)

D'autres termes extrêmes peuvent également être considérés selon la composition chimique (par exemple la hardystonite $Ca_2ZnSi_2O_7$ (Ha) pour les mélilites riches en Zn) (Deer et al., 1986).

La composition chimique des mélilites des laitiers de Příbram est assez variable à cause de leur origine et probablement aussi des conditions de refroidissement. Les analyses des mélilites effectuées à la microsonde électronique sont indiquées dans le tableau III-5. Les

Tableau III-5 Analyses à la microsonde électronique des mélilites des laitiers de Příbram (pourcentage de pôles déterminé par le calcul matriciel ; SM-mélilite sodique, Gh-géhlénite, Ak-åkermanite, FeAk-ferro-åkermanite, Ha-hardystonite).

MELILITE - analyses sélectionnées 1						
Echantillon	20a	20a	28b	13a	13a	38b
SiO ₂	38,45	38,94	39,14	39,00	39,98	39,03
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00
Al ₂ O ₃	4,33	4,72	3,48	4,71	3,55	1,90
FeO	7,71	8,95	7,51	9,00	8,89	8,52
MnO	1,07	0,99	0,24	0,89	0,93	0,44
MgO	2,12	1,82	1,89	4,21	4,45	1,57
CaO	36,27	35,90	34,91	37,08	36,13	34,85
Na ₂ O	0,47	0,58	1,98	0,37	0,34	0,75
K ₂ O	0,27	0,80	0,10	0,40	0,46	0,15
P ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,38
Cr ₂ O ₃	0,00	0,03	0,00	0,00	0,03	0,08
PbO	0,09	0,21	0,32	0,14	0,16	0,32
NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZnO	8,75	7,12	10,51	4,11	4,83	11,84
SO ₃	0,05	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	99,57	100,07	100,07	99,90	99,80	99,81
formule structurale calculée sur la base de 7 oxygènes						
Si	1,908	1,918	1,944	1,892	1,942	1,976
Ti	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000
Al(IV)	0,092	0,082	0,056	0,108	0,058	0,024
Al(VI)	0,161	0,192	0,147	0,161	0,145	0,090
Fe	0,320	0,369	0,312	0,365	0,361	0,361
Mn	0,045	0,041	0,010	0,036	0,038	0,019
Mg	0,157	0,133	0,140	0,304	0,322	0,118
Ca	1,929	1,895	1,857	1,928	1,880	1,891
Na	0,045	0,056	0,191	0,035	0,032	0,073
K	0,017	0,050	0,006	0,025	0,029	0,009
Pb	0,001	0,003	0,004	0,002	0,002	0,004
Zn	0,321	0,259	0,385	0,147	0,173	0,443
mol%						
SM	7	11	13	7	11	9
Gh	9	8	4	10	5	1
Ak	20	18	13	32	30	9
FeAk	32	37	31	36	36	36
Ha	32	26	39	15	17	44

Tableau III-5 (suite) Analyses à la microsonde électronique des mélilites des laitiers de Příbram (pourcentage de pôles déterminé par le calcul matriciel ; SM-mélilite sodique, Gh-géhlénite, Ak-åkermanite, FeAk-ferro-åkermanite, Ha-hardystonite).

MELILITE - analyses sélectionnées 2							
Echantillon	38b	38b	56a	56a	57	57	57
SiO ₂	39,87	39,41	39,22	38,67	40,35	39,83	38,85
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,06
Al ₂ O ₃	1,46	1,31	5,68	6,00	6,55	7,42	6,96
FeO	8,40	8,62	10,63	9,46	8,95	7,34	7,28
MnO	0,42	0,57	0,34	0,50	0,17	0,04	0,22
MgO	1,68	1,55	2,45	3,21	3,10	3,85	4,06
CaO	35,74	35,34	34,33	35,66	33,82	35,00	36,73
Na ₂ O	0,54	0,67	1,89	1,55	3,01	2,54	1,59
K ₂ O	0,20	0,24	0,10	0,06	0,11	0,05	0,09
P ₂ O ₅	0,36	0,45	0,34	0,33	0,64	0,41	0,41
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02	0,00	0,02	0,06	0,07	0,03
PbO	0,33	0,46	0,19	0,14	0,08	0,02	0,08
NiO	0,04	0,00	0,00	0,08	0,01	0,16	0,00
ZnO	11,68	12,11	3,71	3,98	3,17	2,92	4,33
SO ₃	0,14	0,00	0,11	0,00	0,10	0,11	0,00
Total	100,87	100,74	99,00	99,65	100,12	99,75	100,67
formule structurale calculée sur la base de 7 oxygènes							
Si	1,996	1,986	1,923	1,883	1,933	1,899	1,855
Ti	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002
Al(IV)	0,004	0,014	0,077	0,117	0,067	0,101	0,145
Al(VI)	0,082	0,064	0,251	0,227	0,303	0,316	0,247
Fe	0,352	0,364	0,436	0,385	0,359	0,293	0,291
Mn	0,018	0,024	0,014	0,021	0,007	0,002	0,009
Mg	0,125	0,117	0,179	0,233	0,221	0,273	0,289
Ca	1,917	1,909	1,803	1,860	1,736	1,788	1,879
Na	0,052	0,065	0,180	0,146	0,279	0,234	0,147
K	0,013	0,015	0,006	0,004	0,007	0,003	0,005
Pb	0,004	0,006	0,003	0,002	0,001	0,000	0,001
Zn	0,432	0,451	0,134	0,143	0,112	0,103	0,153
mol%							
SM	8	8	19	13	25	21	11
Gh	0	0	7	11	6	10	14
Ak	13	10	17	23	21	29	30
FeAk	35	36	44	39	36	29	29
Ha	43	45	13	14	11	10	15

formules structurales ont été calculées en prenant en compte les éléments suivants : Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Zn, Ca, Na, K, Pb. Le plomb a été pris dans ce calcul à cause d'une substitution éventuelle dans le site irrégulier occupé par Ca (rayons ioniques : $\text{Ca}^{2+} = 1,00 \text{ \AA}$, $\text{Pb}^{2+} = 1,19 \text{ \AA}$). Les mélilites de Příbram ne contiennent pas de fer trivalent, car les sites tétraédriques sont entièrement occupés par Si et Al.

Une méthode mathématique du système matriciel (Goffe, 1977) a été utilisée pour calculer les proportions des pôles suivants : mélilite sodique (SM), géhlénite (Gh), âkermanite (Ak), ferro-âkermanite (FeAk), hardystonite (Ha) (valeurs dans le tableau III-5, calcul matriciel dans le tableau III-6). La matrice principale $[M]$ a été construite à partir des formules structurales des différents pôles (Deer et al., 1986, page 292). La matrice $[Y]$ correspond au nombre de cations dans la formule structurale calculée à partir d'une analyse réalisée à la microsonde électronique. Enfin, la matrice $[X]$ est la matrice des proportions des différents pôles, que l'on cherche à déterminer (plus de détails dans l'annexe 2). Ce calcul révèle que les pourcentages maximaux des pôles sont (en mol %) : SM (18,0), Gh (10,2), Ak (33,2), FeAk (36,9), Ha (38,5).

Tableau III-6 Système matriciel utilisé pour calculer les proportions des pôles principaux de mélilite (en mol %) : SM (mélilite sodique), Gh (géhlénite), Ak (âkermanite), FeAk (ferro-âkermanite), Ha (hardystonite). M = matrice ; Mi = matrice inverse ; X = cations dans la formule structurale ; Y = proportions des pôles ; pourcentage en mol %.

M	SM	Gh	Ak	FeAk	Ha					
Si	$\left\{ \begin{array}{ccccc} 2 & 1 & 2 & 2 & 2 \\ 1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 2 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right\}$									
Al										
Ca										
Fe										
Zn										
Mi	Si	Al	Ca	Fe	Zn	X	Y		%	
SM	$\left\{ \begin{array}{ccccc} 0,66 & 0,33 & -0,66 & 0 & 0 \\ -0,33 & 0,33 & 0,33 & 0 & 0 \\ 0 & -0,5 & 0,5 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right\}$					$\left\{ \begin{array}{c} 1,91 \\ 0,25 \\ 1,93 \\ 0,32 \\ 0,32 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} 0,071 \\ 0,091 \\ 0,197 \\ 0,320 \\ 0,321 \end{array} \right\}$	SM	7,1	
Gh								Gh	9,1	
Ak								Ak	19,7	
FeAk								FeAk	32,0	
Ha								Ha	32,1	

Les analyses des mélilites à la microsonde électronique révèlent des variations de la teneur en éléments occupant les sites X et Y (en %) : Al_2O_3 (1,31-7,77), FeO (6,93-11,36), MgO (0,91-

4,58), CaO (33,82-37,28), Na₂O (0,32-3,01), ZnO (2,58-13,02). Pour visualiser la composition chimique des mëlilites des échantillons provenant des différentes technologies, deux systèmes ternaires ont été employés :

- (i) SM-Gh-(Ak+FeAk+Ha) (modifié selon Deer et al. (1986), figure III-10) ;
- (ii) Ak-FeAk-Ha (figure III-11).

La première projection montre que les mëlilites de Přebíram contiennent un faible pourcentage des pôles de géhlénite et mëlilite sodique. Les mëlilites provenant des technologies les plus modernes contiennent plus de Na que les mëlilites du traitement des minerais. C'est probablement dû à la fusion des crasses provenant du procédé de l'affinage du plomb par les composés de Na (procédé Harris).

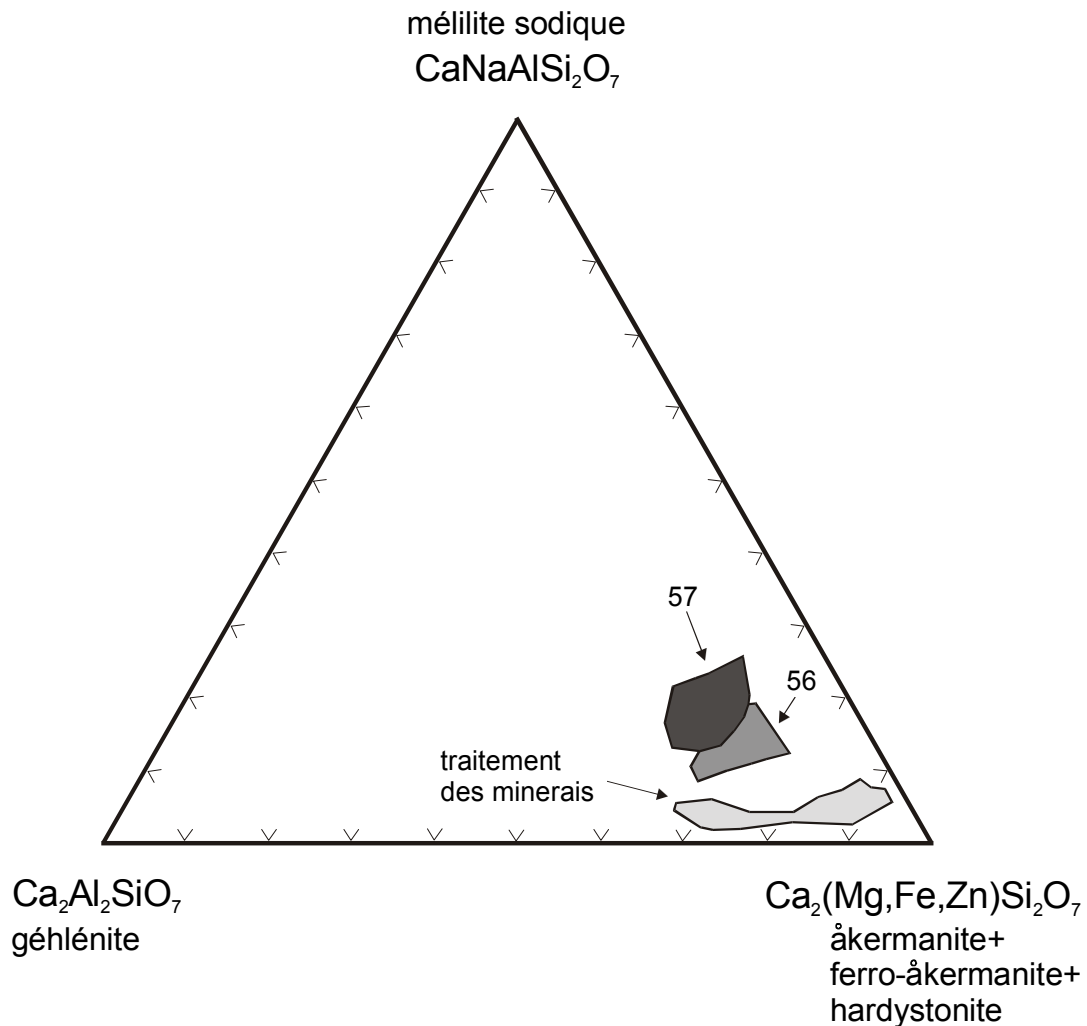


Figure III-10 Projection des analyses ponctuelles des mëlilites de Přebíram sur le diagramme ternaire mëlilite sodique-géhlenite-åkermanite+ferro-åkermanite+hardystonite (nb. d'analyses = 160).

Les mëlilites des laitiers de Pŕıbram sont les phases silicatées les plus riches en Zn (tableau III-5) , dont la teneur varie en fonction de l'origine du laitier. En gŕnral, les laitiers provenant du traitement des minerais contiennent les mëlilites les plus riches en Zn (jusqu'à 13,02 % ZnO). Le systŕme ternaire Ak-FeAk-Ha (figure III-11) montre que les mëlilites des laitiers provenant du traitement des minerais contiennent le pourcentage le plus significatif du pŕle zincifŕre.

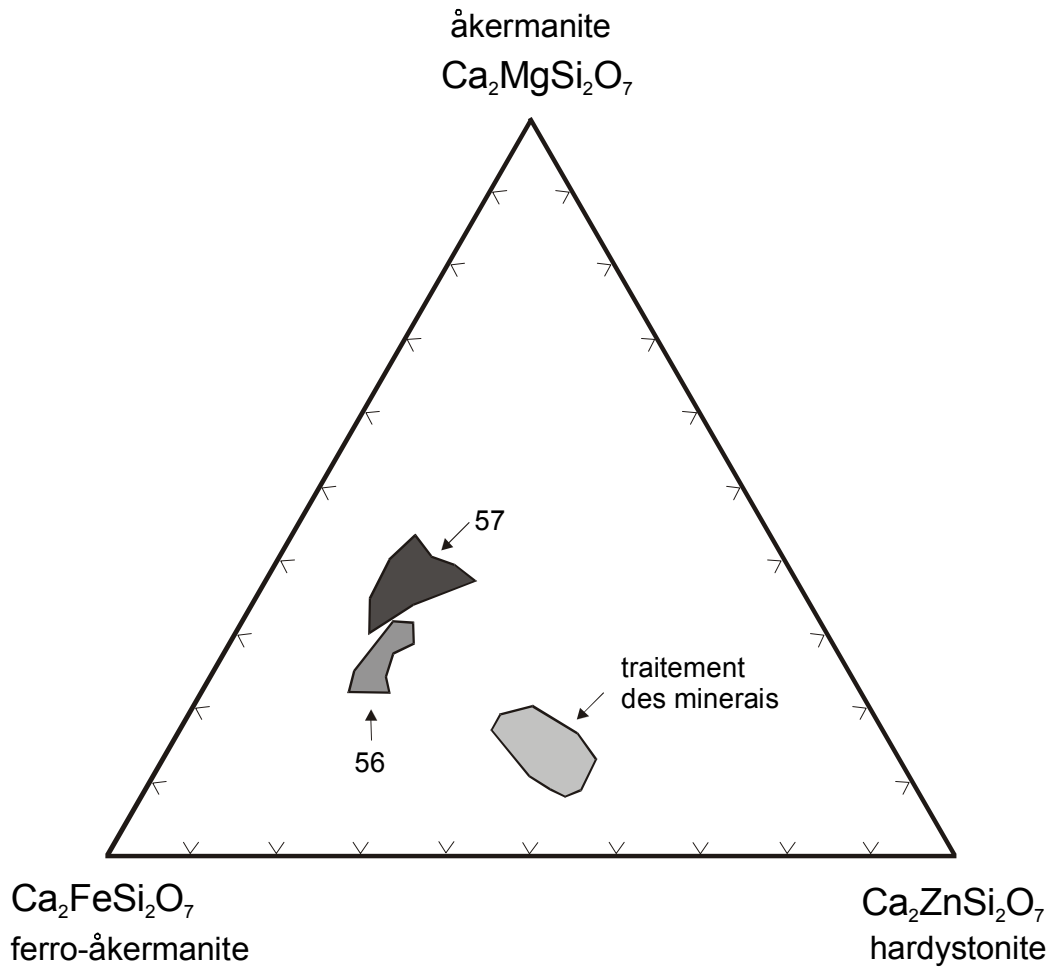


Figure III-11 Analyses ponctuelles des mëlilites projetées sur le diagramme akermanite-ferro-akermanite-hardystonite (nb. d'analyses = 160).

Aucune zonation des cristaux de mëlilite n'a été observée au microscope optique. Les traversées réalisées à la microsonde électronique sur les cristaux de mëlilite n'ont pas mis en évidence une variation de la composition chimique.

La diffraction des rayons X sur un échantillon complexe a mis en évidence la présence de la mélilite. Le tableau III-7 donne l'indexation du diagramme de poudre de la mélilite avec des valeurs d mesurées et calculées (méthode d'affinement de Burnham, 1962). La comparaison avec les références JCPDS montre que la maille de la mélilite étudiée est plus proche de celle de la hardystonite que de celle de l'åkermanite.

Tableau III-7 Indexation du diagramme de poudre de la mélilite du laitier de Příbram (échantillon 30a).
Références : Natl. Bur. Stand (U.S.) Monogr. 25, 21, 55 (1985), Natl. Bur. Stand (U.S.) Monogr. 25, 20, 32 (1983).

MELILITE - laitier de Příbram (échant. 30a) groupe spatial P-42 ₁ m						Hardystonite (syn.) NBS (1985) JCPDS file 35-0745		Åkermanite (syn.) NBS (1983) JCPDS file 35-0592	
<i>diff., CuKα</i>						<i>diff., CuKα</i>		<i>diff., CuKα</i>	
h	k	l	I_{obs}	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{obs}	d_{obs} (Å)	I_{obs}	d_{obs} (Å)
1	1	0						9	5,5379
0	0	1	14	5,019	5,029	15	5,0158	2	5,0090
1	0	1				7	4,2217	4	4,2215
1	1	1	12	3,721	3,723	38	3,7159	12	3,7159
2	1	0				4	3,4996	5	3,5039
2	0	1	34	3,091	3,089	63	3,0858	23	3,0866
2	1	1	59	2,872	2,874	100	2,8707	100	2,8718
2	2	0	30	2,757	2,768	13	2,7666	4	2,7712
0	0	2				8	2,5082	4	2,5047
3	1	0	15	2,476	2,476	36	2,4745	15	2,4778
2	2	1	14	2,430	2,425	13	2,4225	7	2,4247
1	0	2	22	2,397*	2,394	7	2,3879	8	2,3858
3	0	1				8	2,3142	9	2,3162
1	1	2				5	2,2843	3	2,2822
3	1	1	12	2,224	2,221	8	2,2195	1	2,2208
2	1	2	7	2,037	2,042	14	2,0388	13	2,0372
4	0	0				2	1,9563	2	1,9927
4	1	0				6	1,8985	6	1,9518
2	2	2	5	1,866	1,861	11	1,8584	5	1,8572
3	3	0				5	1,8447	9	1,8461
4	0	1				3	1,8231	<1	1,8237
4	1	1				12	1,7757	10	1,7764
3	1	2	25	1,762°	1,764	38	1,7619	20	1,7608
4	2	0	15	1,752*	1,750	19	1,7502	8	1,7518
* interférence avec olivine Ca-Fe						plus 38 raies		plus 32 raies	
° interférence avec wurtzite									
a_0 (Å)= 7,830(7)						a_0 (Å)= 7,8250(3)		a_0 (Å)= 7,8332(2)	
c_0 (Å)= 5,029(7)						c_0 (Å)= 5,0153(3)		c_0 (Å)= 5,0069(2)	

3.1.3. Les olivines

D'une manière générale, les olivines présentent une série continue entre le pôle ferrifère-fayalite (Fe_2SiO_4) et le pôle magnésien-forstérite (Mg_2SiO_4). Par ailleurs, il existe une substitution entre Fe^{2+} et Mn^{2+} . Le pôle manganésifère s'appelle la téphroïte (Mn_2SiO_4). Les autres minéraux qui possèdent la même structure et qui appartiennent à la famille de l'olivine sont : la monticellite (CaMgSiO_4), la glaucochroïte (CaMnSiO_4) et la kirschsteinite (CaFeSiO_4) (Deer et al., 1992). La structure des olivine est constituée par des tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ isolés liés par les cations en coordinance 6 (Mg, Fe, Mn, Ca). La formule chimique simplifiée de l'olivine peut s'écrire $\text{M}[2]\text{M}[1]\text{TO}_4$. Par conséquent, l'olivine possède 3 sites cristallographiques distincts : un site tétraédrique T (Si), un site octaédrique M[1] (Fe, Mg, Mn) et un site octaédrique M2 qui peut être asymétrique (Ca). Le zinc (rayon ionique : 0,74 Å) entre dans le site octaédrique M1 en remplaçant en particulier le fer (rayon ionique : 0,78 Å) (Chaudhuri & Newesely, 1993).

Les olivines constituent la phase la plus fréquente des laitiers de Přeborn. Dans les scories médiévales de Bohutín, elles représentent le seul silicate cristallisé. Les analyses sélectionnées des olivines sont consignées dans le tableau III-8. Les formules structurales ont été calculées exclusivement avec les cations qui peuvent être présents dans la structure de l'olivine : Si, Fe, Mn, Mg, Ca, Cr, Ni, Zn. Les compositions chimiques des olivines ont été reportées sur le diagramme ternaire Ca-Mg-Fe+Mn (figure III- 12). Elles montrent une variation de composition importante reflétant les différents processus de production des vitrifiats. Les teneurs en différents éléments varient d'une manière significative (en %) : FeO (27,67-55,57), MnO (1,40-9,33), MgO (0,59-5,70), ZnO (0,93-8,64) CaO (0,49-27,48). L'olivine des scories de Bohutín (XIII^e siècle) est la fayalite quasiment pure, tandis que les autres olivines contiennent une quantité plus importante de Ca (jusqu'à 27,5 % CaO), suite à l'ajout de la castine dans la fusion. La concentration en CaO est plus variable pour les laitiers provenant du traitement des minerais suite à l'association des phases présentes dans le matériau. Les olivines des scories de Bohutín ainsi que certaines olivines des scories du traitement des minerais sont également plus riches en Mg (environ 4 % MgO) et contiennent une quantité non négligeable de Zn (presque 9 % ZnO). Ericsson & Filippidis (1986) mentionnent la miscibilité entre la fayalite et la willemite (Zn_2SiO_4) qui peut atteindre 13,37 % mol. de Zn_2SiO_4 . En comparaison avec d'autres silicates, les olivines contiennent les teneurs les plus élevées en Mn (jusqu'à 9,33 % MnO).

Tableau III-8 Analyses à la microsonde électronique des phases de type „olivine“ des scories de Příbram et de Bohutín (échantillon B2-scorie de XIII^e siècle de Bohutín) (La-larnite (Ca₂SiO₄), Fo-forsterite (Mg₂SiO₄), Fa-fayalite (Fe₂SiO₄), Tp-tephroïte (Mn₂SiO₄)).

OLIVINE - analyses sélectionnées 1							
Echantillon	B2	B2	B2	13a	19a	19a	14a
SiO ₂	30,43	31,40	30,37	32,62	31,53	29,93	29,79
TiO ₂	0,02	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,04
Al ₂ O ₃	0,23	0,62	0,47	0,16	0,13	0,07	0,01
FeO	46,43	44,27	48,06	27,88	37,96	52,88	54,19
MnO	8,56	7,68	8,68	3,28	3,01	2,47	3,22
MgO	4,46	4,66	3,25	5,63	5,67	1,76	2,91
CaO	0,53	0,58	0,60	26,98	16,66	6,03	3,87
BaO	0,28	0,36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O	0,25	0,08	0,20	0,00	0,08	0,17	0,10
K ₂ O	0,09	0,28	0,09	0,03	0,01	0,01	0,00
P ₂ O ₅	0,09	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr ₂ O ₃	0,03	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
PbO	0,11	0,80	0,35	0,00	0,04	0,13	0,11
NiO	0,02	0,03	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00
ZnO	7,83	8,42	7,88	2,17	4,50	5,98	5,82
SO ₃	0,04	0,04	0,00	0,08	0,00	0,10	0,02
Total	99,40	99,29	100,32	98,83	99,57	99,52	100,09
formule structurale calculée sur la base de 4 oxygènes							
Si	1,014	1,045	1,015	1,002	0,993	1,001	0,989
Fe	1,295	1,232	1,344	0,716	1,000	1,478	1,505
Mn	0,242	0,216	0,246	0,085	0,080	0,070	0,091
Mg	0,222	0,231	0,162	0,258	0,266	0,088	0,144
Ca	0,019	0,021	0,021	0,888	0,562	0,216	0,138
Cr	0,001	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Ni	0,001	0,001	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000
Zn	0,193	0,207	0,195	0,049	0,105	0,148	0,143
mol%							
La	1	1	1	46	29	12	7
Fo	12	14	9	13	14	5	8
Fa+Tp	86	85	90	41	57	84	85

Tableau III-8 (suite) Analyses à la microsonde électronique des phases de type „olivine“ des scories de Příbram et de Bohutín (La-larnite (Ca₂SiO₄), Fo-forsterite (Mg₂SiO₄), Fa-fayalite (Fe₂SiO₄), Tp-tephroïte (Mn₂SiO₄), 56 – laitier du traitement historique des batteries automobiles, 57 – laitier du traitement actuel).

OLIVINE - analyses sélectionnées 2							
Echantillon	26b	28b	56	56	56	57	57
SiO ₂	30,78	30,52	31,56	30,09	29,73	30,19	30,16
TiO ₂	0,05	0,06	0,07	0,03	0,00	0,30	0,25
Al ₂ O ₃	0,04	0,06	0,06	0,76	0,54	1,18	0,89
FeO	41,12	47,52	40,35	45,84	52,69	42,77	42,52
MnO	2,30	1,48	2,59	2,45	2,62	1,50	1,60
MgO	1,97	1,68	2,66	1,66	1,20	3,90	4,24
CaO	18,59	14,49	21,44	15,66	11,30	17,23	17,52
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,43	0,00	0,16
Na ₂ O	0,07	0,16	0,11	0,22	0,26	0,15	0,13
K ₂ O	0,02	0,03	0,01	0,02	0,08	0,04	0,04
P ₂ O ₅	0,09	0,00	0,32	0,10	0,08	0,42	0,32
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,03
PbO	0,00	0,18	0,03	0,60	0,06	0,01	0,08
NiO	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,04	0,18
ZnO	4,60	3,80	1,37	1,87	1,96	1,18	1,29
SO ₃	0,10	0,08	0,04	0,44	0,17	0,09	0,11
Total	99,73	100,06	100,67	99,73	101,19	99,00	99,51
formule structurale calculée sur la base de 4 oxygènes							
Si	0,992	0,994	0,994	0,993	0,981	0,985	0,977
Fe	1,108	1,294	1,062	1,265	1,455	1,167	1,152
Mn	0,063	0,041	0,069	0,068	0,073	0,041	0,044
Mg	0,095	0,082	0,125	0,081	0,059	0,190	0,205
Ca	0,642	0,506	0,723	0,554	0,400	0,602	0,608
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,001
Ni	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,001	0,005
Zn	0,109	0,091	0,032	0,046	0,048	0,028	0,031
mol%							
La	34	26	37	28	20	30	30
Fo	5	4	6	4	3	10	10
Fa+Tp	61	69	57	68	77	60	60

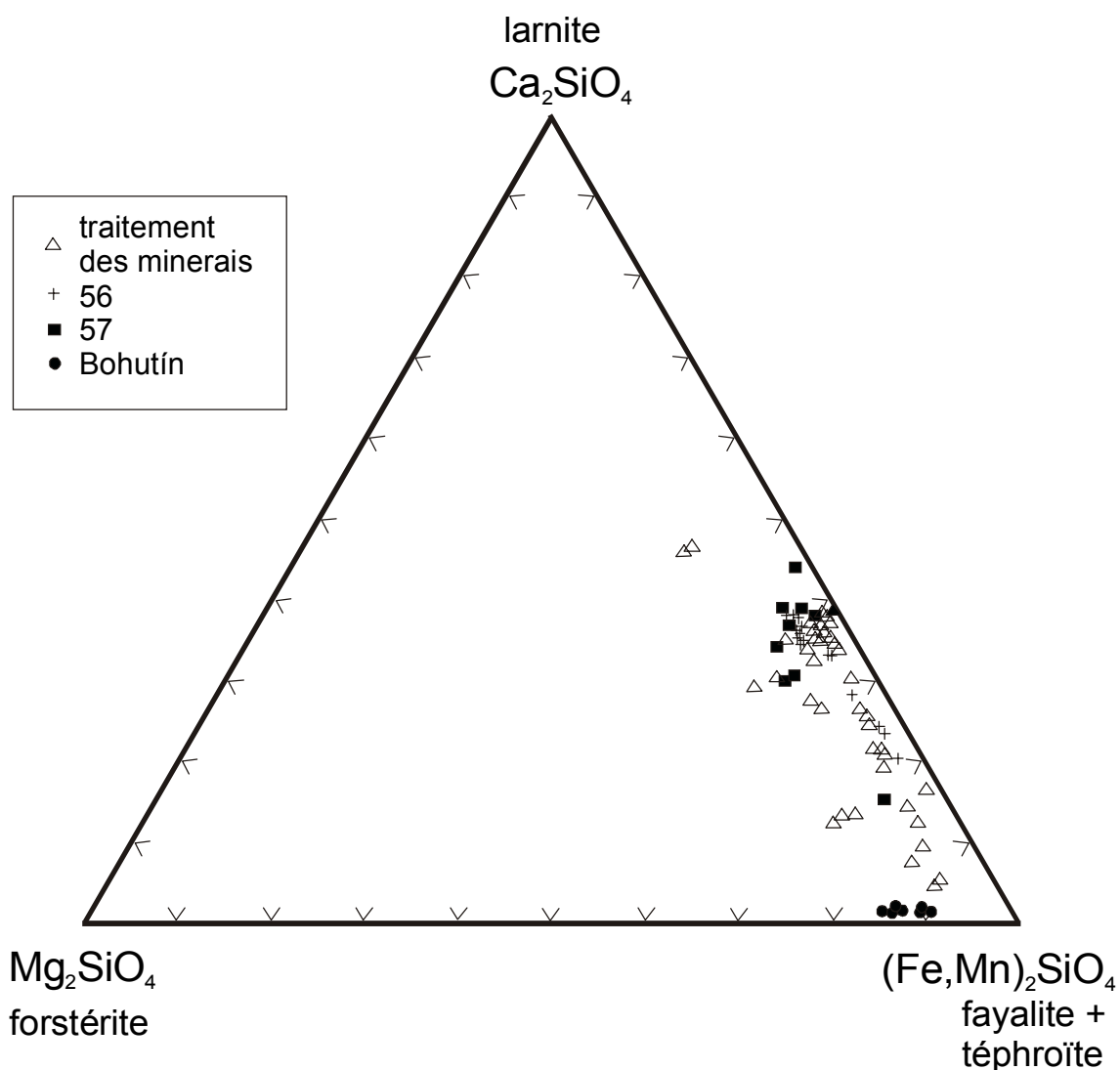


Figure III-12 Analyses à la microsonde électronique des olivines de Příbram projetées sur le diagramme Ca-Mg-(Fe+Mn) (nb. d'analyses = 120).


Les indexations des diagrammes des poudres ont été effectuées sur deux types d'olivine : i) olivine riche en Ca (tableau III-9) et ii) olivine ferrifère (tableau III-10). A partir des données mesurées, les valeurs d ainsi que les paramètres de la maille cristalline ont été calculés en utilisant le logiciel de Burnham (1962). Malgré la composition chimique, la maille de l'olivine riche en Ca est plus proche de celle de la monticellite (CaMgSiO_4) que de celle la kirschsteinite (CaFeSiO_4).

Tableau III-9 Indexation du diagramme de poudre de l'olivine ferro-calcique du laitier de Příbram (échantillon 30a). Références : Natl. Bur. Stand (U.S.) Monogr. 25, 20, 30 (1983), Natl. Bur. Stand (U.S.) Monogr. 25, 20, 30 (1983).

OLIVINE Ca-Fe - laitier de Příbram (échant. 30a) groupe spatial P6mm						Monticellite (syn.) NBS (1983) JCPDS file 35-0590		Kirschsteinite (syn.) NBS (1983) JCPDS file 34-0098	
<i>diff., CuKα</i>						<i>diff. CuKα</i>		<i>diff. CuKα</i>	
h	k	l	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{obs} (Å)
0	2	0	45	5,524	5,516	8	5,5382	31	5,5790
0	1	1	16	4,451	4,450	3	4,4245	13	4,4658
1	2	0	19	4,169	4,168	25	4,1826	16	4,2172
1	0	1	11	3,864	3,864	13	3,845	11	3,8863
0	2	1	52	3,647	3,648	51	3,6342	39	3,6716
1	1	1	52	3,647	3,647	51	3,6342	39	3,6716
2	0	0				26	3,1846	9	3,2222
1	2	1				10	3,1587	8	3,1909
0	3	1	100	2,935	2,933	44	2,9318	74	2,9553
0	4	0				6	2,7683	34	2,7893
2	2	0				6	2,7608	34	2,7893
1	3	1	80	2,665	2,664	100	2,6635	67	2,6872
2	1	1	83	2,587	2,588	59	2,5842	100	2,6124
1	4	0	64	2,532*	2,531	21	2,5404	16	2,5603
0	0	2						12	2,4374
0	4	1						27	2,4208
2	2	1	22	2,397°	2,397	29	2,3964	27	2,4208
						↕ 5 raies (l=1-10) ↕		↕ 5 raies (l=3-15) ↕	
2	4	0	6	2,081	2,084	4	2,0893	3	2,1096
						↕ 9 raies (l=<1-9) ↕		↕ 8 raies (l=<1-85) ↕	
2	2	2	60	1,823	1,823	60	1,8159	85	1,8352
1	6	0				8	1,7729	8	1,7869
1	4	2	15	1,753°	1,753	10	1,7485	9	1,7648
						↕ 5 raies (l=<1-21) ↕		↕ 5 raies (l=<10-51) ↕	
4	0	0	22	1,591	1,59	27	1,5919	51	1,6104
* interférence avec spinelle ° interférence avec méililite						plus 20 raies		plus 34 raies	
<i>a</i> ₀ (Å)= 6,362(2) <i>b</i> ₀ (Å)= 11,033(5) <i>c</i> ₀ (Å)= 4,863(3)						<i>a</i> ₀ (Å)= 6,3666(6) <i>b</i> ₀ (Å)= 11,0741(11) <i>c</i> ₀ (Å)= 4,8224(6)		<i>a</i> ₀ (Å)= 6,4413(7) <i>b</i> ₀ (Å)= 11,1586(12) <i>c</i> ₀ (Å)= 4,8753(3)	

Tableau III-10 Indexation du diagramme de poudre de l'olivine ferrifère (fayalite) de la scorie du Moyen Age de Bohutín (échantillon B1). Référence : Natl. Bur. Stand (U.S.) Monogr. 25, 20, 59 (1983).

OLIVINE - scorie de Bohutín (échant. B1) groupe spatial Pmnb						Fayalite (syn.) NBS (1983) JCPDS file 34-178	
<i>diff., CuKα</i>						<i>diff., CuKα</i>	
h	k	l	I_{obs}	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{obs}	d_{obs} (Å)
0	2	0	30	5,259	5,251	6	5,242
0	1	1	20	4,392	4,386	9	4,380
1	2	0	29	3,988	3,983	11	3,974
1	0	1	20	3,792	3,788	7	3,783
1	1	1	79	3,567	3,563	55	3,556
1	2	1				6	3,064
2	0	0	23	3,056	3,056	7	3,046
0	3	1	99	2,835	2,834	86	2,829
2	2	0	42	2,642	2,641	32	2,633
0	4	0				23	2,619
1	3	1	84	2,572	2,571	45	2,565
2	1	1	100	2,508	2,507	100	2,500
1	4	0	34	2,414	2,412	25	2,407
0	1	2	13	2,352	2,352	10	2,351
2	2	1				23	2,311
0	4	1	27	2,309	2,306	21	2,303
1	1	2	15	2,196	2,195	9	2,1927
1	4	1				7	2,1532
2	3	1	13	2,078	2,078	8	2,0723
2	4	0				5	1,9855
0	5	1	11	1,925	1,926	5	1,9220
3	1	1	16	1,848	1,848	12	1,8418
1	5	1	12	1,840	1,837	10	1,8327
2	2	2	61	1,781	1,782	79	1,7781
0	4	2	61	1,781	1,777	65	1,7735
3	2	1				6	1,7624
1	4	2	19	1,707	1,706	13	1,7032
1	6	0	18	1,683	1,683	15	1,6789
3	3	1	17	1,654	1,654	17	1,6496
2	5	1	19	1,630	1,629	17	1,6253
3	4	0	11	1,609	1,610	9	1,6044
0	1	3	10	1,591	1,590	6	1,5885
1	1	3	12	1,538	1,539	11	1,5367
0	2	3	12	1,538	1,538	11	1,5367
2	4	2				10	1,5331
3	4	1	21	1,528	1,527	26	1,5225
4	0	0	21	1,528	1,528	26	1,5225
2	6	0	36	1,519	1,519	31	1,5151
0	3	3	9	1,462	1,462	9	1,4602
4	1	1				2	1,4383
0	7	1	14	1,433	1,433	15	1,4300
1	3	3	11	1,422	1,422	8	1,4201
2	1	3	12	1,411	1,411	10	1,4084
3	5	1				3	1,3962
1	6	2				6	1,3778

h	k	l	l_{obs}	d_{obs}	d_{calc}	l_{obs}	d_{obs}
2	2	3	11	1,374	1,374	9	1,3719
4	3	1	15	1,345	1,345	13	1,3408
						 8 raies ($l \leq 1-12$)	
0	0	4	9	1,207	1,207		5
						plus 18 raies	
a_0 (Å)= 6,112(3) b_0 (Å)= 10,501(5) c_0 (Å)= 4,827(2)						a_0 (Å)= 6,0902(5) b_0 (Å)= 10,4805(5) c_0 (Å)= 4,8215(5)	

3.1.4. Les grenats

Les grenats représentent une phase relativement rare dans les laitiers de Příbram ; ils ont été observés exclusivement dans la zone cristallisée (au-delà de 15 cm de la surface du moule) de l'échantillon 57 provenant de la technologie actuelle du traitement des batteries automobiles. Les grenats sont difficiles à distinguer au microscope optique, leur présence a été mise en évidence au MEB. Les grenats appartiennent à la famille des orthosilicates. Rickwood (1968) a proposé trois types de molécules pour les différents pôles des grenats :

- 1) $\{R_3^{2+}\} [R_2^{3+}] (R_3^{4+}) O_{12}$
- 2) $\{R_3^{2+}\} [R^{3+} R^{4+}] (R^{3+} R_2^{4+}) O_{12}$
- 3) $\{R_3^{2+}\} [R_2^{4+}] (R_2^{3+} R^{4+}) O_{12}$

La formule chimique générale s'écrit $X_3Y_2Z_3O_{12}$ (Deer et al., 1982, Meagher, 1982). Le cation dans la position X est lié à 8 oxygènes dans une configuration décrite comme dodécaèdre triangulaire. Le cation dans la position Y est lié à 6 oxygènes et possède donc une coordinence octaédrique. Les sites Z sont tétraédriques. Les sites cristallographiques peuvent être occupés par les éléments suivants : X = Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} ; Y = Mn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} ; Z = Al^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} . Par conséquent, les grenats représentent une solution solide des pôles suivants :

- pyrope $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ (py)
- almandine $Fe_3^{2+}Al_2Si_3O_{12}$ (al)
- spessartine $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ (sp)
- grossular $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ (gr)
- andradite $Ca_3(Fe^{3+}, Ti)_2Si_3O_{12}$ (and)
- uvarovite $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ (u)

D'autres molécules ont été définies, telles que la mélanite ou la schorlomite (andradites titanifères de formule générale $\text{Ca}_3(\text{Ti}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3\text{O}_{12}$, où schorlomite contient $\text{Ti} > \text{Fe}^{3+}$ et la mélanite $\text{Ti} < \text{Fe}^{3+}$ dans la position octaédrique Y) (Deer et al., 1982).

Tableau III-11 Analyses à la microsonde électronique des grenats des laitiers de Příbram (échantillon 57). Les formules structurales sont calculées sur la base de 16 cations. Le calcul montre un déficit en oxygène (< 24).

GRENAT – analyses représentatives						
Point	3	8	12	19	20	25
SiO ₂	24,74	24,91	25,74	25,49	24,93	25,12
TiO ₂	4,54	5,19	4,24	4,59	5,28	4,61
Al ₂ O ₃	15,27	15,48	15,27	15,35	15,20	14,95
Cr ₂ O ₃	0,07	0,00	0,05	0,07	0,03	0,00
FeO	37,45	36,90	38,70	36,82	37,19	37,58
MnO	0,77	0,73	0,64	0,51	0,42	0,58
MgO	2,52	2,65	2,38	2,18	2,09	2,32
CaO	12,59	13,10	12,79	12,60	12,83	12,96
Na ₂ O	0,10	0,00	0,04	0,12	0,09	0,04
K ₂ O	0,00	0,00	0,01	0,00	0,05	0,01
BaO	0,02	0,00	0,17	0,24	0,00	0,25
ZnO	0,00	0,00	0,08	0,03	0,00	0,03
PbO	0,00	0,22	0,00	0,12	0,22	0,18
Cl	0,08	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01
Total	98,15	99,17	100,10	98,16	98,31	98,63
formule structurale calculée sur 16 cations						
Si	4,150	4,179	4,319	4,277	4,182	4,214
Al(IV)	1,850	1,821	1,681	1,723	1,818	1,786
site Z	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000
Al(VI)	1,170	1,240	1,339	1,311	1,188	1,169
Ti	0,573	0,655	0,535	0,579	0,666	0,581
Fe(3+)	2,257	2,105	2,127	2,109	2,146	2,249
site Y	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Fe(2+)	2,998	3,072	3,304	3,057	3,071	3,024
Mn	0,110	0,104	0,091	0,073	0,060	0,083
Mg	0,629	0,662	0,595	0,546	0,523	0,580
Ca	2,263	2,356	2,299	2,266	2,306	2,330
site X	6,000	6,193	6,289	5,942	5,961	6,017
O total	23,36	23,61	23,72	23,37	23,38	23,41

Au total, seulement 6 analyses ponctuelles ont été effectuées à la microsonde électronique (tableau III-11). Les teneurs en différents éléments sont relativement stables (en %) : SiO₂ (24,74-25,74), Al₂O₃ (14,95-15,48), TiO₂ (4,24-5,28), FeO (36,82-38,70), MnO (0,42-0,77), MgO (2,09-2,65) et CaO (12,59-13,10). La méthode d'estimation de teneur en Fe³⁺ à partir des analyses microsonde (Droop, 1987) (annexe 2b) n'a pas offert des résultats fiables pour

ces grenats artificiels. Par conséquent, les formules structurales ont été calculées sur la base de 16 cations en utilisant la formule $R_6^{2+} R_4^{3+} [(Si, Al)O_4]_6$ appliquée pour les calculs des formules structurales par Deer et al. (1982). Le titane est supposé d'entrer dans les sites octaédriques Y (Huggins et al., 1977a) ; ensuite, le site octaédrique a été rempli par Fe qui a été considéré comme trivalent. Le reste du fer a été mis sur le site dodécaédrique X comme Fe^{2+} .

Les analyses à la microsonde électronique montrent que le grenat est principalement composé par le pôle andradite. Par contre, la diffraction aux rayons X effectuée sur l'échantillon 57 (zone cristallisée > 15 cm de profondeur) a révélé les raies qui correspondent à la fois à l'andradite et à l'almandine. L'indexation des diagrammes de poudre est présentée dans le tableau III-12 ; les valeurs d et les paramètres des mailles cristallines ont été calculés en utilisant la méthode de Burnham (1962).

Tableau III- 12 Indexation des diagrammes de poudre du grenat du laitier moderne de Příbram (échantillon 57).
Référence : Natl. Bur. Stand (U.S.) Circ. 539, 9, 22 (1960).

GRENAT (pôle d'andradite) laitier de Příbram (échant. 57) groupe spatial Ia3d						Andradite (syn.) Natl. Bur. Stand. US JCPDS file 10-0288	
<i>diff., CuKα</i>						<i>diff., CuKα</i>	
h	k	l	I_{obs}	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{obs}	d_{obs} (Å)
2	2	0	17	4,22	4,26	14	4,263
4	0	0	32	3,087°	3,013	60	3,015
4	2	0	37	2,692	2,694	100	2,696
4	2	2	16	2,464°	2,460	45	2,462
4	3	1	8	2,346	2,364	18	2,365
5	2	1				18	2,202
6	1	1	8	1,955	1,955	25	1,956
6	2	0				12	1,907
4	4	4	16	1,746°	1,740	10	1,741
6	4	0	14	1,673	1,672	25	1,673
6	4	2	16	1,610	1,611	60	1,611
°interférence avec mel						plus 21 raies	
a_0 (Å)= 12,05(3)						a_0 (Å)= 12,059	

Tableau III- 12 (suite) Indexation des diagrammes de poudre du grenat du laitier moderne de Příbram (échantillon 57). Référence Liu, L.-G., Australian Natl. Univ. Canberra, Australian Capital Territory, Australia, private communication (1988).

GRENAT (pôle d'almandine) laitier de Příbram (échant. 57) groupe spatial Pa3						Almandine (syn.)	
<i>diff., CuKα</i>						<i>diff., CuKα</i>	
h	k	l	I_{obs}	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{obs}	d_{obs} (Å)
2	1	1	17	4,69+ [#]	4,71	20	4,67
3	2	1	32	3,09°	3,09	15	3,07
4	0	0	41	2,890	2,886	80	2,87
4	2	0	62	2,590	2,581	100	2,56
3	3	2	50	2,464*	2,461	40	2,44
4	2	2	8	2,346	2,356	50	2,34
4	3	1	9	2,290	2,263	40	2,25
5	1	1	11	2,224	2,222	40	2,21
5	2	1	15	2,110+	2,108	50	2,09
4	4	0	25	2,039°	2,041	25	2,02
6	0	0				15	1,915
6	1	1	11	1,858°	1,873	50	1,860
4	4	4	14	1,673	1,666	40	1,656
6	4	0	16	1,602	1,601	70	1,590
interférence avec mtc (*), mel (°), spl (+) cpx (#)						plus 21 raies	
a_0 (Å)= 11,54(1)						a_0 (Å)= 11,470	

3.1.5. Les spinelles

Les spinelles représentent une phase mineure, mais importante en raison de leurs teneurs élevées en métaux. Les observations microscopiques montrent que le spinelles est la première phase à cristalliser dans le laitier fondu. Les spinelles sont les seuls oxydes primaires observés dans les laitiers étudiés. Leur formule chimique générale peut être écrite comme : $R_8^{2+}R_{16}^{3+}O_{32}$ (Deer et al., 1992). Dans les phases de type spinelle, une maille élémentaire est composée de 32 oxygènes et de 24 cations. Ces derniers sont divisés en 8 cations en coordination tétraédrique (position *A*) et 16 cations en coordination octaédrique (position *B*). Deux types de structure des spinelles peuvent être considérés selon la distribution des cations entre les positions structurales *A* et *B* :

- structure normale : 8 R^{2+} dans la position *A*, 16 R^{3+} dans la position *B* ;
- structure inverse : 8 R^{3+} dans la position *A*, 8 R^{2+} + 8 R^{3+} dans la position *B*.

Certains pôles de spinelles appartiennent à la famille de spinelles normales (la hercynite, la gahnite), tandis que les autres appartiennent aux spinelles inverses (par exemple la magnétite). Ainsi la formule structurale simplifiée de la magnétite peut être exprimée comme $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$ (Deer et al., 1992).

En général, les spinelles répondent à une composition de type $(\text{Zn}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Si})_2\text{O}_4$. Ils sont divisés en trois séries principales : série du spinelle (Al dans le site B), série de la magnétite (Fe^{3+}) et série de la chromite (Cr) selon les substitutions des cations dans les différents sites du réseau cristallin.

Les spinelles ont été observés dans presque tous les laitiers échantillonnés à proximité de l'usine métallurgique de Příbram. Ils sont absents des échantillons médiévaux de Bohutín. A partir des analyses des spinelles à la microsonde électronique, le calcul des teneurs en Fe^{2+} et Fe^{3+} a été réalisé en assumant la balance des charges (voir annexe 2a). Les analyses sélectionnées des spinelles sont listées dans le tableau III-13. Les formules structurales ont été calculées en utilisant les cations suivants : Si, Ti, Al, Cr, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn, Ni, Mn (pour calcul voir annexe 2). La composition des spinelles de Příbram est assez variable. Ces spinelles artificiels sont particulièrement riches en Si (jusqu'à 5,52 % SiO_2). Les teneurs en éléments varient d'une façon significative (en %) : TiO_2 (0,20-3,89), Al_2O_3 (8,90-54,23), Cr_2O_3 (0,00-15,05), Fe_2O_3 (5,70-48,44), FeO (18,24-31,30), MgO (0,35-7,64), ZnO (0,61-19,91).

Compte tenu des formules structurales, la proportion des pôles suivants a été calculée : pôle 1 – spinelles inverses (magnétite FeFe_2O_4 , ulvöspinelle Fe_2TiO_4 , spinelle de Si Fe_2SiO_4) ; pôle 2 – spinelles de Cr (chromite FeCr_2O_4), pôle 3 – spinelles de Al (gahnite ZnAl_2O_4 , hercynite FeAl_2O_4 , spinelle MgAl_2O_4). Suite à une corrélation positive entre Al et Zn (figure III-13), la totalité de Zn a été incorporée exclusivement dans la gahnite et non dans la zincochromite (ZnCr_2O_4), qui pouvait éventuellement se former. La franklinite (ZnFe_2O_4) est un spinelle qui se forme dans un milieu à fugacité élevée en oxygène. Comme les conditions dans le fourneau sont plutôt réductrices, l'apparition de la franklinite est peu probable. Le troisième pôle (spinelles de Al) a été divisé en trois termes extrêmes : gahnite, spinelle et hercynite. Pour visualiser cette classification, un diagramme ternaire, utilisé par Chattopadhyay (1999), a été employé (figure III-14).

Tableau III-13 Analyses à la microsonde électronique des spinelles des laitiers de Příbram (*- zone claire [bordure d'un cristal], #- zone sombre [coeur d'un cristal]); proportions de spinelles de différentes familles (en %): spinelles inverses (magnétite FeFe_2O_4 , ulvöspinelle Fe_2TiO_4 , spinelle de Si Fe_2SiO_4 ; spinelles de Cr (chromite FeCr_2O_4); spinelles de Al (gahnite ZnAl_2O_4 , hercynite FeAl_2O_4 , spinelle MgAl_2O_4 [pour calcul voir annexes]).

SPINELLE – analyses sélectionnées										
Echantillon	19a#	19a*	26b	28b	28b	28b	56a#	56a*	57	57
SiO_2	0,88	5,52	4,25	0,23	1,38	0,17	0,71	1,18	0,09	0,35
TiO_2	1,40	2,50	1,29	1,85	0,64	1,99	0,90	2,28	0,31	0,45
Al_2O_3	38,99	21,41	8,90	15,04	32,74	14,77	21,26	15,20	50,26	44,79
Cr_2O_3	1,25	0,06	0,17	0,02	6,96	0,06	10,06	0,21	6,18	7,85
Fe_2O_3	16,63	23,21	43,45	46,69	18,14	46,36	26,52	42,09	6,83	10,43
FeO	18,24	30,86	28,98	25,68	19,44	26,60	25,35	30,78	27,12	28,56
MnO	0,67	0,42	0,70	0,40	0,27	0,38	0,87	0,94	0,50	0,49
MgO	2,84	0,72	1,12	0,97	1,93	0,83	2,05	1,18	7,60	6,34
ZnO	18,36	12,11	7,64	8,75	17,93	7,75	5,80	3,25	1,12	1,28
NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,12
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,84	1,18	0,24	0,15
Na_2O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
SO_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,01
Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00
Total	99,37	97,11	97,06	100,16	99,58	99,46	94,26	98,41	100,31	100,82
formule structurale calculée sur la base de 32 oxygènes										
Si	0,222	1,533	1,264	0,066	0,358	0,048	0,203	0,339	0,021	0,081
Ti	0,266	0,523	0,288	0,397	0,125	0,429	0,194	0,494	0,053	0,079
Al	11,607	7,013	3,119	5,046	10,042	4,998	7,187	5,155	13,556	12,379
Cr	0,250	0,013	0,039	0,005	1,432	0,015	2,281	0,047	1,118	1,456
Fe(3+)	3,166	4,862	9,737	10,022	3,559	10,033	5,736	9,131	1,178	1,843
Fe(2+)	3,852	7,173	7,203	6,114	4,231	6,385	6,082	7,406	5,191	5,601
Zn	3,424	2,484	1,676	1,839	3,444	1,644	1,229	0,690	0,189	0,222
Ni	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,023
Mn	0,143	0,099	0,175	0,097	0,060	0,093	0,210	0,229	0,096	0,098
%										
spin. invers.	25,9	56,1	80,3	68,4	28,3	68,7	40,8	67,5	8,3	13,5
spin. de Cr	1,6	0,1	0,2	0,0	9,0	0,1	14,3	0,3	7,0	9,1
spin. de Al	72,5	43,8	19,5	31,5	62,8	31,2	44,9	32,2	84,7	77,4

Figure III-13 Corrélation positive entre Zn et Al ; calculé en utilisant des valeurs du nombre de cations dans la formule structurale.

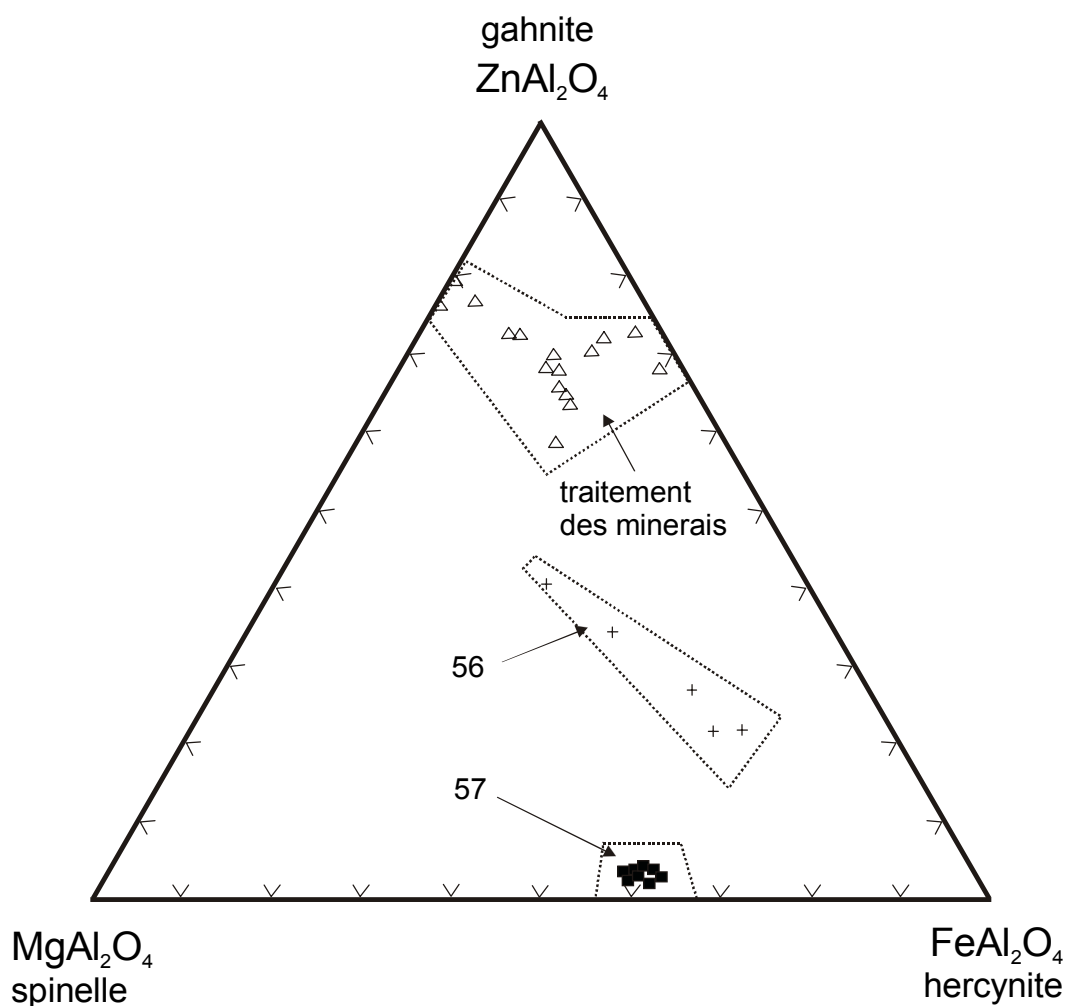
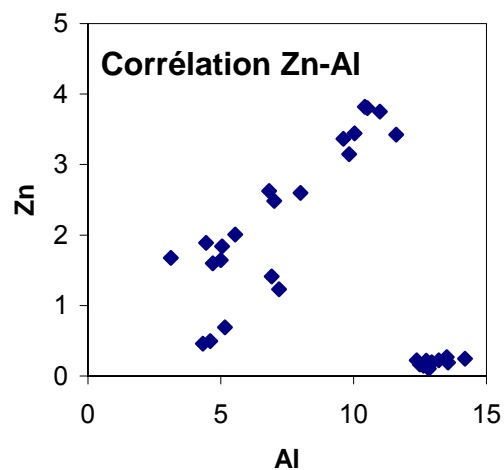


Figure III-14 Projection de la composition des spinelles sur le diagramme ternaire gahnite-spinelle-hercynite (nb. d'analyses = 31).

La zonation optique oscillatoire correspond à une variation importante de la composition chimique (figure III-15).

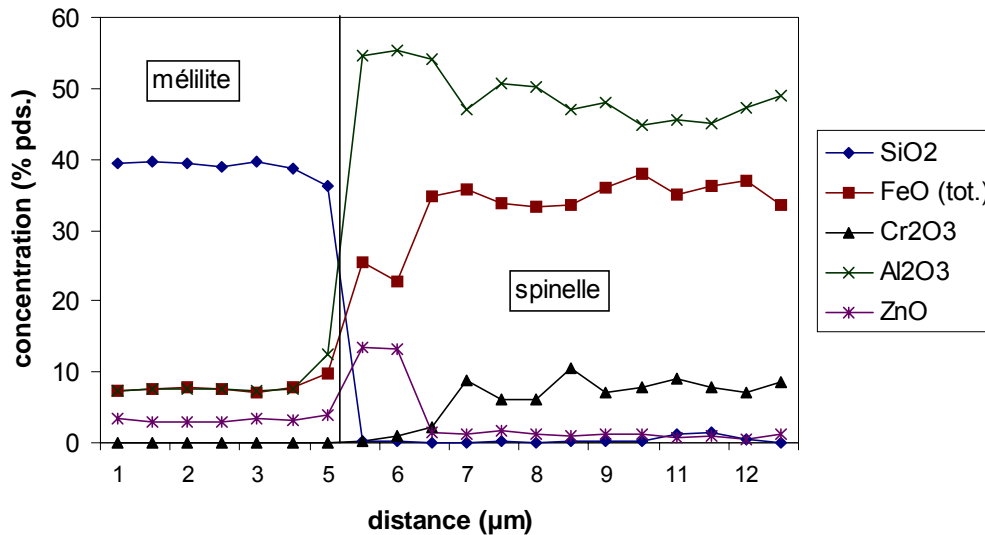


Figure III-15 Traversée effectuée à la microsonde électronique sur un spinelle zoné inclus dans une mélilite (échantillon 57).

Les différentes classifications des spinelles montrent que les spinelles des laitiers provenant du traitement des minerais sont plus riches en pôles des spinelles inverses contenant surtout la magnétite. Les zones les plus riches en Al de ces spinelles (zones claires des cristaux zonés, tableau III-13) sont également enrichies en Zn (gahnite) (figure III-14). Les spinelles de l'échantillon 56 (traitement des batteries, refroidissement rapide) montrent toujours un pourcentage significatif des spinelles inverses, ainsi que des spinelles riches en Al. De plus, une quantité importante du pôle chromifère peut être constatée. Les spinelles des laitiers de la technologie moderne (échantillon - type 57) révèlent surtout un pourcentage important de spinelles riches en Al, ainsi qu'une quantité non négligeable de spinelles chromifères. Contrairement aux spinelles précédents, ces derniers ne contiennent qu'une faible concentration en Zn.

L'indexation du diagramme de poudre du spinelle du laitier provenant du traitement des minerais est donnée dans le tableau III-14. Les valeurs d et les paramètres de la maille cristalline ont été calculés en utilisant le logiciel de Burnham (1962).

Tableau III-14 Indexation du diagramme de poudre du spinelle du laitier de Příbram (échantillon 30a).
 Références : Swanson & Fuyat, Natl. Bur. Stand (U.S.) Circ. 539, 2, 38 (1953), Natl. Bur. Stand (U.S.) Monogr.
 25, 5, 31 (1967).

SPINELLE - laitier de Příbram (échant. 30a) groupe spatial Fd3m						Gahnite (syn.) Swanson & Fuyat (1953) JCPDS file 05-0669	Magnétite (syn.) NBS (1967) JCPDS file 19-0629			
<i>diff., CuKα</i>						<i>diff., CuKα</i>		<i>diff., CuKα</i>		
h	k	l	I_{obs}	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{obs}	d_{obs} (Å)	I_{obs}	d_{obs} (Å)	
1	1	1				3	4,67	8	4,852	
2	2	0	57,84	2,967*	2,971	84	2,861	30	2,967	
3	1	1	63,83	2,532°	2,533	100	2,438	100	2,532	
2	2	2	14,03	2,430^	2,426	1	2,335	8	2,424	
4	0	0	16,04	2,100*	2,101	8	2,021	20	2,099	
3	3	1				10	1,855			
4	2	2	12,76	1,714*	1,715	24	1,650	10	1,714	
5	1	1	14,56	1,618#	1,617	40	1,556	30	1,616	
* interférence avec galène						plus 20 raies		plus 19 raies		
° interférence avec olivine Ca-Fe										
^ interférence avec méililite										
# interférence avec wurtzite										
a_0 (Å)= 8,403(3)						a_0 (Å)= 8,3275		a_0 (Å)= 8,396		

3.1.6. Le verre

La présence du verre est typique pour les matériaux figés de type vitrifié ou roche volcanique. Dans les laitiers, le verre est présent sous deux formes : le verre interstitiel (dernière phase à se solidifier) et le verre superficiel qui provient d'un refroidissement quasi instantané du laitier fondu coulé dans les moules. Le verre superficiel est très souvent incolore ou avec des teintes jaunâtres ou brunâtres. Parfois, on y observe des textures rubannées avec un mélange de verres de différentes couleurs ('schlieren-like banding'). Le verre interstitiel est opaque et forme une matrice entre les cristaux. Les observations au microscope électronique à balayage ont montré que le verre interstitiel contient parfois les inclusions microscopiques des silicates - des microcristallites inférieures à 1 µm qui correspondent très probablement à une olivine. Les gouttelettes métalliques également inférieures à 1 µm sont très souvent présentes dans le verre et peuvent significativement influencer les analyses à la microsonde électronique.

La composition chimique des verres est très variable. Les teneurs en différents éléments varient d'une façon importante selon l'origine de l'échantillon, mais aussi au sein du même échantillon. Les analyses sélectionnées des verres sont listées dans les tableaux III-15 et III-16. La microsonde électronique a permis d'analyser également les verres lessivés dans les zones d'altération, plus particulièrement au sein de l'échantillon 30 (voir chapitre IV- *Altération des laitiers*, paragraphe Etude de l'altération naturelle). Pour visualiser les différences dans la composition chimique entre les verres provenant des échantillons - types, plusieurs diagrammes ont été employés :

- Diagramme alcalins vs. SiO_2
- Diagramme ternaire FeO-CaO- SiO_2
- Diagramme ternaire SiO_2 -CaO- Al_2O_3

Le diagramme alcalins vs. SiO_2 est parfois utilisé pour la classification des roches volcaniques. Il a été appliqué par les différents auteurs pour la classification des verres de matériaux vitrifiés (par exemple des mâchefers, Eusden et al., 1999). Ce diagramme, projetant les points analytiques sur le plan SiO_2 vs. la somme des métaux alcalins ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), montre, plus particulièrement, les différences entre les verres des scories médiévales et des laitiers plus récents (figure III-16). Les scories de Bohutín contiennent le verre dont les teneurs en Na, K et Si varient significativement. La plupart des verres des scories médiévales renferment plus que 50 % SiO_2 .

Tableau III-15 Analyses à la microsonde électronique sélectionnées des verres des laitiers de Pířbram : pourcentages pondéraux en oxydes (int - verre interstitiel, sup - verre superficiel).

Echant. Nature	VERRE - analyses sélectionnées [1]																
	19a int	19a int	19a int	16c int	20a sup	13a sup	13a sup	13a sup	56a int	56a int	56a int	56a int	57c sup	57c sup	57c int	57c int	57c int
SiO ₂	39,69	39,66	39,62	37,95	33,11	37,38	33,77	35,17	32,91	31,88	31,81	33,21	32,78	29,74	29,95	27,43	36,40
TiO ₂	0,43	0,30	0,23	0,52	0,41	0,13	0,06	0,22	0,58	1,27	0,00	0,14	0,40	1,56	0,24	0,12	1,83
Al ₂ O ₃	11,33	12,55	13,40	7,96	5,83	4,66	4,26	5,32	14,21	14,59	5,86	8,16	8,60	12,76	7,35	2,06	16,71
FeO	21,49	15,50	16,21	20,87	32,30	11,40	36,00	23,01	26,57	29,40	42,04	36,48	25,84	30,46	28,56	33,78	17,87
MnO	0,53	0,67	0,69	1,43	5,43	0,05	1,27	2,65	0,67	0,60	2,02	1,77	0,76	0,35	0,78	1,16	0,59
MgO	0,11	0,04	0,01	0,21	1,08	1,48	1,22	2,97	0,00	0,19	0,23	0,18	2,30	4,18	1,91	2,91	1,71
CaO	20,12	14,84	9,72	17,81	13,40	33,08	11,30	23,75	15,05	15,21	10,25	12,10	20,27	15,79	19,08	18,88	22,49
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,50	1,32	1,09	0,56	1,77	0,19	0,46	0,00	0,37
Na ₂ O	0,44	1,62	2,27	0,19	0,28	2,05	1,84	0,19	1,17	0,92	0,89	1,04	1,25	0,65	0,57	0,33	0,17
K ₂ O	0,83	2,01	3,39	0,94	0,70	0,15	1,21	0,79	0,53	0,37	0,38	0,54	0,43	0,25	0,42	0,11	0,00
P ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,56	0,45	0,47	0,50	0,53	0,35	0,47	0,33	0,55
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,05	0,05	0,00	0,04	0,00	0,11	0,00	0,02	0,16	0,08	0,00	0,30	5,77	0,05
PbO	0,26	3,34	2,98	3,72	0,09	0,29	0,96	0,63	1,97	0,38	0,45	0,78	0,38	0,40	1,30	0,00	0,00
NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
ZnO	2,59	6,27	8,00	4,62	4,36	9,80	4,80	3,41	1,42	1,98	1,69	1,98	2,28	2,14	3,44	2,99	1,06
As ₂ O ₃	0,00	0,08	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SO ₃	0,00	0,47	0,53	0,88	3,00	0,06	1,51	1,85	1,00	0,76	0,91	1,66	1,85	1,17	5,27	3,86	0,03
Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,78	1,23	1,00	1,48	1,17	0,57	0,70	0,15	0,00
Total	97,81	97,33	97,20	97,14	100,04	100,53	98,25	99,95	100,11	100,54	99,14	100,73	100,70	100,52	100,77	99,86	99,82

Tableau III-16 Analyses à la microsonde électronique sélectionnées des verres altérés et non altérés des laitiers de Příbram (30a) et des scories de Bohutín (B2 et B3): pourcentages pondéraux en oxydes (s - verre sain, a - verre altéré).

Echant. Nature	VERRE - analyses sélectionnées [2]														
	30a s	30a s	30a s	30a s	30a a	30a a	30a a	B3 a	B3 a	B3 s	B2 s	B2 s	B2 s	B2 s	B2 s
SiO ₂	35,74	36,42	35,15	34,26	36,81	37,75	36,13	57,82	55,34	41,35	42,42	35,51	52,68	33,47	43,39
TiO ₂	0,17	0,29	0,31	0,30	0,46	0,22	0,42	0,44	0,49	0,50	0,51	0,20	0,00	0,00	0,21
Al ₂ O ₃	4,58	4,49	4,77	4,31	5,14	4,91	5,29	7,05	6,56	5,34	7,10	3,78	18,75	1,71	6,58
FeO	27,54	26,55	29,00	25,84	25,64	26,28	24,79	13,87	16,18	19,98	11,59	33,29	2,30	41,29	19,80
MnO	2,54	2,67	2,47	3,26	2,04	2,04	1,70	1,84	2,38	2,74	1,91	6,27	0,08	7,32	3,62
MgO	1,21	1,43	1,52	0,64	1,02	1,43	0,98	0,75	0,93	1,09	0,10	1,38	0,05	3,86	0,63
CaO	17,84	19,24	18,28	18,34	15,11	16,48	17,40	2,92	3,26	4,08	4,16	1,71	0,02	0,87	2,37
BaO	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,00	0,11	0,37	4,40	1,77	12,51	0,44	2,57
Na ₂ O	0,07	0,01	0,16	0,32	0,10	0,21	0,19	0,59	0,52	0,50	0,56	0,36	0,51	0,28	0,59
K ₂ O	0,35	0,31	0,15	1,13	0,06	0,11	0,11	3,72	3,13	1,75	2,31	1,22	9,00	0,80	2,98
P ₂ O ₅	1,63	1,87	1,85	1,76	1,99	2,17	1,76	0,32	0,34	0,38	0,59	0,16	0,00	0,10	0,41
Cr ₂ O ₃	0,15	0,00	0,08	0,11	0,07	0,09	0,14	0,04	0,00	0,01	0,03	0,00	0,01	0,12	0,03
PbO	1,77	1,05	0,30	1,41	0,32	1,30	0,98	8,86	9,71	20,45	16,88	5,89	2,20	2,49	9,14
NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,01	0,05	0,00	0,00
ZnO	4,96	3,95	4,92	7,03	2,19	1,94	1,84	0,49	0,47	1,25	5,57	7,45	1,05	6,93	5,53
As ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00
SO ₃	2,29	2,25	2,44	2,92	0,48	0,38	0,28	0,23	0,26	0,13	1,10	0,31	0,00	0,15	0,59
Cl	0,05	0,00	0,00	0,06	0,11	0,06	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	100,88	100,65	101,41	101,67	91,53	95,53	92,05	98,93	99,67	99,90	99,50	99,31	99,21	99,80	98,42

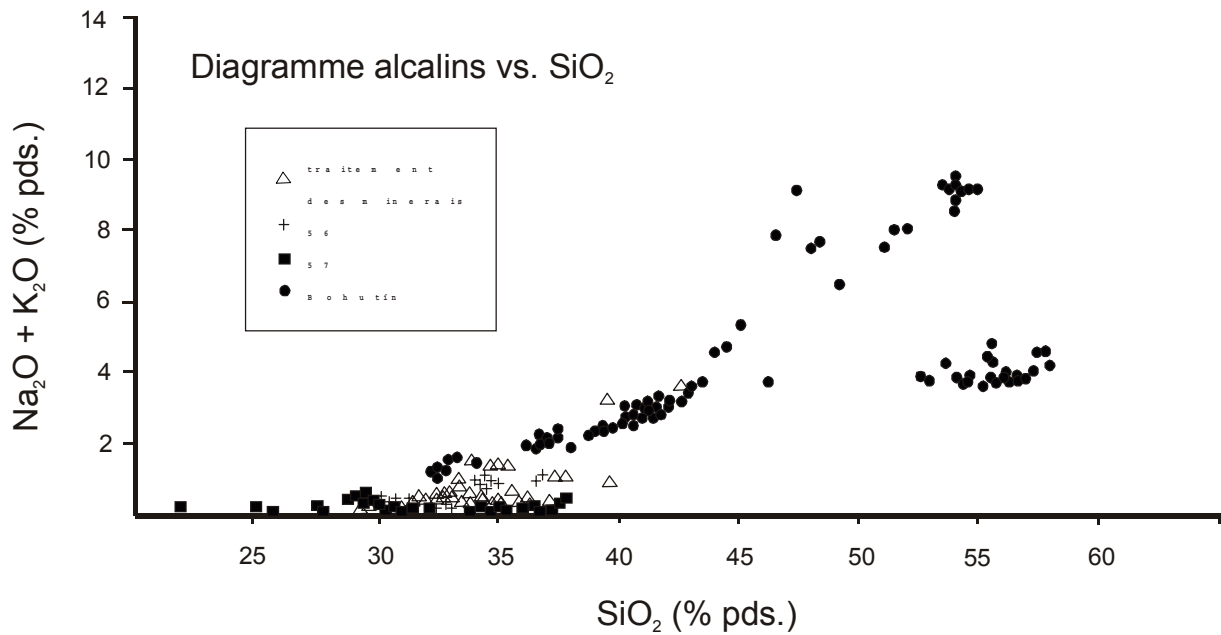


Figure III-16 Analyses des verres des scories de Bohutín et des laitiers de Přebram placées sur le digramme alcalins vs. SiO_2 (nb. d'analyses = 292).

Par contre, les verres des laitiers de Přebram présentent de 30 à 37 % SiO_2 avec des faibles teneurs en Na et K et montrent que ces matériaux sont plus proches à des roches ultrabasiques.

Les diagrammes ternaires FeO-CaO-SiO_2 et $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ (selon Eusden et al., 1999) ont été également appliqués pour la classification des analyses des verres, parce qu'ils représentent les oxydes les plus abondants dans le verre. Dans le diagramme FeO-CaO-SiO_2 , on distingue deux populations différentes (figure III-17). La majorité des verres des laitiers de Přebram se trouve près du centre du diagramme, autour de la température 1200°C , tandis que les verres des scories du Moyen Age sont généralement localisés dans le domaine à deux liquides, à proximité du pôle siliceux.

Comme Eusden et al. (1999), nous avons ajouté les compositions des différents types de matériaux étudiés par Zevenbergen (1994) comme référence dans le diagramme $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ (figure III-18). Les points analytiques des verres des laitiers de Přebram se trouvent, comme dans le cas du digramme précédent, en dessous de 1400°C . Par contre, les verres des scories médiévales sont plus proches du pôle SiO_2 et certains se projettent dans le domaine des mâchefers étudiés par Zevenbergen (1994) (*in* Eusden et al., 1999).

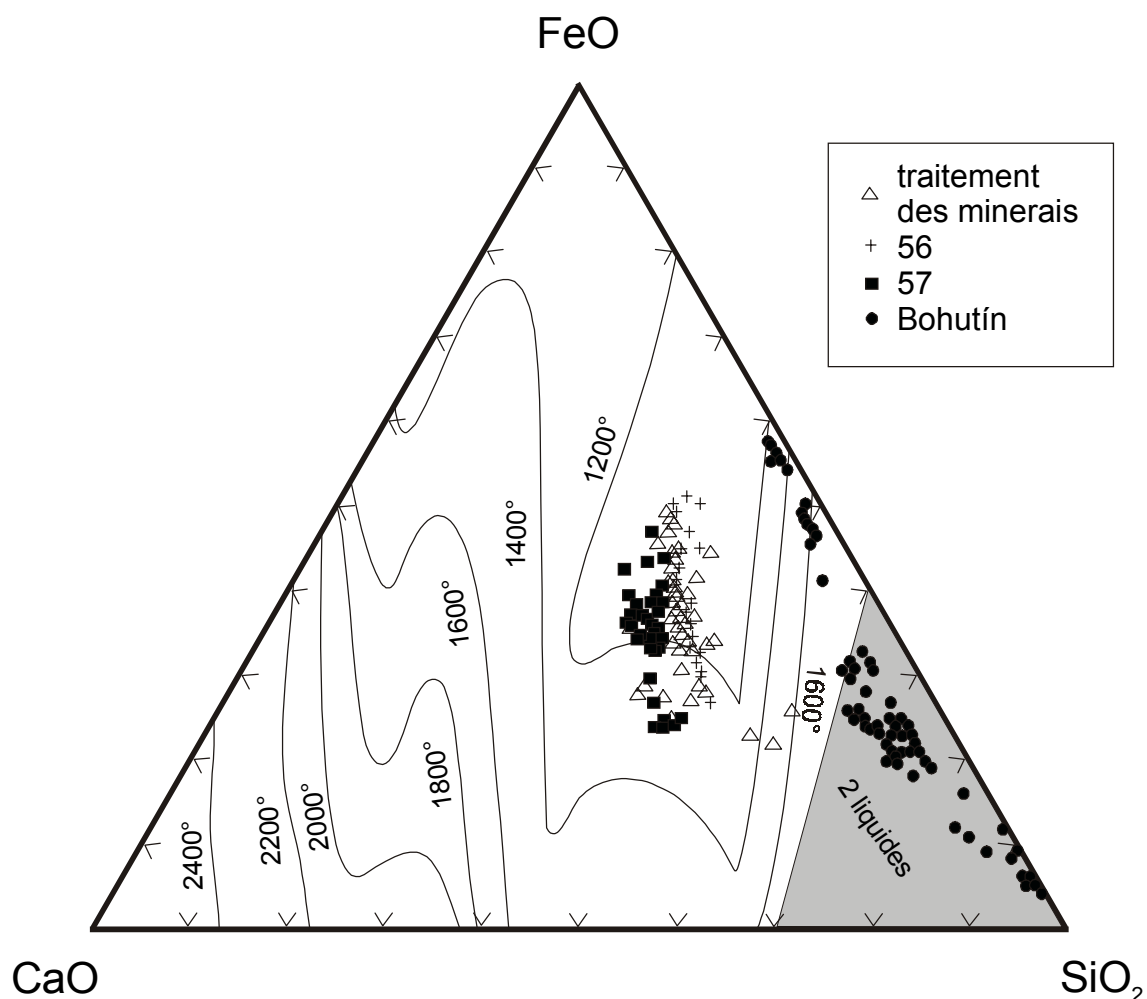


Figure III-17 Projection des analyses des verres sur le diagramme ternaire FeO-CaO-SiO₂ (nb. d'analyses = 292).

Les analyses à la microsonde électronique du verre superficiel et du verre interstitiel effectuées au sein du même échantillon montrent que les différences en composition chimique entre ces deux types de verre ne sont pas extrêmement importantes ; par rapport au verre superficiel, on note un léger enrichissement du verre interstitiel en Na, K et Pb et un léger appauvrissement en Fe, Ca et Mn. Par exemple, pour les laitiers provenant du traitement des minerais, on constate les valeurs moyennes suivantes (verre interstitiel/verre superficiel, en %) : 19,97/23,45 FeO, 16,66/21,28 CaO, 1,45/2,41 MnO, 2,35/0,57 PbO, 0,89/0,87 Na₂O et 1,69/0,72 K₂O. Dans ce cas, les teneurs en Si et en Al restent comparables. Cependant, cette observation n'est pas toujours valable. En effet, les variations de la composition des verres interstitiels, ainsi que des verres superficiels peuvent être plus significatives d'un échantillon à l'autre.

Les verres présentent des teneurs importantes en métaux. La présence des gouttelettes métalliques est partiellement à l'origine de fortes teneurs en Pb et Zn des verres. Cependant, les analyses EDS réalisées sur les verres sains exempts de gouttelettes métalliques montrent également des concentrations fortes en métaux, ce qui signifie que les métaux peuvent être présents dans la structure du verre. Les analyses des verres de Bohutín sont influencées par les gouttelettes métalliques omniprésentes. Les concentrations en Pb peuvent ainsi atteindre 20 % PbO. Le verre provenant des échantillons de Bohutín est moins riche en Ca, suite à la composition initiale de la charge du four (absence de CaCO_3).

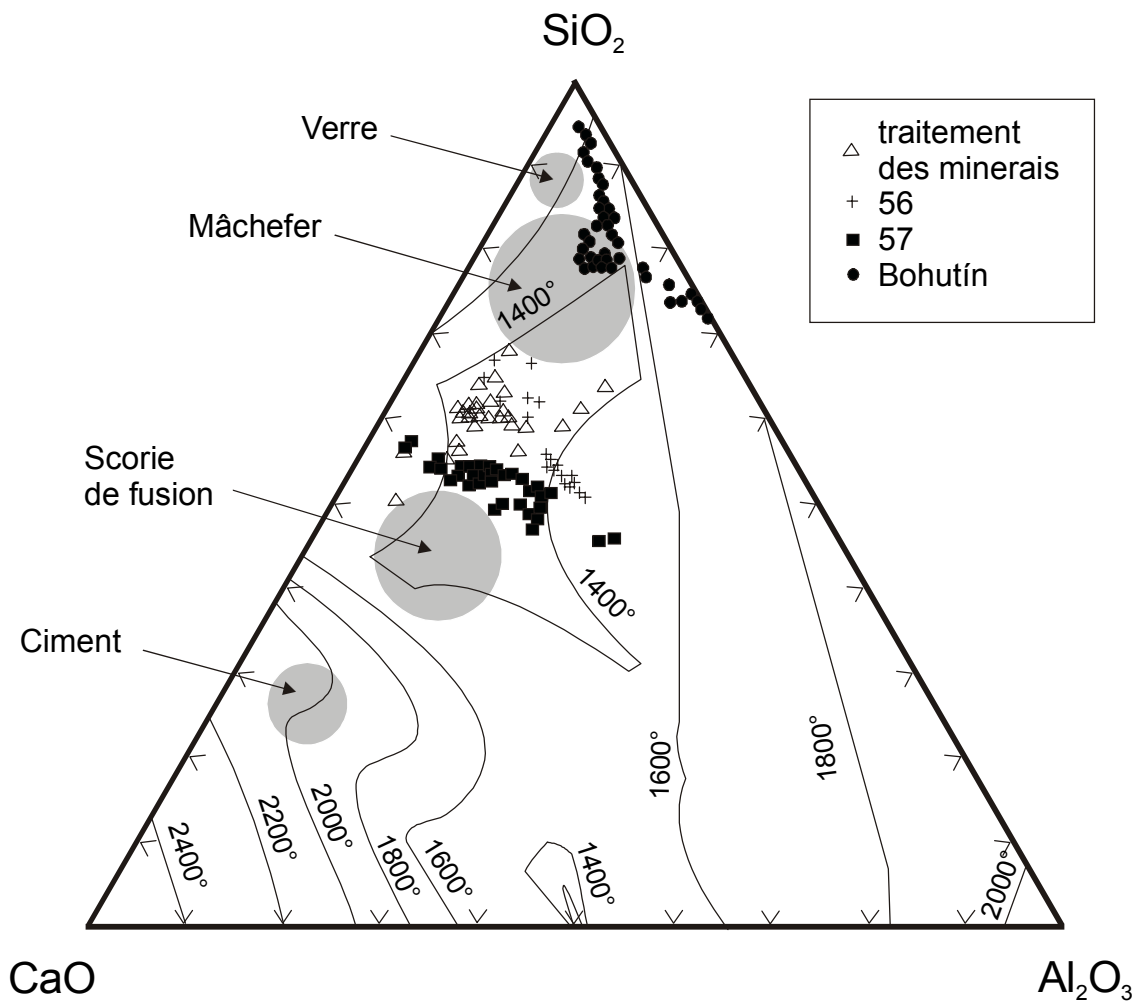


Figure III-18 Projection des analyses des verres sur le diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ (nb. d'analyses = 292).

Au sein de l'échantillon B3 provenant de Bohutín, une dissolution de verre a été observée. Le verre non altéré (de couleur jaune) est plus riche en métaux (Pb, Zn, Fe) et forme après sa

dissolution un verre de couleur rousse qui ne contient aucune bille métallique (voir chapitre IV- *Altération des laitiers*).

3.1.7. Discussion

3.1.7.1. Généralités

- **La température et la vitesse de refroidissement**

Les laitiers issus du traitement des minerais ou des sources secondaires par le procédé de fusion réductrice se forment dans le fourneau où la température moyenne est de 1300°C environ, mais peut exceptionnellement monter jusqu'à 1440°C (Gilchrist, 1989). Les températures dans les bas fourneaux médiévaux ont été très probablement plus basses à cause de l'utilisation d'un combustible moins énergétique – le charbon de bois.

Les observations microscopiques montrent que la présence des phases cristallisées dans le laitier est strictement dépendant d'une vitesse de refroidissement. En règle générale, les scories ou les laitiers rapidement figés ne contiennent pas de clinopyroxène, dont la cristallisation s'effectue exclusivement dans les parties centrales des moules, où la vitesse de refroidissement est la plus faible.

Les scories du Moyen Age sont composées d'olivine et de verre, avec une partie importante de sulfures (galène, wurtzite). La petite quantité de scorie produite dans ce fourneau primitif ne permet pas la cristallisation des phases typiques d'un refroidissement lent (clinopyroxène).

Les laitiers de Příbram provenant du traitement des minerais ont été coulés dans les lingotières de petite taille (environ 120 kg), étant refroidis lentement. En général, ces matériaux contiennent les clinopyroxènes. Leur proportion dans l'association varie selon la position de l'échantillon au sein d'un moule. Parfois (échantillon 30), les clinopyroxènes n'apparaissent qu'en petite quantité sous forme de cristaux minuscules et la masse principale du laitier est composée de cristaux squelettiques d'olivine riche en Ca et de verre. Ce type d'échantillon peut résulter d'un refroidissement plus rapide en montrant une association de phases proche à celle que l'on trouve dans les zones superficielles des laitiers lentement refroidis, avec les proportions des phases similaires.

Les laitiers de Příbram provenant du traitement historique des batteries automobiles (échantillon - type 56) sont fabriqués par la technologie du 'convoyeur à coulée' avec une trempe rapide par un jet d'eau. De plus, le laitier est coulé dans les lingotières en forme de gouttières (30×10 cm). Ainsi, la petite quantité du laitier permet un refroidissement assez rapide en éliminant la formation des clinopyroxènes.

Les laitiers modernes (échantillon - type 57) sont coulés dans les lingotières de grande taille (500 kg environ). Le refroidissement est lent et aucun moyen de trempe n'est utilisé. La zone superficielle (jusqu'à 15-20 cm de profondeur) montre une association exempte de clinopyroxène laquelle est composée de spinelle, de mélilite et surtout d'olivine. Les zones plus profondes se révèlent de plus en plus riches en clinopyroxène. Cependant, la proportion de clinopyroxène dans ces zones n'a pas pu être calculée à cause de la petite taille (20×20×20 cm) de l'échantillon obtenu par le directeur de l'usine. L'échantillon étudié est donc principalement composé d'une association de phases contenant une très faible proportion de clinopyroxène.

- **Rôle de la chimie globale**

La composition chimique des phases est très liée à la composition chimique globale des échantillons, et par conséquent à l'origine de leur fabrication. Suite à une faible concentration en CaO dans le fourneau du Moyen Age, les phases porteuses de Ca, comme la mélilite, ne se forment pas et les olivines sont plus proches du pôle ferrifère (fayalite). Par contre, les laitiers de l'usine de Příbram reflètent un ajout de la castine dans la charge du fourneau. Par conséquent, dans le laitier cristallisent les mélilites et les clinopyroxènes qui sont les phases porteuses de Ca, et les olivines, dont la composition est plus variable, mais qui peuvent être également très proches d'un pôle riche en Ca.

Pendant la fusion réductrice, la quasi totalité du zinc peut être vaporisée ou dissoute dans le liquide silicaté (scorie, laitier) (Beránek et al., 1984, Gilchrist, 1989). Selon Gilchrist (1989), jusqu'à 20 % ZnO peut être présent dans le laitier. Par conséquent, le zinc vaporisé peut se condenser en formant des oxydes, ou des gouttelettes de ZnS piégées par le laitier (Chaudhuri & Newesely, 1993). On note qu'une partie très importante de zinc entre dans la structure des silicates et du verre. Plus particulièrement, les vitrifiats provenant du traitement des minerais (scories de Bohutín, laitiers de Příbram - type 30) sont riches en Zn, et révèlent un piégeage plus significatif de cet élément dans la structure des silicates et des oxydes.

Récemment, un grand nombre de travaux ont été effectués sur les scories et laitiers de la métallurgie du fer et des métaux non-ferreux. Malheureusement, ces travaux mentionnent parfois les phases déterminées par les méthodes semi-quantitatives et ne mettent pas en évidence leurs compositions détaillées (par exemple Gee et al., 1997). La confrontation avec de rares travaux complets et la discussion sur les différentes phases sont présentées ci-après.

3.1.7.2. Les clinopyroxènes

Les clinopyroxènes sont assez fréquents dans les matériaux vitrifiés. Les études publiées montrent que les clinopyroxènes s'y trouvent sous forme de : (i) diopside et augite-aegirine dans les mâchefers (Clozel-Leloup et al., 1999), (ii) hédénbergite dans les laitiers métallurgiques (Chaudhuri & Newesely, 1993, Wearing 1983) et (iii) fassaïtes titanifères dans les laitiers métallurgiques (Butler, 1977). La composition des clinopyroxènes varie d'une façon significative selon le processus de fusion, mais aussi selon la composition chimique des matériaux traités. Les teneurs importantes en Ca dans les clinopyroxènes de Příbram résultent de la quantité importante de CaCO_3 dans la charge du fourneau. Très probablement, les débris de fer ajoutés dans la charge sont à l'origine de fortes teneurs en Fe. Dans le diagramme de Poldevaart & Hess (figure III-4), certains points analytiques se trouvent dans le domaine > 50 % mol. du pôle wollastonite et semblent ne pas correspondre aux clinopyroxènes. Selon Morimoto (1989), ceci peut être due à la présence non négligeable du pôle zincifère – petedunnite ($\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$) qui, en le comptant ensemble avec le pôle ferrifère et magnésien, déplace les analyses au-dessus de la limite de 50 % mol. de $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$. En effet, dans le 'diagramme Q-J' proposé par Morimoto (1989), les analyses se trouvent à proximité de la limite $Q + J = 1,5$ où l'effet de petedunnite et johannsenite doit être considéré (pour consulter le 'diagramme Q-J', voir Morimoto, 1989). Les analyses à la microsonde électronique ont révélé que les concentrations en Pb peuvent atteindre 0,31 % PbO. Cependant, Morimoto (1989) ne mentionne aucun site cristallographique capable de piéger le plomb dans la structure du clinopyroxène. Mais les observations au microscope électronique à balayage montrent que les cristaux de clinopyroxène contiennent des inclusions micrométriques de phases métalliques qui peuvent être à l'origine des teneurs plus élevées en PbO.

3.1.7.3. Les mélilites

Les mélilites sont les phases courantes dans les laitiers (Butler, 1977, Wearing, 1983, Kucha et al., 1996, Scott et al., 1986). Elles représentent les phases porteuses de Ca les plus importantes dans le système étudié. Par contre, les laitiers provenant de Bohutín (XIII^e siècle) ne contiennent pas de mélilite : son absence est en partie due à la basse température dans le bas fourneau, mais aussi à la faible teneur en Ca dans la scorie qui naturellement limite la formation des phases riches en Ca. En se basant sur les observations microscopiques des laitiers de Příbram, les mélilites semblent cristalliser précocement, juste après ou simultanément avec les spinelles.

Les mélilites des laitiers provenant du traitement des minerais sont riches en Zn. Les proportions des différents pôles montrent que la hardystonite ($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$) représente souvent le pôle prépondérant. Les mélilites étudiées par Kucha et al. (1996) proviennent des laitiers issus de la métallurgie du plomb et plus spécialement du traitement des minerais de Pb-Zn. Ces mélilites révèlent des concentrations en Zn comparables (jusqu'à 7 % ZnO). Les laitiers provenant du traitement des batteries automobiles contiennent des mélilites plus riches en pôle sodique. Ceci peut être dû au traitement d'autres sources secondaires de Pb, en particulier des crasses riches en Na provenant du procédé Harris et étant traitées ensemble avec des batteries automobiles. Par rapport aux mélilites de Příbram, les mélilites des mâchefers (Eusden et al., 1999) sont plus riches en Mg et Al, et contiennent donc un pourcentage plus élevé de géhlénite et d'åkermanite.

Les teneurs en plomb dans les mélilites de Příbram peuvent atteindre 0,89 % PbO (valeur moyenne 0,23 %). En comparaison avec d'autres silicates, cette valeur paraît plus élevée et pour cette raison le plomb a été pris en compte dans le calcul de la formule structurale. Il est probable que le plomb entre dans la structure de la mélilite en remplaçant le calcium dans le site irrégulier. Cependant, les teneurs en Pb plus élevées peuvent également résulter des inclusions métalliques de taille micrométrique.

3.1.7.4. Les olivines

Les olivines sont les phases les plus abondantes dans les vitrifiats étudiés. Leur présence dans les scories et les laitiers a été mentionnée par plusieurs auteurs (Kucha et al., 1996, Chaudhuri & Newesely, 1993, Gasser et al., 1996, Lastra et al., 1998). Les observations microscopiques et les analyses chimiques des olivines montrent que leur composition chimique varie significativement en fonction des phases associées. Les olivines des scories médiévales sont les fayalites quasiment pures. Leur composition chimique est liée à un manque de CaCO_3 dans la charge du fourneau et donc à une faible teneur en Ca dans la scorie finale. Pour les olivines des laitiers de Příbram, la teneur en CaO varie selon les proportions des phases dans le laitier. Dans certains laitiers lentement refroidis (par exemple échantillon PSII), la formation de grands cristaux des phases porteuses de Ca (mélilites, clinopyroxènes) rend le liquide final appauvri en Ca. Dans ce cas, c'est une olivine ferrifère qui apparaît. Ce type d'olivine a été également observé par Chaudhuri & Newesely (1993) dans les scories de Harz (teneur maximale en de 3,34 % CaO). En revanche, dans les laitiers plus rapidement refroidis (échantillons - types 30 et 56, échantillon - 57, zone 0-15 cm de profondeur), les mélilites et les clinopyroxènes forment des cristaux de plus petite taille et le liquide résiduel est

suffisamment enrichi en Ca pour permettre la cristallisation des olivines calciques. Dans ce type d'échantillons, l'olivine est la phase la plus abondante et sa composition chimique s'approche de la kirschsteinite (olivine de Ca-Fe).

Les olivines sont les phases porteuses de Mn les plus importantes dans les vitrifiats étudiés (jusqu'à 9,33 % MnO, valeur moyenne : 3,14 %). Des valeurs similaires ont été notées par Folco & Mellini (1997) dans les kirschsteinites d'une météorite de Vulcano Laziale (VLM). Ils supposent que les concentrations plus élevées en Mn dans les olivines reflètent les conditions réductrices et confirment, que'en comparaison avec d'autres phases, l'olivine concentre fortement le manganèse. Le zinc est aisément piégé dans la structure de l'olivine en remplaçant le fer divalent (Chaudhuri & Newesely, 1993, Ericsson & Filippidis, 1986). En particulier, les scories médiévales contiennent des fayalites les plus riches en ZnO (jusqu'à 8,64 % ZnO). Cependant, une partie de Zn analysé peut provenir des inclusions micrométriques de phases métalliques, surtout dans les scories du Moyen Age. Les teneurs élevées en Pb ont été notées pour les olivines des scories médiévales (jusqu'à 0,97 % PbO). Cependant, le Pb^{2+} avec un grand rayon ionique (1,19 Å), ne peut pas rentrer dans la structure de l'olivine. Il est fort probable que la fayalite des scories de Bohutín contient des gouttelettes riches en Pb qui peuvent influencer les analyses à la microsonde électronique.

3.1.7.5. Les grenats

Les grenats sont les phases fréquemment observées dans les skarns, notamment le pôle andradite (grenat riche en Ca et Fe^{3+}) (Deer et al., 1982). Par rapport aux mélilites, olivines et clinopyroxènes, la présence des grenats dans les scories et les laitiers métallurgiques a été rarement signalée (Butler, 1978). Parmi les nombreux laitiers provenant de Příbram, la présence des grenats est limitée aux laitiers actuels ; selon toute vraisemblance, la formation des grenats apparaît exclusivement pendant le refroidissement lent du laitier, ce qui est le cas des laitiers modernes. D'ailleurs, Butler (1978) a montré que la « trempe » des laitiers métallurgiques de Sn restreint la cristallisation du grenat ; en revanche, ce dernier est plus fréquent dans les laitiers lentement refroidis.

Comme toutes les phases silicatées des laitiers de Příbram, les grenats sont riches en Ca et Fe. Des teneurs élevées en Al ont été également observées. Les grenats étudiés sont les phases les plus riches en Ti des scories et des laitiers métallurgiques de Příbram (jusqu'à 5,28 % de TiO_2). A noter que l'échantillon 57 est le plus riche en Ti (voir tableau III-1). Cette teneur relativement élevée n'a rien d'exceptionnel, car de nombreux travaux ont montré que les grenats naturels peuvent contenir jusqu'à 15 % de TiO_2 environ (Huggins et al., 1977b). La

composition complexe du grenat de Příbram indique une solution solide de différents pôles où l'andradite semble être le pôle prédominant. La diffraction aux rayons X a révélé les raies principales de l'andradite mais aussi de l'almandine, ce qui n'est pas un phénomène courant pour une phase de composition homogène et sans zonation. Pendant cette étude, un nombre limité d'analyses ponctuelles à la microsonde électronique ne permet pas de préciser les variations de la composition chimique des grenats au sein de l'échantillon. Par conséquent, il est fort probable que certaines zones de l'échantillon peuvent contenir les grenats plus riches en almandine.

3.1.7.6. Les spinelles

Les spinelles sont les phases très souvent rencontrées dans les matériaux vitrifiés de type laitier (Wearing, 1983, Kucha et al., 1996, Chaudhuri & Newesely, 1993, Lastra et al., 1998) ou de mâchefer (Eusden et al., 1999, Clozel-Leloup et al., 1998). Les spinelles sont précoces dans les laitiers de Příbram. Ils sont souvent inclus dans les phases cristallisant plus tard (surtout dans les mélilites). Les spinelles sont les seules phases porteuses de Cr et des phases importantes porteuses de Zn et de Fe^{3+} . Apparemment, ils concentrent une part importante de Fe^{3+} présent dans le système malgré des conditions réductrices dans le fourneau. Les teneurs en Zn sont importantes surtout dans les spinelles des échantillons provenant du traitement des minerais (jusqu'à 19,91 % ZnO), à cause d'un pourcentage élevé de gahnite ($ZnAl_2O_4$). Les spinelles des laitiers belges provenant du traitement des minerais de Pb-Zn montrent des teneurs maximales en ZnO comparables (18,48 %) (Kucha et al., 1996). Les teneurs plus élevées en Cr dans les spinelles des laitiers historiques peuvent résulter du traitement des minerais contenant également des minéraux de Ni et Cr, même si leur abondance est faible dans le district minier de Příbram. La présence du chrome a été notée dans les spinelles provenant de la nouvelle technologie de traitement des batteries. Les teneurs anormalement élevées en SiO_2 (jusqu'à 5,52 % SiO_2) sont comparables à celles dans les REFIOM (Résidus d'Épuration de Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères) étudiés par le BRGM (Barbier et al., 1996). Le pôle siliceux est dans les spinelles de Příbram exprimé comme un spinelle inverse de composition Fe_2SiO_4 . Les teneurs importantes en silicium, atteignant 5 % SiO_2 ont été également signalées dans les magnétites naturelles (Shcheka et al., 1977). Lehmann & Roux (1984) ont montré, que les spinelles de Ni artificiels peuvent contenir 5,5 % SiO_2 .

3.1.7.7. Le verre

La présence du verre est typique des matériaux de type laitier. Sa quantité dans les scories et les laitiers dépend strictement de la vitesse de refroidissement du liquide silicaté. Les observations microscopiques montrent que les scories médiévales contiennent la quantité la plus importante du verre, provenant probablement du refroidissement quasi instantané de la petite quantité de scorie produit par le bas fourneau. Au contraire, les verres des échantillons lentement refroidis sont soit en faible quantité, soit ils contiennent des inclusions des silicates (probablement des olivines) sous forme de cristaux en peigne inférieures à 1 μm . Dans ce cas, il est très difficile d'éviter la pollution des analyses, et le verre sain est délicat à analyser. Pour le calcul des coefficients de partage de Zn entre le verre et les phases cristallisées (Ettler et al., 2000), seules les analyses reproductibles du verre ont été utilisées.

Les analyses des verres à la microsonde électronique placées dans le diagramme alcalins vs. SiO_2 (figure III-16) montrent que les verres des laitiers présentent de faibles teneurs en métaux alcalins (Na, K) et que la teneur en SiO_2 est proche de celle des roches ultrabasiques. Les verres des scories médiévales sont plus riches en SiO_2 . Ceci pourrait être due à la cristallisation limitée des silicates (fayalites), qui n'a que faiblement diminué la concentration en SiO_2 dans le liquide résiduel. De plus, les observations microscopiques ont mis en évidence l'existence du verre à proximité des fragments partiellement fondus de la gangue siliceuse. Des analyses à cet endroit révèlent un verre enrichi en silicium. Le diagramme de la figure III-16 montre que les verres de Příbram et de Bohutín sont moins riches en Na et K que les verres des mâchefers étudiés par Eusden et al. (1999). Par contre, le positionnement des points analytiques dans les diagrammes ternaires FeO-CaO-SiO_2 et $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ montre que les verres des scories médiévales se trouvent dans le domaine de haute température comme les verres superficiels isotropes des mâchefers (Eusden et al., 1999). Les verres interstitiels des mâchefers (Eusden et al., 1999) se trouvent également dans le domaine proche de celui des verres des laitiers de Příbram. Ces verres, notamment les verres superficiels, correspondent bien aux températures possibles de fusion dans les fourneaux (en-dessous de 1400°C).

Malgré les températures certainement inférieures à 1400°C dans les bas fourneaux médiévaux, les verres des scories de Bohutín indiquent des températures nettement plus élevées, autour de 1600°C . Le même phénomène est observé pour les verres superficiels des mâchefers. Eusden et al. (1999) l'expliquent par l'existence de 'hot spots' dans le four de combustion. Malgré cela, la présence des 'hot spots' à 1600°C dans les fourneaux du Moyen Age est quasi impossible. La température aussi élevée est même aujourd'hui rarement atteinte

dans les fours à cuve modernes utilisés pour le traitement des sources de Pb. Dans les diagrammes ternaires présentés, la position des analyses de verres des scories médiévales est visiblement provoquée par de fortes teneurs en Si. Pour expliquer ce fait, il faut se rappeler que la présence des fragments de la gangue siliceuse partiellement fondue peut former un verre particulièrement riche en Si. Suite à un refroidissement rapide, le verre riche en Si n'est que partiellement mélangé avec le reste du liquide fondu.

3.1.8. Estimation des pourcentages des phases

Le pourcentage des différentes phases au sein de l'échantillon varie significativement selon leur position par rapport à la surface figée du moule. L'estimation du pourcentage des différentes phases est également difficile à effectuer à cause de la petite taille des cristaux (< quelques μm). Par conséquent, « le compteur de points », un appareillage fréquemment utilisé en géologie ne peut pas être employé.

Un logiciel de traitement d'images VISILOG™ (version 5.1), couplé au microscope électronique à balayage, a été utilisé pour estimer les pourcentages des phases à partir des photos MEB. Il faut noter que certaines phases possèdent le même niveau de gris (par exemple la mélilite et le clinopyroxène de l'échantillon 57) et il est donc impossible de les distinguer par l'analyse d'images. Seul l'échantillon 56 a été analysé par cette méthode avec les résultats suivants (en % de surface) : mélilite (40), olivine (37), spinelle (10), verre (7), sulfures et phases métalliques (6).

Le calcul matriciel utilisé par Le Forestier & Libourel (1998) pour les REFIOM n'a pas pu être appliqué dans notre cas, car les laitiers métallurgiques contiennent moins de phases par rapport aux REFIOM et le choix des éléments pour ce calcul est très limité.

3.2. Sulfures et autres phases métalliques

Les sulfures et les autres phases métalliques, observés au microscope optique et au microscope électronique à balayage, ont été analysés à la microsonde électronique. Les sulfures qui forment des gouttelettes micrométriques dans la matrice silicatée sont parfois délicats à analyser, leur taille étant voisine ou inférieure à la taille du faisceau électronique de la microsonde. Pour cette raison, seules les gouttelettes métalliques simples ou polyphasées d'une taille supérieure à 10 μm ont été analysées.

3.2.1. Sulfures

3.2.1.1. Galène (PbS)

L'étude microscopique a montré que la galène est une phase courante dans les mattes, ainsi que dans les laitiers. La plupart des gouttelettes micrométriques dispersées dans le verre interstitiel sont composées soit de galène, soit de plomb natif difficiles à distinguer l'un de l'autre. Cependant, la galène semble être plus fréquente, comme le montrent les analyses EDS au MEB, mais aussi la diffraction aux rayons X. Au total, 23 analyses ponctuelles de la galène ont été effectuées à la microsonde électronique (les analyses sélectionnées sont consignées dans le tableau III-17). La composition chimique de la galène varie légèrement selon la provenance. La composition de la galène des laitiers de Příbram (tableau III-17) correspond à la formule $(\text{Pb}_{0,97}\text{Sn}_{0,02}\text{Cu}_{0,03})_{1,02}\text{S}_{1,00}$. En revanche, la galène des scories provenant du site de Bohutín montre un léger enrichissement en Cu (3 % at. environ). Cette analyse correspond à la formule $(\text{Pb}_{0,97}\text{Cu}_{0,06})_{1,03}\text{S}_{1,00}$. Le logiciel de Burnham (1962) a été utilisé pour calculer les valeurs d et le paramètre de la maille cristalline à partir du diagramme de poudre effectué sur l'échantillon 30a (tableau III-18).

3.2.1.2. Wurtzite (ZnS)

La phase à composition ZnS est courante dans les mattes massives, dans les intercroissances complexes, ainsi que dans les laitiers sous forme de gouttelettes métalliques. Dans les mattes, elle forme des baguettes quasi automorphes, longues de plusieurs centaines de μm , tandis que dans les laitiers elle est omniprésente sous forme de gouttelettes, parfois arrangées en peignes de quelques μm . Les diffractogrammes obtenus sur les laitiers silicatés mettent en évidence une phase sulfurée proche de wurtzite. Un échantillon de la matte (72b) a été examiné par la diffraction aux rayons X dans le but de déterminer, si la phase à composition ZnS possède une

structure de wurtzite ou de sphalérite. Une diffraction aux rayons X avec un dispositif de collimateur a été mise en œuvre avec les conditions analytiques suivantes : angle $26-31^\circ 2\theta$ (champs des raies principales des deux phases concernées), pas de $0,01^\circ$, temps de comptage 10 sec. Le passage a été répété trois fois et les intensités des raies ont été accumulées et intégrées pour obtenir les valeurs minimales de bruit de fond. Cette méthode a permis de constater que la phase à composition ZnS a une structure de wurtzite également dans les mattes massives (figure III-19).

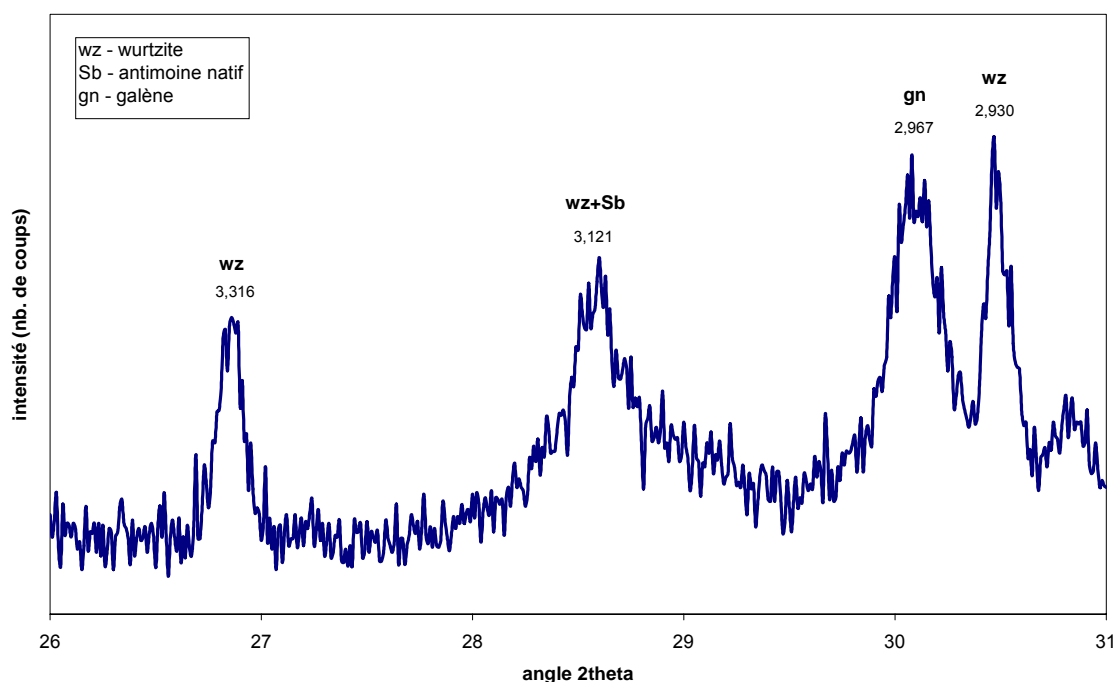


Figure III-19 Diffractogramme d'une matte complexe (échantillon 72d) composée d'un assemblage myrmékitique à « ZnS » et pyrrhotite (pas montré) avec des gouttelles de plomb et d'antimoine natifs. Ce diagramme montre que la phase à composition ZnS possède une structure de wurtzite.

Au total, 33 analyses ponctuelles ont été effectuées à la microsonde électronique (les analyses sélectionnées sont données dans le tableau III-17). Ces analyses ont révélé une concentration importante de fer remplaçant le zinc dans la structure de cette phase. Le rapport Fe/Zn varie en fonction de la forme des cristaux : les baguettes dans les mattes montrent des teneurs plus importantes en Fe que les gouttelettes des laitiers. Dans une scorie de Bohutín (XIII^e siècle), la phase de composition ZnS a été observée dans une gouttelette métallique polyphasée. La diffraction aux rayons X sur la même scorie révèle qu'il s'agit d'une phase à structure de wurtzite. En comparaison avec les phases (Zn,Fe)S des laitiers plus récents, cette dernière est

plus riche en Cu et plus pauvre en Fe. Le tableau III-18 présente l'indexation du diagramme de poudre de la wurtzite (échantillon 30a). Les valeurs d et les paramètres de la maille cristalline ont été calculés en utilisant le logiciel d'affinement de Burnham (1962).

Tableau III-17 Analyses à la microsonde électronique des différentes phases métalliques (sulfures et arséniures) des laitiers et mattes de Příbram et de Bohutín : pourcentages pondéraux et atomiques (Nb.- nombre d'analyses ponctuelles effectuées à la microsonde électronique ; B2-échantillon de Bohutín ; * - gouttelette de wurtzite dans le laitier, # - baguette de wurtzite dans la matte complexe ou dans une gouttelette métallique de grande taille).

PHASES METALLIQUES – analyses sélectionnées [1]												
Echant.	15b	B2	15b	15b	26b	26b	B2	63a	Echant.	20a	15b	
Phase	galène	galène	digénite	bornite	ZnS*	ZnS#	ZnS#	pyrrhotite	Phase	löllingite	koutekite	
Zn	0,00	0,00	0,02	0,00	58,88	53,40	57,16	0,04	Zn	0,28	0,00	
Sn	0,88	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,07	Sn	0,01	0,00	
Fe	0,01	0,08	0,94	13,02	7,20	12,16	6,24	61,14	Fe	24,46	0,00	
S	13,38	13,38	20,91	26,87	33,09	33,74	32,97	36,15	S	0,15	0,03	
As	0,05	0,00	0,20	0,05	0,05	0,00	0,07	0,10	As	71,01	29,52	
Ni	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Ni	1,09	0,16	
Ag	0,00	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00	0,01	0,08	Ag	0,03	0,03	
Cu	0,81	1,67	77,46	56,05	0,04	0,10	1,29	0,27	Cu	0,00	67,50	
Pb	84,51	84,55	0,31	0,68	0,00	0,06	0,30	0,11	Pb	0,00	0,00	
Si	0,08	0,02	0,03	0,75	0,00	0,00	0,04	0,05	Si	0,08	0,55	
Sb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	Sb	2,83	1,28	
Total	99,73	99,70	100,08	97,42	99,26	99,46	98,16	98,01	Ca	0,03	0,00	
									Total	99,98	99,07	
									% atomiques			
Zn	0,00	0,00	0,02	0,00	43,66	39,11	42,90	0,03	Zn	0,30	0,00	
Sn	0,88	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	Sn	0,01	0,00	
Fe	0,02	0,17	0,89	11,91	6,25	10,43	5,48	49,08	Fe	30,48	0,00	
S	49,32	48,92	34,43	42,82	50,03	50,38	50,46	50,56	S	0,33	0,06	
As	0,08	0,00	0,14	0,03	0,03	0,00	0,05	0,06	As	65,96	26,79	
Ni	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Ni	1,29	0,19	
Ag	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	Ag	0,02	0,02	
Cu	1,51	3,08	64,34	45,06	0,03	0,07	1,00	0,19	Cu	0,00	72,22	
Pb	48,20	47,83	0,08	0,17	0,00	0,02	0,07	0,02	Pb	0,00	0,00	
Sb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	Sb	1,62	0,71	
									formule chimique			
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,87	0,78	0,85	0,00	Zn	0,00	0,00	
Sn	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Sn	0,00	0,00	
Fe	0,00	0,00	0,03	1,11	0,12	0,21	0,11	0,97	Fe	0,90	0,00	
S	1,00	1,00	1,00	4,00	1,00	1,00	1,00	1,00	S	0,01	0,00	
As	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	As	1,95	1,95	
Ni	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Ni	0,04	0,01	
Ag	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Ag	0,00	0,00	
Cu	0,03	0,06	1,87	4,21	0,00	0,00	0,02	0,00	Cu	0,00	5,25	
Pb	0,97	0,97	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	Pb	0,00	0,00	
Sb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Sb	0,05	0,05	
									formule chimique			
Nb.	8	15	15	11	10	4	19	15	Nb.	14	8	

Tableau III-18 Indexation des diagrammes de poudre de la galène et de la wurtzite du laitier de Příbram (échantillon 30a). Références : Swanson. & Fuyat., Natl. Bur. Stand (U.S.) Circ. 539, II, 18 (1953) ; McMurdie, H. et al., Powder Diffraction, 1, 77 (1986).

GALENE - laitier de Příbram (échant. 30a) groupe spatial Fm3m						Galène (syn.) Swanson & Fuyat (1953) JCPDS file 05-0592	
<i>diff., CuKα</i>						<i>diff., CuKα</i>	
h	k	l	I_{obs}	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{obs}	d_{obs} (Å)
1	1	1	28	3,431	3,429	84	3,429
2	0	0	58	2,967	2,969	100	2,969
2	2	0	16	2,099	2,099	57	2,099
3	1	1	24	1,792	1,791	35	1,790
2	2	2	13	1,714*	1,714	16	1,714
* interférence avec spinelle						plus 14 raies	
a_0 (Å)= 5,939(2)						a_0 (Å)= 5,9362	
WURTZITE - laitier de Příbram (échant. 30a) groupe spatial P6 ₃ me						Wurtzite-2H (syn.) McMurdie (1986) JCPDS file 36-1450	
<i>diff., CuKα</i>						<i>diff., CuKα</i>	
h	k	l	I_{obs}	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{obs}	d_{obs} (Å)
1	0	0	18	3,311	3,314	100	3,3099
0	0	2	40	3,127	3,126	84	3,1292
1	0	1	100	2,935*	2,928	87	2,9259
1	0	2	6	2,275	2,274	28	2,2734
1	1	0	25	1,913	1,913	81	1,9102
1	0	3	25	1,763	1,764	54	1,7642
2	0	0	4	1,656	1,657	11	1,6543
1	1	2	15	1,632°	1,632	47	1,6302
* interférence avec olivine Ca-Fe ° interférence avec spinelle						plus 24 raies	
a_0 (Å)= 3,826(2) c_0 (Å)= 6,252(5)						a_0 (Å)= 3,82098(8) c_0 (Å)= 6,2573(2)	

3.2.1.3. Bornite (Cu₅FeS₄)

La bornite peut être considérée comme l'une des phases principales des mattes. Au total, 11 analyses ponctuelles ont été effectuées à la microsonde électronique. Une analyse représentative est donnée dans le tableau III-17. Elle correspond à la formule Cu_{4,21}Fe_{1,11}S_{4,00} qui montre un léger enrichissement en fer et en cuivre par rapport à la formule

stœchiométrique. Par ailleurs, des teneurs élevées en Si ont été mises en évidence dans les bornites analysées (jusqu'à 0,79 %). La plupart des analyses de la bornite présente un total déficitaire (autour de 97 %). En dépit des recherches effectuées au MEB (analyse EDS), aucun autre élément n'a été détecté.

3.2.1.4. Pyrrhotite (Fe_{1-x}S)

La pyrrhotite est assez fréquente et représente l'un des principaux porteurs de fer dans les mattes. La pyrrhotite n'a pas été observée dans les échantillons médiévaux ; toutes les analyses ont été effectuées sur les mattes de Příbram. Au total, 15 analyses ont été réalisées à la microsonde électronique. Une analyse représentative (tableau III-17) correspond à une formule $\text{Fe}_{0,97}\text{S}_{1,00}$. Par conséquent, comme pour les pyrrhotites naturelles, les pyrrhotites étudiées sont déficitaires en Fe par rapport à la formule stœchiométrique idéale (Deer et al., 1992). Certaines analyses de pyrrhotite montrent une teneur significative en Cu (jusqu'à 0,25 % at.), très probablement due à une contamination par les phases associées riches en Cu (en particulier de la bornite). Cependant, cet élément peut également entrer dans la structure de pyrrhotite (Deer et al., 1992).

3.2.1.5. Digénite ($\text{Cu}_{9+x}\text{S}_5$)

La digénite est une phase rare. Elle a été observée exclusivement dans les échantillons de mattes riches en Cu provenant des haldes de Příbram. Elle présente les caractéristiques optiques similaires à celles de la chalcocite (plages bleuâtres). Par contre, les analyses à la microsonde électronique (15 analyses ponctuelles) révèlent qu'il s'agit plutôt de la digénite, d'ailleurs plus stable à haute température (Roseboom, 1966). Une analyse représentative (tableau III-17) indique la formule suivante : $(\text{Cu}_{9,35}\text{Fe}_{0,15})_{9,50}\text{S}_{5,00}$.

Les faibles teneurs en Fe peuvent être liées à l'influence des phases métalliques associées ou à la présence de fer dans la structure de la digénite. En effet, la digénite ($\text{Cu}_{9+x}\text{S}_5$) accepte volontiers le fer, en substitution de Cu dans sa structure (Morimoto & Kullerud, 1963). A haute température, il existe une solution solide entre la bornite et la digénite (Craig & Scott, 1974). Morimoto & Kato (1970) ont signalé 1,1 % at. de Fe dans les digénites naturelles de basse température (Butte, Montana), mais aussi des teneurs comparables dans les digénites synthétisées à 500°C. Craig & Scott (1974) montrent qu'en-dessous de 335°C, les teneurs en Fe dans la digénite associée à la bornite peuvent atteindre 15 % at. environ.

3.2.2. Arséniures

3.2.2.1. Löllingite (FeAs₂)

La löllingite est une phase rare dans les matériaux étudiés. Au total, 14 analyses ponctuelles ont été effectuées à la microsonde électronique, en particulier dans les gouttelettes métalliques et dans les intercroissances complexes de plus grande taille (jusqu'à 300 µm de diamètre). Une analyse représentative de la löllingite (tableau III-17) correspond à la formule (Fe_{0,90}Ni_{0,04})_{0,94}(As_{1,95}Sb_{0,05})_{2,00}. Toutes les analyses montrent des teneurs élevées en Ni et Sb. En effet, le composé FeAs₂ est isostructural avec NiSb₂ ayant une structure de type C18 (orthorhombique - marcasite FeS₂) (Hansen & Anderko, 1958, Smithells, 1962, JCPDS file 11-0699).

3.2.2.2. Koutekite (Cu_{5-x}As₂)

La koutekite est un minéral ayant en lumière réfléchie non analysée des propriétés optiques proches de celles de la chalcocite (cristaux bleutés). Cependant son pouvoir réflecteur est nettement plus élevée et elle présente une forte anisotropie. Les analyses réalisées à la microsonde électronique (8 points) ont permis de calculer la formule (Cu_{5,25}Ni_{0,01})_{5,26}(As_{1,95}Sb_{0,05})₂ (tableau III-17). Par rapport à la formule structurale stœchiométrique, la koutekite étudiée est plus riche en Cu. Les teneurs importantes en Ni et en Sb proviennent très probablement du composé Ni₅Sb₂ qui est isostructural avec la koutekite (maille quadratique déterminée pour le composé Ni₅Sb₂ de haute température) (Hansen & Anderko, 1958).

3.2.3. Autres composés intermétalliques

3.2.3.1. Composés intermétalliques de As

Deux composés intermétalliques d'arsenic ont été observés et étudiés au MEB et à la microsonde électronique : Fe₂As (3 points d'analyse) et PbSnAs₂ (6 points d'analyse) (tableau III-19).

Le composé Fe₂As est beaucoup plus complexe que la formule idéale. En effet, les analyses à la microsonde électronique (tableau III-19) indiquent la formule : (Fe_{1,67}Cu_{0,14}Ni_{0,05})_{1,86}(As_{0,93}Sb_{0,07})_{1,00}. Dans nos échantillons, les substitutions suivantes ont été observées : (Cu,Ni) ⇌ Fe ; Sb ⇌ As. Ces remplacements résultent vraisemblablement des phases isostructurales associées : Ni₂Sb et Cu₂Sb(γ). Selon Hansen & Anderko (1958), ces phases possèdent une maille quadratique. Le type structural de Cu₂Sb(γ) est identique à celui

de Fe_2As (C38) ; en revanche celui du composé Ni_2Sb n'est pas indiqué (Smithells, 1962, Hansen & Anderko, 1958, JCPDS file 09-0095). Le diagramme du système binaire Fe-As (figure III-20) montre les conditions de formation de Fe_2As (919°C).

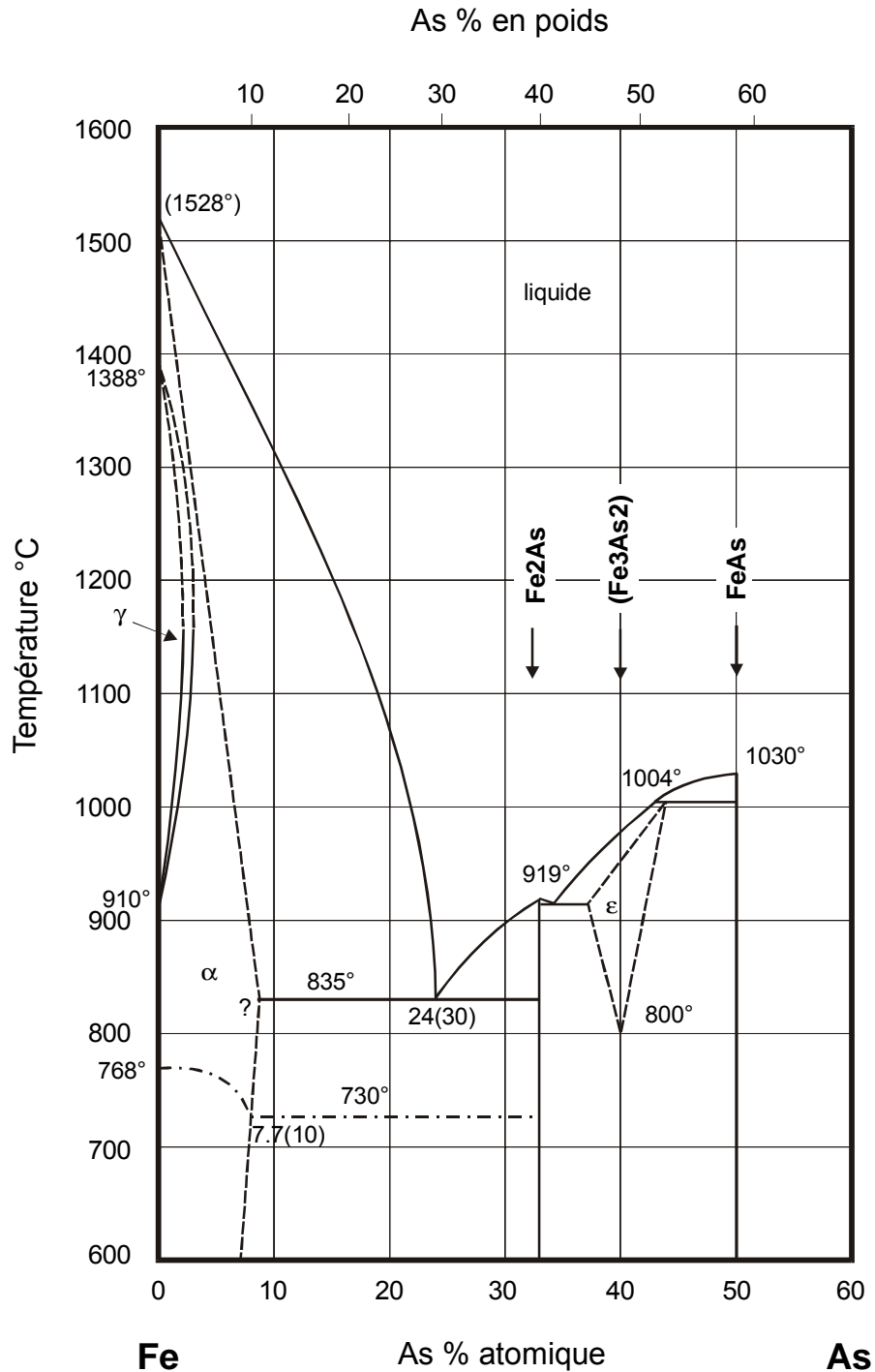


Figure III-20 Diagramme du système binaire As-Fe (d'après Hansen & Anderko, 1958).

Les analyses à la microsonde électronique indiquent un composé intermétallique de formule $Pb_{1.08}(Sn_{1.02}Ni_{0.05}Cu_{0.01})_{1.08}(As_{1.65}Sb_{0.35})_2$, donc idéalement $PbSnAs_2$ (tableau III-19). Le système ternaire Pb-Sn-As n'a pas été trouvé dans la littérature. Selon Hansen & Anderko (1958), la solubilité de As dans Pb est extrêmement faible. Par conséquent, ce composé a été interprété en utilisant le diagramme du système binaire Sn-As. La structure de composé intermétallique SnAs est de type B1 (cubique de type NaCl). Dans ce système cubique à faces centrées, une substitution $Pb \Leftrightarrow Sb$ peut ainsi être envisagée. Ce composé se forme à 605 °C (Hansen & Anderko, 1958) (figure III-21).

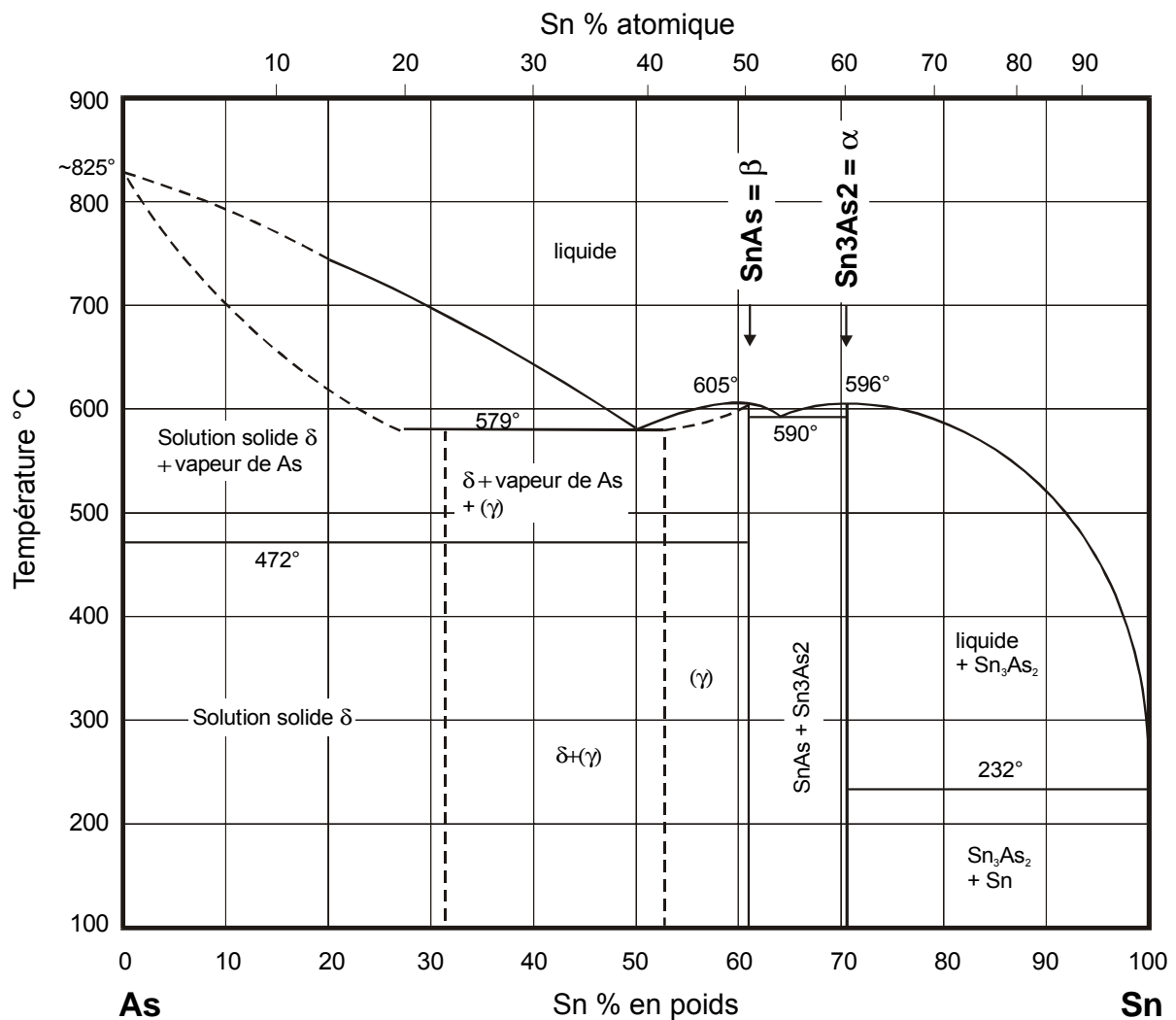


Figure III-21 Diagramme du système binaire Sn-As (compilé d'après Smithells, 1976 et Hansen & Anderko, 1958).

3.2.3.2. Composés intermétalliques de Ni

Au total, 4 principaux composés de Ni ont été analysés : 3 provenant des mattes et laitiers des haldes de Příbram et 1 provenant des scories de Bohutín (tableau III-19).

Le composé *NiSb* (9 analyses ponctuelles) contient également As, Sn, Cu et Pb. Cu, Sn et Pb remplacent Ni, par contre Sb est substitué par As. La possibilité d'une substitution par le cation de grande dimension qu'est le plomb n'est pas résolue, mais dans la formule chimique indiquée ci-après, il ne joue qu'un rôle mineur. L'analyse représentative à la microsonde électronique (échantillon 66b, tableau III-19) correspond à la formule $(\text{Ni}_{0,95}\text{Sn}_{0,02}\text{Cu}_{0,01}\text{Pb}_{0,01})_{0,99}(\text{Sb}_{0,92}\text{As}_{0,08})_{1,00}$. Le composé de composition idéale NiSb se forme à température élevée (1160 °C environ) (Smithells, 1976, Pascal, 1933, Hansen & Anderko, 1958). Le diagramme du système binaire Ni-Sb est montré sur la figure III-22.

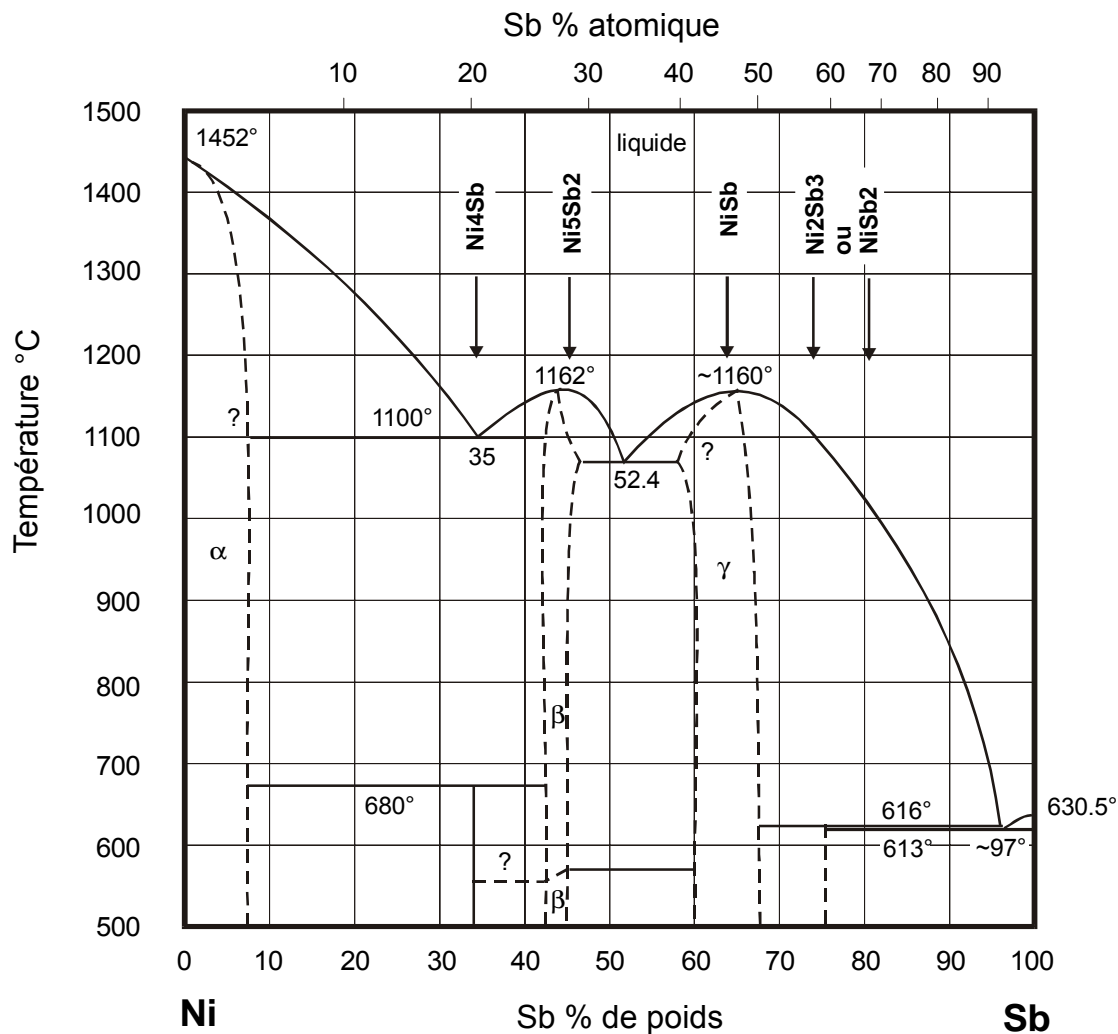


Figure III-22 Diagramme du système binaire Ni-Sb (d'après Smithells, 1976).

Un autre composé de composition idéale NiSb a été étudié à la microsonde électronique, cette fois-ci avec une forte substitution de Fe dans sa structure (jusqu'à 10,60 % at.) (échantillon 63a, tableau III-19). Ce composé intermétallique correspond à la formule $(\text{Ni}_{0,74}\text{Fe}_{0,22}\text{Sn}_{0,07}\text{Cu}_{0,06})_{1,09}(\text{Sb}_{0,91}\text{As}_{0,09})_{1,00}$. Les substitutions dans la structure de ce dernier composé de formule idéale NiSb sont rendues possibles car les composés binaires NiSb, NiAs, FeSb présentent le même type de structure (structure hexagonale [B8] de type NiAs) (Smithells, 1976, Hansen & Anderko, 1958). Selon Nesbitt & Reinke (1999), NiAs est structurellement liée à la pyrrhotite (Fe_{1-x}S). Cependant, les teneurs en S ne sont pas significatives dans les composés intermétalliques étudiés (0,06 % at.).

La phase Ni_3Sn_2 présente les substitutions suivantes : $(\text{Sb,As}) \leftrightarrow \text{Sn}$, $(\text{Fe,Cu}) \leftrightarrow \text{Ni}$. Sa formule s'écrit $(\text{Ni}_{2,64}\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{0,04})_{2,88}(\text{Sn}_{1,78}\text{As}_{0,18}\text{Sb}_{0,04})_{2,00}$. La structure de Ni_3Sn_2 est de type B8 (structure hexagonale de type NiAs). Les composés Fe_3Sn_2 , NiSb, NiAs, FeSb ont la même structure et sont à l'origine des substitutions dans ce composé intermétallique. L'explication de la présence de Cu est plus délicate, car les composés du système Cu-Sn ne sont pas connus et la plupart des composés courants de type Cu_2Sb ou Cu_3Sb ont des structures différentes (orthorhombique, quadratique) (JCPDS files 03-1023, 11-0072, Smithells, 1962). Par contre, certaines phases du système binaire Cu-Sb ont une structure hexagonale de type A3 appartenant au groupe spatial $\text{P6}_3/\text{mmc}$. Il s'agit des composés $\text{Cu}_{11}\text{Sb}_4$, Cu_3Sb (θ) ou Cu_9Sb_2 (δ) (Smithells, 1962). Par ailleurs, Hansen & Anderko (1958) indiquent l'existence d'une structure hexagonale de type D0_{21} pour un composé Cu_3As qui pourrait jouer un rôle dans les substitutions élémentaires. Le composé intermétallique de composition idéale Ni_3Sn_2 se forme à température assez élevée (1280°C environ), comme cela est montré sur la figure III-23, représentant le système binaire Ni-Sn.

La composition de la phase métallique observée dans les scories de Bohutín est assez complexe, contenant (en % at.) : Pb (20), Sb (24), Ni (24), Cu (9), S (9), As (5) et Fe (6) (tableau III-19). Les observations au MEB montrent que cette phase n'est pas homogène et contient des inclusions micrométriques de démixtion. Les analyses EDS montrent que la matrice est composée principalement de Pb, Sb, Ni, Fe et S et qu'elle contient des inclusions inférieures à 1 μm appartenant aux systèmes binaires Pb-Sb ou Cu-Sb. Par conséquent, les analyses effectuées à la microsonde électronique sont difficiles à interpréter. En tenant compte

des pourcentages des éléments analysés, un composé Pb-Sb (avec des substitutions), contenant éventuellement des sulfures de Ni ou d'autres éléments, pourrait être envisagé.

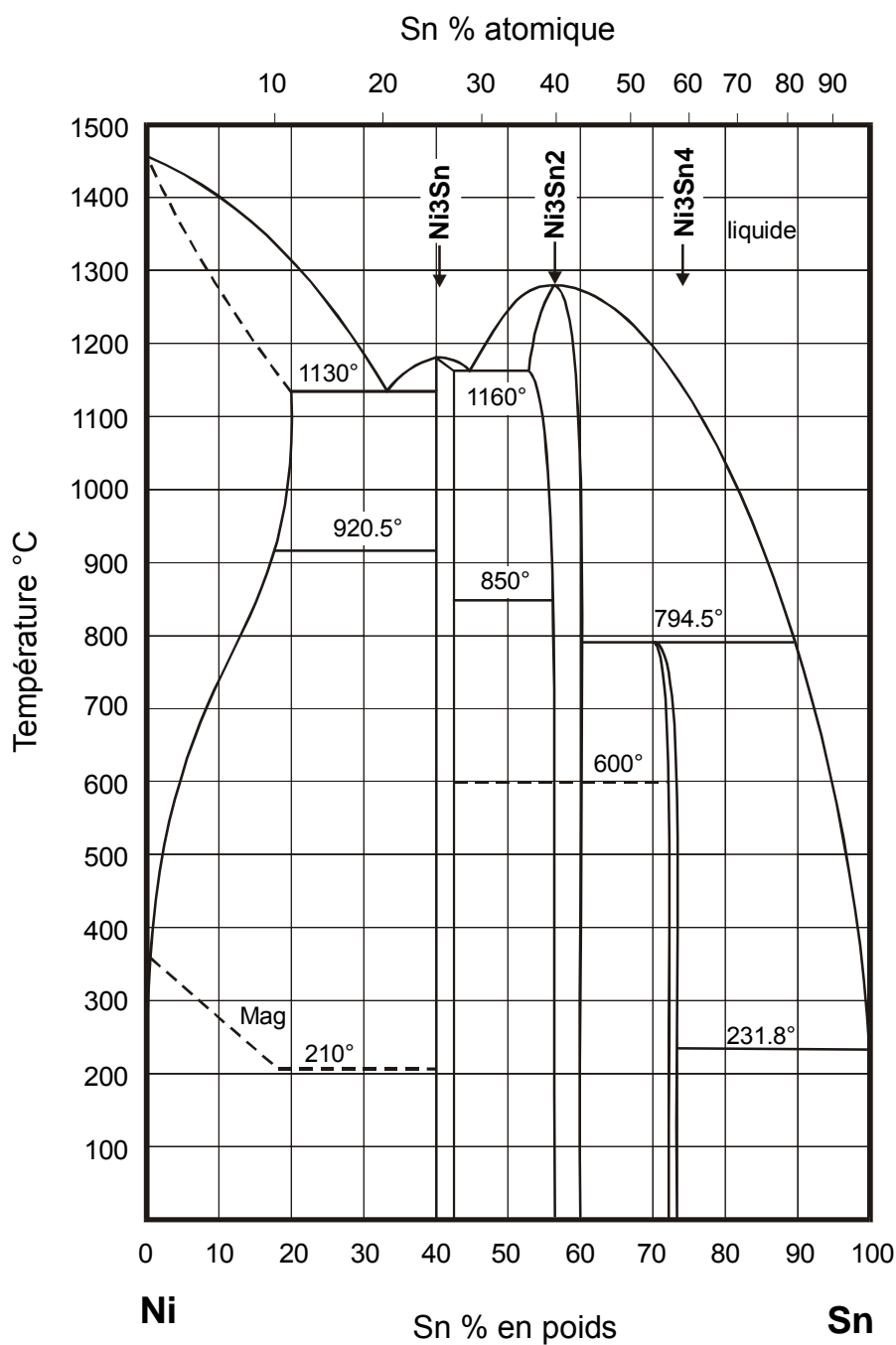


Figure III-23 Diagramme du système binaire Ni-Sn (d'après Smithells, 1976).

3.2.3.3. Composés intermétalliques de Cu

Une seule phase intermétallique de Cu a été observée et analysée au MEB et à la microsonde électronique. Il s'agit d'un composé de formule chimique Cu₂Sb (tableau III-19, figure III-24). Le résultat analytique correspond à la formule (Cu_{1,88}Sn_{0,22})_{1,90}(Sb_{0,93}As_{0,07})_{1,00}. Les

substitutions $As \Leftrightarrow Sb$ et $Sn \Leftrightarrow Cu$ jouent également un rôle dans ce composé (la teneur en As dépasse 2 % at. et la teneur en Sn atteint 1 % at. environ). La structure de Cu_2Sb est quadratique de type C38 (Hansen & Anderko, 1958). Les composés du système binaire Sn-As ($SnAs$, Sn_3As_2) ne sont certainement pas à l'origine des faibles teneurs en As et en Sn dans le composé Cu_2Sb , car ils possèdent une structure cubique. En contrepartie, les composés intermétalliques Fe_2As , Ni_2As ont une structure de même type (C38). Le composé Ni_3Sn_2 dans sa modification de haute température ($> 900^\circ C$) et l'étain métallique sont également quadratiques (Smithells, 1962, Hansen & Anderko, 1958). Les teneurs en Fe et en Ni dans ce composé intermétallique ne sont pas suffisamment élevées pour être intégrées dans la formule chimique. Cependant, ils proviennent très probablement des composés binaires de As (Fe_2As , Ni_2As), isostructuraux avec Cu_2Sb .

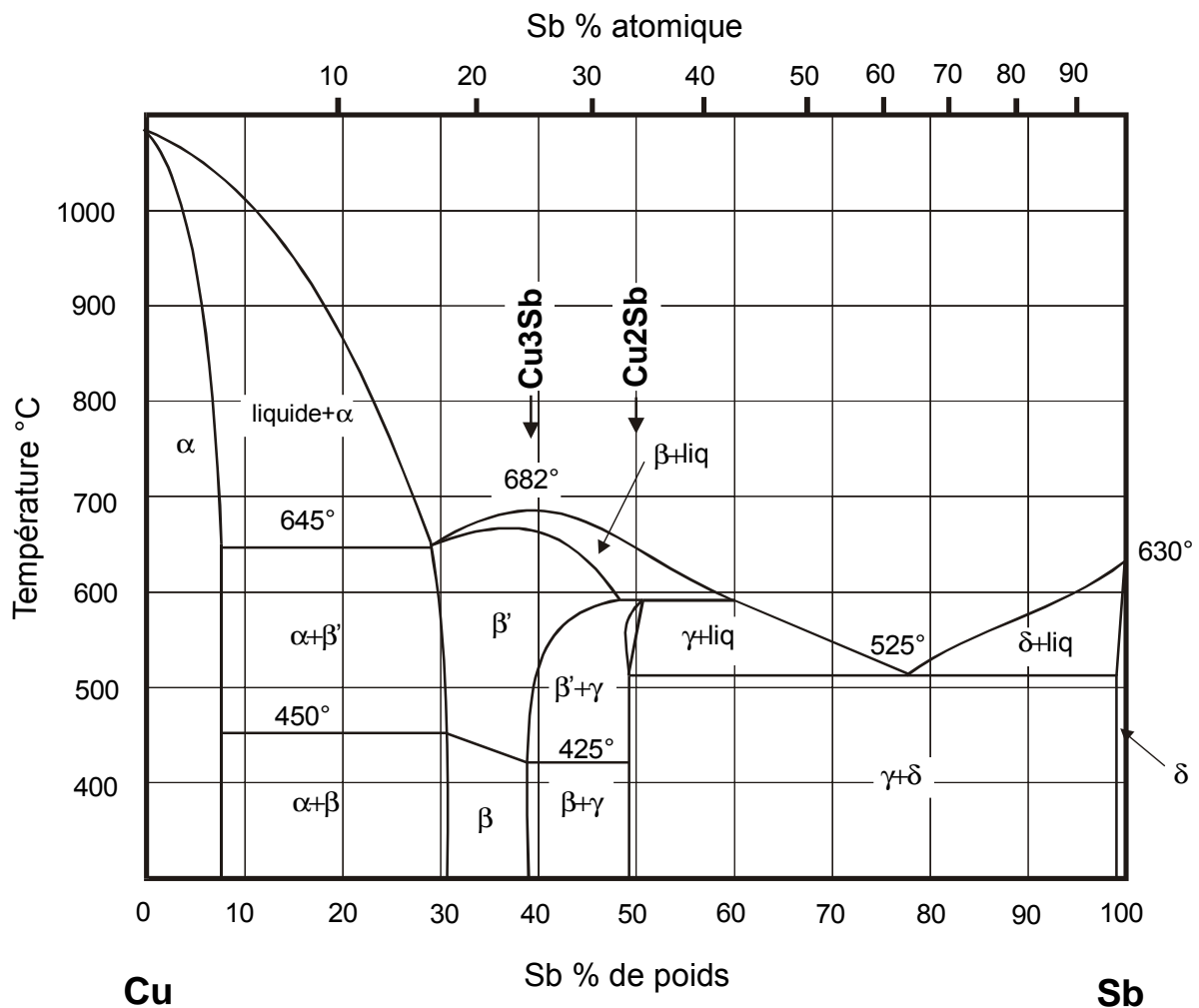


Figure III-24 Diagramme du système binaire Cu-Sb (d'après Pascal, 1933).

Selon Pascal (1933) le composé Cu_2Sb se forme par une réaction péritectique à 585°C et contient environ 48 % de Sb, teneur proche de celle mesurée dans ce composé provenant des mattes de Příbram. Des travaux plus récents précisent les conditions de formation de Cu_2Sb : température $580\text{-}586^\circ\text{C}$, teneur en Sb (44-46 % at. \approx 60-62 %) (Hansen & Anderko, 1958).

3.2.4. Métaux natifs

3.2.4.1. Plomb (Pb)

Le plomb natif est une phase assez abondante des mattes sulfurées ou des gouttelettes métalliques complexes de grande taille (jusqu'à $300\ \mu\text{m}$). Dans les mattes, le plomb est très souvent associé à de fines baguettes de Sb natif. Pour cette raison, les analyses ponctuelles sont souvent contaminées par le voisinage de ces phases riches en Sb et montrent des teneurs significatives en Sb dans le plomb natif (environ 3-4 % at.). Selon Hansen & Anderko (1958), la solubilité de Sb dans Pb peut atteindre 5,8 % at. à la température de l'eutectique (247°C). Au total, 15 analyses ponctuelles du plomb natif ont été effectuées à la microsonde électronique (les analyses sélectionnées sont données dans le tableau III-19). Les analyses du plomb natif des scories de Bohutín (XIII^e siècle) montrent des teneurs importantes en Sb et Ni (4,33, respectivement 2,31 % at.) (échantillon B2, tableau III-19). La structure du plomb métal est cubique de type A1. Smithells (1962) considère que le composé Ni_3Sb a également une structure cubique. En revanche, d'autres auteurs proposent une structure hexagonale pour cette phase (Hansen & Anderko, 1958). Ni métallique est isostructural avec Pb (Hansen & Anderko, 1958) et c'est très probablement celui-ci qui est responsable des teneurs élevées en Ni. Par ailleurs, le plomb natif des scories médiévales révèle des teneurs élevées en Ag (plus de 12 % at.) (tableau III-19). Ce fait résulte probablement d'une technologie de traitement des minerais (galènes argentifères). Lors du traitement dans le bas fourneau, l'argent n'est pas entièrement séparé du minerai et il reste piégé dans le plomb natif (effet de basse température ?). Dans le système binaire Ag-Pb, la solubilité de Sb dans Pb est restreinte (0,19 % at. à $300\text{-}304^\circ\text{C}$) (Hansen & Anderko, 1958). Le diagramme du système Ag-Pb est donnée dans le chapitre *Technologie du traitement* (figure II-11). Il est donc très probable que le plomb natif contient des démixtions d'argent natif de taille micrométrique difficilement visibles au microscope électronique à balayage.

3.2.4.2. Antimoine (Sb)

L'antimoine natif est le plus souvent associé au plomb natif. Les analyses ponctuelles à la microsonde électronique (5 points) mettent en évidence la présence d'autres éléments comme

As (6 % at.) et Sn (3 % at.)(tableau III-19). L'arsenic natif est isostructural avec l'antimoine (structure rhomboédrique de type A7) ce qui explique les teneurs significatives en As (Hansen & Anderko, 1958). La concentration en Sn dans l'antimoine résulte d'une solution solide ; la solubilité de Sn dans Sb peut atteindre 10 % at. de Sn (Hansen & Anderko, 1958). Parfois, les fines aiguilles d'antimoine natif sont difficilement analysables. Les teneurs significatives en Pb (environ 2 % at.) peuvent résulter i) d'une contamination par le plomb intimement associé à l'antimoine ou ii) d'une solubilité de Pb dans Sb qui se situe entre 3 et 5,5 % at. de Pb (Hansen & Anderko, 1958).

3.2.4.3. Cuivre (Cu)

Le cuivre natif est une phase peu abondante, présente exclusivement sous forme de plages micrométriques, le plus souvent situées dans des fissures. Ces plages sont donc difficiles à analyser, ayant un diamètre proche de celui du faisceau électronique de la microsonde. Au total 4 analyses ponctuelles ont été effectuées (analyse sélectionnée dans le tableau III-19). Les teneurs en Si (jusqu'à 1 %) sont certainement due à une contamination par les phases minérales-hôtes.

3.2.5. Discussion

Les sulfures et les autres phases métalliques sont les principaux porteurs des métaux dans les mattes, ainsi que dans les vitrifiats (scories, laitiers). Leur présence dans les déchets métallurgiques a été mise en évidence par plusieurs auteurs (Kucha et al., 1996, Chaudhuri & Newesely, 1993, Lastra et al., 1998, Pauliš et al., 1998, Gee et al., 1997, Mahé-Le Carlier, 1997, Gasser et al., 1996, Wearing, 1982). D'autres matériaux vitrifiés (comme mâchefers ou REFIO) peuvent également contenir des métaux natifs, des phases métalliques ou des sulfures (Clozel-Leloup et al., 1999, Traber et al., 1998, Le Forestier, 1996).

La *wurtzite* est un sulfure de zinc de haute température de structure hexagonale. Scott & Barnes (1972) ont examiné la stabilité des phases du système sphalérite-wurtzite en fonction de la fugacité de soufre. Ils ont démontré que la wurtzite se forme à plus faible fugacité en soufre que la sphalérite et que l'effet de la présence d'autres éléments dans sa structure sur sa stabilité est largement inconnu. Par contre, leurs expériences montrent que la sphalérite et la wurtzite peuvent largement coexister en-dessous de 1020°C. La température de 1020°C est donnée par Deer et al. (1992) comme une température de transformation sphalérite → wurtzite. Par ailleurs, cette température peut être diminuée en présence de Fe ou Mn dans le

système. Les mêmes auteurs confirment que, malgré sa métastabilité, la wurtzite peut exister en-dessous de la température de conversion. C'est très probablement le cas des laitiers et des mattes, rapidement refroidis par la trempe et gardant la modification hexagonale de ZnS de haute température.

Le fer est un élément principal substituant le zinc dans la structure de ZnS. Craig & Scott (1974) montrent que le système binaire Zn-S est proche du système Fe-S. Le système ternaire Zn-Fe-S fait ainsi l'objet de nombreuses études. Selon Deer et al. (1992), la teneur maximale en Fe dans (Zn,Fe)S peut atteindre 26 %, ce qui correspond à 45 % mol. de FeS. Les travaux concernant le système FeS-ZnS-S à 1 atm (Scott & Barnes, 1971) montrent que pour une association sphalérite + pyrrhotite entre 300-600°C environ, la structure ZnS contient au minimum 25 % mol. de FeS. Par contre, à haute température (750°C) cette association peut déjà exister à partir de 13 % mol. de FeS environ dans ZnS (Scott & Barnes, 1971). Les autres études expérimentales montrent que les teneurs en Fe autour de 40 mol % sont assez fréquentes à 900°C et à 1 atm (Deer et al., 1992). Chaudhuri & Newesely (1993) supposent que les teneurs en fer dans les sulfures de zinc des scories métallurgiques résultent du remplacement isomorphe de FeS dans la structure de ZnS autour de la température de transformation sphalérite → wurtzite (1020±5°C).

Comme nous avons pu l'observer dans nos échantillons, Chaudhuri & Newesely (1993) ont montré que, dans les scories de Harz, les *sulfures de Zn* sont assez fréquemment associés aux sulfures de Fe et forment fréquemment des textures myrmékitiques. En comparaison avec notre wurtzite, les phases à composition (Zn,Fe)S des scories de Harz sont plus riches en Fe (jusqu'à 31,45 %). Par rapport aux teneurs maximales en Fe dans la structure de (Zn,Fe)S (par exemple Deer et al., 1992) le résultat analytique de Chaudhuri & Newesely (1993) est certainement erroné, très probablement dû à l'analyse de deux phases (wurtzite/sphalérite + pyrrhotite). Barton & Toulmin (1966) ont démontré qu'une augmentation de pourcentage molaire de FeS dans la sphalérite augmente significativement le paramètre de la maille cristalline. En dépit de l'absence de données pour le système pyrrhotite-wurtzite, le même effet pourrait être envisagé sur la maille élémentaire de la wurtzite. Par rapport aux standards JCPDS, le calcul des paramètres de la maille cristalline d'une wurtzite de Příbram a mis en évidence une augmentation du paramètre a_0 et une légère diminution du paramètre c_0 (tableau III-18). Les faibles concentrations en Cu détectées, en particulier pour les wurtzites de Bohutín (tableau III-17), sont en accord avec les observations de Kucha et al. (1996).

Il est très probable que, pendant le refroidissement rapide des mattes et des vitrifiats étudiés, le fer et/ou les autres éléments ainsi que les phases associées puissent influencer la stabilité de la wurtzite et sa température de formation.

Dans le système binaire Fe-S, la *pyrrhotite* est une phase qui se forme à haute température. Sa température de fusion maximale est de 1190°C (Craig & Scott, 1974). Elle est hexagonale, de structure de type B8 (NiAs). Les études expérimentales (par exemple Arnold, 1971) mettent en évidence une difficulté de trempe de la pyrrhotite de haute température, stable de 1190°C à 308°C. En-dessous de cette température, elle se transforme systématiquement en formes de basse température (Craig & Scott, 1974). Cependant, la structure de la pyrrhotite des mattes de Příbram n'a pas été déterminée par la diffraction aux rayons X.

Les pyrrhotites des mattes étudiées sont déficitaires en Fe par rapport à la formule stœchiométrique (Deer et al., 1992). Dans le système Fe-Zn-S il existe une substitution possible Fe → Zn dans ZnS. Par contre, la substitution de Zn dans FeS est très faible ou nulle (Deer et al., 1992). Les analyses des pyrrhotites des scories de Harz (Chaudhuri & Newesely, 1993) révèlent jusqu'à 31,60 % de Zn. Selon toute vraisemblance, dans ce travail de Chaudhuri & Newesely (1993), il s'agit d'une erreur analytique comparable à celle de la wurtzite mentionnée plus haut.

De faibles quantités d'autres métaux (par exemple Cu) peuvent entrer dans la structure de la pyrrhotite (Deer et al., 1992), ce qui est le cas des pyrrhotites des mattes de Příbram (tableau III-18) et qui a également été observé par Kucha et al. (1996).

La *galène* est la phase porteuse principale du plomb dans les vitrifiats et dans les mattes. Gee et al. (1997) ont étudié les scories romaines et médiévales provenant des sites historiques de production de Pb en Grande Bretagne. Comme nous l'avons observé dans nos échantillons, ces auteurs confirment que la plupart des gouttelettes métalliques riches en Pb sont constituées de galène. Selon Deer et al. (1992), la galène peut contenir de faibles concentrations d'autres éléments. La faible teneur en Cu, notée pour les galènes étudiées, résulte très probablement d'une entrée de cet élément dans la structure cubique de la galène. En effet, la galène et le cuivre natif sont isostructuraux, possédant une structure de type A1 (groupe spatial Fm3m) (Hansen & Anderko, 1958, JCPDS file 05-0592). Dans certaines galènes de Příbram, de faibles concentrations en Sn sont également détectées ; Cependant l'étain natif n'est pas isostructural avec la galène et la teneur en Sn provient vraisemblablement d'une contamination par les phases associées.

La présence de la galène dans les vitrifiats et des mattes a été évoquée par les nombreux auteurs. Chaudhuri & Newesely (1993) ont observé la galène associée à la sphalérite/wurtzite dans les scories de Harz. La galène des scories belges (Kucha et al., 1996), comme celle de nos échantillons, forme des intercroissances avec la bornite et d'autres sulfures. Ces auteurs rapportent de faibles teneurs en Cu, Fe et Sb dans la galène.

Les *sulfures de cuivre* (bornite et digénite) sont les porteurs principaux de cuivre dans les matériaux étudiés. Les analyses à la microsonde électronique montrent que ces deux sulfures de Cu sont intimement associés formant une solution solide, en particulier à haute température (>600°C) (Cabri, 1973, Craig & Scott, 1974). La solution solide est complète à partir de 335°C environ. Le point de fusion de ces espèces est de 1129°C pour la digénite (exprimée comme $\sim (\text{Cu,Fe})_9\text{S}_5$) et de 1100°C environ pour la bornite. Par ailleurs, les formes de haute température possèdent la même structure cubique appartenant au groupe spatial Fm3m (Craig & Scott, 1974). La trempe de la solution solide bornite-digénite formée à haute température permet probablement le développement de formes métastables à structure cubique avec le paramètre de maille variant selon la composition (Morimoto & Kullerud, 1966).

Les sulfures de cuivre sont des phases fréquemment observées dans les déchets métallurgiques provenant en particulier du traitement des minerais polymétalliques. La présence de la bornite a été notée par Chaudhuri & Newesely (1998) dans les scories métallurgiques de Harz et par Kucha et al. (1996) dans les laitiers belges. L'excès de fer par rapport à la formule stœchiométrique observé dans les bornites de nos échantillons (tableau III-17) a été également mis en évidence dans les bornites des laitiers belges (Kucha et al., 1996). Ceci est très probablement dû à la solution solide entre la digénite ($(\text{Cu,Fe})_9\text{S}_5$) et la bornite (Cu_5FeS_4) à haute température (Craig & Scott, 1974). Kucha et al. (1996) suggèrent une présence possible de covellite en démixtion dans la bornite. A noter que la stabilité de la covellite est beaucoup plus faible (température de fusion 507°C) que celle de la bornite de haute température. Par ailleurs, leur structures sont différentes, et par conséquent ces phases ne peuvent former une de solution solide (Craig & Scott, 1974).

Les structures et les compositions chimiques des *composés intermétalliques* ont été partiellement discutées au cours de la présentation des résultats. Selon toute vraisemblance, ces composés représentent les porteurs principaux de Sb, Sn et As. Outre ces éléments, le cuivre et le fer sont également présents. Certaines de ces phases intermétalliques (NiSb, Ni_3Sn_2) dont la composition demeure stable, pourraient servir de thermomètres. Ainsi, on peut

estimer que la matte contenant la phase Ni_3Sn_2 a commencé à cristalliser à haute température - à 1280°C environ (voir figure III-23). La matte contenant le composé NiSb se formerait à partir de 1160°C environ (figure III-22).

Les températures de cristallisation élevées de certaines phases intermétalliques, ainsi que la présence de la wurtzite (forme de haute température de ZnS) montrent que les mattes et les gouttelettes métalliques complexes ont commencé à cristalliser dès le début du refroidissement, c'est-à-dire immédiatement après la coulée. La connaissance de la composition chimique des phases et une interprétation des textures des assemblages métalliques, ne permettent qu'une reconstitution très approximative des séquences de cristallisation dans un système aussi complexe. Dans les assemblages métalliques contenant plus de deux phases, on rencontre des problèmes de liquides non miscibles, de complexité chimique du système, de formation des composés intermétalliques et très probablement de différences en fugacité en soufre et en oxygène.

Il est vraisemblable que certains composés intermétalliques (Ni_3Sn_2 , NiSb ou Fe_2As) se forment au début de la cristallisation. Par conséquent, la séquence de cristallisation des phases plus tardives (wurtzite, pyrrhotite) est plus difficile à déterminer. Les myrmékites fréquentes se forment probablement en fin de séquence de cristallisation. Les zones particulièrement riches en arsenic (sous forme de löllingite ou de Fe_2As) peuvent être considérées comme les « speiss » contenant également du nickel, de l'antimoine, de l'étain ou du plomb (Gilchrist, 1989).

Parfois, comme la production des mattes est effectuée sous les fugacités en soufre et en oxygène contrôlées, les mattes complexes peuvent contenir des oxydes (magnétite - Fe_3O_4 , voir planche photos 7d) qui piègent la quasi totalité de l'oxygène présent dans les mattes (Gilchrist, 1989).

3.3. Conclusions partielles

L'étude pétrographique et cristallographique a montré la complexité de la composition chimique et minéralogique des laitiers, des scories et des mattes. Le zinc est piégé dans les sulfures, mais il entre également dans la structure des oxydes et des phases silicatées. Ses teneurs dans ces silicates artificiels et dans le verre sont plus importantes que dans les phases silicatées fréquemment observées dans la nature. Ceci résulte du fait que la quasi totalité du zinc est dissoute ou vaporisée pendant la fusion impliquant une sursaturation en Zn du liquide

silicaté. Le partage du zinc entre le verre et les différentes phases silicatées a été étudiée Ettlér et al. (2000a). Le comportement du zinc dans les laitiers provenant du traitement des minerais a également été abordé (Ettlér et al., 2000b). Par rapport au zinc, les autres éléments toxiques (Pb, As, Cu) se comportent comme les éléments incompatibles et entrent préférentiellement dans les sulfures et phases métalliques ou dans le verre. Selon toute vraisemblance, les sulfures et les phases métalliques seront en particulier à l'origine de la libération des métaux et par conséquent à l'origine des problèmes environnementaux liés au stockage des laitiers et des mattes (voir paragraphe *Etude de l'altération naturelle*).

Chapitre IV

ALTERATION DES LAITIERS*

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'altération naturelle des vitrifiats et des mattes d'une part et à l'étude expérimentale de leur altérabilité d'autre part. Plusieurs essais de lixiviation à long terme accompagnés d'une modélisation thermodynamique (EQ3NR) et d'une étude minéralogique des phases néoformées, ont en effet été réalisés. Une simulation numérique (PHREEQC-2) de l'adsorption de l'arsenic et d'autres éléments sur les oxyhydroxydes de fer est présentée.

* Les essais de lixiviation ont été effectués sur les laitiers. L'étude de l'altération naturelle concerne quant à elle les scories médiévales et les mattes.

ETUDE DE L'ALTERATION NATURELLE

Une étude pétrographique et minéralogique a été entreprise afin de caractériser les vitrifiats et les mattes, et de rechercher des zones d'altération naturelle. Les observations macroscopiques *in situ* (planche photos 2) montrent que les mattes ainsi que les laitiers sont soumis à l'altération météorique sur les aires de stockage à proximité de l'usine métallurgique. Dans les conditions superficielles, au contact de l'eau météorique, ces matériaux (en particulier les mattes) sont partiellement réactifs et des phases néoformées sont susceptibles d'apparaître (planche photos 2). Une recherche des zones d'altération à l'échelle microscopique a été effectuée sur les laitiers recouverts d'une couche de verre superficiel et sur les mattes, en particulier au niveau des surfaces externes les plus exposées à l'altération.

1.1. Etude des phases secondaires formées *in situ*

La planche photos 2 (paragraphe *Caractères macroscopiques* - chapitre I) montre les indices macroscopiques de réactivité des mattes et des laitiers sur les haldes de Příbram. Les laitiers et les mattes sont fréquemment couverts par des phases d'altération secondaires. Ces dernières ont été prélevées et étudiées par diffraction aux rayons X (DRX) (Université Charles de Prague) (les conditions analytiques dans l'annexe 1).

Echantillon SF1 (figure IV-1) – phase de couleur verdâtre, typiquement observée à la surface des mattes riches en Cu. L'analyse DRX a révélé la présence de brochantite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), d'atacamite ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) et, dans une plus faible proportion, d'anglésite (PbSO_4), dont les raies sont de plus faible intensité. La formation de l'atacamite s'effectue très probablement à la surface de la matte riche en Cl provenant du traitement des batteries automobiles.

- Echantillon SF2 (figure IV-1) – phase de couleur jaunâtre prélevée à la surface d'une matte. Elle est composée de brochantite et de beaverite ($\text{Pb}(\text{Fe,Cu,Al})_3(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_6$).
- Echantillon SF3 (figure IV-1) – phase de couleur rousse développée à la surface des laitiers silicatés ou des mattes riches en Fe. L'analyse DRX montre la présence de goethite (FeOOH), de diaspore (AlOOH) et de gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) en plus faible quantité.

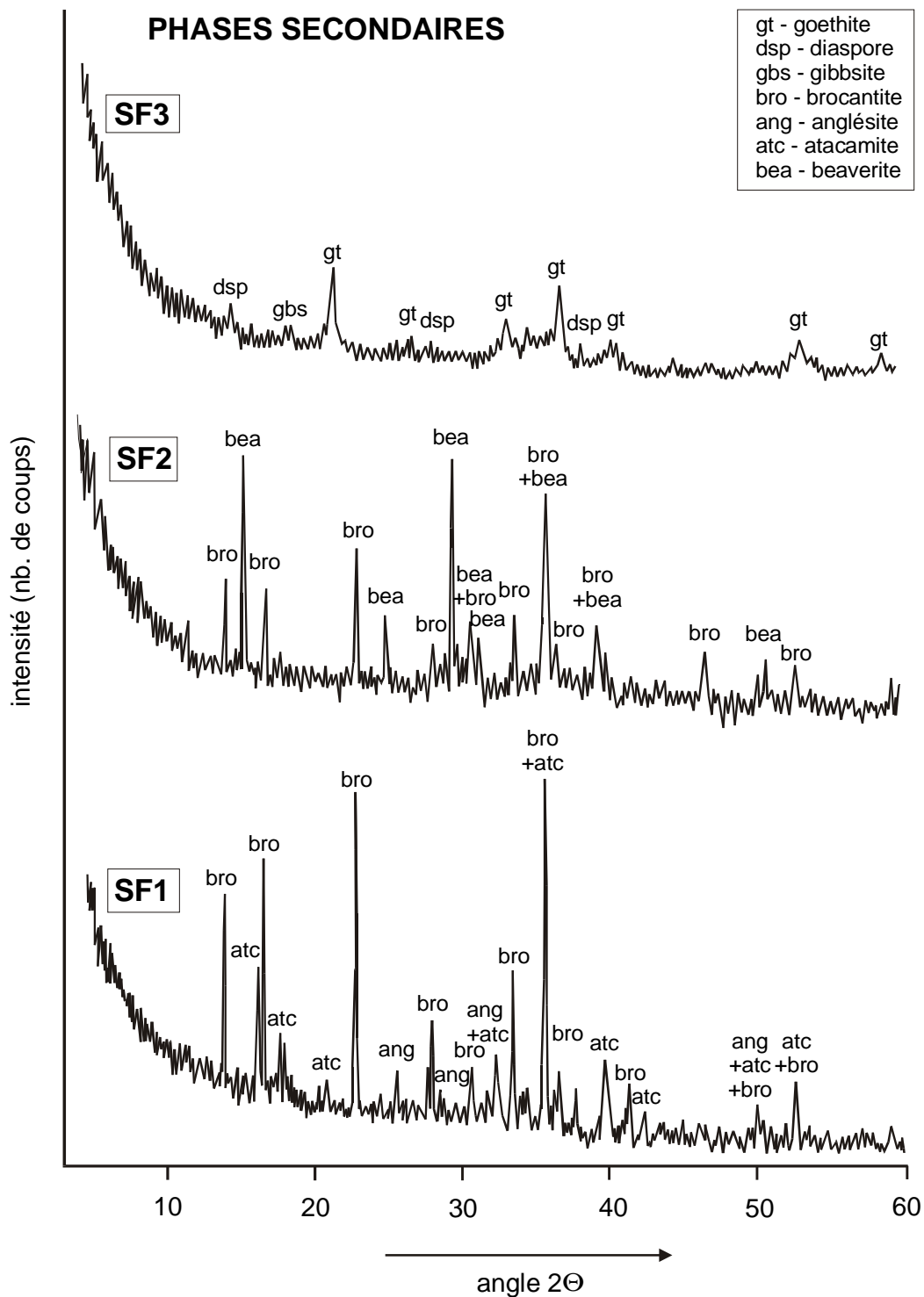


Figure IV-1 Diffractogrammes des phases secondaires développées à la surface des mattes et des laitiers sur les haldes à proximité de l'usine métallurgique de Příbram.

La diffraction aux rayons X par la méthode de Debye-Scherrer (Université Charles, Prague) a mis en évidence la formation d'une cérusite secondaire à la surface du plomb natif au fond d'un moule (planche photo 2-b).

1.2. Altération des scories et des laitiers

Toutes les lames minces, dont celles réalisées à partir des échantillons contenant une couche de verre superficiel, ont été systématiquement examinées afin de retrouver les indices d'altération naturelle à l'échelle microscopique. Cependant, les scories et les laitiers se sont révélés assez stables et peu altérés. Les observations montrent que les zones d'altération sont concentrées le plus souvent dans les laitiers provenant du traitement des minerais. Une recherche des zones d'altération a été également effectuée sur les échantillons des scories du XIII^e siècle provenant de Bohutín, enfouies dans le sol. En l'absence de contact avec l'air libre elles ne montrent que peu de zones d'altération. Les indices d'altération secondaire sont les suivants :

- lessivage du verre ;
- remplissage de fissures ;
- précipitation des phases secondaires.

1.2.1. Lessivage du verre

Le *lessivage du verre* a été exclusivement observé au sein de trois échantillons des laitiers provenant du traitement des minerais : 20a, 26a et 30a. Ceux-ci ont été prélevés dans les zones les plus anciennes des haldes de Příbram et correspondent aux matériaux, dont l'âge varie de 100 à 200 ans environ.

La zone d'altération au sein de l'échantillon 30a a été examinée au MEB et à la microsonde électronique (planche photos 8). Les images MEB montrent une dissolution de verre jusqu'à la profondeur de 200 μm environ (planche photo 8-a). Le verre, partiellement lessivé, renferme un « squelette » de microcristallites d'olivine intacte (planche photos 8-b). A la surface de cette zone lessivée, une précipitation de phases néoformées a été mise en évidence au MEB (planche photo 8-c). La cartographie des rayons X, effectuée à la microsonde électronique, montre la distribution relative de certains éléments au sein de cette zone et permet de visualiser le phénomène du lessivage. Les alcalins (Na, K), concentrés en particulier dans le verre, sont lessivés d'une façon significative (planche photo 8, figure IV-2). La cartographie a également mis en évidence le lessivage de Fe, S et Zn. Par contre, certains endroits de la zone altérée semblent être enrichis en Si (planche photos 8). L'arsenic est davantage piégé dans les phases précipitées à la surface de cette zone. Ces phases, ainsi que le verre altéré et non altéré ont été analysés à la microsonde électronique. La précision des analyses est limitée, compte-tenu de la taille des objets analysés, très proche du diamètre du

faisceau d'électrons de la microsonde (tableau IV-1). Les analyses ponctuelles montrent qu'outre les éléments décelés par la cartographie des rayons X, le calcium peut être également mobilisé d'une façon significative. Certaines analyses effectuées à la microsonde électronique montrent que le verre résiduel est parfois enrichi en Al par rapport au verre sain (voir tableau IV-1).

Tableau IV-1 Analyses à la microsonde électronique du verre non altéré et altéré et des phases précipitées à la surface de zone d'altération (en % pds. ; échantillon 30a).

	Verre sain	Verre altéré	Phase 1	Phase 2
SiO₂	34,36	36,52	19,46	24,10
TiO₂	0,17	0,19	n.d.	n.d.
Al₂O₃	4,26	5,24	2,36	1,95
FeO	25,53	20,03	37,47	13,92
MnO	3,93	2,27	2,56	1,95
MgO	0,32	0,33	0,59	0,41
CaO	18,76	12,37	7,93	3,39
K₂O	1,39	0,84	0,54	0,46
Na₂O	0,28	0,18	n.d.	0,14
Cr₂O₃	n.d.	n.d.	0,18	n.d.
P₂O₅	1,78	2,22	1,03	0,79
PbO	1,06	4,9	14,71	32,10
ZnO	7,27	3,84	7,07	3,26
As₂O₃	n.d.	n.d.	0,37	1,73
SO₃	2,36	1,89	1,73	1,98
Cl	n.d.	n.d.	n.d.	0,24
Total	101,51	91,00	96,00	86,41

Au sein de l'échantillon 20a, un lessivage du verre à proximité d'une fissure micrométrique a été observé et étudié (planche photos 9-a,b). Les analyses semi-quantitatives EDS ont été effectuées dans une zone contenant à la fois du verre altéré et non altéré à composition moins complexe que le verre de l'échantillon 30a. La petite taille de cette zone ne permet pas une étude précise à la microsonde électronique (analyses des verres et cartographie des rayons X). Les spectres EDS (figure IV-3) mettent en évidence un départ des alcalins, de Ca, Fe et de Mn. En raison de la proximité des raies principales de Pb et de S dans le spectre EDS, la distinction de ces deux éléments n'est pas évidente. En outre, des concentrations en Pb (ou en S) détectées par analyse EDS des verres peuvent résulter d'une « contamination » par le voisinage des phases lourdes comme la galène ou le Pb natif qui précipitent dans la fissure. La percolation de l'eau dans la fissure peut être à l'origine du lessivage d'une quantité importante de Ca, Fe mais aussi de Na et K.

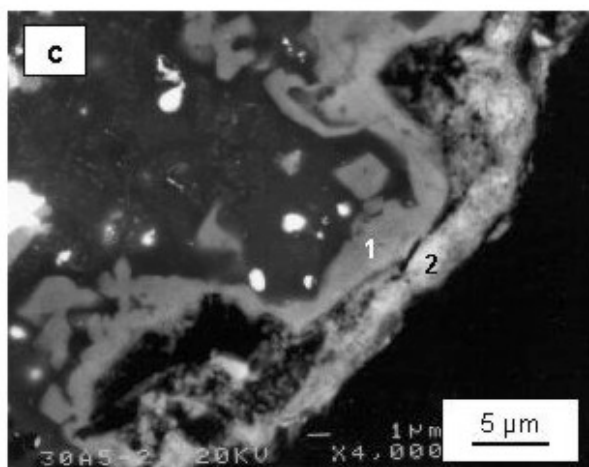
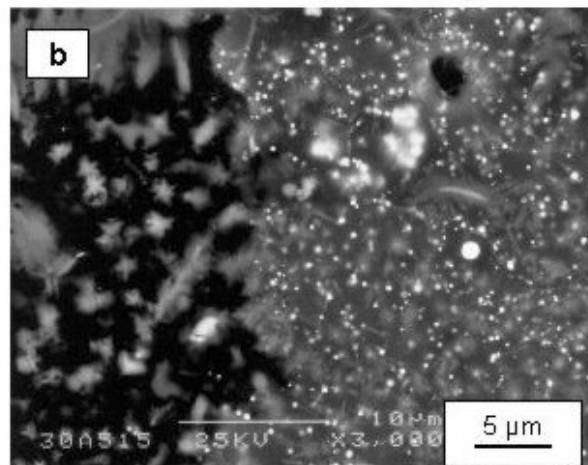
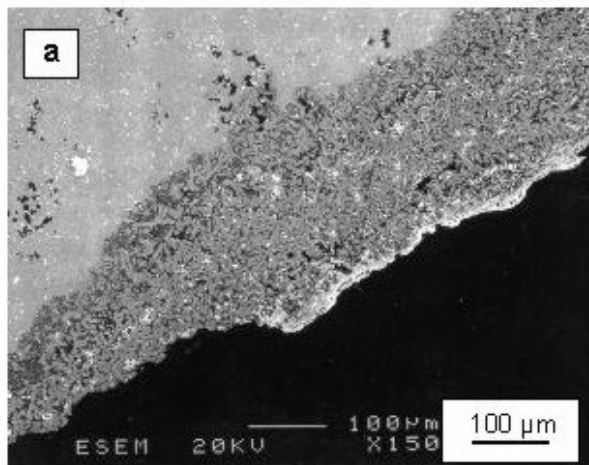
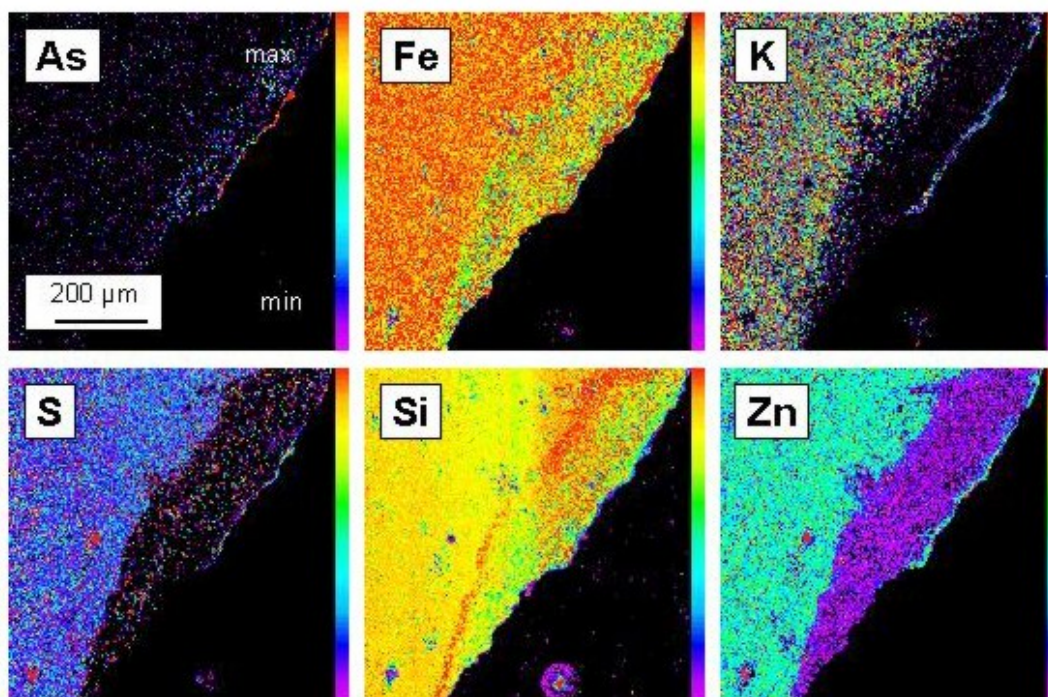


Planche photos 8 Images MEB de la zone d'altération type lessivage de la bordure vitrifiée: a) vue d'ensemble; b) zoom de la limite entre le verre altéré et non altéré avec un squelette composé demicrocristallites d'olivine; c) couches des phases secondaires qui précipitent à la bordure de cette zone (les analyses ponctuelles de la phase 1 et phase 2 sont dans le tableau IV-1)

↓ Cartographie des rayons X montrant la distribution des différents éléments au sein de la zone altérée (As, Fe, K, S, Si et Zn).



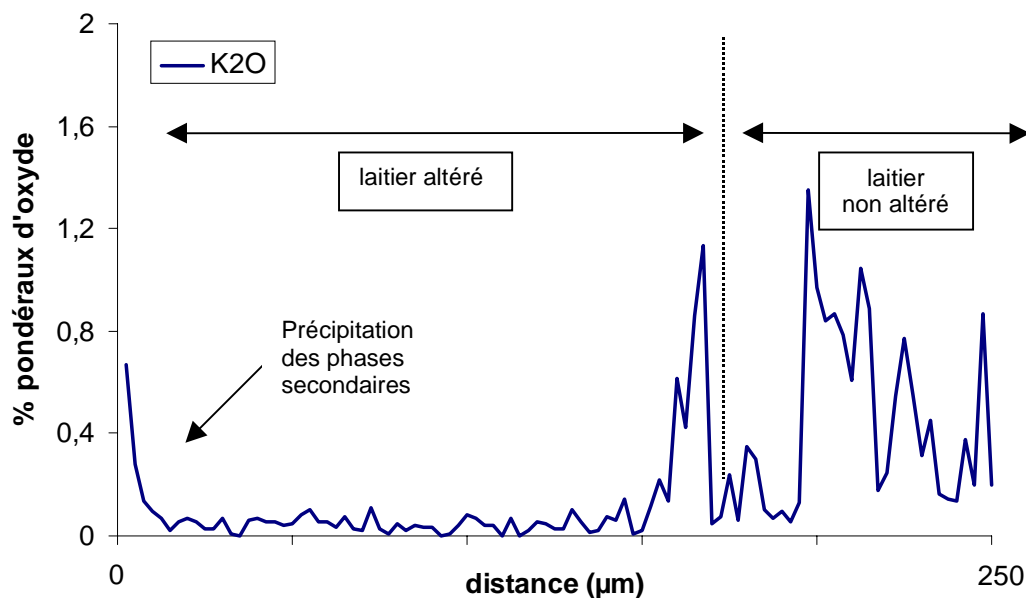


Figure IV-2 Traversée de la zone altérée de l'échantillon 30a – lessivage du potassium (en %).

1.2.2. Remplissage des fissures

Le *remplissage des fissures* par des phases néoformées est un phénomène très couramment observé au sein des laitiers et des scories. Les phases secondaires ont le plus souvent une composition proche de celle des oxy-hydroxydes de fer. Les échantillons provenant des sols du site de Bohutín semblent être stables dans les conditions superficielles et le remplissage des fissures est l'unique processus secondaire observé (planche photos 9-e). La cartographie élémentaire des rayons X effectuée sur une fissure de l'échantillon B1 montre que le remplissage s'effectue exclusivement par la précipitation des phases ferrifères (planche photos 9-f).

1.2.3. Précipitation des phases secondaires

Le développement des phases secondaires à la surface des laitiers a été observé au sein de plusieurs échantillons. Un phénomène similaire a déjà été mentionné dans les paragraphes précédents (cas de la zone d'altération de type « lessivage de verre » - échantillon 30a). Un dépôt typique de phases secondaires a été examiné dans l'échantillon 20a (planche photos 10). Il s'agit d'un ensemble de couches de taille micrométrique précipitées à la surface d'un laitier. Il est impossible d'identifier la nature et la composition chimique de ces phases à cause de la

petite taille des couches ; les analyses et les images effectuées à la microsonde électronique (planche photos 10) indiquent leur composition chimique complexe.

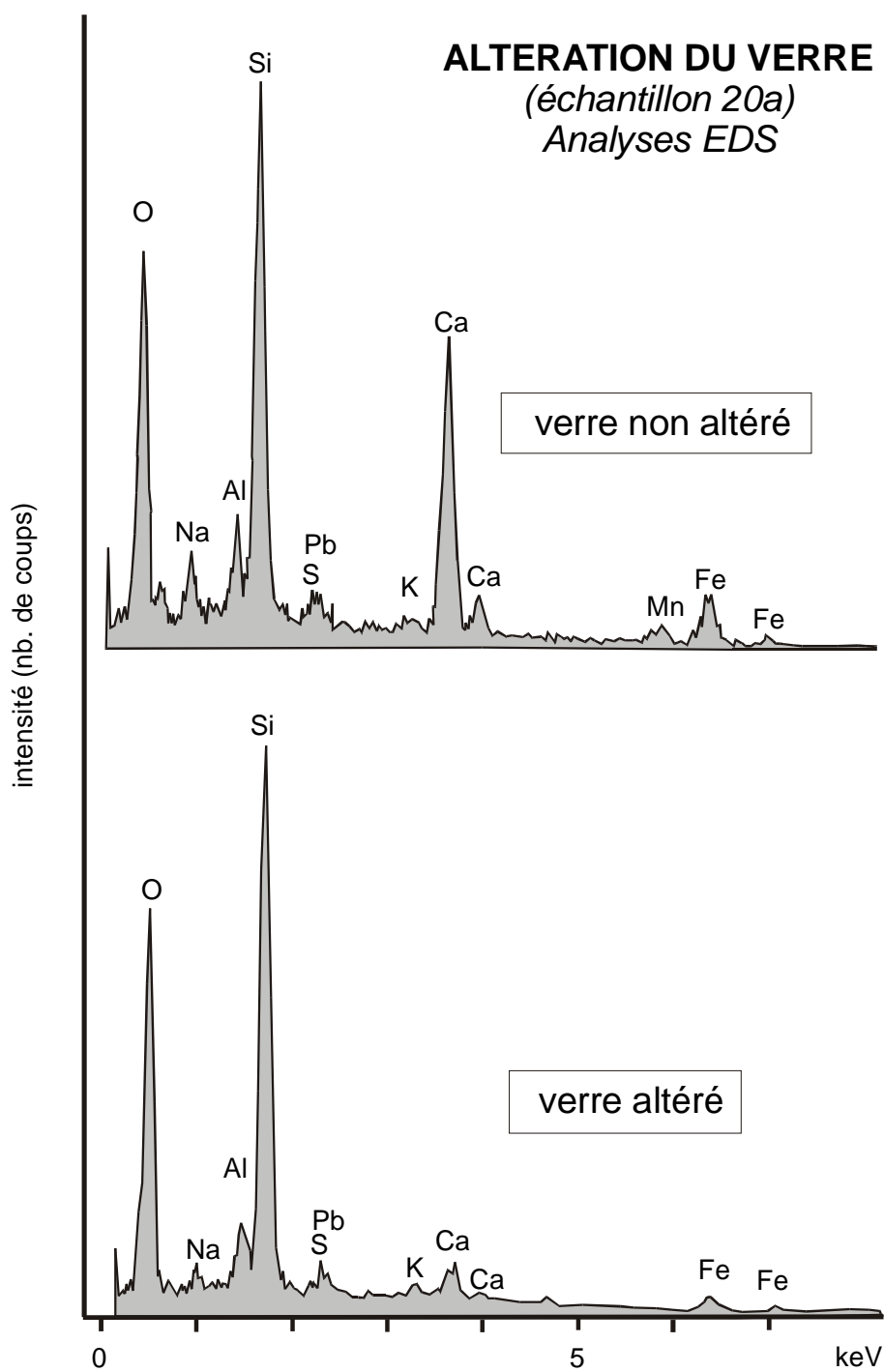


Figure IV-3 Spectres EDS du verre non altéré et altéré (échantillon 20a). Analyses effectuées au MEB à 12 kV, temps de comptage 1 minute.

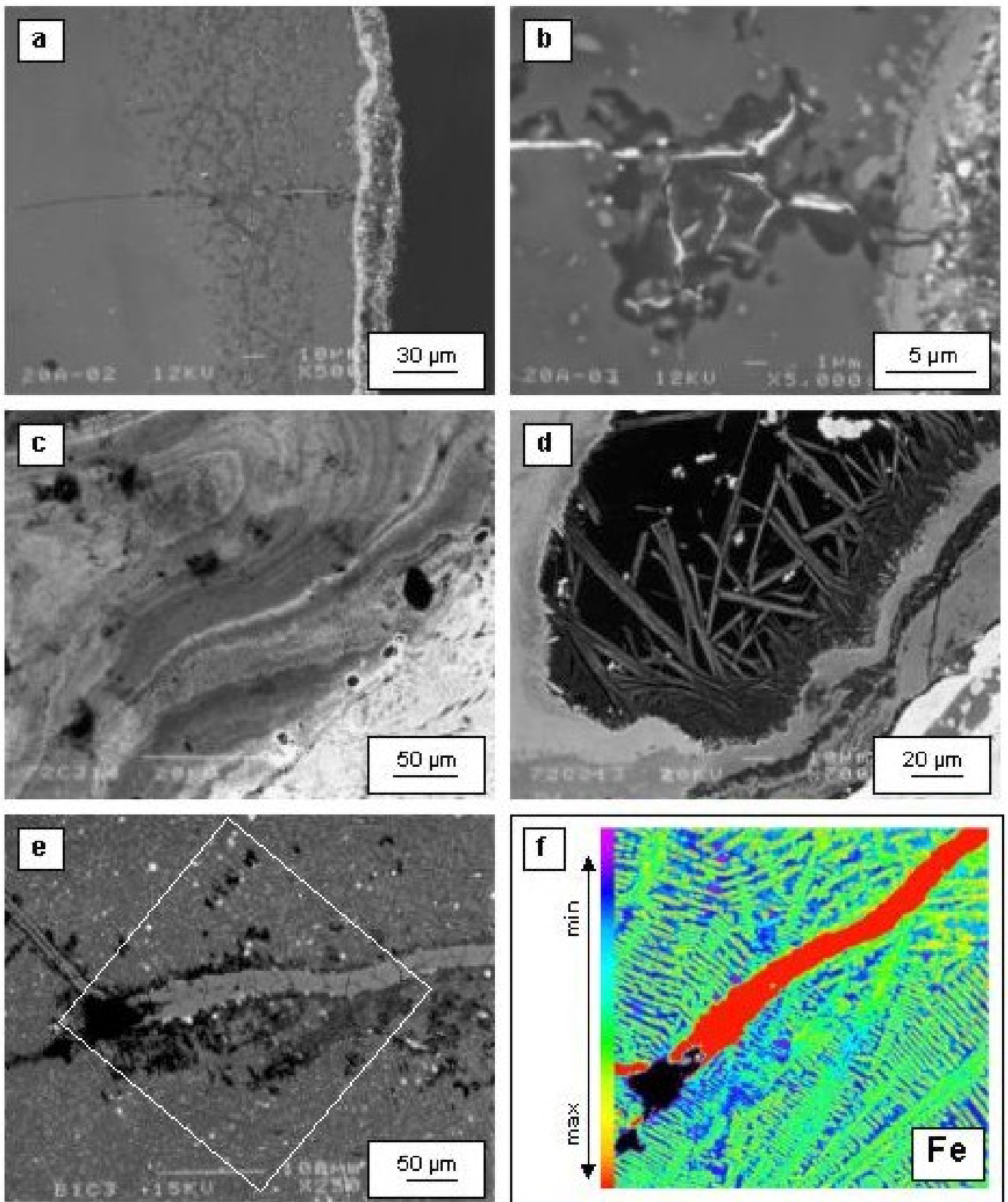


Planche photos 9 Zones d'altération naturelle des laitiers et des mattes de Příbram et des scories de Bohutín : a) lessivage du verre autour d'une fissure près de la surface du laitier (échantillon 20a-vue générale); b) - lessivage du verre (échantillon 20a - zoom; verre altéré plus sombre, remplissage de fissure par des phases riches en Pb); c) développement de textures rubanées composées d'oxy-hydroxydes de fer résultant de la dissolution des sulfures de Fe (échantillon 72, remplissage d'une cavité dans une matte); d) développement de cristaux perpendiculaires d'oxy-hydroxydes de fer (échantillon 72; remplissage d'une cavité dans une matte); e) remplissage d'une fissure par des oxy-hydroxydes de fer secondaires (scorie de Bohutín, échantillon B1); f) cartographie élémentaire des rayons X (Fe) sur la même zone.

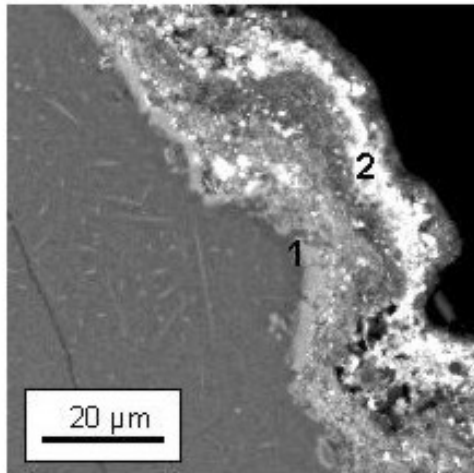
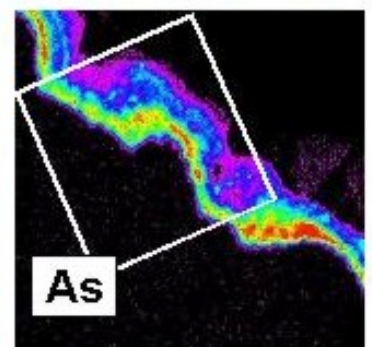
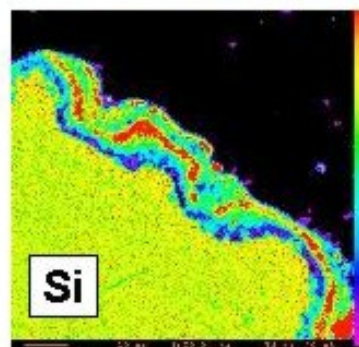
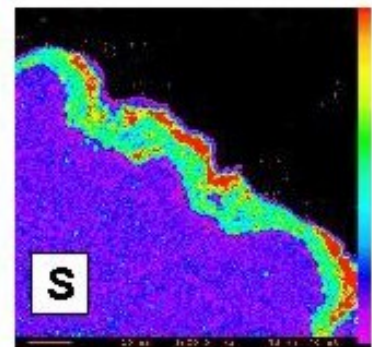
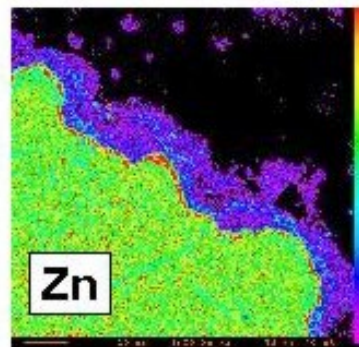
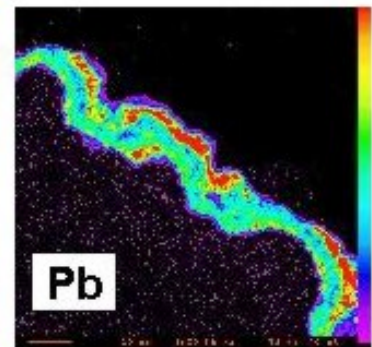
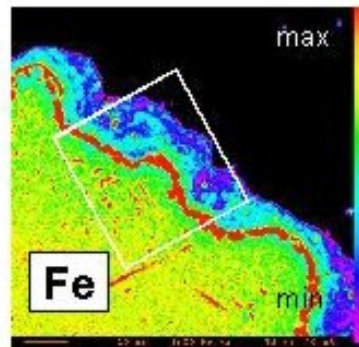


Planche photos 10 ← Zone d'altération de type « dépôt des phases secondaires » Photo MEB montrant une partie de cette zone avec dépôt successif des couches de taille micrométrique des phases précipitées;

↙ Analyses à la microsonde électronique de phases riche en Fe (1), et d'une phases riche en Pb (2) (n.d. = non détecté).

↓ Cartographie des rayonsX montrant une distribution relative d'autres éléments au sein de la zoné altérée (Fe, Zn, K, Pb, S, et Si).

	1	2
SiO ₂	12,70	16,36
TiO ₂	0,22	0,18
Al ₂ O ₃	3,58	1,46
FeO	50,49	4,76
MnO	4,61	n.d.
MgO	1,26	0,13
CaO	8,55	0,28
Na ₂ O	0,20	0,14
K ₂ O	0,25	0,56
PbO	0,47	52,63
ZnO	8,62	0,12
As ₂ O ₃	n.d.	1,15
SO ₃	1,03	14,96
Total	91,98	92,72



1.2.4. Analyse de surface des verres (XPS)

La méthode XPS (ESCA) est souvent utilisée pour une analyse chimique de la surface de différents matériaux comme les verres (Thomassin, 1984), les argiles (Auboiroux et al., 1998), les oxy-hydroxydes métalliques (Ding et al., 2000) et autres. Les résultats s'expriment sous forme de rapports atomiques des éléments vs. la silice. La couche du verre superficiel a été cassée afin d'obtenir des morceaux de verre contenant à la fois la surface exposée à l'altération météorique (surface externe) et la surface saine produite par la cassure. A cause des difficultés inhérentes à la préparation des échantillons (faible épaisseur de la couche de verre, impuretés provenant du sol), seul l'échantillon 30 a été analysé par XPS. Les conditions précises d'analyse XPS sont données dans l'annexe 1a.

Tableau IV-2 Rapports atomiques élément/Si mesurés par XPS à la surface du verre superficiel sain et altéré (échantillon 30) (n.d – non détecté).

rapport atomique	verre sain	verre altéré
Pb/Si	0,62	0,17
Al/Si	0,45	0,27
Fe/Si	1,30	1,08
Ca/Si	0,73	0,40
Zn/Si	0,05	0,08
Na/Si	0,42	n.d.

Les résultats montrent un appauvrissement en Pb, Al, Fe et Ca par rapport à la silice dans le verre altéré. Le rapport atomique Zn/Si est initialement très faible et un léger enrichissement par rapport à la silice, observé sur le verre altéré paraît négligeable. En conclusion, l'analyse XPS semble conforter la théorie de la dissolution sélective du verre dans les conditions météoriques, c'est-à-dire le lessivage préférentiel des modificateurs de réseau vitreux accompagné d'un enrichissement du verre résiduel en Si.

1.3. Altération des mattes

Les mattes composées de sulfures et de phases métalliques sont considérées comme des matériaux plus réactifs que les laitiers silicatés. Ceci est confirmé par la présence des phases secondaires développées sur les mattes entreposées sur les aires de stockage des haldes. A l'échelle microscopique, les deux phénomènes suivants ont été observés au sein des mattes :

- dissolution de la matte sulfurée riche en Fe (contenant en particulier la pyrrhotite et la wurtzite ferrique), puis la formation des phases secondaires proches d'oxy-hydroxydes de

fer (composition confirmée par l'analyse EDS ; échantillon 20c – planche photos 7-f ; échantillon 72c – planche photos 9-c,d) ;

- formation de carbonates (PbCO_3) sur les gouttelettes de plomb natif, observée dans les mattes riches en Pb, entreposées à l'air libre au laboratoire.

Dans l'échantillon 20c (planche photos 7f), les oxy-hydroxydes de fer se développent sous forme d'une couche superficielle, résultant apparemment de la dissolution des phases primaires de la matte (pyrrhotite Fe_{1-x}S et wurtzite ferrifère $(\text{Zn,Fe})\text{S}$). La matrice de l'échantillon 72c est principalement composée de pyrrhotite et d'une wurtzite ferrifère. La fissuration est développée et les cavités sont très fréquentes au sein de cet échantillon. On y observe des oxy-hydroxydes de fer remplissant des fissures et formant des textures rubanées dans les cavités (planche photo 9-c). Localement, des cristaux géodiques, perpendiculaires aux parois des cavités sont observés (planche photo 9-d). Ces phénomènes semblent liés à une circulation de fluides riches en Fe dans les cavités connectées par les fissures. Les fluides s'enrichissent en fer en interagissant avec la matte. En cas de sursaturation, les oxy-hydroxydes de fer précipitent dans les espaces libres.

1.4. Discussion

Les observations macroscopiques sur le terrain montrent que les mattes sont généralement plus réactives à l'altération que les laitiers. La réactivité certaine des déchets métallurgiques a été confirmée par les observations à l'échelle microscopique. Par contre, les laitiers et les scories se révèlent assez stables et peu altérés, les transformations étant liées à la durée d'exposition aux conditions météoriques. A l'exception des scories médiévales de composition particulière, les zones d'altération sont d'autant plus abondantes que les échantillons sont anciens.

- **Oxydation des mattes**

Les *mattes* sont plus sensibles que les laitiers à l'altération météorique, suite à leur contenu en phases métalliques et/ou en sulfures (Lastra et al., 1998). En milieu oxydant caractéristique des conditions superficielles, l'oxygène réagit directement ou non avec les sulfures qui libèrent les ions métalliques et les sulfates dans l'environnement (Sato, 1992). Les indices d'altération des mattes de Příbram sont doubles : i) existence de minéraux secondaires à la surface des mattes altérées sur les halde et ii) formation de couches d'oxy-hydroxydes de fer

à l'échelle microscopique et micrométrique. Les observations à Příbram montrent que ces dernières s'y développent particulièrement sur les parties riches en fer (pyrrhotite et wurtzite ferrifère). Récemment, dans ce vaste thème, le « drainage acide » des déblais miniers (mine tailings), les mécanismes et les produit d'altération de la pyrrhotite (Fe_{1-x}S) ont été intensivement étudiés (par exemple Alpers et al., 1994, McGregor et al., 1998, Jambor, 1994, Janzen et al., 2000).

A l'air libre, la cérusite (PbCO_3) se développe aisément à la surface des mattes particulièrement riches en Pb. Gee et al. (1997) ont étudié d'une façon préliminaire la minéralogie et l'altération des scories métallurgiques provenant du traitement historique des minerais en Grande Bretagne. Ils évoquent la dissolution significative des gouttelettes métalliques de composition Pb ou PbS piégées dans le verre, et la formation des phases secondaires chimiquement proches des oxydes/carbonates de plomb.

- **Altération de verre**

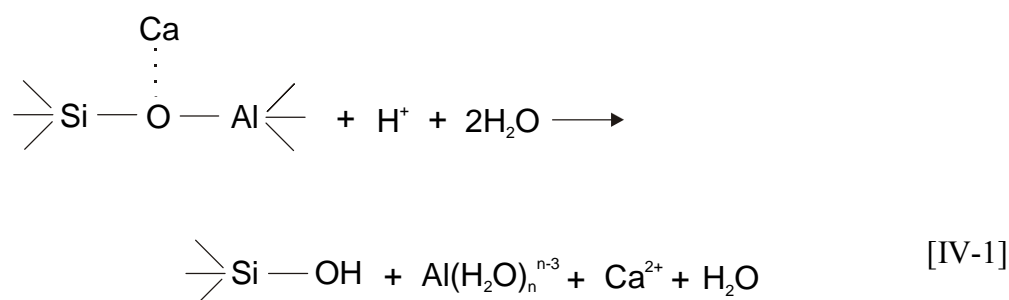
La métastabilité des verres dans les conditions de surface a été évoquée par plusieurs auteurs (Abrajano et al., 1990, White & Claasen, 1980). Par rapport aux phases cristallisées, le verre est considéré comme moins stable. Cette observation est en accord avec les données thermodynamiques pour les phases cristallines et le verre de la même composition. Par exemple, l'énergie de formation de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (ΔG°_f) montre que l'albite sous forme cristalline est plus stable (-3935,1 kJ) que sous sa forme amorphe (-3665,1 kJ). La même tendance a été démontrée pour SiO_2 : quartz (énergie de formation -856,6 kJ), cristobalite (-855,4 kJ), tridymite (-855,3 kJ) et la silice amorphe (-850,7 kJ) (Wagman et al., 1992).

En 1979, Ewing a proposé de considérer les roches volcaniques comme des analogues naturels des verres de stockage des déchets nucléaires. Depuis, le processus d'altération naturelle des verres volcaniques a été intensément étudié (Magonthier et al., 1992, Jercinovic et al., 1990). Un grand nombre d'études a permis de caractériser le comportement de ces verres au cours des tests d'altération expérimentale afin de déterminer leur stabilité dans les différentes conditions (Gislason et al., 1993, Crovisier et al., 1983, Crovisier et al., 1987, Crovisier et al., 1992, Thomassin, 1984, Berger et al., 1994). Récemment, certaines études ont été focalisées directement sur les verres nucléaires de différents types en examinant leur altération à long terme (Abrajano et al., 1990, Abdelouas et al., 1995, Abraitis et al., 2000). Au cours des dernières années, d'autres types de verres ou de matériaux vitrifiés (mâchefers,

REFIOM, scories et laitiers) ont fait l'objet des études approfondies de leur altération (Chaulet et al., 1999, Freyssinet et al., 1998, Zevenbergen et al., 1996, Mahé-Le Carlier et al., 2000).

L'étude des zones d'altération de type « *lessivage du verre* » illustre que la dissolution du verre va i) libérer les gouttelettes métalliques de taille micrométrique, dont la réactivité est plus significative (Lastra et al., 1998) et ii) mobiliser les métaux piégés dans la structure du verre.

Le lessivage des alcalins et des autres modificateurs de réseau (Ca, Mg, Mn, Fe(II)) est un phénomène typiquement observé dans l'altération des verres volcaniques (par exemple Crovisier et al., 1990, Berger et al., 1994, Magonthier et al., 1992) comme dans celle des laitiers métallurgiques (Mahé-Le Carlier et al., 2000). Ce processus correspond probablement à une dissolution non stœchiométrique de mode sélectif (Touray, 1980, Crovisier et al., 1987). Un appauvrissement en alcalins (Na, K) et en alcalino-terreux (Ca, Mg) est généralement lié à l'interaction et à l'échange ionique contrôlé par la diffusion entre ces ions et H^+ (Doremus, 1975, Crovisier et al., 1990). D'autres auteurs lient ce phénomène à la percolation de l'eau qui libère les alcalins à partir du réseau vitreux (Smets & Lommen, 1982). Eick et al. (1996) supposent que toutes les espèces aqueuses (H_2O , H^+ ou H_3O^+) peuvent interagir avec le verre par des processus d'hydratation, d'échange ionique et par des réactions d'hydrolyse (réaction [IV-1]).



Ces mêmes auteurs ont observé les zones d'altération appauvries en Ca, Mg, Al et Fe lors d'une dissolution non congruente du verre des basaltes lunaires. Ils supposent que Fe(II) lessivé à partir du verre s'oxyde et précipite à la surface de la zone altérée, ce qui est en accord avec nos résultats. Nous avons montré que le fer divalent est lessivé du verre altéré et précipite à la surface de la zone d'altération ou dans les fissures (discussion cf. ci-après). Par contre, ces résultats semblent en désaccord avec ceux de Mahé-Le Carlier et al. (2000), qui

supposent que le fer provenant d'une zone d'altération de ce type est quasi immédiatement oxydé et demeure immobile dans une couche de verre résiduel. Ces résultats peuvent être réconciliés, si l'on admet que dans le second cas, la cinétique de la précipitation des hydroxydes de fer a été plus rapide. D'autre part, les résultats de Eick et al. (1996) montrent un enrichissement du verre résiduel en Si et Ti. En effet, le lessivage des modificateurs de réseau est parfois accompagné d'un enrichissement relatif en Si du verre résiduel, comme ceci est observé sur nos verres altérés (zone d'altération de l'échantillon 30a). Macquet & Thomassin (1992) ont montré que l'altération des verres archéologiques conduit parfois à la formation d'une couche hydratée de verre résiduel particulièrement enrichi en Si. Des résultats contradictoires sont proposés pour le comportement de l'aluminium : i) lessivage conjoint de l'aluminium et des modificateurs de réseau (Eick et al., 1996), ii) enrichissement en Al dans la zone altérée (par exemple Mahé-Le Carlier et al., 2000). La localisation possible d'Al en position « formateur » ou « modificateur » de réseau vitreux est peut-être la cause de ces différences.

Crovisier et al. (1990) et Eick et al. (1996) proposent un deuxième stade d'altération qui suit la dissolution sélective et le lessivage des modificateurs de réseaux vitreux. Ces auteurs ont observé, lors d'une dissolution expérimentale de verres volcaniques, une extraction simultanée congruente de tous les constituants du verre, y compris la silice, suite à une élévation du pH. Ce deuxième stade peut être également suivi par une destruction de la « structure » vitreuse et par la formation d'un gel hydraté (par exemple Cooper & Cox, 1996, Petit et al., 1990). Malgré le fait que les paramètres physico-chimiques de l'altération naturelle observée sur les laitiers de Příbram ne sont pas connus, un tel phénomène n'est guère envisageable, compte-tenu de l'enrichissement en Si observé au sein de la zone altérée (échantillon 30a, planche photos 8). Par ailleurs, les verres des laitiers de Příbram ont une teneur en SiO₂ plus faible (30-40 %) que les verres riches en silice étudiés par Crovisier et al. (1990) et par Eick et al. (1996) (50 % environ). Il est donc fort probable, que la zone d'altération de type « lessivage du verre » résulte plutôt du premier stade de dissolution, c'est-à-dire d'une dissolution sélective à pH relativement acide. A noter que Crovisier et al. (1990) supposent que la dissolution du verre pourrait rester sélective à long terme. Pour conclure cette discussion, il est évident que la méconnaissance des conditions d'altération limite sérieusement les interprétations.

- **Précipitation des phases**

La *précipitation* des phases est un processus rigoureusement lié à une interaction entre le solide et le liquide. Ce phénomène peut être abordé par une approche cristallogénétique, cinétique ou thermodynamique ; seule cette dernière nous intéresse. Dans le concept thermodynamique, la précipitation et la dissolution d'une phase dépend de la valeur de l'énergie libre de réaction (ΔG_r) et de l'indice de saturation (SI). L'indice de saturation décrit l'état de saturation d'un minéral dans la solution aqueuse. Il est défini par l'équation $SI = \log_{10}(Q/K_{eq})$, où Q est un produit de solubilité et K_{eq} est la constante d'équilibre de réaction. La précipitation d'une phase s'effectue si l'énergie libre de réaction (ΔG_r) et l'indice de saturation (SI) ont des valeurs positives (Langmuir, 1997).

Les phases secondaires observées au sein des zones d'altération des laitiers de Příbram et des scories de Bohutín sont parfois assez complexes. Les couches précipitées dans une zone d'altération de l'échantillon 20a (type « dépôt des phases secondaires ») semblent être fixées à la surface du laitier intact. Etant riches en éléments lourds (Pb, Fe, As), elles proviennent très probablement d'une précipitation à partir de solutions riches en métaux qui semblent résulter de la dissolution de gouttelettes métalliques ou de mattes à proximité du dépôt. Les couches d'épaisseur micrométrique se sont également développées à la surface de la zone d'altération du type « lessivage du verre » (échantillon 30a). Celles-ci peuvent se former soit par le même processus que la zone discutée précédemment, soit à partir de solutions lessivant le verre au sein même de la zone d'altération. Le remplissage des fissures s'effectue très probablement par dissolution et précipitation à partir de solutions percolantes. Les oxy-hydroxydes de fer sont les phases les plus souvent observées dans les fissures. Ils peuvent cristalliser à partir des solutions particulièrement riches en fer qui est lessivé des laitiers ou des mattes.

Le remplissage des fissures et la précipitation des phases secondaires sont des processus fréquemment observés au cours de l'altération des verres basaltiques (par exemple Gislason et al., 1993), des laitiers métallurgiques (par exemple Mahé-Le Carlier et al., 2000), mais aussi des déchets de type mâchefer (Zevenbergen et al., 1996). Le caractère de ces produits d'altération varie d'une manière significative en fonction de la composition chimique et minéralogique des matériaux initiaux, comme la composition et des flux des solutions d'altération. Pour les verres basaltiques, de nombreux auteurs mentionnent la présence de quartz, chrysotile, talc, calcite, zéolites ou de minéraux argileux (Gislason et al., 1993,

Jercinovic et al., 1990). Cependant, ces phases apparaissent pendant les stades les plus avancés de l'altération. Au cours de l'altération naturelle des mâchefers, la présence des minéraux argileux a été notée par Zevenbergen et al. (1996) qui signalent un pourcentage significatif d'Al et Si dits « actifs » qui prédisposent à la formation des argiles de type « illite » pendant une période relativement courte. L'étude de Mahé-Le Carlier et al. (2000) est focalisée sur la description des zones d'altération naturelle des scories métallurgiques. Ce travail démontre que le colmatage des fissures par des oxy-hydroxydes de fer est un processus très courant. Contrairement à nos observations, ces auteurs évoquent une possibilité de piégeage de Pb dans les oxy-hydroxydes de fer des scories « polymétalliques » provenant du traitement des minerais à Pb-Zn. Magonthier et al. (1992) indiquent la formation d'oxy-hydroxydes de fer dans les verres rhyolitiques altérés. Outre les minéraux argileux, des oxy-hydroxydes de manganèse ont été observés par Abrajano et al. (1990) dans les produits d'altération des verres nucléaires.

1.5. Conclusions partielles

L'étude de l'altération naturelle a confirmé que les mattes sont plus réactives que les laitiers. Les indices de l'altération naturelle des laitiers sont rares. Ils ont été trouvés à l'échelle microscopique, le plus souvent associés à la dissolution sélective du verre ou à la dissolution des gouttelettes métalliques. Les zones d'altération sont localisées en particulier dans les laitiers provenant du traitement des minerais exposés sur les aires de stockage depuis 100-200 ans. Aucune dissolution des verres des laitiers modernes n'a été observée, ce qui suggère qu'il s'agit d'un processus extrêmement lent.

2.1. Introduction

2.1.1. Généralités

La caractérisation des déchets constitue un élément indispensable de l'appréciation de leur mise en décharge et des risques potentiels qu'ils peuvent comporter (AFNOR 1994). Ainsi, l'étude du comportement à la lixiviation des déchets représente une approche d'évaluation de leur impact polluant au cours de l'interaction avec de l'eau. Les normes de lixiviation sont définies par les associations de normalisation, ministères de l'environnement ou d'autres organismes. Elles varient significativement selon les Etats, mais leur objectif général est d'estimer le risque de pollution environnementale et de spécifier la toxicité éventuelle des déchets (van der Sloot et al., 1996).

Récemment, les activités du Comité européen sur l'harmonisation des tests de lessivage/extraction (European Network for Harmonization of Leaching/Extraction Tests) ont été multipliées afin d'établir des essais de lixiviation communs pour tous les pays de la Communauté Européenne (<http://www.ecn.nl/document/leaching>) (van der Sloot et al., 1999). Cependant, ces documents demeurent en état de développement. Du côté tchèque, la réglementation est strictement imposée par la loi sur les déchets (125/1997), plus spécialement par le Règlement du ministère de l'environnement sur l'évaluation des propriétés dangereuses des déchets (339/1997) et par le Règlement du ministère de l'environnement concernant les détails de traitement des déchets (338/1997); <http://www.env.cz>). En République tchèque, la toxicité des déchets broyés à 5 mm est évaluée après une simple extraction à l'eau déminéralisée en utilisant un rapport liquide/solide de 10. L'expérience est menée durant 24 heures, avec un pH non ajusté. Selon les teneurs en éléments dans les lixiviats, les déchets sont ensuite classés en trois catégories appelées « classes de lessivabilité » (Règlement tchèque 338/1997).

2.1.2. Rôle des différents facteurs dans les tests de lixiviation

Selon van der Sloot et al. (1996), les facteurs influençant le comportement des matériaux à la lixiviation sont les suivants : composition chimique (éléments majeurs), pH, potentiel redox (Eh), complexation, rapport liquide/solide (L/S), durée d'exposition, activité biologique

(bactéries...). D'autres auteurs soulignent un rôle non négligeable de la surface spécifique (Fällmann, 1997), mais aussi de la composition chimique du lixiviat (Bae et al., 1997).

Les facteurs les plus importants sont passés en revue et discutés dans les paragraphes suivants.

- **Type de test.** De nombreux types des tests de lixiviation sont proposés par les différentes normes et établissements. Les tests hollandais consistent en un essai en colonne (NEN 7343) combiné avec une extraction en « batch » (NEN 7349) (van der Sloot et al., 1996). Parfois, les auteurs hollandais appliquent le test à pH statique (pH-stat) afin de décrire la solubilité des éléments à différents pH (Meima & Comans, 1997, Meima & Comans, 1999). Au Pays-Bas, le test à pH statique a été normalisé comme NEN 7341 (Dutch two-step pH static availability test) (van der Sloot et al., 1996, Fällmann, 1997). Dans les études géochimiques, les tests en colonnes non normalisés sont souvent appliqués pour les différents types de déchets (Merrington & Alloway, 1993, Doyle et al., 1994, Strömberg & Banwart, 1999b) et pour les sols (Heynen et al., 1997). Pour les essais de l'altérabilité des matériaux solides, l'appareillage Soxhlet est parfois employé (Colombel, 1996). Les extractions en « batch » sont largement utilisées pour la détermination des cinétiques de dissolution des minéraux (par exemple Bennett et al., 1988) et des verres (Abratis et al., 2000), ainsi que pour l'évaluation du potentiel polluant des déchets (AFNOR, test allemand DIN 38414 S4, Règlement tchèque 339/1997,...). *Pour la simplicité du dispositif expérimental, les essais statiques de type « batch » ont été choisis pour les tests de lixiviation en laboratoire présentés dans cette thèse (cf. ci-après, choix du protocole expérimental).*
- **Surface spécifique.** La surface spécifique est liée à la taille des particules du matériau lixivié comme à l'importance de la porosité capillaire. Velbel (1990) évoque l'importance de la surface spécifique dans la vitesse d'altération des minéraux dans la nature et en laboratoire. Pour la plupart des tests de lixiviation on utilise le matériau broyé : la fraction fine est plus réactive que la fraction grossière par sa surface spécifique plus importante. Le diamètre des grains du solide utilisé varie significativement selon les normes de lixiviation. Certains tests de lixiviation hollandais imposent que 95% des particules aient une taille inférieure à 125 μm (NEN 7341). En revanche, van der Sloot et al. (1994) proposent d'élever cette taille limite à 300 μm . D'autres tests normalisés proposent les valeurs suivantes :

i) < 5 mm (Règlement tchèque 38/1997) ;

- ii) < 4 mm (AFNOR X 31-210, Chemical sensitivity test, ANC – Acid Neutralization Capacity test (Bae et al., 1997), Essai de percolation – norme européenne, en préparation (Piantone, 2000, communication personnelle) ;
- iii) < 2 mm (test à pH statique (par exemple Bae et al., 1997)).

Les échantillons pour les essais de lixiviation présentés dans cette étude ont été broyés à ce que plus de 95% des particules aient une taille inférieure à 5 mm (cf. ci-après, Choix du protocole expérimental).

- **Rapport liquide/solide (L/S).** Le rapport liquide/solide est un des facteurs les plus importants (van der Sloot et al., 1996, Fällmann, 1997). Le test nordique non normalisé (Nordtest) propose un rapport L/S = 100 et le test hollandais NEN 7341 un rapport L/S = 50 (Fällmann, 1997). Fällmann (1997) évoque que les rapports L/S supérieurs à 100 ne sont pas favorables, dû au risque de descendre en dessous des limites de détection des méthodes analytiques. La plupart des tests de lixiviation sont basés sur un rapport L/S = 10 (AFNOR, ANC test, Chemical sensitivity test, Règlement tchèque 38/1997). *Le rapport L/S = 10 a été choisi pour les essais de lixiviation dans cette étude (cf. ci-après, Choix du protocole expérimental).*

- **Nature de lixiviat.** La composition chimique du lixiviat est très importante. Le plus souvent on utilise de l'eau distillée (ou déionisée), dont le pH peut être ajusté ou non. Le Règlement tchèque 38/1997 ainsi que d'autres normes (par exemple AFNOR) utilisent de l'eau distillée. Les normes hollandaises (pH-stat, NEN 7341) ajustent le pH avec de l'acide nitrique (HNO₃) ou de la soude (NaOH) (Fällmann, 1997, van der Sloot et al., 1997, Meima & Comans, 1997). L'acide chlorhydrique (HCl) n'est pas recommandé pour l'acidification du lixiviat, parce que les teneurs importantes en chlorures peuvent influencer les analyses ICP de l'arsenic et du chrome (Fällmann, 1997). Pour simuler la dissolution dans un sol, les acides organiques peuvent être utilisés (par exemple Eick et al., 1996, Wogelius & Walther, 1991). La modélisation thermodynamique montre que dans les systèmes à faible rapport L/S, un pH très basique peut se développer (Azaroual et al., 1999). Des solutions tamponnées à pH 12,5 peuvent également être utilisées comme dans le cas de Chemical sensitivity test (Bae et al., 1997). Les nombreux travaux concernant la cinétique de dissolution des minéraux silicatés montrent que la vitesse d'altération augmente sensiblement dans des conditions extrêmement acides (pH<4) et parfois dans des conditions basiques (pH>9) (par exemple Lasaga, 1984, Brady &

Walther, 1989). *Pour les différents essais de lixiviation présentés dans cette étude, nous avons choisi les solutions suivantes : i) eau déionisée équilibrée avec l'atmosphère, ii) eau déionisée acidifiée par HNO₃, iii) solution tampon acide et complexante (acide citrique + citrate de sodium), iv) solution tampon basique (Ca(OH)₂)(cf. ci-après, Choix du protocole expérimental).*

- **Durée de l'essai.** La plupart des tests de lixiviation sont menés à court terme : 24 heures (par exemple AFNOR X 31-210, pH-stat test, Règlement tchèque 38/1977), 48 heures (par exemple ANC test), jusqu'à 7 jours (Chemical sensitivity test) (van der Sloot, 1996, Bae et al, 1997). Selon van der Sloot et al. (1996) la libération des composés toxiques à partir d'un déchet est un processus trop complexe pour être évalué par un test de lixiviation simple. D'ailleurs, le comportement à long terme ne peut être guère prévu à partir d'un tel test de lixiviation (Albino et al., 1996). Pour une évaluation rigoureuse, il est très important de connaître les particularités du site de stockage, les interactions possibles entre le déchet et le sol, les aspects de transport et les conditions du stockage à long terme (van der Sloot et al., 1996). *Les réacteurs « batch » au cours de cette étude ont été suivis à long terme, à l'échéance maximale d'une année (365 jours) (cf. ci-après, Choix du protocole expérimental).*
- **Température.** L'influence de la température dans l'altération des matériaux solides a été étudiée par plusieurs auteurs (par exemple Velbel, 1990, Knauss & Wolery). En règle général, les réactions sont d'autant plus rapides que la température est élevée (Colombel, 1996). *Les essais de lixiviation au cours de cette étude ont été menés à température ambiante (22 ± 3 °C), tout en sachant que les réactions chimiques d'interaction eau-laitier seront plus lentes dans les conditions naturelles (T=9°C environ) (Velbel, 1990).*

2.2. Choix du protocole expérimental

2.2.1. Essais de lixiviation de sections polies (attaque de surface, mode statique « batch »)

Cette expérience est suggérée comme un essai d'attaque par les solutions de composition variée afin de déterminer la dissolution préférentielle des différentes phases. Il s'agit des essais menés uniquement à échéance d'une année. Deux types d'échantillons ont été choisis. En tenant compte des différences dans la composition minéralogique, les échantillons suivants ont été étudiés :

- n° II (appelé également PSII) – échantillon provenant de la technologie du traitement des minerais, échantillonné sur la route de l'usine à Staré Podlesí. Une quantité importante des haldes de laitier a été utilisée pour la stabilisation de cette route en 1897. Cet échantillon est principalement composé de clinopyroxènes zonés formant de grands cristaux en baguettes, des cristaux d'olivines qui se présentent sous formes d'aiguilles ou de plumes fines et du verre interstitiel. De petites gouttelettes métalliques sont également présentes. Les ménilites et les spinelles sont les phases minoritaires.
- n° 57 – échantillon provenant de la technologie récente (traitement secondaire des batteries automobiles). Il est constitué de ménilites renfermant des spinelles zonés. La présence d'olivine en plumes fines, de clinopyroxène, d'une phase proche du grenat et de verre a également été notée. La composition minéralogique est complétée par une multitude de gouttelettes métalliques.

Ces deux échantillons sont considérés comme représentatifs de la composition minéralogique principale des laitiers anciens et récents de Příbram.

2.2.1.1. Préparation des échantillons

Dans une zone bien cristallisée du laitier, une carotte a été prélevée au moyen d'un carottier avec un revêtement diamant de diamètre interne de 25 mm. La carotte a été découpée en tranches (d'épaisseur 5 mm environ) en utilisant une scie diamantée. Quatre éprouvettes par type d'échantillon ont été fabriquées (3 tablettes pour la lixiviation dans différentes conditions, 1 tablette pour le contrôle). Une face de chaque éprouvette a été polie à l'eau et après observation microscopique, les zones importantes ont été cerclées à la surface de chaque section polie. Ensuite, le diamètre et l'épaisseur de chaque échantillon ont été mesurés par le micromètre oculaire, afin de calculer la surface géométrique des tablettes. Enfin, les éprouvettes ont été nettoyées 10 minutes à ultrason (sonication) dans l'alcool afin d'éliminer les particules ultra-fines à la surface.

2.2.1.2. Préparation des solutions

Trois solutions différentes ont été préparées pour ce type d'expérience.

- *Solution tampon à pH ±3*. Cette solution est un tampon de citrate, préparé à partir d'acide citrique et de citrate de sodium. La solution d'acide citrique à 0,1 M a été fabriquée à partir de $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (p.a. Merck) (21,01 g dans 1000 ml d'eau déionisée). La préparation de la solution (0,1 M) de citrate de sodium est réalisée avec le tri-sodium citrate dihydraté p.a. Merck (29,41 g de $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ dans 1000 ml d'eau

déionisée). La solution tampon a été préparée avec 46,5 ml d'acide citrique et 3,5 ml de citrate de sodium dilués dans 100 ml de l'eau déionisée. La solution tampon devrait avoir un pH théorique de 3,0. Le procédé de fabrication de cette solution a été répété plusieurs fois et la mesure du pH a toujours montré une valeur de 2,65.

- *L'eau déionisée.* Dans ce cas il s'agit de l'eau déionisée (Milli-Q plus, résistivité électrique de 18,6 MΩ/cm) équilibrée avec le CO₂ atmosphérique. Le pH initial mesuré est de 5,6.
- *Solution tampon à pH ±12.5.* La solution de pH 12,5 (12,43 à 25 °C, Lide D.R., Handbook of chemistry and physics) est une solution saturée par un excès de chaux (Ca(OH)₂). La poudre d'hydroxyde de calcium p.a. de Merck a été utilisée. La mesure du pH a montré que la solution a atteint le pH de 12,41. Cette solution tampon très réactive avec le CO₂ atmosphérique a été conservée dans une bouteille en polypropylène fermée.

2.2.1.3. Description du dispositif expérimental

Pour un essai de lixiviation de surface, des réacteurs en téflon vissés hermétiquement (Saville[®] - 200 ml) ont été utilisés. La section polie sur un porte échantillon en téflon a été introduite dans le réacteur, face polie au-dessus. Une quantité de solution a été ajoutée en respectant le rapport liquide/surface de 10. Le réacteur a été immédiatement fermé et déposé dans un lieu sec et sombre.

Tableau IV-3 Surface des échantillons et le volume des solutions utilisés dans les tests de lixiviation de surface. (Description de l'échantillon : X-Y où X est le nom d'échantillon et Y est le pH approximatif de la solution)

Echantillon-pH	Surface (cm ²)	Volume de solution (cm ³)
II-3	9,1	91
II-5,6	8,9	89
II-12,5	8,8	88
57-3	8,7	87
57-5,6	8,1	81
57-12,5	8,5	85

Les essais de lixiviation à court terme (1 semaine) ont été menés avec les mêmes solutions sur les petites pastilles de verre superficiel prélevé à la surface d'un moule. La surface du verre a été étudiée par analyse XPS (ESCA). Les résultats de ces essais préliminaires ont été présentés par Ettler et al. (1999).

2.2.1.4. Préparation des échantillons pour une analyse après lixiviation

Suite à l'ouverture des réacteurs, après une année d'expérience, les paramètres physico-chimiques (pH, Eh et conductivité) des solutions ont été mesurés. La solution a été filtrée à 0,1 µm (filtres Millipore). Une partie de la solution a été acidifiée et préparée pour une analyse des cations (majeurs et traces), une partie non acidifiée a été utilisée pour le dosage des chlorures et des sulfates.

Les sections polies ont été sorties des réacteurs immédiatement après l'ouverture des ces derniers. Elles ont été nettoyées par un jet rapide d'eau déionisée afin d'enlever les restes du lixiviat. Ensuite, les sections polies ont été séchées à température ambiante et métallisées pour une analyse au microscope électronique à balayage (MEB).

2.2.2. Essais de lixiviation des poudres (mode statique « batch »)

Trois types d'échantillons ont été choisis pour une étude de lixiviation de type « batch » :

- n° 30 – échantillon résultant du traitement des minerais et provenant apparemment de la période 1786-1860 (donc âge 150-200 ans). Les laitiers ont été échantillonnés dans une zone d'échantillon PS 30, au sein de laquelle une zone d'altération naturelle a été observée.
- n° 56 – échantillon en forme de gouttière. Ce laitier provient de la technologie du traitement secondaire des batteries automobiles, mais d'une technologie abandonnée à la fin de 1997 (technique d'un convoyeur à coulée). Le laitier est extrêmement fragile à cause d'un pourcentage important de verre interstitiel dans la matrice. Ce type de vitrifiat montre des teneurs élevées en Cl dans le verre interstitiel, ce qui confirme l'utilisation d'une technologie de traitement des batteries entières avec les emballages en plastique PVC.
- n° 57 – échantillon moderne provenant de la nouvelle technologie du traitement des batteries. Cette technologie a été inaugurée en 1997 et résulte d'une coopération étroite entre l'usine métallurgique de Příbram et la société Varta.

2.2.2.1. Préparation des échantillons

Les échantillons ont été broyés à 5 mm en utilisant un broyeur à mâchoires. Le broyage a été effectué afin d'augmenter la surface spécifique et par conséquent la réactivité des matériaux en contact avec lixiviat. Pendant le broyage, plusieurs fractions se sont formées suivant leur texture et leur composition minéralogique. Ainsi, le verre qui est plus fragile que les

pyroxènes et les mélilites, forme plutôt la fraction fine (cas de l'échantillon 56). Le premier broyage a été effectué à l'Atelier des échantillons à la Faculté des Sciences de Prague. A cause de sa résistance mécanique, l'échantillon 57 a été préalablement broyé à l'usine métallurgique de Příbram. Tous les types d'échantillons ont été rebroyés à l'Université d'Orléans afin d'homogénéiser le diamètre maximal des grains de laitier.

Le broyage a été suivi par un tamisage (tamis de Seulas, Paris). La monture et la toile des tamis sont en acier inox et les diamètres d'ouverture correspondent à NF.X 11.501. Les tamis ont été lavés à l'eau pure avant chaque usage. Les échantillons broyés ont été tamisés dans les fractions suivantes : >5 mm, 5-2 mm, 2-1 mm, 1-0,5 mm, < 0,5 mm (voir figure IV-4).

Pour une étude de lixiviation de type « batch » deux fractions de chaque type d'échantillons ont été choisies :

- fraction A – diamètre des grains 5-2 mm (fraction grossière)
- fraction B – diamètre des grains <0,5 mm (fraction fine)

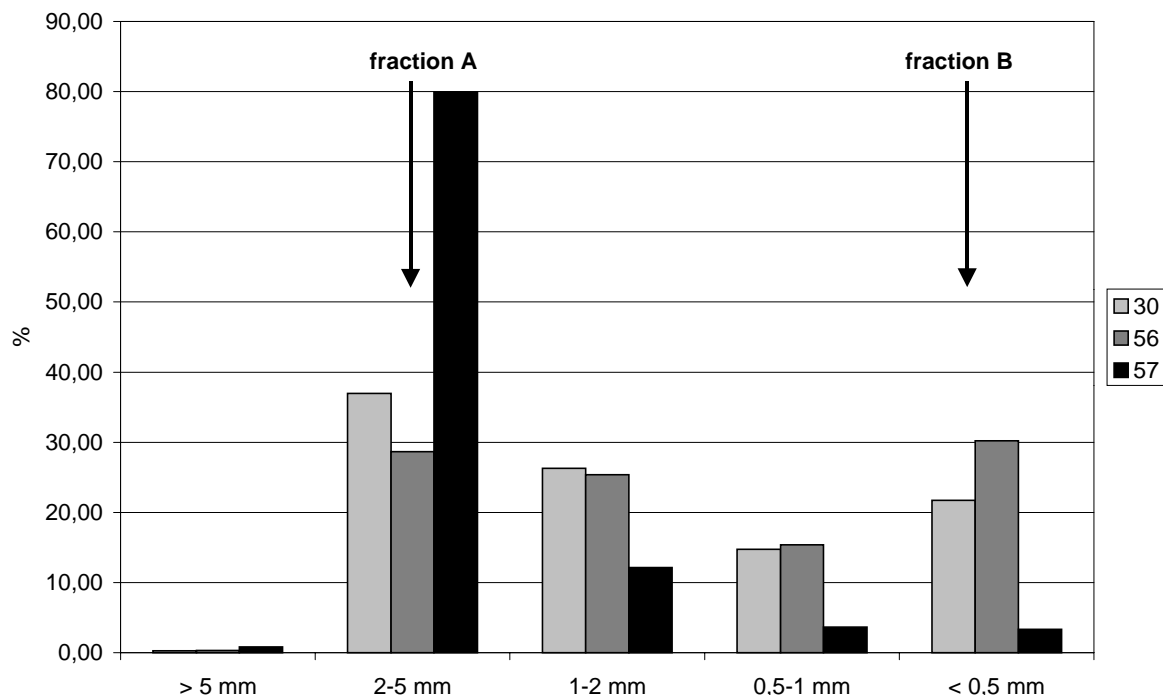


Figure IV-4 Fractions granulométriques recalculées à 100% après le broyage et le tamisage (% poids).

La diffraction aux rayons X (DRX) effectuée sur les deux fractions de chaque échantillon n'a pas montré de différences importantes dans leur composition minéralogique. Le broyage

produit une fraction ultra-fine qui adhère à la surface de la fraction grossière. Cette fraction peut être responsable d'une dissolution rapide au début de la lixiviation (Schott et al., 1981). Cependant, pour éviter le contact avec un liquide avant l'expérience, les échantillons n'ont pas été traités par sonication.

Mesure de surface spécifique. Les surfaces spécifiques ont été mesurées par l'adsorption de l'azote (N₂) selon la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmet & Teller, 1938). Les surfaces spécifiques des fractions peuvent varier significativement, très probablement à cause de la fissuration de l'échantillon (tableau IV-4). On note que l'échantillon 57 contient des cavités et fissures provenant apparemment de son refroidissement après la coulée (voir par exemple planche photos 12-a).

Tableau IV-4 Surfaces spécifiques B.E.T. des échantillons en poudre utilisés pour les tests de lixiviation (a – fraction grossière, b –fraction fine).

Echantillon	B.E.T. (m ² /g)
30a	0,150
30b	0,265
56a	0,190
56b	0,322
57a	0,316
57b	0,339

2.2.2.2. Préparation des solutions

Pour la lixiviation des laitiers, deux solutions à pH différents ont été choisies à partir des pH des eaux naturelles mesurés sur le site: le milieu acide (pH 2) et le milieu simple avec de l'eau déionisée (pH autour de 5,6).

- *Solution à pH 2.* Cette solution est composée d'un mélange d'eau ultra-pure (déionisée) (Milli-Q plus) et d'acide nitrique concentré (HNO₃ 69 % min. pour analyses NORMAPUR de Prolabo). Dans un bécher, 1000 ml d'eau déionisée ont été dosés. L'acide nitrique a été ajouté jusqu'à l'obtention du pH désiré.
- *Solution à pH 5,5-5,6.* Dans ce cas, il s'agit d'eau déionisée, équilibrée avec l'atmosphère ambiante. Pour la production de l'eau déionisée, un appareil Milli-Q plus (Millipore) a été utilisé. Après équilibrage avec l'atmosphère, le pH de l'eau déionisée descend de 6 jusqu'à 5,5-5,6 suivant la quantité de CO₂ entrant dans la solution, formant des ions bicarbonates qui acidifient légèrement la solution.

Toutes les solutions ont été agitées pendant 24 heures, puis contrôlées en ce qui concerne la stabilité du pH et les autres paramètres (Eh, conductivité). Ensuite, les solutions ont été utilisées pour la lixiviation.

2.2.2.3. Description du dispositif expérimental

5 g du matériel broyé et suffisamment homogénéisé ont été introduits dans un réacteur vissé en téflon (Savillex® 60 ml). Ensuite 50 ml de lixiviat ont été ajoutés. Tous les réacteurs ont été hermétiquement fermés et pesés pour évaluer le changement éventuel dû à l'évaporation de la solution à échéance. Les réacteurs ont été agités (60 tours/min) dans un lieu sec et non éclairé à température ambiante (22 ± 3 °C).

Les échéances suivantes ont été appliquées : 1 jour, 1 semaine, 2 semaines, 4 semaines, 16 semaines et 1 année. Afin d'éviter l'ouverture du réacteur pendant l'échantillonnage du lixiviat et le renouvellement de la solution, ce qui est le cas fréquent dans les études de lixiviation (par exemple Shum & Lavkulich, 1998), nous avons utilisé un réacteur pour chaque échéance. Ainsi, une série de 6 réacteurs par échantillon a été mise en œuvre pour effectuer un essai de lixiviation à long terme (1 année).

2.2.2.4. Préparation des échantillons pour une analyse après lixiviation

Après lixiviation, les réacteurs ont été pesés sur la balance Sartorius. Immédiatement après l'ouverture des réacteurs, le pH, le Eh et la conductivité des solutions ont été mesurés. La solution a été immédiatement filtrée à 0,1 µm en utilisant un dispositif de filtration sous pression et des filtres fabriqués par Millipore. Environ 40 ml de solution ont été récupérés dans tous les réacteurs. Cette quantité a été divisée en deux parties : 20 ml pour une analyse des cations, immédiatement acidifiés ; 20 ml pour une analyse des anions majeurs et pour la mesure de l'alcalinité. Les solutions ont été gardées au frais jusqu'au jour de leur analyse. Les filtres ont également été gardés, ainsi que les solides lixiviés. Ces derniers ont été séchés à température ambiante et mis dans des flacons de polypropylène.

2.3. Modélisation thermodynamique : principes et méthodes

2.3.1. Généralités

Les suivis des paramètres physico-chimiques (pH, Eh, conductivité), des éléments majeurs et des traces servent de base à un diagnostic thermodynamique qui est très utile pour

comprendre les interactions entre le solide et le lixiviat. Un grand nombre de codes de calcul géochimiques sont utilisés: EQ3/6 (Wolery, 1979), PHREEQC-2 (Parkhurst & Appelo, 1999), MINTEQA2 (Allison et al., 1990), WATEQ4F (Ball & Nordstrom, 1991), MINEQL+ (Schecher & McAvoy, 1991) et autres.

Tous ces logiciels permettent de reconstituer i) la spéciation des éléments chimiques dans les solutions aqueuses et ii) l'état de saturation de cette solution par rapport à un certain nombre de phases ou minéraux dans les conditions données. Par contre, les possibilités des différents codes de calculs varient significativement et les résultats ne sont pratiquement jamais identiques, le plus souvent suite à une incompatibilité des bases de données thermodynamiques. Nous avons d'abord utilisé le code EQ3NR (Wolery, 1992) appartenant au groupe des logiciels géochimiques EQ3/6 (Wolery, 1979).

PHREEQC-2 (Parkhurst & Appelo, 1999), une nouvelle version de PHREEQC (Parkhurst, 1995), est un code de calcul le plus performant : il est capable de i) calculer la spéciation, ii) calculer un échange des ions, iii) calculer l'adsorption/complexation de surface, iv) mettre en jeu des solutions solides binaires, v) réaliser les prédictions de système selon les réactions chimiques choisies (modélisation directe ; reaction-path model), vi) calculer le transport selon une dimension et vii) effectuer des calculs inverses (par exemple détermination des réactions possibles entre deux puits en connaissant la composition minéralogique du solide qui les séparent). Cette nouvelle version est également équipée d'une option de calcul de cinétique de dissolution de certaines phases minérales comme albite, calcite, pyrite, carbone organique et autres. Les inconvénients de PHREEQC sont des bases de données thermodynamiques insuffisantes pour un calcul de spéciation des éléments chimiques en solution aqueuse (ainsi la base de données *phreeqc.dat* ne contient pas l'arsenic). Pour les calculs présentés dans cette thèse nous avons utilisé une version PHREEQC pour Windows ; pour ces calculs permettant également la visualisation graphique des résultats (voir fin de chapitre IV), ainsi que la base de données *minteq.dat* dérivée de MINTEQA2 (Allison et al., 1990) et *wateq4f.dat* dérivée de WATEQ4F (Ball & Nordstrom, 1991) contenant l'arsenic et les données de Dzombak & Morel (1990) concernant la complexation. Les spécifications d'entrée des données concernant le code de calcul PHREEQC-2 sont présentées à la fin du chapitre IV où l'utilisation de ce code est exposée.

2.3.2. EQ3NR – calculs de spéciation et de saturation

Pour le calcul de spéciation des éléments dans les solutions aqueuses et pour le calcul de saturation, le code de calcul EQ3NR version 7.2b (Wolery, 1992) a été sélectionné. Sa base de

données est la plus répandue, comparée à d'autres codes géochimiques, améliorée par l'ajout d'autres espèces aqueuses et adaptée à d'autres déchets vitrifiés (mâchefers). Cette base de données a été utilisée pour les calculs géochimiques publiés dans le Document du BRGM n° 280 (Freyssinet et al., 1998) et mise à notre disposition pour cette étude par M. Azaroual (BRGM). Le calcul par EQ3NR a été effectué pour chacun des échantillons de chaque échéance.

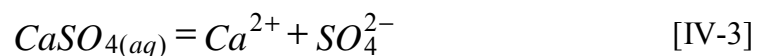
2.3.2.1. Principe de la modélisation – calcul de spéciation

Les méthodes analytiques utilisées au cours de cette étude ne permettent de déterminer que la concentration totale en composé dissous. Par exemple, la teneur en Ca mesurée représente une teneur totale en Ca ($m_{T,Ca}$) dans la solution. Cette valeur peut être répartie en plusieurs espèces aqueuses selon le pH et la concentration des ions complexants (CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- ,...). L'équation de la conservation de masse peut être écrite comme suit (Wolery, 1992) :

$$m_{T,Ca} = m_{Ca^{2+}} + m_{CaOH(aq)} + m_{CaCO_3(aq)} + m_{CaHCO_3^+} + \dots \quad [IV-2]$$

Le calcul de spéciation s'effectue par la résolution de nombreuses équations (électroneutralité, conservation de masse, loi d'action de masse...) par la méthode d'itération de Newton-Raphson.

Pour chaque stade d'équilibre, la loi d'action de masse peut être calculée pour la dissociation de chaque espèce ou complexe aqueux. Ainsi, pour la dissociation du complexe sulfaté



la loi de masse correspondante s'écrit comme suit :

$$K_{CaSO_4(aq)} = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{a_{CaSO_4(aq)}} \quad [IV-4]$$

où K est la constante d'équilibre thermodynamique de dissociation du complexe $CaSO_4(aq)$ et a_i est une grandeur appelée « activité thermodynamique » de l'espèce aqueuse i (Wolery,

1992). Une activité a_i est une notion théorique qui est liée à la concentration molaire (m_i ; en mole/kg H₂O) par la relation :

$$a_i = m_i \gamma_i \quad \text{[IV-5]}$$

où γ_i est le coefficient d'activité dépendant de la salinité de la solution et de la nature de l'espèce i . Dans les solutions diluées, où les ions sont uniquement en contact avec les molécules d'eau, ce coefficient prend l'unité comme valeur. L'équation peut ensuite être simplifiée comme $a_i = m_i$ (Langmuir, 1997). Pour les solutions aqueuses, on définit une valeur appelée force ionique :

$$I = \frac{1}{2} \sum (m_i z_i^2) \quad \text{[IV-6]}$$

où m_i est la molalité de chaque ion et z_i sa charge électrique. Pour la détermination du coefficient d'activité, le code de calcul EQ3NR utilise deux équations : i) équation de Davis et ii) B-dot équation, qui sont dérivées de l'équation de Debye-Hückel employée pour les solutions dilués :

$$\log \gamma_i = \frac{-A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i^\circ \sqrt{I}} \quad \text{[IV-7]}$$

où A et B sont les constantes, I est la force ionique de la solution, a_i° est un paramètre de taille d'un ion (hard-core diameter) et z_i est sa charge ionique. Cette équation est largement utilisée dans d'autres codes de calcul (tel que PHREEQC), mais elle n'est valable que pour les solutions de salinité inférieure à 5000 ppm (c'est-à-dire de force ionique $I \approx 0,1$) (Langmuir, 1997, Parkhurst & Appelo, 1999). L'équation de Davies permet de calculer les coefficients d'activité des solutions de force ionique intermédiaire (jusqu'à $I \approx 0,5$, soit à peu près celle de l'eau de mer de salinité 35 ‰) (Langmuir, 1997, Šrácěk, 1998). Elle peut être exprimée de la manière suivante (compilée selon Parkhurst & Appelo, 1999, Langmuir, 1997, Wolery, 1992) :

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3I \right) \quad [\text{IV-8}]$$

L'équation de Davies est le plus souvent utilisée pour les systèmes à température de 25°C environ. En plus, le code EQ3NR propose de plus une équation B-dot qui peut être employée pour des températures nettement plus élevées (jusqu'à 300°C). Elle a été utilisée par exemple pour les calculs de spéciation des lixiviats des mâchefers (Freyssinet et al., 1998) et a été également appliquée dans cette étude. Il s'agit d'une modification de l'équation de Debye-Hückel qui s'écrit (Wolery, 1992) :

$$\log \gamma_i = -\frac{A_\gamma z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \dot{a}_i B_\gamma \sqrt{I}} + \dot{B} I \quad [\text{IV-9}]$$

Les paramètres A , B sont les constantes de Debye-Hückel et \dot{B} est le paramètre B-dot ; tous ces trois ont des valeurs connues. Le paramètre \dot{a}_i est un paramètre de taille spécifique pour chaque espèce (hard-core diameter) (Wolery, 1992, Freyssinet et al., 1998). Les espèces neutres (par exemple $\text{CaSO}_4(\text{aq})$) n'interviennent pas dans la force ionique et leur coefficient d'activité est généralement supposé égal à l'unité (Freyssinet et al., 1998, Langmuir, 1997). Pour les espèces neutres, l'équation B-dot devient (Wolery, 1992):

$$\log \gamma_i = \dot{B} I \quad [\text{IV-10}]$$

Certaines espèces neutres comme les gaz dissous (tels que $\text{CO}_2(\text{aq})$ et $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$) nécessitent l'utilisation des calculs plus complexes et plus précis de Drummond (1981) (Wolery, 1992).

2.3.2.2. Principe de la modélisation – calcul des indices de saturation

Le code EQ3NR permet de calculer l'état de saturation d'une solution aqueuse par rapport à une espèce minérale. Prenons l'exemple de la dissolution de la calcite qui est décrit par la réaction suivante :



La constante d'équilibre de cette réaction (K) est connue. Le produit d'activité de la calcite peut être écrit comme suit (Wolery, 1992):

$$Q_{CaCO_3} = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{HCO_3^-}}{a_{CaCO_3} a_{H^+}} \quad [IV-12]$$

En thermodynamique, l'activité d'une phase solide pure (la calcite dans ce cas) est égale à l'unité ; l'activité du proton peut être facilement calculée à partir de la valeur du pH. Pour une réaction donnée, une grandeur appelée « indice de saturation » (SI) est défini pour un minéral par la relation:

$$SI = \log \frac{Q}{K} \quad [IV-13]$$

A l'équilibre, $SI = 0$ (c'est-à-dire $Q = K$). Si $SI < 0$ le minéral (la calcite dans ce cas) est susceptible de se dissoudre, en revanche si $SI > 0$, le minéral est susceptible de précipiter à partir de la solution concernée (Wolery, 1992, Langmuir, 1997). Dans cette étude, les indices de saturation des différentes phases minérales sont estimés avec une incertitude de $\pm 0,5$ unité log. Cet ordre de grandeur correspond à l'imprécision de certaines données thermodynamiques (voir Freyssinet et al., 1998).

Les résultats du calcul de l'indice de saturation d'une solution vis-à-vis d'un certain nombre d'espèces minérales doivent être interprétés avec précaution surtout dans les conditions exogènes (faible température...) car ils ne tiennent pas compte des problèmes cinétiques de la croissance cristalline. Cette dernière est généralement assez lente à basse température. Parfois, le modèle ne tient pas compte des précipitations des variétés amorphes des phases solides qui peuvent être fréquentes dans les milieux étudiés. Wolery (1992) souligne que les phases néoformées qui peuvent contrôler la teneur en un élément donnée dans le fluide sont parfois peu stables à basse température. Par exemple, la quantité du fer dissous est plutôt contrôlée par la précipitation de $Fe(OH)_3$ amorphe que par l'hématite Fe_2O_3 beaucoup plus stable.

2.3.2.3. Paramètres d'entrée dans EQ3NR

Dans le cadre de cette étude, la base de données la plus étendue (DATA0.COM) a été utilisée pour la modélisation de la spéciation et de la sursaturation par EQ3NR. Elle a été complétée par certaines espèces aqueuses (Pb, Zn, Cu, Ba, Fe et As) et testée sur les lixiviateurs de mâchefers (pour les spécifications voir Freyssinet et al. (1998, Document du BRGM n°280) et Gaskova et al. (1999, Rapport du BRGM R 40629)).

Les données ont été entrées dans le code EQ3NR en suivant les conseils de Wolery (1992). Les éléments ont été introduits dans le modèle sous forme ionique (en mg/l). Certains éléments dont la teneur dans le fluide était inférieure à la limite de détection des méthodes utilisées (voir annexe 1a) ont été entrés arbitrairement dans le modèle comme la moitié de la limite de détection (voir Eary, 1999). Ainsi pour le baryum et les sulfates, contrôle possible par la précipitation de la barytine, la limite de détection par électrophorèse capillaire est d'un mg/l pour les matrices chargées (Crouzet C., communication personnelle).

- **Le silicium** a été introduit comme $\text{SiO}_2(\text{am})$ à partir des teneurs en Si total mesurées par ICP. L'équation peut être écrite comme : $\text{SiO}_2 \text{ [mg/l]} = \text{Si [mg/l]} / 0,4674$ en tenant compte des masses molaires suivantes $M_r(\text{SiO}_2) = 60,086$; $M_r(\text{Si}) = 28,086$.
- **L'arsenic** dans les eaux naturelles est le plus souvent présent sous forme oxydée (As^{5+} , Langmuir et al., 1999). La projection des analyses dans le diagramme Eh-pH (Cherry et al., 1979) montre que l'essentiel de l'arsenic peut être considéré comme As^{5+} (cf. ci-après, la partie consacrée à As). Pour l'entrée dans EQ3NR, il a été recalculé sous la forme de l'espèce H_2AsO_4^- . L'équation utilisée est: $\text{H}_2\text{AsO}_4^- \text{ [mg/l]} = \text{As}_{\text{tot.}} \text{ [mg/l]} / 0,5316$ en tenant compte des masses molaires suivantes $M_r(\text{H}_2\text{AsO}_4^-) = 140,937$; $M_r(\text{As}) = 74,9216$.
- **L'alcalinité** a été mesurée par microtitrage (annexe 1a). Selon Jenkins et al. (1980), il existe plusieurs types d'alcalinité (caustique, carbonatée, totale, minérale,...). L'alcalinité mesurée dans cette étude correspond à une alcalinité totale. L'alcalinité totale de la solution est définie comme sa capacité à neutraliser l'acide (ANC-acide neutralization capacity), c'est-à-dire la quantité d'acide (moles/L) nécessaire pour abaisser le pH à environ 4,3 (Wolery, 1992, Jenkins et al., 1980). Selon Millero et al. (1993), l'alcalinité totale correspond ainsi à :

$$\begin{aligned} TA = & [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] \\ & + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{HS}^-] + [\text{NH}_3] - [\text{H}^+] - [\text{HSO}_4^-] \\ & - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] \end{aligned} \quad \text{[IV-14]}$$

A cause des faibles teneurs en espèces phosphatées etc., l'alcalinité titrable (appelée également TAC – titre alcalimétrique complet) correspond dans les systèmes inorganiques à la somme des espèces carbonatées et de la concentration en OH⁻ (Guillet, communication personnelle) :

$$TAC = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] - [H^+] \quad [IV-15]$$

La distribution des espèces carbonatées varie en fonction du pH (figure IV-5). La somme des espèces carbonatées peut ainsi être exprimée comme suit (Drever, 1988, Wolery, 1992) :

$$\Sigma CO_2 = m_{CO_2(aq)} + m_{HCO_3^-} + m_{CO_3^{2-}} \quad [IV-16]$$

Les carbonates (sous formes de CO₃²⁻ et HCO₃⁻) sont la cause d'une quasi totalité de la valeur de l'alcalinité (Wolery, 1992). Dans les conditions proches de la neutralité (pH 7), l'influence de OH⁻ et de H⁺ est négligeable par rapport aux teneurs en carbonates et bicarbonates. Les résultats du microtitrage sont donnés en équivalents par litre (1 ml d'acide = 2 µeq). Cependant, le code EQ3NR nécessite une entrée de la teneur en HCO₃⁻. Wolery (1992) propose le calcul suivant pour transformer la valeur d'alcalinité titrable (eq/l ou eq/kg H₂O) :

$$A_t = \frac{A_t^*}{50000\rho_{g/ml}} \quad [IV-17]$$

où A_t^{*} est l'alcalinité (en mg/l de CaCO₃), A_t est l'alcalinité titrable (eq/l, mesurée), ρ est la densité du fluide (ici égale à l'unité), 50000 est le coefficient de conversion en CaCO₃ (voir Wolery, 1992 ou Standard Methods). L'alcalinité A_t^{*} peut être convertie en alcalinité exprimée en HCO₃⁻ (mg/l) par l'équation suivante (Wolery, 1992) :

$$A_{t,HCO_3^-} = 1,2192A_t^* \quad [IV-18]$$

La valeur obtenue a été ensuite utilisée pour l'entrée dans le code EQ3NR.

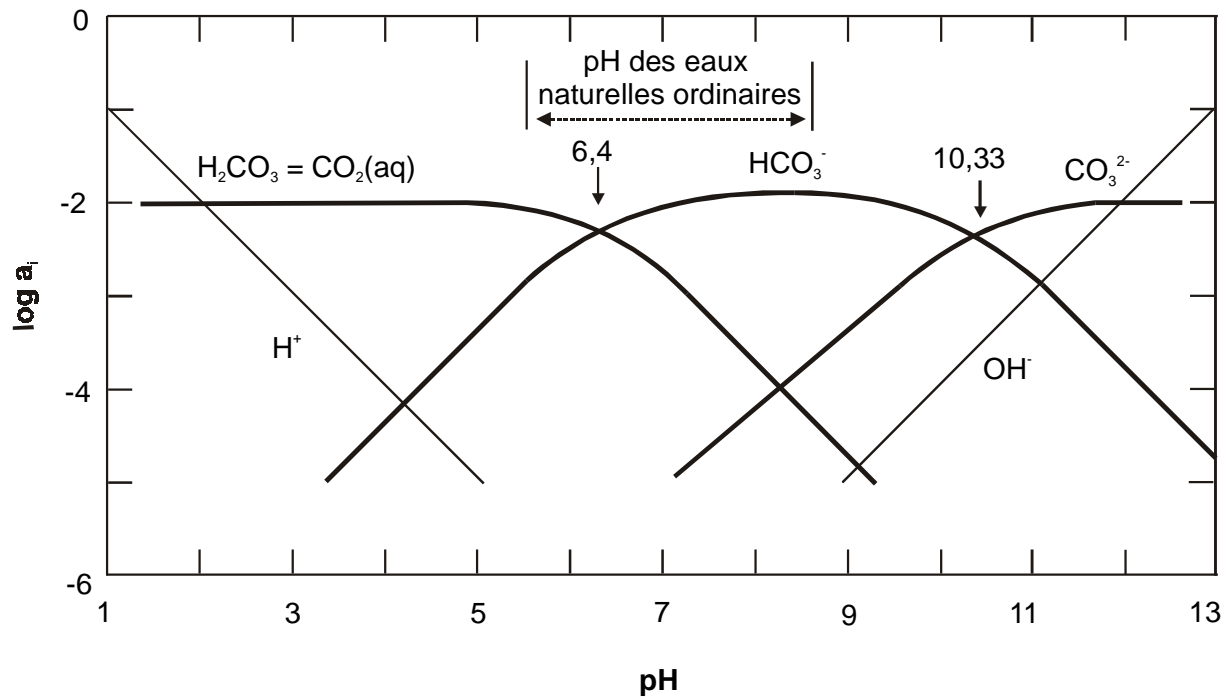


Figure IV-5 Diagramme de Sillén ; distribution des espèces carbonatées en fonction du pH (compilé selon Jenkins et al., 1980 ; Michard, 1989).

- **Balance ionique.** Les balances des charges ont été calculées pour chaque solution en utilisant l'équation suivante (Langmuir et al., 1999) :

$$\%bal = 100 * \left[\frac{\Sigma cations - \Sigma anions}{\Sigma cations + \Sigma anions} \right] \quad [IV-19]$$

où les sommes des anions et des cations sont en meq/l. En règle général, les balances des charges sont $< 5 \%$. Le calcul de la balance effectué par EQ3NR prend en considération toutes les espèces aqueuses. Bien que ce calcul soit plus précis, les résultats peuvent atteindre $> 10 \%$.

2.4. Lixiviation des sections polies - résultats et interprétations

2.4.1. Résultats

Les expériences de lixiviation sur les sections polies ont été effectuées afin de déterminer la dissolution préférentielle des phases solides dans les différentes conditions. La présentation des résultats est subdivisée en trois parties : i) observation des sections polies et analyse des verres au microscope électronique à balayage, ii) lessivage des éléments majeurs et des traces et iii) modélisation thermodynamique à l'aide du code de calcul EQ3NR.

2.4.1.1. Observations microscopiques

Les sections polies ayant subies une année de lixiviation ont été étudiées au microscope électronique à balayage et comparées avec un échantillon non lixivié. Les planches photos 11 et 12 montrent les images MEB correspondantes.

- *Lixiviation par l'acide organique (pH~3)*

L'acide citrique tamponné à pH 3 environ par le citrate de sodium possède un double effet dans la dissolution des minéraux : i) une dissolution stimulée par son acidité (rôle de H^+) et ii) une dissolution stimulée par l'effet de complexation. Une augmentation du pH de 2,65 à 6,73 (échantillon II) et de 2,65 à 7,87 a été mise en évidence après une année de lixiviation. Par conséquent, un épuisement de l'effet tampon de la solution au cours de l'expérience doit être considéré (tableau IV-3).

Les observations sur deux types de sections polies (échantillons II et 57) au MEB montrent les tendances comparables. L'olivine, la fayalite (II) ou la kirschsteinite (57), sont préférentiellement dissoutes. Par comparaison, le verre et les clinopyroxènes semblent intacts ou peu attaqués (planche photos 11-b, c, 12-b). Dans le cas de l'échantillon 57, les observations microscopiques mettent en évidence une dissolution importante de la mélilite. Par conséquent, les spinelles, inclus en général dans les mélilites, sont dégagés du laitier et forment des assemblages de cristaux intacts (planche photos 12-c). Les phases métalliques semblent être totalement dissoutes (planche photos 11-b,c, 12-b,c), car les observations en électrons rétrodiffusés ne révèlent aucune phase lourde de type sulfure ou d'une autre phase métallique.

Des phases néoformées de composition C-O et Ca-C-O ont été déterminées par l'analyse semi-quantitative EDS au MEB (planche photos 11-d, 12-b). Il s'agit probablement de composés organiques (citrate ?). Des composés similaires (oxalate de Ca weddellite) ont été

observés par Freyssinet et al. (1998) parmi les phases néoformées dans un tas de mâchefers altérés. Les cristaux d'une de ces phases (planche photos 12-b) présentent apparemment un habitus quadratique. Avec les méthodes d'analyse disponibles, il est difficile d'obtenir les informations supplémentaires sur la composition et la nature de ces composés organiques.

- ***Lixiviation par l'eau déionisée (pH_i 5,6)***

La lixiviation à pH initial 5,6 par de l'eau déionisée est un test de lessivage à pH non contrôlé. Les mesures du pH après une année d'expérience montrent une augmentation jusqu'à 6,52 (échantillon II) et 8,66 (échantillon 57). Ce phénomène est fréquent lors des interactions eau-solide, car le proton est consommé dans les réactions d'hydrolyse et le pH de la solution augmente (Langmuir, 1997, voir la discussion *Lixiviation des poudres* – paragraphe concernant les paramètres physico-chimiques).

Les observations microscopiques des sections polies lixiviées à pH_i 5,6 soutiennent le fait que dans l'eau, le verre est à priori moins stable que les phases cristallisées (par exemple Eusden et al., 1999). Les images MEB montrent nettement la dissolution préférentielle du verre, soulignée par un léger relief des phases cristallisées (olivines, clinopyroxènes, spinelles)(planche photos 11-e, 12-d). Des cavités arrondies reflètent vraisemblablement la dissolution des phases métalliques présentes dans le laitier sous forme de gouttelettes, dont une partie est restée intacte (planche photos 11-e).

- ***Lixiviation par la solution saturée de Ca(OH)₂ (pH ~12,5)***

Les lixiviats tamponnés à pH 12,4 présentent une légère diminution du pH après une année d'expérience. Dans les conditions de surface, la solution basique a tendance à réagir avec le CO₂ atmosphérique d'où une légère acidification.

Les observations microscopiques des deux échantillons lixiviés à pH basique montrent les différences suivantes : pour l'échantillon II, le verre est considérablement attaqué, dégageant les microcristaux d'olivine (planche photos 11-f) ; pour l'échantillon 57, on note un lessivage préférentiel du verre (difficilement reconnaissable, car il est présent en faible quantité dans le matériau), ainsi que le lessivage des clinopyroxènes et/ou des grenats (planche photos 12-e). Les mélilites et les spinelles semble être intacts dans cet échantillon 57. La cristallisation de la barytine secondaire a été observée dans les cavités formées par le lessivage des différentes phases (planche photos 12-f).

Le dispositif d'analyse semi-quantitative EDS a été employé pour déterminer l'évolution de la composition du verre dans les différentes conditions de dissolution par rapport à un verre sain. Mais, sur certains échantillons, il était extrêmement difficile, voire impossible, de retrouver le verre en quantité suffisante pour une analyse relativement précise ; par exemple l'échantillon 57 est relativement bien cristallisé et ne contient qu'un faible pourcentage de verre. Parfois, le verre est entièrement lessivé (pH~3, pH~12,5) et l'analyse ponctuelle est donc impossible. Pour ces raisons, peu d'analyses EDS ont pu être effectuées. Ces quelques essais d'analyses ponctuelles réalisées ne montrent que de faibles différences des teneurs en modificateurs de réseau vitreux (Na, K, Ca, Fe,...) et semblent conforter la théorie de la dissolution stœchiométrique. Par conséquent, ces résultats qui ne sont pas suffisamment représentatifs, ne peuvent pas conduire à des conclusions définitives.

2.4.1.2. Lessivage des éléments majeurs et des traces

Les lixiviats obtenus après une année ont été analysés ; les résultats sont consignés dans le tableau IV-5. Pour la présentation graphique des résultats, les teneurs en éléments (mg/l) déterminées par les méthodes analytiques ont été recalculées aux taux de lessivages rapportées à la masse sèche du solide et exprimées mg/cm^2 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$ pour As et Cu) :

$$TL_i = \frac{c_i (V_j / 1000)}{S_j} \quad \text{[IV-20]}$$

où TL_i est le taux de lessivage d'élément i (mg/cm^2 ; $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ pour As et Cu), c_i est la concentration en élément i dans le lixiviat (mg/l ; $\mu\text{g}/\text{l}$ pour As et Cu), V_j est le volume total du lixiviat (ml), S_j est la surface de la section polie mesurée par la méthode géométrique (cm^2). Les valeurs de la surface des différentes sections polies et du volume des lixiviats sont données dans le tableau IV-2. A noter que l'échantillon 57 contient des fissures et des cavités liées probablement au refroidissement de l'échantillon après la coulée (planche photo 12-a), phénomène responsable de l'augmentation importante de la surface réactive de l'échantillon. Dans les études de l'altération des verres ou des vitrifiats (par exemple Cooper & Cox, 1996, Colombel, 1996, Gin et al., 1994), on utilise parfois une grandeur appelée perte de masse normalisée (NL_i - normalized mass loss) exprimée comme :

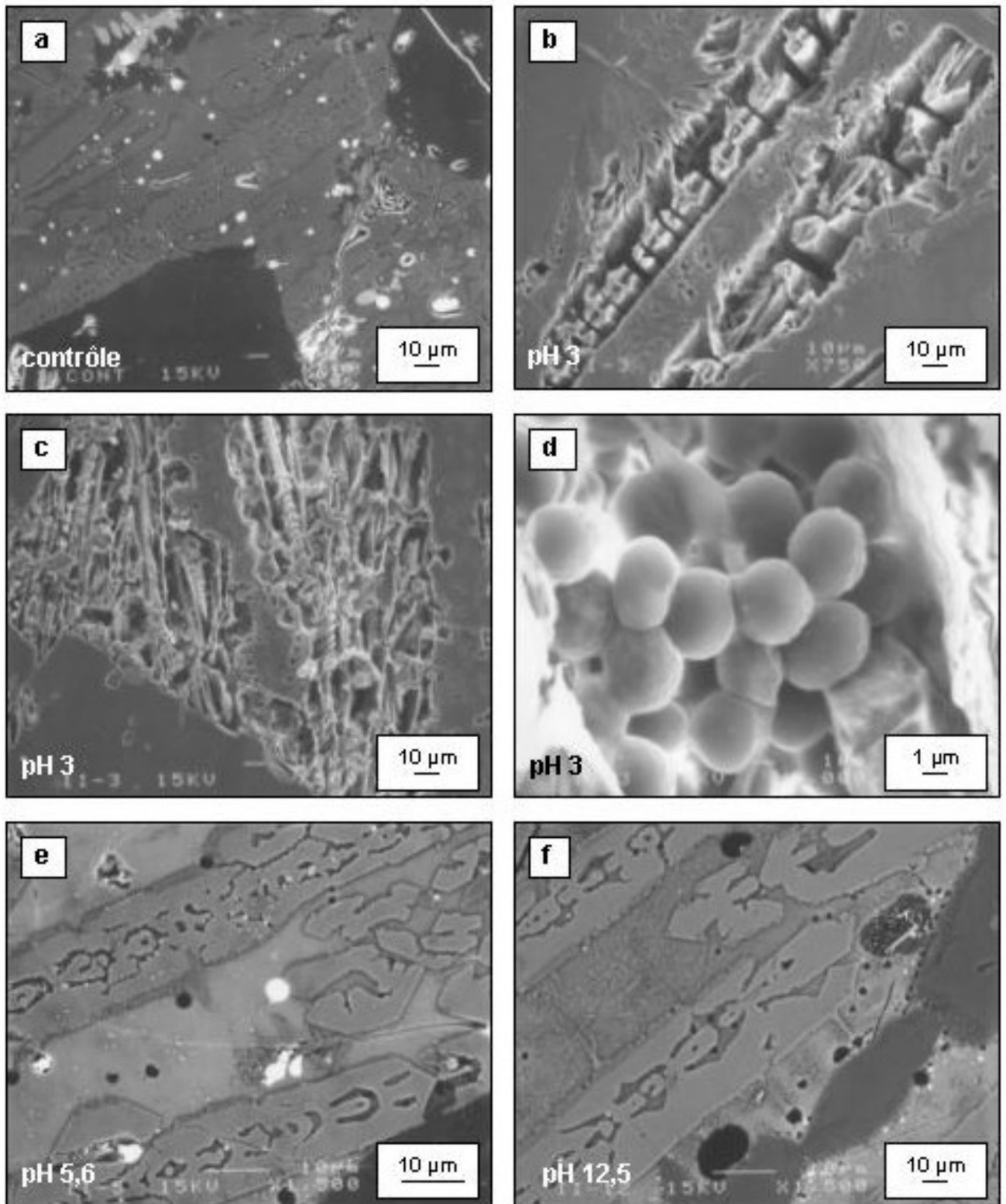


Planche photos 11 Images MEB en électrons secondaires de la lixiviation de surface (échantillon II). a) échantillon non lixivié composé de clinopyroxène (cristaux noirs), d'olivine (baguettes grises, squelettiques) et de gouttelettes métalliques ; b) échantillon lixivié à pH 3 dans un milieu complexant de l'acide citrique, attaque des cristaux squelettiques d'olivine, le verre et le clinopyroxène semblent être plus stables ; c) attaque des olivines dans un milieu complexant de l'acide citrique ; d) formation des composés organiques à formes arrondies de taille micrométrique dans les cavités après la lixiviation (les analyses chimiques au MEB/EDS montrent la composition C et O (citrate ?)) ; e) lixiviation à pH initial 5,6 (l'eau déionisée) montrant le lessivage préférentiel du verre et d'une partie des gouttelettes métalliques ; f) lixiviation à pH 12,5 environ (solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$) indiquant le lessivage du verre interstitiel (apparition des microcristaux d'olivine) ; la quasi totalité des gouttelettes métalliques sont lessivées.

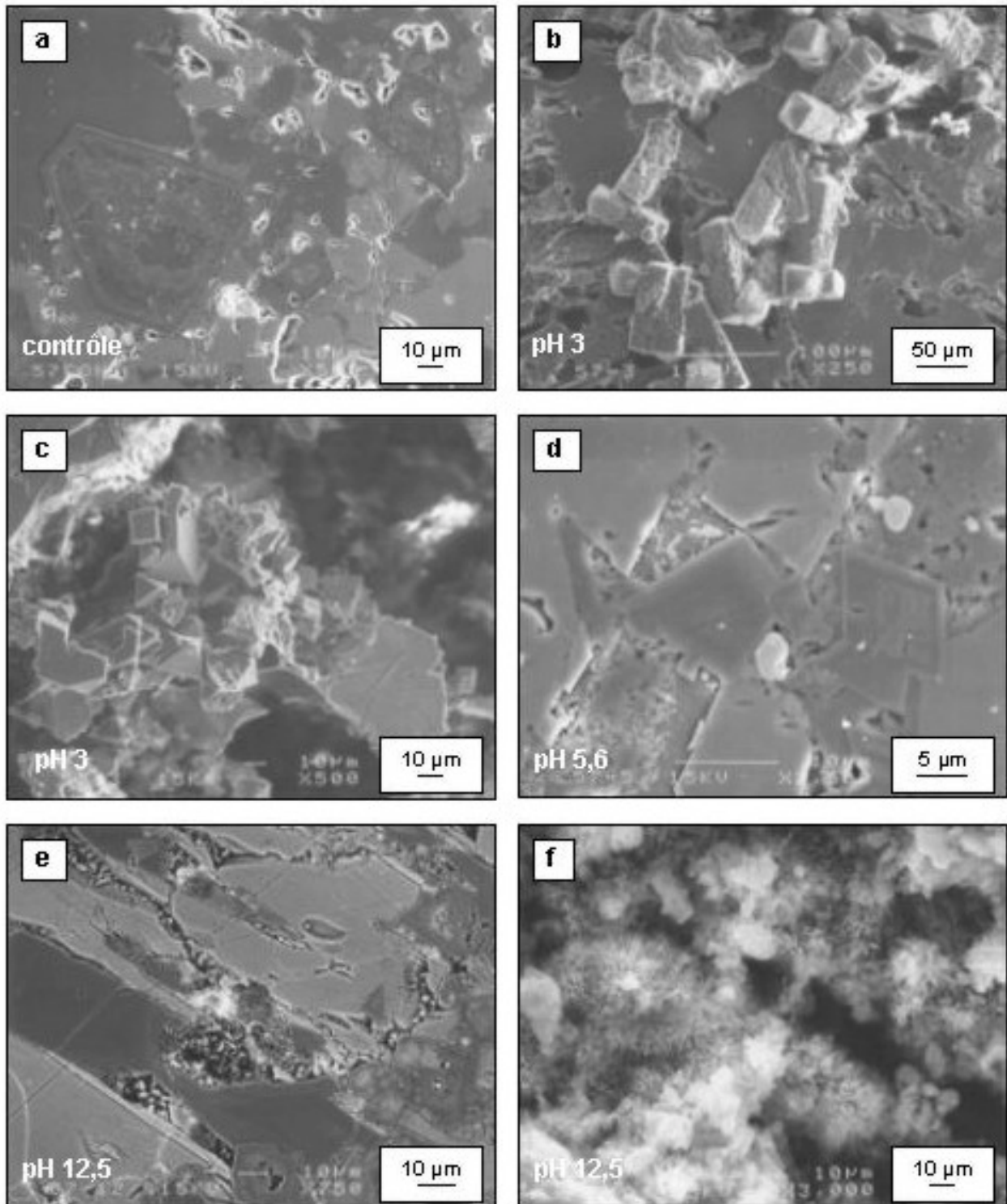


Planche photos 12 Images MEB en électrons secondaires de la lixiviation de surface (échantillon 57). a) échantillon non lixivié composé de spinelle (cristaux zonés), de mélilite (gris foncé), de grenat (gris), de clinopyroxène (gris foncé comparable à celui de la mélilite), olivine (plages gris-clair) et de gouttelettes métalliques (pour l'image en électron rétrodiffusés voir la planche photos 5-d) ; à noter la fissuration importante de l'échantillon ; b) lessivage dans un milieu complexant de l'acide citrique, attaque du verre et des olivines, formation de phases secondaires de composition Ca-C-O (analyse MEB/EDS) (citrate de calcium ?) ; c) lixiviation à l'acide citrique, cristaux intacts de spinelle dans une cavité formée par la dissolution totale de la mélilite ; d) lixiviation à pH 5,6 (l'eau déionisée), attaque du verre interstitiel ; e) lixiviation à pH 12,5 environ (solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$), attaque du verre interstitiel, du clinopyroxène et/ou du grenat ; les olivines, les mélilités et les spinelles demeurent plus stables ; f) lixiviation à pH 12,5 ; formation de cristaux de barytine (BaSO_4) dans les cavités formées par la lixiviation (composition Ba-S-O, analyse MEB/EDS).

$$NL_i = \frac{c_i V_j}{\%i S_j} \quad [\text{IV-21}]$$

où c_i est la concentration en élément i dans le lixiviat (mg/l), V_j est le volume du lixiviat (ml), S_j est la surface du solide (cm²) et $\%i$ est le pourcentage de l'élément i dans le solide. Ce calcul est souvent appliqué aux essais de lixiviation où la solution issue de différentes échéances est prélevée dans le même réacteur, ce qui n'est pas le cas de cette étude. Par ailleurs, il faut se rappeler que les laitiers étudiés sont les matériaux extrêmement hétérogènes et que certains éléments mesurés dans le lixiviat peuvent provenir à la fois des gouttelettes métalliques et des phases silicatées. Ensuite, pour exprimer les analyses chimiques des lixiviats, nous avons négligé la teneur totale en élément i dans les solides (en %) et nous avons utilisé le calcul [IV-20] en appelant cette grandeur « taux de lessivage ». Ainsi, les résultats présentés ci-après montrent des tendances de l'évolution ; par contre les quantités totales lessivées ne peuvent guère être comparées pour les deux échantillons étudiés.

Pour la présentation graphique, des barres d'erreur dues à la dérive du pH ont été ajoutées en plaçant la valeur du taux de lessivage d'un élément au milieu de l'intervalle du pH. Les résultats montrent que la quantité d'éléments lessivés est strictement dépendante du pH (figures IV-6 et IV-7). Les courbes de lixiviation de certains cations majeurs ne sont pas discutées, à cause de leur présence dans le lixiviat initial ; le sodium est présent sous forme de citrate de sodium dans la solution tamponnée à pH~3, le calcium est présent dans la solution tamponnée à pH~12,5 par la chaux (Ca(OH)₂). A noter, que le calcium est libéré d'une façon significative par la solution complexante à pH~3 à tel point que la teneur en Ca dans le lixiviat après une année d'expérience dépasse la teneur dans la solution saturée par la chaux.

Le comportement des *sulfates* varie significativement selon le pH. Ils montrent une courbe de lixiviation en forme de « V », avec un minimum à pH neutre et un maximum à pH basique. Dans les conditions acides et neutres, les quantités lessivées des sulfates sont plus importantes pour l'échantillon II, tandis que l'échantillon 57 révèle leur libération plus importante dans les conditions basiques.

Tableau IV-5 Concentrations en cations/anions majeurs et en traces dans les lixiviats après une année de lixiviation des sections polies (*description des échantillons* : X/Y où X est le nom d'échantillon et Y est le pH approximatif de la solution ; Eh en mV).

mg/l	II/3	II/5	II/12	57/3	57/5	57/12
chlorures	90	<1	<1	507	374	<1
sulfates	179	1	235	19	<1	734
K	51	2	<1	119	20	35
Ca	371	15	239	605	129	169
Na	199	1	<1	316	37	61
Sr	<1	<1	<1	6	5	6
Mg	18	<1	<1	69	32	<1
Ba	<1	<1	<1	63	116	92
Si	12,76	0,36	0,04	5,51	0,08	0,03
Al	12,36	0,11	0,38	5,71	0,36	0,49
Fe	1447,00	0,36	0,05	488,90	0,07	0,06
Mn	95,49	0,56	0,01	28,48	0,02	0,01
Pb	250,70	3,25	164,70	30,37	0,19	5,79
Zn	328,90	33,50	1,58	3,45	0,09	0,03
$\mu\text{g/l}$						
As	5180,00	<1,60	<1,60	24,20	<1,60	<1,60
Cu	116,60	157,00	254,20	101,40	37,80	39,40
pH initial	2,65	5,60	12,41	2,65	5,60	12,41
pH final	6,73	6,52	12,20	7,87	8,66	11,80
Eh final	320	300	-5	176	153	0

Le *fer* (figure IV-6) est davantage libéré en milieu citrique, mais ce fait est très probablement lié à une dissolution stimulée par la complexation (voir discussion). Dans l'ensemble, l'échantillon II libère plus de fer que l'échantillon 57. Le *silicium* montre une courbe de lixiviation de tendance comparable. Il est davantage libéré dans les conditions acides complexantes et montre un minimum de lessivage à pH basique (ce qui est un phénomène particulier ; voir discussion) (figure IV-6). La libération de l'*aluminium* atteint son maximum dans les conditions acides complexantes avec un minimum à pH proche de la neutralité. En conditions basiques, l'aluminium est un peu plus soluble qu'en conditions neutres (figure IV-6). Les courbes de lixiviation montrent que dans les conditions neutres et basiques, l'aluminium est plus facilement extrait du laitier moderne ; ceci peut être lié à la dissolution préférentielle des clinopyroxènes et du verre, phases les plus riches en Al. Par ailleurs, la composition chimique globale révèle que l'échantillon 57 est riche en Al (voir tableau III-1).

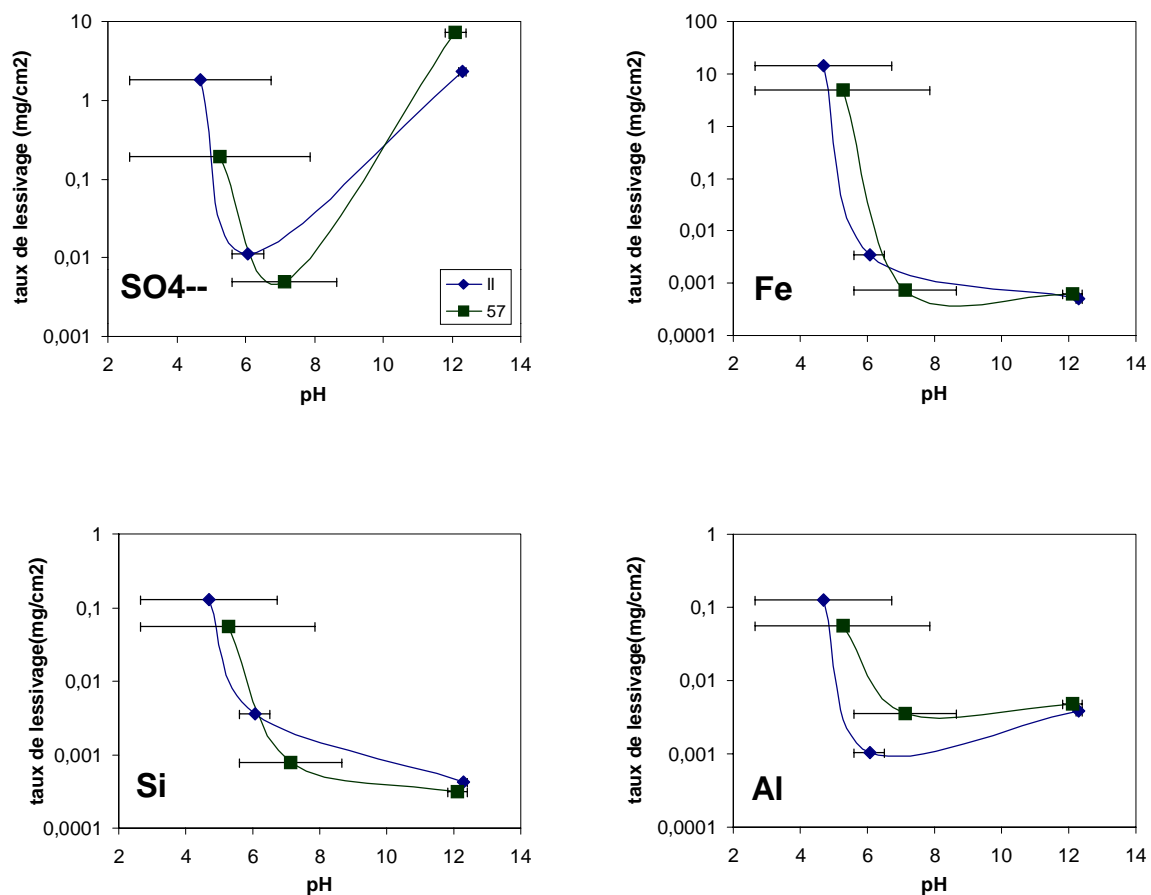


Figure IV-6 Quantités lessivées de sulfates, Fe, Si et Al (en mg/cm²) en fonction du pH (lixiviation des sections polies). Les barres horizontales indiquent la dérive du pH au cours de l'expérience.

Le *plomb* présente une courbe de lixiviation en forme de « V » soulignant un caractère amphotère du métal (figure IV-7). Dans tous les cas, l'échantillon II provenant du traitement des minerais libère les quantités de Pb nettement plus élevées que l'échantillon moderne 57. La libération du *zinc* est strictement dépendante du pH ; le lessivage maximum de Zn intervient en conditions acides complexantes, le minimum en conditions basiques (figure IV-7). L'échantillon moderne (57) montre les taux de lessivage nettement plus faibles que l'échantillon historique (II), ce qui est probablement lié aux faibles teneurs en Zn de l'échantillon 57. Le comportement de *cuivre* semble assez indépendant du pH. Les quantités lessivées sont faibles pour les deux échantillons étudiés. Un peu plus de Cu est libéré de l'échantillon II provenant du traitement des minerais. Les courbes de lixiviation de *l'arsenic* montrent un lessivage maximum dans les conditions acides complexantes et un lessivage minimum dans les conditions neutres. A pH acide, la quantité d'arsenic libérée par

l'échantillon II est de deux ordres de grandeur plus importante que celle provenant de l'échantillon 57.

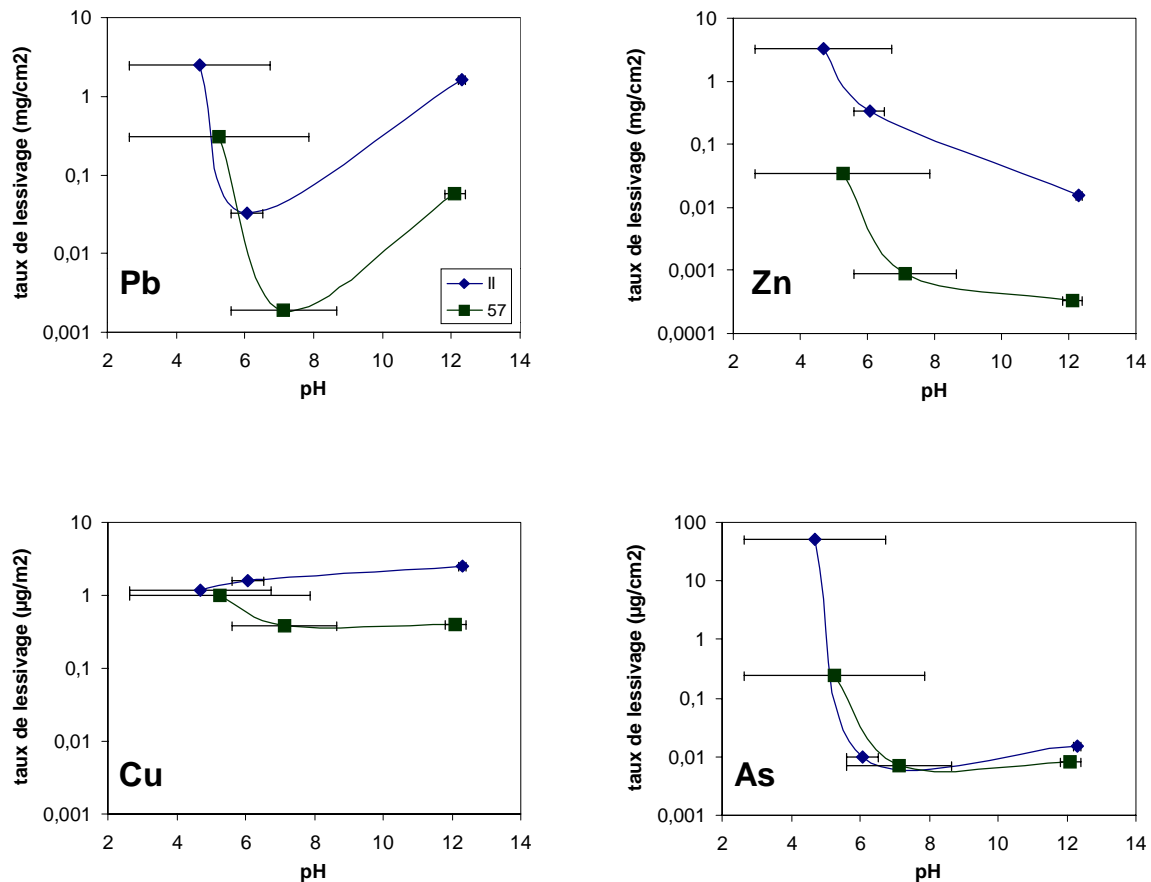


Figure IV-7 Quantités lessivées de Pb, Zn, Cu et As (mg/cm^2 ou $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) en fonction du pH (lixiviation des sections polies). Les barres horizontales indiquent la dérive du pH au cours de l'expérience.

2.4.1.3. Modélisation thermodynamique (EQ3NR)

Les résultats de l'analyse chimique des lixiviats ont été introduits dans le code de calcul EQ3NR afin de calculer les indices de saturation des phases minérales susceptibles de contrôler la concentration des éléments dans les solutions. A noter qu'aucune phase prévue par EQ3NR n'a été observée dans les échantillons lixiviés. La simulation thermodynamique prévoit parfois des phases qui ne peuvent pas cristalliser à l'échelle de cette étude à cause de leur cinétique de cristallisation (par exemple des silicates); la modélisation indique des tendances ou des prévisions, c'est-à-dire des phases qui pourraient précipiter à l'intérieur du réacteur à long terme.

On n'a pas tenu compte des composés citriques qui jouent un rôle important dans la spéciation en formant des complexes aqueux avec des métaux. Les valeurs finales du pH et du Eh ont été utilisées pour la modélisation.

En milieu acide complexant, le modèle prévoit la sursaturation du lixiviat vis-à-vis des phases ferriques comme $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorphe (ferrihydrite), la goethite (FeOOH), l'hématite (Fe_2O_3) et la magnétite (Fe_3O_4). Les phases alumineuses, telles que la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), la boehmite (AlOOH) et le diaspore (AlOOH), montrent également les indices de saturation positifs. Les résultats de la simulation supposent que le fluide est sursaturé vis-à-vis des micas (muscovite, illite) et des minéraux argileux (nontronites, kaolinite, montmorillonite); par contre, ces phases seraient susceptibles de cristalliser à long terme compte tenu de leur cinétique de cristallisation assez lente. L'arsenic semble être contrôlé par la scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou par la mansfieldite ($\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Toutefois, ces conclusions sont discutables du fait de l'ignorance des complexes citriques.

Dans les conditions neutres et légèrement alcalines (essai à pH_i 5,6), le code de calcul prévoit la sursaturation des mêmes phases ferriques et alumineuses que dans le cas précédent. On note la sursaturation des argiles et des micas (kaolinite, nontronite, muscovite) et des phases porteuses de l'arsenic (scorodite, mansfieldite).

Dans les conditions extrêmement basiques, on note la même sursaturation vis-à-vis des phases ferriques que dans les échantillons précédents (ferrihydrite, goethite,...). Par contre, les phases alumineuses sont susceptibles de se dissoudre soulignant le caractère amphotère de l'aluminium. Par rapport à d'autres conditions expérimentales, le modèle prévoit la précipitation d'oxydes comme la bixbyite (Mn_2O_3), la hausmannite (Mn_3O_4), la cuprite (Cu_2O), la ténorite (CuO) ou la zincite (ZnO). Le zinc semble être contrôlé par la précipitation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Les observations microscopiques ont montré la précipitation de la barytine au sein de l'échantillon 57 lixivié à pH basique. En dépit de cette observation, le modèle montre une faible sous-saturation vis-à-vis de la barytine, ce qui conduit à relativiser les comparaisons entre les données microscopiques et thermodynamiques.

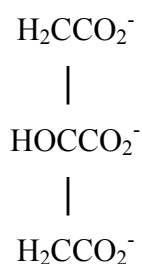
A l'exception des essais à $\text{pH} \sim 12,5$, les conditions ont évolué dans le temps et peuvent, d'une manière significative, influencer la précipitation éventuelle des phases secondaires. Par contre, le modèle EQ3NR peut être considéré comme relativement cohérent pour les essais à $\text{pH} \sim 12,5$ qui montrent une stabilité des conditions expérimentales.

2.4.2. Discussion

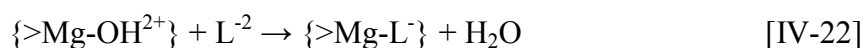
Les résultats des observations au microscope électronique à balayage équipé d'un dispositif analytique EDS (MEB/EDS) et les analyses chimiques des lixiviats ont montré que l'attaque et la dissolution des différentes phases est strictement lié à la nature du lixiviat. Le rôle complexant très important de l'acide citrique doit d'abord être considéré.

2.4.2.1. Milieu acide complexant

Les acides organiques sont produits dans le sol par décomposition des résidus d'organismes vivants, par métabolisme microbien, par formation de substances humiques et par l'activité des plantes dans la zone des racines - rhizosphère (Stevenson, 1967). L'acide citrique est un complexant courant dans la nature (Langmuir, 1997). Selon Eick et al. (1996), l'acide citrique est prédominant, en particulier dans la rhizosphère. Les travaux de Bennett et al. (1988) et de Eick et al. (1996) montrent que la réactivité relative du citrate est plus importante que celle de l'oxalate, de l'acétate ou du salicylate. Pour ces raisons, la solution basée sur l'acide citrique et le citrate de sodium a été choisie pour cette étude afin de déterminer la dissolution des laitiers dans la zone superficielle du sol. Selon Langmuir (1997), le citrate est un ligand tridenté de composition suivante :

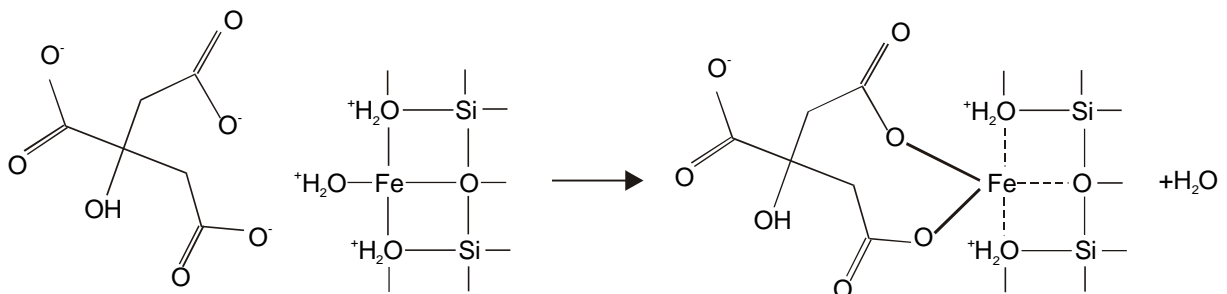


Plusieurs études ont montré que la présence des acides organiques accélère la dissolution des silicates (par exemple Bennett et al., 1988) et des verres (Gin et al., 1994). La vitesse de dissolution dans le milieu organique est dix fois plus élevée que dans les solutions simples à pH neutre (Wogelius & Walther, 1991). Par ailleurs, la présence des ligands organiques favorise l'extraction des cations métalliques par un mécanisme assez complexe qui comprend l'effet de réaction complexante, l'effet d'adsorption du complexant à la surface du solide et l'effet de pH (Eick et al., 1996). Wogelius & Walther (1991) proposent l'adsorption des molécules d'acides organiques (L = ligand) à la surface hydratée d'olivine magnésienne :



La même réaction peut être appliquée aux phases ferrifères qui sont plus fréquentes dans les laitiers étudiés. La dissolution est globalement incongruente et les cations métalliques sont préférentiellement extraits. Par contre, certaines expériences menées sur la forstérite ont montré que dans l'acide ascorbique, Mg et Si sont libérés d'une manière stœchiométrique (Wogelius & Walther, 1991).

Les observations microscopiques illustrent bien l'effet de la complexation de l'acide organique au contact avec le solide. Les échantillons lixivés à pH 3 dans la solution d'acide citrique montrent l'extraction des phases riches en Fe. Nous rappelons que les teneurs moyennes en Fe pour les phases silicatées présentes dans les échantillons étudiés sont les suivantes (en % pondéraux d'oxyde) : fayalite (>40), kirschsteinite (40), clinopyroxène (20), mélilite (<10), verre (30). Par conséquent, les olivines qui sont les plus riches en Fe, sont préférentiellement attaquées par les ligands citriques. L'extraction préférentielle des olivines par des solutions organiques a été également observé par Mahé-Le Carlier (1997) pour les scories sidérurgiques. Selon le mécanisme proposé par Wogelius & Walther (1991) pour les olivines magnésiennes attaquées par les complexants bidentés, nous proposons une réaction du complexant tridenté (citrate) avec le silicate ferrifère abondant dans les laitiers étudiés:



[IV-23]

Cette réaction est toujours accompagnée d'une libération d'eau ; trois cations métalliques peuvent être extraits par deux molécules de citrate.

La dissolution préférentielle de la mélilite en conditions acides complexantes (échantillon 57) est un phénomène observé également par Mahé-Le Carlier pour des scories sidérurgiques lixivées par le même complexant. Par rapport aux autres phases silicatées, la mélilite montre de faibles teneurs en Fe, mais elle est particulièrement riche en Ca (35 % pondéraux d'oxyde environ). Par conséquent, il s'agit donc très probablement d'une extraction préférentielle de

calcium. Il est très important de rappeler que les spinelles, les phases porteuses de Cr et de Zn, restent intacts. Le chrome fortement piégé peut difficilement être libéré dans l'environnement.

Plusieurs études ont montré que le *zinc* est assez aisément extrait en conditions acides (Meima & Comans, 1997, Bae et al., 1997). Le processus d'extraction des cations métalliques dans les solutions organiques est cinétiquement plus rapide qu'une simple attaque acide (Mahé-Le Carlier, 1997) et la réaction complexante peut accélérer l'extraction du Zn. Une quantité importante de Zn peut être lessivée soit à partir des gouttelettes métalliques (ZnS), soit des phases silicatées contenant le zinc (olivines, verre, mélilite), et ceci préférentiellement dans les conditions acides. Dans les conditions acides complexantes, le *plomb* et l'*arsenic* sont fortement libérés des laitiers. Ce phénomène est probablement lié à la dissolution des gouttelettes métalliques et/ou à la dissolution du verre contenant de faibles teneurs en Pb et As. Les gouttelettes métalliques se dissolvent dans ces conditions comme le montrent les observations microscopiques. En général, les conditions nettement acides sont favorables à l'extraction de Pb, comme le montrent de nombreuses expériences de lixiviation à pH statique (Bae et al., 1997, Meima & Comans, 1999). Kucha et al. (1996) ont observé une attaque rapide de la galène et du plomb natif des laitiers par les solutions organiques (acide acétique), même à pH 5 ou 7. Ainsi, les solutions complexantes semblent être assez efficaces pour la libération de Pb des laitiers métallurgiques. En s'appuyant sur les essais de lixiviation à pH statique, Bae et al. (1997) confirment que l'*arsenic* est davantage lessivé des déchets dans les conditions acides. En accord avec nos résultats, Meima & Comans (1999) supposent que la lixiviation du *cuivre* est relativement indépendante du pH, avec cependant un lessivage un peu plus important dans les conditions acides.

Les *sulfates* sont relativement bien extraits dans les conditions acides complexantes et oxydantes. Leur libération est apparemment liée à la dissolution des sulfures (PbS, ZnS...). Un maximum de *silice* est lessivé dans les conditions acides. Ceci est en accord avec Mahé-Le Carlier (1997) qui suppose, que comme pour les cations métalliques, la silice est extraite en plus grande proportion que dans un milieu inorganique. Par ailleurs, Bennett et al. (1988) ont reporté que la solution de citrate accélère la dissolution du quartz en libérant la silice.

2.4.2.2. Milieu intermédiaire

Les conditions initialement plutôt acides (pH 5,6) évoluent vers les conditions quasi neutres (échantillon II) ou légèrement basiques (échantillon 57). Dans ces conditions, le verre semble préférentiellement attaqué. Les observations microscopiques ont également montré qu'une partie de gouttelettes métalliques se dissolvent, ce qui est probablement à l'origine des teneurs en métaux (Pb, Zn, Cu) détectées dans les lixiviats (tableau IV-5). Les quantités lessivées de Pb, Zn et Cu sont nettement plus élevées pour l'échantillon II. Ce phénomène résulte vraisemblablement des teneurs en métaux dans l'échantillon initial provenant du traitement des minerais, *a priori* plus riche en Pb, Zn, Cu et As, ce que montrent des analyses globales (tableau III-1). En règle générale, les courbes de lixiviation présentent un minimum de lessivage dans les conditions neutres ou légèrement basiques (sulfates, Pb, As, Al et partiellement Fe). Le même phénomène a été signalé par plusieurs auteurs (par exemple Meima & Comans, 1997, Meima & Comans, 1999, Bae et al., 1997). Dans ces conditions, différentes phases sont susceptibles de précipiter et de contrôler la concentration des éléments dans les lixiviats : ferrihydrite ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) pour le fer et cérusite (PbCO_3) pour le plomb (Bae et al., 1997). L'adsorption est également un mécanisme possible de contrôle des éléments dans les lixiviats, en particulier en présence des oxy-hydroxydes de Fe et/ou de Al (Meima & Comans, 1999).

2.4.2.3. Milieu basique

Les conditions des essais de lixiviation à pH basique restent relativement stables au cours de l'expérience. Les observations microscopiques des sections polies après la lixiviation ont montré un lessivage distinct du verre (échantillons II, 57) et des clinopyroxènes et/ou des grenats (échantillon 57). La plupart des gouttelettes métalliques sont entièrement lessivées. Des travaux antérieurs sur la lixiviation à pH statique ont montré que les concentrations en plomb extrait varient d'un facteur 1000 quand le pH passe de 10,8 à 12,3 (Fournier et al., 1995). En effet, les courbes de lixiviation du plomb et des sulfates montrées dans cette étude prouvent un lessivage significatif dans les conditions basiques. Les *sulfates* qui présentent un maximum de lessivage à pH~12,5 proviennent vraisemblablement de la dissolution des gouttelettes de sulfures. La concentration en *plomb* dans la solution a la même origine, mais peut être contrôlée par l'adsorption sur la ferrihydrite ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) qui est susceptible de précipiter dans ces conditions (résultats EQ3NR). L'*aluminium* est davantage lixivié en milieu basique que dans les conditions neutres ou légèrement basiques. A pH~12,5 sa concentration dans le lixiviat n'est contrôlée par aucune phase secondaire. Les courbes de lixiviation de

certaines éléments, tels que Zn, Si, Fe (partiellement), présentent une lixiviation minimale dans les conditions basiques à pH~12,5. Ces résultats sont en désaccord avec les données publiées par Meima & Comans (1997), Meima & Comans (1999) ou Bae et al. (1997) qui montrent une lixiviation considérable en conditions extrêmement basiques (appareillage à pH statique). Une explication potentielle est apporté par la chimie des cations : en présence de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la silice est très peu soluble du fait de la formation de CSH (silicates calciques hydratés), espèces mal cristallisées dont les caractéristiques thermodynamiques ne figurent pas dans la base de données. Ces phases sont fréquemment observées dans les bétons (par exemple Adenot, 1992). Selon les prédictions EQ3NR, la concentration en *zinc* dans le lixiviat est contrôlé par $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et ZnO (zincite). Le rôle de la zincite est supposé d'être significatif dans les lixiviats des mâchefers à pH supérieur à 9,5 (Meima & Comans, 1999, Freyssinet et al. 1999). D'ailleurs, la présence de la zincite a été confirmée dans les mâchefers par Eighmy et al. (1994). Cependant, la présence de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ou de la zincite n'a pas été observée dans les laitiers étudiés ici. De façon similaire, la concentration en *manganèse* dans les lixiviats semble être contrôlée par les oxydes de Mn (hausmannite, bixbyite) prévus par la simulation EQ3NR. Le *fer* est très probablement contrôlé par la précipitation de la ferrihydrite ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) qui est prévue par le calcul EQ3NR. Par contre, Meima & Comans (1997) et Bae et al. (1997), montrent les courbes de lixiviation du fer en forme de « V » et supposent un contrôle par la ferrihydrite à $\text{pH} < 8$. Par ailleurs, ces auteurs ne donnent aucune explication pour la lixiviation élevée en milieu basique de $\text{pH} > 8$. La courbe de *silice* manifeste un minimum dans les conditions basiques. Ce résultat est le plus surprenant car le phénomène ne peut être expliqué par la précipitation d'une phase, tous les silicates étant susceptibles de se dissoudre à pH élevé (résultats EQ3NR). De nombreuses expériences de lessivage à pH basique montrent que la vitesse de dissolution des silicates augmente au-dessus de pH~8 (par exemple Meima & Comans, 1997, Abraitis et al., 2000, Wogelius & Walther, 1991). Cependant, Wogelius & Walther (1991) indiquent clairement que le vitesse de dissolution de la forstérite peut rester constante entre pH 8 et 12.

2.4.3. Conclusions partielles

Les essais de lixiviation des sections polies ont montré que les gouttelettes métalliques sont instables dans toutes les conditions expérimentales appliquées. En milieu acide complexant, les olivines et les mélilites sont davantage lessivées à cause des réactions avec les complexants organiques stimulant l'extraction des cations métalliques. Le milieu neutre légèrement basique favorise la dissolution du verre. Dans les conditions extrêmement

basiques (pH~12,5), le verre et les autres silicates (clinopyroxène, grenat) peuvent être dissous.

Les courbes de lixiviation indiquent que les conditions acides complexantes et les conditions extrêmement basiques ne sont pas favorables au stockage des laitiers. Le milieu acide complexant (sols riches en matière organiques, tourbières) mobilise les quantités importantes des métaux (Pb, Zn, As). De leur côté, les laitiers sont utilisés comme ajouts pour la production des bétons (Atzeni et al., 1996). Cependant, cette utilisation provoque une réaction alcaline qui peut libérer une quantité importante de Pb.

Tableau IV-6 Synthèse des séquences préférentielles de lessivage (cpx = clinopyroxène).

milieu	séquence préférentielle de lessivage
acide-complexant	sulfures ≥ olivine ferrifère, mélilite ≥ cpx, verre, olivine Ca-Fe > spinelle
neutre	sulfures ≥ verre > phases cristallisées
basique	sulfures ≥ cpx, verre, grenat ≥ olivine > mélilite, spinelle

2.5. Lixiviation des poudres – résultats et interprétations

Les résultats des essais de lixiviation sur les poudres sont décrits avec les résultats de la modélisation thermodynamique (EQ3NR). Ces résultats sont subdivisés de la manière suivante : i) paramètres physico-chimiques (évolutions de pH et de Eh) ii) anions majeurs (sulfates, chlorures, nitrates, espèces carbonatées) iii) alcalins et alcalino-terreux (Na, K, Ca, Mg, Ba, Sr) et iv) autres éléments (Si, Al, Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, As). Afin d'assurer la continuité de l'interprétation, la discussion des résultats sera traitée dans un paragraphe spécifique, juste après la présentation des résultats pour chaque élément.

Afin de comparer les résultats des différentes expériences, les concentrations mesurées dans les lixiviats ont été rapportées à la masse sèche du solide, en tenant compte de la surface spécifique de chaque échantillon. Comme pour les lixiviats provenant du lessivage des sections polies, une grandeur appelée « taux de lessivage » qui détermine la quantité lessivée d'un élément du solide pour une certaine surface réactive, a été définie. Cette grandeur peut être exprimée comme suit:

$$TL_i = \frac{c_i(V_j / m_s)}{S_j} \quad [IV-24]$$

où TL_i est le taux de lessivage d'un élément i (en mg/m^2), c_i est la teneur en élément i dans le lixiviat (en mg/l), V_j est le volume total du lixiviat (en l ; ici 0,05 l), m_s est la masse du solide (en g ; ici 5 g), et S_j est la surface spécifique de solide (en m^2/g ; voir tableau IV-4).

En règle générale, les taux de lessivage sont plus élevés avec une solution acide (pH_i 2). En revanche, les taux de lessivage sont relativement comparables pour les ions mobiles, comme le sodium ou les chlorures.

2.5.1. Paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques (pH, Eh et conductivité κ) ont été mesurés dans les lixiviats directement après l'ouverture des réacteurs. Les valeurs mesurées sont consignées dans l'annexe 3. La figure IV-8 montre l'évolution de pH et de Eh dans les lixiviats où le pH initial était respectivement de 2 et de 5,6.

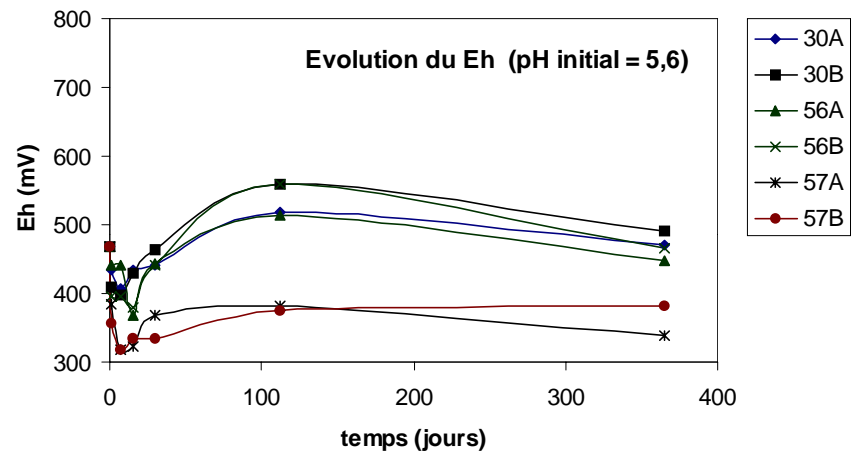
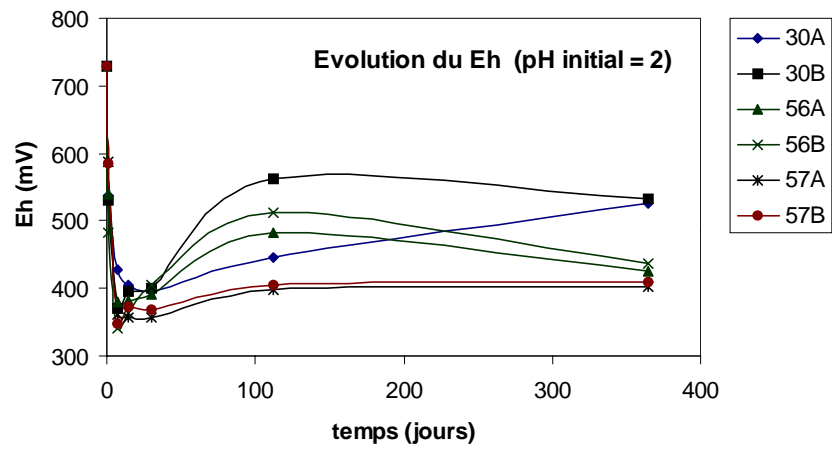
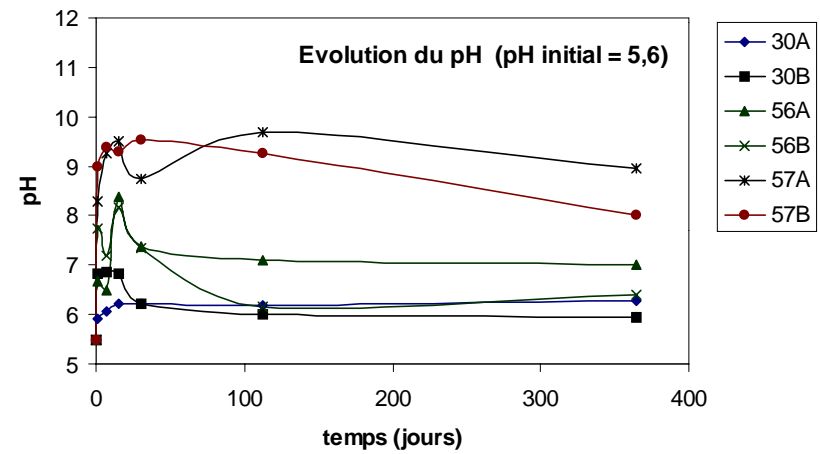
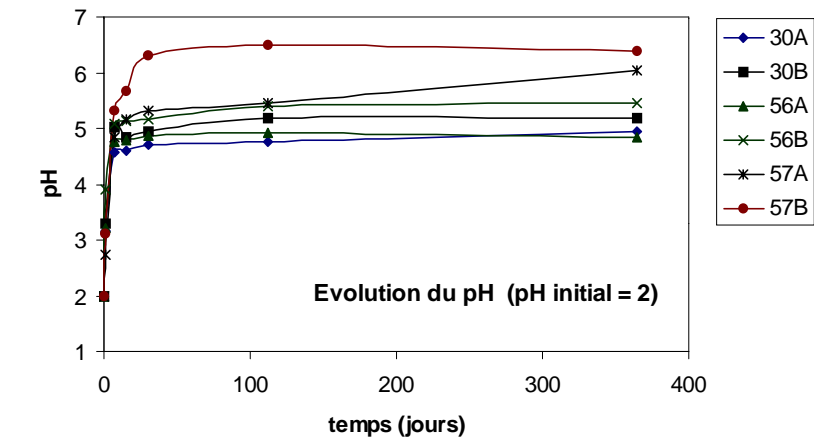


Figure IV-7 Evolutions du pH et de Eh dans les lixiviats en fonction du temps pour des pH initiaux différents.

La *conductivité* κ (en $\mu\text{S}/\text{cm}$) correspond, au sens large, à la salinité (TDS). Elle a plutôt une fonction informative permettant d'estimer les dilutions des solutions à effectuer avant analyse. Le transfert des éléments du solide dans la solution augmente la conductivité de cette dernière, ce qui est typique, en particulier pour les lixiviats à faible conductivité initiale (pour l'eau déionisée, $\kappa = 2 \mu\text{S}/\text{cm}$, voir annexe 3). Ainsi, la lixiviation de l'échantillon 57 par de l'eau déionisée montre une augmentation rapide de la conductivité, probablement liée à une libération quasi instantanée des éléments les plus solubles (Na, Cl). En revanche, la solution avec l'acide nitrique à $\text{pH}_i = 2$ montre déjà une forte conductivité initiale due à la présence des nitrates et des protons H^+ .

2.5.1.1. Evolution du pH

L'évolution du pH est un phénomène typique dans les interactions entre un solide et une solution non tamponnée. Pour les lixiviats acidifiés par HNO_3 ($\text{pH}_i = 2$), le pH augmente assez rapidement et se stabilise plus ou moins vite. Le pH de l'échantillon 57B augmente jusqu'à 6,3 pour une expérience de 4 semaines, puis demeure stable. Le pH de l'échantillon 57B augmente rapidement à 5 environ après une semaine d'expérience puis augmente lentement jusqu'à 6 pour une année de lixiviation. Pour les solutions de $\text{pH}_i = 5,6$ (l'eau déionisée), l'évolution du pH dans le temps varie d'une façon significative en fonction de la nature de l'échantillon (figure IV-7). A l'exception de l'échantillon 30A, le pH augmente quasi instantanément, le plus significativement pour les fractions fines. Le pH montre un maximum après 2 ou 4 semaines de lixiviation pour la majorité des échantillons. Après 16 semaines d'expérience, le pH a tendance à se stabiliser, avec une légère diminution pour les deux fractions de l'échantillon 57. Ce dernier révèle la valeur la plus élevée du pH mesuré au cours de cette étude ($\text{pH} = 9,69$) après 16 semaines de lixiviation.

L'augmentation du pH est un phénomène courant, car le proton (H^+) est consommé dans les réactions d'hydrolyse (par exemple Strömberg & Banwart, 1999a). Langmuir (1997) propose les exemples suivants :



forstérite

ou

où F est la constante de Faraday, R la constante du gaz parfait et T la température (en K).

À 25°C, cette équation peut être écrite (par exemple Langmuir, 1997) :

$$pe = \frac{Eh}{0,059} \quad [IV-29]$$

Christensen et al. (2000) montrent la différence entre le concept thermodynamique et la réalité des mesures analytiques du potentiel redox. Souvent, les systèmes aqueux ne sont pas en équilibre redox et les valeurs mesurées correspondent au pair redox le plus fort, c'est-à-dire Fe^{2+}/Fe^{3+} , dont la cinétique de transformation est la plus rapide par rapport aux réactions des espèces de C, S et A (Christensen et al., 2000). L'électrode de Pt utilisée pour les mesures du potentiel redox montre une tendance à se couvrir par les oxydes dans les conditions extrêmement oxydantes où $pe+pH > 14,8$ (Whitfield, 1974). Rappelons que la plupart des valeurs $pe+pH$ des lixiviats de cette étude sont inférieures à 15. Par conséquent, les mesures de Eh ont été considérées comme fiables avec des erreurs négligeables. Les diagrammes Eh-pH ont été utilisés pour la détermination de l'état redox des espèces sensibles comme Fe (figure IV-24) et As (figure IV-37). La plupart des points analytiques projetés sur le diagramme Eh-pH du système Fe-H₂O (figure IV-24) se trouvent dans le domaine des espèces de Fe^{3+} et montrent que l'oxydation $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ est un processus rapide. En effet, l'énergie d'activation nécessaire pour une transformation de Fe^{2+} pour Fe^{3+} est relativement faible et cette réaction s'effectue assez rapidement (Christensen et al., 2000). De la même façon, l'arsenic se trouve sous forme de As^{5+} dans les eaux oxydantes, comme l'indique la position des points analytiques sur le diagramme Eh-pH du système As-H₂O (figure IV-37), ainsi que les observations de Cherry et al. (1979) et Christensen et al. (2000).

2.5.2. Anions majeurs

2.5.2.1. Sulfates (SO₄²⁻)

Les courbes d'évolution des taux de lessivage des sulfates (figure IV-9) révèlent leur libération progressive dans le temps. Les taux de lessivage sont plus élevés pour la lixiviation acide. Davantage de sulfates est libéré des fractions fines, pour lesquelles le transfert est de l'ordre de 8 à 15 fois plus élevé. Les concentrations maximales dans les solutions sont consignées dans l'annexe 3 et atteignent 775 mg/l ($pH_i = 2$) et 492 mg/l ($pH_i = 5,6$) après une

année de lixiviation. Par rapport aux laitiers provenant du traitement des batteries automobiles (56 et 57), l'échantillon du traitement des minerais (30) libère davantage de sulfates ; ce phénomène est apparemment lié à une plus forte teneur en soufre. On rappelle que les teneurs en soufre sont les suivantes (en %) : 1,19 (échantillon 30), 0,94 (56) et 0,36 (57).

La modélisation thermodynamique, en utilisant le code de calcul EQ3NR, montre qu'un grand nombre d'espèces sulfatées peuvent être présentes dans les lixiviats. Les sulfates sous forme libre (SO_4^{2-}) représentent une espèce majeure dans toute la gamme de pH (jusqu'à 99,94 %) avec une plus faible quantité d'autres complexes à $\text{pH} > 6$. Dans les conditions acides ($\text{pH} = 2,5-5,5$), les complexes $\text{FeSO}_4(\text{aq})$ et $\text{PbSO}_4(\text{aq})$ peuvent se former avec des pourcentages maximaux de 14,6 % et 10,8 % respectivement. Entre $\text{pH} 4,5$ et $6,5$ on note une formation des complexes $\text{MnSO}_4(\text{aq})$ (jusqu'à 13,1 % des sulfates) et $\text{MgSO}_4(\text{aq})$ (faible pourcentage, mais occasionnellement atteignant 82 %). Dans les conditions neutres et légèrement basiques, les espèces $\text{CaSO}_4(\text{aq})$ (max. 22,3 %) et $\text{SrSO}_4(\text{aq})$ (max. 3,3 %) peuvent se former. D'autres espèces (AlSO_4^+ , HSO_4^- , $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, NaSO_4^- , KSO_4^- et $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$) sont soit rarement présentes, soit en très faible pourcentage. La formation des complexes sulfatés dans la solution peut influencer l'analyse des lixiviats par électrophorèse capillaire, car un complexe de charge et de masse différentes va se comporter différemment que les sulfates libres SO_4^{2-} qui sont uniquement analysés.

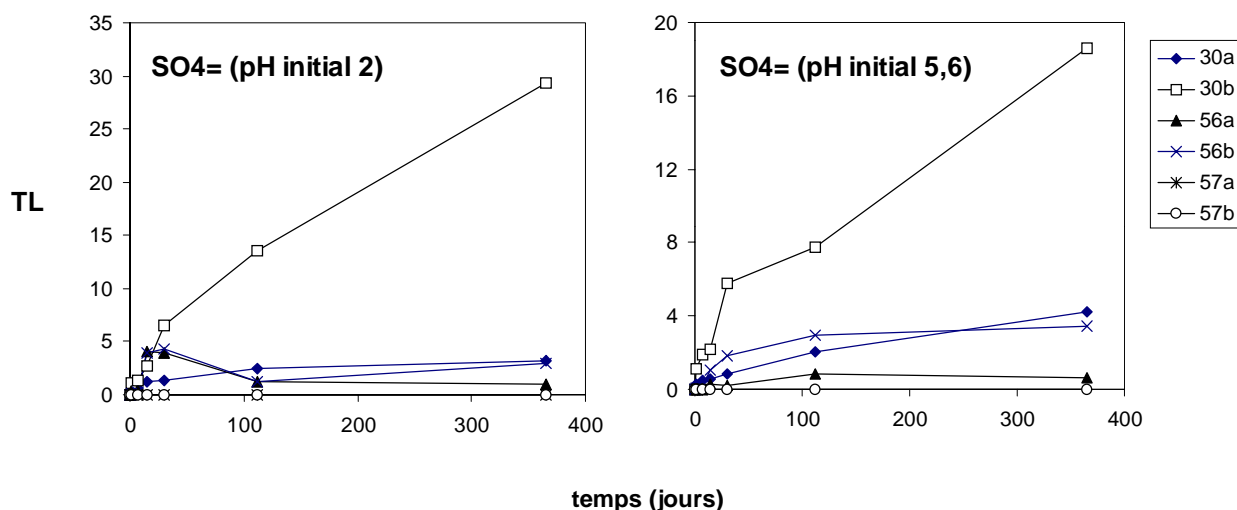
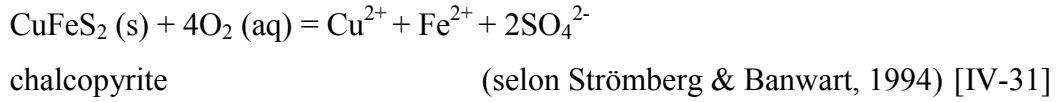


Figure IV-9 Taux de lessivage des sulfates (en mg/m^2) ; lixiviats de pH initiaux 2 et 5,6.

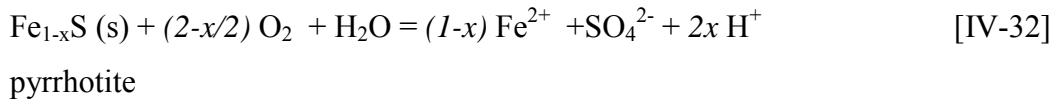
Les sulfates se forment par dissolution oxydante des sulfures (Strömberg & Banwart, 1999a) dans les laitiers étudiés au cours des réactions analogues à :



ou



McGregor et al. (1999) ont montré que l'oxydation facile de la pyrrhotite (Fe_{1-x}S) est à l'origine de fortes teneurs en sulfates dans les lixiviats des déblais de mines. Une réaction similaire pourrait être envisagée également pour les pyrrhotites présentes dans les laitiers métallurgiques :



Selon les courbes d'évolution des taux de lessivage des sulfates, la dissolution des sulfures des laitiers n'est pas instantanée, mais s'effectue progressivement. Langmuir (1997) suppose que le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est la phase principale qui contrôle les teneurs en sulfates dans la majorité des systèmes aqueux. Par contre, Eary (1999) a montré que la sursaturation des solutions vis-à-vis du gypse est limitée au-dessus d'une teneur en sulfates de 2000 mg/L environ. Les teneurs en sulfates dans les lixiviats des laitiers sont inférieures à cette limite et la modélisation par EQ3NR ne signale aucune sursaturation par rapport au gypse. Un grand nombre d'auteurs considèrent certains minéraux comme l'alunite ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), la jarosite ($(\text{Na,K})\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) ou la schwertmannite (idéalement $\text{Fe}^{\text{III}}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$) comme des phases contrôlant les sulfates dans la solution (Strömberg & Banwart, 1999b, Shum & Lavkulich, 1998, Berger et al., 2000, Bigham et al., 1996). Le calcul EQ3NR a révélé une faible sursaturation vis-à-vis de l'alunite et une forte sursaturation vis-à-vis de la schwertmannite. Par contre, ces phases n'ont pas été rencontrées lors de l'étude minéralogique des phases néoformées. De plus, la schwertmannite est relativement mal définie et ses données thermodynamiques ne sont pas bien déterminées. Les lixiviats contenant à la fois du baryum et des sulfates sont parfois sursaturés vis-à-vis de la barytine (BaSO_4) ce qui est confirmé par l'étude minéralogique des phases néoformées (voir planches photos 13 et 14). La précipitation de cette phase est certainement à l'origine de la baisse des taux de lessivage de l'échantillon 56 après 4 semaines de lixiviation à $\text{pH}_i = 2$ (figure IV-9).

Le calcul EQ3NR prévoit qu'un sulfate de plomb (anglésite, $PbSO_4$) est susceptible de précipiter dans des conditions légèrement acides, mais sa présence parmi les phases néoformées n'a pas été confirmée. On note parfois l'adsorption des sulfates sur la ferrihydrite, en particulier dans des conditions légèrement acides (Eary, 1999, Parfitt & Smart, 1978).

Les résultats du lessivage des sulfates ainsi que l'étude minéralogique des phases néoformées indiquent que le contrôle de la concentration en SO_4^{2-} par la précipitation paraît négligeable à l'exception des échantillons riches en Ba, dans lesquels la précipitation de la barytine est observée.

2.5.2.2. Les chlorures (Cl^-)

Les teneurs en Cl dans les laitiers étudiés sont les suivantes (en ppm) : 85 (échantillon 30), 5830 (56), 8500 (57). Les chlorures sont des anions mobiles montrant un transfert dans la solution quasi instantané et indépendant du pH initial. Les courbes d'évolution des taux de lessivage (figure IV-10) indiquent une forte libération de chlorures de l'échantillon 57, le plus riche en Cl.

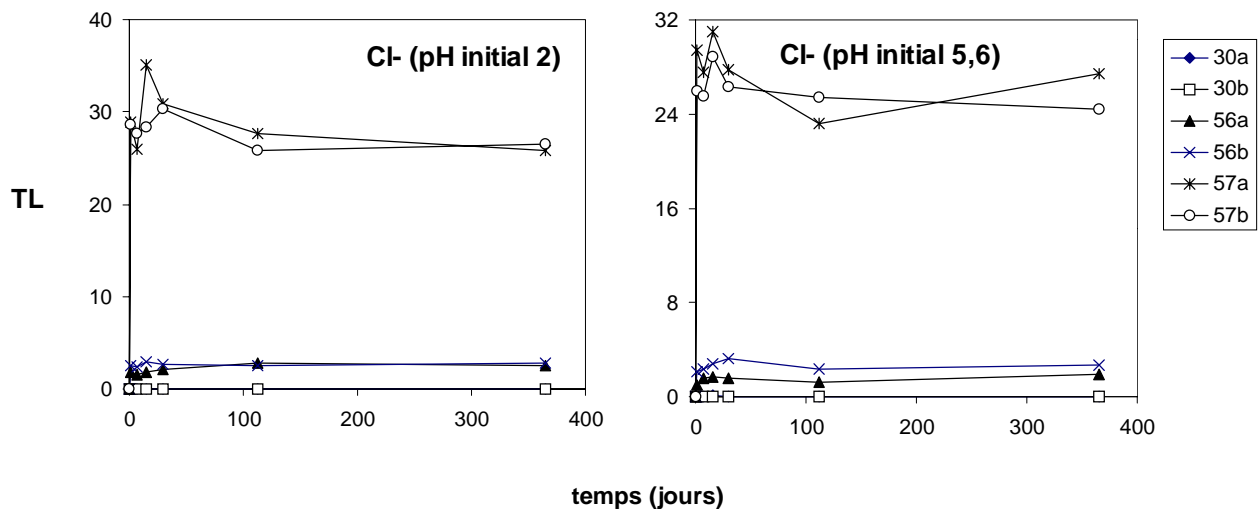


Figure IV-10 Taux de lessivage des chlorures (en mg/m^2); lixiviats de pH initiaux 2 et 5,6.

Le calcul de la spéciation effectué par EQ3NR montre que pratiquement la totalité des chlorures est présente sous forme libre comme Cl^- (jusqu'à 100 %). Occasionnellement, on trouve les complexes suivants : $MgCl^+$ (jusqu'à 7,5 %), $MnCl^+$ (jusqu'à 3,4 %) et $PbCl^+$ (jusqu'à 1 %). Les chlorures semblent non réactifs et restent en solution.

Selon toute vraisemblance, les chlorures sont libérés du verre qui est la seule phase des laitiers qui contient du chlore. Les analyses à la microsonde électronique ont montré que des teneurs en Cl dans le verre sont relativement comparables pour les échantillons 56 et 57. Par ailleurs, les observations microscopiques de ces laitiers confirment que l'échantillon 57 contient un plus faible pourcentage de verre que l'échantillon 56.

Freyssinet et al. (1998) ont montré que les chlorures peuvent former des complexes chlorurés avec le cuivre dans les lixiviats des mâchefers à pH entre 7 et 8. Dans les lixiviats de mâchefers, des complexes chlorurés de Mg peuvent se former dans les conditions neutres et basiques (Freyssinet et al., 1998). Dans les lixiviats des laitiers, la formation des complexes chlorurés paraît limitée ; l'existence du complexe $MgCl^+$ dans les conditions légèrement basiques (pH 8-9) est en accord avec les résultats de Freyssinet et al. (1998).

2.5.2.3. Les nitrates (NO_3^-)

Les nitrates proviennent de l'acide nitrique utilisé pour un ajustement du pH du lixiviat à la valeur de 2. En règle générale, les nitrates sont non réactifs et restent en solution sous forme libre (NO_3^-). En dépit de leur mobilité, le calcul de spéciation par EQ3NR a montré que les complexes aqueux de type $CaNO_3^+$, $BaNO_3^+$ et $SrNO_3^+$ peuvent se former. Ce phénomène peut expliquer certaines variations de concentrations en NO_3^- mesurées par électrophorèse capillaire (annexe 3), car ces espèces se comportent spécifiquement dans le capillaire et ne sont pas prises en compte dans la valeur de NO_3^- analysée.

2.5.2.4. Les espèces carbonatées

La présence d'espèces carbonatées dans les lixiviats influence d'une façon significative les processus chimiques, en particulier la précipitation des phases néoformées, notamment des carbonates. L'alcalinité totale a été considérée comme étant égale à l'alcalinité carbonatée malgré la présence éventuelle d'autres espèces (par exemple HS^-) qui peuvent participer à l'alcalinité totale. Le calcul de spéciation par EQ3NR permet de tracer la distribution des espèces aqueuses carbonatées en fonction du pH (figure IV-11). Les points à l'écart de la courbe calculée s'expliquent par la présence d'autre espèces en solution.

En conditions acides, l'acide carbonique (H_2CO_3 ou $CO_2(aq)$) est l'espèce principale dans le lixiviat ; sa teneur diminue dans les conditions neutres et à pH~8 cette espèce est totalement convertie en bicarbonates (HCO_3^-). Le bicarbonate est une espèce prédominante à pH 6,5-9,5. A partir de pH = 9, l'espèce CO_3^{2-} apparaît et atteint le pourcentage maximal de 14,5 % à pH = 9,7. En conditions légèrement basiques on note la présence du complexe $CaCO_3(aq)$ qui

représente jusqu'à 37,5 %. Les espèces comme $\text{PbCO}_3(\text{aq})$, PbHCO_3^+ , FeHCO_3^+ , $\text{BaCO}_3(\text{aq})$, $\text{SrCO}_3(\text{aq})$, $\text{MgCO}_3(\text{aq})$, MgHCO_3^+ , $\text{MnCO}_3(\text{aq})$, MnHCO_3^+ et CaHCO_3^+ sont également présentes, mais en très faible quantité.

La modélisation thermodynamique par EQ3NR révèle que les espèces carbonatées peuvent être contrôlées par la précipitation des carbonates. La cérusite (PbCO_3) est la première phase carbonatée qui devient sursaturée par rapport à la solution à partir de $\text{pH} = 6$; ceci a été confirmé dans le laitier lixivié par l'étude minéralogique des phases néoformées (voir planches photos 13-b, c, e et 14-a et paragraphe consacré au plomb). La withérite (BaCO_3) est susceptible de précipiter à partir de $\text{pH} = 6,5$; cependant, sa présence parmi les phases néoformées n'a pas été confirmée. Les lixiviats à $\text{pH} > 8$ peuvent être sursaturés vis-à-vis de la calcite (CaCO_3), de la strontianite (SrCO_3) et de la rhodochrosite (MnCO_3). La strontianite apparaît à partir de $\text{pH} \sim 8,3$ et la rhodochrosite à partir de $\text{pH} \sim 9$. Le rôle de la malachite, ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), semble négligeable dans le contrôle des carbonates. Le calcul EQ3NR prévoit sa sursaturation à $\text{pH} > 8$. A noter qu'aucune de ces quatre phases n'a été observée dans les laitiers après lixiviation.

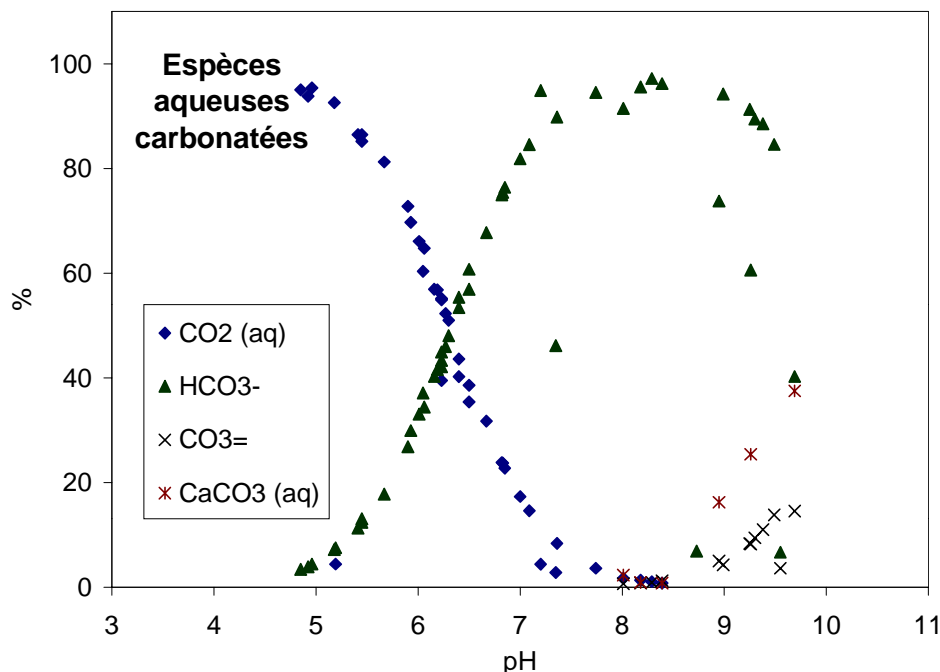
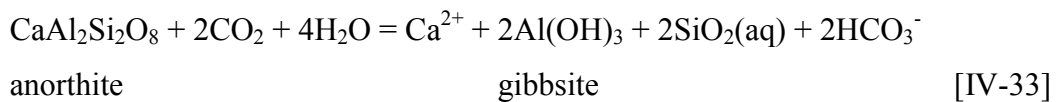


Figure IV-11 Distribution des principales espèces carbonatées en fonction du pH.

Avec l'augmentation du pH, les bicarbonates apparaissent dans la solution suite à la conversion d'espèce $\text{CO}_2(\text{aq})$. Le $\text{CO}_2(\text{aq})$ est initialement présent dans les lixiviats, car ceux-ci ont été obtenus à l'atmosphère libre en utilisant de l'eau déionisée équilibrée avec le CO_2 atmosphérique. Un grand nombre d'auteurs étudient l'influence du CO_2 atmosphérique sur l'altération des silicates (par exemple Lasaga et al., 1994, Brady & Carroll, 1994). La réaction des silicates avec H_2O et CO_2 produit des bicarbonates (Brady & Carroll, 1994) :



Une réaction similaire pourrait être considérée pour les interactions entre les silicates des laitiers et le lixiviat. Dans le cas où la quantité de $\text{CO}_2(\text{aq})$ est insuffisante, il faut envisager la non étanchéité des réacteurs de lixiviation par rapport à l'atmosphère au laboratoire.

2.5.3. Alcalins et alcalino-terreux

En règle générale, les alcalins et les alcalino-terreux sont lessivés des phases silicatées qui constituent la partie prédominante des laitiers. Les courbes de lixiviation montrent deux tendances principales : i) lessivage initial rapide, puis stabilisation (phénomène d'épuisement) et ii) lessivage initial rapide, puis progressif. La première étape de dissolution est liée aux réactions rapides à la surface du matériau lixivié (en particulier l'échange ionique avec augmentation des teneurs en solution observée après 24 heures d'expérience) ; la deuxième est contrôlée par l'hydrolyse, généralement de vitesse constante. A noter le rôle de la fraction ultra-fine qui peut adhérer à la surface des particules du matériau lixivié et qui est extrêmement réactive en début de dissolution (voir Schott et al., 1981).

2.5.3.1. Sodium (Na)

Nous rappelons les teneurs initiales en Na dans les laitiers étudiés (en % Na_2O) : 0,03 (échantillon 30), 0,82 (56), 0,32 (57). La phase la plus riche en Na est le verre. Les laitiers provenant du traitement des batteries automobiles sont également composés de mélilites contenant un faible pourcentage de sodium. La teneur en sodium dans le lixiviat augmente quasi instantanément jusqu'au plateau qui est le même pour les deux types de solutions utilisées. Une légère augmentation se poursuit jusqu'à 4 semaines de lixiviation, puis se stabilise (figure IV-12).

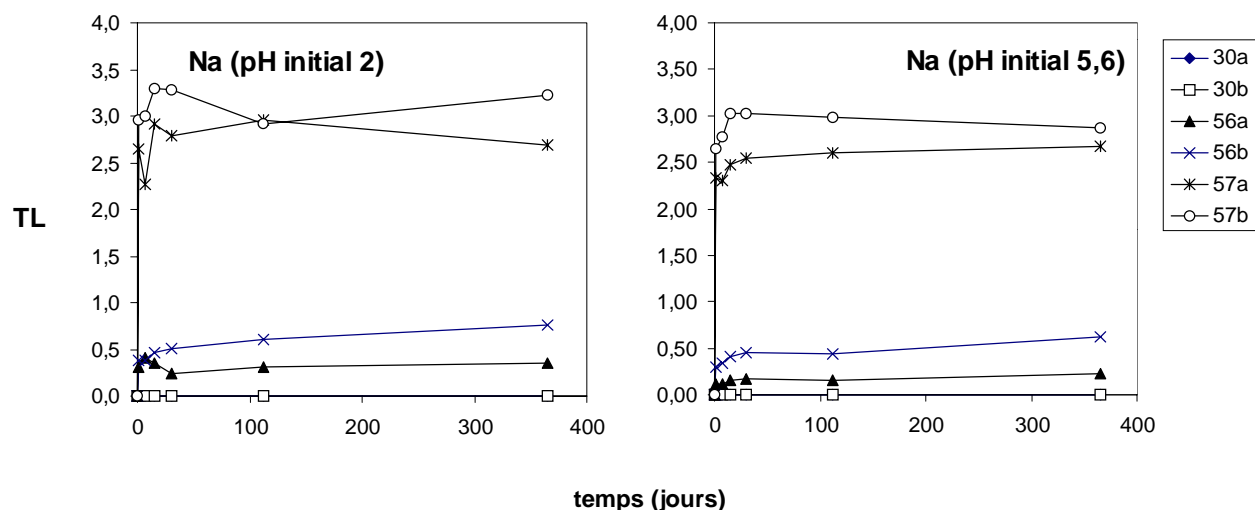


Figure IV-12 Taux de lessivage du sodium (en mg/m²); lixiviats de pH initiaux 2 et 5,6.

Le calcul de spéciation par EQ3NR montre que le sodium est présent sous forme libre (Na⁺), exceptionnellement comme NaSO₄⁻ (2,02 % maximum). Le calcul prévoit la précipitation de phases argileuses (groupe des smectites), de zéolites ou de micas qui peuvent éventuellement piéger le sodium :

- la montmorillonite [(0,5Ca,Na)_{0,25-0,6}(Al, Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂·2H₂O] ;
- la nontronite [Na_{0,25-0,6}Fe³⁺(Si, Al)₄O₁₀(OH)₂·nH₂O] ;
- la beidellite [(0,5Ca,Na)_{0,25-0,6}Al₂(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂·2H₂O] ;
- la clinoptilolite [(Na,K)₆(Al₆Si₃₀O₇₂)·20H₂O] ;
- la paragonite [NaAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH)₂].

Le lessivage rapide de Na, comparable à celui de Cl⁻ a été observé pendant les essais de percolation sur les mâchefers (Gardner & Theis, 2000). La dissolution des silicates de Na (par exemple de l'albite) montre également une libération rapide de Na au début de l'expérience (Faimon, 1997). Le travail de Knauss & Wolery (1986) montre que les taux de lessivage de l'albite dans les différentes conditions se stabilisent après 20 ou 30 jours d'expérience.

Les phases de type argiles, zéolites ou micas ont parfois été observées dans les matériaux altérés comme les verres basaltiques (Gislason et al., 1993, Jercinovic et al., 1990) et les mâchefers (Zevenbergen et al., 1996).

Ces phases n'apparaissent que lors des stades les plus avancés de l'altération car la cinétique de leur cristallisation est lente. Cependant, elles ont été observées dans les premiers stades de maturation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères et se forment dans les systèmes à faible rapport liquide/solide (Piantone P., communication personnelle). Après une année d'expérience, leur formation dans notre système est peu probable ; par ailleurs, leur présence

n'a pas été confirmée par l'étude minéralogique des phases néoformées. En fait, les courbes de lixiviation indiquent que le sodium est plutôt non réactif et reste dans la solution.

2.5.3.2. Potassium (K)

Le potassium montre des tendances de lixiviation comparables à celles de sodium. Par conséquent, ses courbes de lixiviation ne sont pas présentées. Les teneurs en potassium dans les différents échantillons initiaux sont les suivantes (en % K_2O) : 0,52 (échantillon 30), 0,21 (56), 0,11 (57). La source principale de K dans les laitiers est soit le verre, la phase la plus riche en potassium, soit les mélilites. Les résultats de lixiviation sont comparables pour les deux types de lixiviats utilisés. La spéciation calculée par EQ3NR montre que le potassium est présent sous forme libre (K^+), avec un faible pourcentage d'espèce aqueuse de type KSO_4^- (2,56 % maximum). Le calcul d'indices de saturation prévoit la formation d'argiles, de zéolites et de micas (muscovite $[KAl_2(Si_3,Al)O_{10}(OH,F)_2]$, illite $[(KH_3O)Al_2(Si,Al)_3O_{10}(OH)_2]$), qui contrôleraient la concentration de K en solution. Cependant, comme pour Na, ces phases ne seront guère susceptibles de se former après une année d'expérience dû à leur lente cinétique de cristallisation.

2.5.3.3. Calcium (Ca)

Les phases primaires des laitiers sont riches en Ca. Les teneurs en Ca dans les matériaux initiaux sont les suivantes (en % de CaO) : 18,34 (échantillon 30), 19,79 (56), 21,80 (57). Par rapport aux autres éléments, le calcium est un cation prédominant fortement libéré des laitiers étudiés. Les courbes de lixiviation de Ca sont présentées dans la figure IV-13. A pH initial acide, on note une libération rapide de Ca, suivie d'une dissolution plus lente à partir de 24 heures de lixiviation ; après une année d'expérience le calcium semble toujours être libéré, faisant entrevoir un lessivage graduel. Dans la solution à $pH_i = 5,6$, une quantité importante de Ca est libérée au cours des premières 24 heures d'expérience ; on note la stabilisation des taux de lessivage après 4 semaines de lixiviation. A quelques exceptions près, la lixiviation de Ca paraît similaire pour les deux fractions utilisées. Par rapport à d'autres échantillons, on distingue un plus fort lessivage de Ca dans l'échantillon 57, en particulier dans la solution à pH initial de 5,6. En milieu acide, ce lessivage devient plus important ; on note une nette discrimination des 3 échantillons, quelle que soit leur granulométrie.

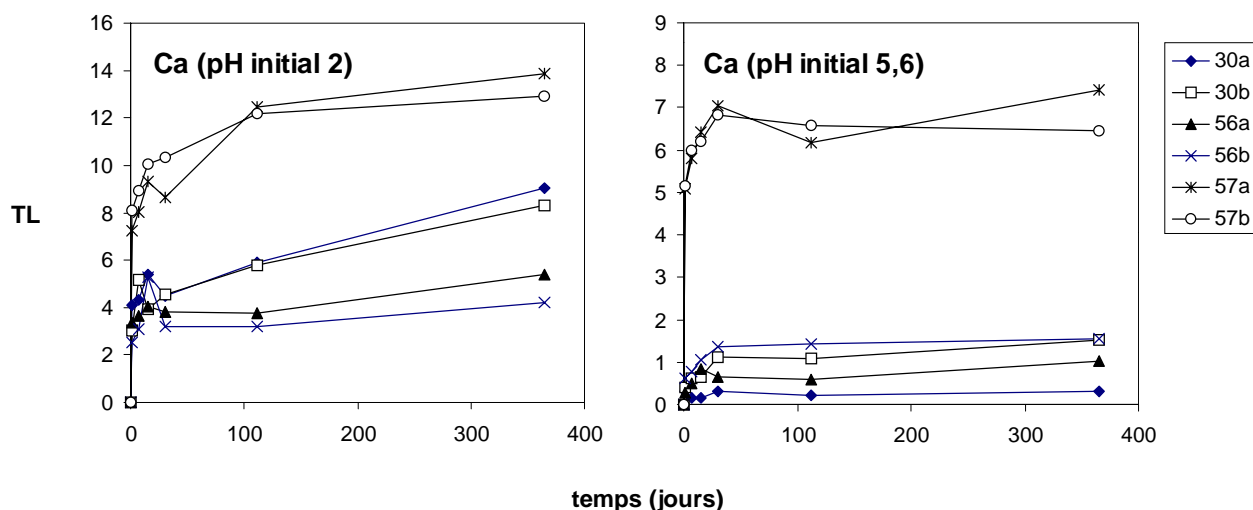


Figure IV-13 Taux de lessivage du calcium (en mg/m²); lixiviats de pH initiaux 2 et 5,6.

Le calcul de spéciation par EQ3NR révèle que l'essentiel du calcium est présent sous forme libre (Ca^{2+}) dans toute la gamme des pH mesurés (> 78,3 %). Dans les solutions riches en sulfates (entre pH 4,5 et 7), c'est le complexe $\text{CaSO}_4(\text{aq})$ qui se forme (jusqu'à 19,5 %). En présence des nitrates (solution à $\text{pH}_i = 2$), on rencontre un faible pourcentage de CaNO_3^+ (3,2 % maximum). A partir de $\text{pH} = 8$, l'espèce principale Ca^{2+} est substituée par $\text{CaCO}_3(\text{aq})$ (jusqu'à 20,9 %). L'espèce CaHCO_3^+ n'est guère significative (< 1%).

La dissolution des phases silicatées riches en Ca s'effectue au cours des réactions analogues à [IV-25], [IV-26] ou [IV-33]. Selon Schott et al. (1981), à pH neutre, les silicates calciques (comme le diopside) libèrent le calcium plus facilement que le magnésium, à cause des liaisons chimiques plus faibles pour les sites cristallographiques M2 dans la structure. Le phénomène de stabilisation des taux de lessivage du calcium observé dans le cas du lessivage à $\text{pH}_i = 5,6$ (figure IV-13) peut résulter : i) de l'épuisement des protons interagissant avec les silicates dans les réactions d'hydrolyse ($\text{pH} > 7$) ou ii) du contrôle par la précipitation des phases néoformées. Eary (1999) propose le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en conditions acides et neutres et la calcite (CaCO_3) en conditions alcalines comme phases prédominantes de contrôle de Ca dans la solution. Par contre, le calcul EQ3NR a montré que les lixiviats sont rarement sursaturés vis-à-vis de la calcite (seulement en conditions basiques) ou d'autres phases porteuses de Ca, comme la dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Certaines argiles (montmorillonite) ou micas (margarite), malgré leur sursaturation prévue par EQ3NR, ne sont certainement pas les phases qui peuvent contrôler la teneur en Ca dans les lixiviats (voir la discussion pour Na).

2.5.3.4. Magnésium (Mg)

Les teneurs initiales en Mg dans les échantillons lixiviés sont les suivantes (en % MgO) : 1,72 (échantillon 30), 2,31 (56), 2,88 (57). Le lessivage du magnésium est très faible ; les teneurs en Mg dans les lixiviats de $\text{pH}_i = 5,6$ sont en-dessous de la limite de détection de l'électrophorèse capillaire. En conditions acides, le magnésium montre des courbes de lixiviation comparables à celles du calcium ; on note une libération rapide au début de l'expérience, suivi d'une libération progressive. Le calcul EQ3NR révèle que le magnésium est principalement présent sous forme de Mg^{2+} (> 64,8 %). Dans les solution riches en sulfates, le complexe $\text{MgSO}_4(\text{aq})$ est relativement abondant (jusqu'à 35,2 %). Les espèces comme $\text{MgCO}_3(\text{aq})$ (< 3,4 %) ou $\text{Mg}_4(\text{OH})_4^{4+}$ (< 2,8 %) sont rares. A $\text{pH} > 8$, le complexe MgCl^+ est également stable (< 1 %).

Le magnésium est libéré par la dissolution des silicates et du verre, car toutes les phases silicatées contiennent un faible pourcentage de Mg. La dissolution des silicates riches en Mg est plus lente que celle des silicates ferrifères (Wogelius & Walther, 1992, Schott & Berner, 1983). La dissolution des silicates magnésiens s'effectue suivant la réaction [IV-25]. Les études de dissolution de la forstérite ont montré que la libération de Mg^{2+} est plus importante dans les conditions acides que dans les conditions neutres (Schott et al., 1981, Wogelius & Walther, 1992); les résultats de lixiviation des laitiers métallurgiques présentés ici confirment ces conclusions (voir annexe 3). Dans les conditions acides, le calcul des indices de saturation par EQ3NR prévoit la précipitation de la montmorillonite $[(0,5\text{Ca},\text{Na})_{0,25-0,6}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ qui semble être la seule phase qui puisse alors contrôler le magnésium dans la solution ; mais, sa précipitation est improbable dans le système. En milieu neutre et basique, les solutions sont rarement sursaturées vis-à-vis de la dolomite. Par ailleurs, les courbes de lixiviation ainsi que l'étude des phases néoformées confirment que Mg reste dans la solution.

2.5.3.5. Baryum (Ba) et strontium (Sr)

Le baryum et le strontium sont davantage lessivés de l'échantillon 57, le plus riche en ces éléments, que des autres échantillons étudiés. Seuls les lixiviats de l'échantillon 57 ont montré des teneurs en Sr mesurables. Les teneurs en Ba dans les échantillons étudiées sont les suivantes (en ppm) : 1512 (échantillon 30), 3013 (56), 5393 (57). Les teneurs en Sr sont les suivantes (en ppm) : 131 (30), 200 (56), 374 (57). Selon toute vraisemblance, Ba et Sr sont

libérés du verre qui paraît la seule phase porteuse de ces éléments (Sr non mesuré à la microsonde électronique, mais supposé avoir le même comportement que Ba).

Les courbes de lixiviation montrent une libération rapide en début de lixiviation ; les taux de lessivage demeurent relativement stables pour l'échantillon 57, les autres échantillons montrent une baisse générale, en-deçà de la limite de détection, après une semaine d'expérience. En règle générale, la concentration en Sr atteint un maximum après 16 semaines de lixiviation, puis diminue. Le calcul de la spéciation par EQ3NR montre que la distribution des espèces aqueuses de Ba et Sr est proche de celle du Ca. Les formes libres (Ba^{2+} et Sr^{2+}) sont prédominantes avec plus de 90 %. A $pH > 9$ on note la formation des espèces carbonatées ($BaCO_3(aq)$ jusqu'à 5,3 %, $SrCO_3(aq)$ jusqu'à 8,4 %). Dans les solutions riches en nitrates, les espèces $BaNO_3^+$ et $SrNO_3^+$ se forment avec des pourcentages inférieures à 5 %.

Selon Eary (1999), la barytine ($BaSO_4$) et la withérite ($BaCO_3$) sont les phases prédominantes dans le contrôle du baryum. La barytine a tendance à précipiter dans les solutions acides ou neutres et riches en sulfates. Les indices de saturation rapportés au pH (figure IV-14) montrent que les solutions peuvent être sursaturées vis-à-vis de la barytine jusqu'à des valeurs de pH assez élevées. La présence de barytine a été confirmée par l'étude minéralogique des phases néoformées et représente visiblement la phase porteuse de Ba la plus importante dans notre système (SEM, TEM, planches photos 13 et 14, figure IV-15).

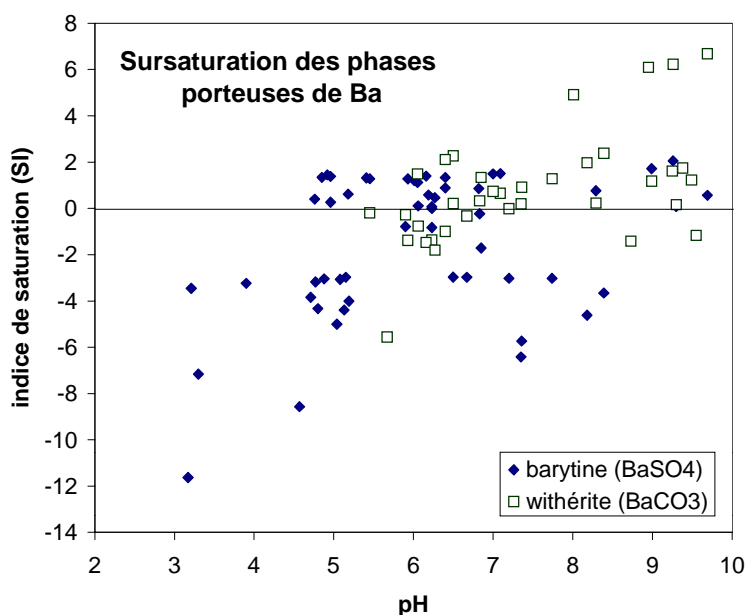


Figure IV-14 Indices de saturation (SI) de la barytine et de la withérite en fonction de pH.

A noter que les lixiviats de l'échantillon 57 contiennent peu de sulfates et que la barytine précipite en faible quantité. A partir de pH neutre, les solutions sont sursaturées vis-à-vis de la withérite qui semble être une espèce plus significative dans les conditions alcalines (voir Eary, 1999). Cette phase n'a pas été observée dans les laitiers lixiviés, bien que sa présence soit très probable.

Les concentrations en Sr dans les solutions sont contrôlées par la célestite (SrSO_4) ou par la strontianite (SrCO_3) (Eary, 1999). Le modèle EQ3NR prévoit la sursaturation des lixiviats du laitier 57 vis-à-vis de la strontianite, en particulier dans les conditions légèrement alcalines ; la précipitation de cette phase est probablement à l'origine d'une baisse de concentrations en Sr après 16 semaines de lixiviation. Cependant, la strontianite n'a pas été observée après lixiviation ; il est possible que cette phase se forme en faible quantité.

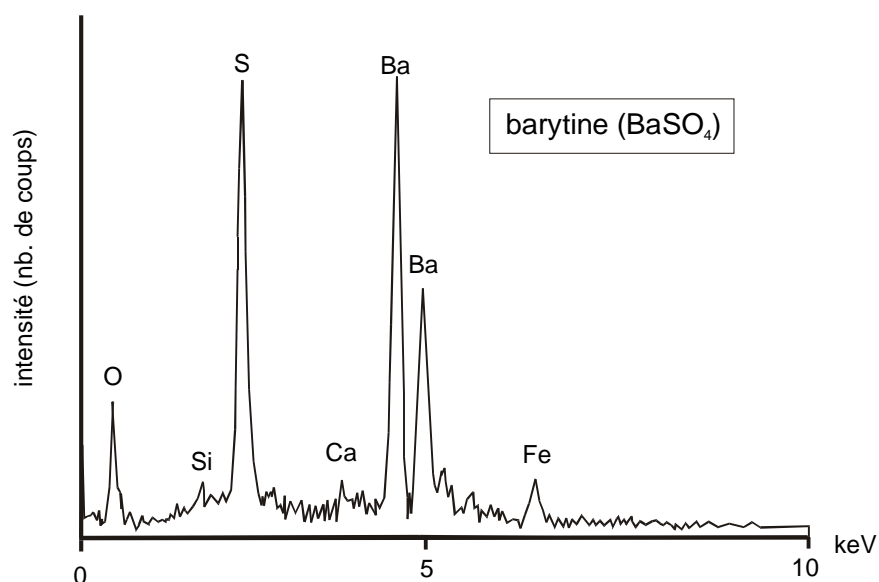


Figure IV-15 Spectre EDS de la barytine échantillon 56a, après 1 année de lixiviation à pH_i 5,6). Analyse effectuée au MEB à 12 kV, temps de comptage 100 s). Les faibles pics de Si, Ca et Fe proviennent du voisinage (silicates du laitier non altéré).

2.5.4. Autres éléments

2.5.4.1. Silicium (Si)

Les teneurs en Si dans les laitiers initiaux sont les suivantes (en % SiO_2) : 31,34 (échantillon 30), 29,32 (56), 30,06 (57). Le silicium est libéré des phases silicatées par des réactions analogues à [IV-33]. La figure IV-16 montre les évolutions des taux de lessivage du silicium dans le temps. En général, les courbes de lixiviation montrent une tendance à la baisse à long terme pour les deux types de lixiviats utilisés.

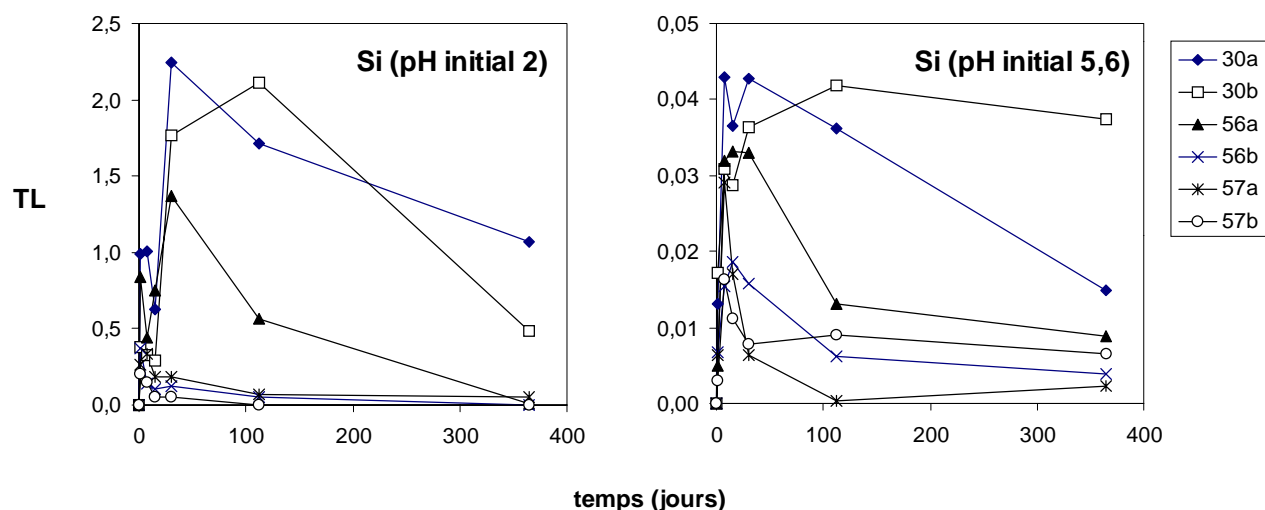
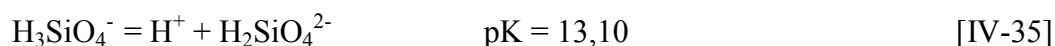
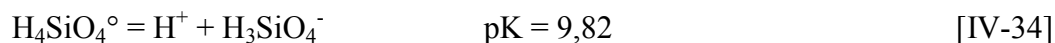
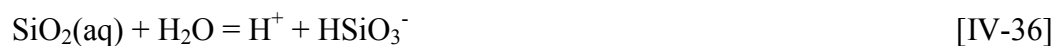


Figure IV-16 Taux de lessivage du silicium (en mg/m²); lixiviats de pH initiaux 2 et 5,6.

Le calcul de spéciation par EQ3NR a révélé que la forme prédominante de silicium est SiO₂ (aq) (> 58,5 %), en particulier à pH acide. A pH > 8,2 on rencontre l'espèce aqueuse HSiO₃⁻ (jusqu'à 37,2 %). Rarement, EQ3NR prévoit la formation d'un complexe NaHSiO₃(aq) (jusqu'à 4,3 %), en conditions basiques (pH > 9). Dans les eaux naturelles, le silicium est présent sous forme d'acide silicique (H₄SiO₄⁰ ou SiO₂ (aq), appelé silice). Les réactions de dissociation de la silice sont les suivantes (Langmuir, 1997) :



La convention de EQ3NR exige d'exprimer la silice dissoute comme SiO₂(aq). Par conséquent, la réaction équivalente à [IV-34] peut être écrite comme :



Les courbes de lixiviation révèlent que la teneur en silicium dans les lixiviats est contrôlée par un processus secondaire de type i) précipitation des phases porteuse de la silice ou ii) adsorption de Si à la surface d'une phase néoformée (par exemple la ferrihydrite, cf. ci-après). Le calcul d'indice de saturation par EQ3NR montre qu'un grand nombre de phases porteuses de Si sont susceptibles de précipiter. La figure IV-17 montre les indices de saturation des polymorphes de SiO₂(s) rapportés au pH. On note la sursaturation plus ou moins forte des lixiviats de pH acide (< 5,6) vis-à-vis de toute la gamme des polymorphes de la silice.

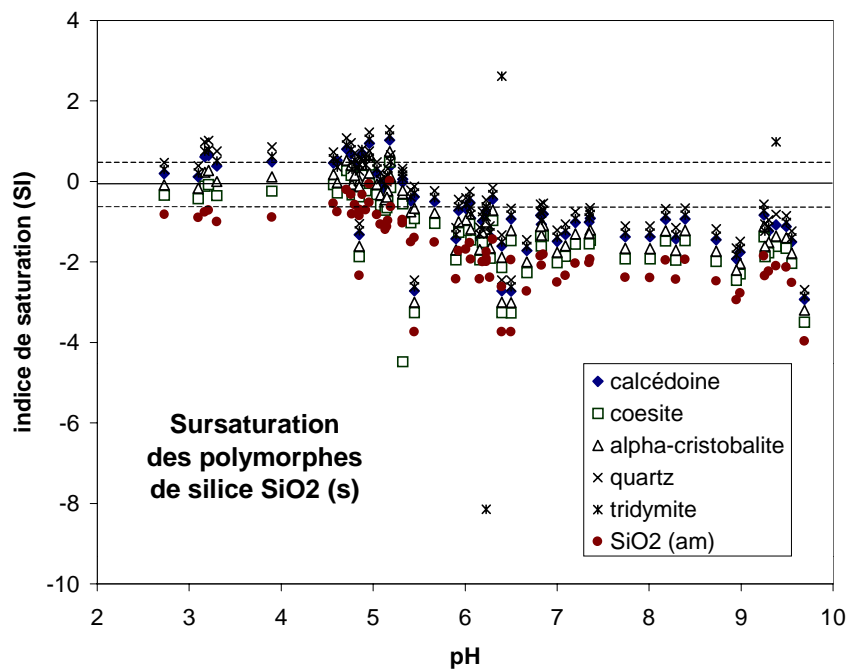


Figure IV-17 Indices de saturation (SI) des polymorphes de silice en fonction de pH.

La précipitation de ces espèces est largement discutée par Freyssinet et al. (1998) sur les lixiviats issus de l'altération météorique des mâchefers. Dans les conditions de surface et pour des apports de silice dissoute importants, la silice amorphe précipite alors que le fluide est sursaturé vis-à-vis du quartz et de la calcédoine pour des raisons cinétiques. Aucune de ces variétés n'a été rencontrée lors de l'étude minéralogique des phases néoformées. Le calcul EQ3NR considère également la précipitation des silicates de type argile, mica ou zéolite. Zevenbergen et al. (1996) suggèrent le contrôle de la silice dissoute par la précipitation des zéolites en particulier dans les lixiviats des mâchefers ; Meima & Comans (1997) proposent la formation de l'illite. Cependant, les silicates de ce type ne représentent probablement pas les phases contrôlant la silice dans les lixiviats de notre système (voir discussion de paragraphe consacré à Na). Ceci amène à la deuxième hypothèse, c'est-à-dire à la possibilité d'adsorption d'espèces aqueuses de la silice à la surface d'une phase néoformée, dont la présence a été confirmée dans les laitiers lixiviés (ferrihydrite ou oxy-hydroxydes de fer amorphes, cf. ci-après, résultats et discussion de Fe). De nombreux travaux ont montré que les espèces de la silice dissoute peuvent être adsorbées à la surface des oxy-hydroxydes de fer (Cornell et al., 1987, Schwertmann & Fechter, 1982, Parfitt et al., 1992). En présence des ions OH⁻ la silice

dissoute (sous forme d'acide silicique $\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ$ ou $\text{Si}(\text{OH})_4$) peut être adsorbée à la surface de la ferrihydrite de la façon suivante (selon Herbillon & Tran Vinh An, 1969) :



Par contre cette réaction se produit davantage dans les conditions relativement basiques et peut être envisagée pour les solutions dont le pH s'élève d'une manière significative (lixiviation à $\text{pH}_i = 5,6$). Par contre, ce phénomène n'explique pas la baisse des concentrations dans les lixiviats de pH acide. Pour ces derniers, la précipitation de l'un des polymorphes de $\text{SiO}_2(\text{s})$ pourrait jouer le rôle principal.

2.5.4.2. Aluminium (Al)

Selon toute vraisemblance, l'aluminium est libéré des phases silicatées. Les teneurs initiales en Al dans les laitiers sont les suivantes (en % Al_2O_3) : 4,26 (30), 5,46 (56), 11,52 (57). L'aluminium représente les courbes de lixiviation comparables à celles du fer et de l'arsenic (cf. ci-après) et partiellement du silicium (figure IV-18).

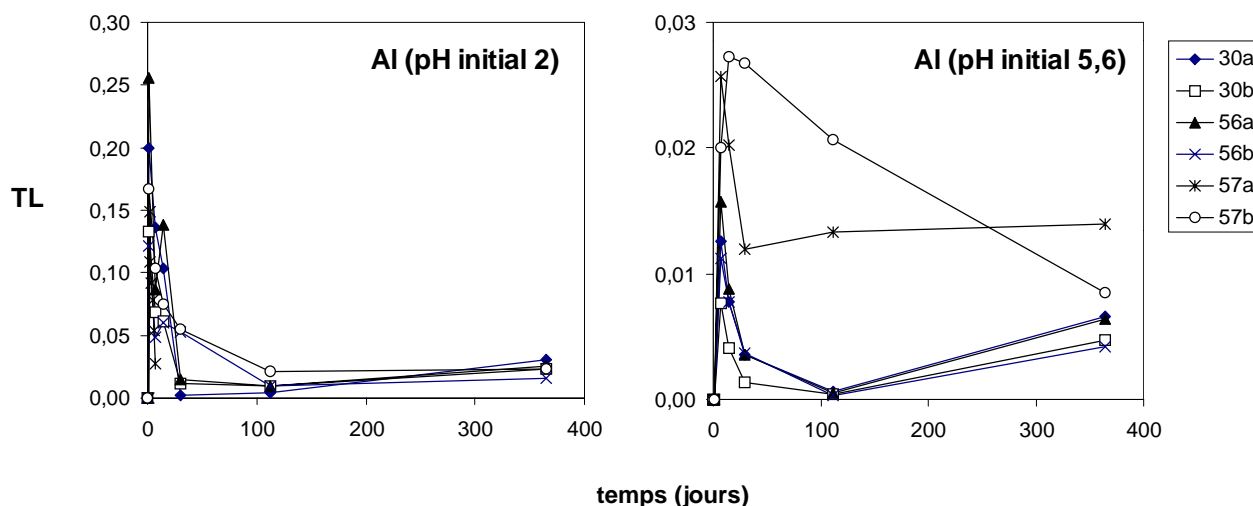


Figure IV-18 Taux de lessivage de l'aluminium (en mg/m^2); lixiviats de pH initiaux 2 et 5,6.

Après un fort lessivage initial, les teneurs en Al montrent la tendance à la baisse après 24 heures d'expérience. Pour la plupart des échantillons, on note une légère tendance à la hausse après 16 semaines de lixiviation.

Le calcul de spéciation par EQ3NR indique la formation de nombreux complexes aqueux, dont le pourcentage évolue en fonction du pH (figure IV-19). En conditions acides, la forme

libre Al^{3+} est une espèce prédominante (jusqu'à 99,6 %). Entre pH 4 et 6 on rencontre un complexe AlOH^{2+} (jusqu'à 41,2 %) et entre pH 5 et 7 l'espèce prédominante est $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ (jusqu'à 97,1 %) accompagnée par le complexe $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ (jusqu'à 31,6 %). En présence des sulfates, autour de pH 5, on note la présence de complexe AlSO_4^+ (jusqu'à 24,4 %) et $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$ (jusqu'à 3,5 %). Au-dessus d'un pH neutre, les complexes AlO_2^- et $\text{HAlO}_2(\text{aq})$ sont prédominants avec des pourcentages maximaux de 100 % et 45,4 % respectivement. D'autres espèces comme $\text{AlAsO}_4(\text{aq})$ ne représentent que 1 % maximum.

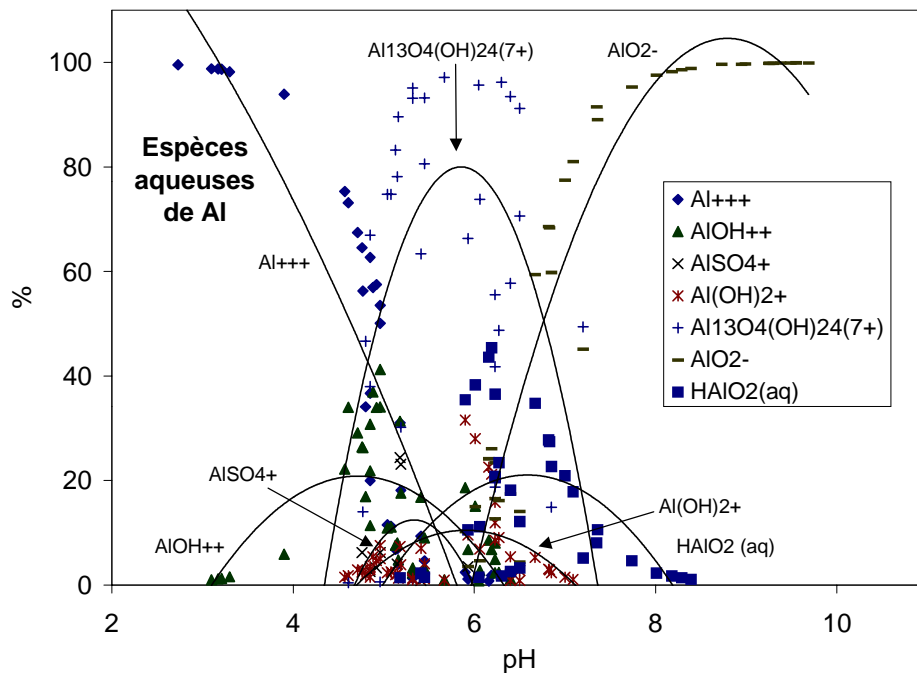


Figure IV-19 Distribution des principales espèces de Al en fonction du pH (les points analytiques sont tracés par les courbes de tendance ; régression polynomiale).

Les points analytiques ont été également projetés sur le diagramme "molalité (Al en mole/kg H_2O) versus pH" (selon Langmuir, 1997) afin d'estimer la possibilité de formation des phases alumineuses de type $\text{Al}(\text{OH})_3$ (figure IV-20). La plupart des points représentatifs sont compris entre les courbes de solubilité de la gibbsite et de $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorphe. Quelques solutions apparaissent sursaturées vis-à-vis de la $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorphe au voisinage du minimum de solubilité.

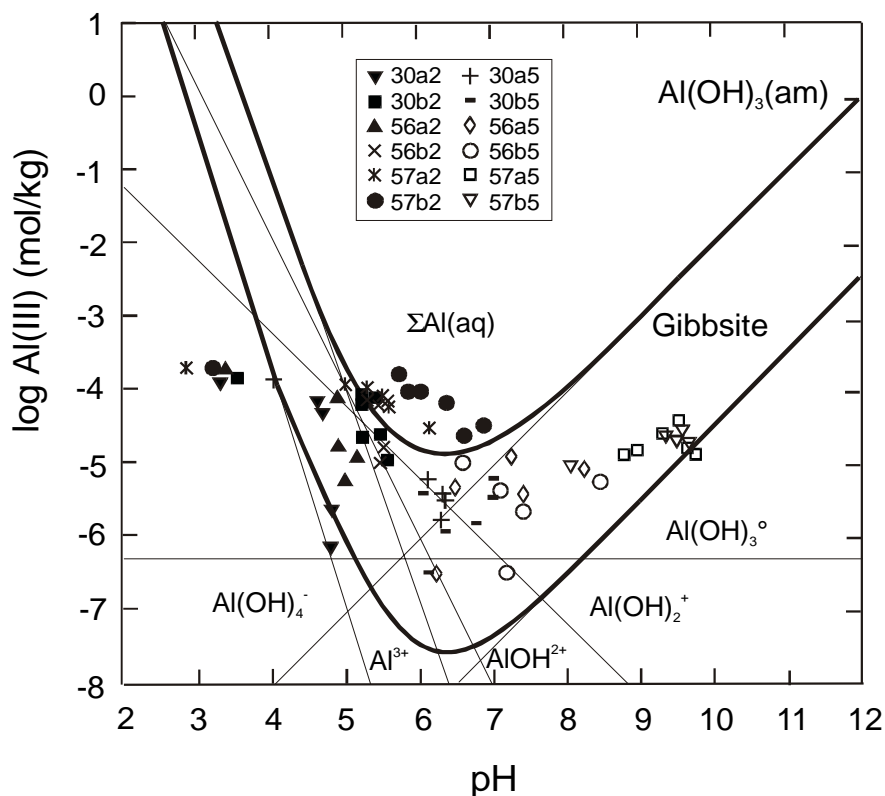


Figure IV-20 Diagramme de solubilité de $\text{Al(OH)}_3(\text{am})$ et de gibbsite (Al(OH)_3) en fonction du pH à 25°C (selon Langmuir, 1997).

De plus, le calcul des indices de saturation révèle qu'à $\text{pH} \sim 4$, les solutions deviennent sursaturées vis-à-vis de nombreuses phases alumineuses : boehmite, (AlOOH), diaspore, ($\alpha\text{-AlOOH}$), gibbsite, ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$), $\text{Al(OH)}_3(\text{am})$, kaolinite, ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). L'évolution des taux de lessivage de Al couplée à la modélisation thermodynamique montre que les concentrations en Al des lixiviats sont contrôlées par la précipitation des phases secondaires. Dans les systèmes aqueux de basse température, la gibbsite, ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$) est considérée comme une phase limitant la concentration en Al ; à $\text{pH} > 6$ il s'agit généralement de la gibbsite amorphe [$\text{Al(OH)}_3(\text{am})$] (Eary, 1999). Meima & Comans (1997) montrent que les lixiviats des mâchefers sont significativement sursaturés vis-à-vis de $\text{Al(OH)}_3(\text{am})$, mais considèrent également le contrôle par un aluminosilicate. Dans notre cas, la cristallisation des phases de type mica ou argile (discutée précédemment) est peu probable. Certains auteurs proposent que l'alunite ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) joue un rôle significatif dans le contrôle de Al, étant stable entre $\text{pH} 3,3$ et $5,7$ dans les solutions riches en sulfates (Shum & Lavkulich, 1998) ; toutefois, la sursaturation des lixiviats vis-à-vis de l'alunite reste faible et par ailleurs, cette phase n'a pas été observée au cours de l'étude minéralogique. Les analyses EDS

effectuées au MEB indiquent la présence d'oxy-hydroxydes de Al parmi les phases néoformées comme le calcul thermodynamique le suggère : outre les pics importants d'aluminium et d'oxygène, on rencontre de faibles teneurs en Fe et Zn (Fe provient probablement de la co-précipitation avec $\text{Al}(\text{OH})_3$, Zn pouvant être adsorbé à la surface de cette phase).

2.5.4.3. Manganèse (Mn)

Les teneurs initiales en Mn dans les laitiers sont les suivantes (en % MnO) : 3,09 (30), 1,31 (56), 0,88 (57). Les olivines sont les principaux porteurs de ce métal. L'échantillon 30 est celui qui libère le plus de manganèse. Tack et al. (1996) ont montré, qu'en règle générale, la solubilité de Mn est plus importante dans des conditions extrêmement acides. Confirmant cette tendance, la libération de Mn est très rapide au début de l'expérience à $\text{pH}_i = 2$, puis demeure relativement stable avec une légère hausse au cours du temps (figure IV-21).

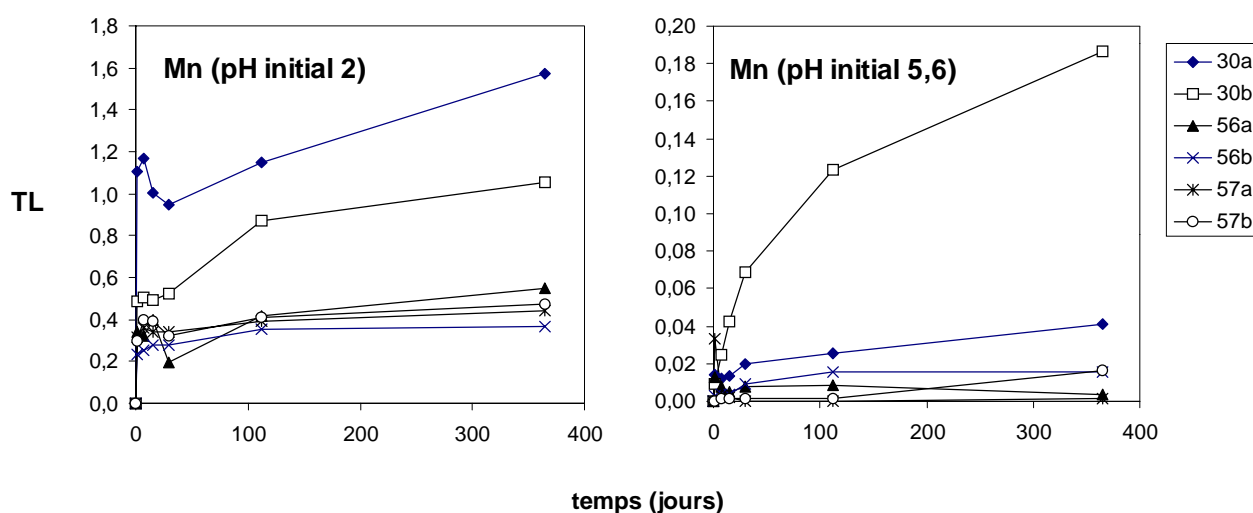


Figure IV-21 Taux de lessivage du manganèse (en mg/m^2); lixiviats de pH initiaux 2 et 5,6.

Les essais de lixiviation à $\text{pH}_i = 5,6$ montrent une libération progressive qui se stabilise après environ 16 semaines de lixiviation (figure IV-21). Le calcul de spéciation réalisé par EQ3NR révèle la forme libre (Mn^{2+}) comme espèce principale dans la gamme de pH 3-8 (figure IV-22). A $\text{pH} > 8$ on rencontre l'espèce $\text{MnCO}_3(\text{aq})$ (jusqu'à 79,1 %). Dans les lixiviats riches en sulfates, le complexe $\text{MnSO}_4(\text{aq})$ est stable, en particulier entre pH 5 et 8. En présence des nitrates, on note la formation relativement rare des espèces MnNO_3^+ (jusqu'à 9,4 %) et $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ (occasionnellement jusqu'à 86,4 %). Les pourcentages d'espèces hydroxylées (MnOH^+ ou $\text{Mn}_2(\text{OH})_3^+$) sont inférieurs à 3 %.

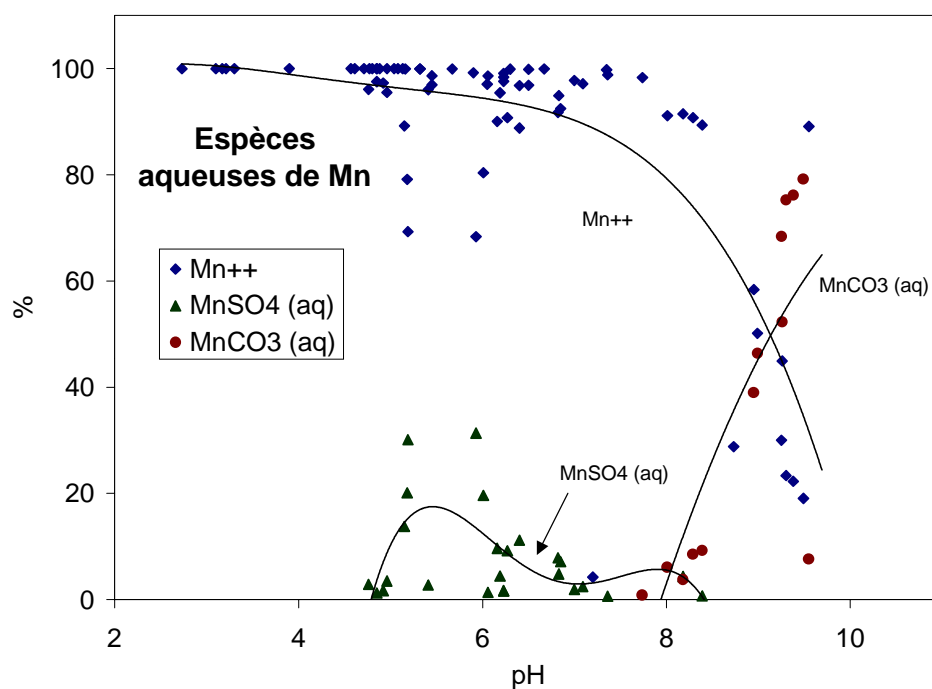


Figure IV-22 Distribution des principales espèces de Mn en fonction du pH (les points analytiques sont tracés par les courbes de tendance ; régression polynomiale).

Les calculs d'indices de saturation montrent que les lixivats des laitiers deviennent sursaturés vis-à-vis de nombreuses phases manganifères. A pH < 5 on note la sursaturation vis-à-vis de la birnessite ($\gamma\text{-MnO}_2$), en accord avec Eary (1999) qui considère que cette phase contrôle le Mn dans les solutions extrêmement acides (< 3,5). A pH > 8 on note la sursaturation vis-à-vis des phases suivantes : la bixbyite ($\text{Mn}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3$), la hausmannite (Mn_3O_4), la manganite (MnOOH) et la rhodochrosite (MnCO_3). De nombreuses études ont montré que les précipités de Mn primaires ont généralement une composition proche de MnOOH (manganite) ou Mn_3O_4 (hausmannite) (Hem & Lind, 1983). Ces précipités évoluent vers des compositions proches de celle de la birnessite ($\delta\text{-MnO}_2$) (Hem & Lind, 1983). La rhodochrosite apparaît dans les solutions légèrement alcalines (pH > 7,5) (Eary, 1999).

Certaines analyses EDS effectuées sur les phases néoformées (en particulier $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$, cf. ci-après) montrent de faibles teneurs en Mn. Par conséquent, il est probable que le manganèse ait co-précipité avec ces phases en formant des mélanges complexes d'oxyhydroxydes de Fe, Al et Mn.

2.5.4.4. Fer (Fe)

Les teneurs initiales en Fe dans les laitiers sont les suivantes (en % Fe_2O_3 tot.) : 32,26 (échantillon 30), 37,29 (56) et 31,56 (57). Le fer est donc un cation prédominant. Il est fortement libéré des sulfures (wurtzite ferrifère, pyrrhotite) et des phases silicatées ferro-calciques. Les courbes de lixiviation (figure IV-23) montrent les tendances comparables à celles de l'aluminium ; l'effet de l'acidité est à l'origine d'une solubilité de 10^2 – 10^3 supérieure à $\text{pH}_i = 2$. Après une forte libération en début de lixiviation, on note une tendance à la baisse, parfois jusqu'à la limite de détection de la méthode analytique utilisée pour les mesures de Fe dans les solutions. Rappelons que, comme pour Al, une part de fer est probablement « dissous » sous forme colloïdale.

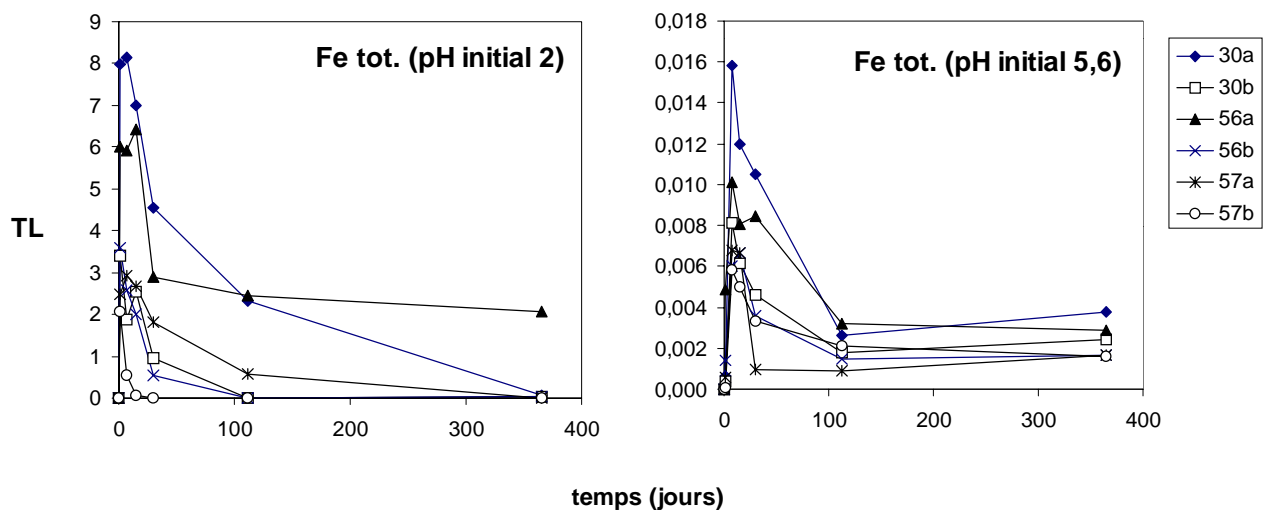


Figure IV-23 Taux de lessivage du fer total (en mg/m^2); lixiviats de pH initiaux 2 et 5,6.

Les lixiviats ont été projetés sur le diagramme Eh-pH du système Fe- H_2O à 25°C et 1 bar (selon Brookins, 1988, figure IV-24). Leur position montre que, sauf au début de la lixiviation à $\text{pH}_i = 2$, les solutions se trouvent dans le champs de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. D'autre part, le calcul de spéciation par EQ3NR a montré que les complexes de Fe^{3+} sont prédominants à pH plus élevé (~ 5), la spéciation du fer étant strictement dépendante du pH (figure IV-25). Le complexe $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ se forme entre les pH 4,7 et 8 (jusqu'à 83 %). Entre pH 5 et 9,7 on note la prédominance de l'espèce $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})$ avec un maximum de 94,8 %. A $\text{pH} > 8$ d'autres espèces hydroxylées se forment, en particulier $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ (jusqu'à 58,8 %). En présence des sulfates on rencontre le complexe $\text{FeSO}_4(\text{aq})$ (jusqu'à 9,8 %). Les espèces de type $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ sont stables à pH 5 environ mais ne sont présentes qu'en faible quantité (2,5 % maximum). Dans les solutions riches en As, les espèces $\text{FeAsO}_4(\text{aq})$ et $\text{Fe}(\text{AsO}_4)_2^{3-}$ peuvent se former en

faible pourcentage (respectivement 5,5 et 3,2 % maximum). La formation des complexes chlorurés est négligeable (< 1 %).

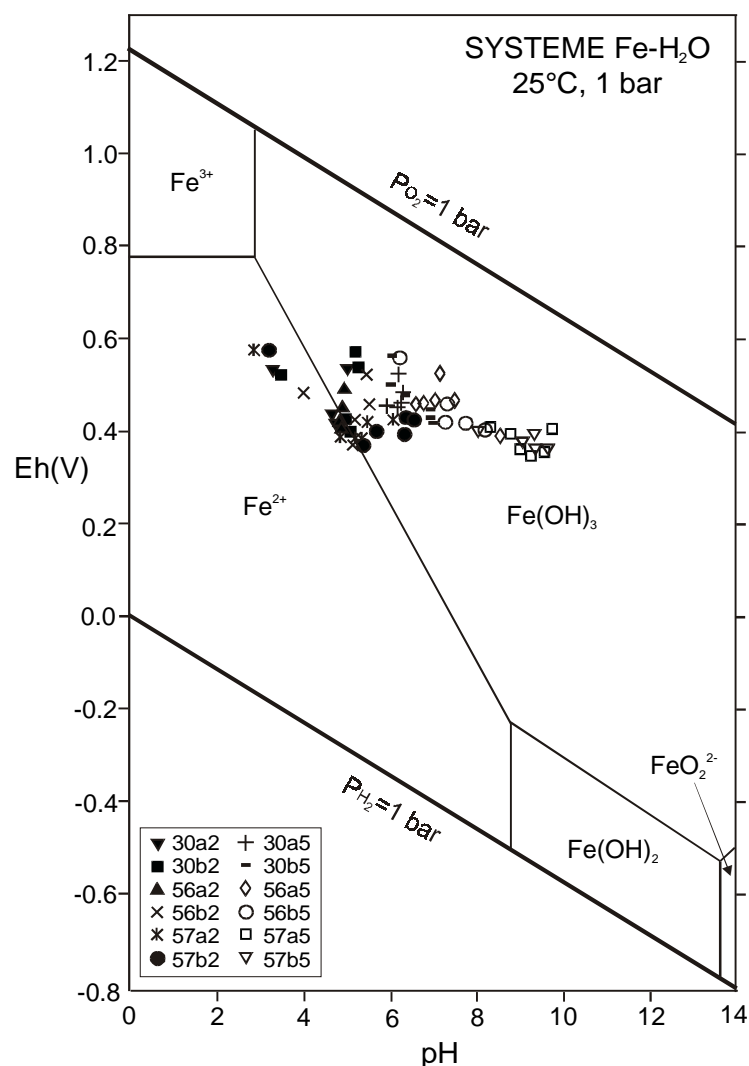


Figure IV-24 Projection des points analytiques sur le diagramme Eh-pH du système Fe-H₂O (selon Brookins, 1988).

Contrôle de Fe. Les évolutions des taux de lessivage de fer indiquent un processus secondaire de contrôle du fer dans la solution. La précipitation des phases ferriques est un phénomène courant dans les différents environnements comme les zones des sources thermales (Carlson & Schwertmann, 1981, Criaud & Fouillac, 1986), les marécages (Kostka & Luther, 1994), les drainages des déblais de mines ou de procédés métallurgiques (Shum & Lavkulich, 1998, Chapman et al., 1983, Strömberg & Banwart, 1994, Berger et al., 2000), les lixiviatés de mâchefers (Meima & Comans, 1997), les boues d'épuration (Baltpurvins et al., 1996) etc. A noter que le calcul des indices de saturation par EQ3NR prévoit la précipitation des phases ferriques, dont la cinétique de cristallisation est lente (magnétite Fe₃O₄, hématite Fe₂O₃). Par ailleurs, les solutions relativement acides montrent davantage de sursaturation vis-à-vis de la goethite que vis-à-vis de la ferrihydrite.

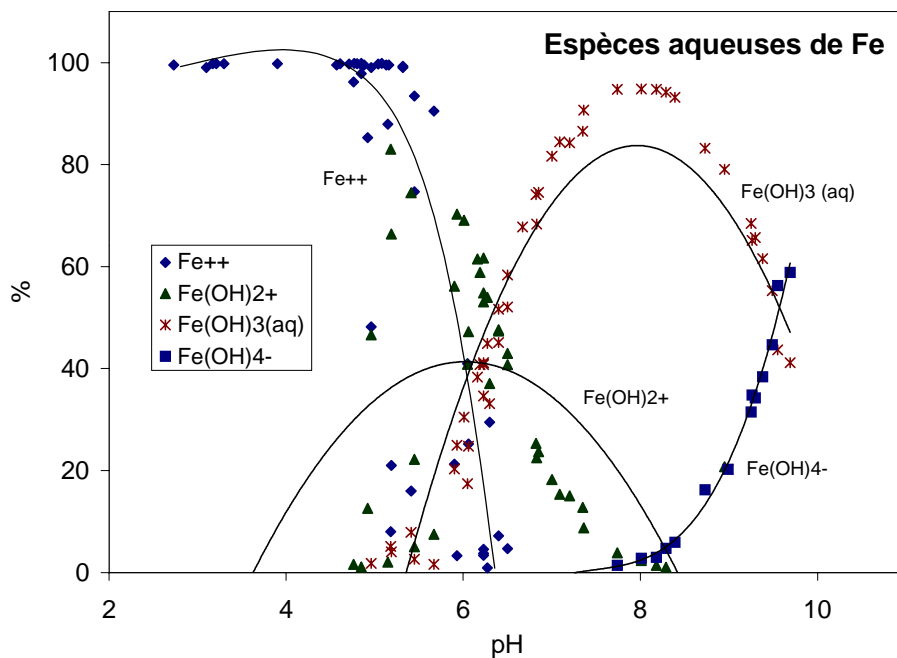


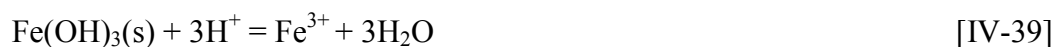
Figure IV-25 Distribution des principales espèces de Fe en fonction du pH (les points analytiques sont tracés par les courbes de tendance ; régression polynomiale).

Par contre, il faut rappeler que les teneurs en fer vont être davantage contrôlées par la précipitation d'une phase métastable comme Fe(OH)_3 amorphe que par celle d'une phase en théorie plus stable mais à cinétique de cristallisation relativement lente (goethite, hématite, magnétite) (Wolery, 1992, Shum & Lavkulich, 1998). Par conséquent, le contrôle par une précipitation de phases ferriques amorphes (Fe(OH)_3) ou faiblement cristallines (FeOOH) peut être envisagé (Bigham, 1994, Shum & Lavkulich, 1998).

La ferrihydrite ($\text{Fe(OH)}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) est considérée comme la phase primordiale de contrôle du fer dans les solutions, malgré la grande étendue des valeurs de sa solubilité qui dépend des conditions physico-chimiques et de degré de cristallinité (Eary, 1999, Langmuir, 1997). D'autres formules chimiques de la ferrihydrite ont été proposées (par exemple $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Carlson & Schwertmann, 1981). Ce type de phase, appelée également « hydrous ferric oxide (HFO) » résulte soit de l'hydrolyse rapide de Fe^{3+} ou de l'oxydation de Fe^{2+} . La formation de la ferrihydrite s'effectue par la réaction suivante (par exemple Criaud & Fouillac, 1986, Berger et al., 2000) :



A faible température, la ferrihydrite recristallise en formant la goethite (FeOOH) (Langmuir, 1997). La convention des codes de calculs nécessite la réaction suivante :



Dans la littérature, on rencontre plusieurs valeurs du produit de solubilité (pK_{sp}) pour la ferrihydrite. Langmuir (1997) indique que pK_{sp} varie entre 37 et 39. La base de données utilisée pour les calculs EQ3NR contient trois valeurs :

$$\text{pK}_{\text{sp}} = 36,34 \text{ (log K = 5,6556)}$$

(base de données initiale (DATA0.com)[appelé Fe(OH)₃-EQ3NR])

$$\text{pK}_{\text{sp}} = 37,08 \text{ (log K = 4,92)}$$

(selon Criaud & Fouillac (1986) [appelé Fe(OH)₃-cf])

$$\text{pK}_{\text{sp}} = 40,09 \text{ (log K = 1,1)}$$

(selon Grenthe et al. (1992) [appelé Fe(OH)₃-GS])

La constante d'équilibre de Criaud & Fouillac (1986) semble être la plus proche de la réalité dans le cas de nos expériences. Les indices de saturation de Fe(OH)₃-cf montrent que, après 24 heures de lixiviation, la solution est sursaturée vis-à-vis de cette phase. Sa précipitation est en accord avec nos courbes de lixiviation. Par contre, la sursaturation de Fe(OH)₃(am) originaire de la base de données de EQ3NR à pH > 5 ne correspond pas à nos observations. A noter que la valeur de la constante d'équilibre de la ferrihydrite dans les bases de données de PHREEQC et de MINTEQA2 est comparable à celle de Criaud & Fouillac (1986) (4,891 et 4,92 respectivement).

Le rôle de la schwertmannite (idéalement Fe^{III}₈O₈(OH)₆SO₄) est probablement négligeable, malgré les indices de saturation positifs prévus par EQ3NR. Les résultats concernant cette phase ont été discutés précédemment (paragraphe consacré aux sulfates). A partir de pH ~ 5, les lixiviats des laitiers apparaissent sursaturés vis-à-vis d'une autre phase porteuse de Fe, la ferrite. En particulier, le calcul EQ3NR prévoit une forte sursaturation vis-à-vis de la ferrite cuprique (CuFe₂O₄) et de la ferrite zincifère (ZnFe₂O₄). Shum & Lavkulich (1998) montrent que les eaux acides des drainage des déblais de mine ont tendance à être sursaturées vis-à-vis de ce type de phases.

Cependant, la cinétique de cristallisation des ferrites est très lente, ces solides se formant en particulier à haute température (Azaroual, communication personnelle), ce qui par contre n'est pas vrai pour la magnétite. La figure IV-26 représente les indices de saturation par rapport aux différentes ferrihydrites et FeOOH en fonction de pH.

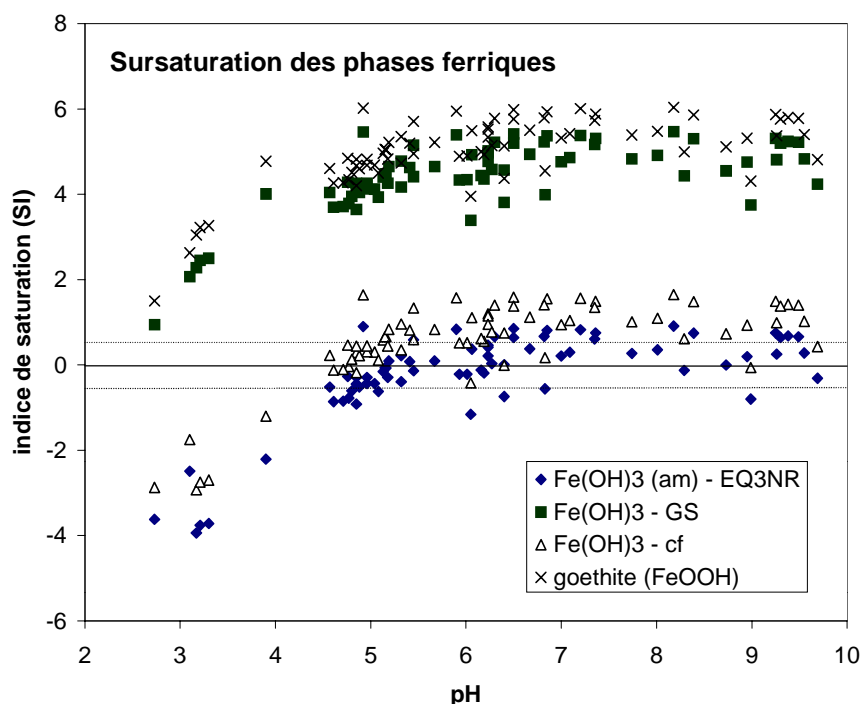


Figure IV-26 Indices de saturation (SI) des phases porteuses de Fe(III) en fonction de pH.

Etude minéralogique. Les phases de couleur « rousse » ont été observées dans les réacteurs batch après lixiviation. Les observations au microscope électronique au balayage (MEB) et au microscope électronique à transmission (MET) ont permis de déterminer la composition chimique de ces phases (analyses EDS, figure IV-27) et de mettre en évidence leurs textures (voir planche photos 13 et 14). La diffraction aux rayons X a été réalisée sur une faible quantité de produit récupéré par la filtration des lixiviats (méthode Debye-Scherrer, Université Charles de Prague). Elle a montré que ces oxy-hydroxydes de fer sont quasiment amorphes, seulement avec de faibles raies à $d = 4,16$ (raie principale de la goethite) et à $d = 3,74$ (raie principale de la bernalite – Fe(OH)₃, JCPDS file 46-1436). Les microdiffractions électroniques effectuées au MET ont confirmé qu'il s'agit de précipités entièrement amorphes.

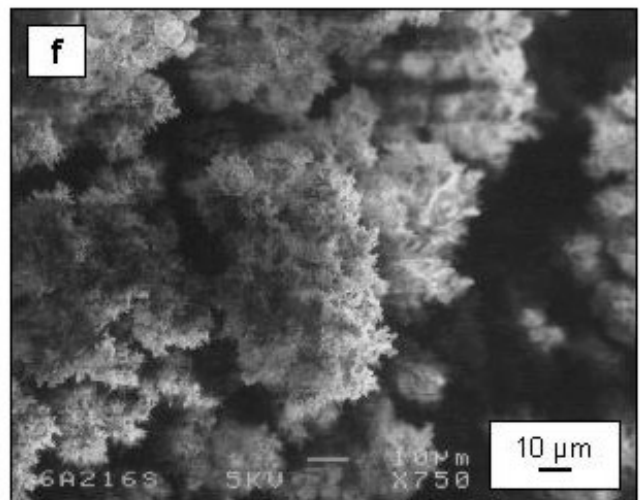
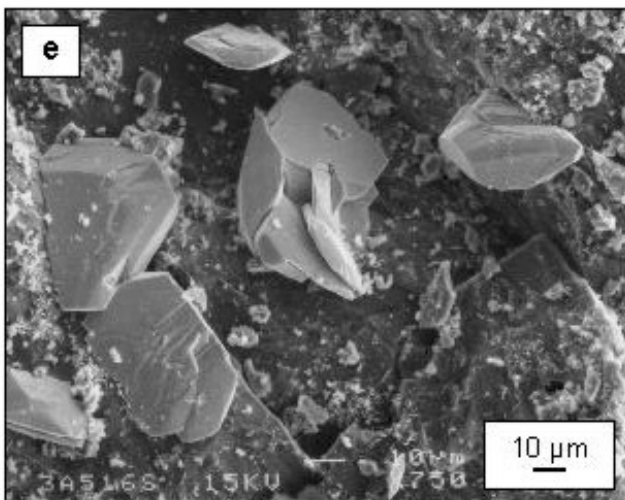
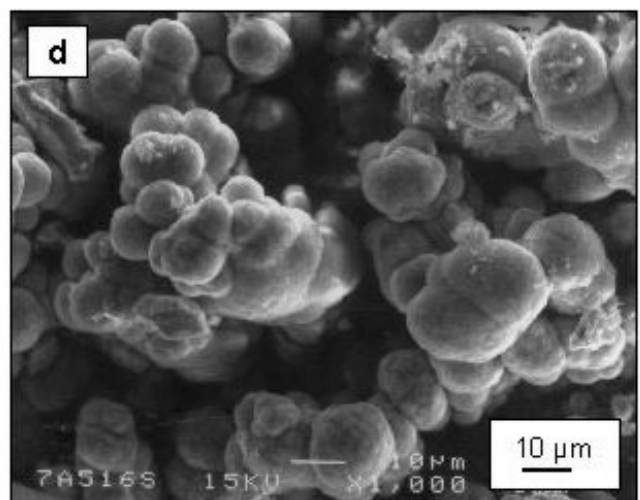
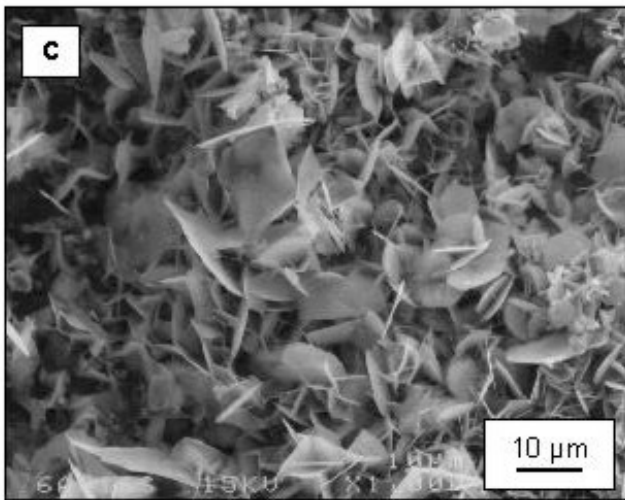
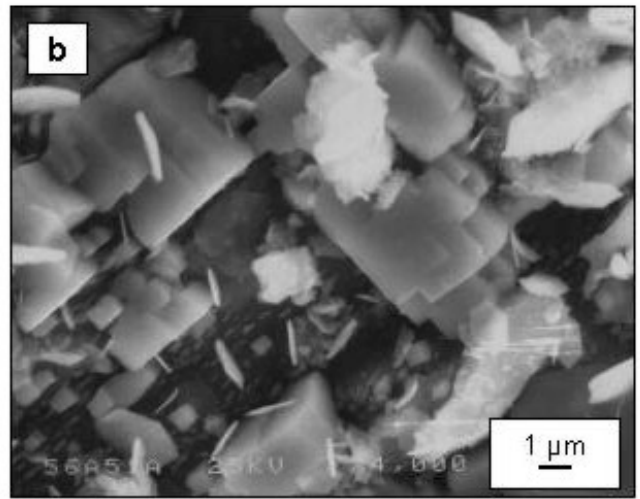
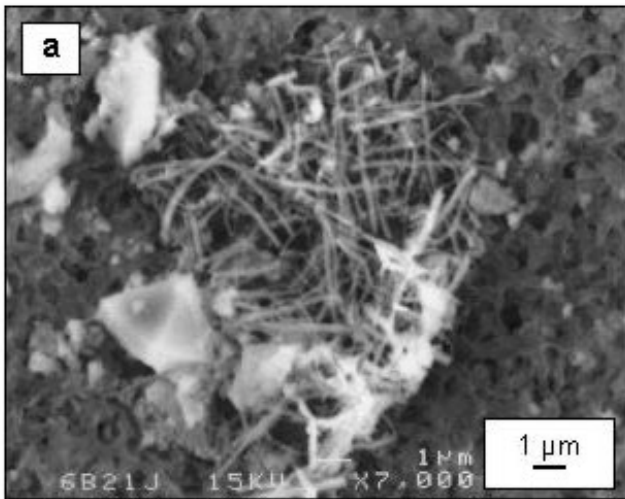


Planche photo 13 Images MEB des phases secondaires formées suite à la lixiviation (en électrons secondaires): a) nid des phases riches en Fe (filtrat de l'échantillon 56a après un jour de lixiviation à pH initial 2); b) cristaux gris de barytine et plaques blanches de cérusite à la surface du laitier lixivié (échantillon 56a après une année de lixiviation à pH initial 5,6); c) agglomérat de cristaux plats de cérusite (échantillon 56a après 16 semaines à pH initial 5,6); d) cristaux globulaires de phases riches en Fe proches de la goéthite ou des oxy-hydroxydes de fer amorphes (échantillon 57a après 16 semaines de lixiviation à pH initial 5,6); e) cristaux automorphes de cérusite à la surface du laitier lixivié (échantillon 30a après 16 semaines de lixiviation à pH initial 5,6); f) agrégats de cristaux d'aspect dendritique de composition proche de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (échantillon 56a après 16 semaines de lixiviation à pH initial 5,6).

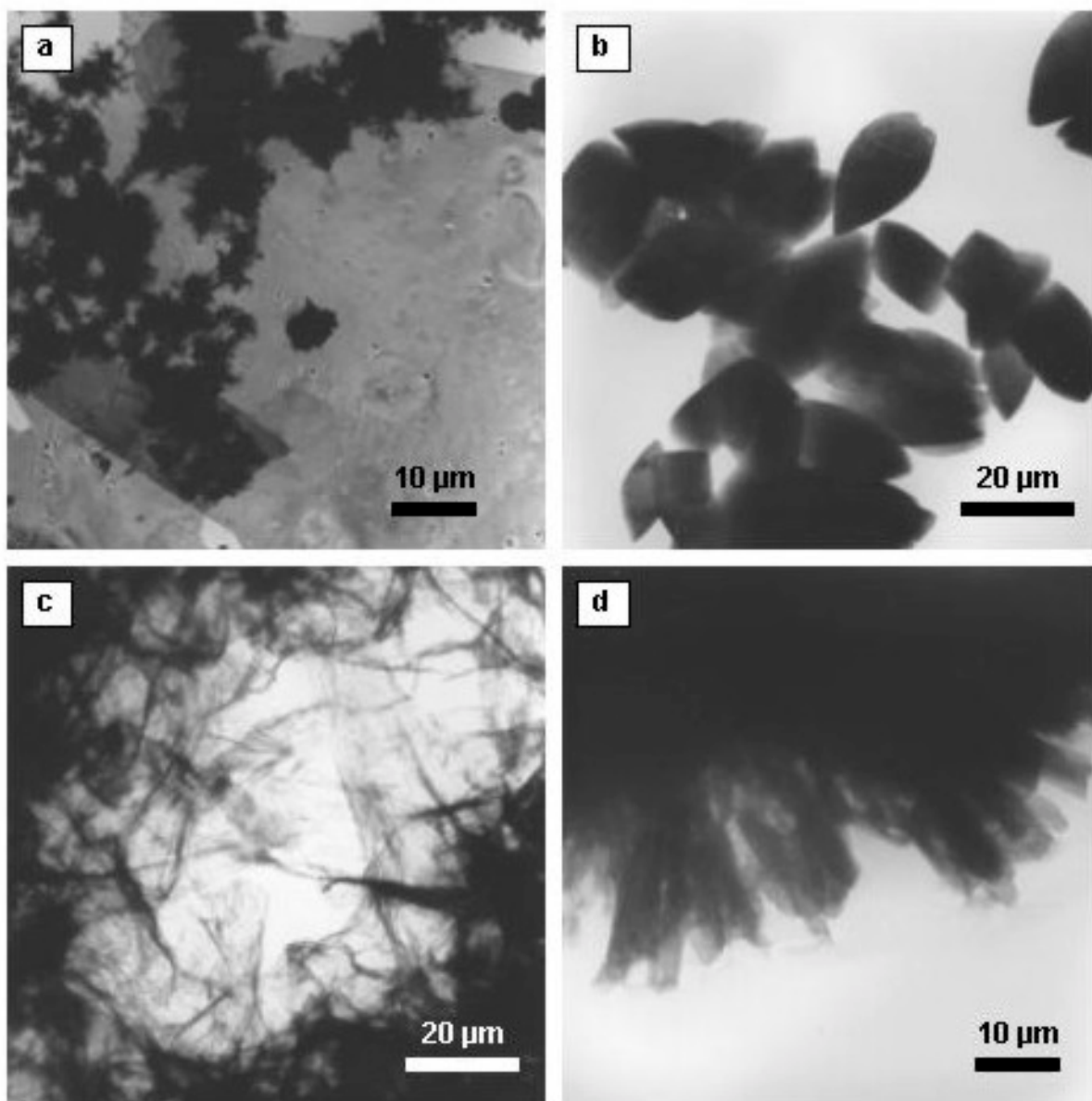


Planche photo 14 Images MET des phases secondaires formées suite à la lixiviation: a) cristaux gris de cérusite avec des accumulations noires d'oxy-hydroxydes de fer amorphes (échantillon 56a, après 1 année de lixiviation à pH initial 5,6); b) cristaux ovoïdes de barytine (échantillon 56a, après 1 année de lixiviation à pH initial 5,6); c) assemblages fibreux d'oxy-hydroxydes de fer amorphes (échantillon 57b, après 1 année de lixiviation à pH initial 5,6); d) agglomérat d'oxy-hydroxydes de fer amorphes (après 1 année de lixiviation à pH initial 2).

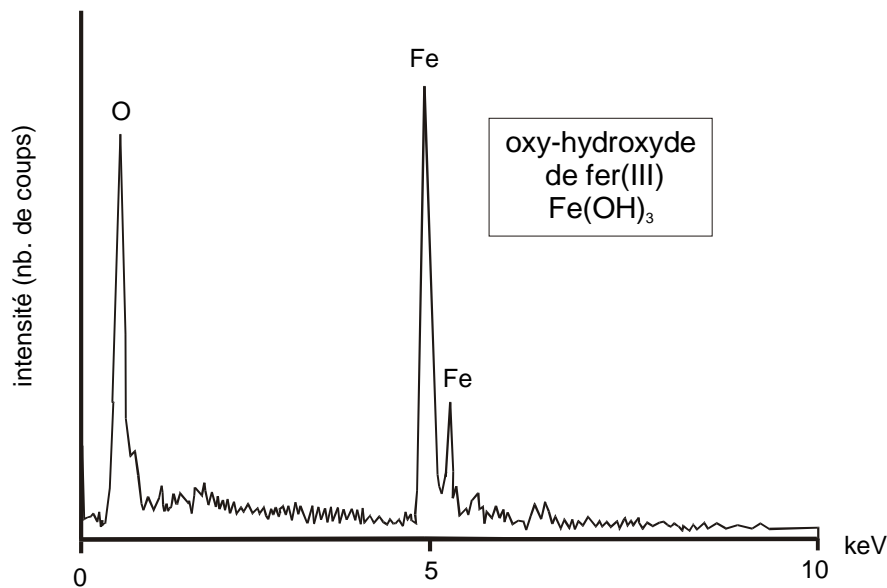


Figure IV-27 Analyse EDS d'une phase de type oxyhydroxyde de fer. Analyse effectuée à 12 kV, temps de comptage 100s.

2.5.4.5. Le plomb (Pb)

Les teneurs initiales en plomb dans les laitiers sont les suivantes (en % PbO) : 2,69 (échantillon 30), 3,09 (56) et 0,85 (57). Les courbes de lixiviation (figure IV-28) montrent une nette différence entre la libération de Pb en conditions acides et intermédiaires. A $\text{pH}_i = 2$, on note une forte libération de Pb, en particulier de l'échantillon 56, le plus riche en Fe. Dans ces conditions acides, toutes les courbes indiquent une tendance à la baisse après 4 ou 16 semaines d'expérience.

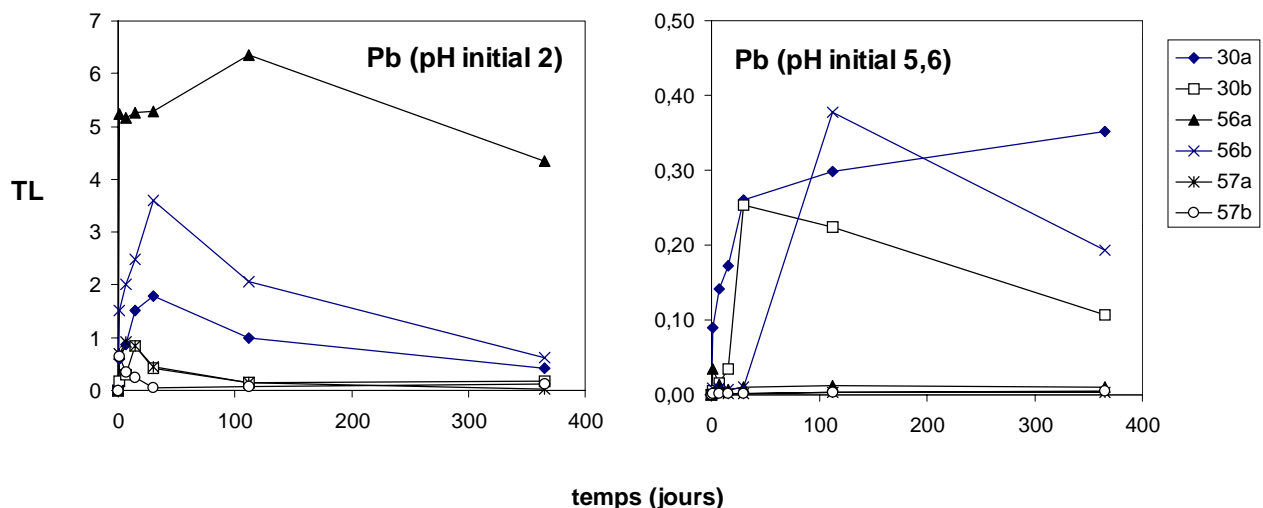


Figure IV-28 Taux de lessivage du plomb (en mg/m^2); lixiviats de pH initiaux 2 et 5,6.

A $\text{pH}_i = 5,6$, les quantités relarguées sont environ 10 fois plus faibles qu'à $\text{pH}_i = 2$. On note la plus forte libération pour l'échantillon 30 et 56b. Selon toute vraisemblance, la galène et le plomb natif seront les sources prédominantes ; la libération s'effectue par une réaction analogue à [IV-30]. A noter qu'une part du plomb peut également être libérée du verre.

Le calcul de spéciation effectué par EQ3NR montre un grand nombre d'espèces aqueuses de plomb. Leur distribution varie d'une manière significative en fonction du pH (figure IV-29).

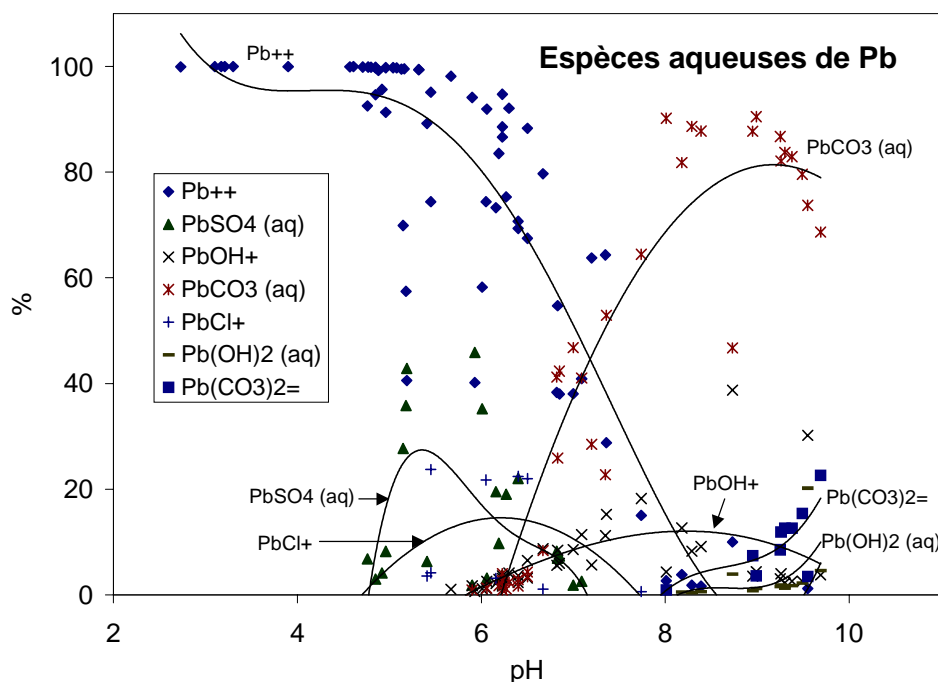


Figure IV-29 Distribution des principales espèces de Pb en fonction du pH (les points analytiques sont tracés par les courbes de tendance ; régression polynomiale).

L'espèce principale en conditions acides et neutres est la forme libre (Pb^{2+}) (jusqu'à 100 %). En présence de sulfates, on rencontre une espèce $\text{PbSO}_4(\text{aq})$ entre les pH 5 et 7 (jusqu'à 45,5 %) ; le complexe $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ est présent en plus faible quantité (< 6,5 %). Le complexe PbCl^+ se forme dans les mêmes conditions et atteint 23,7 % maximum. Dans les conditions neutres et basiques, on note la présence prédominante du complexe $\text{PbCO}_3(\text{aq})$ (jusqu'à 90,5 %) et, dans une moindre mesure, des complexes hydroxylés : $\text{Pb}(\text{OH})^+$ (jusqu'à 38,7 %) et $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{aq})$ (jusqu'à 20,2 %). A $\text{pH} > 9$, l'espèce aqueuse $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ est stable avec un pourcentage maximal de 22,6 %. D'autres complexes comme PbOH_3^- , $\text{PbCl}_2(\text{aq})$ et $\text{Pb}(\text{HCO}_3)^+$ sont négligeables.

Selon Eary (1999), le plomb dans les solutions est contrôlé par deux processus principaux : la précipitation et l'adsorption. Dans les milieux acides riches en sulfates, le plomb est contrôlé

par la précipitation de l'anglésite (PbSO_4), tandis qu'en conditions alcalines et en présence de carbonates, c'est surtout la cérusite (PbCO_3) qui précipite. La modélisation thermodynamique (EQ3NR) montre que la cérusite est plus souvent proche de la saturation que l'anglésite (figure IV-30).

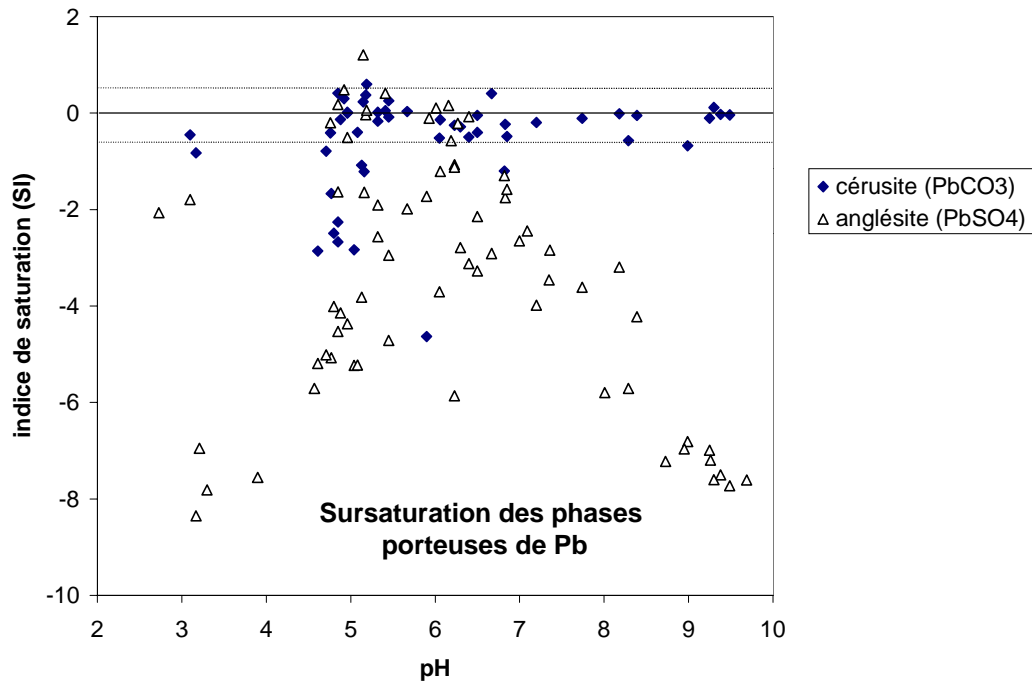


Figure IV-30 Indices de saturation (SI) des phases porteuses de Pb (cérusite, anglésite) en fonction de pH.

A cet égard, la cérusite est une phase fréquemment observée dans les laitiers lixiviés (planche photos 13-b, c, e et 14-a, figure IV-31) ; en revanche la présence d'anglésite n'a pas été confirmée au cours de l'étude minéralogique des phases néoformées. Un contrôle par adsorption peut être envisagé, en particulier pour les expériences à $\text{pH}_i = 2$, car les courbes de lixiviation indiquent une baisse importante des teneurs en Pb dans les lixiviats malgré leur sous-saturation vis-à-vis de la cérusite. Les essais d'adsorption de Pb sur les oxy-hydroxydes de fer amorphes ont montré que 50 % de plomb s'adsorbe entre pH 4,1 et 5 (Benjamin & Leckie, 1981) ; les valeurs de pH comparables des lixiviats des laitiers militent en faveur de cette hypothèse (cf. ci-après, paragraphe *Modélisation de l'adsorption*).

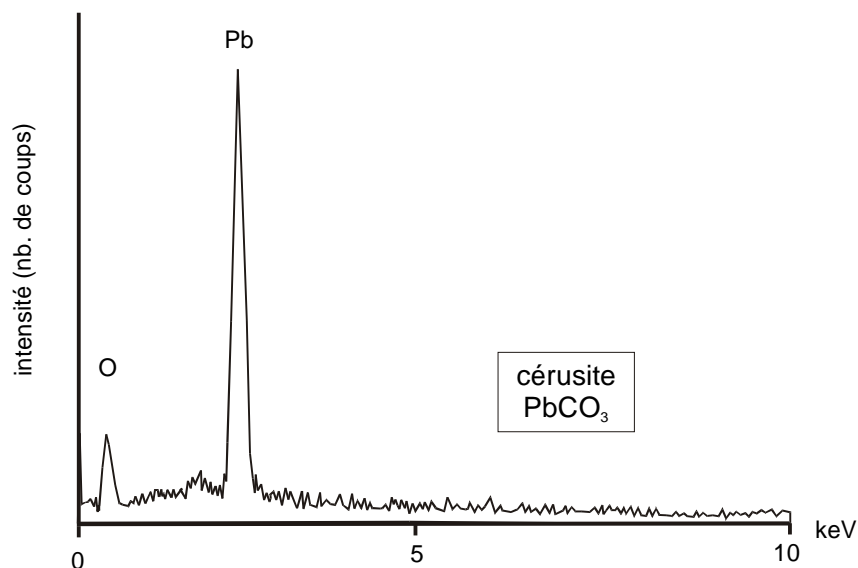


Figure IV-31 Spectre EDS de la cérusite ; analyse effectuée à 12 kV, temps de comptage 100 s.

2.5.4.6. Zinc (Zn)

Les teneurs initiales en Zn dans les laitiers sont les suivantes (% ZnO) : 8,20 (échantillon 30), 2,70 (56) et 0,26 (57). Le zinc paraît être libéré des sulfures (wurtzite) et des phases silicatées. La libération de ce métal des spinelles zincifères est peu probable, car ces oxydes paraissent stables dans des conditions de nos essais comme l'a montré la lixiviation des sections polies (cf. précédemment). Les courbes de lixiviation sont comparables à celles des sulfates et révèlent une libération progressive dans le temps (figure IV-32). Par ailleurs, les taux de lessivage sont comparables pour les deux type d'expérience. Comme prévu, l'échantillon 30b présente les taux de lixiviation plus élevés.

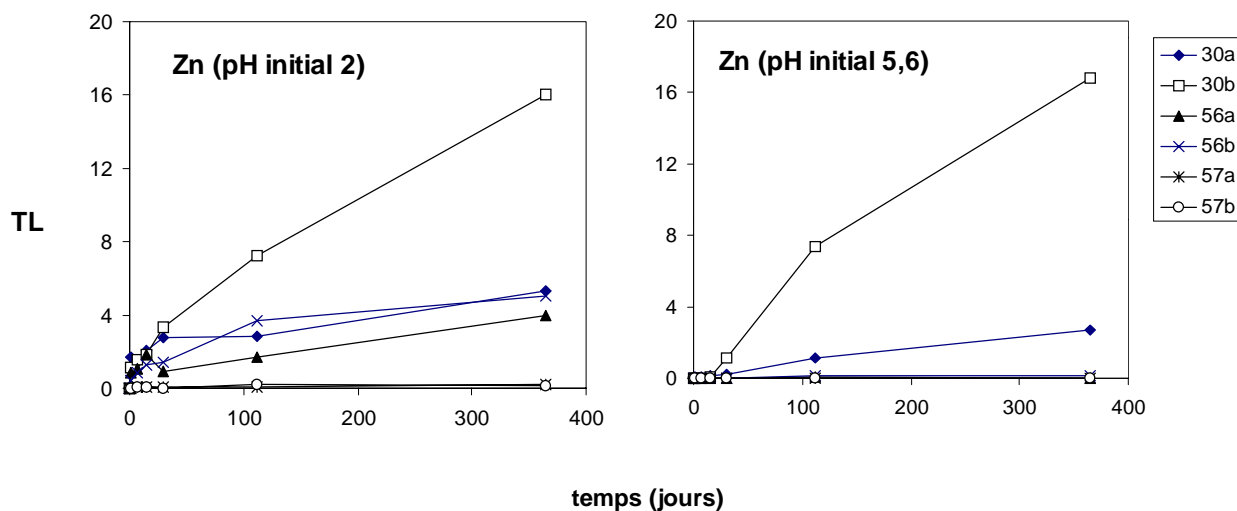


Figure IV-32 Taux de lessivage du zinc (en mg/m²); lixiviats de pH initiaux 2 et 5,6.

La modélisation thermodynamique, en utilisant le code de calcul EQ3NR, montre un grand nombre d'espèces aqueuses de zinc, dont les pourcentages varient en fonction du pH (figure IV-33).

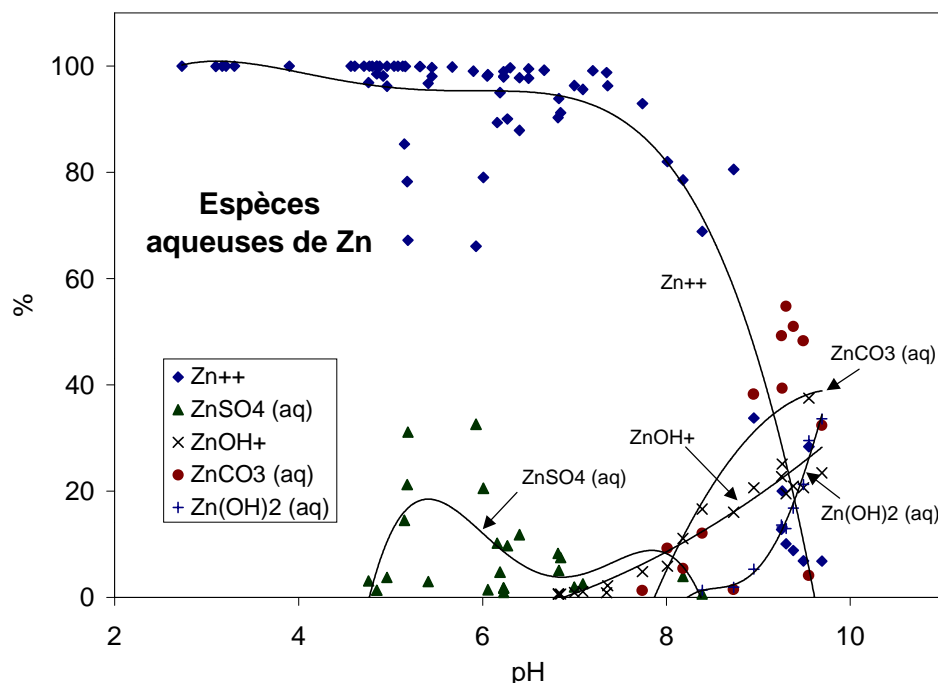


Figure IV-33 Distribution des principales espèces de Zn en fonction du pH (les points analytiques sont tracés par les courbes de tendance ; régression polynomiale).

Par rapport aux autres éléments, la forme libre (Zn^{2+}) reste prédominante jusqu'à un pH relativement élevé (8,5 environ). Ces observations sont en accord avec les résultats de Freyssinet et al. (1998) sur la spéciation du zinc dans les lixiviats de mâchefers. Entre les pH 5 et 7 et en présence significative des sulfates, les espèces aqueuses $ZnSO_4(aq)$ et $Zn(SO_4)_2^{2-}$ se forment avec les pourcentages maximaux respectifs de 32,6 % et 1,7 %. Les complexes chlorurés, comme $ZnCl^+$, sont négligeables avec des pourcentage faibles, inférieurs à 2 %. A partir de pH $\sim 7,5$, les complexes hydroxylés et carbonatés apparaissent : $ZnOH^+$ (jusqu'à 37,5 %), $Zn(OH)_2(aq)$ (jusqu'à 29,5 %), $ZnCO_3(aq)$ (jusqu'à 54,8 %). Les espèces $Zn(CO_3)_2^{2-}$ et $ZnHCO_3^+$ présentent les abondances inférieures à 2,9 %.

Les évolutions des taux de lessivage du zinc montrent, que ce métal sera faiblement contrôlé par les processus secondaires, ou que ce contrôle sera négligeable par rapport à la quantité totale lessivée. Eary (1999) propose plusieurs phases contrôlant les teneurs en Zn dans les solutions. $Zn(OH)_2$ et zincite (ZnO) semblent représenter un contrôle principal à pH $> 7,5$. La hémimorphite ($Zn_4Si_2O_7(OH) \cdot 2H_2O$) et d'autres silicates de zinc (Zn_2SiO_4 (willémite) et $ZnSiO_3$) sont supposés de précipiter dans les fluides riches en Zn en contact avec les roches

silicatées (Eary, 1999). Cependant, Zn_2SiO_4 est trop soluble pour être présent à pH acide. La hydrozincite, stable entre pH 4,5 et 7,5, a été parfois observée dans les lacs de mines (Eary, 1999). Le calcul EQ3NR prévoit la formation de la ferrite de Zn, mais, selon toute vraisemblance, cette phase ne précipitera pas à la température ambiante (cf. précédemment – paragraphe sur fer). A noter, qu'aucune de ces phases n'a été observée au cours de l'étude minéralogique des phases néoformées. La coprécipitation de Zn avec les hydroxydes de fer peut être éventuellement envisagée (Martínez & McBride, 1998). Cependant, les données thermodynamiques de ces processus ne sont pas disponibles dans les modèles géochimiques (Eary, 1999). L'adsorption de Zn^{2+} à la surface de la ferrihydrite représente un contrôle potentiel de zinc dans les solutions. Par contre, ce processus s'effectue à pH plus élevée que pour le plomb ou le cuivre (50 % de Zn est adsorbé à pH 6,4 environ) (Benjamin & Leckie, 1981). De plus, les calculs thermodynamiques (Eary 1999) montrent que la ferrihydrite a une capacité limitée pour l'adsorption du zinc. Dans les solutions riches en Zn (> 10 mg/L), ce qui est le cas de nos lixiviats, l'adsorption du zinc à la surface de la ferrihydrite s'effectue davantage à pH > 7, mais n'abaisse pas significativement la teneur en Zn (Eary, 1999).

2.5.4.7. Cuivre (Cu)

Les teneurs initiales en Cu dans les laitiers sont les suivantes (en ppm) : 399 (échantillon 30), 178 (56), 27(57). Par conséquent, l'échantillon 30 est celui qui libère le plus de cuivre (figure IV-34). Selon toute vraisemblance, le cuivre est libéré suite à l'oxydation des sulfures (bornite) par une réaction analogue à [IV-31].

Les courbes de lixiviation indiquent un lessivage progressif pour la fraction fine de l'échantillon 30, comparable à celui du zinc ou des sulfates. La faible présence de la bornite et d'autres phases cuprifères dans les autres échantillons est probablement à l'origine d'un phénomène d'épuisement et de stabilisation des taux de lessivage après 4 semaines de lixiviation. La distribution des espèces aqueuses de Cu varie significativement en fonction du pH (figure IV-35). Dans les conditions acides et neutres, la forme libre Cu^{2+} est prédominante (jusqu'à 100 %). Dans les solutions riches en sulfates, on rencontre la formation du complexe $CuSO_4(aq)$ (jusqu'à 29,4 % à pH 5-7). Entre les pH 7 et 10 les complexes $CuCO_3(aq)$, $CuOH^+$ et $Cu(OH)_2(aq)$ sont stables avec les pourcentages maximaux respectifs de 83,2 %, 19,6 % et 72,1 %. A partir de pH ~ 8, on note la formation du complexe $Cu(CO_3)_2^{2-}$ (jusqu'à 36 %).

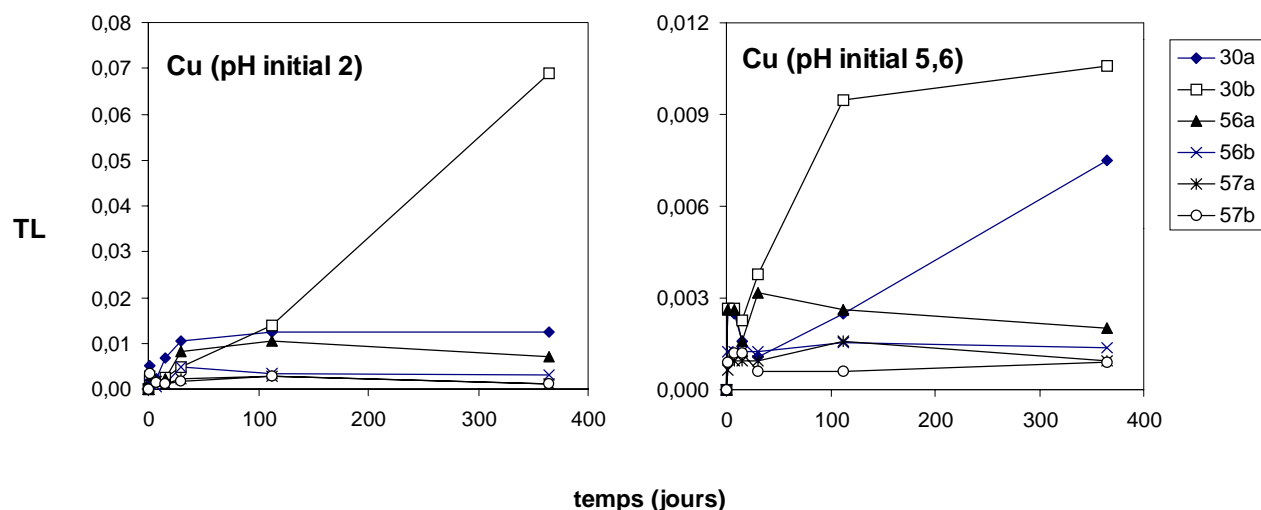


Figure IV-34 Taux de lessivage du cuivre (en mg/m²); lixiviats de pH initiaux 2 et 5,6.

La teneur en Cu dans les solutions peut être contrôlée par les processus différents. Le rôle d'une coprécipitation avec les hydroxydes de Fe et Al a été étudié par Martínez & McBride (1998) et Karthikeyan et al. (1997); ce processus est efficace entre pH 5 et 9. Dans les conditions neutres et alcalines, le contrôle possible est représenté par les phases suivantes : ténorite, (CuO), brochantite, (Cu₄(OH)₆SO₄) et malachite, (Cu₂(OH)₂CO₃) (Eary, 1999). La brochantite est considéré par Alpers et al. (1994) comme un produit secondaire fréquemment observé sur les sulfures de Cu dans les conditions oxydantes. A noter que cette phase a été observée *in situ* sur les haldes de Příbram (cf. précédemment). Cependant, selon Eary (1999) ces phases sont instables à pH < 7 et ne seront probablement pas celles contrôlant les teneurs en Cu dans les lixiviats acides des laitiers. Le calcul des indices de saturation effectué par EQ3NR montre que les lixiviats à pH > 7 sont souvent sursaturés vis-à-vis de la ténorite; la malachite est rarement proche de la saturation. Le calcul prévoit la précipitation de la ferrite de Cu; ce résultat est comparable avec des valeurs obtenues par Shum & Lavkulich (1998) et Strömberg & Banwart (1994). Par ailleurs, Lindsay (1979) suppose que la mobilité de Cu peut être limitée par la formation de la ferrite de Cu. La présence des ferrites a été discutée précédemment (cf. paragraphe sur fer) et paraît improbable dans les conditions de nos expériences. A noter qu'aucune des phases cuprifères prévues par EQ3NR n'a été observée au cours de l'étude minéralogique des phases néoformées. En revanche, les faibles concentrations en Cu ont été détectées par analyse EDS effectuée sur les produits néoformés de type oxy-hydroxydes de fer. Par conséquent, on peut envisager que l'adsorption de Cu sur ces phases représente un processus prédominant qui contrôle les teneurs en Cu dans les lixiviats. Selon Benjamin & Leckie (1981), 50 % de Cu est piégé sur les oxy-hydroxydes de

fer amorphes à pH~5,2. La simulation thermodynamique de l'adsorption de Cu sur la ferrihydrite montre, que dans les solutions riches en Cu (> 10 mg/L), ce processus est négligeable (Eary 1999). Par contre, si la concentration en Cu est faible (< 1 mg/L), l'adsorption peut jouer le rôle principal dans le contrôle de Cu, ce qui est le cas des lixiviats des laitiers.

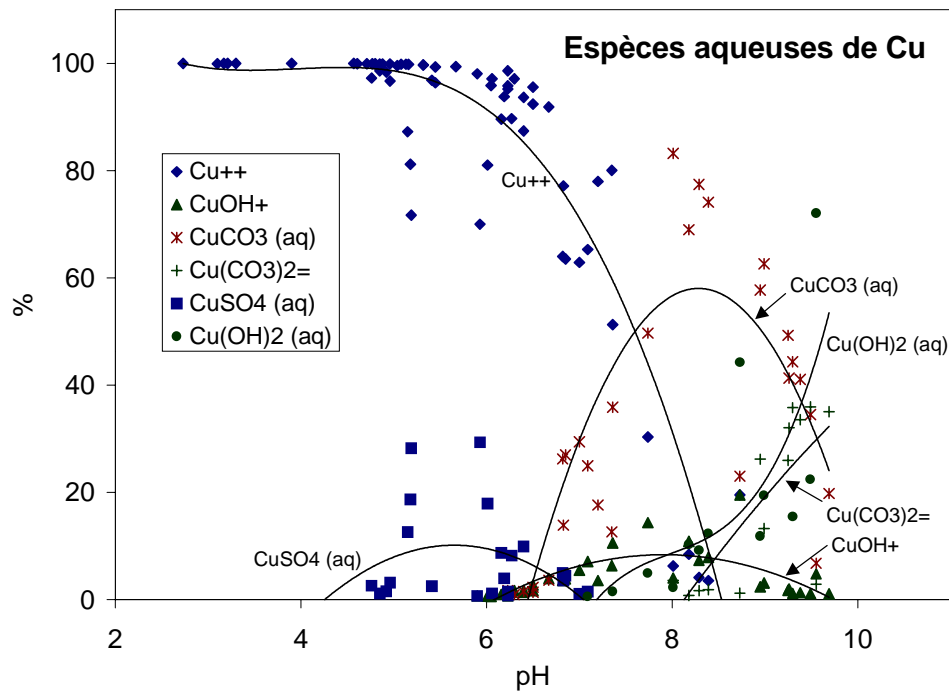


Figure IV-35 Distribution des principales espèces de Cu en fonction du pH (les points analytiques sont tracés par les courbes de tendance ; régression polynomiale).

2.5.4.8. Arsenic (As)

Les teneurs initiales en arsenic dans les laitiers sont les suivantes (en ppm) : 257 (échantillon 30), 40 (56), 6 (57). L'arsenic est libéré par l'oxydation des arséniures et des phases intermétalliques contenant As. Les courbes de lixiviation montrent les tendances comparables à celles du fer ou d'aluminium (figure IV-36). Après une augmentation rapide au début de l'expérience, les taux de lessivage révèlent une forte tendance à la baisse ; après 4 semaines de lixiviation, les teneurs en As dans les solutions se trouvent sous la limite de détection de la méthode analytique utilisée. Dans les solutions aqueuses, l'arsenic est présent comme As^{5+} (sous forme d'arséniates dérivés de l'acide arsénique) ou moins souvent comme As^{3+} (sous forme d'arsénites dérivés de l'acide arsénieux). Les analyses projetées sur le diagramme Eh-pH de Cherry et al. (1979) (figure IV-37) montrent que l'arsenic est présent sous forme d'arséniates.

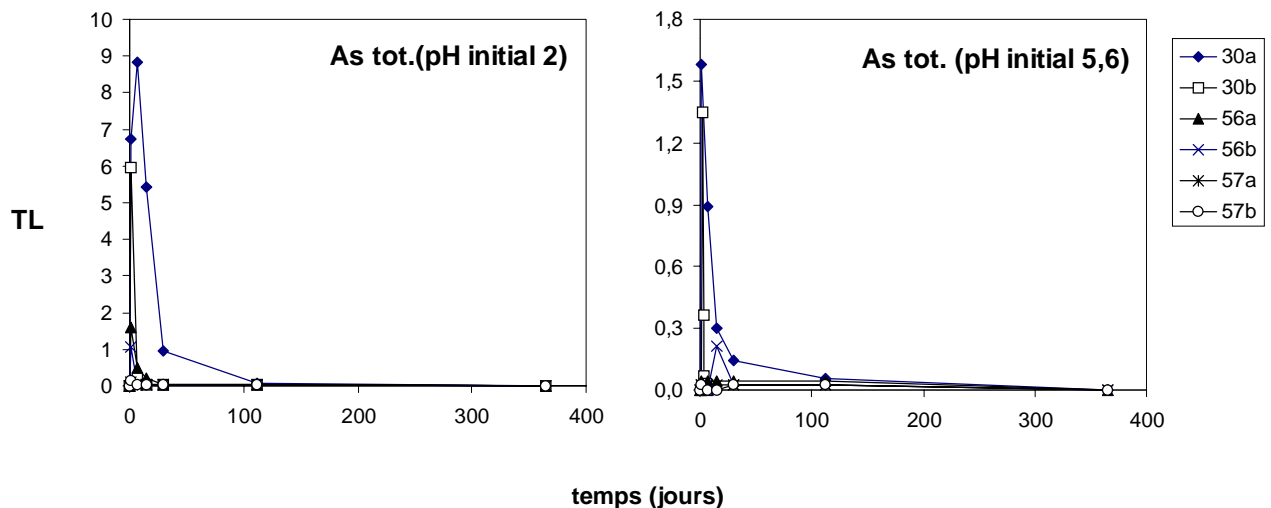


Figure IV-36 Taux de lessivage de l'arsenic (en $\mu\text{g}/\text{m}^2$); lixiviats de pH initiaux 2 et 5,6.

Le calcul de spéciation effectué par EQ3NR montre un grand nombre d'espèces aqueuses d'arsenic. Les arsénates s'associent le plus souvent avec le fer et l'aluminium. De rares complexes de Ca, Mg, Mn et Zn ont été également déterminés. Avec le fer, les complexes prédominants sont les suivants (% maximal, conditions de stabilité) : $\text{FeAsO}_4(\text{aq})$ (87,5 % ; pH 2,7-7), $\text{FeH}_2\text{AsO}_4^+$ (31,5 % ; pH 2,7-5,5), FeHAsO_4^+ (10,6 % ; pH 2,7-4,7). Les espèces $\text{Fe}(\text{AsO}_4)_2^{3-}$ et $\text{FeHAsO}_4(\text{aq})$ sont peu abondantes. Les principales espèces alumineuses sont les suivantes : $\text{AlAsO}_4(\text{aq})$ (27,8 % ; pH 4-7), AlHAsO_4^+ (23 % ; pH 4-6,5), $\text{AlH}_2\text{AsO}_4^{2+}$ (3,9 %). L'arsenic est souvent présent sous forme des arsénates libres : $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq})$ (10,3 % ; stable à pH < 3,5), H_2AsO_4^- (48,6 % ; stable dans toute la gamme de pH), HAsO_4^{2-} (55 % ; stable à partir de pH 6).

Le modèle EQ3NR prévoit la précipitation de deux phases secondaires contrôlant les teneurs en As dans les solutions : la scorodite ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et la mansfieldite ($\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (figure IV-38). Dans la base d'EQ3NR, la scorodite est définie comme $\text{Fe}^{\text{III}}\text{AsO}_4$ non hydratée. Pour cette étude nous avons utilisé les constantes d'équilibres proposées par Gaskova et al. (1999).

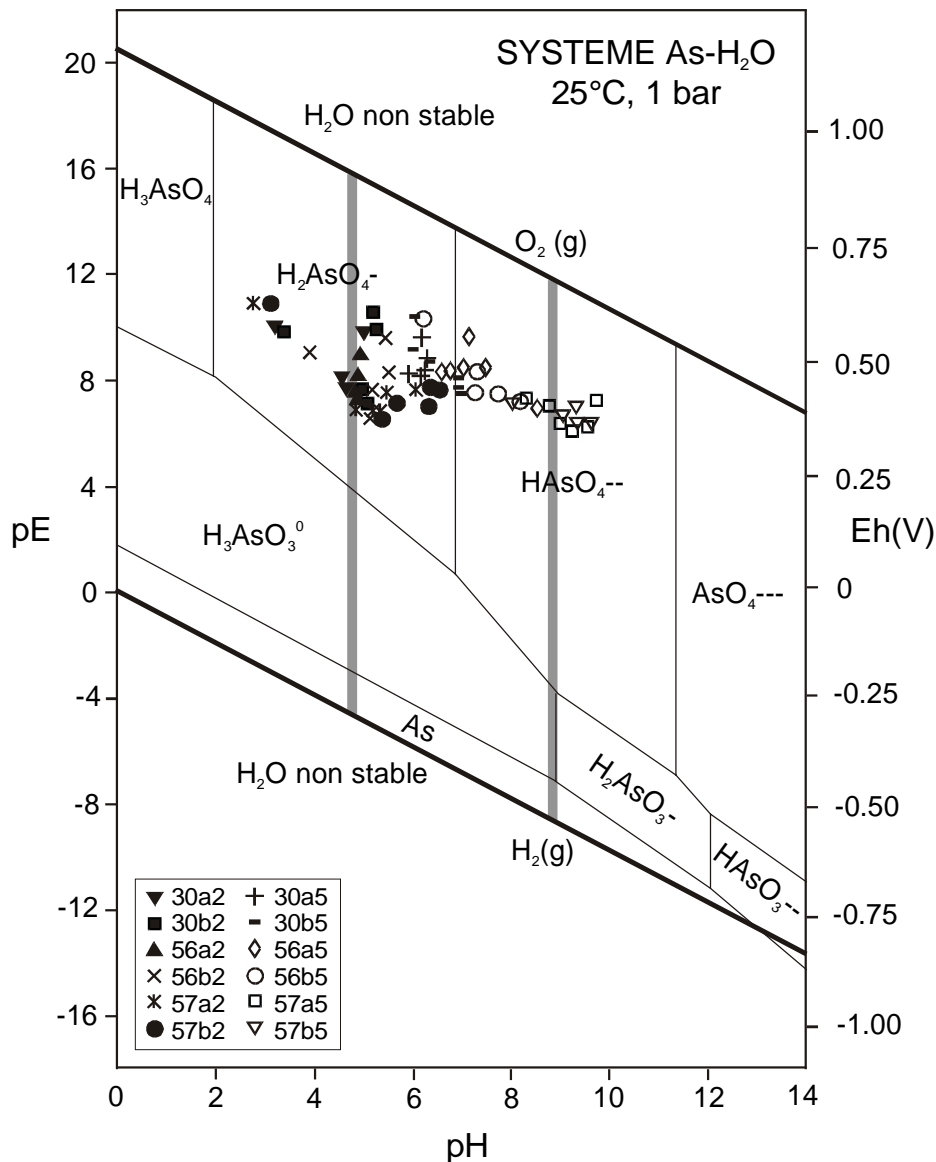
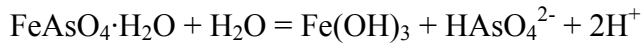


Figure IV-37 Projection des points analytiques sur le diagramme Eh-pH du système As-H₂O (selon Cherry et al., 1979) (un domaine Eh-pH des eaux naturelles est délimité en gris)

La base de données utilisée au cours de cette étude a été complétée par des valeurs plus fiables de Whiting (1992) et de Krause & Ettel (1988). Selon Gaskova et al. (1999), la valeur de Krause & Ettel est recommandée pour les calculs thermodynamiques (log K = 43,03, sur la figure appelée scorodite (BRGM)). Pour ce qui concerne la mansfieldite, les résultats sont présentés pour deux valeurs différentes de la constante d'équilibre : la mansfieldite de Whiting (1992) (log K = -4,27, sur la figure appelée mansfieldite (Whiting)) et la mansfieldite de Gaskova et al. (1999) (log K = -2,74, sur la figure appelée mansfieldite (BRGM)). Les résultats de cette simulation confirment que la scorodite et la mansfieldite sont susceptibles de précipiter à pH acide.

A pH plus élevé, la scorodite et la mansfieldite sont instables et forment les oxy-hydroxydes correspondants (Gaskova et al., 1999, Langmuir et al., 1999) par les réactions analogues à :



[IV-40]

Langmuir et al. (1999) suggère qu'une scorodite mal cristallisée précipite dans les milieux où le rapport Fe/As est faible. Par conséquent, dans les lixiviats des laitiers, où le rapport Fe/As est extrêmement élevée, on considère que l'arsenic dans la solution sera contrôlé par un autre processus.

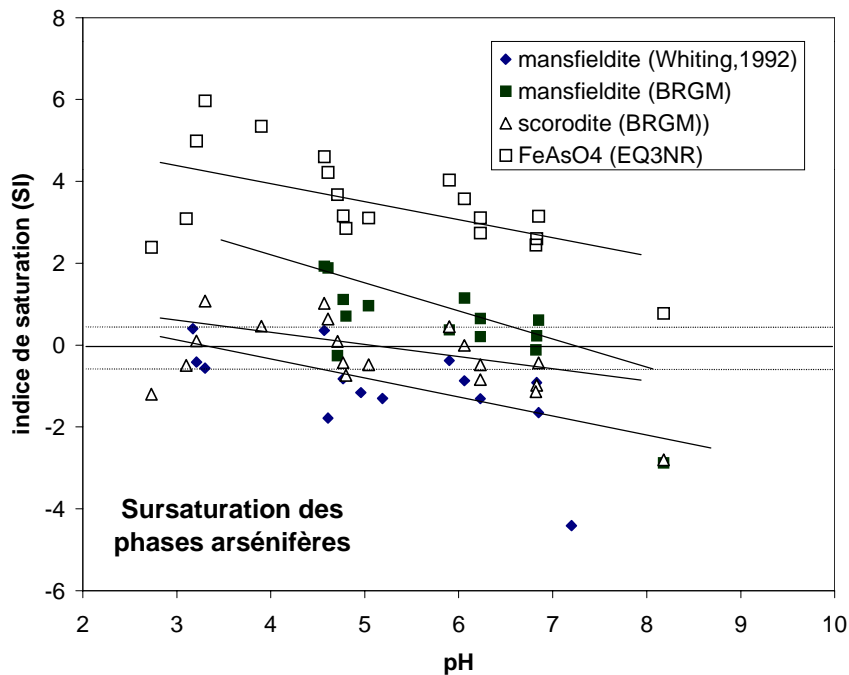


Figure IV-38 Indices de saturation des phases arsénifères en fonction de pH. Les résultats de mansfieldite (BRGM) et scorodite (BRGM) peuvent être considérés comme fiables (Gaskova et al., 1999).

Dans les conditions oxydantes, l'arsenic montre une tendance à se fixer sur les surfaces des minéraux (Langmuir et al., 1999). L'affinité des espèces arséniées pour les oxy-hydroxydes de fer amorphes est un phénomène connue (Pierce & Moore, 1982, Langmuir et al., 1999, Wilkie & Hering, 1996, Bowell, 1994). Eary (1999) considère l'adsorption comme le processus le plus important de contrôle des concentrations en As dans les solutions. Selon toute vraisemblance, ce processus peut également être envisagé pour les lixiviats des laitiers (la modélisation d'adsorption est présentée dans le paragraphe suivant).

2.5.5. Conclusions partielles

Les essais de lixiviation des poudres couplés avec la modélisation thermodynamique (EQ3NR) ont montré des tendances principales de libération des différents éléments des laitiers.

Les limites des concentrations en composés toxiques sont recommandées par de nombreuses associations. Les bases de données toxicologiques sont en règle général disponibles sur les pages web des organismes suivants (Le Grega et al., 1994):

- HEAST (Health Effect Assessment Summary Tables) – préparé par U.S. EPA
- Les données de U.S. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Diseases)
- Les documents de IPCS Environmental Health Criteria par WHO (World Health Organization) etc.

Pour une première évaluation des propriétés toxiques des lixiviats, nous avons utilisé les valeurs maximales des concentrations recommandées pour les eaux potables, publiées par Office of Groundwater and Drinking Water (OGWDW ; <http://www.epa.gov/OGWDW/wot/appa.html>). En considérant seulement les conditions de lixiviation modérées (l'eau déionisée à $pH_i = 5,6$) et les éléments principaux potentiellement toxiques (Pb, Zn, As, Cu, Ba), on note que le cuivre et l'arsenic sont dans toutes les échéances étudiées largement sous la limite recommandée (As : < 0,05 mg/l, Cu : < 1,3 mg/l). Le zinc est davantage lixivié des laitiers historiques provenant du traitement des batteries automobiles et ses teneurs après 4 et/ou 16 semaines de lixiviation dépassent la limite recommandée par OGWDW (5 mg/l). Par ailleurs, le plomb (en particulier dans le cas des laitiers historiques) et le baryum (pour les laitiers modernes) dépassent d'une manière significative les limites recommandées (Pb : 0,015 mg/l, Ba : 2 mg/l).

Afin d'estimer les propriétés dangereuses d'un déchet, les normes de lixiviation sont imposées par chaque Etat. En République tchèque, la toxicité d'un déchet est déterminée par l'extraction du broyat (< 5 mm) à l'eau distillée, pendant 24 heures avec un rapport liquide/solide de 10 (Règlement tchèque 338/1997). Selon les teneurs en éléments dans le lixiviat, le déchet est ensuite classé dans 3 catégories appelées « classes de lessivabilité ». Si les concentrations dépassent les limites de la « classe n°3 », le déchet est classé dans la quatrième catégorie, c'est-à-dire parmi les déchets dangereux. Par conséquent, les résultats des essais de lixiviation à $pH_i = 5,6$ après une journée d'expérience peuvent être comparés avec les résultats des tests tchèques normalisés. Ces résultats montrent que tous les types de laitiers étudiés ne dépassent pas les limites de la « classe de lessivabilité n° 3 ». Il faut cependant rappeler que ces tests de lixiviation sont basés sur une cinétique rapide qui ne peut pas être directement appliquée aux conditions observées dans la nature. Par conséquent, il faut les considérer comme une première information, mais les interpréter avec prudence.

Les laitiers de type 30 provenant du traitement des minerais sont les plus susceptibles de libérer à long terme une quantité importante d'éléments toxiques (Pb, Zn, As). Cependant, dans les conditions oxydantes à l'atmosphère libre, Pb est effectivement piégé dans la cérusite (PbCO_3) et l'arsenic est adsorbé par les oxy-hydroxydes de fer amorphes. Le zinc représente l'élément polluant le plus important, car le contrôle de sa concentration dans la solution est limité.

Depuis 1997, les laitiers modernes sont contrôlés par le procédé d'évaluation de la toxicité défini par le Règlement tchèque 338/1997 (cf. précédemment). Les tests d'extraction ont été effectués par la société SOM s.r.o. (Středisko odpadů Mníšek), récemment en février 2000. Ces essais ont montré que la plupart des laitiers modernes correspondent à la « classe n°1 » selon le Règlement tchèque 338/1997. Seul le baryum révèle des teneurs relativement élevées, correspondantes à la « classe n°3 » (Kunický Z., directeur technique de l'usine métallurgique, communication personnelle). Les essais de lixiviation effectués au cours de cette étude montrent également une forte libération de Ba, qui seul peut être à l'origine des problèmes environnementaux. La barytine (BaSO_4) secondaire, fréquemment observée dans les laitiers de type 56, n'est pas susceptible de précipiter, car les taux de lessivage des sulfates sont extrêmement faibles.

2.6. Modélisation de l'adsorption (PHREEQC-2)

2.6.1. Généralités

L'adsorption est un processus contrôlant les concentrations en éléments en trace des eaux naturelles (Welch & Lico, 1998). En effet, parmi les interactions entre l'adsorbant et la solution contenant des espèces qui s'adsorbent, on rencontre les processus suivants :

- L'adsorption au sens large (« sorption » en anglais) qui comprend i) l'adsorption *sensu stricto* correspondant à la fixation physique ou chimique d'espèces ou d'éléments dissous (« adsorption »), ii) l'absorption correspondant à la migration d'espèces dissoutes vers l'intérieur du solide (« absorption »), et iii) la précipitation de surface engendrant l'apparition d'une nouvelle phase solide sur la surface du minéral (« surface precipitation ») (Fuller et al., 1993). Selon Dzombak & Morel (1990), la précipitation de surface s'effectue dans les systèmes où la concentration en adsorbat (l'espèce qui s'adsorbe sur le solide) est forte. Au contraire, à plus faible concentration en adsorbat, c'est l'adsorption qui domine*.
- La co-précipitation (« co-precipitation » en anglais) est un processus où la précipitation et l'adsorption se produisent simultanément. Lors de la co-précipitation, la formation d'adsorbant s'effectue dans la solution où l'adsorbat est déjà présent, tandis que l'adsorption est d'abord un processus de précipitation précoce d'adsorbant qui est complété par un ajout ultérieur d'adsorbat.

L'arsenic s'adsorbe (ou co-précipite) aisément à la surface des (ou avec des) minéraux, notamment des oxy-hydroxydes de fer amorphes (HFO) (Welch et al., 2000, Langmuir et al., 1999, Jain et al., 1999). Ce phénomène représente le contrôle principal des concentrations en arsenic dans les milieux naturels tels que les eaux souterraines (Welch & Lico, 1998), les rivières (Johnson & Thornton, 1987) et les lacs (Belzile & Tessier, 1990). De nombreux travaux ont examiné le processus de rétention d'arsenic sur HFO au laboratoire en variant les propriétés physico-chimiques des adsorbants et les teneurs en adsorbat dans les solutions (Wilkie & Hering, 1996, Fuller et al., 1993, Pierce & Moore, 1982, Baltpurvins et al., 1996a). De nombreuses approches caractérisent les liaisons entre As et la ferrihydrite. Selon Waychunas et al. (1993), les arsénates sont liés par des réactions bidentées se partageant deux oxygènes de la molécule (AsO_4^{3-}) avec deux sommets des octaèdres oxy-hydroxylés de

* Ci-après, le terme « adsorption » sera utilisé dans son sens large (= sorption en anglais).

la ferrihydrite. Récemment, Jain et al. (1999) ont étudié la charge de surface de la ferrihydrite en suggérant des réactions monodentées et bidentées possibles à l'origine de l'adsorption des espèces arséniées. L'adsorption des espèces arséniées présentes en solution sous forme anionique est strictement dépendante du pH (Pierce & Moore, 1982). Pour les espèces anioniques, l'adsorption va s'effectuer davantage dans les conditions acides, car la surface de l'adsorbant est protonisée (Langmuir, 1997). Selon Pierce & Moore (1982), l'affinité pour l'adsorption est plus élevée pour les espèces As^{5+} que pour les espèces As^{3+} . En règle général, l'adsorption de As est un processus rapide, en particulier dans les solutions à faible teneur en As (Pierce & Moore, 1982, Raven et al., 1998). A peu près 90 % d'espèces arséniées sont adsorbées dans les premières 24 heures d'expérience (Raven et al., 1998). Le maximum d'adsorption d'As dépend de la teneur en As dans la solution (Raven et al., 1998). A faible concentration, As^{5+} reste adsorbé jusqu'à pH = 9. En revanche il est libéré à pH < 4 et à pH > 10 où la solubilité de la ferrihydrite augmente significativement. En règle général, As^{3+} est davantage adsorbé à pH plus élevé que As^{5+} (Raven et al., 1998). La présence d'autres espèces anioniques (sulfates, phosphates) peut limiter l'adsorption de l'arsenic (Wilkie & Hering, 1996, Eary, 1999, Welch & Lico, 1998).

D'autres éléments, comme Pb, Cu et Zn, montrent également une affinité pour l'adsorption sur les oxy-hydroxydes de fer amorphes (Laxen, 1984). Cependant, comme les cations, ils sont davantage piégés à pH plus élevé. Les expériences de Benjamin & Leckie (1981) montrent que 50 % de ces éléments sont adsorbés à pH 4,1-5 (Pb), 5,2-5,8 (Cu) et 6,1-6,7 (Zn). A noter que ces métaux sont également susceptibles de co-précipiter avec les oxy-hydroxydes de fer amorphes (Karthikeyan et al., 1997, Martínez & McBride, 1998).

2.6.2. Méthodologie

2.6.2.1. Résultats de lixiviation

Les courbes de lixiviation de Fe et As présentent une tendance comparable (figure IV-39). L'étude minéralogique des phases néoformées a révélé que la phase secondaire principale correspond aux oxy-hydroxydes de fer amorphes (avec une faible quantité de goethite) qui sont les adsorbants efficaces pour l'arsenic. Pour la modélisation, nous avons choisi des expériences de lixiviation menées dans les conditions acides avec un lixiviat à pH initial 2, mais seulement pour l'échantillon 30 libérant plus d'As que les échantillons plus modernes. Les courbes de lixiviation de Pb montrent une tendance à la baisse après 16 semaines de lixiviation ce qui peut résulter, soit de l'adsorption sur la ferrihydrite (cf. précédemment ; l'étendue de pH de l'adsorption selon Benjamin & Leckie, 1981), soit du contrôle par la

précipitation d'une phase secondaire. Le modèle EQ3NR prévoit la sursaturation de ces solutions riches en sulfates vis-à-vis de l'anglésite (PbSO_4). Les expériences de lixiviation à pH acide ont été également choisies à cause de la faible probabilité de précipitation de la cérusite, qui contrôle les teneurs en plomb à pH plus élevé et qui est fréquemment observée parmi les phases néoformées.

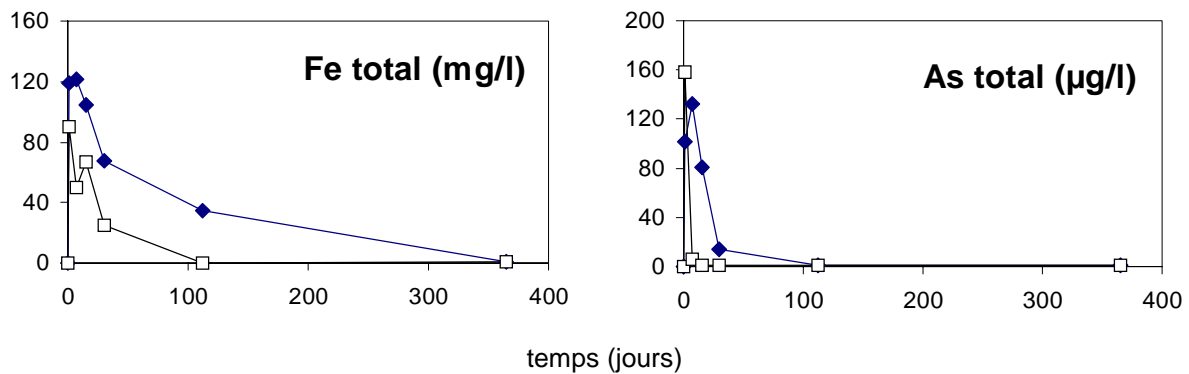


Figure IV-39 Evolution des concentrations en Fe et As dans les solutions acides de lixiviation à $\text{pH}_i = 2$ (échantillon 30, fraction grossière (◆), fraction fine (□)).

2.6.2.2. Protocole d'extraction

Pour dissoudre les oxy-hydroxydes de fer amorphes et faiblement cristallisés et pour déterminer les concentrations en adsorbant et en éléments adsorbés, une extraction chimique doit être effectuée. Un grand nombre de méthodes sont proposées dans la littérature pour la dissolution des oxy-hydroxydes de fer amorphes et faiblement cristallisés : i) 0,2 M oxalate d'ammonium à pH 3 (voir Karathanasis & Thompson, 1995, McCarthy et al., 1998, Herbert, 1996) ; ii) procédure de Tamms (0,2 M oxalate d'ammonium/acide oxalique) (voir Rose & Elliott, 2000) ; iii) ascorbate à pH 8 (voir Kostka & Luther, 1994, Meima & Comans, 1998) ; iv) hydroxylamin hydrochloride (Hall et al., 1996).

Avant de commencer l'extraction sur le contenu des réacteurs de « batch » après une année de lixiviation, ces différentes techniques de dissolution ont été testées sur la ferrihydrite artificiellement préparée au laboratoire. La méthode (iv) testée par Chao & Zhou (1983) et recommandée par Hall et al. (1996) s'est révélée la plus satisfaisante et a été ensuite employée pour les extractions finales. De plus, cette méthode est utilisée avec succès au BRGM (C. Crouzet, communication personnelle). Selon Hall et al. (1996), cette technique d'extraction permet l'élimination de tous les oxy-hydroxydes de fer amorphes sans dissolution

significative des sulfures occasionnellement présents dans le matériau initial. L'extraction a été effectuée en deux étapes : la première extraction a été réalisée dans les conditions suivantes : 20 ml de 0,25 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ en 0,25 M HCl ont été ajoutés dans le réacteur ; le réacteur fermé a été agité (1500/min) à une température de 60°C, pendant une durée d'extraction de 2 heures ; la solution finale a été filtrée à 0,22 μm (Millipore) ; la deuxième extraction a été menée dans les mêmes conditions, mais seulement pendant 30 minutes. Les deux solutions ont été mélangées et ajustées à 50 ml. La solution finale a ensuite été analysée par absorption atomique (SAA) pour déterminer les teneurs totales en Fe, As, Cu et Pb. Les résultats de l'extraction pour l'échantillon 30, recalculés en mol/l et en quantités extraites, sont présentés dans le tableau IV-7.

Tableau IV-7 Résultats de l'extraction par la méthode de Hall et al. (1996) (concentrations en mg/l ou $\mu\text{g/l}$ recalculées à mol/l, * = quantité extraite d'élément).

<i>échantillon</i>	Fe	As	Cu	Pb
<i>30a</i>	577 mg/l 1,033E-02 mole/l 28,85 mg*	660 $\mu\text{g/l}$ 8,809E-06 mole/l 33 μg^*	34,3 $\mu\text{g/l}$ 5,398E-07 mole/l 1,715 μg^*	63,2 mg/l 3,050E-04 mole/l 3,16 mg*
<i>30b</i>	346 mg/l 6,196E-03 mole/l 17,3 mg*	396 $\mu\text{g/l}$ 5,285E-06 mole/l 19,8 μg^*	10,7 $\mu\text{g/l}$ 1,684E-07 mole/l 0,535 μg^*	70,03 mg/l 3,380E-04 mole/l 3,5 mg*

2.6.3. Modélisation

2.6.3.1. Choix du modèle

Les modèles de *complexation de surface* (appelés également modèles *d'adsorption électrostatique*) ont été développés afin d'intégrer la dépendance de la charge de l'adsorbant vis-à-vis du pH et de mettre en jeu la nature des liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'espèce adsorbée et la nature de la spéciation de solution dans laquelle le processus s'effectue (Langmuir, 1997). Les modèles de complexation de surface représentent alors des approches différentes :

- Modèle de la double couche électrique (EDL - electric double-layer)
- Modèle de la couche diffuse (DL - diffuse layer)
- Modèle de capacité surfacique constante (CC - constant capacitance)
- Modèle de la triple couche (TL - triple-layer)

Ces modèles sont largement discutés par Langmuir (1997). Pour nos applications, nous avons choisi le modèle de la double couche électrique (EDL), le plus couramment adopté dans la modélisation de l'adsorption en géochimie par le code PHREEQC-2, en utilisant les réactions proposées par Dzombak & Morel (1990) (voir tableau IV-8 et IV-9). Le tableau IV-8 spécifie les réactions de protonation de surface de l'adsorbant et les constantes d'équilibres de ces réactions à 25°C.

Tableau IV-8 Réactions de protonation de surface pour la ferrihydrite utilisées dans la modélisation géochimique pour les sites d'adsorption faible et forte (valeurs de log K selon le tableau 5.7 de Dzombak & Morel, 1990).

Site d'adsorption	Réaction	Concentration (mol/mol HFO) [mol/g HFO]	log K (25°C)
faible (weak)	$\text{Hfo_wOH}^0 = \text{Hfo_wO}^- + \text{H}^+$	0,2 [$2,2 \times 10^{-3}$]	-8,93
	$\text{Hfo_wOH}^0 + \text{H}^+ = \text{Hfo_wOH}^{2+}$		7,29
forte (strong)	$\text{Hfo_sOH}^0 = \text{Hfo_sO}^- + \text{H}^+$	0,005 [$5,5 \times 10^{-5}$]	-8,93
	$\text{Hfo_sOH}^0 + \text{H}^+ = \text{Hfo_sOH}^{2+}$		7,29

Les réactions de complexation de surface (tableau IV-9) sont basées sur les travaux de Dzombak & Morel (1990) et sont intégrées dans les bases de données disponibles dans le code PHREEQC-2. Pour nos calculs nous avons utilisé la base de données WATEQ4F.dat qui est recommandée par Appelo (2000) et utilisée récemment pour la modélisation de l'adsorption de As par Welch & Lico (1998) et par Welch et al. (2000).

Tableau IV-9 Réactions de complexation de surface pour l'adsorption des métaux et de l'arsenic utilisées dans cette étude (selon les tableaux 10.5 et 10.9 de Dzombak & Morel, 1990) (valeur dans la base de données WATEQ4F.dat, * = base de données de MINTEQ.dat).

Réaction	log K (25°C)
$\text{Hfo_wOH}^0 + \text{Cu}^{2+} = \text{Hfo_wOCu}^+ + \text{H}^+$	0,6
$\text{Hfo_sOH}^0 + \text{Cu}^{2+} = \text{Hfo_sOCu}^+ + \text{H}^+$	2,89 (2,85*)
$\text{Hfo_wOH}^0 + \text{Pb}^{2+} = \text{Hfo_wOPb}^+ + \text{H}^+$	0,3
$\text{Hfo_sOH}^0 + \text{Pb}^{2+} = \text{Hfo_sOPb}^+ + \text{H}^+$	4,65 (4,71*)
$\text{Hfo_wOH}^0 + \text{AsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ = \text{Hfo_wH}_2\text{AsO}_4^0 + \text{H}_2\text{O}$	29,31
$\text{Hfo_wOH}^0 + \text{HAsO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Hfo_wHAsO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	23,51
$\text{Hfo_wOH}^0 + \text{AsO}_4^{3-} = \text{Hfo_wAsO}_4^{3-}$	10,58

A noter que la base de données MINTEQ.dat dérivée de MINTEQA2 (Allison et al., 1991) et intégrée dans PHREEQC-2 contient des constantes d'équilibre pour les sites d'adsorption forte, légèrement différentes de celles de Dzombak & Morel (1990) (voir tableau IV-9). Pour

cette raison, notre simulation a été basée seulement sur les sites d'adsorption faible pour lesquels les constantes d'équilibres sont identiques.

2.6.3.2. Utilisation de PHREEQC-2

Pour les simulations, nous avons utilisé le code de calcul PHREEQC-2 (Parkhurst & Appelo, 1999) avec la base de données WATEQ4F.dat dérivée du logiciel WATEQ4F (Ball & Nordstrom, 1991). Des exemples de l'entrée sont donnés dans l'annexe 4. Le code de calcul est incapable de simuler la dissolution des phases initiales des laitiers, car leur propriétés thermodynamiques ne sont pas suffisamment bien définies. De plus, la libération des éléments des phases solides est contrôlée par la cinétique de dissolution, dont les paramètres ne sont pas intégrés dans le logiciel utilisé. Par contre, en connaissant les concentrations finales en adsorbant, éléments adsorbés, et les concentrations en éléments dans les solutions après une année de lixiviation, nous sommes capables de simuler le processus d'adsorption. Notre modèle est basé sur les faits suivants :

- l'oxy-hydroxyde de fer est la seule phase pouvant piéger les éléments en traces étudiés. En réalité, d'autres adsorbants comme $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{am})$ ou la silice amorphe peuvent être présents en faible quantité.
- le processus de rétention des éléments étudiés par la ferrihydrite est considéré comme le processus d'adsorption principal en négligeant l'effet probable de la co-précipitation qui n'est pas comprise dans le modèle de la double couche électrique de Dzombak & Morel (1990). Par ailleurs, une comparaison de la co-précipitation et de l'adsorption réalisées dans les mêmes conditions a montré que les résultats du piégeage d'arséniate à long terme sont équivalents pour ces deux processus (Fuller et al., 1993). Compte tenu de la durée des essais de lixiviation menés au cours de cette étude, nous considérons la rétention de As par la ferrihydrite comme un processus d'adsorption.

Les concentrations en cations et anions principaux (Ca, nitrates, sulfates) mesurées à la fin de l'expérience dans le lixiviat ont été entrées dans le bloc défini par le mot-clé SOLUTION. La charge de la solution a été ajustée par les nitrates. Le pH initial de la solution est de 2. Après l'extraction, les teneurs en Fe, As, Cu et Pb ont été mesurées dans les 50 ml de solution. La même quantité de solution a été utilisée pour les essais de lixiviation et ces teneurs peuvent ensuite être directement utilisées pour l'entrée dans PHREEQC-2. Les concentrations en ces éléments dans la solution initiale ont été calculées comme la somme i) des teneurs mesurées après l'extraction + ii) des teneurs restantes mesurées dans le lixiviat après une année de

lixiviation. Par conséquent, on obtient la teneur totale en éléments dans une solution hypothétique.

Une étude minéralogique des phases néoformées a montré que les oxy-hydroxydes de fer qui se forment dans les réacteurs au cours de la lixiviation sont quasi amorphes, parfois accompagnés par la goethite peu abondante. Ne connaissant pas les données thermodynamiques précises de nos produits néoformés, nous avons utilisé trois oxy-hydroxydes de fer de solubilité différente :

- 1) ferrihydrite $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ de la base de données WATEQ4F.dat ($\text{pK}_{\text{sp}} = 37,109$; $\log K = 4,891$) [*simulations a*]
- 2) goethite FeOOH de la base de données WATEQ4F.dat ($\text{pK}_{\text{sp}} = 43$; $\log K = -1,0$) [*simulations b*]
- 3) ferrihydrite $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ajoutée dans la base de données avec la valeur du produit de solubilité entre la ferrihydrite originaire et la goethite ($\text{pK}_{\text{sp}} = 40,05$; $\log K = 1,95$). A noter que cette valeur est proche de celle de Grenthe et al. (1992) ($\text{pK}_{\text{sp}} = 40,09$) [*simulations c*]

La précipitation de l'adsorbant ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou la goethite) était définie dans le bloc EQUILIBRIUM_PHASES (voir Appelo, 2000). Les valeurs d'indice de saturation (SI) ainsi que les quantités précipitées ont été mises à 0, ce qui permet la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou de la goethite dans les cas de sursaturation des solutions simulées (Parkhurst & Appelo, 1999). Pour l'augmentation du pH de la solution, nous avons utilisé un ajout de soude (NaOH) en 50 incréments (REACTION 1). Le mot-clé INCREMENTAL_REACTION a été employé pour éviter le retour aux conditions initiales après chaque ajout de soude. La surface a été définie dans le bloc SURFACE 1 où chaque site d'adsorption est lié à la ferrihydrite, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ou à la goethite, FeOOH . Nous avons appliqué les sites d'adsorption faible avec un nombre de sites 0,2 sites par mole d'adsorbant (mole/mole) (Dzombak & Morel, 1990, Meima & Comans, 1998). La faible quantité de produit néoformé ne permet pas une mesure de sa surface spécifique par la méthode BET. La surface spécifique par mole d'adsorbant (m^2/mole) a été calculée en utilisant les valeurs de surface ($600 \text{ m}^2/\text{g}$) et de masse molaire (89 g/mole) des HFO recommandées par Dzombak & Morel (1990). Par conséquent, la surface spécifique a une valeur de $5,34 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{mole}$ (Appelo C.A.J., communication personnelle).

2.6.3.3. Résultats

Le calcul de simulation de l'adsorption s'effectue par un ajout de base jusqu'à la précipitation de la ferrihydrite ou de la goethite qui sont susceptibles de piéger d'autres éléments. Ces simulations ont été effectuées sur les échantillons 30a (simulations 1a,b,c) et 30b (simulation 2a,b,c). Les courbes d'évolution des concentrations en Fe, As, Pb et Cu dans la solution (figure IV-40) montrent l'efficacité du processus d'adsorption en fonction du pH.

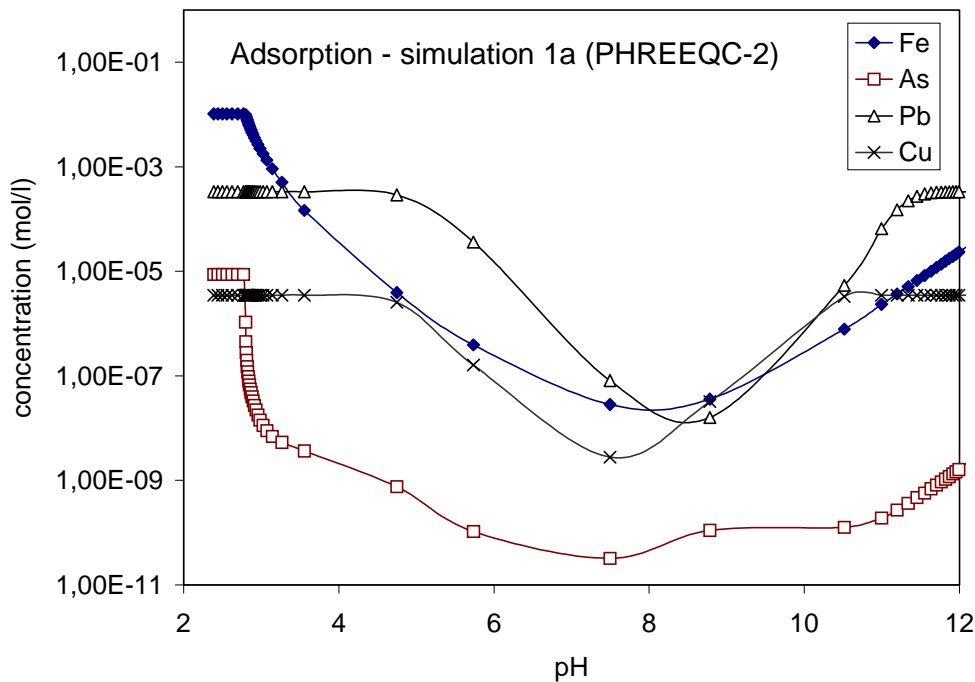


Figure IV-40 Simulation par PHREEQC-2 de l'adsorption par la ferrihydrite (échantillon 30a). Evolution des teneurs en Fe, As, Pb et Cu dans la solution.

La concentration minimale en Fe dans la solution prévue par le modèle se trouve à pH ~ 8, dû à la précipitation de la ferrihydrite ou de la goethite. A pH plus élevé, cette phase est susceptible de libérer le fer et se dissout entièrement à pH > 11. L'arsenic montre une immobilisation à pH acide due à l'adsorption quasi immédiate sur la ferrihydrite ou la goethite néoformées. L'arsenic reste piégé jusqu'à pH ~ 8, puis est libéré de la ferrihydrite en raison de la déprotonation de la surface de cette phase et à cause de sa dissolution (Raven et al., 1998). D'autres éléments (Pb, Cu) présents sous forme libre comme les cations bivalents, commencent à s'adsorber dès la première apparition de la ferrihydrite ou de la goethite, mais sont piégés davantage que l'arsenic à pH plus élevé, ce qui est en accord avec Langmuir (1997). De nombreux travaux ont montré que le plomb s'adsorbe à la surface des oxyhydroxydes de fer à pH plus faible que le cuivre (Benjamin & Leckie, 1981, Christl &

Kretzschmar, 1999). Par contre, le cuivre montre une tendance à s'adsorber plus rapidement que le plomb. Généralement, le plomb forme plus facilement les complexes sulfatés non chargés qui ne sont pas adsorbés à la surface de ferrihydrite.

Les résultats des modèles comparés avec les concentrations mesurées dans la solution après une année de lixiviation sont donnés dans le tableau IV-10. Les valeurs mesurées et simulées sont comparables pour le cuivre et pour l'arsenic. Cependant, les teneurs en As calculées par PHREEQC-2 pour la solution 30b sont plus élevées que la teneur mesurée. Ceci peut être dû à l'adsorption des ions compétitifs de type sulfate qui sont présents dans la solution en quantité importante (cf. Welch & Lico, 1998).

Par contre, la teneur en Fe mesurée dans le lixiviat en fin de lixiviation est significativement plus élevée que la teneur prévue par la simulation 1a (ferrihydrite de base de données WATEQ4F) pour le même pH. Les résultats de ce calcul sont vraisemblablement les plus proches de la réalité. Le calcul réalisé avec de la goethite (simulations b) montre que cette phase est trop insoluble et la concentration en Fe dans le lixiviat final (valeur simulée) est trop faible. Les valeurs obtenues par les simulations avec la ferrihydrite hypothétique (simulations c) sont satisfaisantes pour le cuivre.

Tableau IV-10 Comparaison des concentrations mesurées et prédites par le modèle PHREEQC-2 (*=ferrihydrite hypothétique ajoutée dans la base ; valeur de log K = 1,95).

30a	mesure	simulation 1a ferrihydrite Fe(OH) ₃	simulation 1b goethite FeOOH	simulation 1c ferrihydrite Fe(OH) ₃ *
pH	4,96	4,97	4,97	4,97
Fe (mol/l)	1,31E-05	3,13E-06	6,78E-10	2,84E-09
As (mol/l)	< 2,14E-08	6,10E-10	7,63E-06	1,61E-08
Cu (mol/l)	2,99E-06	2,02E-06	3,53E-06	2,74E-06
Pb (mol/l)	3,00E-05	2,34E-04	2,27E-04	2,99E-04
30b	mesure	simulation 2a ferrihydrite Fe(OH) ₃	simulation 2b goethite FeOOH	simulation 2c ferrihydrite Fe(OH) ₃ *
pH	5,19	5,19	5,19	5,19
Fe (mol/l)	1,38E-05	9,60E-06	4,79E-11	1,73E-07
As (mol/l)	< 2,14E-08	8,84E-08	4,81E-06	1,66E-07
Cu (mol/l)	2,86E-05	7,01E-05	2,89E-05	1,33E-05
Pb (mol/l)	2,14E-05	7,32E-05	2,44E-05	1,09E-05

La teneur finale en plomb simulée par le code de calcul reste également sur-estimée par rapport à la concentration finale mesurée dans le lixiviat. Dans les conditions données, il faut

donc considérer un autre type de contrôle des concentrations en Pb dans la solution. A pH relativement acide et en présence des sulfates, la modélisation thermodynamique réalisée par PHREEQC-2 montre que la solution est sursaturée vis-à-vis de l'anglésite qui peut être définie dans le bloc EQUILIBRIUM PHASES (annexe 4). La précipitation de cette phase peut ensuite expliquer une différence entre la teneur en Pb calculée et mesurée.

2.6.4. Conclusions partielles

Les essais de modélisation de l'adsorption en utilisant le code de calcul PHREEQC-2 ont montré que ce processus est responsable de la baisse des teneurs en As dans les lixiviats. Le piégeage d'As est quasi immédiat dès la première apparition de la ferrihydrite, comme le montrent les courbes de lixiviation. Le calcul de l'adsorption de Cu est en accord avec les données observées. Le plomb est seulement partiellement adsorbé sur la ferrihydrite ; sa concentration dans la solution peut être également contrôlée par la précipitation de l'anglésite (PbSO_4) prévue par le calcul PHREEQC-2. Selon toute vraisemblance, les données thermodynamiques concernant la solubilité des oxy-hydroxydes de fer néoformés lors de nos expériences diffèrent des valeurs théoriques disponibles dans les bases de données couramment employées lors de telles simulations.

CONCLUSION GENERALE et PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE

Cette étude, consacrée à l'estimation du potentiel polluant des rejets de la métallurgie du plomb, a montré que, pour l'évaluation efficace de ce type de déchet, il est extrêmement important de connaître la localisation précise des éléments polluants majeurs au sein de ces matériaux. Ainsi, une approche de caractérisation cristalochimique détaillée apparaît indispensable à ce type d'étude.

L'originalité de ce travail porte sur deux points :

- i. La caractérisation chimique, pétrographique et cristalochimique des scories, des laitiers et des mattes d'âge et de technologie différents provenant de la métallurgie de Pb dans le district de Příbram où ces types de déchets n'ont jamais été étudiés d'une façon aussi détaillée. Par ailleurs, il faut noter que d'un point de vue cristalochimique, il s'agit, à notre connaissance, d'une des premières études approfondies et relativement complètes focalisées sur les déchets de la métallurgie du plomb.
- ii. L'âge des rejets de la métallurgie du plomb à Příbram (jusqu'à 700 ans) nous a permis d'étudier et d'identifier les produits et leur altération naturelle à long terme. Les essais de lixiviation expérimentale, couplés à la modélisation thermodynamique et à la caractérisation des phases néoformées, représentent une approche préliminaire pour la prévision du comportement à long terme des déchets étudiés. D'un point de vue pratique, ces expériences permettent d'engager une discussion concernant la réutilisation éventuelle de ces types de déchets.

Composition chimique et minéralogique des rejets de la métallurgie de Pb

La composition chimique globale des scories et des laitiers varie significativement selon la technologie utilisée pour leur fabrication. Par rapport aux laitiers plus modernes, les scories médiévales (XIII^e siècle) ont de faibles teneurs en Ca, car l'ajout de la castine pour la fusion n'était pas connu à cette époque-là. En règle générale, les scories et les laitiers provenant du traitement des minerais sont particulièrement riches en plomb et en Zn. Les concentrations en Pb dans les laitiers provenant du traitement des batteries automobiles par la technologie du « convoyeur à coulée » sont également riches en Pb à cause de la trempe empêchant une séparation efficace des restes de la matte. On note un enrichissement en Cl de deux types de

laitier provenant du traitement des batteries automobiles avec des emballages en PVC. Ces derniers laitiers sont également plus riches en Na car, outre les batteries automobiles et d'autres sources secondaires de Pb, les crasses d'épuration du procédé Harris ont été parfois ajoutées dans la charge destinée à la fusion.

Les assemblages, les successions et la composition chimique des phases reflètent la composition chimique de la charge du fourneau, la température de fusion et les conditions de refroidissement des vitrifiats et des mattes après la coulée. Les phases de type olivine sont les seuls silicates observés dans les scories médiévales. La composition des scories du XIII^e siècle, produites en petite quantité et rapidement refroidies, est dominée par le verre. La composition minéralogique des laitiers plus modernes est plus complexe : les olivines, les mélilites et le verre sont omniprésents. Par contre, les clinopyroxènes se forment exclusivement pendant le refroidissement lent de la coulée, ce qui est typique pour les laitiers du traitement des minerais et du traitement actuel des batteries automobiles. Les grenats se forment exclusivement dans les laitiers actuels, mais nécessitent une caractérisation plus détaillée. La plupart de ces silicates artificiels ont des teneurs en Zn plus élevées que les phases naturelles comparables.

Certains métaux d'intérêt peuvent être présents dans la structure du verre (Pb, Zn) ou celles des oxydes et des phases silicatées (Zn). Par contre, la plupart des éléments toxiques sont présents, soit sous forme de mattes massives au fond des moules des laitiers, soit sous forme de gouttelettes métalliques de taille variable ($< 1 \mu\text{m}$ – centaines de μm), piégées dans les laitiers, notamment dans le verre. La galène, le plomb natif, la wurtzite, la pyrrhotite et la bornite sont les sulfures et les phases métalliques les plus fréquentes. D'autres sulfures et phases intermétalliques de Ni, Sb, Sn, Cu, As et Pb ont également été identifiés.

Etude de l'altération naturelle

Les phases secondaires, macroscopiquement visibles à la surface des mattes et des laitiers sur les haldes, ont été étudiées. Par ailleurs, une étude de l'altération naturelle à l'échelle microscopique a révélé deux types principaux de zones d'altération :

- i. précipitation de phases néoformées sur les mattes résultant de la dissolution des sulfures et phases métalliques. Des phases néoformées d'une composition proche des précédentes, voisines d'oxy-hydroxydes de fer amorphes et riches en Pb, As et en autres éléments toxiques, ont également été identifiées à la surface ou dans les fissures des scories et des laitiers.

- ii. lessivage sélectif du verre localisé en deux endroits : 1) dans les zones superficielles des laitiers, formées par une couche de verre résultant de la trempe immédiate de la coulée en contact avec les parois du lingot ; 2) à proximité de fissures de taille micrométrique. Le squelette des microcristallites d'olivine parfois présents dans le verre reste intact, tandis que le verre est préférentiellement lessivé, en particulier en ce qui concerne les modificateurs du réseau vitreux (Na, K, Ca, Zn, Fe). Par ailleurs, le verre résiduel est enrichi en Si et Al. Le même phénomène de dissolution sélective a été mis en évidence par analyse de surface (XPS) réalisée sur les verres superficielles exposés à l'altération météorique.

Il est à noter que les indices d'altération naturelle des laitiers sont peu fréquents. Les zones d'altération sont en particulier localisées au sein des laitiers provenant du traitement des minerais exposés sur les aires de stockage depuis 100-200 ans. Aucune dissolution des verres des laitiers modernes n'a pas été observée, ce qui confirme qu'il s'agit d'un processus extrêmement lent.

Etude de l'altération expérimentale

Plusieurs types d'essais de lixiviation à long terme ont été menés dans le but de déterminer la dissolution préférentielle des phases et la mobilité des éléments potentiellement toxiques dans des milieux différents. Les métaux sont mobilisés en particulier par i) la dissolution du verre contenant ces métaux dans sa structure ou par ii) la dissolution des gouttelettes métalliques.

La lixiviation des sections polies a été menée à long terme (une année) dans des conditions acides complexantes (simulation des conditions dans le sol par la solution tamponnée d'acide citrique), intermédiaires (eau déionisée à pH non contrôlé) et extrêmement alcalines (simulation des conditions fréquemment observées dans les bétons par une solution tamponnée, saturée par un excès de chaux). Dans les conditions acides complexante, les olivines et/ou les mélilites, le verre et les gouttelettes métalliques sont préférentiellement lessivés ; des quantités importantes d'éléments toxiques (Pb, Zn, Cu, As) sont extraites. Dans l'eau déionisée, le verre et les gouttelettes métalliques sont les plus attaqués. A pH basique on note une dissolution préférentielle du verre, des gouttelettes métalliques et une forte libération de Pb.

La lixiviation des poudres en « batch » a été effectuée sur deux fractions à pH initiaux non contrôlés de 2 (solution d'acide nitrique) et de 5,6 (eau déionisée). Les paramètres physico-chimiques (pH, Eh et conductivité) et les concentrations en éléments on été suivis dans le

temps jusqu'à échéance d'une année. Pour chaque solution, les calculs thermodynamiques de spéciation et d'indices de saturation ont été effectués par le code de calcul EQ3NR équipé d'une base de données thermodynamique appropriée. Les phases néoformées au cours de lixiviation ont été étudiées en utilisant les techniques de caractérisation physico-chimique des solides (DRX, MEB/EDS, MET). Les résultats montrent une libération des éléments toxiques, notamment des laitiers provenant du traitement historique des minerais. Pour ces échantillons, le zinc, libéré progressivement dans le temps, semble être l'élément polluant principal. Les échantillons provenant du traitement des batteries automobiles par la technologie du « convoyeur à coulée » sont susceptibles de libérer une quantité importante de Pb. Le contrôle principale du plomb est la précipitation de la cérusite, en particulier à $\text{pH} > 5$; sa concentration dans le lixiviat peut être partiellement contrôlée par la formation de l'anglésite ou par l'adsorption à la surface des oxy-hydroxydes de fer néoformés. C'est l'échantillon provenant de la technologie actuelle qui semble le plus stable, même si la forte libération de Ba n'est pas favorable pour une réutilisation de ce matériau. En ce qui concerne les échantillons libérant les sulfates par une dissolution des sulfures, le baryum est effectivement immobilisé par la précipitation de la barytine peu soluble.

La simulation thermodynamique effectuée par le code de calcul PHREEQC-2 montre que l'adsorption à la surface des oxy-hydroxydes de fer, fréquemment observés parmi les phases néoformées, est un processus efficace de contrôle des teneurs en arsenic dans les lixiviats.

Estimation de la stabilité, scénarios de stockage et implications pour l'environnement

Les haldes à proximité de l'usine métallurgique de Příbram sont constituées par deux types principaux de laitiers déterminés par cette étude comme étant les plus réactifs en ce qui concerne la mobilisation des éléments toxiques : 1) les laitiers provenant du traitement historique des minerais achevée en 1972 qui constituent l'essentiel du site de stockage. 2) les laitiers du traitement historique des batteries automobiles par la technologie du « convoyeur à coulée » qui sont présents en faible pourcentage. Les laitiers actuels sont partiellement réutilisés pour la fusion comme le laitier de retour ; le reste est stocké, mais ne constitue qu'une partie négligeable de la halde 2.

Il faut rappeler que les essais de lixiviation en « batch » sont destinés à la détermination des tendances possibles dans un système géochimique étudié, et ils ne peuvent pas simuler les vrais conditions naturelles. Les points suivants doivent être pris en compte pour l'évaluation de la réactivité des laitiers dans les conditions naturelles :

- i. Le contact avec l'eau de pluie est faible sur le site et les laitiers ne sont pas exposés à des quantités de lixiviat aussi importantes que durant les essais de lixiviation. Les précipitations annuelles dans la région de Příbram représentent de 550 mm/an environ (valeur mesurée par Institut de météorologie sur le site Brdy-Nepomuk, le site du monitoring le plus proche à Příbram ; pages web de ČHMÚ – <http://www.chmi.cz>). Par conséquent, le contact entre les haldes et l'eau de pluie est limité.
- ii. Les fractions utilisées pour les essais en laboratoire permettent d'augmenter la surface réactive ce qui est indispensable pour une analyse chimique conséquente. En réalité, la surface spécifique des moules sur les haldes est significativement plus faible.
- iii. La vitesse des réactions de dissolution est de plusieurs ordres de grandeur plus faible dans la nature qu'au laboratoire comme le montrent des nombreuses études concernant les taux de lessivage notamment dans les roches granitiques (voir par exemple Velbel, 1990).

Cependant, les résultats des essais de lixiviation montrent que la trempe n'est pas un procédé efficace pour une immobilisation des éléments toxiques. La trempe ne permet pas une différenciation efficace de la matrice (gouttelettes métalliques) de la fraction silicatée et le laitier final devient relativement riche en Pb. Ceci est le cas de l'échantillon riche en fraction vitreuse provenant de la technologie du « convoyeur à coulée » qui montre une forte libération de plomb. Le pourcentage important du verre est également à l'origine de la fragilité mécanique d'un tel laitier pendant le manœuvre de stockage ce qui augmente sa surface spécifique et donc sa réactivité. En revanche, le refroidissement lent, tel qu'il est appliqué actuellement pour les laitiers modernes, permet une plus ample cristallisation des phases dont la stabilité est plus importante que celle du verre (Eusden et al., 1999).

Les essais de lixiviation dans les conditions extrêmes ont montré que la présence d'acides organiques accélère la dissolution des laitiers et qu'elle est à l'origine d'une mobilisation importante des métaux. Par conséquent, le stockage dans les sols riches en matière organique ne peut pas être recommandé. En ce qui concerne l'utilisation des laitiers dans les bétons, il faut souligner que les réactions alcalines peuvent libérer une quantité importante de plomb, mais compte tenu du fait que le béton représente un système fermé, l'impact de ces réactions peut être beaucoup plus limité que dans un système ouvert de stockage de déchets.

Les essais normalisés utilisés pour l'évaluation des déchets montrent que les laitiers actuels ne possèdent pas des propriétés dangereuses. Seul le baryum qui est lessivé en quantité importante à partir des laitiers actuels pose problème. La libération d'autres éléments, comme Pb, Zn, As, Cu, est extrêmement faible.

En conclusion, l'étude de l'altération naturelle et les essais de lixiviation extrapolés aux conditions naturelles montrent que la réactivité naturelle des laitiers métallurgiques paraît faible par rapport aux autres sources de pollution du site (cf. *Description du site de Příbram*). Nous proposons pour le stockage de ces matériaux un site à atmosphère libre, qui permet la précipitation de la cérusite qui est le contrôle principal de la mobilité de Pb. Le lessivage du fer des laitiers est également souhaitable car, dans les conditions oxydantes à l'air libre, il précipite sous forme d'oxy-hydroxydes de fer qui piègent efficacement l'arsenic et d'autres éléments. L'utilisation potentielle des laitiers comme granulats doit être davantage discutée. Les paramètres susceptibles d'intervenir lors d'une telle valorisation des laitiers doivent être soigneusement étudiés.

PERSPECTIVES

Plusieurs études complémentaires sont à envisager afin de compléter ce travail. Nous suggérons une caractérisation supplémentaire des verres, en particulier en ce qui concerne leur structure en utilisant des méthodes non employées au cours de ce travail (spectroscopie infrarouge, spectroscopie RAMAN). Il est particulièrement souhaitable d'approfondir l'étude chimique et cristallographique des grenats apparaissant à une haute température.

Le système d'interaction eau-déchet dans la nature est un système dynamique. Dans un premier temps, on suggère d'extrapoler les résultats des essais statiques en « batch » à un système dynamique par une simulation en utilisant le code de calcul PHREEQC-2 (advection, transport). Ensuite, pour s'approcher des conditions naturelles, il est nécessaire de mettre en œuvre des essais de lixiviation en colonnes (voir Strömberg & Banwart, 1999) représentant un système dynamique avec une percolation se rapprochant de celle affectant les haldes. Pour simuler les précipitations naturelles, il est souhaitable de préparer artificiellement des solutions de composition chimique identique à celle de l'eau de pluie. Une variation des températures d'expérimentation peut également être envisagée.

Afin de déterminer d'une manière plus détaillée les propriétés mécaniques et géochimiques des nouveaux laitiers, il est indispensable de les étudier de plus près en les échantillonnant régulièrement, car leur composition chimique et minéralogique est susceptible de varier significativement dans le temps en fonction de l'évolution de la charge du four.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdelouas A., Crovisier J.L., Lutze W., Muller R. & Bernotat W. (1995) : Structure and chemical properties of surface layers developed on R7T7 simulated nuclear waste glass altered in brine at 190°C. *Eur. J. Mineral.*, **7**, 1101-1113.
- Abratis P.K., Livens F.R., Monteith J.E., Small J.S., Trivedi D.P., Vaughan D.J. & Wogelius R.A. (2000) : The kinetics and mechanism of simulated British Magnox waste glass dissolution as a function of pH, silicic acid activity and time in low temperature aqueous systems. *Appl. Geochem.*, **15**, 1399-1416.
- Abrajano T.A., Bates J.K., Woodland A.B., Bradley J.P. & Bourcier W.L. (1990) : Secondary phase formation during nuclear waste glass dissolution. *Clays & Clay Miner.*, **38**, 5, 537-548.
- Adenot F. (1992) : Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment. *Thèse Université d'Orléans*, 238 p.
- AFNOR (1992) : Essai de lixiviation (norme X 31-210), 13 p.
- AFNOR (1994) : Essai de lessivage d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification (norme X 31-211), 13 p.
- Agricola (1556) : De Re Metallica. Traduction par A.France Lanord, Thionville, éditeur Klopp G., 508 p.
- Albino V., Cioffi R., de Vito B. & Santoro L. (1996) : Evaluation of solid waste stabilization processes by means of leaching tests. *Environ. Technol.*, **17**, 309-315.
- Allison J.D., Brown D.S. & Novo-Gradac K.J. (1990) : MINTEQA2/PRODEFA2 – A geochemical assessment model for environmental systems – version 3.0 user's manual. *Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia*, 106 p.
- Alpers C.N., Blowes D.W. Nordstrom, D.K. & Jambor J.L (1994) : Secondary minerals and acid mine-water chemistry. In *The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes* (Blowes D.W. & Jambor J.L. (eds.)). *Short Course Handbook, Waterloo, Ontario*, 247-270.
- Appelo C.A.J. (2000) : PHREEQC-2 course. *March & April 2000, Amsterdam*.
- Arnold R.G. (1971): Evidence for liquid immiscibility in the system FeS-S. *Econ. Geol.*, **66**, 1121-1130.
- Atzeni C., Massidda L. & Sanna U. (1996) : Use of granulated slag from lead and zinc processing in concrete technology. *Cement Concrete Res.*, **26**, 1381.
- Auboiroux M., Baillif P., Touray J.-C. & Bergaya F. (1998) : Apport d'analyse XPS pour l'étude à force ionique constante des échanges Ca-Cd et Ca-Pb sur une montmorillonite calcique. *C. R. Acad. Sci. Paris série II* **327**, 727-730.

- Azaroual M., Piantone P. & Barbier J. (1999): Modélisation thermodynamique de dégradation de déchets : prévision du devenir à long terme. *In Waste Stabilization and Environment* (J. Méhu, L. Grenier-Volatier & T. Burleigh, eds.) posters, *Proceedings Lyon, France*, 18-20.
- Bae H.R., Barna R., Méhu J., van der Sloot H., Moszkowicz P. & Desnoyers C. (1997) : Assessment of chemical sensitivity of Waelz slag. *In WASCON '97 – Waste Materials in Construction. Putting the Theory into the Practice* (J.J.J.M. Goumans, G.J. Senden & H.A. van der Sloot, eds.) *Proceedings, Houthem St. Gerlach, Netherlands*, 647-660.
- Ball J.W. & Nordstrom D.K. (1991): WATEQ4F – User's manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. *U.S. Geological Survey Report 90-129*, 185 p.
- Baltpurvins K.A., Burns R.C., Lawrance G.A. & Stuart A.D. (1996a): Effect of pH and anion type on the aging of freshly precipitated iron(III) hydroxide sludges. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 939-944.
- Baltpurvins K.A., Burns R.C., Lawrance G.A. & Stuart A.D. (1996b): Use of the solubility domain approach for the modeling of the hydroxide precipitation of heavy metals from wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1493-1499.
- Bambas J. (1990) : Le district minier de Březové Hory (*Březohorský rudní revír*). *Comité du symposium « Příbram minière dans la science et la technique 1990 »*, 200 p. (en tchèque)
- Barbier J., Côme B., Barrès M., Clozel B., Freyssinet Ph., Laval M., Lerouge C. & Piantone P. (1996) : Analogues naturels des déchets industriel.- *rapport du BRGM R 38773*, 116 p.
- Bard J.-P. (1990) : Microtextures des roches magmatiques et métamorphiques. *Masson Paris*, 208 p.
- Barton P.B. & Toulmin P. (1966): Phase relation involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. *Econ. Geol.*, **61**, 815-849.
- Bates R.L. & Jackson J.A. (eds)(1980) : Glossary of Geology. 2nd Ed., *American Geological Institute, Falls Church, Virginia*, 751 p.
- Belzile N. & Tessier A. (1990) : Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 103-109.
- Benjamin M.M. & Leckie J.O. (1981): Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J. Colloid. Interf. Sci.*, **79**, 209-221.
- Bennett P.C., Melcer M.E., Siegel D.I. & Hassett J.P. (1988) : The dissolution of quartz in dilute aqueous solutions of organic acids at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1521-1530.

- Beránek M., Šebková J & Pendlík M. (1984): Technologie des matériaux métalliques (*Technologie kovových materiálů*). SNTL Praha, 330 p. (en tchèque)
- Berger A.C., Berthke C.M. & Krumhansl J.L. (2000): A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining district. *Appl. Geochem.*, **15**, 655-666.
- Berger G., Caparols C., Guy C. & Daux V. (1994): Dissolution rate of a basalt glass in silica-rich solutions: Implication for long-term alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 22, 4875-4886.
- Bernard J.H. & Pouba Z. (ed.) (1986): Gisement et métallogénie de la partie tchécoslovaque du Massif de Bohême. *Service géologique tchèque, Academia Praha*, 320 p. (en tchèque)
- Bigham J.M. (1994): Mineralogy of ochre deposits formed by sulfide oxidation. In Environmental geochemistry of sulfide mine-wastes. Short course handbook. (Jambor J.L. & Blowes D.W., eds.), *Mineralogical Association of Canada, vol 22, Waterloo, Ontario*, 103-132.
- Bigham J.M., Schwertmann U., Traina S.J., Winland R.L. & Wolf M. (1996): Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 2111-2121.
- Bihannic I. & Venin J. (1992): Le plomb. Production, économie, utilisation. *Rapport de Magistère minéraux et matériaux industriels, Université d'Orléans*, 52 p.
- Borůvka L., Kozák J. & Křištofková S. (1997a): Distribution of cadmium, lead and zinc in plants grown on heavily polluted soils. *Rostlinná výroba (Plant Production)*, **43**, 249-256.
- Borůvka L., Křištofková S., Kozák J. & Huan-Wei Ch. (1997b): Speciation of cadmium, lead and zinc in heavily polluted soils. *Rostlinná výroba (Plant Production)*, **43**, 187-192.
- Borůvka L., Kozák J. & Křištofková S. (1997c): Heavy metal accumulation in plants grown in heavily polluted soils. *Folia Microbiol.*, **42**, 524-526.
- Bowell R.J. (1994): Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Appl. Geochem.*, **9**, 279-286.
- Brady P.V. & Walther J.V. (1989): Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 2823-2830.
- Brady P.V. & Carroll S.A. (1994): Direct effect of CO₂ and temperature on silicate weathering: possible implications for climate control. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 1853-1856.
- Brookins D.G. (1988): Eh-pH diagrams for geochemistry. *Springer Verlag*, 176 p.

- Brunauer S., Emmet P.S. & Teller E. (1938) : Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309-319.
- Burnham C.W. (1962): Lattice constant refinement. *Carnegie Institution of Washington Year Book.*, **61**, 132-135.
- Butler B.C.M. (1977): Al-rich pyroxene and melilite in blast-furnace slag and comparison with the Allende meteorite. *Mineral. Mag.*, **41**, 493-499.
- Butler B.C.M. (1978): Tin-rich garnet, pyroxene, and spinel from a slag. *Mineral. Mag.*, **42**, 487-492.
- Cabri J.L. (1973): New data on phase relations in the Cu-Fe-S system. *Econ. Geol.*, **68**, 443-454.
- Carlson L. & Schwertmann U. (1981): Natural ferrihydrites in surface deposits from Finland and their association with silica. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 421-429.
- Carré P. (1939) : Précis de technologie et de chimie industrielle. *Librairie J.-B. Baillièrè et fils, Paris*, 594 p.
- Chao T.T. & Zhou L. (1983) : Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soil. Sci. Soc. J.*, **47**, 225-232.
- Chapman B.M., Jones D.R. & Jung R.F. (1983): Processes controlling metal ion attenuation in acid mine drainage streams. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 1957-1973.
- Chattopadhyay P.K. (1999) : Zn-spinel in the metamorphosed Zn-Pb-Cu sulphide deposit at Mamandur, southern India. *Mineral. Mag.*, **63**(5), 743-755.
- Chaudhuri J.N.B. & Newesely H. (1993): Mineralogical characterization of old Harz Mountain slags. *Can. Metall. Quart.* **32**, 1-12
- Chaulet D., Bouquillon A., Thomassin J.H., Le Coustumer P. & Deves G. (1999) : Altération des verres au plomb : analogues archéologiques et expérimentation. Influence des hétérogénéités chimiques et texturales. *In Waste Stabilization and Environment* (J. Méhu, L. Grelier-Volatier et T. Burleigh, eds.). *Proceedings Lyon, France*, 227-229.
- Chaussin C. & Hilly G. (1968) : Métallurgie. *Dunod, Paris*, 246 p.
- Cherry J.A., Shaikh A.U., Tallman D.E. & Nicholson R.V. (1979): Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater. *J. Hydrol.*, **43**, 373-392.
- Christensen T.H., Bjerg P.L., Banwart S.A., Jakobsen R., Heron G. & Albrechtsen H.J. (2000) : Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes : a review article. *J. Cont. Hydrol.*, **45**, 165-241.

- Christl I. & Kretzschmar R. (1999) : Competitive sorption of copper and lead at the oxide-water interface : Implications for surface site density. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **19/20**, 2929-2938.
- Clevinger M.A., Hill K.M. & Cedeno C.L. (eds.) (1995) : Phase equilibria diagrams : phase diagrams for ceramists - 1995 cumulative indexes. *Ceramic Division (NIST)*, Gaithersburg, Maryland, USA
- Clozel-Leloup B., Bodénan F. & Piantone P. (1999): Bottom ash from municipal solid waste incinerator: mineralogy and distribution of metals. *In Waste Stabilization and Environment* (J. Méhu, L. Grelier-Volatier & T. Burleigh, eds.). *Proceedings Lyon, France*, 46-51.
- Colombel P. (1996) : Etude du comportement à long terme de vitrifiats de REFIOM. *Thèse Université de Poitiers*, 310 p.
- Cooper G.I. & Cox G.A. (1996) : The aqueous corrosion of potash-lime-silica glass in the range 10-250°C. *Appl. Geochem.*, **11**, 511-521.
- Cornell R.M., Giovanoli R. & Schindler P.W. (1987): Effect of silicate species on the transformation of ferrihydrite onto goethite and hematite in alkaline media. *Clays Clay Miner.*, **35**, 21-28.
- Craig J.R & Scott S.D. (1974) : Sulfide phase equilibria. *In Sulfide Mineralogy*. Short course notes, vol. 1 (Ribbe P.H., ed.) Mineralogical Society of America. *Southern Printing Co.*, Blacksburg, Virginia
- Criaud A. & Fouillac C. (1986): Etude des eaux thermominérales carbogazeuses du Massif Central Français. I. Potentiel d'oxydo-réduction et comportement du fer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 525-533.
- Crovisier J.L, Thomassin J.H., Juteau T., Eberhart J.P., Touray J.C. & Baillif P. (1983) : Experimental seawater-basaltic glass interaction at 50°C : Study of early developed phases by electron microscopy and X-ray photoelectron spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 377-387.
- Crovisier J.L., Honnorez J. & Eberhart J.P. (1987) : Dissolution of basaltic glass in seawater : Mechanism and rate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 2977-2990.
- Crovisier J.L., Atassi H., Daux V. & Eberhart J.P. (1990) : Hydrolyse d'un verre basaltique tholéitique à 60°C. Dissolution sélective puis congruente par élévation du pH. *C. R. Acad. Sci. Paris, série II* **310**, 941-946.
- Crovisier J.L., Honnorez L, Fritz B. & Petit J.C. (1992) : Dissolution of subglacial volcanic glasses from Iceland : laboratory study and modelling. *Appl. Geochem.*(suppl. 1), 55-81.
- De Leiris H. (1971) : Métaux et alliages, tome 1. *Masson et C^{ie}, Paris VI^e*, 256 p.

- Deer W.A., Howie R.A. & Zussman J. (1982): Rock-forming minerals: Orthosilicates Longmans publishing, 919 p.
- Deer W.A., Howie R.A. & Zussman J. (1986): Rock forming minerals: Disilicates and Ring Silicates (2nd edition), John Wiley & Sons, New York, 629 p.
- Deer W.A., Howie R.A. & Zussman J. (1992) : An introduction to the rock-forming minerals. Longmans publishing, 528 p.
- Ding M., de Jong B.H.W.S., Roosendaal S.J. & Vredenberg A. (2000) : XPS studies on the electronic structure of bonding between solid and solutes : Adsorption of arsenate, chromate, phosphate, Pb^{2+} , and Zn^{2+} ions on amorphous black ferric oxyhydroxyde. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**(7), 1209-1219.
- Diviš J. (1926) : Les mines d'argent et de plomb à Příbram (Státní doly na stříbro a olovo v Příbrami). *Hornicko-hutnické nakladatelství Prometheus, Praha*, 304 p. (en tchèque)
- Doremus R.H. (1975): Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface. *J. Non-Crystal. Solids*, **19**, 137-144.
- Doyle T.A., Davis A. & Runnells D.D. (1994) : Predicting the environmental stability of treated copper smelter flue dust. *Appl. Geochem.*, **9**, 337-350.
- Drever J.I. (1988) : The Geochemistry of Natural Waters. 2nd Edition. *Prentice Hall, New Jersey*. 437 p.
- Droop G.T.R. (1987): A general equation for estimating Fe^{3+} concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. *Mineral. Mag.*, **51**, 431-435.
- Dubec J., Holub M., Šedivá V. & Štych K. (1997) : Distribution de Pb, Cd et As dans les sols de la région de Příbram (*Distribuce Pb, Cd a As v půdách na Příbramsku*). In Séminaire à l'occasion de 75 ans de prof. Poucha (Zachariáš J. (ed.)), *Faculté de Sciences, Université Charles de Prague*. 29-34. (en tchèque)
- Dzombak D.A. & Morel F.M.M. (1990) : Surface complexation modeling. Hydrous ferric oxides. *John Wiley & Sons, New York*, 393 p.
- Eary L.E. (1999): Geochemical and equilibrium trends in mine pit lakes. *Appl. Geochem.*, **14**, 963-987.
- Eick M.J., Grossl P.R., Golden D.C., Sparks D.L. & Ming D.W. (1996) : Dissolution kinetics of a lunar glass simulant at 25°C: The effect of pH and organic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 1, 157-170.
- Eighmy T.T., Eusden J.D., Marsella K., Hogan J., Domingo D., Krzanowski J.E. & Stämpfi D. (1994): Particle petrogenesis and speciation of elements in MSW incineration bottom ashes. In (Goumans J.J.J.M., van der Sloot H.A. & Aalbers Th.G., eds.)

- Environmental Aspects of Construction with Waste Materials. *Elsevier Science, Amsterdam*, 111-136.
- Ericsson T. & Filippidis A. (1986): Cation ordering in the limited solid solution $\text{Fe}_2\text{SiO}_4\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$. *Am. Mineral.*, **71**, 1502-1509.
- Essene E.J. & Peacor D. R. (1987): Petedunnite ($\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$), a new zinc clinopyroxene from Franklin, New Jersey, and phase equilibria for zincian pyroxenes. *Am. Mineral.*, **72**, 157-166.
- Ettler V., Baillif P. & Touray J.C. (1999) : Natural weathering of glass from Pb-metallurgical slag : a comparison with laboratory leaching test using XPS. *Bull. Liaison S.F.M.C.*, **11**, 146-147.
- Ettler V., Johan Z., Touray J. C. & Jelínek E. (2000): Zinc partitioning between glass and silicate phases in historical and modern lead-zinc metallurgical slag from the Příbram district, Czech Republic. *C. R. Acad. Sci. Paris ; série II* ; **331** ; 245-250.
- Ettler V., Legendre O., Bodéan F. & Touray J.C. (2001) : Primary phases and natural weathering of old lead-zinc pyrometallurgical slag from Příbram, Czech Republic. *Canadian Mineralogist* (in press)
- Eusden D.J., Eighmy T.T., Hockert K., Holland E. & Marsella K. (1999) : Petrogenesis of municipal solid waste combustion bottom ash. *Appl. Geochem.*, **14**, 1073-1091.
- Ewing R.C. (1979): Natural Glasses: Analogues for Radioactive Waste Forms. *In Scientific Basis for Nuclear Waste Management* (G. McCarthy, ed.). *Plenum Press*, 57-68.
- Faimon J. (1997): Kinetic modeling of Na^+ release from alkali feldspar. *Folia Fac. Sci. Nat. Univ. Mas. Brun.*, Geologia 39, 48-54.
- Fällman A.M. (1997) : Performance and design of the availability test for measurement of potentially leachable amounts from waste materials. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 735-744.
- Folco L. & Mellini M. (1997): Crystal chemistry of meteoritic kirschteinite. *Eur. J. Mineral.*, **9**, 969-973.
- Fournier P.G., Fournier J., Bellaoui B. & Pit R. (1995) : Effet du pH sur les résultats de lixiviation. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **320**, II, 43-50.
- Freyssinet P., Itard Y., Azaroual M., Clozel B., Piantone P. & Guyonnet D. (1999) : Chemical evolution and leachate mass balance of MSW bottom ash submitted to weathering. *In Waste Stabilization and Environment* (J. Méhu, L. Grelier-Volatier et T. Burleigh, eds.). *Proceedings Lyon, France*, 92-96.
- Freyssinet P., Piantone P., Azaroual M., Itard Y., Clozel B., Baubron J.C., Hau J.M., Guyonnet D. Guillou-Frottier L., Pillard F. & Jezquel P. (1998) : Evolution chimique et minéralogique des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères au cours de la maturation. *Document du BRGM N° 280*, 146 p.

- Fuller C.C., Davis J.A. & Waychunas G.A. (1993) : Surface chemistry of ferrihydrite : Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 2271-2282.
- Gadeau R. (1959) : Métaux non ferreux : cuivre, zinc, plomb, étain, nickel. *Librarie Armand Colin, Paris*
- Gardner K.H. & Theis T.L. (2000): A dynamic approach to the assessment of leaching behavior. *In Waste Materials in Construction (WASCON 2000)* (Woolley G.G., Goumans J.J.J.M., Wainwright P.J., eds.) *Elsevier Sciences*, 927-939.
- Gaskova O., Azaroual M. & Piantone P. (1999): Arsenic behaviour in subsurface hydrogeochemical systems – a Critical review of thermodynamic data for minerals and aqueous species of arsenic. *Rapport du BRGM, R 40629*, 47 p.
- Gasser U.G., Walker W.J., Dahlgren R.A., Borch R.S. & Burau R.G. (1996): Lead release from smelter and mine waste impacted materials under simulated gastric conditions and relation to speciation. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 761-769.
- Gee C., Ramsey M.H., Maskall J. & Thornton I. (1997): Mineralogy and weathering processes in historical smelting slags and their effect on the mobilisation of lead. *J. Geochem. Explor.* **58**, 249-257.
- Gervais C., Barna R., Moszkowicz P. & Méhu J. (1999): Leaching behaviour of construction materials containing waste in specified conditions: case of primary lead and zinc slags. *In Waste Stabilization and Environment* (J. Méhu, L. Grenier-Volatiér & T. Burleigh, eds.) posters, *Proceedings Lyon, France*, 329-348.
- Gilchrist J.D. (1989) : Extraction metallurgy.- 3rd Edition, *Pergamon Press, Oxford*, 431 p.
- Gill C.B. (1980) : Nonferrous extractive metallurgy. *John Wiley & Sons, New York*, 346 p.
- Gin S., Godon N., Mestre J.P. & Vernaz E.Y. (1994) : Experimental investigation of aqueous corrosion of R7T7 nuclear glass at 90°C in the presence of organic species. *Appl. Geochem.*, **9**, 255-269.
- Gislason S.R., Veblen D.R. & Livi K.J.T. (1993) : Experimental meteoric water-basalt interactions : Characterization and interpretation of alteration products. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 1459-1471.
- Goffe B. (1977): Succession of subfacies métamorphiques en Vanoise méridionale (Savoie). *Contr. Miner. Petr.*, **62**, 23-41.
- Grenthe I., Stumm W., Laaksuharju M., Nilsson A.C. & Wikberg P. (1992): Redox potentials and redox reactions in deep groundwater systems. *Chem. Geol.*, **98**, 131-150.
- Hall G.E.M., Vaive J.E., Beer R. & Hoashi M. (1996) : Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction. *J. Geochem. Explor.*, **56**, 59-78.

- Hampejs V. (ed.) (1971) : Jubilé de l'usine métallurgique de Příbram (*Jubilea příbramských kovohuti*). *Oblastní muzeum Podbrdská v Příbrami*, 268 p. (en tchèque)
- Hansen M. & Anderko K. (1958) : Constitution of binary alloys. 2nd Edition, *McGraw-Hill Book Company, New York*.
- Hem J.D. & Lind C.J. (1983): Non-equilibrium models for predicting forms of precipitated manganese oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 2037-2046.
- Herbert R.B. Jr (1996) : Metal retention by iron oxide precipitation from acidic ground water in Dalarna, Sweden. *Appl. Geochem.*, **11**, 229-235.
- Herbillon A.J. & Tran Vinh An J. (1969): Heterogeneity in silicon-iron mixed hydroxides. *J. Soil Sci.*, **20**, 223-235.
- Heynen J.J.M., Comans R.N.J., Honders A., Frapporti G., Keijzer J. & Zevenbergen C. (1997) : Development of fast testing procedures for determining the leachability of soils contaminated by heavy metals. In WASCON '97 – Waste Materials in Construction. Putting the Theory into the Practice (J.J.J.M. Goumans, G.J. Senden & H.A. van der Sloot, eds.) *Proceedings, Houthem St. Gerlach, Netherlands*, 679-687.
- Hrabák J. (1902) : Les activités minières et métallurgiques dans le Royaume tchèque (*Hornictví a hutnictví v Království českém*). *kommissé knihkupectví Fr. Řivnáče, Praha*, 331 p. (en tchèque)
- Huggins F.E., Virgo D. & Huckenholz H.G. (1977a): Titanium-containing silicate garnets. I. The ditribution of Al, Fe³⁺, and Ti⁴⁺ between octahedral and tetrahedral sites. *Am. Mineral.*, **62**, 475-490.
- Huggins F.E., Virgo D. & Huckenholz H.G. (1977b): Titanium-containing silicate garnets. II. The crystal chemistry of melanites and schorlomites. *Am. Mineral.*, **62**, 646-665.
- Jain A., Raven K.P. & Loeppert R.H. (1999) : Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite : surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry. *Env. Sci. Technol.*, **33**, 1179-1184.
- Jambor J.L. (1994) : Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. In The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes (Blowes D.W. & Jambor J.L. (eds.)). *Short Course Handbook, Waterloo, Ontario*, 59-101.
- Janzen M.P., Nicholson R.V. & Scharer J.M. (2000) : Pyrrhotite reaction kinetics : reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **64**, 9, 1511-1522.
- JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) (1997) : Powder diffraction Files, Swarthmore, PA. International Centre for Diffraction Data.

- Jenkins D., Snoeyink V.L., Ferguson J.F. & Leckie J.O. (1980): Water Chemistry. Laboratory manual. 3rd Edition. *John Wileys & Sons, New York.*, 183 p.
- Jercinovic M.J., Keil K., Smith M.R. & Schmitt R.A. (1990): Alteration of basaltic glasses from north-central British Columbia, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 2679-2696.
- Ježek (1924): Présence de l'or à Smolotely, Líšnice et Nepřejov (*Výskyt zlata u Smolotel, Líšnice et Nepřejova*). *Naše hory a hutě*, 4, 102-103, Kladno In Bernard J.H. & Pouba Z. (ed.) (1986) (en tchèque)
- Johnson C.A. & Thornton I. (1987): Hydrological and chemical factors controlling the concentrations of Fe, Cu, Zn and As in a river system contaminated by acid mine drainage. *Water Res.*, **21**, 3, 359-365.
- Kaláč P., Burda J. & Stašková I. (1991): Concentration of lead, cadmium, mercury and copper in mushrooms in the vicinity of a lead smelter. *Sci. Total Environ.*, **105**, 109-119.
- Karathanasis A.D. & Thompson Y.L. (1995): Mineralogy of iron precipitates in a constructed acid mine drainage wetland. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **59**, 1773-1781.
- Karthikeyan K.G., Elliot H.A. & Cannon F.S. (1997): Adsorption and coprecipitation of Cu with the hydrous oxides of iron and aluminium. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2721-2725.
- Knauss K.G. & Wolery T.J. (1986): Dependence of albite dissolution kinetics on pH and time at 25°C and 70°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 2481-2497.
- Kopičková B. (1986): La chronique de l'usine métallurgique de Příbram (*Kronika příbramských Kovohutí*). *Práce Praha*, 128 p. (en tchèque)
- Kostka J.E. & Luther G.W. (1994): Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 1701-1710.
- Krause E. & Ettl V.A. (1988): Solubility and stability of scorodite $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – new data and further discussion. *Am. Mineral.*, **73**, 850-854.
- Kretz R. (1983): Symbols for rock-forming minerals. *Am. Mineral.* **68**, 277-279.
- Kucha H., Martens A., Ottenburgs R., De Vos, W. & Viaene, W. (1996): Primary minerals of Zn-Pb mining and metallurgical dumps and their environmental behaviour at Plombières, Belgium. *Environ. Geol.*, **27**, 1-15.
- Kudrnáč J. (1987): Recherches archéologiques des anciens travaux miniers dans la vallée de Litavka et des mines d'or moyenâgeux à Čelina (*Archeologické výzkumy hornických stařin v povodí Litavky a středověkých zlatodolů u Čeliny*).- Vlastivědný sborník Podbrdská **38-39**, 221-245. (en tchèque)

- LaGrega M.D., Buckingham P.L. & Evans J.C. (1994) : Hazardous waste management. *McGraw-Hill, Inc. New York*.
- Langmuir D. (1997): Aqueous environmental geochemistry. *Prentice Hall, New Jersey*, 600p.
- Langmuir D., Mahoney J., MacDonald A. & Rowson J. (1999) : Predicting arsenic concentrations in the porewater of buried uranium mill tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 19/20, 3379-3394.
- Lasaga A.C. (1984) : Chemical kinetics of water-rock interactions. *J. Geophys. Res.*, **89**, B6, 4009-4025.
- Lasaga A.C., Soler J.M., Ganor J., Burch T.E. & Nagy K.L. (1994): Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 2361-2386.
- Lastra R., Carson D. & Koren D. (1998): Mineralogical characterization of leachable elements in ten slags from Canadian non-ferrous sulfide smelters. In Waste Characterization and Treatment Symposium (W. Petruk, ed.). *SME, Littleton, CO, USA*, 79-90.
- Laxen D.P.H. (1984) : Adsorption of Cd, Pb and Cu during the precipitation of hydrous ferric oxide in a natural water. *Chem. Geol.*, **47**, 321-332.
- Le Forestier L. & Libourel G. (1998) : Characterization of flue gas residues from municipal solid waste combustor. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2250-2256.
- Lehmann J. & Roux J. (1984) : Synthèse de spinelles riches en silicium et modélisation de la mise en solution du silicium dans les spinelles (Ni, Mg)Al₂O₄. *C. R. Acad. Sc. Paris*, série II, **14**, 957-960.
- Lide D.R. (1998) : Handbook of chemistry and physics, *CRC Press, Boca Raton-New York*, 78th edition 1997-1998.
- Lindsay W.L. (1979): Chemical equilibria in soils. *Wiley New York*.
- Macquet C. & Thomassin J.H. (1992): Archaeological glasses as modeling of the behavior of buried nuclear waste glass. *Appl. Clay Sc.* ; **7**, 17-31.
- Magonthier M.C., Petit J.C. & Dran J.C. (1992) : Rhyolitic glasses as natural analogues of nuclear waste glasses : behaviour of an Icelandic glass upon natural aqueous corrosion. *Appl. Geochem.*, (suppl. 1), 83-93.
- Mahé-Le Carlier C. (1997) : Caractérisation pétrographique et chimique d'analogues de déchets vitrifiés actuels : les scories de la métallurgie ancienne. Etude de l'altération naturelle et expérimentale. *thèse INPL Nancy*, 337 p.
- Mahé-Le Carlier, C., Le Carlier de Veslud, C., Ploquin, A. & Royer, J.J. (2000): L'altération naturelle des scories de la métallurgie ancienne: un analogue de déchets vitrifiés. *C. R. Acad. Sci. Paris* série II **330**, 179-184.

- Mandin D. (1999): Which application for lead and zinc primary smelter slag? *In Waste Stabilization and Environment* (J. Méhu, L. Grenier-Volatie & T. Burleigh, eds.) posters, *Proceedings Lyon, France*, 305-310.
- Martínez C. E. & McBride M.B. (1998): Solubility of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxides. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 743-748.
- McCarthy D.K., Moore J.N. & Marcus W.A. (1998): Mineralogy and trace element association in an acid mine drainage iron oxide precipitate; comparison of selective extractions. *Appl. Geochem.*, **13**, 165-176.
- McGregor R.G., Blowes D.W., Jambor J.L. & Robertson W.D. (1998): The solid-phase control on the mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada. *J. Cont. Hydrol.*, **33**, 247-271.
- Meagher E.P. (1982) : Silicate garnets. *In Orthosilicates. Reviews in Mineralogy*, vol. 5, 2nd edition (Ribbe P.H., ed.), Mineralogical Society of America, *BookCrafters, Chelsea, Michigan, USA*. 25-58.
- Meima J.A. & Comans R.N.J. (1997) : Geochemical modeling of weathering reactions in municipal solid waste incinerator bottom ash. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1269-1276.
- Meima J.A. & Comans R.N.J. (1998) : Application of surface complexation/precipitation modeling to contaminant leaching from weathered municipal solid waste incinerator bottom ash. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 688-693.
- Meima J.A. & Comans R.N.J. (1999) : The leaching of trace elements from municipal solid waste incinerator bottom ash at different stages of weathering, *Appl. Geochem.*, **14**, 159-171.
- Merrington G. & Alloway B.J. (1993) : Leaching characteristics of heavy metals from three historical Pb-Zn mine tailings heaps in the United Kingdom. *Trans. Instn Min. Metall. (sect. A : Min. industry)*, **102**, A75-82.
- Michard G. (1989) : Equilibres chimiques dans les eaux naturelles. *Publisud, Paris*.
- Millero F.J., Zhang J.Z., Lee K. & Campbell D.M. (1993) : Titration alkalinity of sewerage. *Mar. Chem.*, **44**, 153-165.
- Morimoto N. & Koto K. (1970) : Phase relation of the Cu-S system at low temperatures : stability of anilite. *Am. Mineral.*, **55**, 106-117.
- Morimoto N. & Kullerud G. (1963) : Polymorphism in digenite. *Am. Mineral.*, **48**, 110-123.
- Morimoto N. & Kullerud G. (1966) : Polymorphism on the $\text{Cu}_5\text{FeS}_4 - \text{Cu}_9\text{S}_5$ join. *Z. Kristallogr.*, **123**, 235-254.
- Morimoto N. (1989) : Nomenclature of pyroxenes, *Can. Mineral.*, **27**, 143-156.

- Neiser J., Hauzar I., Kraitr M., Nassler J. & Smolek P. (1987) : Fondaments de la production chimique (*Základy chemických výroby*). SPN, Praha, 253 p. (en tchèque)
- Nesbitt H.W. & Reinke M. (1999) : Properties of As and S at NiAs, NiS and Fe_{1-x}S surfaces, and reactivity of niccolite in air and water. *Am. Mineral.*, **84**, 639-649.
- Pages web (site internet) de Kovohutě Příbram a.s. (<http://www.kovopb.cz>) (en tchèque)
- Pages web de European Network for Harmonization of Leaching/Extraction Tests : <http://www.ecn.nl/document/leaching>
- Pages web du Ministère de l'environnement de la République tchèque : <http://www.env.cz>
- Pages web de l'Institut de météorologie (ČHMÚ): <http://www.chmi.cz>
- Pages web de Office of Groudwater and Drinking Water (OGWDW): <http://www.epa.gov/OGWDW/wot/appa.html>
- Parfitt R.L. & Smart R.St.C. (1978): The mechanism of sulfate adsorption on iron oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **42**, 48-50.
- Parfitt R.L., van der Gaast S.J. & Childs C.W. (1992): A structural model for natural siliceous ferrihydrite. *Clays Clay Miner.*, **40**, 675-681.
- Parkhurst D.L. & Appelo C.A.J. (1999) : User's guide to PHREEQC (version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. *U.S. Geological Survey Report 99-4259, Denver, Colorado*, 312 p.
- Parkhurst D.L. (1995) : User's guide to PHREEQC - a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations. *U.S. Geological Survey Report 95-4227, Lakewood, Colorado*, 143 p.
- Pascal P. (1933) : Traité de chimie minérale, tome IX.- Masson, Paris, 932 p.
- Pauliš P., Miláček Z. & Ševců J. (1989) : Les minéraux des scories de Kutná Hora (*Minerály kutnohorských strusek*). *Bull. min.-petr. odd. NM v Praze*, **6**, 204-207 (en tchèque).
- Pawlek F. (1983) : Metallhüttenkunde. *Verlag Walter de Gruyter, Berlin-New York*, 500-528. (en allemand).
- Pehlke R.D. (1973) : Unit processes of extractive metallurgy. *American Elsevier Publishing*, 396 p.
- Petit J.C., Della Mea G., Dran J.C., Magonthier M.C., Mando P.A. & Paccagnella A. (1990): Hydrated-layer formation during dissolution of complex silicate glasses and minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 1941-1955.

- Piantone P., Bodéan F. & Johan Z. (1997) : Debriefing report on the visit to Příbram (Czech Republic) from the 15th to 21st of June 1997. *Rapport BRGM*, 13 p.
- Pierce M.L. & Moore C.B. (1982): Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Res.*, **16**, 1247-1253.
- Píša M. et al. (1976) : Géologie et métallogenèse de la région minière de Příbram (rapport final de projet de recherche. Rapport non publié, Geofond Praha *In* Bernard J.H. & Pouba Z. (ed.)(1986)(en tchèque)
- Püllenbergh R. & Höhn R. (1999): Schlacken in der Bleimetallurgie.- Heft 83 der Schriftenreihe der GDMB, Schlacken in der Metallurgie, 17-19 Mars 1999 Aachen, 81-94 (en allemand).
- Raven K. P., Jain A. & Loeppert R.H. (1998) : Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite : kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 344-349.
- Règlement tchèque 338/1997 (Loi des déchets, Ministère de l'environnement, Prague République tchèque) (en tchèque).
- Ribbe P.H. (1972) : Sulfide Mineralogy. Short course notes, vol. 1, Mineralogical Society of America. *Southern Printing Co.*, Blacksburg, Virginia
- Rickwood P.C. (1968) : On recasting analyses of garnet into end-member molecules. *Contr. Miner. Petr.*, **18**, 175-198.
- Rieuwerts J. (1993) : Heavy metal contamination of soils in the vicinity of a secondary lead smelter in the Czech Republic. thèse, *University of London, Centre for Environmental Technology*, 138 p.
- Rieuwerts J. & Farago M. (1996) : Heavy metal pollution in the vicinity of a secondary lead smelter in the Czech Republic. *Appl. Geochem.*, **11**, 17-23.
- Rose S. & Elliott W.C. (2000) : The effect of pH regulation upon the release of sulfate from ferric precipitates formed in acid mine drainage. *Appl. Geochem.*, **15**, 27-34.
- Roseboom E.H. (1966) : An investigation of the system Cu-S and some natural copper sulfides between 25° and 700°C. *Econ. Geol.*, **61**, 641-672.
- Rosenqvist T. (1983) : Principles of extractive metallurgy. 2nd edition, *McGraw-Hill Book Company, New York*, 506 p.
- Sato M. (1992): Persistency-field Eh-pH diagrams for sulfides and their application to supergene oxidation and enrichment of sulfide ore bodies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 3133-3156.
- Schecher W.D. & McAvoy D.C. (1991) : MINEQL⁺ - A chemical equilibrium program for personal computers – User's manual version 2.1. *Edgewater, Maryland, Environmental Research Software*.

- Schott J. & Berner R.A. (1983): X-ray photoelectron studies of the mechanism of iron silicate dissolution during weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 2233-2240.
- Schott J., Berner R.A. & Sjöberg E.L. (1981): Mechanism of pyroxene and amphibole weathering – I. Experimental studies of iron-free minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 2123-2135.
- Schwertmann U. & Fechter H. (1982): The point of zero charge of natural and synthetic ferrihydrites and its relation to adsorbed silicate. *Clay Miner.*, **17**, 471-478.
- Scott P.W., Critchley S.R. & Wilkinson F.C.F. (1986) : The chemistry and mineralogy of some granulated and pelletized blastfurnace slags. *Mineral. Mag.*, **50**, 141-147.
- Scott S.D. & Barnes H.L. (1971) : Sphalerite geothermometry and geobarometry. *Econ. Geol.*, **66**, 653-669.
- Scott S.D. & Barnes H.L. (1972) : Sphalerite-wurtzite equilibria and stoichiometry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**, 1275-1295.
- Segnit E.R. (1962) : *J. Am. Cer. Soc.*, **45**, p. 600 In Clevinger et al. (1995)
- Shannon R.D., Iishi K., Allik T.H., Rossman G.R. & Liebertz J. (1992): Dielectric constant of Bao and melilites and the oxide additivity rule. *Eur. J. Mineral.*, **4**, 1241-1249.
- Shcheka S.A., Romanenko I.M. & Chubarov V.M. (1977): *Contr. Miner. Petr.*, **63**, 103-111 In Lehmann J. & Roux J. (1984).
- Shum M. & Lavkulich L. (1998) : Speciation and solubility relationship of Al, Cu and Fe in solutions associated with sulfuric acid leached mine waste rock. *Environ. Geol.*, **38** (1), 59-68.
- Škvor V. et al. (1979) : Région de Teplá-Barrandien. Géologie et problèmes des gisements. rapport non publié, Geofond Praha In Bernard J.H. & Pouba Z. (ed.) (1986) (en tchèque)
- Slavík (1914) : Die Goldquartzgange Mittelsbohemens. *Zeitschr. prakt. Geol.*, **22**, 343-352, Freiberg In Bernard J.H. & Pouba Z. (ed.) (1986) (en allemand)
- Smets B.M.J. & Lommen T.P.A. (1982): The leaching of sodium containing glasses: ion-exchange or diffusion of molecular water? *J. de Phys.*, **43/C9**, 649-652.
- Smithells C.J. (ed.) (1962) : Metals reference book. 3rd Edition, Butterworths, London. 1087p.
- Smithells C.J. (ed.) (1976) : Metals reference book. 5th Edition, Butterworths, London & Boston. 1566 p.
- Standard methods for the examination of water and wastewater (1976), 14th Edition, *American Public Health Association, American Water Works Association, and Water*

Pollution Control Federation ; American Public Health Association, Washington, D.C. (in Wolery, 1992).

- Stevenson F.J. (1967): Organic acids in soils. *In Soil Biochemistry* (McLaren A.D. & Peterson G.H., eds.), *Marcel Dekker*, 119-146. (*in Eick et al., 1996*)
- Stočes B. (1918) : La succession des formations métallogéniques liées au granite de Bohême centrale. *Hor.-hut. listy* **19**, 12, pp 147-149 *In Bernard J.H. & Pouba Z. (ed.) (1986) (en tchèque)*
- Strömberg B. & Banwart S. (1994): Kinetic modelling of geochemical processes at the Aitik mining waste rock site in northern Sweden. *App. Geochem.*, **9**, 583-595.
- Strömberg B. & Banwart S. (1999a): Experimental study of acidity consuming processes in mining waste rock: some influences of mineralogy and particle size. *Appl. Geochem.*, **14**, 1-16.
- Strömberg B. & Banwart S. (1999b) : Weathering kinetics of waste rock from the Aitik copper mine, Sweden : scale dependent rate factors and pH controls in larges column experiments. *J. Cont. Hydrol.*, **39**, 59-89.
- Tack F.M., Callewaert O.W.J.J. & Verloo M.G. (1996): Metal solubility as a function of pH in a contaminated, dredged sediment affected by oxidation. *Environ. Pollut.*, **91**, 199-208.
- Thomassin J.H. (1984): Etude expérimentale de l'altération des verres silicatés dans l'eau douce et en milieu océanique: apport des méthodes d'analyse de surface des solides. *Thèse Université d'Orléans*, 215 p.
- Touray J.C. (1980): La dissolution des minéraux. Aspect cinétiques. *Masson Paris*, 109 p.
- Traber D., Mäder U. & Eggenbergen U. (1998) : Petrology, geochemistry and leaching behaviour of a high temperature municipal solid waste incinerator residue. *Mineral. Mag.*, **62A**, Goldschmidt Conference Toulouse 1998, 1533-1534.
- van der Sloot H.A, Rauret G., Hohlberg I., Schiessl P., Hjelmar O., Méhu J., Heasman L., van den Berg M.J. (1999) : Network on harmonization of leaching/extraction tests. *In Waste Stabilization and Environment* (J. Méhu, L. Grenier-Volatie & T. Burleigh, eds.), *Proceedings Lyon, France*, 255-263.
- van der Sloot H.A. (1996) : Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification. *Waste Manage.*, **16(1-3)**, 65-81.
- van der Sloot H.A., Comans R.N.J. & Hjelmar O. (1996) : Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils. *Sci. Total. Environ.*, **178**, 111-126.

- Velbel M.A. (1990) : Influence of temperature and mineral surface characteristics on feldspar weathering rates in natural and artificial systems : a first approximation. *Water Resour. Res.*, **26**, 12, 1049-3053.
- Vurm K. (1997) : Influences environnementale provoquées par des anciennes activités métallurgiques (*Vlivy historické činnosti na životní prostředí*). exposé sur le symposium « Příbram minière dans la science et la technique 1997 » 4 p. (en tchèque)
- Vurm K. (1999) : Suivant l'histoire de la plus ancienne usine métallurgique dans la région de Příbram (*Za historii nejstarší stříbrné hutě na Příbramsku*). *Plumbum*, **2**, 12, p.6 (en tchèque)
- Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L. & Nuttal R.L. (1992): The NBS tables of chemical and thermodynamic properties: selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, 2, 392.
- Waychunas G.A., Rea B.A., Fuller C.C. & Davis J.A. (1993): Surface chemistry of ferrihydrite : Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 2251-2269.
- Wearing E. (1982) : Microscopic rods in metallurgical slags. *Mineral. Mag.*, **46**, 441-444.
- Wearing, E. (1983) : Crystal-liquid partition coefficients for pyroxene, spinels, and melilite, in slag. *Mineral. Mag.*, **47**, 335-345.
- Welch A.H. & Lico M.S. (1998): Factors controlling As and U in shallow ground water, southern Carson Desert, Nevada. *Appl. Geochem.*, **13** (4), 521-539.
- Welch A.H., Westjohn D.B., Helsel D.R. & Wanty R.B. (2000): Arsenic in ground water of the United States: Occurrence and geochemistry. *Ground Water*, **38** (4), 589-604.
- White A.F. & Claasens H.C. (1980) : Kinetic model for the short-term dissolution of a rhyolitic glass. *Chem. Geol.*, **28**, 91-109.
- Whitfield M. (1974) : Thermodynamic limitations on the use of the platinum electrode in Eh measurements. *Limnol. Oceanogr.*, **19**, 857-865 (*in* Shum & Lavkulich, 1998)
- Whiting A.H. (1992): The thermodynamic and geochemistry of arsenic, with application to subsurface waters at the Sharon Steel superfund site at midvale, Utah. *Thesis Colorado School of Mines, Golden, CO*, 220 p. (*in* Glaskova et al., 1999 et *in* Langmuir et al., 1999).
- Wilkie J.A. & Hering J.G. (1996): Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effect of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloid Surface A, Physiochem. Eng. Aspects.*, **107**, 97-110.
- Wogelius R.A. & Walther J.V. (1991) : Olivine dissolution at 25°C : Effect of pH, CO₂, and organic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 943-954.

- Wogelius R.A. & Walther J.V. (1992): Olivine dissolution kinetics at near-surface conditions. *Chem. Geol.*, **97**, 101-112.
- Wolery T.J. (1979) : Calculation of Chemical Equilibrium between Aqueous Solutions and Minerals : The EQ3/6 Software Package. *Lawrence Livermore National Laboratory*, UCRL-52658
- Wolery T.J. (1992) : EQ3NR, A computer Program for Geochemical Aqueous Speciation-Solubility Calculations : Theoretical Manual, User's Guide, and Related Documentation (Version 7.0). *Lawrence Livermore National Laboratory*, UCRL-MA-110662 PT III, 246 p.
- Zevenbergen C., Van Reeuwijk L.P., Bradley J.P., Bloemen P. & Comans R.N.J. (1996) : Mechanism and conditions of clay formation during natural weathering of MSWI bottom ash. *Clays Clay Miner.*, **44**, 4, 546-552.
- Zevenbergen C. (1994): Natural weathering of MSW bottom ash. *PhD thesis University of Utrecht, the Netherlands*. In Eusden et al. (1999)

ANNEXES

- Annexe 1a – Méthodes analytiques
- Annexe 1b – Logiciels spécifiques
- Annexe 2a – Calcul de Fe^{2+} et Fe^{3+} dans la structure d'un spinelle
- Annexe 2b – Calcul de formule structurale d'un spinelle
- Annexe 2c – Estimation de la teneur en Fe^{3+} des silicates et oxydes à partir de leur analyse à la microsonde électronique
- Annexe 2d – Variation de composition chimique des phases principales des laitiers et des scories (% pondéraux)
- Annexe 3 – Analyses des lixiviats
- Annexe 4 – Fichiers d'entrée dans le code PHREEQC-2

[1] Analyses des phases solides

MEB (microscopie électronique à balayage) (ESEM, Université d'Orléans)

Les analyses préliminaires des solides en lames minces et sections polies ont été réalisées au microscope électronique à balayage JEOL JSM 6400, dans les conditions analytiques suivantes : tension d'accélération 1kV-40kV, résolution : électrons secondaires – 35 Å à 35 kV- distance de travail 8 mm, électrons rétrodiffusés – 100 Å. Analyse EDS : détecteur KEVEX modèle Delta, équipé d'une fenêtre ultrafine (0,25 µm). Pour le traitement des spectres l'appareil utilise le logiciel WINSEM.

MET (microscopie électronique à transmission) (Faculté de Sciences, Univ. d'Orléans)

La caractérisation des phases minérales néoformées a été réalisée au microscope électronique à transmission (MET ; STEM) JEOL 100 CX, à résolution de 5 Å, travaillant à 100 kV. Les analyses EDS (éléments de masse atomique 10-98) s'effectuent en utilisant un appareillage TRACOR équipé d'une diode Si-Li. Les microdiffractions électroniques ont également été réalisées.

DRX (diffractométrie des rayons X)

Une petite quantité d'échantillon a été cassée avec un marteau et broyée dans un mortier automatique en agate (appareil Fritsch pulverisette), suivi d'un rebroyage manuel dans un mortier en agate.

- L'analyse DRX des laitiers et scories a été réalisée en utilisant un diffractomètre SIEMENS D-500 (ESEM, Université d'Orléans) avec un tube de Cu K α (1,5406Å) et un monochromateur arrière. Les conditions d'analyse ont été les suivantes : temps de comptage 10 sec, pas 0,01 °, mesure de 5 °-60 °(80 °), à 25 mA et 35kV. Pour la recherche des pics, un enlèvement du bruit de fond, un enlèvement de K α 2, et un lissage éventuel du spectre ont été appliqués.
- L'analyse DRX de clinopyroxène a été effectuée après un microprélèvement en utilisant la méthode Debye-Scherrer (BRGM, Orléans), avec une chambre de 360 mm de circonférence (114,6 mm de diamètre), équipée d'un porte-échantillon de Gandolfi. L'appareil est équipé d'un générateur Philips PW 1730, d'un tube de Cu K α (1,5406 Å). Les conditions d'analyse ont été les suivantes : exposition environ 3 heures, à 30 mA et 40 kV.
- L'analyse DRX des phases secondaires échantillonnées *in situ* a été effectuée par un diffractomètre DRON 2.1 (Institut de géochimie, minéralogie et matières premières, Université Charles de Prague), avec une tube de Cu (1,5406 Å) et un monochromateur arrière en graphite. Conditions d'analyse : mesure de 3 – 60 degrés, pas 0,05°, temps de mesure 5 sec, à 30 kV et 20 mA. Un porte-échantillon en silicium non-diffractant a été utilisé pour les analyses. Un logiciel Bede ZDS, version 1.99, équipé d'une base de données PDF2 contenant des phases minérales et organiques (selon JCPDS), a été appliqué pour l'évaluation des analyses.
- L'analyse DRX des phases néoformées dans la solution après la lixiviation a été réalisée par la méthode de Debye-Scherrer (Institut de géochimie, minéralogie et matières premières, Université Charles de Prague), avec une tube de Cu, un filtre de Ni, une chambre Philips de 360 mm de circonférence (114,6 mm en diamètre). L'appareil travaille à 40 kV et 30 mA (source MIKROMETA), l'échantillon est déposé sur un support en

fibres de verre est exposé pendant 24 heures. Les diffractogrammes sur film ont été mesurés manuellement et évalués en utilisant (i) les tableaux JCPDS (recherche manuelle) ou (ii) le logiciel Bede ZDS équipé d'une base de données PDF.

Microsonde électronique (BRGM-CNRS, Orléans)

Pour des analyses chimiques ponctuelles une microsonde électronique CAMECA SX-50 a été utilisée. Conditions d'analyses :

- *Programme silicates* – tension d'accélération 15 kV, intensité du courant 12 nA, surface du spot $1 \mu\text{m}^2$, temps de comptage sur les pics : 8 sec (Si, Al, Ti, K, Na, Mg, Mn, Fe, Ca, Ba, P, Zn, Cr, Ni, Cl, S), 16 sec (As, Pb), programme de correction PAP.

élément	raie analysée	standard	élément	raie analysée	standard
Si	K α	NaAlSi ₃ O ₈ nat.	Ba	L α	BaSO ₄ nat.
Al	K α	Al ₂ O ₃ nat.	P	K α	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl) nat.
Ti	K α	MnTiO ₃ syn.	Zn	K α	ZnO nat.
K	K α	KAlSi ₃ O ₈ nat.	Pb	M α	PbS nat.
Na	K α	NaAlSi ₃ O ₈ nat.	As	L α	AsGa syn.
Mg	K α	(Mg,Fe) ₂ SiO ₄ nat.	Cr	K α	Cr ₂ O ₃ nat.
Mn	K α	MnTiO ₃ syn.	Ni	K α	NiO nat.
Fe	K α	Fe ₂ O ₃ nat.	S	K α	FeS ₂ nat.
Ca	K α	Ca ₃ Fe ₂ Si ₃ O ₁₂ nat.	Cl	K α	Pb ₅ (VO ₄) ₃ Cl nat.

- *Programme sulfures* – tension d'accélération 20 kV, intensité du courant 20 nA, surface du spot $1 \mu\text{m}^2$, temps de comptage sur les pics 10 sec pour tous les éléments analysés, programme de correction PAP.

élément	raie analysée	standard	élément	raie analysée	standard
Zn	K α	ZnS nat.	Cu	K α	métal pur
Sn	L α	SnO ₂ nat.	Pb	M α	PbS nat.
Fe	K α	FeS ₂ nat.	Si	K α	NaAlSi ₃ O ₈ nat.
S	K α	FeS ₂ nat.	Sb	K α	Sb ₂ S ₃ nat.
As	L α	AsGa syn.	Ca	K α	Ca ₃ Fe ₂ Si ₃ O ₁₂ nat.
Ni	K α	métal pur	Cl	K α	Pb ₅ (VO ₄) ₃ Cl nat.
Ag	L α	métal pur			.

Analyse de surface XPS (ESCA) (ESEM, Université d'Orléans)

Un spectromètre AEI ES 200B, équipé d'une anticathode de magnésium a été utilisé. Les rayons X ont été émis à 12 kV et 20 mA. Les raies analysées sont Si_{2p}, Ca_{2p}, Fe_{3p}, O_{1s}, Pb_{4f}, Al_{2p}. La raie du carbone (C_{1s}) sert de référence pour l'énergie de liaison. Dans certains échantillons les raies de S (S_{2p}) et de Zn (Zn_{2p}) ont été détectées. L'énergie de liaison en eV (définition de forme de liaison d'espèce) a été mesurée, ainsi que les rapports atomiques des éléments Ca/Si, Pb/Si, Fe/Si, Al/Si.

Analyse B.E.T. (ESEM, Université d'Orléans)

Une analyse de surface spécifique en utilisant une isotherme d'adsorption d'azote a été effectuée en utilisant l'appareil ASAP 2000 (produit de Micromeretic). La surface spécifique des fractions <0,5 mm, 0,5-1 mm, 1-2 mm et 2-5 mm a été mesurée.

[2] Analyses des solutions :

Mesure de pH

Un pH-mètre METER LAB™ PHM 201 de Radiometer Copenhagen a été utilisé. Ce pH-mètre est équipé d'une électrode de verre combinée avec de la calomel. Les étalons : tampons pH 4,01 et 7, fabriqués par Reagecon, Shannon, Irlande (certifiés à étalons N.I.S.T.).

Mesure de Eh

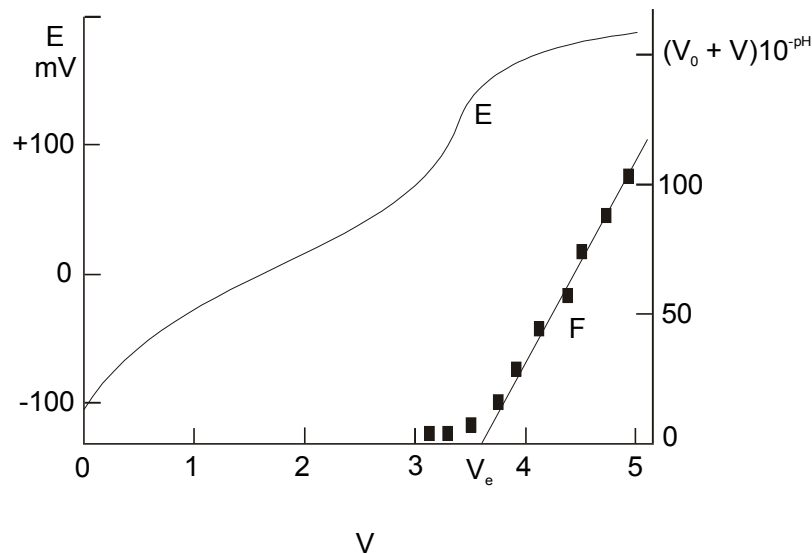
Un Eh-mètre MICROPROCESSOR pH METER WTW pH96 fabriqué par WTW (Wissenschaftlich-technische Werkstätten G.M.B.H), Weilheim, Allemagne a été utilisé pour les mesures de Eh. Il est équipé d'une redox électrode Pt 4805 (Ag/AgCl), normalisée contre une électrode d'hydrogène (correction par un ajout de +206 mV à 20°C, +207 mV à 25°C). Les étalons : Redox Analyform de Labosi, France (-124,8 mV à 25°C).

Mesure de conductivité (κ)

Un appareil MICROPROCESSOR CONDUCTIVITY METER LF 96 de WTW avec une sonde TetraCon 96 a été utilisé. Les étalons : HANNA instruments - 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 25°C

Mesure de l'alcalinité

L'alcalinité a été mesurée par le microtitrage par l'acide sulfurique (1 ml de $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \mu\text{e}$) en utilisant un autotitrateur Metrolum Dosimat 665 avec le pH-mètre pH METER 691. Les mesures ont été effectuées dans 10 ml de solution, le volume équivalent a été déterminé en utilisant la fonction de Gran (cf. ci-après).



Détermination du volume équivalent par la méthode de Gran. E représente le potentiel mesuré à l'électrode de verre en fonction du volume V d'acide ajouté. $(V_0 + V) 10^{-\text{pH}}$ est la fonction de Gran qui permet la détermination du volume équivalent V_e . [V_0 est le volume d'échantillon, V est un volume de l'acide fort] (selon Michard, 1989).

Electrophorèse capillaire (ISTO, laboratoire de hydrogéologie, Université d'Orléans)

Un appareil WaterQuanta (Millipore) a été utilisé pour le dosage des anions (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) et des cations majeurs (NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Li^+). Les étalons fabriqués à partir des solution analytiques pour les anions ont été utilisés. Pour une analyse des cations

majeurs, les étalons suivants ont été fabriqués à partir des sels minéraux et contrôlés par le dosage à l'absorption atomique (sauf NH₄):

<i>mg/l</i>	Etalon 1	Etalon 2	Etalon 3	Etalon 4
NH₄	2	1,5	1	0,5
K	12,5	10	7,5	5
Ca	126	97	76	37
Na	23	16	11	7
Sr	2,5	1,8	1,2	0,6
Mg	17	12	7	2
Ba	25	20	15	10
Li	1,7	1,2	0,8	0,4

Spectroscopie ICP (ISTO, laboratoire d'analyse chimique, Université d'Orléans)

Pour une analyse de Si, Al, Fe, Mn, Zn et Pb un spectroanalyseur ICP ISA Jobin-Yvon JY38 plus a été utilisé. Cet appareil est équipé d'une source de plasma généré par la fréquence de 10,68 MHz, d'un monochromateur de référence et géré par un ordinateur IBM compatible avec le coeur du spectroanalyseur équipé de logiciel ISA de version 4.03.

SAA Spectrométrie d'absorption atomique (ESEM, Université d'Orléans)

Les dosages de certains éléments (Cu, As, partiellement Pb) ont été effectués par spectrométrie d'adsorption atomique à la flamme et au four sur un appareil Hitachi Z-8100 à correction Zeeman. Les concentrations en éléments ont été déterminées à partir de courbes d'étalonnage réalisées à partir des standards Prolabo et Merck de qualité analytique.

annexe 1b - LOGICIELS SPÉCIFIQUES

- le traçage des points analytiques dans les diagrammes ternaires a été effectué en utilisant le logiciel Triplot 2TM
- pour la modélisation de spéciation, un code de calcul EQ3NR a été employé : le manuel est disponible sur le site web (Lawrence Livermore National Laboratory) : <http://www-ep.es.llnl.gov/www-ep/esd/geochem/eq36.html>
Selon D. Langmuir (1997), ce logiciel peut être chargé à partir de : <ftp://s32.es.llnl.gov/johnson> (localisé dans les fichiers gwb et eq36)(ce site a été testé, mais ne marche pas !!!)
- pour la modélisation de l'adsorption d'arsenic sur les oxy-hydroxydes de fer amorphes le code de calcul PHREEQC-2 (Parkhurst & Appelo, 1999). La version PHREEQC pour Windows 1.4 correspondant à une version MS-DOS 2.0 a été plus particulièrement employée (Parkhurst, Appelo & Post, 1999).
Le code peut être téléchargé (i) à partir des pages web personnelles de Tony Appelo : <http://www.xs4all.nl/~appt> ; (ii) à partir des pages web personnelles de Vincent Post (version pour Windows 1.4) : <http://www.geo.vu.nl/users/posv/phreeqc.html> ; (iii) à partir du site web de U.S. Geological Survey : http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/index.html
Le fichier MINTEQ.dat inclus dans PHREEQC-2 peut servir de base de données thermodynamique pour la modélisation, contenant des espèces d'arsenic. Cette base fait partie de MINTEQA2 (Allison et al., 1991), un code de calcul officiel d'EPA. Selon Langmuir (1997) ce code de calcul peut être disponible sur (ce site a été testé, mais ne marche pas !!!) : ftp://ftp.epa.gov/epa_ceam/wwwhtml/software.htm
Au cours de la modélisation de l'adsorption, la base de données WATEQ.dat a été utilisée. Elle est dérivée de WATEQ4F (Ball & Nordstrom, 1991) et contient As.

annexe 2a - CALCUL DE Fe²⁺ ET Fe³⁺ DANS LA STRUCTURE D'UN SPINELLE

Johan Z. (BRGM, communication personnelle)

Analyse d'un spinelle complexe (scorie métallurgique de Příbram) (28b, point 111)

oxyde	analyse (% pds)	élément	nb. de cations
SiO ₂	0,26	Si	0,004377
TiO ₂	1,73	Ti	0,021632
Al ₂ O ₃	16,63	Al	0,326148
Cr ₂ O ₃	0,16	Cr	0,002039
FeO	65,12	Fe	0,906378
MnO	0,54	Mn	0,007556
MgO	1,05	Mg	0,026048
ZnO	9,62	Zn	0,118248
NiO	0,00	Ni	0,000000
Total	100,00		

$$[\text{Si}+\text{Ti}] = 0,026009$$

Fe [Si+Ti] = 2*[Si+Ti] = 0,052018.... *calcul de Fe piégé dans les spinelles de type Fe₂TiO₄ à Fe₂SiO₄*

$$\Rightarrow \text{Fe rest.} = 0,854360$$

$$[\text{Zn}+\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Mg}] = 0,151852$$

$$[\text{Al}+\text{Cr}] = 0,328187$$

$[(\text{Al}+\text{Cr})/2] = 0,164093$ *nb. de cations (2+) dans les spinelles de type M²⁺Al₂O₄ ou M²⁺Cr₂O₄*

$\text{Fe}^{2+}[\text{Al}+\text{Cr}] = [((\text{Al}+\text{Cr})/2 - [\text{Zn}+\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Mg}])] = 0,012242$ *Fe²⁺ dans spinelles de Al et Cr*

Fe tot.[magn] = Fe rest. - 0,012242 = 0,842118.... *Fe total dans la magnétite*

Fe²⁺ pour Fe³⁺ = 2/3 * Fe tot.[magn] = 0,561412

Fe²⁺ [magn] = 1/3 * Fe tot.[magn] = 0,280706

[f]facteur de calcul Fe³⁺/Fe²⁺ = ((Mr(Fe₂O₃)/2)/Mr(FeO)) = (159,4/2)/71,85 = 1,109255

Fe²⁺ tot. = Fe [Si+Ti] + Fe [Al+Cr] + Fe²⁺ [magn] = 0,344966

$$\text{FeO} = \text{Fe}^{2+} \text{ tot.} * \text{Mr}(\text{FeO})^1 = 24,786 \% \text{ pds}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = (\text{Fe}^{2+} \text{ pour Fe}^{3+}) * \text{Mr}(\text{FeO}) * [\text{f}] = 44,745 \% \text{ pds}$$

¹ Mr(FeO) est 71,85 et Mr(Fe₂O₃) est 159,4

annexe 2b - CALCUL DE FORMULE STRUCTURALE D'UN SPINELLE

Johan Z. (BRGM, communication personnelle)

Spinelle d'une scorie métallurgique de Příbram (éch. 28b, point 111)

oxyde	analyse(% pds)	élem,	Nb. de cations	formule (sur la base de 32 O)
SiO ₂	0,26	Si	0,0043	0,073
TiO ₂	1,73	Ti	0,0216	0,368
Al ₂ O ₃	16,63	Al	0,3262	5,542
Cr ₂ O ₃	0,16	Cr	0,0021	0,036
Fe ₂ O ₃	44,74	Fe ³⁺	0,5613	9,538
FeO	24,79	Fe ²⁺	0,3450	5,862
MnO	0,54	Mn	0,0076	0,129
MgO	1,05	Mg	0,0260	0,443
ZnO	9,62	Zn	0,1182	2,009
Total	100,00	O	1,883	

SPINELLE à structure normale 8R²⁺ dans la position A (IV), 16R³⁺ dans la position B (VI)
 - par exemple : hercynite (FeAl₂O₄), gahnite (ZnAl₂O₄), galaxite (MnAl₂O₄)

SPINELLE à structure inverse 8R³⁺ dans la position A, 8R²⁺ + 8R³⁺ dans la position B
 - par exemple : magnétite (Fe,Fe₂O₄) ..., on peut écrire comme Fe³⁺(Fe²⁺Fe³⁺)O₄
 - ou ulvöspinel (Fe²⁺(Fe²⁺Ti⁴⁺)O₄)

- Fe³⁺ divisé en deux parties, chacune dans sa position cristallographique (4,769 x 2)
- Al, Cr, Ti et Si vont entrer exclusivement dans la position B
- Zn, Mg, Mn et Ni vont entrer exclusivement dans la position A
- La même quantité de Fe²⁺ = Fe³⁺ va entrer dans la position B
- La même quantité de Fe²⁺ = Ti et Si va entrer dans la position B
- Le reste de Fe²⁺ est positionné dans A

position A	formule	position B	formule
Fe ³⁺ [magn]	4,769	Al	5,542
Zn	2,009	Cr	0,036
Mg	0,443	Fe ³⁺ [magn]	4,769
Mn	0,129	Fe ²⁺ [magn]	4,769
Ni	0,000	Ti	0,368
Fe ²⁺	0,652	Fe ²⁺ [Ti]	0,368
		Si	0,073
		Fe ²⁺ [Si]	0,073
Total	8,002	Total	15,998

annexe 2c – ESTIMATION DE LA TENEUR EN Fe³⁺ DES SILICATES ET OXYDES A PARTIR DE LEUR ANALYSE A LA MICROSONDE ELECTRONIQUE

Droop G.T.R. (1987): A general equation for estimating Fe³⁺ concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses using stoichiometric criteria. *Mineral. Mag.*, **51**, 431-435.

minéral	X	T
	tot. d'oxygène	tot. de cations
Pyroxène	6	4
Grenat	24	16
Spinelle	32	24

1. Calculer le nombre de cations à partir de l'analyse chimique de la microsonde électronique ; calculer la formule structurale sur la base de X oxygènes (spécifique pour chaque minéral) ; calculer le total de cations (S).
2. Si $S > T$ continuer ; si $S < T$ abandonner le calcul, car la totalité de Fe est sous forme bivalente (Fe²⁺).
3. Calculer le nombre de Fe³⁺ par X oxygènes (F) en utilisant les calculs suivants :

$$F = 2 X (1 - T/S)$$

4. Normaliser la formule au total de cations (T), c'est-à-dire multiplier chaque valeur par T/S.
5. Vérifier si le nombre de Fe³⁺ (F) est inférieur à la nouvelle valeur du fer total. Si non, abandonner le calcul, car la totalité de Fe est sous forme trivalente (Fe³⁺).
6. Ecrire la formule chimique corrigée obtenue par 4., mais avec le fer séparé en Fe³⁺ (obtenu de 3.) et le Fe²⁺ (le reste).
7. Calculer le pourcentage corrigé de FeO (% pds) par l'équation suivante :

$$\text{FeO corrigé (\% pds)} = \text{FeO initial (\% pds)} * \text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$$

8. Calculer le pourcentage de Fe₂O₃ (% pds) par l'équation suivante :

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 (\% \text{ pds.}) = 1,1113 * \text{FeO initial (\% pds)} * \text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$$

Exemple du pyroxène (A – analyse microsonde, B – analyse microsonde recalculée) :

Oxyde (% pds)	A	B	formule	A	B
SiO ₂	56,21	56,21	Si	2,013	1,998
TiO ₂	0,00	0,00	Ti	0,000	0,000
Al ₂ O ₃	10,56	10,56	Al	0,446	0,442
Fe ₂ O ₃	-	3,39	Fe ³⁺	-	0,091
FeO	6,10	3,05	Fe ²⁺	0,183	0,091
MnO	0,01	0,01	Mn	0,000	0,000
MgO	7,33	7,33	Mg	0,391	0,388
CaO	12,13	12,13	Ca	0,465	0,462
Na ₂ O	7,64	7,64	Na	0,531	0,526
K ₂ O	0,04	0,04	K	0,002	0,002
Total	100,02	100,36	tot.cat	4,031	4,000
			tot.oxyde	6	6

annexe 2d – VARIATION DE COMPOSITION CHIMIQUE DES PHASES PRINCIPALES DES LAITIERS ET DES SCORIES (% pondéraux)

Clinopyroxène <i>n=111</i>										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
<i>min</i>	38,60	0,18	4,05	17,89	0,52	0,19	17,96	0,00	0,00	0,00
<i>max</i>	46,84	1,15	11,20	26,14	2,14	4,28	23,41	0,28	0,44	0,55
<i>moy</i>	44,30	0,44	6,06	20,77	1,38	2,76	21,88	0,06	0,02	0,25
	Cr ₂ O ₃	PbO	NiO	ZnO	SO ₃	Total				
<i>min</i>	0,00	0,00	0,00	1,05	0,00	97,32				
<i>max</i>	0,35	0,31	0,20	4,99	2,61	101,99				
<i>moy</i>	0,04	0,03	0,04	2,06	0,16	100,23				
Olivine <i>n=120</i>										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O
<i>min</i>	29,38	0,00	0,00	27,67	1,40	0,59	0,49	0,00	0,00	0,00
<i>max</i>	32,89	0,45	1,57	55,57	9,33	5,70	27,48	0,66	0,81	0,38
<i>moy</i>	30,96	0,05	0,21	42,75	3,14	2,37	16,31	0,05	0,13	0,05
	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	PbO	NiO	ZnO	SO ₃	Total			
<i>min</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,93	0,00	97,58			
<i>max</i>	0,61	0,14	0,97	0,22	8,64	0,97	102,00			
<i>moy</i>	0,17	0,02	0,11	0,03	4,01	0,06	100,42			
Méililite <i>n=160</i>										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
<i>min</i>	37,75	0,00	1,31	6,93	0,00	0,91	33,82	0,32	0,00	0,00
<i>max</i>	40,60	0,11	7,77	11,36	1,26	4,58	37,28	3,01	0,80	0,64
<i>moy</i>	39,34	0,02	4,30	8,75	0,41	2,60	35,45	1,32	0,17	0,33
	Cr ₂ O ₃	PbO	NiO	ZnO	SO ₃	BaO	Total			
<i>min</i>	0,00	0,00	0,00	2,58	0,00	0,00	97,93			
<i>max</i>	0,19	0,89	0,19	13,02	1,08	0,65	102,20			
<i>moy</i>	0,03	0,23	0,02	7,07	0,03	0,02	100,10			
Verre- Bohutín <i>n=143</i>										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O
<i>min</i>	30,45	0,00	1,04	1,82	0,01	0,00	0,02	0,00	0,25	0,51
<i>max</i>	57,82	0,65	18,93	44,57	8,20	4,29	5,22	15,40	0,85	9,53
<i>moy</i>	44,54	0,33	7,34	17,53	2,82	0,94	2,94	3,44	0,50	3,10
	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	PbO	NiO	ZnO	As ₂ O ₃	SO ₃	Total		
<i>min</i>	0,00	0,00	1,18	0,00	0,00	0,00	0,00	98,02		
<i>max</i>	0,22	0,95	21,29	0,28	8,18	0,10	14,67	101,95		
<i>moy</i>	0,02	0,36	11,21	0,03	3,63	0,01	0,60	99,36		

Verre n=137										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O
<i>min</i>	21,72	0,00	2,06	11,40	0,05	0,00	9,72	0,00	0,00	0,00
<i>max</i>	42,52	1,83	23,78	45,73	5,43	4,80	33,08	3,39	2,75	3,50
<i>moy</i>	33,09	0,59	9,09	27,87	1,22	1,76	18,21	0,54	0,76	0,41
	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	PbO	NiO	ZnO	As ₂ O ₃	SO ₃	Cl	Total	
<i>min</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,61	0,00	0,00	0,00	96,38	
<i>max</i>	5,77	1,87	3,72	0,38	9,80	0,17	5,27	3,03	101,99	
<i>moy</i>	0,16	0,61	0,61	0,04	2,84	0,01	1,43	0,75	99,99	
Spinelle n=31										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	ZnO	NiO
<i>min</i>	0,09	0,20	8,90	0,00	5,70	18,24	0,27	0,35	0,61	0,00
<i>max</i>	5,52	3,89	54,23	15,05	48,44	31,30	1,10	7,64	19,91	0,15
<i>moy</i>	0,86	1,31	31,19	3,91	24,17	25,91	0,58	3,23	7,78	0,02
	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	PbO	SO ₃	BaO	Cl	Total	
<i>min</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	94,26	
<i>max</i>	1,18	0,05	0,19	0,01	0,19	0,12	0,30	0,06	102,29	
<i>moy</i>	0,21	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01	0,03	0,00	99,41	
Grenat n=6										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O
<i>min</i>	24,74	4,24	14,95	36,82	0,42	2,09	12,59	0,00	0,00	0,00
<i>max</i>	25,74	5,28	15,48	38,70	0,77	2,65	13,10	0,25	0,12	0,05
<i>moy</i>	25,15	4,74	15,25	37,44	0,61	2,36	12,81	0,11	0,06	0,01
	Cr ₂ O ₃	ZnO	PbO	Cl	Total					
<i>min</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	98,15					
<i>max</i>	0,07	0,08	0,22	0,08	100,10					
<i>moy</i>	0,04	0,02	0,12	0,02	98,75					

annexe 3 – ANALYSES DES LIXIVIATS

Les paramètres physico-chimiques (pH, Eh, conductivité κ) des solutions initiales sont les suivants : solution à pH initial 2 (acidifié par HNO₃, Eh 730 mV, conductivité 4210 μ S/cm), solution à pH initial 5,5-5,6 (eau déionisée, Eh 468 mV, conductivité 2 μ S/cm). *Description des échéances* : 1j – 1 jour, 1s – 1 semaine, 2s – 2 semaines, 4s – 4 semaines, 16s – 16 semaines, 1a – 1 année.

pH	<i>1 jour</i> 1j	<i>7 jours</i> 1s	<i>15 jours</i> 2s	<i>30 jours</i> 4s	<i>112 jours</i> 16s	<i>365 jours</i> 1a
30A/2	3,17	4,57	4,61	4,71	4,76	4,96
30B/2	3,30	5,04	4,85	4,96	5,18	5,19
56A/2	3,21	4,77	4,80	4,88	4,92	4,85
56B/2	3,90	5,08	5,13	5,15	5,41	5,45
57A/2	2,73	4,85	5,16	5,32	5,45	6,05
57B/2	3,10	5,32	5,67	6,30	6,50	6,40
30A/5	5,90	6,06	6,23	6,23	6,19	6,27
30B/5	6,83	6,85	6,82	6,23	6,01	5,93
56A/5	6,67	6,50	8,39	7,36	7,09	7,00
56B/5	7,74	7,20	8,18	7,35	6,16	6,40
57A/5	8,29	9,25	9,49	8,73	9,69	8,95
57B/5	8,99	9,38	9,30	9,55	9,26	8,01

Eh (mV)	<i>1 jour</i>	<i>7 jours</i>	<i>15 jours</i>	<i>30 jours</i>	<i>112 jours</i>	<i>365 jours</i>
30A/2	537	428	404	397	445	526
30B/2	530	370	396	401	562	532
56A/2	539	379	382	391	482	425
56B/2	483	340	365	404	513	438
57A/2	588	361	358	357	399	403
57B/2	586	348	373	369	406	410
30A/5	434	406	433	442	519	470
30B/5	409	397	430	464	558	490
56A/5	440	440	369	444	513	447
56B/5	396	396	380	442	559	466
57A/5	384	319	322	368	381	338
57B/5	357	318	334	334	374	382

Conductivité (μS/cm)	<i>1 jour</i>	<i>7 jours</i>	<i>15 jours</i>	<i>30 jours</i>	<i>112 jours</i>	<i>365 jours</i>
30A/2	1300	1139	1150	1081	1210	1440
30B/2	1293	1210	1240	1317	1700	2460
56A/2	1388	1252	1293	1193	1360	1500
56B/2	1400	1416	1434	1343	1530	1840
57A/2	4290	3690	3950	3760	4070	4100
57B/2	4090	3980	3990	3930	4070	4200
30A/5	15	23	25	39	100	163
30B/5	98	151	159	301	610	1050
56A/5	78	104	155	141	130	200
56B/5	262	317	374	404	500	570
57A/5	2590	2850	2900	2990	2730	2950
57B/5	2810	2950	2960	3000	3010	3000

Anions majeurs (sulfates, chlorures, nitrates) mesurés par l'électrophorèse capillaire ; les teneurs sont en mg/l ; limite de détection = 1 mg/l (matrice chargée, Crouzet C., BRGM, communication personnelle). La teneur initiale en nitrates dans la solution de pH 2 est 704 mg/l.

Sulfates (SO₄²⁻)	<i>1 jour</i>	<i>7 jours</i>	<i>15 jours</i>	<i>30 jours</i>	<i>112 jours</i>	<i>365 jours</i>
30A/2	6,00	10,00	18,00	20,00	37,40	48,80
30B/2	28,00	36,00	72,00	174,00	358,68	774,80
56A/2	6,00	6,00	78,00	76,00	23,54	18,32
56B/2	4,00	6,00	126,00	137,20	38,06	94,00
57A/2	<1	<1	<1	<1	<1	<1
57B/2	<1	<1	<1	<1	<1	<1
30A/5	4,10	7,20	8,50	12,50	30,16	62,94
30B/5	30,70	51,10	58,30	152,70	205,54	492,16
56A/5	<1	<1	4,70	3,80	15,42	12,26
56B/5	2,60	6,30	33,60	59,70	94,28	110,10
57A/5	<1	<1	<1	<1	<1	<1
57B/5	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Chlorures (Cl⁻)	<i>1 jour</i>	<i>7 jours</i>	<i>15 jours</i>	<i>30 jours</i>	<i>112 jours</i>	<i>365 jours</i>
30A/2	<1	<1	<1	<1	<1	<1
30B/2	<1	<1	<1	<1	<1	<1
56A/2	36,00	28,00	35,00	39,46	54,00	48,24
56B/2	80,00	78,00	93,40	84,80	82,58	91,60
57A/2	916,00	820,00	1108,00	978,00	874,04	816,50
57B/2	970,00	938,00	960,00	1026,00	875,66	900,82
30A/5	<1	<1	<1	<1	<1	<1
30B/5	<1	<1	<1	<1	<1	<1
56A/5	19,90	28,60	32,30	29,70	23,10	37,00
56B/5	69,50	74,70	89,00	102,50	75,61	88,00
57A/5	932,00	872,00	980,00	876,00	731,68	868,72
57B/5	882,00	866,00	980,00	892,00	859,70	826,92
Nitrates (NO₃⁻)	<i>1 jour</i>	<i>7 jours</i>	<i>15 jours</i>	<i>30 jours</i>	<i>112 jours</i>	<i>365 jours</i>
30A/2	640,00	568,00	688,00	554,00	617,96	637,02
30B/2	588,00	574,00	672,00	568,00	581,58	622,06
56A/2	622,00	544,00	656,00	518,40	615,56	659,46
56B/2	604,00	538,00	644,00	602,00	581,10	642,74
57A/2	626,00	574,00	626,00	670,00	581,36	640,84
57B/2	648,00	628,00	690,00	580,00	574,12	657,62
30A/5	<1	<1	<1	<1	<1	<1
30B/5	<1	<1	<1	<1	<1	<1
56A/5	<1	<1	<1	<1	<1	<1
56B/5	<1	<1	<1	<1	<1	<1
57A/5	<1	<1	<1	<1	<1	<1
57B/5	<1	<1	<1	<1	<1	<1

Alcalinité en eq/l ; mesurée par le titrage (l'acide sulfurique). L'alcalinité initiale de la solution de pH 5,6 est 3,43E-7 eq/l.

Alcalinité	<i>1 jour</i>	<i>7 jours</i>	<i>15 jours</i>	<i>30 jours</i>	<i>112 jours</i>	<i>365 jours</i>
30A/2	0	0	0	0	0	1,36E-05
30B/2	0	0	0	0	1,37E-05	2,85E-05
56A/2	0	0	0	0	1,27E-05	3,91E-06
56B/2	0	0	0	0	5,40E-05	2,95E-05
57A/2	0	0	0	0	1,32E-05	6,91E-05
57B/2	0	0	3,38E-05	4,12E-05	1,02E-04	9,63E-05
30A/5	6,93E-05	4,78E-05	5,69E-05	1,03E-04	4,87E-05	2,64E-05
30B/5	1,39E-04	3,25E-04	3,47E-04	7,79E-05	5,36E-05	4,79E-05
56A/5	4,71E-05	3,08E-05	3,40E-04	1,31E-04	1,46E-04	2,30E-04
56B/5	1,31E-04	2,59E-04	2,39E-04	3,05E-04	2,35E-05	3,08E-05
57A/5	3,70E-04	1,05E-03	1,25E-03	1,24E-03	1,97E-03	1,47E-03
57B/5	7,37E-04	1,23E-03	1,42E-03	1,54E-03	1,51E-03	1,00E-03

Cations majeurs (sodium, potassium, calcium, magnésium, baryum, strontium) mesurés par l'électrophorèse capillaire ; teneurs en mg/l ; limite de détection = 1 mg/l (matrice chargée, Crouzet C., BRGM, communication personnelle) ; la dilution nécessaire à cause des fortes teneurs en Ca ou en Na peut masquer les faibles teneurs de K ou de Mg (lixiviation à pH 2).

Sodium (Na)	<i>1 jour</i>	<i>7 jours</i>	<i>15 jours</i>	<i>30 jours</i>	<i>112 jours</i>	<i>365 jours</i>
30A/2	<1	<1	<1	<1	<1	<1
30B/2	<1	<1	<1	<1	<1	<1
56A/2	5,90	7,76	6,82	4,50	5,94	6,80
56B/2	12,46	12,06	14,88	16,38	19,70	24,72
57A/2	83,86	71,56	92,38	88,00	93,52	84,88
57B/2	100,30	101,54	111,72	111,40	98,88	109,52
30A/5	<1	<1	<1	<1	<1	<1
30B/5	<1	<1	<1	<1	<1	<1
56A/5	2,22	2,12	2,83	3,23	3,06	4,33
56B/5	9,77	10,92	13,23	14,74	13,90	19,90
57A/5	73,72	73,02	78,12	80,58	82,36	84,26
57B/5	89,54	93,70	102,70	102,70	101,16	97,32

Potassium (K)	<i>1 jour</i>	<i>7 jours</i>	<i>15 jours</i>	<i>30 jours</i>	<i>112 jours</i>	<i>365 jours</i>
30A/2	<1	<1	<1	<1	<1	<1
30B/2	<1	<1	11,20	11,16	6,56	6,32
56A/2	5,42	10,82	5,77	7,32	5,30	10,72
56B/2	8,88	9,78	7,58	8,94	10,68	15,00
57A/2	80,62	66,56	86,70	71,14	82,50	70,80
57B/2	70,90	66,06	77,04	72,30	67,28	74,20
30A/5	<1	<1	<1	<1	<1	<1
30B/5	1,71	1,90	2,41	2,28	1,84	3,07
56A/5	2,24	2,67	4,10	3,55	3,00	6,10
56B/5	6,65	6,69	7,58	7,75	7,53	8,92
57A/5	65,70	63,68	61,86	70,12	61,32	67,60
57B/5	80,08	74,88	66,10	71,22	73,64	70,56

Calcium (Ca)	<i>1 jour</i>	<i>7 jours</i>	<i>15 jours</i>	<i>30 jours</i>	<i>112 jours</i>	<i>365 jours</i>
30A/2	61,30	64,40	80,62	67,56	88,50	135,16
30B/2	80,56	135,98	103,90	120,40	153,58	220,26
56A/2	63,80	69,60	76,72	72,06	71,74	102,14
56B/2	81,42	99,78	170,64	103,34	103,76	136,44
57A/2	228,98	254,18	294,02	272,72	393,60	439,20
57B/2	274,86	302,50	340,98	350,20	413,40	437,00
30A/5	4,51	2,38	2,30	4,76	3,37	4,49
30B/5	10,35	16,68	17,54	29,49	28,34	40,42
56A/5	5,25	9,65	15,69	12,26	11,02	19,46
56B/5	20,10	24,59	33,87	43,84	45,99	50,18
57A/5	160,74	183,74	202,90	222,30	194,92	234,90
57B/5	174,34	203,02	210,58	231,22	223,04	218,68
Magnésium (Mg)	<i>1 jour</i>	<i>7 jours</i>	<i>15 jours</i>	<i>30 jours</i>	<i>112 jours</i>	<i>365 jours</i>
30A/2	3,06	2,82	3,56	3,04	4,02	6,56
30B/2	3,84	3,54	4,24	4,46	6,26	9,70
56A/2	3,46	3,24	3,86	3,24	3,78	5,52
56B/2	4,06	4,14	4,92	3,16	5,12	6,02
57A/2	2,14	4,90	5,34	5,74	4,60	10,50
57B/2	2,70	6,50	6,46	7,12	5,88	8,06
30A/5	<1	<1	<1	<1	<1	<1
30B/5	<1	<1	<1	<1	<1	<1
56A/5	<1	<1	<1	<1	<1	<1
56B/5	<1	<1	<1	<1	<1	<1
57A/5	<1	<1	<1	<1	<1	<1
57B/5	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Baryum (Ba)	<i>1 jour</i>	<i>7 jours</i>	<i>15 jours</i>	<i>30 jours</i>	<i>112 jours</i>	<i>365 jours</i>
30A/2	<1	<1	<1	<1	<1	<1
30B/2	<1	<1	<1	<1	<1	<1
56A/2	18,64	16,56	<1	<1	<1	<1
56B/2	<1	<1	<1	<1	<1	<1
57A/2	441,26	413,46	571,40	523,56	482,72	411,06
57B/2	384,50	391,82	515,74	462,10	347,80	361,54
30A/5	5,74	1,41	<1	<1	<1	<1
30B/5	<1	2,24	<1	1,54	<1	<1
56A/5	4,35	4,84	2,54	<1	<1	<1
56B/5	2,26	2,33	<1	<1	<1	<1
57A/5	391,82	395,58	491,40	492,82	394,82	420,46
57B/5	364,54	365,52	411,22	419,50	328,80	277,16
Strontium (Sr)	<i>1 jour</i>	<i>7 jours</i>	<i>15 jours</i>	<i>30 jours</i>	<i>112 jours</i>	<i>365 jours</i>
57A/2	6,9	14,14	17,5	16,9	34,14	25
57B/2	5,14	17,08	15,96	17,54	37,44	17,38
57A/5	18,68	20,52	18,08	18,52	37,86	17,48
57B/5	19,9	23,22	16,9	19,04	43,02	20,56

Les éléments en traces ont été mesurés par ICP (Fe, Mn, Si, Al, Pb, Zn, Cu ; en mg/l) ou par l'absorption atomique (As ; en µg/l). Les limites de détection sont les suivants : 20 µg/l (Si, Al, Pb), 10 µg/l (Fe, Mn, Zn, Cu) et 1,6 µg/l (As).

Fer total (Fe)	<i>1 jour</i>	<i>7 jours</i>	<i>15 jours</i>	<i>30 jours</i>	<i>112 jours</i>	<i>365 jours</i>
30A/2	119,26	121,74	104,85	67,92	34,76	0,73
30B/2	89,79	49,92	67,09	25,14	0,25	0,77
56A/2	114,30	112,66	121,99	55,02	46,58	39,56
56B/2	115,81	82,84	64,31	17,15	0,38	0,70
57A/2	78,02	92,87	84,06	57,65	18,12	<0,01
57B/2	70,04	18,44	1,96	0,35	0,35	<0,01
30A/5	<0,01	0,24	0,18	0,16	0,04	0,06
30B/5	<0,01	0,22	0,16	0,12	0,05	0,06
56A/5	0,09	0,19	0,15	0,16	0,06	0,05
56B/5	0,05	0,20	0,22	0,12	0,05	0,05
57A/5	<0,01	0,21	0,21	0,03	0,03	0,05
57B/5	<0,01	0,20	0,17	0,11	0,07	0,06

Manganèse (Mn)	<i>1 jour</i>	<i>7 jours</i>	<i>15 jours</i>	<i>30 jours</i>	<i>112 jours</i>	<i>365 jours</i>
30A/2	16,56	17,51	15,08	14,18	17,20	23,58
30B/2	12,91	13,42	13,06	13,82	23,00	27,98
56A/2	6,48	6,07	7,59	3,68	7,90	10,40
56B/2	7,51	8,08	8,90	8,94	11,30	11,90
57A/2	9,97	11,36	10,76	10,81	12,40	14,00
57B/2	10,02	13,55	13,19	10,91	13,90	16,10
30A/5	0,21	0,19	0,21	0,30	0,39	0,61
30B/5	0,24	0,65	1,13	1,82	3,27	4,93
56A/5	0,24	0,15	0,09	0,15	0,17	0,07
56B/5	0,10	0,12	0,12	0,30	0,51	0,50
57A/5	1,05	0,09	0,07	0,00	0,00	0,05
57B/5	0,01	0,05	0,05	0,04	0,05	0,55

Silice (Si)	<i>1 jour</i>	<i>7 jours</i>	<i>15 jours</i>	<i>30 jours</i>	<i>112 jours</i>	<i>365 jours</i>
30A/2	14,81	15,13	9,43	33,58	25,72	16,03
30B/2	9,98	8,54	7,63	46,76	55,88	12,89
56A/2	15,91	8,40	14,26	25,96	10,67	0,25
56B/2	12,07	4,62	3,50	4,07	1,71	<0,02
57A/2	8,25	10,74	5,86	5,97	2,15	1,57
57B/2	6,84	5,00	1,66	1,94	<0,02	<0,02
30A/5	0,20	0,64	0,55	0,64	0,54	0,22
30B/5	0,45	0,81	0,76	0,96	1,11	0,99
56A/5	<0,02	0,61	0,63	0,63	0,25	0,17
56B/5	0,22	0,50	0,60	0,51	0,20	0,13
57A/5	0,20	0,92	0,54	0,20	<0,02	0,07
57B/5	<0,02	0,55	0,38	0,26	0,31	0,22

Aluminium (Al)	<i>1 jour</i>	<i>7 jours</i>	<i>15 jours</i>	<i>30 jours</i>	<i>112 jours</i>	<i>365 jours</i>
30A/2	2,99	2,05	1,55	0,02	0,07	0,46
30B/2	3,53	1,80	1,61	0,30	0,24	0,62
56A/2	4,86	1,64	2,62	0,28	0,19	0,49
56B/2	3,92	1,57	1,94	1,70	0,30	0,52
57A/2	4,70	3,45	2,91	2,45	1,72	0,87
57B/2	5,67	3,50	2,53	1,86	0,71	0,78
30A/5	<0,02	0,19	0,12	0,05	<0,02	0,10
30B/5	<0,02	0,20	0,11	0,04	<0,02	0,12
56A/5	<0,02	0,30	0,17	0,07	<0,02	0,12
56B/5	<0,02	0,36	0,25	0,12	<0,02	0,14
57A/5	<0,02	0,81	0,64	0,38	0,42	0,44
57B/5	<0,02	0,68	0,92	0,91	0,70	0,29
Plomb (Pb)	<i>1 jour</i>	<i>7 jours</i>	<i>15 jours</i>	<i>30 jours</i>	<i>112 jours</i>	<i>365 jours</i>
30A/2	8,76	12,86	22,67	26,84	15,03	6,21
30B/2	4,28	7,96	22,32	11,05	4,23	4,43
56A/2	99,30	97,90	99,80	100,50	120,90	82,60
56B/2	48,70	64,40	79,80	115,90	66,30	19,80
57A/2	21,89	28,96	26,68	14,31	5,03	0,96
57B/2	21,68	12,15	8,23	1,57	2,53	3,90
30A/5	1,35	2,11	2,59	3,89	4,47	5,27
30B/5	0,13	0,42	0,89	6,70	5,95	2,83
56A/5	0,65	0,25	0,14	0,21	0,23	0,20
56B/5	0,28	0,30	0,23	0,36	12,15	6,24
57A/5	0,08	0,10	0,04	0,06	0,12	0,11
57B/5	0,06	0,05	0,04	0,05	0,12	0,15
Zinc (Zn)	<i>1 jour</i>	<i>7 jours</i>	<i>15 jours</i>	<i>30 jours</i>	<i>112 jours</i>	<i>365 jours</i>
30A/2	25,79	23,65	30,86	41,70	42,00	80,00
30B/2	29,60	41,25	49,10	88,38	192,00	424,00
56A/2	16,59	19,69	35,29	17,90	32,42	76,00
56B/2	14,58	28,14	40,03	46,49	118,00	162,00
57A/2	0,51	1,88	1,60	2,33	3,20	6,00
57B/2	0,56	2,08	1,96	1,03	7,00	4,80
30A/5	0,85	1,48	2,12	3,46	17,10	39,99
30B/5	0,08	0,74	2,53	29,70	195,80	445,00
56A/5	0,25	0,58	0,06	0,39	0,94	0,66
56B/5	0,04	0,11	0,18	0,45	3,46	5,25
57A/5	<0,01	0,13	0,39	<0,01	0,11	0,03
57B/5	<0,01	<0,01	<0,01	0,04	<0,01	0,08

Arsenic total (As)	<i>1 jour</i>	<i>7 jours</i>	<i>15 jours</i>	<i>30 jours</i>	<i>112 jours</i>	<i>365 jours</i>
30A/2	101	132	81	14,4	<1,6	<1,6
30B/2	158	6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6
56A/2	30,4	9,2	4	<1,6	<1,6	<1,6
56B/2	34,5	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6
57A/2	2,9	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6
57B/2	4,8	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6
30A/5	23,7	13,3	4,5	2,2	<1,6	<1,6
30B/5	35,6	9,7	1,8	<1,6	<1,6	<1,6
56A/5	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6
56B/5	<1,6	<1,6	6,8	<1,6	<1,6	<1,6
57A/5	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6
57B/5	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6
Cuivre (Cu)	<i>1 jour</i>	<i>7 jours</i>	<i>15 jours</i>	<i>30 jours</i>	<i>112 jours</i>	<i>365 jours</i>
30A/2	0,08	0,04	0,10	0,16	0,19	0,19
30B/2	0,06	0,03	0,07	0,13	0,36	1,82
56A/2	0,04	0,03	0,04	0,16	0,20	0,14
56B/2	0,03	0,02	0,04	0,15	0,11	0,10
57A/2	0,09	0,05	0,03	0,07	0,09	0,04
57B/2	0,11	0,05	0,03	0,06	0,09	0,04
30A/5	0,04	0,04	0,02	0,02	0,04	0,11
30B/5	0,07	0,07	0,06	0,10	0,25	0,28
56A/5	0,05	0,05	0,03	0,06	0,05	0,04
56B/5	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04
57A/5	0,02	0,03	0,03	0,03	0,05	0,03
57B/5	0,03	0,04	0,04	0,02	0,02	0,03

annexe 4 – FICHIERS D'ENTREE DANS LE CODE PHREEQC-2

Simulation 1a avec la ferrihydrite (échantillon 30a)

```
TITLE
Simulation de l'adsorption d'As, de Cu et de Pb sur la ferrihydrite
Fe(OH)3 - simulation 1, échantillon 30a, base de données :
wateq4f.dat

SOLUTION 1
  pH 2
  units ppm
  Fe 577      # extraction
  As 0.66
  Ca 135
  N(5) 637 charge
  Pb 69.4    # 63.2 (extraction) + 6.21 (teneur restante dans le
              # lixiviat)
  Cu 0.224   # 0.034 (extraction) + 0.19 (teneur restante dans le
              # lixiviat après une année d'expérience)
  S      48.8

EQUILIBRIUM_PHASES 1
  Fe(OH)3(a)  0.0 0.0
  Anglesite   0.0 0.0
SAVE solution 1

END

USE solution 1
USE equilibrium phases 1

REACTION 1
NaOH 1.0      # ajout de soude pour augmenter le pH
5e-2 in 50 steps

INCREMENTAL_REACTIONS true

SURFACE 1
  -equilibrate solution 1
#   nom du site, formule du site      sites/mole  surface spéc./mole

  Hfo_wOH     Fe(OH)3(a) equilibrium_phase 0.2      5.34e4

# surface spécifique par mole calculée à partir de masse molaire de
# HFO [89 g/mole] et de surface spécifique [600 m2/g] (voir Dzombak
# & Morel, 1990)

SELECTED_OUTPUT
  -file ads7.sel
  -totals As Pb Cu Fe
  -saturation_indices Anglesite

END
```


Simulation 2a avec la ferrihydrite (échantillon 30b)

```
TITLE
Simulation de l'adsorption d'As, de Cu et de Pb sur la ferrihydrite
Fe(OH)3 - simulation 2, échantillon 30b, base de données :
wateq4f.dat

SOLUTION 1
  pH 2
  units ppm
  Fe 346      # extraction
  As 0.396
  Ca 220
  N(5) 622 charge
  Pb 74.46    # 70.03 (extraction) + 4.43 (teneur restante dans le
                # lixiviat)
  Cu 1.831    # 0.011 (extraction) + 1.82 (teneur restante dans le
                # lixiviat après une année d'expérience)
  S      775

EQUILIBRIUM_PHASES 1
  Fe(OH)3(a)  0.0 0.0
  Anglesite   0.0 0.0

SAVE solution 1

END

USE solution 1
USE equilibrium phases 1

REACTION 1
NaOH 1.0          # ajout de soude pour augmenter le pH
5e-2 in 50 steps

INCREMENTAL_REACTIONS true

SURFACE 1
  -equilibrate solution 1
#   nom du site, formule du site      sites/mole  surface spéc./mole

      Hfo_wOH      Fe(OH)3(a) equilibrium_phase 0.2      5.34e4

# surface spécifique par mole calculée à partir de masse molaire de
# HFO [89 g/mole] et de surface spécifique [600 m2/g] (voir Dzombak
# & Morel, 1990)

SELECTED_OUTPUT
  -file ads8.sel
  -totals As Pb Cu Fe
  -saturation_indices Anglesite

END
```

RÉSUMÉ : Les rejets de la métallurgie du plomb à diverses époques ont été étudiés dans le district de Příbram (République tchèque). L'étude est basée sur une caractérisation détaillée de scories, laitiers et mattes et sur les processus de leur altération. Les constituants majeurs des scories et laitiers sont : spinelle, mélilite, clinopyroxène, olivines, grenat, verre. Les métaux forment soit des mattes massives, soit des gouttelettes métalliques de taille variable (<1 µm-300 µm) piégées dans le verre. Deux types d'altération en particulier dans les laitiers les plus anciens ont été identifiés : i) le lessivage du verre et ii) la précipitation de phases secondaires de composition complexe dans les fissures ou à la surface des laitiers. Les essais de lixiviation suivants ont été menés à long terme (une année) : i) lixiviation de sections polies afin de déterminer le lessivage préférentiel des phases dans des conditions extrêmes et ii) lixiviation de poudres afin de déterminer l'évolution du transport des éléments dans la solution. Ils ont été couplés à la modélisation thermodynamique (EQ3NR, PHREEQC-2) et à la détermination de phases néoformées. Pour le stockage de ce type de déchets, nous proposons un scénario à l'air libre qui permet une précipitation de cérusite et la formation d'oxy-hydroxydes de fer piégeant efficacement l'arsenic et d'autres éléments toxiques. Une technologie de trempe produit des laitiers non valorisables, susceptibles de libérer des quantités importantes de plomb. Une quantité significative de Pb et d'autres métaux est libérée en conditions complexantes organiques et dans des solutions extrêmement basiques saturées par un excès de chaux. Par conséquent, le stockage dans les sols riches en matière organique ou l'utilisation des laitiers comme ajouts dans les bétons, ne représentent pas des solutions favorables. La valorisation de ces laitiers comme granulats dans les constructions routières est recommandée, mais nécessite des études complémentaires.

TITLE ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR OF OLD AND RECENT LEAD-ZINC METALLURGICAL SLAGS IN THE DISTRICT OF PŘÍBRAM, CZECH REPUBLIC.

ABSTRACT : Old and recent Pb-Zn pyrometallurgical slags and mattes from smelting activities in the Příbram district, Czech Republic, were studied. The present study addresses the detailed chemical and mineralogical characterisation of slags and mattes and on their weathering. The XRD, SEM/EDS and EPMA analytical techniques were used to identify the major solid slag phases: spinel, melilite, clinopyroxene, olivine, garnet, glass. Metals are present either as massive mattes, or as sulfide/metallic droplets of variable size (<1 µm-300 µm) trapped within the glass. Two natural weathering features were identified in the oldest slags: i) selective leaching devitrification of glass and ii) precipitation of secondary phases of complex composition. Two types of long-term (1 year) laboratory leaching tests were carried out: i) leaching of polished sections in order to determine the preferential dissolution of principal phases under the extreme, basic and acid-complexing conditions, and ii) leaching of crushed slag fractions in order to determine the amount of elements released into the solution. The leaching tests were coupled with the thermodynamic modelling (EQ3NR, PHREEQC-2) and supplemented by the determination of newly formed phases. For the storage of this type of waste we suggest a "free air" scenario which allows the precipitation of cerussite and the formation of HFO, with efficient trapping of arsenic and other toxic elements. Quenched glass-rich slags are found to release a significant amount of Pb and are not suitable for any further valorisation. The leaching tests revealed that in organic-complexing and in extremely basic solutions, high amounts of Pb and other toxic elements are released. Consequently, slag storage in soils rich in organic matter, or the use of slags in concrete technology are not recommended. The valorisation of recent slags for civil engineering purposes, such as road construction, must be further discussed and evaluated.

DISCIPLINE:

Matériaux Minéraux, Spécialité Minéralogie et Géochimie Environnementales

MOTS-CLÉS:

laitiers, scories, métallurgie du Pb, Příbram, République tchèque, minéralogie, altération naturelle, essais de lixiviation

ESEM, Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), Université d'Orléans
8, Rue Léonard de Vinci, 45072 Orléans Cedex 2, FRANCE
Institute of geochemistry, mineralogy and mineral resources, Charles University
Albertov 6, 128 43 Praha 2, CZECH REPUBLIC